



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

**EFECTO DE DOPANTE Y LA POROSIDAD DEL
SUSTRATO SOBRE LAS PROPIEDADES
TERMOCRÓMICAS DEL VO₂**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**NOMBRE DEL SUSTENTANTE
REYNA ANAHÍ FALCÓN CASTREJÓN**

DIRECTOR: Dra. Vivechana Agarwal
CODIRECTOR: Dr. J. Octavio Esteves Espinoza

NOMBRE DE LOS SINODALES:
Dr. Gennadiy Burlak
Dr. Héctor Manuel Castro Beltrán
Dr. David Augusto Ariza Flores

CUERNAVACA, MORELOS 2018

RESUMEN

Debido a que el VO_2 presenta una transición de fase reversible semiconductor-metal a 68°C , dicho material ha sido investigado para diferentes aplicaciones. El siguiente trabajo se centra en el estudio de la disminución de la temperatura de transición del VO_2 , mediante el depósito de Oxalato vanadil puro y dopado con nanopartículas de TiO_2 , sales de Mo y Eu, sobre sustratos de silicio poroso nanoestructurado y silicio cristalino, utilizando el método de spin coating. Películas homogéneas de VO_2 fueron obtenidas después de 1 h en tratamiento térmico a 450°C en un flujo constante de nitrógeno. La solución precursora fue preparada por el método de síntesis por solución química.

La morfología superficial y propiedades de transición de fase del VO_2 se investigaron mediante espectroscopía Raman, microscopio electrónico de barrido (SEM) y espectroscopía de infrarrojo cercano en función de la temperatura. Los resultados indicaron el efecto de porosidad superficial del silicio poroso sobre las propiedades del VO_2 , mostrando cambios significativos sobre la cristalinidad, pero el dopaje afectó notablemente la morfología de las películas conduciendo a variadas propiedades mostradas en el ancho de la histéresis. Particularmente, la temperatura del VO_2 disminuye al aumentar la concentración de dopaje, demostrando que la temperatura de transición puede ser controlada variando el dopaje y la superficie donde el material es depositado.

ABSTRACT

VO₂ has a semiconductor-metal reversible transition phase at 68 ° C, this material has been used for several applications. This work focuses on, the study of decrease in VO₂ transition temperature, by depositing pure vanadil oxalate and doped with TiO₂ nanoparticles, molybdenum and europium salts on nanostructured crystalline and porous silicon substrates, using spin coating. Homogeneous VO₂ films were obtained at 450 ° C with a constant nitrogen flow in 1 hr. VO₂ precursor was prepared by the chemical synthesis method [4]. Surface morphology and phase transition properties of VO₂ were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and near infrared spectroscopy as a function of temperature. Results indicated the effect of surface porosity of the porous silicon on VO₂ properties showing significant changes on the crystallinity, but doping significantly affected the morphology of the films leading to varied properties shown in hysteresis width. In particular, VO₂ temperature decreases with increasing doping concentration demonstrating that transition temperature can be controlled by varying doping and surface where the material is deposited.

AGRADECIMIENTOS

No podría empezar sin agradecer primeramente a mi familia, por darme su apoyo en todas y cada una de mis decisiones, pero especialmente a mi madre por el amor, el ánimo infundido y la confianza depositada.

Un agradecimiento a la Dra. Vivechana Agarwal y a CONACyT por el apoyo brindado durante este periodo de investigación, así como, a el Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM) donde lleve a cabo este trabajo.

Pero sobre todo gracias a mi esfuerzo, dedicación y a todo aquello que me motiva día a día a demostrarme que si se pueden cumplir las metas.

A ti por dejarme volar, por dejarme hacer siempre lo que he querido...

CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS	9
ÍNDICE DE TABLAS	13
ANTECEDENTES	14
JUSTIFICACIÓN	16
HIPÓTESIS	17
OBJETIVO GENERAL DEL PROYECTO	18
Objetivos Específicos	18
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO	19
1.1 SILICIO POROSO (SP)	19
1.2 FORMACIÓN QUÍMICA DEL SILICIO POROSO	20
1.2.1 Disolución química	20
1.3 PARÁMETROS DE FABRICACIÓN DEL SILICIO POROSO	23
1.3.1 Tipo de oblea	23
1.3.2 Densidad de corriente	24
1.3.3 Concentración de HF	24
1.3.4 Tiempo de ataque	25
1.4 DIÓXIDO DE VANADIO	26
1.4.1 Estructura cristalográfica del VO ₂ (R)	28
1.4.2 Estructura cristalográfica del VO ₂ (MI)	29
1.5 DOPAJE	30
1.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	31
1.6.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	31

1.6.2	Espectroscopía de energía dispersiva (EDS).....	33
1.6.3	Espectroscopía de Reflectancia en NIR.....	35
1.6.4	Espectroscopía Raman	37
1.6.5	Método de 4 puntas o Método de Kelvin	40
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA TEÓRICO EXPERIMENTAL.....		43
2.1	FABRICACIÓN DE SUSTRATO DE SILICIO POROSO	43
2.1.1	Oblea y remoción de óxido.....	44
2.1.2	Armado de celda electroquímica	44
2.1.3	Preparación de la solución electrolítica	45
2.1.4	Anodización electroquímica.....	45
2.1.5	Enjuague y secado de muestra	46
2.2	SÍNTESIS DE SOLUCIÓN PRECURSORA DE VO ₂	47
2.3	PROCESO DE DOPADO.....	48
2.4	PROCESO DE DEPOSICIÓN.....	49
2.5	TRATAMIENTO TÉRMICO.....	50
2.6	CARACTERIZACIÓN ÓPTICA	51
2.6.1	Espectrofotometría	51
2.6.2.	Dispositivo de temperatura.....	52
2.6.3.	Software de gráficos.....	53
2.7	CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA.....	54
2.7.1	SEM.....	54
2.7.2	Raman.....	55
2.7.2.	Software de imágenes.....	56
2.8	CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.....	57

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	58
• Sección de resultados I	58
• Sección de resultados II	59
3.1 SECCIÓN DE RESULTADOS I	61
3.1.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN	61
• Muestra 85-V	62
• Muestra 85-M.....	63
• Muestra 85-E	64
3.1.2 REFLECTANCIA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA	65
MUESTRAS CON SOLUCIÓN ELECTROLÍTICA 15:85	65
• Muestra 85-V	67
• Muestra 85-M.....	69
• Muestra 85-E	71
MUESTRAS CON SOLUCIÓN ELECTROLÍTICA 15:30	73
• Muestra 30-M.....	73
• Muestra 30-V	74
• Muestra 30-E	76
MUESTRAS CON SOLUCIÓN ELECTROLÍTICA 15:55	78
3.1.3 RESISTENCIA ELÉCTRICA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA	80
• Muestra 85-V	80
• Muestra 85-M.....	81
• Muestra 85-E	82
3.2 SECCIÓN DE RESULTADOS II	83

3.2.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	83
• Muestra T1 y T4.....	83
• Muestra TVSC	84
• Muestra TVm	85
3.2.2 REFLECTANCIA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y MORFOLOGÍA.....	86
• Muestra T1	86
• Muestra T4	88
• Muestra TVm	90
• Muestra TVSC	92
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.	94
REFERENCIAS	97

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Movimiento de hueco y enlace del tipo Si-F [27].....	21
Figura 2. Incorporación de ion F con formación de H ₂ e inyección de un e- [27].....	21
Figura 3. Ataque de HF a enlace Si-Si. Los átomos remanentes de Si se enlazan con átomos de H y se produce SiF ₄ [27].....	22
Figura 4. Tetrafluoruro de silicio (SiF ₄) reacciona con HF para producir H ₂ SiF ₆ [27].	22
Figura 5. Diagrama de fases del sistema vanadio oxígeno en función de la temperatura y las vacancias de oxígenos (x) en el compuesto VO _x [39].	27

Figura 6. Celda unitaria del VO ₂ (R). Los átomos de vanadio (esferas grandes) aparecen el centro de los octaedros formados por los átomos de oxígeno (esferas pequeñas) [42].	28
Figura 7. Estructura monoclinica M1 del VO ₂ [42].	29
Figura 8. Proceso de funcionamiento del SEM [48].	32
Figura 9. Movimiento de electrones del proceso de EDS.	33
Figura 10. Esquema del proceso de EDS para una estructura con película delgada.	34
Figura 11. Comportamiento de un haz al incidir sobre un cuerpo dado [56].	35
Figura 12. Espectro electromagnético [57].	36
Figura 13. Esquema de 3 configuraciones de registros de espectros NIR [59].	36
Figura 14. Diagrama de transiciones entre estados energéticos para dispersión Raman [61].	38
Figura 15. Esquema de funcionamiento de un equipo Raman [63].	40
Figura 16. Arreglo de 4 puntas [64].	41
Figura 17. a) Sonda de una punta, b) dos puntas, y (c) cuatro puntas colinéales mostrando el flujo de corriente y la medición de voltaje.	41
Figura 18. Esquema de proceso de fabricación de SP	43
Figura 19. Estructuración de la celda electroquímica.	44
Figura 20. Arreglo experimental y proceso para la solución precursora.	47
Figura 21. Proceso de dopado.	48
Figura 22. Espectrofotómetro de Reflectancia. a) Lámpara de tungsteno y sonda de reflexión b) Ocean Optics NIRQuest-512.	51
Figura 24. Componentes del dispositivo de temperatura.	52
Figura 25. Configuración de arduino para sensor de temperatura.	52
Figura 26. Configuración de dispositivo térmico a computador.	53
Figura 27. Ejemplo de microscopio electrónico de barrido (SEM).	54
Figura 23. Espectrofotómetro Raman.	55

Figura 28. Dispositivo del método de 4 puntas. a) Vista lateral b) Vista inferior.....	57
Figura 29. Ejemplo de espectro Raman característico de VO ₂ [78].	61
Figura 30. Espectro Raman obtenido de la síntesis precursora de VO ₂	62
Figura 31. Espectro Raman obtenido de muestra 85-M (VO ₂ + 4% Mo)....	63
Figura 32. Espectro Raman obtenido de muestra 85-E (VO ₂ + 4% Eu).....	64
Figura 33. Puntos de medición para todas las muestras.	65
Figura 34. a) Porcentaje de reflectancia inicial de muestras con solución 15:85 b) Morfología inicial de muestras con solución 15:85.	66
Figura 35. Heating y Cooling de muestra 85-V en SC.	67
Figura 36. Heating y Cooling de muestra 85-V en SP.	67
Figura 37. Comportamiento de reflectancia en función de la temperatura y morfológico de la muestra 85-V. a) Histéresis en SC, b) Morfología en SC, c) Histéresis en SP, d) Morfología en SP.....	68
Figura 38. Heating y Cooling de muestra 85-M en SC.....	69
Figura 39. Heating y Cooling de muestra 85-M en SP.....	69
Figura 40. Comportamiento de reflectancia en función de la temperatura y morfología de la muestra 85-M. a) Histéresis en SC, b) Morfología en SC, c) Histéresis en SP, d) Morfología en SP.....	70
Figura 41. Heating y Cooling de muestra 85-E en SC.	71
Figura 42. Heating y Cooling de muestra 85-E en SP.	71
Figura 43. Comportamiento de reflectancia en función de temperatura y morfología de la muestra 85-E. a) Histéresis en SC, b) Morfología en SC, c) Histéresis en SP, d) Morfología en SP.....	72
Figura 44. Heating y Cooling de la muestra 30-M en SP.	73
Figura 45. Histéresis de la muestra 30-M en SP.....	73
Figura 46. Heating y Cooling de la muestra 30-V en SC.	74
Figura 47. Heating y Cooling de muestra 30-V en SP.	74
Figura 48. Histéresis de muestra 30-V en SC.....	75
Figura 49. Histéresis de muestra 30-V en SP.....	75

Figura 50. Heating y Cooling de muestra 30-E en SC.	76
Figura 51. Heating y Cooling de muestra 30-E en SP.	76
Figura 52. Histéresis de muestra 30-E en SC.....	77
Figura 53. Histéresis de muestra 30-E en SP.....	77
Figura 54. Comportamiento de Histéresis en Silicio poroso de muestras con solución 15:55 a) 55-E b) 55-M c) 55-V.	78
Figura 55. Curva de Histéresis de la respuesta eléctrica de la muestra 85-V. a) SC b)SP.....	80
Figura 56. Curva de Histéresis de la respuesta eléctrica de la muestra 85M. a) SC b)SP.....	81
Figura 57. Curva de Histéresis de la respuesta eléctrica de la muestra 85-E. a) SC b)SP.....	82
Figura 58. Espectro Raman obtenido. a) Muestra T1 b) Muestra T4.	83
Figura 59. Espectro Raman obtenido de muestra TVSC.	84
Figura 60. Espectro Raman obtenido de muestra TVm.	85
Figura 61. Heating y Cooling de muestra T1 en SC.....	86
Figura 62. Heating y Cooling de muestra T1 en SP.	86
Figura 63. Comportamiento de la reflectancia en función de temperatura y morfología de la muestra T1. a) Histéresis en SC, b) Morfología en SC, c) Histéresis en SP, d) Morfología en SP.....	87
Figura 64. Heating y Cooling de muestra T4 en SC.....	88
Figura 65. Heating y Cooling de muestra T4 en SP.	88
Figura 66. Comportamiento de reflectancia en función de temperatura y morfología de la muestra T4. a) Histéresis en SC, b) Morfología en SC, c) Histéresis en SP, d) Morfología en SP.....	89
Figura 67. Heating y Cooling de muestra TVm en SC.	90
Figura 68. Heating y Cooling de muestra TVm en SP.	90
Figura 69. Comportamiento de reflectancia en función de temperatura y morfología de la muestra TVm. a) Histéresis en SC, b) Morfología en SC, c) Histéresis en SP, d) Morfología en SP.....	91

Figura 70. Heating y Cooling de muestra TVSC.	92
Figura 71. Comportamiento de reflexión en función de temperatura y morfológico de la muestra TVSC a) Histéresis de muestra TVSC b) Morfología de muestra TVSC.....	92

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Óxidos de vanadio termocrómicos y su temperatura de transición [40]......	27
Tabla 2. Condiciones de fabricación de sustratos de silicio con variación de porosidad.	58
Tabla 3. Muestras realizadas con variación de porosidad.	59
Tabla 4. Condiciones de fabricación de sustratos de silicio poroso para depósito de TiO ₂	60
Tabla 5. Muestras realizadas para depósito de TiO ₂	60
Tabla 6. Temperaturas de cambio de fase del VO ₂ . Sección de resultados I.	79
Tabla 7. Temperaturas de cambio de fase del VO ₂ . Sección de resultados II.....	93

ANTECEDENTES

Determinados óxidos metálicos han causado un alto interés de investigación por los fenómenos que estos materiales presentan en su estructura, así como en las propiedades físicas y químicas tales como: superconductividad y magneto-resistencia, pero sobre todo por la transición que presentan [1-4].

El dióxido de vanadio (VO_2) está registrado como una de las primeras investigaciones que se tienen sobre el descubrimiento y estudio de este tipo de óxidos de metales de transición, descubierto por Morín en el año de 1959 [7], quien observó la variación reversible, transición metal-aislante (MIT, por sus siglas en inglés) a una temperatura crítica (T_c) de 68°C acompañado de un cambio en su estructura cristalina y en consecuencia de sus propiedades eléctricas, ópticas y termocrómicas, logrando incluirse en una amplia gama de aplicaciones como: sistemas micro-electrónicos, micro-baterías, sensores de estado sólido y detectores de conmutación óptica, por mencionar algunos [5-10].

El comportamiento termocrómico depende de la calidad y de los parámetros morfológicos de la película obtenida, por lo cual se han utilizado diferentes métodos para sintetizar películas delgadas de VO_2 con propiedades termocrómicas, tales como: baño químico (CBD), chemical vapor deposition (CVD), sputtering (erosión catódica), entre otros. De igual manera, para disminuir la T_c donde ocurre la transición se ha reportado la fabricación de películas delgadas de VO_2 dopadas con distintos elementos como: W, Nb, Mo y Ta o no metales como F y P [11,12] y depositadas sobre diferentes sustratos; uno de ellos es el Silicio poroso.

En 1956 el silicio poroso (SP) fue descubierto por Uhlir, mientras realizaba experimentos de electropulido en obleas de silicio cristalino usando un electrolito que contiene ácido fluorhídrico [13]. En 1990 se demostraron sus propiedades fotoluminiscentes y electroluminiscentes, las propiedades

ópticas del SP han sido ampliamente investigadas y día con día se vuelven prometedoras [15-16].

El silicio poroso generalmente se diseña de acuerdo a los parámetros y condiciones de anodización, particularmente el tipo de oblea, sea tipo p o tipo n, la concentración hidrofurohidroxílica, la densidad de corriente a través de la oblea, la determinación del índice de refracción y el tiempo de anodización que determina el espesor de la capa de silicio poroso, obteniendo una textura micro, macro o mesoporosa, y una densidad que varía del 20 al 80% y superficie específica que varía desde 100 a 600 m²/cm³ [17-20].

Como todos los comportamientos de VO₂ dependen de la morfología de la película, y estos a su vez de las condiciones ambientales bajo las cuales se producen las muestras, existe la posibilidad de continuar optimizando la mejora en las propiedades del óxido de vanadio mediante la manipulación de las condiciones de deposición y dopaje, así como de la selección apropiada de los parámetros del sustrato donde es depositado.

JUSTIFICACIÓN

Características ya estudiadas del VO₂ como: El estrés comprensivo entre la película delgada y el sustrato en donde es depositado, espesor de la película, distribución, promedio, y fronteras de grano, son algunos parámetros morfológicos que repercuten en la respuesta de transición del óxido metálico, afectando la intensidad de la transición, el ancho, la forma y el ciclo de histéresis de la resistencia eléctrica y reflectancia óptica, pero sobre todo la temperatura (T) en donde se lleva a cabo esta transición. Se ha demostrado que dicha temperatura se puede reducir cuando el VO₂ es depositado en distintos sustratos así como si se adhieren átomos dopantes de valencias altas o bajas a su red cristalina.

Por lo anterior, se propone utilizar un sustrato de silicio poroso y dopantes tales como: nanopartículas de TiO₂, sales de Mo y Eu. Características propias de cada elemento nos abren las puertas a un vasto y promisorio campo de experimentación contribuyendo a la mejora de los distintos parámetros morfológicos y con ello reducir la temperatura crítica (T_c) de transición metal-semiconductor para la aplicación en diferentes campos de desarrollo tecnológico que utilizan al SP como guías de onda, filtros Fabry-Perot, interruptores ópticos, cubrimiento antirreflectante, celdas solares, microcapacitores, capas aislantes eléctrica y térmica, por mencionar algunos.

HIPÓTESIS

Debido a que la porosidad esta inicialmente asociada a la expansión térmica del óxido, generada por el tratamiento de térmico, la morfología porosa del silicio podría optimizar la microestructura de las películas delgadas generando una orientación preferencial de los cristales del VO₂, y que proporcionaría el espacio para liberar el estrés durante el proceso de expansión de volumen en la fase de transición; Con esto y la adición de nanopartículas de TiO₂, sales de Mo y Eu como dopantes se logrará reducir la Tc del VO₂.

OBJETIVO GENERAL DEL PROYECTO

Estudio del efecto de la porosidad superficial del Silicio sobre las propiedades termocrómicas del VO₂ mediante la agregación de otros elementos y porcentaje de dopaje.

Objetivos Específicos

Este estudio busca encontrar las mejores condiciones de porosidad superficial del silicio así como los elementos dopantes y porcentajes de estos, que permitan obtener una disminución en la Tc de la transición de fase metal-semiconductor característica del VO₂, y así correlacionar sus propiedades ópticas y eléctricas con la morfología de las películas, el tipo de sustrato y cantidad de dopante con el fin de estudiar el fenómeno termocrómico que presenta el material. Para ello se pretende:

1. Encontrar los parámetros óptimos para la fabricación de sustratos de silicio poroso, donde se depositarán las películas de VO₂.
2. Variar los elementos químicos y porcentaje de dopaje, para disminuir la Tc del VO₂.
3. Estudiar el efecto de la variación de la reflectancia óptica en función de la temperatura únicamente en el rango NIR.
4. Correlacionar la morfología con el comportamiento Reflectancia-Temperatura.
5. Determinar las fases de óxidos presentes mediante Espectroscopía Raman.
6. Evaluar el efecto térmico sobre la conductividad eléctrica de las películas a partir del método de cuatro puntas.

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

1.1 SILICIO POROSO (SP)

El Silicio poroso es un material que puede ser fabricado fácilmente y con bajo costo, existen varias técnicas de fabricación como: “stain etching” [15] erosión y anodización electroquímica [21-22].

El pionero del silicio poroso (SP) es Uhlir [11] quien en 1956, lo descubrió al tratar de pulir obleas de silicio cristalino, observando la formación de capas porosas en la superficie de sustratos cristalinos de silicio (SC) con ataques de ácido fluorhídrico (HF). En 1958, Turner [23] encuentra que el SP es formado electroquímicamente por una densidad de corriente crítica, la cual se incrementa con la concentración de HF y la temperatura (T). Bomchil et al [24] en 1983 mostraron los microporos y Lehmann y Föll [20] en 1990 reportan el crecimiento de macroporos.

Actualmente se establecen tres regímenes de tamaño de poro, basados en las recomendaciones de la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC, por sus siglas en ingles) 1994 [25]:

- Microporos con un diámetro < 2 nm.
- Mesoporos con un diámetro entre 2 y 50 nm.
- Macroporos con un diámetro ≥ 50 nm.

El término “silicio poroso” fue utilizado por primera vez por Watanabe y Sakai en 1971, cuando éstos reportaron la naturaleza porosa de películas fabricadas electroquímicamente. Sin embargo, fue hasta que Canham en 1990 demostró que presenta fotoluminiscencia (FL) a temperatura ambiente en el espectro visible, siendo el pilar para descubrir el enfoque del silicio poroso sobre las aplicaciones optoelectrónicas y es a partir de ahí donde el material recibió un creciente interés por parte de la comunidad científica [26].

En el transcurso de los años se han desarrollado distintas técnicas de fabricación de SP con el propósito de mejorar sus propiedades ópticas, aspectos morfológicos como: el diámetro del poro, el ancho del poro, la dirección, la orientación de la superficie, espesor de capas, así como la composición de las mismas, son esenciales para la fabricación de capas porosas. La morfología del SP y sus propiedades ópticas dependen ampliamente de los parámetros de fabricación.

1.2 FORMACIÓN QUÍMICA DEL SILICIO POROSO

La técnica más común de fabricación es mediante una reacción electroquímica, conocido también como proceso de anodización. Consiste en hacer pasar una corriente eléctrica en una solución electrolítica para iniciar una disolución química de la oblea de silicio cristalino dopado (SC), formando poros en la oblea y dejando una estructura densa en canales que penetran profundamente en el interior de la oblea, lo que se conoce como silicio poroso todo este proceso sucede en una celda electroquímica comúnmente de teflón, polímero resistente al HF.

1.2.1 Disolución química

Durante la formación del poro, dos de los cuatro electrones del Si participan en la transferencia de carga interfacial, los dos restantes experimentan una corrosión liberando H₂. Esta liberación disminuye cuando el proceso se aproxima al régimen de electropulido y desaparece cuando se encuentra en éste. La eficiencia de la corriente en electropulido es de cuatro electrones [20].

El producto final de la disolución del Si en soluciones de HF es en cualquier caso ácido fluorosilícico (H_2SiF_6). Las semi-reacciones de anodización pueden ser escritas de la siguiente forma:



Para la disolución durante el régimen de electropulido:



Este mecanismo de formación electroquímico del SP propuesto por Lehmann y Gösele en 1991 [27], explica que los enlaces covalentes de Si–H se encuentran presentes en la superficie del Si: cuando un hueco (h^+) alcanza la superficie saturada de H, ocurre un ataque nucleofílico de los enlaces Si–H por los iones de F y da como resultado un enlace del tipo Si–F.

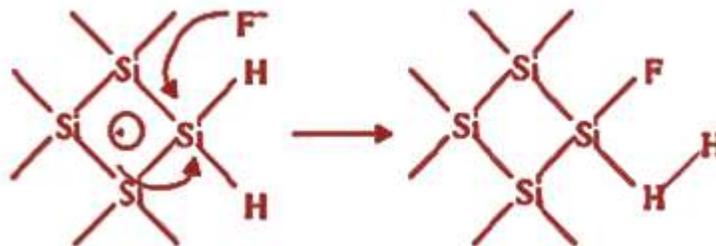


Figura 1. Movimiento de hueco y enlace del tipo Si–F [27].

Por el efecto de polarización del ion F recién enlazado, otro ion de F puede incorporarse con mayor probabilidad, generando el desprendimiento de una molécula de H_2 e inyectando un electrón (e^-) dentro del electrodo (Si-c)

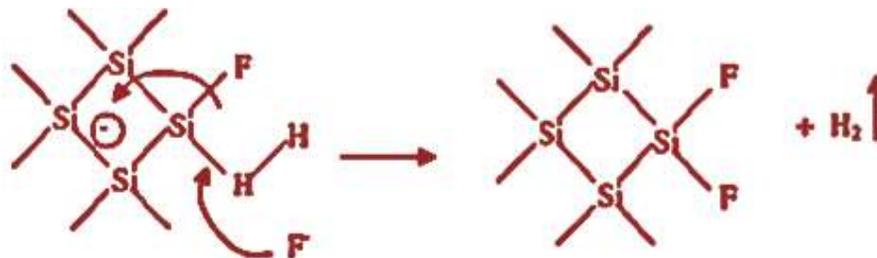


Figura 2. Incorporación de ion F con formación de H_2 e inyección de un e^- [27].

El enlace Si-Si se debilita por el efecto de polarización inducido por los enlaces Si-F y es fácilmente sustituido debido a la electronegatividad del F, por tanto, los átomos de Si son removidos de la superficie y se produce el crecimiento del poro. El producto final de la reacción es tetrafluoruro de silicio (SiF₄).

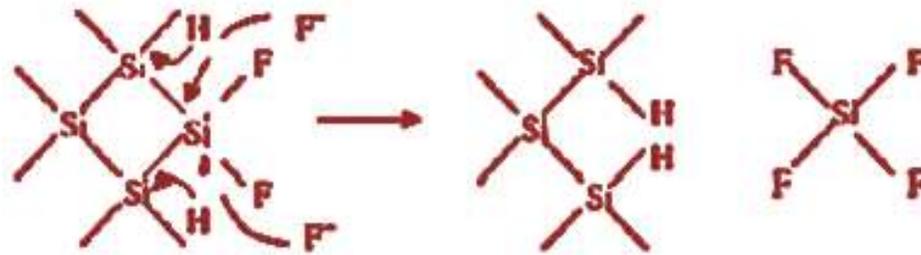


Figura 3. Ataque de HF a enlace Si-Si. Los átomos remanentes de Si se enlazan con átomos de H y se produce SiF₄ [27].

SiF₄ es un compuesto inorgánico inestable que reacciona con dos moléculas de HF para generar ácido fluorosilícico (H₂SiF₆). De esta forma, los átomos superficiales del Si son nuevamente hidrogenados repitiendo nuevamente el ciclo.



Figura 4. Tetrafluoruro de silicio (SiF₄) reacciona con HF para producir H₂SiF₆ [27].

1.3 PARÁMETROS DE FABRICACIÓN DEL SILICIO POROSO

La electroquímica permite un control preciso de espesor y porosidad de la capa, que pueden ser fácilmente modulados. Un control óptimo de los parámetros de fabricación es importante para mantener un proceso reproducible ya que existe una dependencia directa con las propiedades del SP, tales como porosidad, espesor, tamaño del poro y morfología.

Los parámetros que se integran en este proceso de formación son:

1.3.1 Tipo de oblea

En el SC la concentración y el tipo de impurificación afectan de manera directa la formación de SP cambiando sus propiedades físicas y ópticas. Existen dos tipos de silicio cristalino, tipo p y tipo n, cada una con sus diferentes rangos de resistividades que se relaciona con la concentración del elemento de dopaje. El boro es en general el dopante de SC tipo p [28].

Un sustrato tipo p permite una alta intensidad de luminiscencia pero también un alto nivel de rugosidad en las interfaces. Si se usan sustratos tipo p con resistividad $0.01 \Omega \text{ cm}$, el intervalo de porosidad varía de 25% - 75%, en el caso de obleas tipo n, el diámetro de poros también disminuye con el nivel de dopaje. Para las obleas dopadas tipo p se distingue una mayor valencia de disolución con el aumento de concentración de dopaje. Cabe destacarse que en el caso de las obleas de menor nivel de dopaje no se cumplen estas últimas tendencias [29].

1.3.2 Densidad de corriente

El silicio poroso puede ser formado si el proceso de disolución anódica es limitado por la densidad de corriente (J) suministrada desde el electrodo de Si [30] y a su vez determina la porosidad de las capas cuando las otras variables permanecen constantes. Si se incrementa J , la porosidad aumenta, pero un mayor aumento de J , es decir sobre la densidad corriente crítica, ocurre la disolución de silicio, conocido como electropulido de la oblea.

1.3.3 Concentración de HF

Cuanto mayor sea la concentración, menor será el tamaño de poro y la porosidad. La concentración de HF determina la densidad de corriente crítica; ese es el límite superior para valores de densidad de corriente. Con una concentración de HF fija y baja, el rango sobre el cual se puede variar la densidad de corriente es corto, y se amplía aumentando la concentración de HF.

Se debe tomar en cuenta que esta concentración varía debido a que cuando las soluciones acuosas son puras de HF, las burbujas de hidrógeno se acumulan en la superficie y en los muros laterales del poro induciendo la no homogeneidad de la profundidad del poro; Por tal motivo para disminuir este problema se adiciona un agente surfactante a la solución de HF como: Mirasol [20], etanol y ácido acético [31]. El uso de etanol garantiza una mayor homogeneidad, debido a una mejor humectabilidad de la superficie que el agua desionizada.

1.3.4 Tiempo de ataque

También llamado tiempo de anodización sigue una relación lineal, donde el espesor aumenta con el tiempo [32]. La porosidad aumenta ligeramente debido a la disolución química extra de las capas en HF. En situaciones donde los espesores de las capas de SP son del orden de 100 μm , un gradiente en la porosidad puede resultar con un aumento de la porosidad en la capa resultante.

1.3.5 La iluminación durante anodización

Esencial para los sustratos de tipo n, la oblea se puede iluminar por la cara que está en contacto con el electrolito o por el dorso. En el primer caso la iluminación que se utiliza está en el espectro rojo-infrarrojo, mientras que en el segundo caso la iluminación es azul-ultravioleta, Esto es debido a que los sustratos tipo-n carecen de cargas positivas (huecos), por lo que se deben generar los pares electrón de hueco por medio de luz ultravioleta o visible. [33].

1.3.6 Efecto de la temperatura (T)

La temperatura (T) es un factor importante en la anodización del SC [23]. La cinética de la reacción del ataque es afectada, así como también la difusión a través de la viscosidad y la actividad térmica de las especies difundidas. En los estudios realizados, se ha encontrado que la velocidad de ataque electroquímico en SP disminuye al bajar la temperatura. Al disminuir la velocidad de ataque para una J dada, la porosidad aumenta y el tamaño del cristal disminuye; estos fenómenos son atribuidos al cambio de la viscosidad del electrolito debido al cambio de Temperatura [34-35].

1.4 DIÓXIDO DE VANADIO

Existen materiales con la peculiaridad de cambiar sus propiedades ópticas de manera reversible cuando alcanza cierta temperatura, es decir, cambian de color al calentarse y vuelven a adquirir su color original al enfriarse. Esta dependencia reversible del color con la temperatura se llama termocromía y el momento donde ocurre es llamada temperatura crítica de transición (T_c) [37]. Óxidos metálicos como los del vanadio muestran temperaturas críticas en una transición de semiconductor a metal, pero debido a la gran complejidad en sus estados de valencia ($2+$ $3+$ $4+$ y $5+$) que se encuentran en forma de VO , V_2O_3 , VO_2 y V_2O_5 ; El ion vanadio puede formar una amplia gama de óxidos cuando se combina con el oxígeno. El diagrama de fase del vanadio-oxígeno también incluye óxidos de valencia mixtas conteniendo dos estados de oxidación, tales como V_6O_{13} con V^{+5} y V^{+4} y una serie de óxidos entre VO_2 y V_2O_3 .

La figura 5, se muestra un diagrama de fases del sistema vanadio-oxígeno donde se puede observar la aparición de fases estequiométricas de la forma VO_2 y V_2O_3 , que contienen especies V^{+4} y V^{+3} . Estos óxidos de valencia mixta se forman por defectos de vacancias de oxígenos en los respectivos óxidos [37-38].

A pesar de la cantidad de óxidos de vanadio generados al combinarlos con el oxígeno, existen cuatro óxidos del vanadio mostrados en la Tabla 1, que actualmente son los más estudiados para diferentes aplicaciones; sin embargo, el que ha generado una línea de investigación es el VO_2 ya que presenta una multiplicidad de comportamientos bajo determinadas condiciones externas, y es el más importante, ya que el cambio de fase lo experimenta a $68^\circ C$ y está acompañado de un cambio en su estructura cristalina $VO_2(R) \rightarrow VO_2(M1)$.

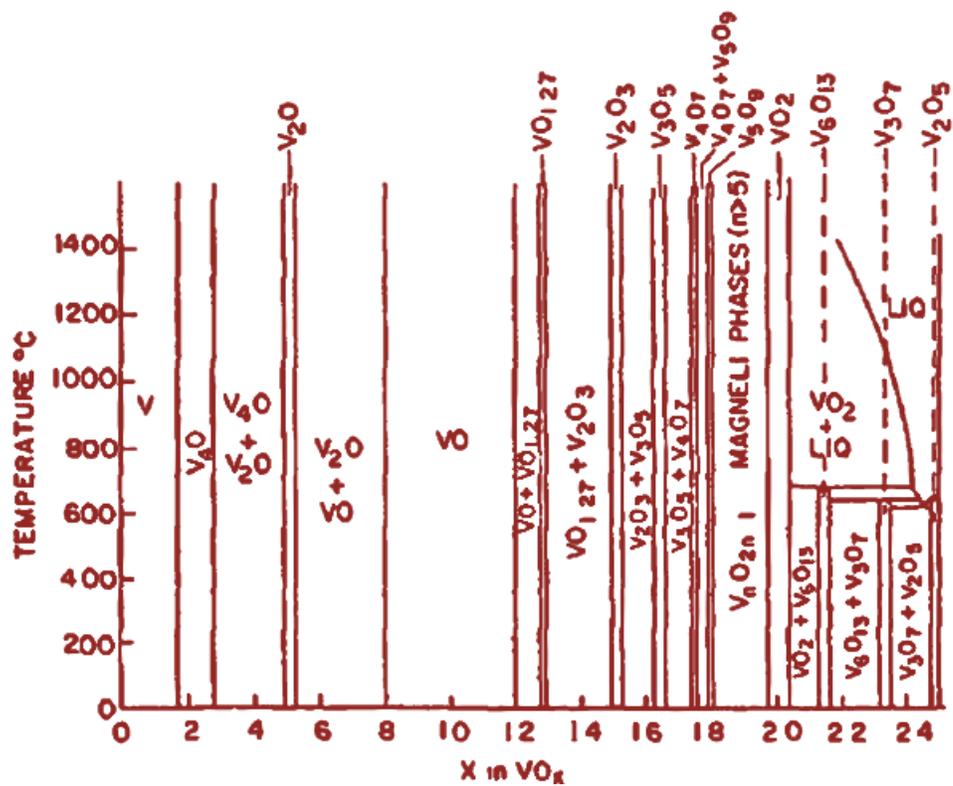


Figura 5. Diagrama de fases del sistema vanadio oxígeno en función de la temperatura y las vacancias de oxígenos (x) en el compuesto VO_x [39].

Tabla 1. Óxidos de vanadio termocrómicos y su temperatura de transición [40].

ÓXIDO DE VANADIO	T _c (°C)
V ₂ O ₃	-123
V ₂ O ₅	257
VO ₂	68
V ₆ O ₁₃	-123

1.4.1 Estructura cristalográfica del VO₂ (R)

El VO₂ se comporta como metal a alta temperatura, es decir por arriba de 68°C. Su estructura es tetragonal rutilo (grupo espacial P42/MNM). Los átomos de vanadio V⁴⁺ están localizados en las posiciones: (0, 0, 0) y (1/2, 1/2, 1/2); y los átomos de oxígeno O²⁻ ocupan las posiciones: $\pm (u, u, 0)$, $\pm (1/2 + u, 1/2 - u, 1/2)$ [41-42].

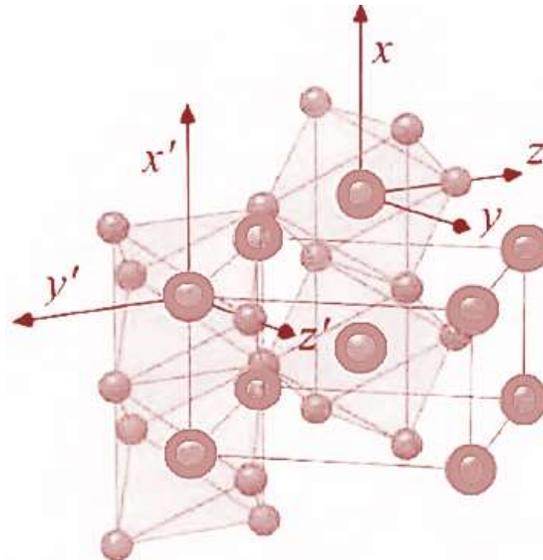


Figura 6. Celda unitaria del VO₂(R). Los átomos de vanadio (esferas grandes) aparecen en el centro de los octaedros formados por los átomos de oxígeno (esferas pequeñas) [42].

1.4.2 Estructura cristalográfica del VO₂ (M1)

Por debajo de 68°C, la estructura tetragonal del VO₂(R) experimenta una distorsión cristalográfica que conduce a una disminución en la simetría (Muraoka 2002) se comporta como un semiconductor y convierte su estructura a monoclinica VO₂ (M1) con grupo de simetría espacial *P2/C* [41].

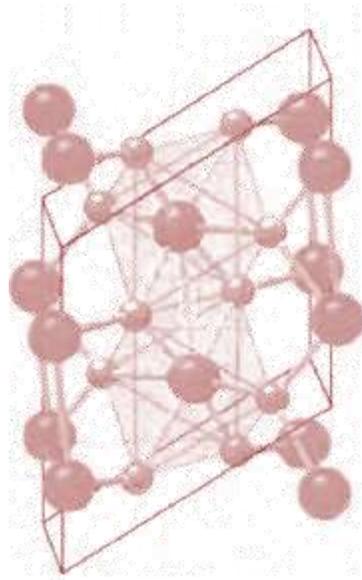


Figura 7. Estructura monoclinica M1 del VO₂ [42].

Esta distorsión de la estructura VO₂(R) --> VO₂ (M1) implica un emparejamiento y un desplazamiento fuera de los ejes para alternar los iones de vanadio a lo largo del eje de rutilo, la celda unitaria del VO₂ duplica su tamaño.

1.5 DOPAJE

El comportamiento del VO₂ ha llevado a investigar la manera en reducir su Tc para diferentes aplicaciones; algunos métodos que han sido recientemente investigados son: incorporación de nanopartículas, cambio de la estequiometría química, aumento de vacantes de oxígeno, crecimiento epitaxial de capas múltiples, VO₂ sintetizado por diferentes técnicas, dopaje, capas buffer, depósito en diferentes sustratos, etc.

Estos métodos como por ejemplo, con relación a la incorporación de nanopartículas de oro ha demostrado la disminución de la Tc aproximadamente a 50 °C [43]. Sin embargo, el método frecuentemente usado es el dopaje, proceso intencional de agregar impureza con el fin de cambiar sus propiedades. Se han realizado esfuerzos para reducir la Tc dopando con metales como W, Nb, Mo y Ta o no metales como F y P [11,12]. El tungsteno también ha demostrado ser el dopante más efectivo ya que puede reducir de manera óptima la Tc a aproximadamente 26° C a 2% de carga [44].

Una película de dióxido de vanadio dopado con 0,5 % en átomos de Mo y 0,25 % en átomos de W, han revelado que la transición de materiales orgánicos semiconductores a metales pasa de 36 °C a 32 °C, en comparación con la película de dióxido de vanadio no dopado [40].

No sólo se ha observado un cambio en la Tc, sino que dopar proporciona un ajuste fino para reducir el ancho del bucle de histéresis o mejora el color de los revestimientos de las películas; por ejemplo está confirmado que el dopaje con Mg disminuye la Tc y a su vez aumenta la transmitancia de la luz visible y la radiación solar concomitantemente [45].

Dopar los óxidos de vanadio permite el ajuste de la transición semiconductor – metal para su adaptación a las diferentes aplicaciones.

1.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

A continuación se presenta una breve introducción de las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo de investigación, iniciando con la microscopía electrónica de barrido, o por sus siglas en inglés SEM, que junto con el detector de espectroscopía de energía dispersiva, se pudo complementar el estudio superficial. Por otro lado, también se realizó una caracterización óptica conformada por la técnica de espectroscopía Raman y por espectroscopía de reflexión en función de la temperatura; dichas técnicas han demostrado ser importantes en el estudio del material VO_x . Finalmente, para concluir el estudio del material y su comportamiento, se desarrolló un estudio eléctrico de las películas delgadas mediante la técnica de 4 puntas.

1.6.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Una de las principales ventajas de la microscopía electrónica es la extraordinaria amplificación de la imagen de la muestra manteniendo un poder de resolución casi mil veces mayor que el óptico, revolucionando así el conocimiento en las diferentes áreas de la ciencia.

El Microscopio electrónico de barrido consiste en un haz de electrones generado por un filamento incandescente. Un campo eléctrico se encarga de focalizar el haz, hacerlo pasar por el lente y condensarlo debido a que este haz tiende a separarse por las fuerzas de repulsión electrostáticas que actúan entre los electrones. Finalmente, a través de bobinas electromagnéticas, el haz es deflectado hacia un punto de la muestra mediante el lente objetivo, de manera que inicia un barrido en la zona que se estudia. El haz electrónico del SEM "barre", línea por línea, cada punto de la

superficie de la muestra que es impactado por el haz electrónico emitiendo electrones secundarios. La energía de estos electrones secundarios es inferior a los 100 eV; por cada electrón incidente podemos obtener varios electrones secundarios, los cuales son recogidos mediante un detector apropiado y transformados en un señal electrónica. Esta señal de salida del detector controla la intensidad del haz electrónico del tubo de imagen, por lo cual, la intensidad de la luz emitida por cada punto de la pantalla será proporcional al número de electrones secundarios emitido por la muestra. Por lo tanto, en forma progresiva, en el monitor aparecerá una imagen representativa de la superficie de la muestra [46-47].

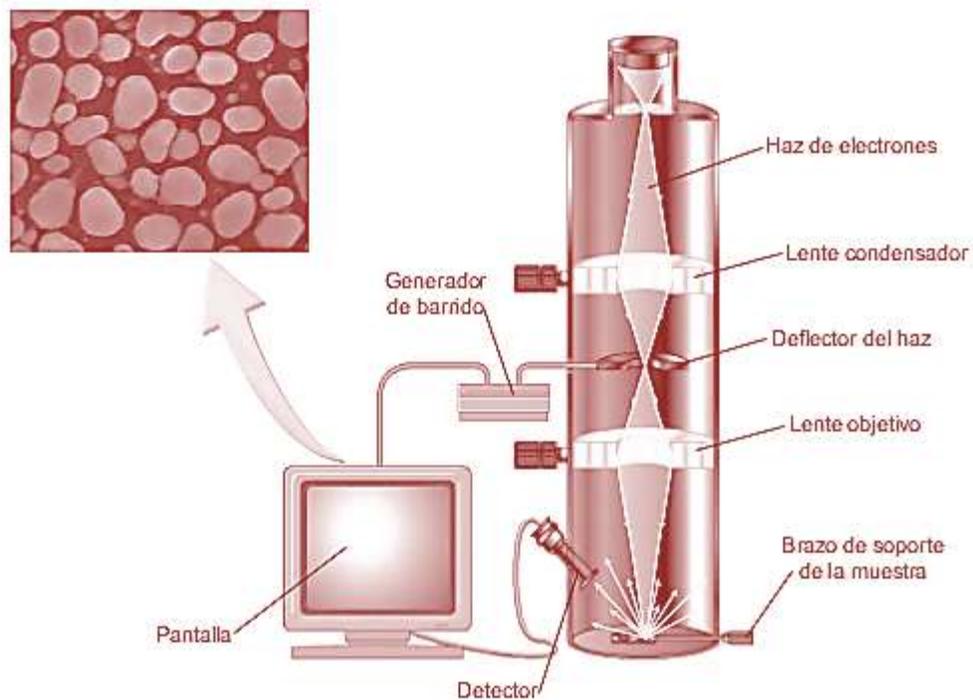


Figura 8. Proceso de funcionamiento del SEM [48].

La resolución de los microscopios electrónicos viene dada esencialmente por dos factores: el tamaño del haz de electrones y la extensión de la zona donde tiene lugar la interacción haz-objeto. Ambos factores dependen a su vez de otros, como la energía del haz electrónico incidente, esta es seleccionable por el usuario y oscila entre 1 y 40 KeV. A mayor energía, mayor penetración del haz en la muestra y mayor focalización del mismo [48].

1.6.2 Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

Cuando un electrón choca contra un objeto pueden ocurrir varios sucesos, uno de ellos es que el electrón visitante intente con un electrón local de los orbitales internos y acabe expulsándolo del átomo; este electrón expulsado se denomina electrón secundario y es fundamental en SEM. El electrón primario continúa su camino, pero debilitado y desviado por el esfuerzo, picosegundos después de que el electrón secundario ha dejado una vacante en el átomo, otro de los electrones locales de algún orbital más externo se lanza a ocupar el lugar del expulsado, más cerca del núcleo, como se muestra en la figura 9.

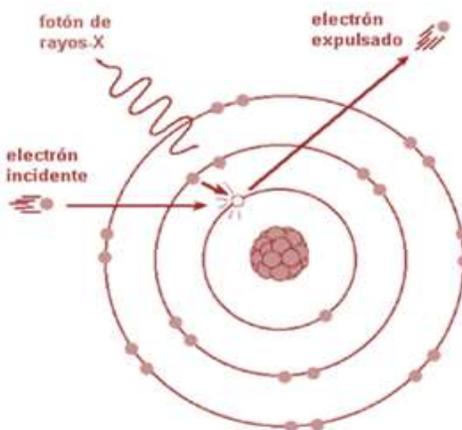


Figura 9. Movimiento de electrones del proceso de EDS.

Para volver al equilibrio, el átomo emite un fotón de rayos X. Finalmente está es la base de la espectrometría por dispersión de energías de rayos X, es decir, se obtiene emisión de rayos X a partir de un espécimen bombardeado por medio de un haz de electrones.

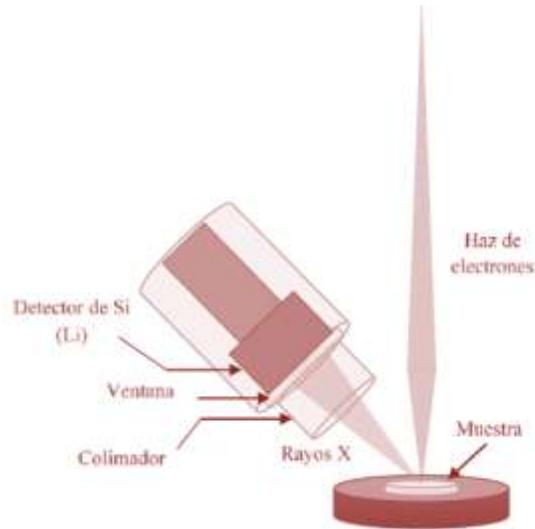


Figura 10. Esquema del proceso de EDS para una estructura con película delgada.

La radiación producida por este salto de electrones entre orbitales está directamente relacionada con el peso atómico del elemento emisor, de este modo podemos asociar cada valor de energía emitida con un elemento de la tabla periódica, así que esta emisión puede ser utilizada para analizar cuantitativamente la composición química que existe en la muestra que está siendo bombardeada con una aproximación y precisión del 1% y cualitativamente cuál es el elemento por la energía de cada fotón [49-55].

1.6.3 Espectroscopía de Reflectancia en NIR

La espectroscopía es una técnica analítica utilizada desde principios del siglo XX para la identificación de ciertos compuestos y minerales. Se trata de una técnica basada en el estudio del comportamiento de las ondas del campo electromagnético que son emitidas, absorbidas, reflejadas o refractadas por un cuerpo sólido, líquido o gas. Todo cuerpo que sea sometido a efectos de radiación, como un haz de luz, experimenta un fenómeno de reflexión, transmisión y absorción de energía [56].

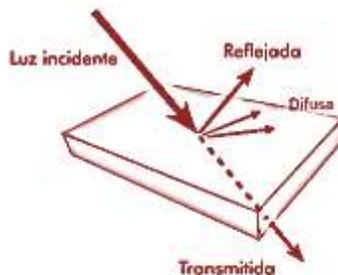


Figura 11. Comportamiento de un haz al incidir sobre un cuerpo dado [56].

Esta energía se manifiesta en forma de ondas electromagnéticas que son medidas y analizadas en función de su amplitud y longitud y han sido clasificadas por zonas de energía en el Espectro electromagnético [57].

En la figura 12 podemos observar el Espectro electromagnético donde se muestra la región del infrarrojo que comprende el intervalo espectral de $0.8 \mu\text{m} - 10^6 \text{ nm}$.

Según el fenómeno espectroscópico que provoca la absorción de energía por parte de la materia, podemos dividir esta región en tres zonas:

- Infrarrojo cercano 780-2500 nm (NIR). Se atribuye el descubrimiento a Sir William Herschel [58].

- Infrarrojo medio $2500-4 \times 10^4$ nm (MIR).
- Infrarrojo lejano $4 \times 10^4-10^6$ nm (FIR).

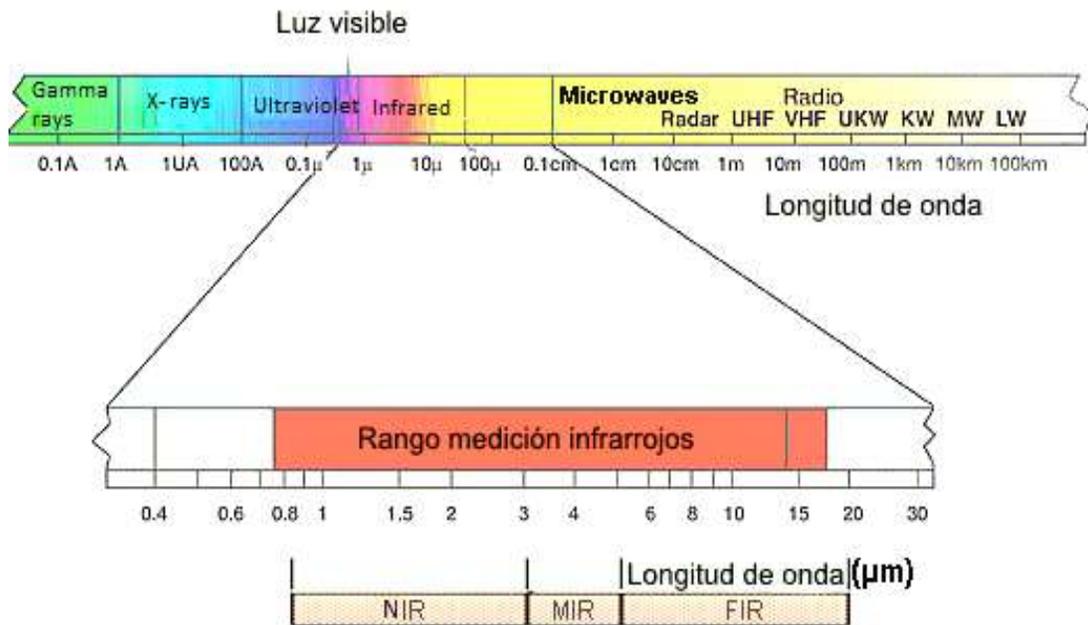


Figura 12. Espectro electromagnético [57].

Existen 3 tipos de registros de espectros NIR:

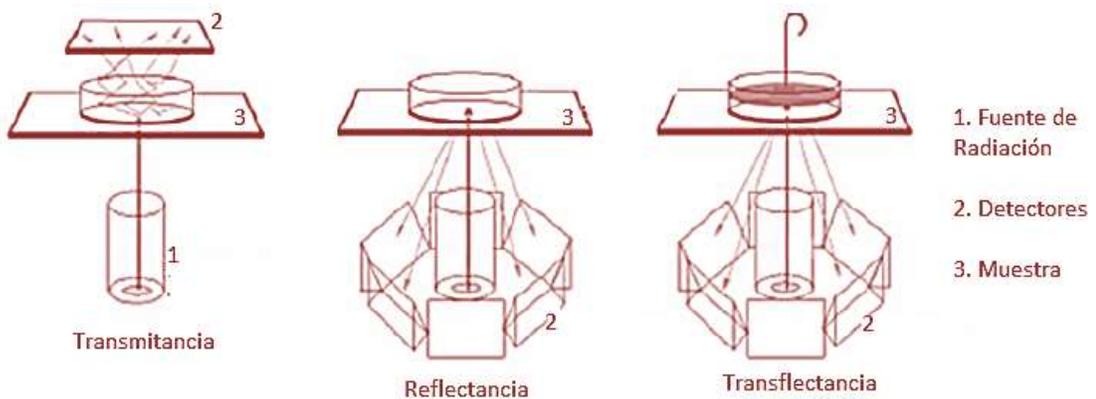


Figura 13. Esquema de 3 configuraciones de registros de espectros NIR [59].

La reflexión de la radiación puede ser especular o difusa.

- La reflectancia especular descrita por las leyes de Fresnel no aporta información sobre la composición de la muestra, por lo que solo contribuye al ruido.
- La reflectancia difusa tiene lugar en todas las direcciones como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión. Predomina la reflectancia difusa cuando los materiales son débilmente absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación con la longitud de onda.

Debido a la complejidad del proceso de reflectancia difusa, no existen teorías rigurosas, sino aproximaciones; la expresión empleada es una aplicación empírica de la relación entre la concentración y la reflectancia relativa, similar a la ley de Lambert-Beer:

$$A = \text{Log} \frac{1}{R} = a'c \quad (1)$$

donde A es la absorbancia aparente, R la reflectancia relativa, a' la constante de proporcionalidad y c la concentración [60].

1.6.4 Espectroscopía Raman

El fenómeno conocido como efecto Raman fue descrito por el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman [61]. Es una técnica espectroscópica empleada para el análisis cuantitativo de prácticamente cualquier material; se realiza directamente sobre el material sin necesidad de un tipo de preparación especial y no conlleva alteración de la superficie, es decir, es no-destructiva. La técnica consiste en hacer incidir un haz de luz monocromático de frecuencia ν_0 en una muestra, dispersándose de manera

elástica (dispersión Rayleigh) en su mayor parte pero existiendo otra pequeña parte de la luz es dispersada de forma inelástica la cual sufre entonces un cambio de frecuencia debido al intercambio de energía con la materia en dicha colisión, según la ecuación de energía de los fotones:

$$\Delta E = h \Delta \nu \quad (2)$$

donde h es la constante de Planck y ν la frecuencia de la luz incidente.

De acuerdo a la frecuencia de los fotones dispersados, se pueden distinguir los siguientes casos:

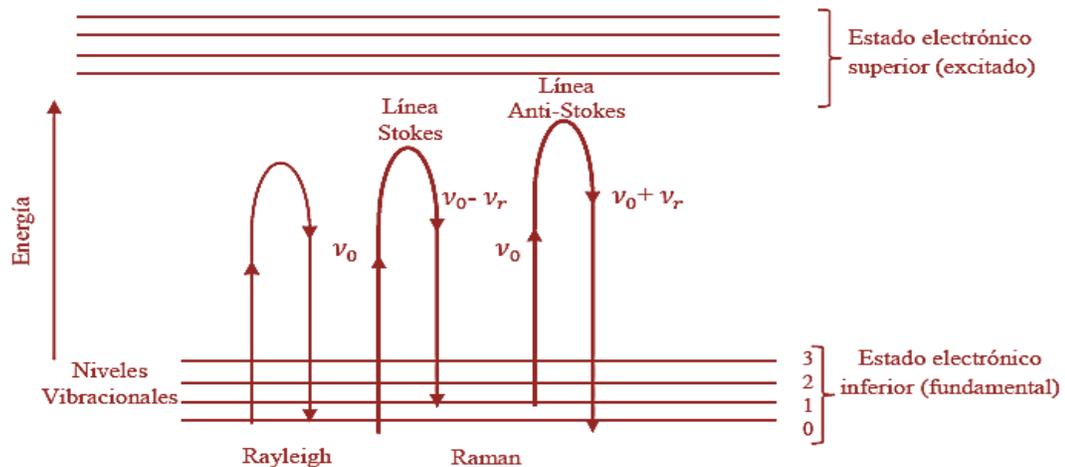


Figura 14. Diagrama de transiciones entre estados energéticos para dispersión Raman [61].

- Dispersión Rayleigh: Cuando el choque es elástico, la frecuencia del fotón incidente y emitido es la misma; por tanto no hay ninguna variación energética.
- Dispersión Raman-Stokes: Si el choque es inelástico, y la frecuencia del fotón emitido es menor, quiere decir que ha transferido energía a la molécula, la cual se encontrará ahora en un estado vibracional o rotacional superior al inicial.

- Dispersión Raman Anti-Stokes: También para choques inelásticos, pero con frecuencias mayores del fotón. En este caso, la molécula no se encontraba en el estado fundamental, y al proporcionar energía al fotón, decae al estado de mínima energía.

Cada material tiene un conjunto de valores característicos de su estructura y enlaces químicos que la forman. El espectro Raman recoge estos fenómenos representando la intensidad de la luz dispersada en función del número de onda normalizado ν .

$$\nu = \nu c = \frac{1}{\lambda} \quad [cm^{-1}] \quad (3)$$

En lugar del número de ondas de la luz incidente es común representar la diferencia del número de ondas, entre la luz incidente y emitida. Esto es posible ya que la frecuencia de la luz incidente no modifica la posición de los picos en el espectro, aunque la intensidad de la luz dispersada depende tanto de la intensidad como de la frecuencia de la luz incidente, además del tamaño de partícula, densidad de empaquetamiento y posición de observación. Todo ello hace posible expresar la ecuación como:

$$\nu = \nu - \nu_0 c \quad (4)$$

donde c es la velocidad de la luz, ν_0 es la frecuencia de la luz incidente y ν la frecuencia de la luz dispersada por efecto Raman [62].

En la figura 15 se muestra un esquema del funcionamiento del equipo de caracterización de espectroscopía Raman. Se compone de una fuente de excitación monocromática intercambiable de distinta longitud de onda (λ). La radiación se guía mediante fibra óptica de excitación y se focaliza en la zona de la muestra que se desea analizar. Seguidamente se recoge la luz dispersada y se guía de nuevo mediante fibra óptica hasta el detector

multicanal, el cual emplea un espectrógrafo con el objetivo de separar las distintas longitudes de onda y que sean detectadas simultáneamente mediante el detector.

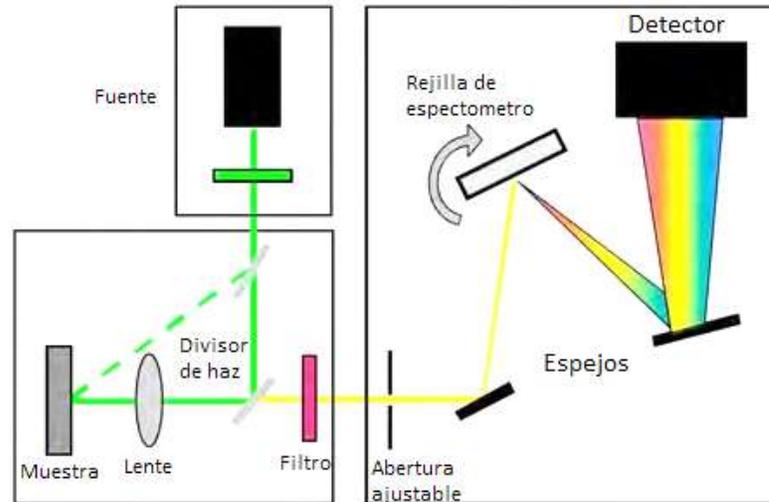


Figura 15. Esquema de funcionamiento de un equipo Raman [63].

1.6.5 Método de 4 puntas o Método de Kelvin

La resistividad eléctrica cuantifica la fuerza con la que se opone un material dado al flujo de corriente eléctrica. Esta resistividad va a depender de la densidad, movilidad de electrones y huecos libres. La técnica de cuatro puntas o método de Kelvin fue desarrollado originalmente por Lord Kelvin, más tarde perfeccionada por Frank Wenner a comienzos del siglo XX. La técnica consiste en colocar 4 electrodos colineales a una distancia S sobre la muestra, por los electrodos laterales se circula una corriente constante I y en los electrodos internos se inducirá un voltaje V [64].

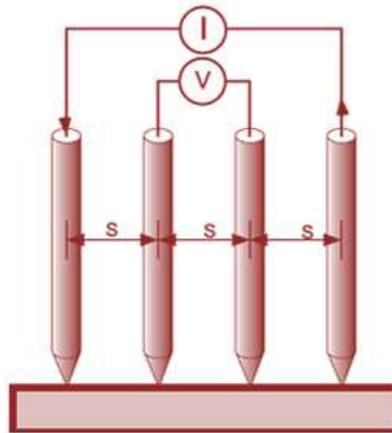


Figura 16. Arreglo de 4 puntas [64].

Para el cálculo de la resistividad para un arreglo de 4 puntas colinéales se inicia con una geometría simple como se observa en la figura 17 a)

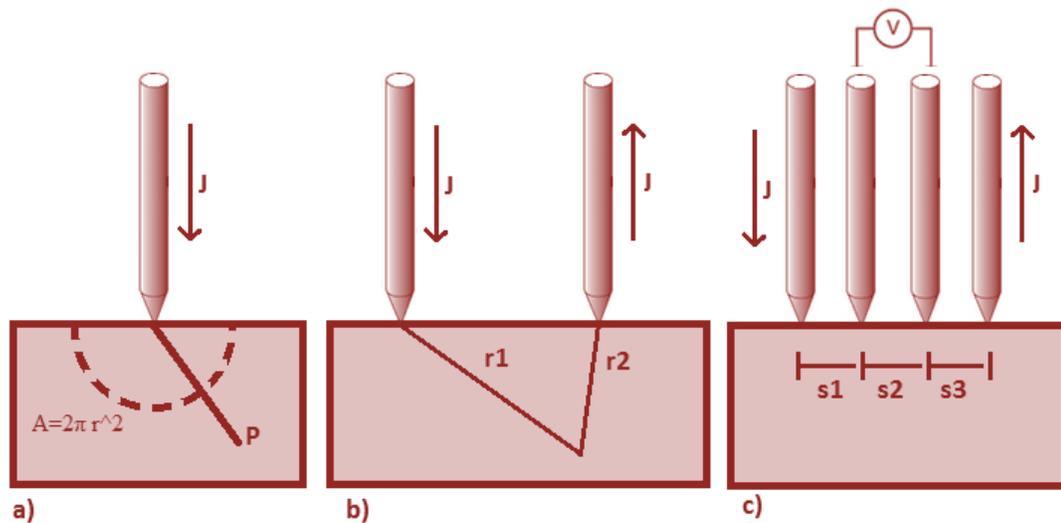


Figura 17. a) Sonda de una punta, b) dos puntas, y (c) cuatro puntas colinéales mostrando el flujo de corriente y la medición de voltaje.

Donde el campo eléctrico “E” es relacionado con la densidad de corriente J, la resistividad P, y el voltaje V:

$$E = J P = -\frac{dV}{dr} ; J = \frac{I}{2\pi r^2} \quad (5)$$

El voltaje al punto P a la distancia r de la punta es entonces

$$\int_0^V dV = -\frac{IP}{2\pi} \int_0^r \frac{dr}{r^2} \rightarrow V = \frac{IP}{2\pi r} \quad (6)$$

Para la configuración de la figura b), el voltaje es:

$$V = \frac{IP}{2\pi r_1} - \frac{IP}{2\pi r_2} = \frac{IP}{2\pi} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (7)$$

Donde r_1 y r_2 son la distancia de las puntas 1 y 2, respectivamente. El signo menos representa la corriente que sale a través de la punta 2. Para el espaciamiento de la punta S_1 , S_2 y S_3 como muestra la figura c).

La medición total de voltaje $V = V_{23} = V_2 - V_3$ se convierte:

$$V = \left(\frac{1}{S_1} - \frac{1}{S_2 + S_3} - \frac{1}{S_1 + S_2} + \frac{1}{S_3} \right) \quad (8)$$

Para el mejor uso del método de 4 puntas el espaciamiento entre estas debe ser igual, con $s=s_1=s_2=s_3$ y encontrando la solución de la integral y despejando la resistividad se tiene la expresión para la resistividad:

$$\rho = \left(\frac{V}{I} \right) \left(\frac{\pi d}{\ln 2} \right) = 4.5324 (d) \left(\frac{V}{I} \right) \quad (9)$$

Donde ρ es la resistividad, d es el grosor de la película, V es el voltaje medido, I es la corriente aplicada [65-67].

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA TEÓRICO EXPERIMENTAL.

2.1 FABRICACIÓN DE SUSTRATO DE SILICIO POROSO

En general consiste en:

1. Programar en LabVIEW 2011, corriente y tiempo para la fabricación.
2. Armado de la celda.
3. Verter electrólito.
4. Conexión de fuente Keithley, multímetro y celda.
5. Inicio del proceso de anodización.
6. Enjuague con etanol (al 96% en peso).
7. Secado de la muestra con pentano y gas N₂

Sin embargo, cada una de las etapas debe cumplir con requerimientos especiales para lograr una reproducibilidad en cada muestra elaborada.

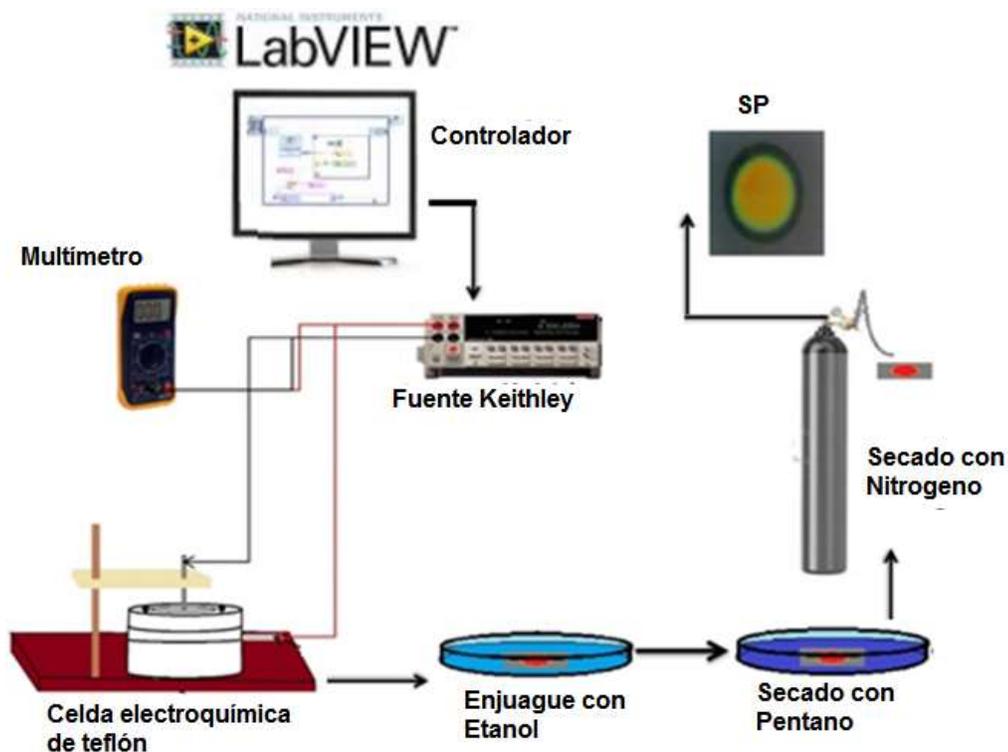


Figura 18. Esquema de proceso de fabricación de SP

2.1.1 Oblea y remoción de óxido

Todas las obleas de SC tienen una capa de óxido para protegerlas de una mayor oxidación, por lo cual es necesario hacer una remoción de óxido así como la eliminación de impurezas. El proceso consiste en cortar la oblea en muestras aproximadamente $2 \times 2 \text{ cm}^2$ con un cortador de punta de diamante y colocarlas en una caja Petri de plástico; verter sobre las muestras solución al 2% de HF en agua (100ml) y esperar 10 minutos. Transcurrido el tiempo se lavan con agua desionizada, jabón neutro y etanol al 96%.

Se repite el proceso pero sobre la otra cara. Finalmente son secadas con gas Nitrógeno (N_2) [68].

2.1.2 Armado de celda electroquímica

En la figura 19 Se muestran las partes de una celda electroquímica; en el inciso a) se observa que el armado de la celda inicia introduciendo los tornillos en la parte inferior de la celda, sobre esta se coloca la placa de plata, encima la oblea de SC cortada y limpia.

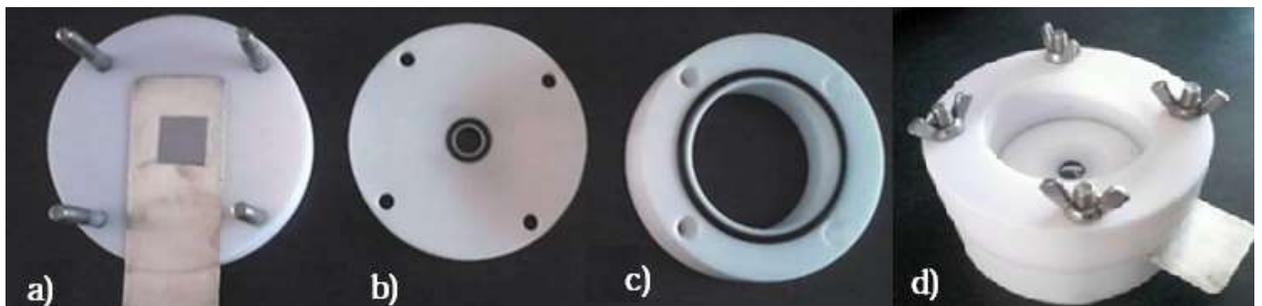


Figura 19. Estructuración de la celda electroquímica.

La pieza b) es la parte más importante de la celda ya que determina el diámetro al SP, se coloca encima de modo que el empaque quede fijo con la oblea para evitar que la solución electrolítica se filtre.

Posteriormente se coloca la pieza c); última parte de la celda que de igual forma cuenta con un empaque que refuerza e impide la salida de la solución.

Cuando se tienen las piezas acopladas se fijan con los tornillos, quedando la celda armada como se muestra en el inciso d).

2.1.3 Preparación de la solución electrolítica

La solución electrolítica para llevar a cabo el ataque electroquímico se basa en la combinación de HF al 48% y Etanol al 99% donde la variación de sus volúmenes (ml) determinan el proceso de ataque, por ejemplo: menor volumen de HF disminuye la velocidad de ataque.

La solución comúnmente conocida como 3:7:1 es el electrólito a base de ácido fluorhídrico al 48%, etanol al 99% y glicerol en una proporción volumétrica 3:7:1 (1 = 3ml). El glicerol tiene la función de incrementar la viscosidad del HF y reduce los gradientes de porosidad y rugosidad [69].

2.1.4 Anodización electroquímica

La anodización cuenta con dos parámetros: la densidad de corriente que fija la porosidad de la capa de silicio poroso y el tiempo de anodización que controla el espesor de la capa de SP; siguiendo una relación lineal donde el espesor aumenta con el tiempo de anodización [32].

Definida la concentración de la solución electrolítica y los parámetros de corriente y tiempo se fijan en el programa de control (LabVIEW 2011) de la fuente de corriente Keithley, se conecta la fuente a los contactos metálicos de la celda que llevan la corriente al electrodo y al cátodo de platino con lo cual se cierra el circuito. Se ejecuta el programa iniciando la anodización de la oblea siendo monitoreada con un multímetro para asegurar el correcto funcionamiento de la fuente.

2.1.5 Enjuague y secado de muestra

Una vez retirada la muestra de la celda electroquímica, pasa por un proceso de inmersión en etanol o metanol (Enjuague), haciéndose esto necesario porque el agua y el pentano son líquidos no miscibles. El secado de la muestra se realiza sumergiéndola 5 minutos en pentano, el cual tiene una menor tensión superficial y es posible reducir la tensión de capilaridad [70]. Posteriormente se seca con un flujo constante de gas Nitrógeno (N_2), lo que hace que se evapore el pentano y cualquier partícula de polvo que pudiera tener adherida la muestra por estar expuesta al medio ambiente.

2.2 SÍNTESIS DE SOLUCIÓN PRECURSORA DE VO₂

La preparación de la síntesis precursora de VO₂ se realizó por medio de la reducción de pentóxido de vanadio (V₂O₅, al 99%) con ayuda de ácido oxálico (H₂C₂O₄·2H₂O) en 100 ml etanol, en una relación molar 1:3 durante un tiempo de 10 h a una T= 120 °C. Se obtuvo una solución color azul de oxalato vanadil: VO₂C₂H₄·xH₂O [71-72] que posteriormente se filtró a vacío como se muestra en la figura 20.

Cabe destacar que esta ruta de síntesis es amigable con el medio ambiente, de bajo costo y escalable a superficies de mayor dimensión comparada con otras técnicas de síntesis/deposición de VO₂ que resultan más sofisticadas y costosas como: CVD, PLD, sputtering, sol-gel, Erosión Iónica, etc. [73].



Figura 20. Arreglo experimental y proceso para la solución precursora.

2.3 PROCESO DE DOPADO

El dopaje consistió en la disolución de un elemento (impureza), para después combinarlo con la solución a dopar. El proceso de dopado general se puede observar en la figura 21.



Figura 21. Proceso de dopado.

En este trabajo se utilizaron 3 elementos para dopar la solución precursora de Oxalato vanadil, de acuerdo a cálculos de relación molar y al porcentaje de dopado.

- **Sal de molibdeno (Molibdato de amonio tetrahidratado, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).**

Para dopar 10 ml de Oxalato vanadil al 4% se agregaron 0.056 g en una gota de agua desionizada y se sónico hasta disolverse completamente. Se adiciona el oxalato vanadil y nuevamente se sónica para evitar precipitados [74].

- **Sal de Europio (EuN_3O_9)**

Para un dopaje al 4%, se disolvieron 0.0682 g siendo los adecuados para 10 ml de Oxalato vanadil; en una gota de agua desionizada o trídeshilada, se sónica hasta mezclarse totalmente; añadiendo enseguida el oxalato vanadil y revolviendo rápidamente para impedir precipitados [75].

- **Nanopartículas de TiO_2**

Con un agitador magnético se disuelven nanopartículas de TiO_2 en etanol con relación 1:10. Posteriormente se agrega el oxalato vanadil agitando nuevamente para evitar precipitados [76]. Para dopar 5ml al 1% se utilizaron 0.002016 g y para 4% 0.008064 g de TiO_2 respectivamente.

2.4 PROCESO DE DEPOSICIÓN

El depósito de la solución precursora del VO_2 (oxalato vanadil) se hizo mediante la técnica Spin Coating, que se fundamenta en la deposición de la sustancia deseada por medio de la acción giratoria de la base fija del equipo. La rotación del sustrato a altas velocidades (mayores a 600 rpm) produce una fuerza centrípeta, que armoniza la tensión superficial de la solución promoviendo la adhesión de la misma y la evaporación del solvente, dejando una deposición única del material deseado [77].

El proceso de deposición fue el siguiente:

1. Se programó el equipo de acuerdo a las condiciones requeridas, las cuales fueron 2500 rpm y 30 s [78].
2. Se colocó la muestra en el centro de la base del spin coater (en atmósfera de nitrógeno) y se hizo vacío.

3. Con una micropipeta (Eppendorf Research Plus – 200 μL), se tomaron 100 μL de oxalato vanadil sin dopar y dopado (según haya sido el caso).
4. Se depositó la solución justo en el centro de la muestra.
5. Se ejecutó el programa.
6. Una vez terminado el proceso, se retiró la muestra con el oxalato vanadil depositado y se colocó en una parrilla eléctrica a 120 °C para evitar que ésta se oxidara.

2.5 TRATAMIENTO TÉRMICO

El proceso de tratamiento térmico es de vital importancia, gracias a ello sucede la reducción del oxalato vanadil formando VO_2 .

El tratamiento térmico se llevó a cabo en un horno tubular (GSL-1500X) de la siguiente manera:

1. Las muestras que se encuentran en la parrilla se colocan en el porta muestras y se introducen al horno.
2. Se programa el horno de acuerdo a las condiciones que se necesitan, en este caso 450°C un tiempo de 1h [78].
3. Se verifica que estén asegurados ambos extremos del horno y se ajusta el nivel de flujo de N_2 dentro de la cámara.
4. Se ejecuta el programa.
5. Una vez finalizado el proceso en un tiempo aproximado de 3h se retiran las muestras.

2.6 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

La caracterización óptica se realizó con la técnica de espectrofotometría de reflectancia en NIR. Se adecuo un dispositivo térmico casero para poder medir la reflectancia en función de la temperatura.

2.6.1 Espectrofotometría

Se llevó a cabo con un espectrómetro Ocean Optics NIRQuest-512 con un rango de detección de $\lambda = 850 - 1700$ nm. Se utilizó una fuente de luz de halógeno de tungsteno y una sonda de reflexión; todo interconectado por cables de fibra óptica los cuales transmiten las señal que muestran el comportamiento de reflexión en el software SPECTRASuite Spectroscopy propio del equipo.



Figura 22. Espectrofotómetro de Reflectancia. a) Lámpara de tungsteno y sonda de reflexión b) Ocean Optics NIRQuest-512.

2.6.2. Dispositivo de temperatura

A un ventilador y un disipador de aluminio se adaptó el dispositivo termoelectrico peltier modelo Tec1-12706; sobre éste una placa especial de aluminio con dimensiones de 5 x 5 x 1 cm para homogeneizar la temperatura y donde se introduce el sensor de temperatura DS18B20. El peltier va conectado a la fuente N5747A Agilent Technologies, encargada de controlar la temperatura al variar de corriente.



Figura 23. Componentes del dispositivo de temperatura.

El sensor de temperatura va conectado a la siguiente configuración de Arduino:

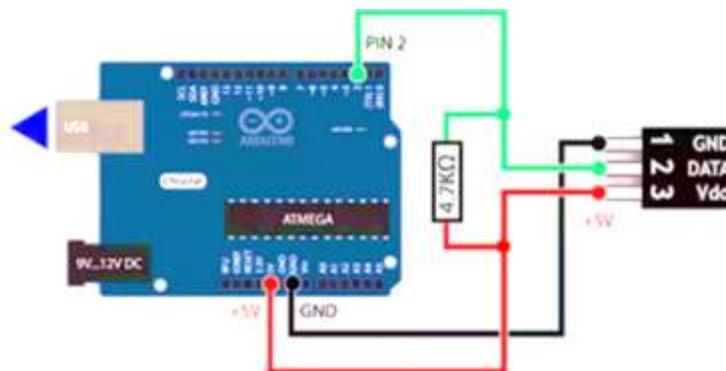


Figura 24. Configuración de arduino para sensor de temperatura.

Mediante el puerto USB se conecta el Arduino a la computadora donde está instalado el Software Arduino (IDE). Cuando la programación se ejecuta el sensor envía la temperatura de la placa de aluminio (donde son colocadas las muestras) a la pantalla de resultados del Software Arduino (IDE). Inicialmente el sensor dará la temperatura ambiente (T_0), la cual incrementamos gradualmente con las perillas de amperes de la fuente, para calentar a 70 °C. Para enfriar la placa es necesario bajar a cero la corriente, invertir la polaridad del peltier y aumentar nuevamente la corriente de forma gradual hasta llegar a T_0 .

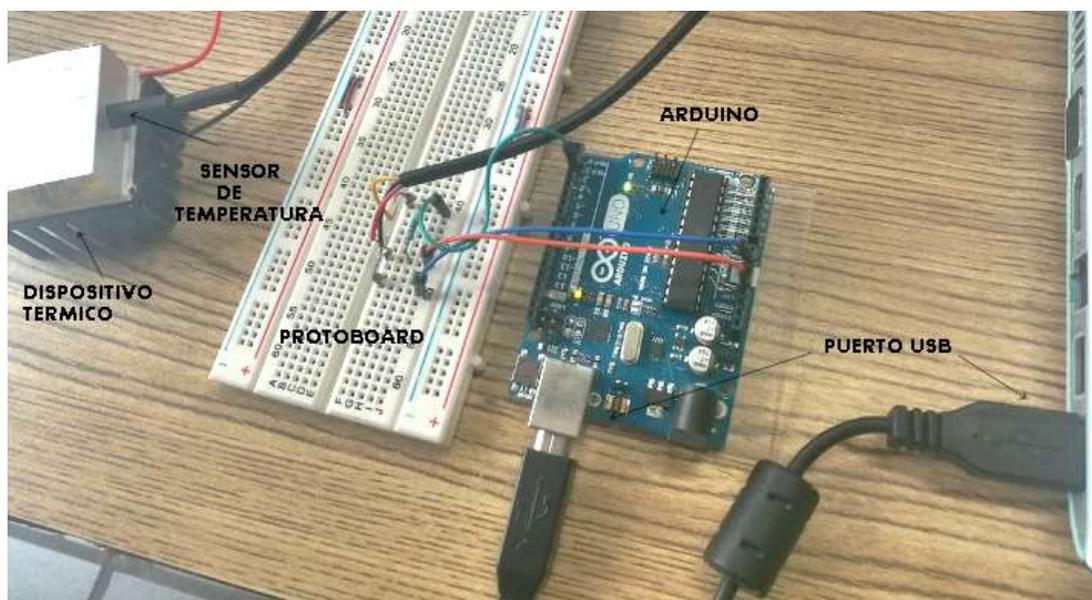


Figura 25. Configuración de dispositivo térmico a computador.

2.6.3. Software de gráficos

Una vez corridas todas las pruebas, los resultados se procesaron y graficaron en el software OriginPro 8 producido por OriginLab Corporation.

Es principalmente un software GUI con interfaz de hoja de cálculo y se ejecuta en Microsoft Windows.

2.7 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

2.7.1 SEM

Para realizar el análisis semicuantitativo de distribución de elementos en superficies y obtener imágenes de morfología superficial de las películas; se utilizó un sistema FE-SEM de la marca HITACHI el cual tiene integrado los detectores de electrones secundarios, retrodispersados y un detector de energía dispersiva. Esta técnica es importante ya que las imágenes proporcionan información con la que se puede hacer un análisis del tamaño y distribución de poro y cristal; De igual forma se pueden visualizar los defectos superficiales que pudiera haber.



Figura 26. Ejemplo de microscopio electrónico de barrido (SEM).

2.7.2 Raman

Los espectros Raman se obtuvieron con el Espectrómetro Raman mostrado en la figura 27. Está equipado con 3 láseres, un filtro Rayleigh y anti-Stokes para cada láser que aseguran que la señal es sólo Stokes y una rejilla de difracción con láser en las siguientes longitudes de onda:

- 780 nm tipo de láser: Diodo, potencia máxima 14 mW.
- 633 nm (Rojo), tipo de láser: He-Ne gas, potencia máxima 8 mW.
- 532 nm (Verde), tipo de láser: Diodo, potencia máxima 10 mW.

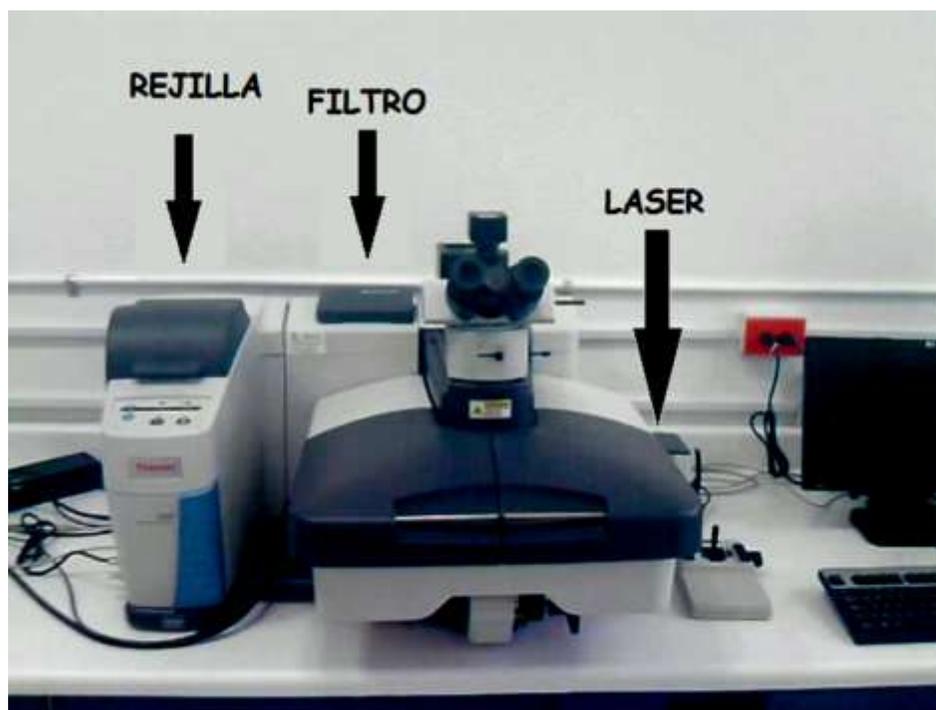


Figura 27. Espectrofotómetro Raman.

2.7.2. Software de imágenes.

Una vez obtenidas todas las imágenes se midió el tamaño promedio de grano y espesor de película; empleando el software libre ImageJ que es un programa de procesamiento digital de imagen desarrollado por Wayne Rasband en el National Institutes of Health (NIH) en los Estados Unidos [79]. Permite suavizar imágenes y definir las, convertirlas en imágenes binarias donde identifica y aísla los poros o cristales que mantienen cierta similitud; posteriormente se puede medir el área y perímetro de cada poro o cristal. Finalmente el programa despliega una lista de mediciones donde se obtienen los tamaños promedios.

2.8 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

Para esta caracterización se utilizó la técnica de 4 puntas. Las propiedades eléctricas de las películas delgadas de VO₂ fueron estudiadas a través de medidas de resistencia en dependencia de la temperatura.

En el arreglo experimental las puntas se utilizaron para aplicar voltaje a la superficie por medio de la fuente Keithley y medir la corriente en la porción de área estudiada. Las mediciones se realizaron en el rango de 25° (tomando esta como T₀) a 130°C y viceversa para el proceso de enfriamiento. Posteriormente los resultados se analizaron en el programa OriginPro 8.

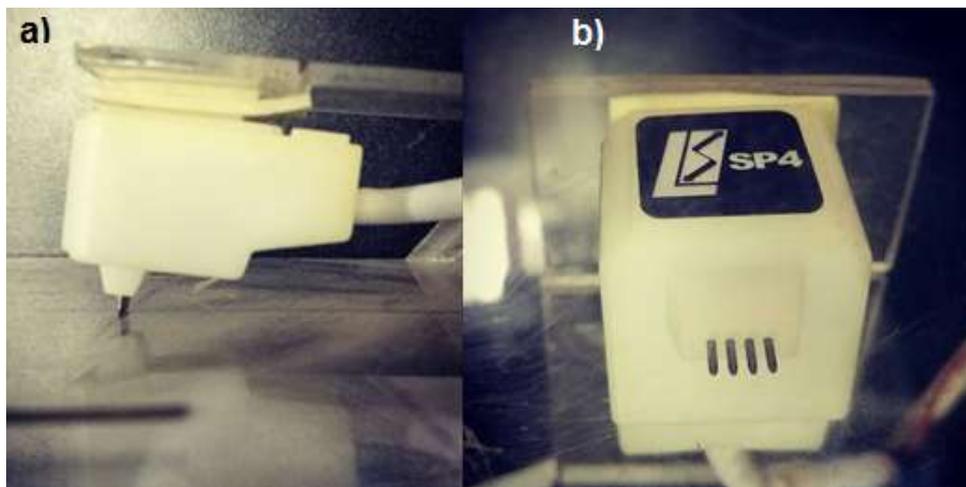


Figura 28. Dispositivo del método de 4 puntas. a) Vista lateral b) Vista inferior.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados concernientes a la caracterización óptica, morfológica y eléctrica de las muestras realizadas. De acuerdo a la metodología presentada en el capítulo anterior se fabricó un total de 13 muestras de sustratos de silicio poroso, con diferentes condiciones que se observan en las siguientes tablas. Los resultados se dividieron en dos partes.

- **Sección de resultados I**

Se describen las muestras realizadas con depósitos de VO_2 y VO_2 dopado al 4% con sales de Europio y Molibdeno en sustratos donde la porosidad es variable debido a la solución electrolítica utilizada. Posterior a esto se realizaron los respectivos análisis de resultados.

Tabla 2. Condiciones de fabricación de sustratos de silicio con variación de porosidad.

ELECTROLITO HF:ETANOL	DENSIDAD DE CORRIENTE	TIEMPO	OBLEA
15:85	20 mA	40s	TIPO P RESISTIVIDAD: 0.001-0.005 OHM. CM
15: 30			
15:55			

Tabla 3. Muestras realizadas con variación de porosidad.

NOMBRE DE MUESTRA	SOLUCIÓN ELECTROLÍTICA	DEPOSITO	FORMA DEL DEPOSITO
85-V	15:85	VO ₂	
85-E		VO ₂ + 4% Eu	
85-M		VO ₂ + 4% Mo	
55-V	15:55	VO ₂	
55-E		VO ₂ + 4% Eu	
55-M		VO ₂ + 4% Mo	
30-V	15:30	VO ₂	
30-Eu		VO ₂ + 4% Eu	
30-M		VO ₂ + 4% Mo	

- **Sección de resultados II**

En esta sección se describen los resultados del depósito de nanopartículas de dióxido de titanio como dopante del VO₂ al 1 y 4% y como capa buffer; que de acuerdo a la metodología descrita en el apartado 2.4 consiste en depositar TiO₂ y ejecutar el programa de spin Coating, una vez terminado el proceso se realiza el segundo depósito y nuevamente se ejecuta el programa. Así se asegura tener dos películas (capas) depositadas, una sobre la otra en un solo sustrato.

Se realizó un total de 4 muestras con los siguientes parámetros y posterior a esto se realizaron los depósitos correspondientes y análisis de resultados.

Tabla 4. Condiciones de fabricación de sustratos de silicio poroso para depósito de TiO_2 .

ELECTROLITO HF:ETANOL	DENSIDAD DE CORRIENTE	TIEMPO	OBLEA
3:7:1	55 mA	10s	TIPO P RESISTIVIDAD: 0.001- 0.005 OHM. CM

Tabla 5. Muestras realizadas para depósito de TiO_2 .

NOMBRE DE MUESTRA	DEPOSITO 1	DEPOSITO 2	FORMA DEL DEPOSITO
T1	$\text{VO}_2 + 1\%$ TiO_2		
T4	$\text{VO}_2 + 4\%$ TiO_2		
TVM	TiO_2	$\text{VO}_2 + 4\% \text{Mo}$	
TVSC	TiO_2	VO_2	

3.1 SECCIÓN DE RESULTADOS I

3.1.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Debido a la cantidad de óxidos que presenta el vanadio y a pesar de que se realizó la síntesis de solución precursora de VO_2 con sumo cuidado, es necesario realizar espectroscopía Raman para asegurar que efectivamente se tiene VO_2 después del tratamiento térmico. Los modos Raman sirven como características únicas de cada material para diferenciar estructuras tridimensionales, dinámicas, vibraciones e interacciones intermoleculares con lo que es posible conocer la fase de cada material. Recientemente Hyun-Tak Kim et al., reportaron bandas en 192, 222, 264, 304, 338, 392, 439, 496, 612 y 825 cm^{-1} para el VO_2 [80]. Sin embargo en general de acuerdo a la pequeña variación en estos, los picos de interés o comúnmente asociados para la fase metal son 142, 193, 221, 308, 392 y 612 cm^{-1} . En la siguiente figura podemos observar el espectro raman característico del VO_2 depositado en silicio poroso, el pico 521 es característico del silicio cristalino [81].

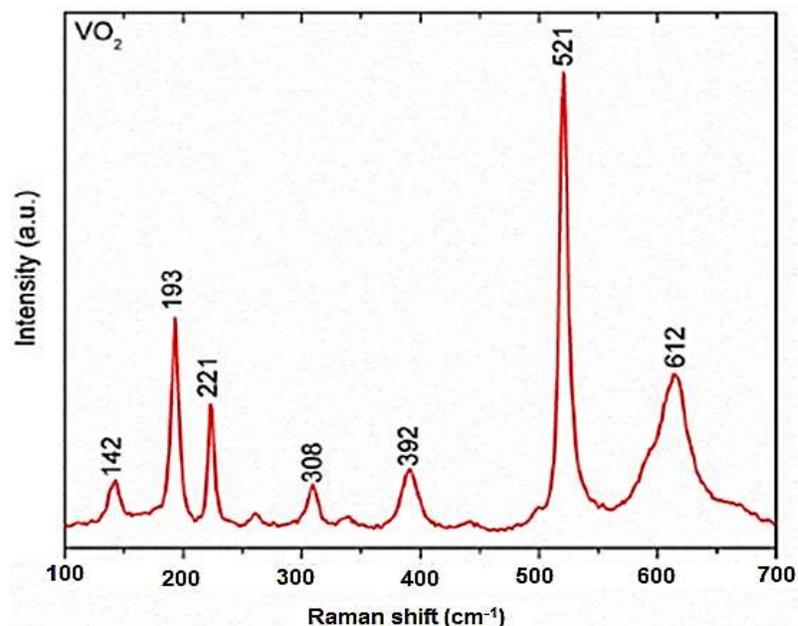


Figura 29. Ejemplo de espectro Raman característico de VO_2 [78].

- **Muestra 85-V**

Conforme a estudios anteriores y realizando una comparación con el resultado Raman de la muestra, la síntesis fue exitosa y se obtuvo dióxido de vanadio (VO_2) con picos en 142, 193, 221, 264, 306, 338, 392, 349, 612 cm^{-1} . El pico en 521 cm^{-1} es característico del silicio cristalino, como se muestra en la figura 30.

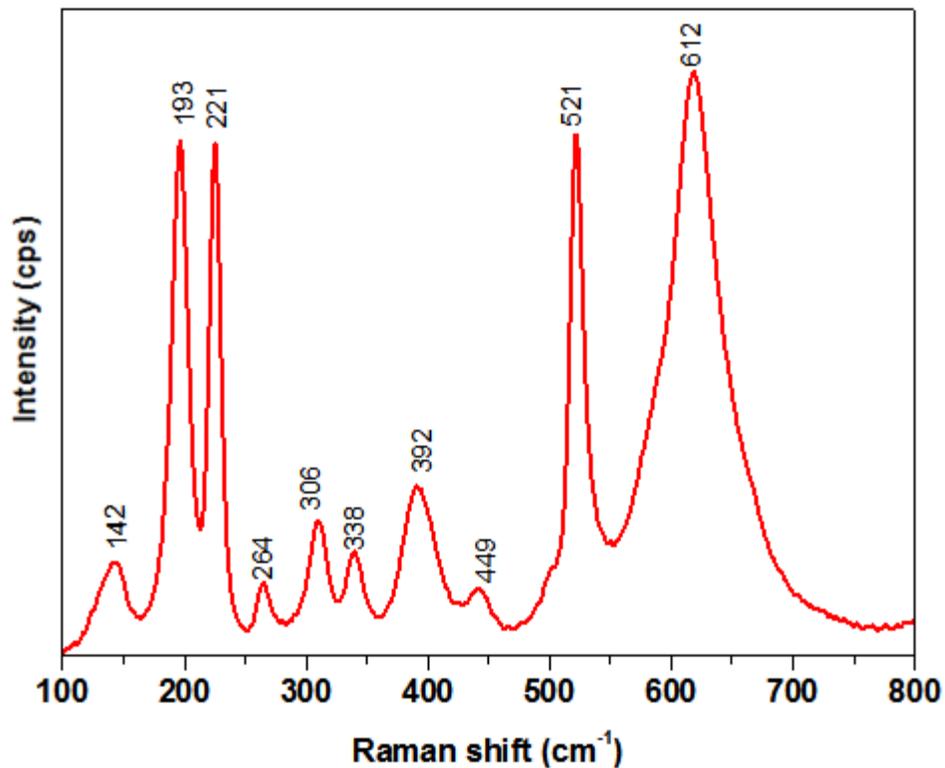


Figura 30. Espectro Raman obtenido de la síntesis precursora de VO_2 .

- **Muestra 85-M**

El efecto de dopar el VO₂ con Molibdeno mostró cinco bandas localizadas a 186, 217, 302, 389, 606 cm⁻¹ y pueden ser distinguidas como bandas propias de la vibración de la red del VO₂ con un desplazamiento en su frecuencia, disminuyendo un promedio de 6.5 cm⁻¹ sobre las bandas iniciales de VO₂, indicando que el Mo fue distribuido de manera uniforme (figura 31). El pico a 515 cm⁻¹ también presenta una disminución pero es asociado a la porosidad del sustrato, principalmente por la formación de una película de óxido en el silicio.

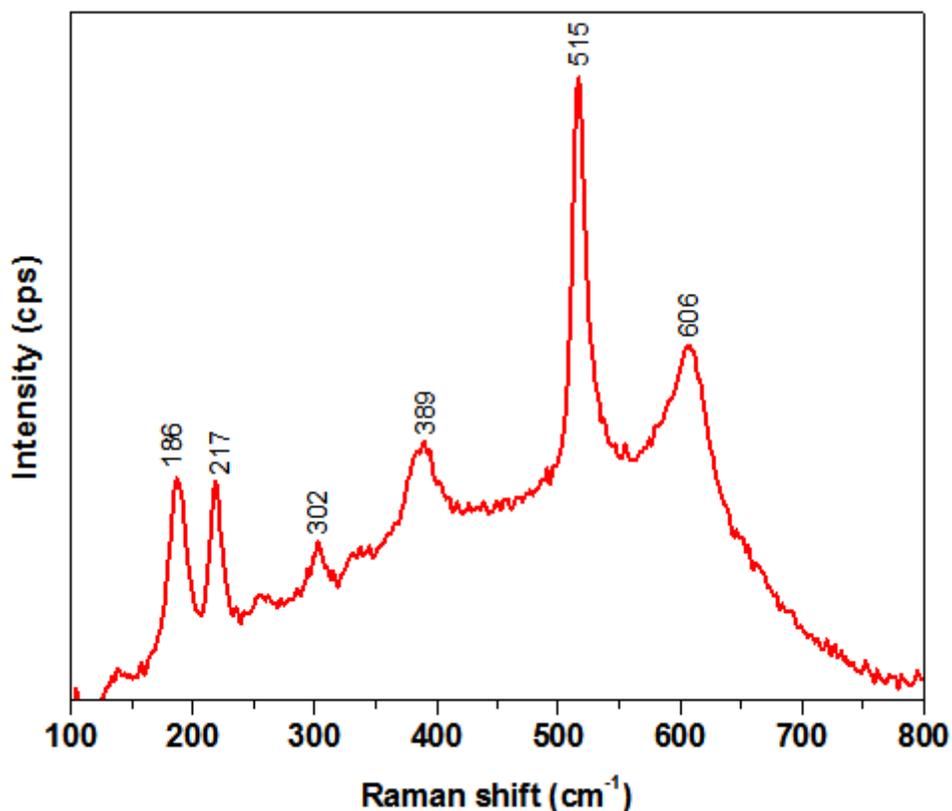


Figura 31. Espectro Raman obtenido de muestra 85-M (VO₂ + 4% Mo).

- **Muestra 85-E**

La adición de Europio mostró todos los picos en un rango asociado al VO₂ localizados en: 134, 188, 217, 258, 304, 334, 381, 437, 492, 610 cm⁻¹ y al igual que el Mo fue distribuido uniformemente y en consecuencia la frecuencia de los picos se redujo un promedio de 5.7 cm⁻¹ sobre el inicial del VO₂ (figura 32). El pico a 515 cm⁻¹ también presenta una disminución pero se mantiene igual que en el VO₂ dopado con molibdeno. Cabe destacar que los corrimientos de las bandas Raman hacia la región de bajas frecuencias podrían estar asociados a la presencia de esfuerzos de tipo compresivo en la estructura del material o de algún tipo de estrés residual, así como al tamaño nanométrico de las estructuras y también a la potencia de laser usada.

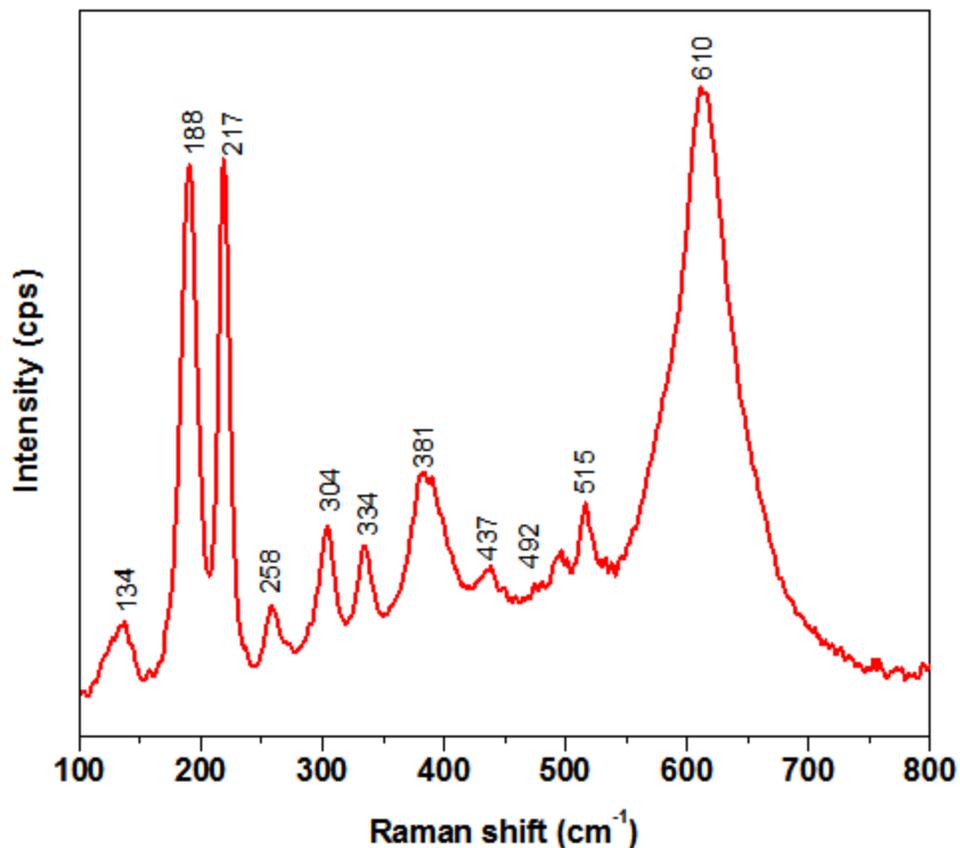


Figura 32. Espectro Raman obtenido de muestra 85-E (VO₂ + 4% Eu).

3.1.2 REFLECTANCIA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

Para estudiar el efecto de la variación de la porosidad superficial del silicio cristalino, sobre las propiedades termocrómicas del VO₂ es necesario realizar mediciones de reflectancia en función de la temperatura en el silicio cristalino y en el silicio poroso; con estas mediciones se obtiene una histéresis a determinada longitud de onda (λ) que nos muestra la Tc donde ocurre la fase de transición.

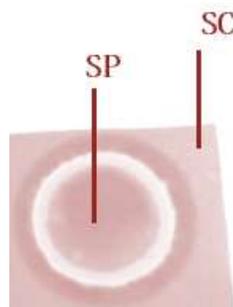
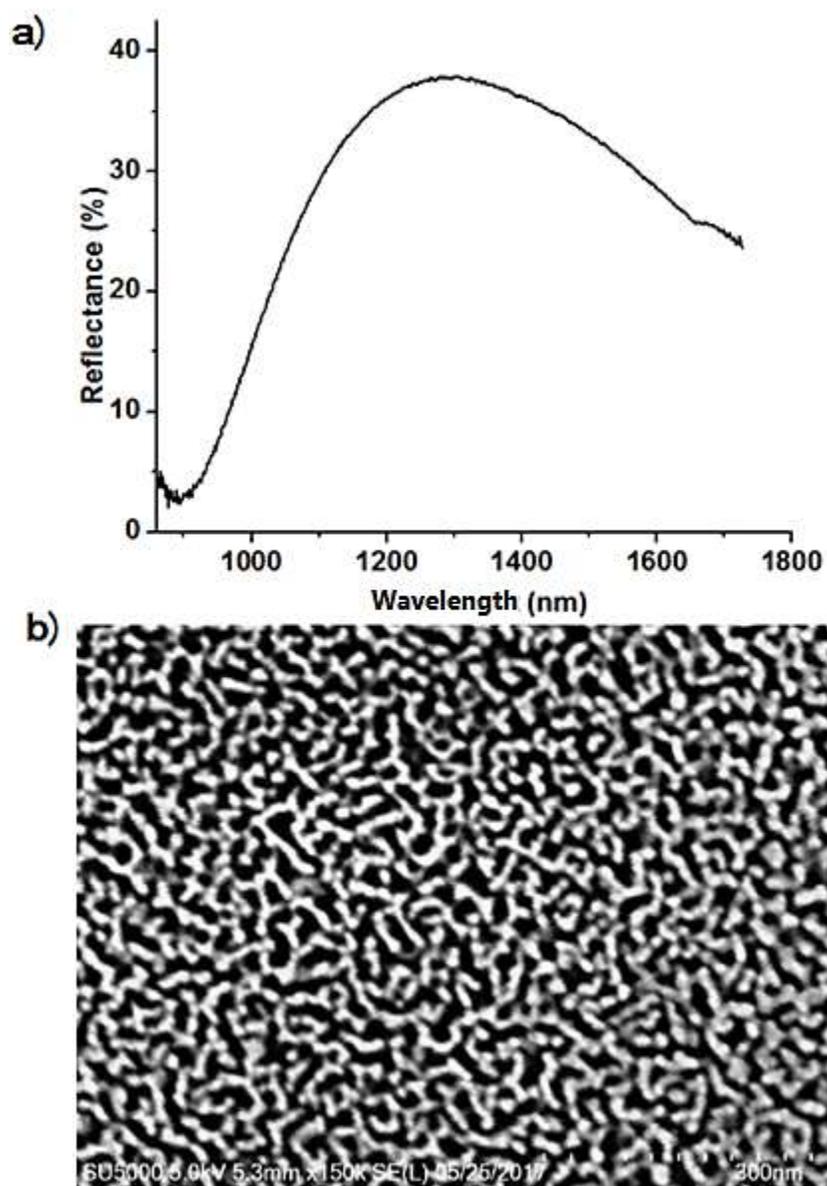


Figura 33. Puntos de medición para todas las muestras.

A continuación se describen todas las mediciones realizadas, es preciso señalar que las muestras con mayor respuesta óptica y Tc significativa, fueron las realizadas con solución electrolítica de 15:85, las cuales son las únicas de esta sección de resultados que presentan resultados morfológicos.

MUESTRAS CON SOLUCIÓN ELECTROLÍTICA 15:85

Las muestras 15:85 en silicio poroso inicialmente presentaron $38 \pm 1.2\%$ de porcentaje relativo de reflectancia (Reflectance) en NIR, en una longitud de onda (Wavelength) $\lambda = 1280$ nm y una morfología inicial con radio de poro aproximado de 23.6 nm (figura 34).



**Figura 34. a) Porcentaje de reflectancia inicial de muestras con solución 15:85
b) Morfología inicial de muestras con solución 15:85.**

Se realizaron 3 depósitos en este tipo de sustratos que se describen a continuación, desarrollando una comparación de las mediciones entre el silicio poroso (SP) y el silicio cristalino (SC).

- **Muestra 85-V**

La figura 35 nos señala el comportamiento de la reflectancia del VO₂ en el SC y el SP para la etapa de calentamiento (Heating) y enfriamiento (Cooling) de la muestra. Se observa un porcentaje de reflectancia de 52% a 25 °C y al aumentar la temperatura se reduce a 22% mostrando un ancho de reflectancia de 30% a una $\lambda= 850$ nm y 17% con $\lambda=1700$ nm.

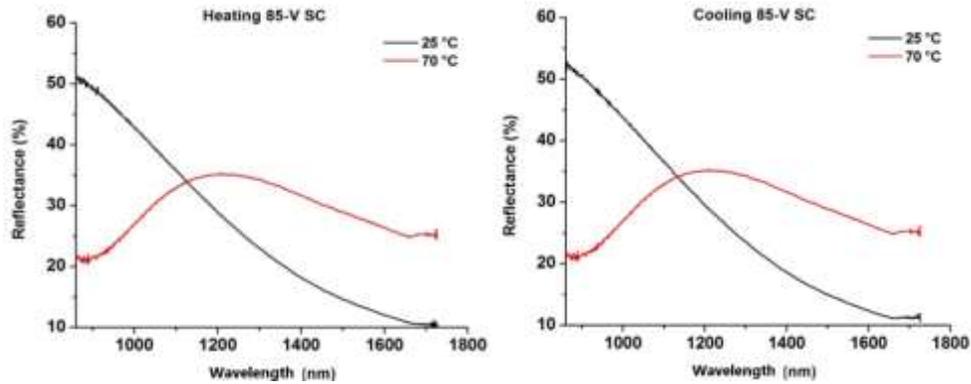


Figura 35. Heating y Cooling de muestra 85-V en SC.

A diferencia del silicio poroso, donde hay un ancho de reflectancia del 11% a $\lambda= 850$ nm y un 5% a $\lambda= 1700$ nm.

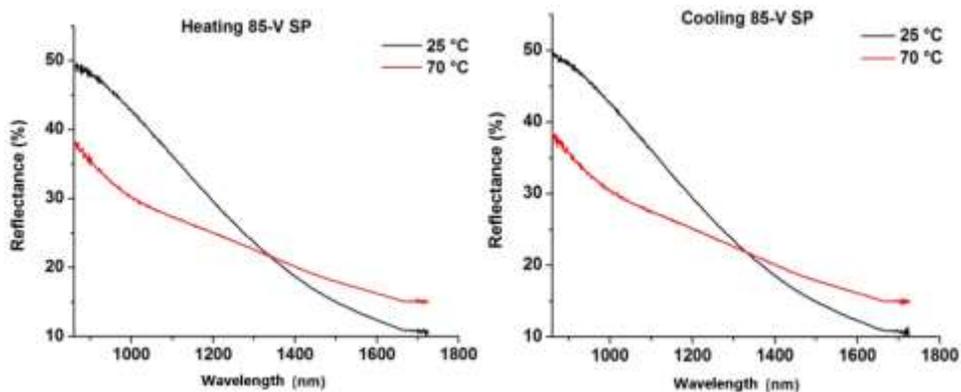


Figura 36. Heating y Cooling de muestra 85-V en SP.

La curva de histéresis depende del intervalo de longitud de onda que se estudia. Es un lazo termocrómico donde se representa la dirección del calentamiento y el enfriamiento obteniéndose así la T_c . En los incisos a) y c) de la figura 37 se observa la diferencia en el ancho de la histéresis, la T_c para el SC= 67 °C y para SP= 62 °C. La morfología final de la capa depositada se muestra en el inciso b) donde se observa la cristalización del VO₂ sin dopar sobre silicio cristalino, presentando cristalización regular con ciertas vacancias y un tamaño de grano uniforme de 0.11 μm. En el inciso d) el depósito de VO₂ se vuelve uniforme de acuerdo a la morfología porosa del silicio.

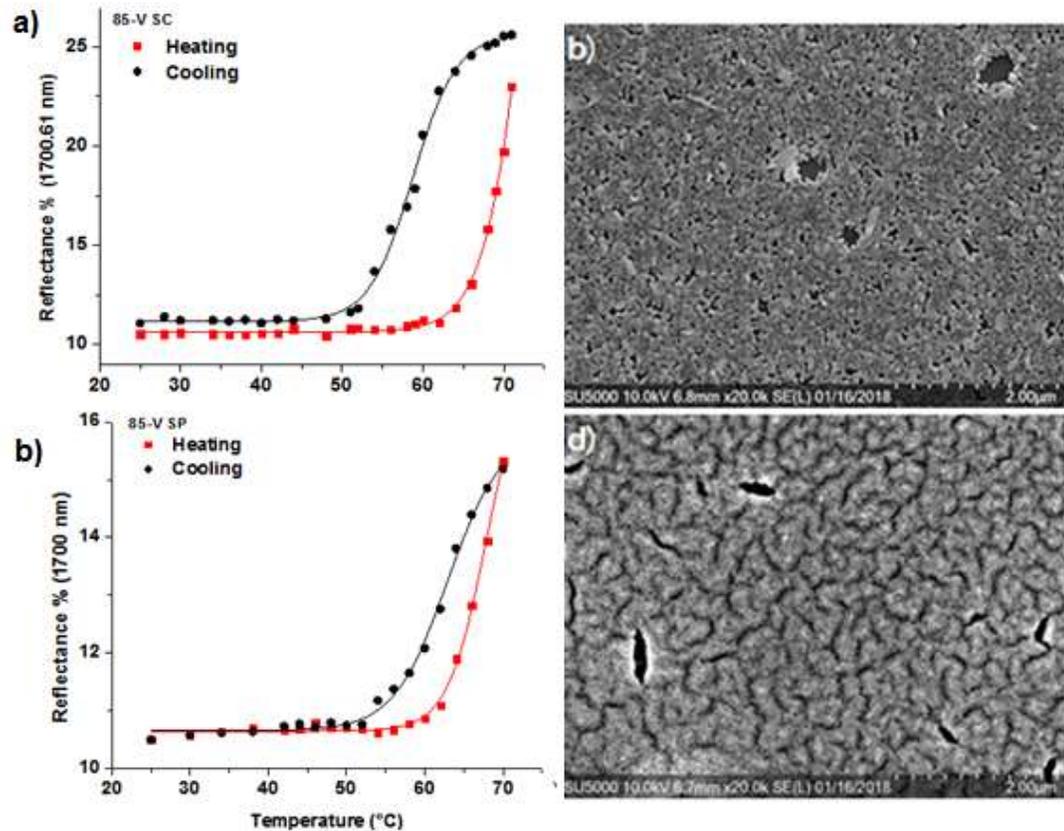


Figura 37. Comportamiento de reflectancia en función de la temperatura y morfológico de la muestra 85-V. a) Histéresis en SC, b) Morfología en SC, c) Histéresis en SP, d) Morfología en SP.

- **Muestra 85-M**

Esta muestra contiene una adición del 4% de Molibdeno; el resultado final para el silicio cristalino es un ancho de porcentaje en la reflectancia de 23% a una $\lambda = 850$ nm y 31% con $\lambda = 1700$ nm.

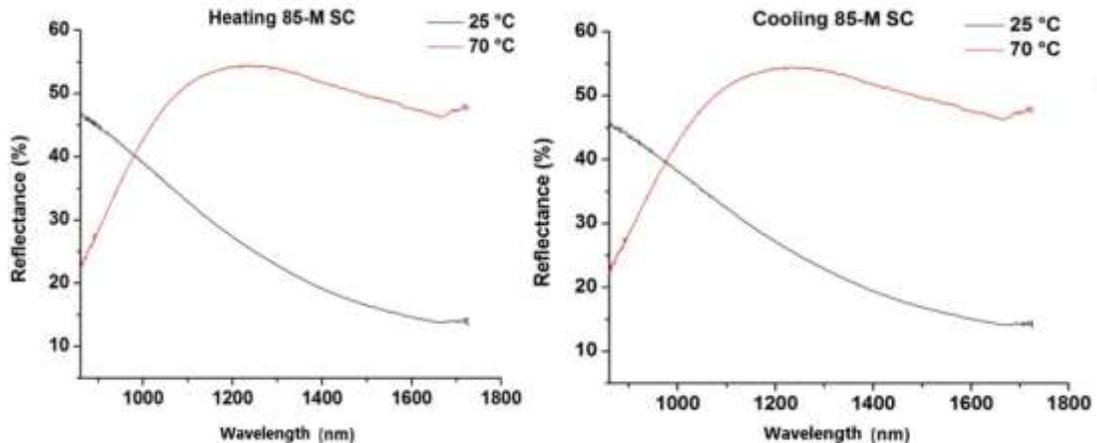


Figura 38. Heating y Cooling de muestra 85-M en SC.

Para el SP se observa un comportamiento similar y una variación mínima en el ancho de la reflectancia, logrando un porcentaje 25.46% a una $\lambda = 850$ nm y 30.5% con $\lambda = 1700$ nm.

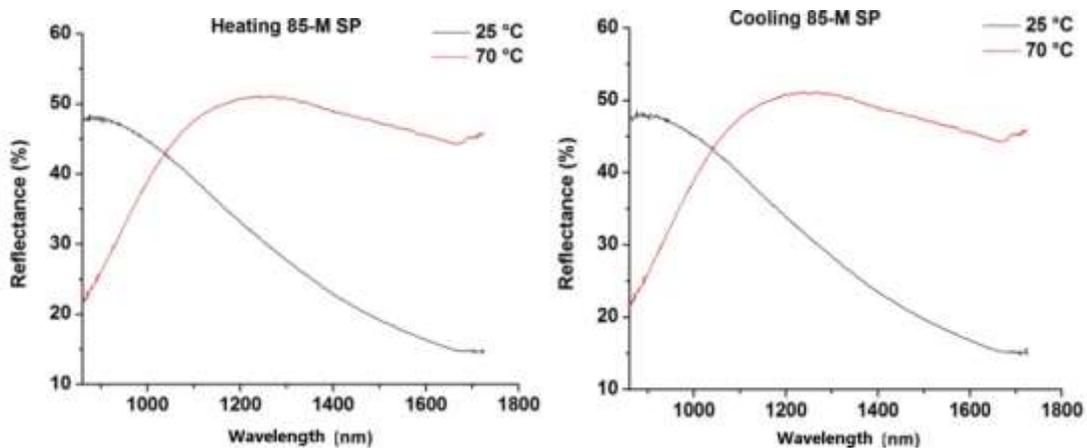


Figura 39. Heating y Cooling de muestra 85-M en SP.

Los resultados de histéresis (figura 40) demuestran que el ancho de la curva no depende del ancho del porcentaje de reflectancia, se puede observar que

el comportamiento es similar, dando como resultado una T_c para el SC=49.3 °C y para el SP= 47.3 °C obteniendo dos grados centígrados de disminución con la estructura porosa.

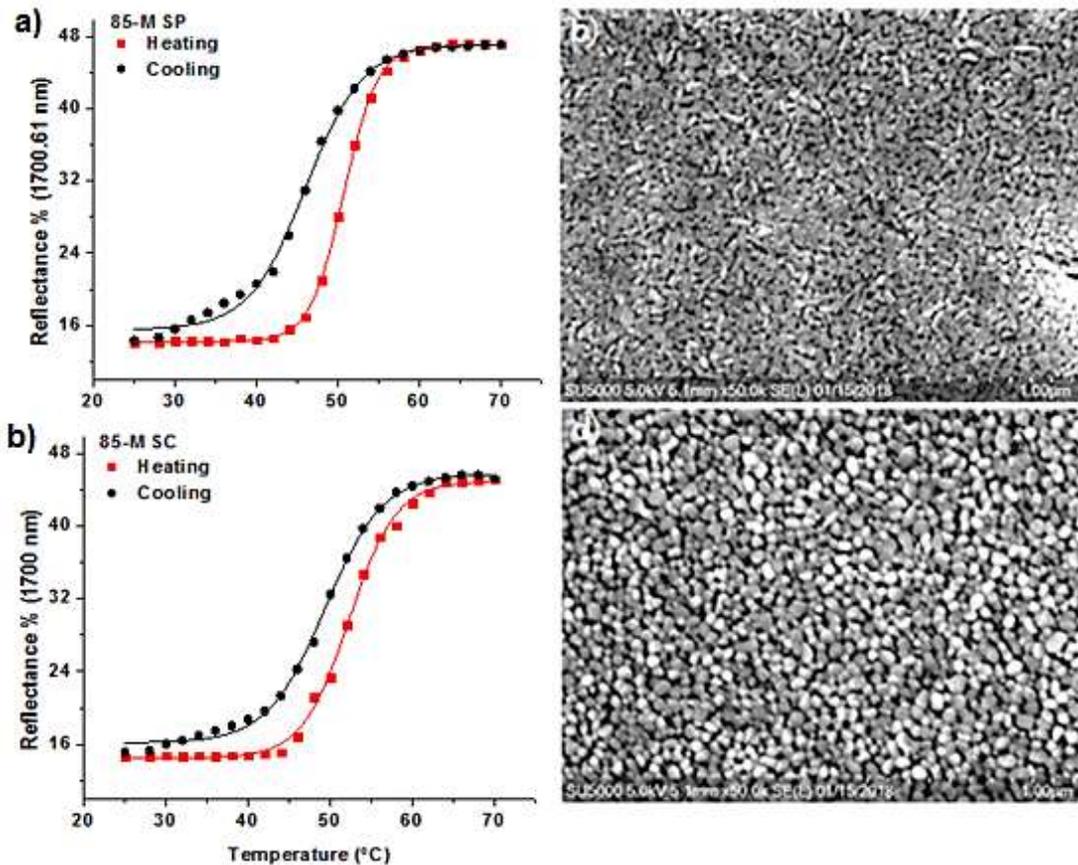


Figura 40. Comportamiento de reflectancia en función de la temperatura y morfología de la muestra 85-M. a) Histéresis en SC, b) Morfología en SC, c) Histéresis en SP, d) Morfología en SP.

Es evidente como el ordenamiento de los granos cambia en ambas estructuras. En el inciso b) el depósito en SC se muestra con granos alargados y aglomerados en distintas direcciones, con un tamaño promedio de grano de 0.05 μm y para el inciso d) la morfología final del el SP se muestra homogénea y con forma definida teniendo un tamaño de grano aproximado de 0.07 μm .

- **Muestra 85-E**

Contiene 4% de Europio. Se observa un porcentaje de reflectancia de 43% a 22°C y al aumentar la temperatura se reduce a 33% mostrando un ancho de reflectancia máximo de 10% en un rango de $\lambda = 850 - 1100$ nm.

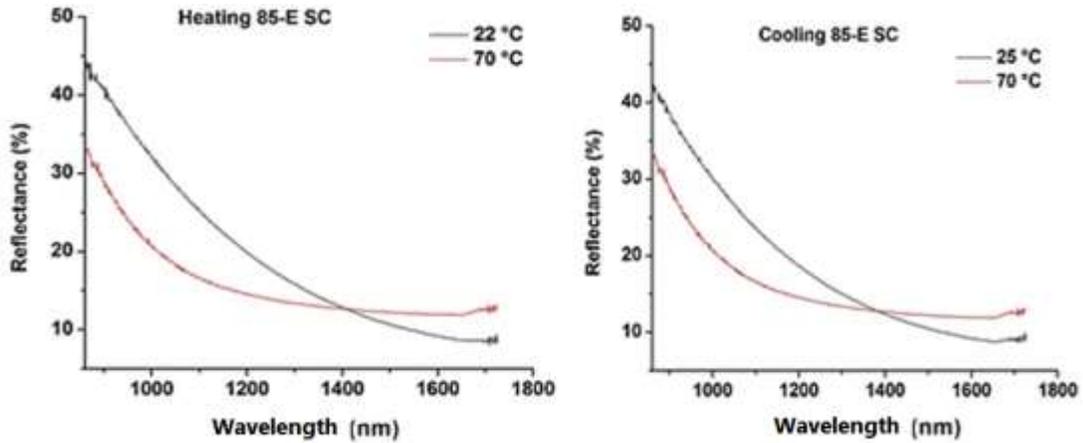


Figura 41. Heating y Cooling de muestra 85-E en SC.

Para el SP no se observó un ancho significativo en la reflectancia, para $\lambda = 850$ nm mostró un 5% y el máximo es de 7% con $\lambda = 1050$ nm.

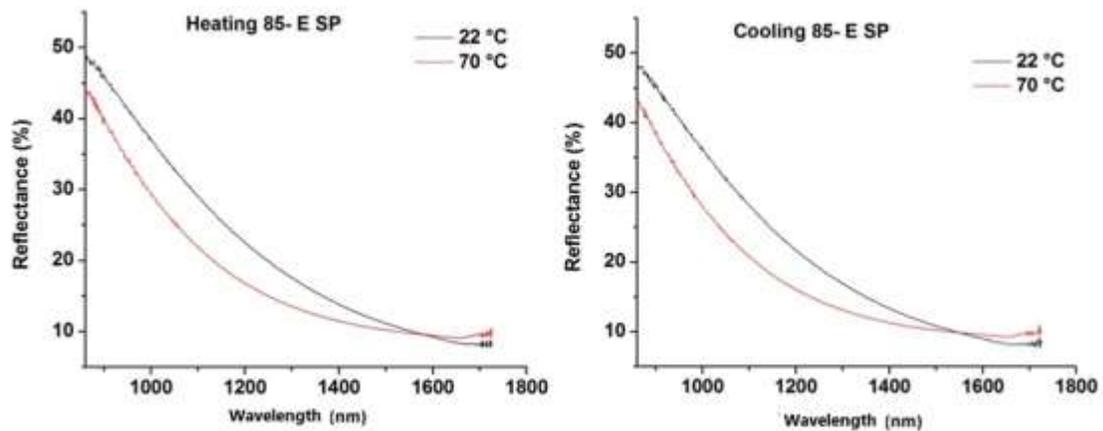


Figura 42. Heating y Cooling de muestra 85-E en SP.

El comportamiento de histéresis (figura 43) para el SC y SP presentan la misma función para $\lambda=1100$ nm y 1050 nm respectivamente, obteniendo una T_c aproximada de 62.5 °C para el SC y 60 °C para SP. El Europio como dopante reduce dos grados centígrados la T_c del VO_2 .

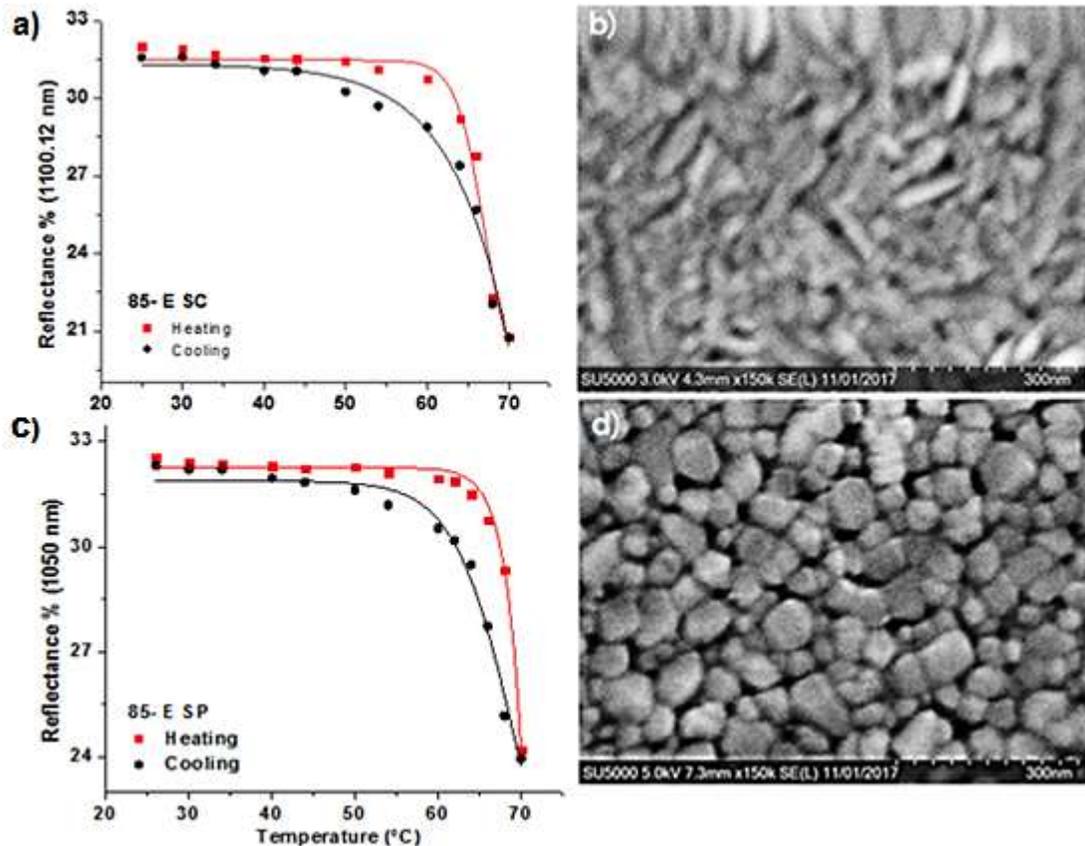


Figura 43. Comportamiento de reflectancia en función de temperatura y morfología de la muestra 85-E. a) Histéresis en SC, b) Morfología en SC, c) Histéresis en SP, d) Morfología en SP.

La morfología final del depósito en el SP, revela un reacomodo de granos observándose una estructura homogénea y con un tamaño aproximado de 57.4 nm en comparación con el SC; donde el depósito no hay forma definida y solo se pueden observar granos alargados.

MUESTRAS CON SOLUCIÓN ELECTROLÍTICA 15:30

- Muestra 30-M

En la muestra dopada con Molibdeno, se aprecia un ancho de reflectancia de 6% en $\lambda=1700$ nm (figura 44) y un comportamiento completo de las curvas de histéresis presentando una $T_c = 54$ °C (figura 45); está morfología porosa logra disminuir 14 °C sobre la T_c ya conocida de 68 °C donde ocurre la transición del VO_2 . Cabe mencionar que no se reportan los resultados en SC debido a que esta fue la primera muestra realizada donde se depositaron 50 μL . Se decidió para el resto de las muestras utilizar 100 μL con la finalidad de cubrir la mayor parte de las muestras y poder realizar mediciones en el SC.

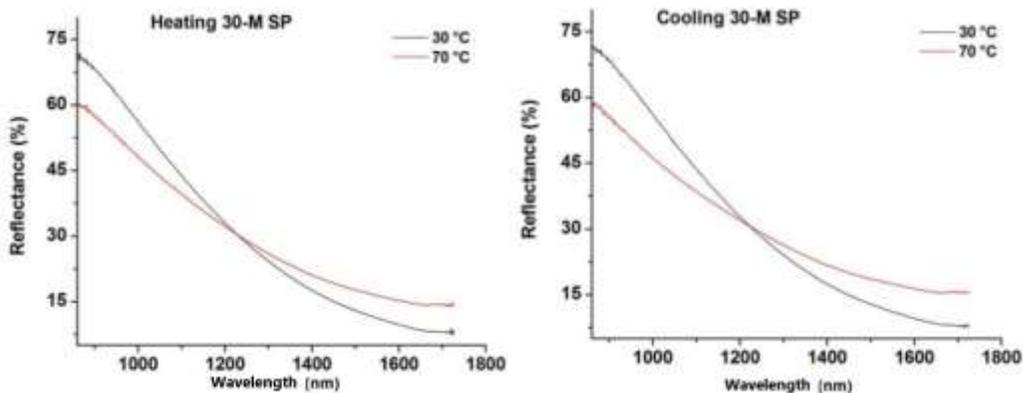


Figura 44. Heating y Cooling de la muestra 30-M en SP.

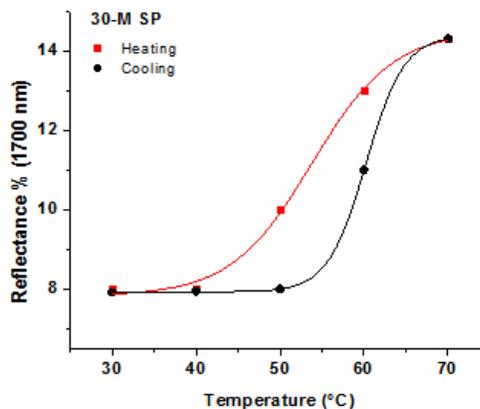


Figura 45. Histéresis de la muestra 30-M en SP.

- **Muestra 30-V**

La figura 46 muestra una disminución en la reflectancia con el incremento de temperatura a una $\lambda=1000$ nm; el porcentaje del ancho de reflectancia es mayor en esta zona e igual a 15 % entre el calentamiento y enfriamiento.

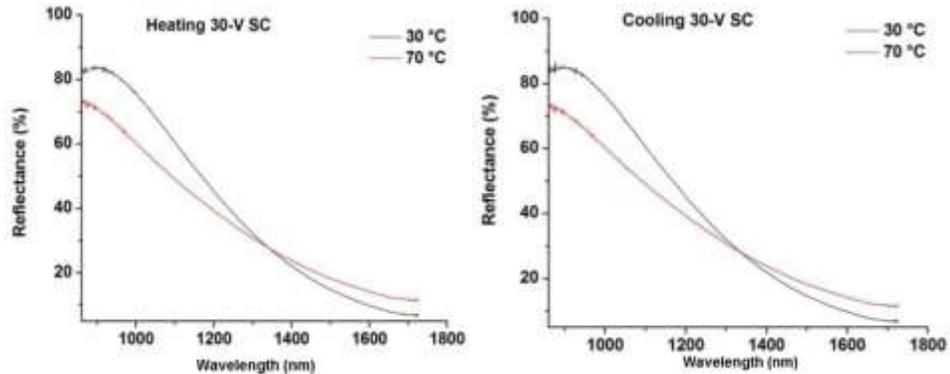


Figura 46. Heating y Cooling de la muestra 30-V en SC.

Para el caso de silicio poroso, el comportamiento observado (figura 47) exhibe un incremento de reflectancia proporcional al de la temperatura, en $\lambda=1450$ nm donde se observa un ancho de 11%.

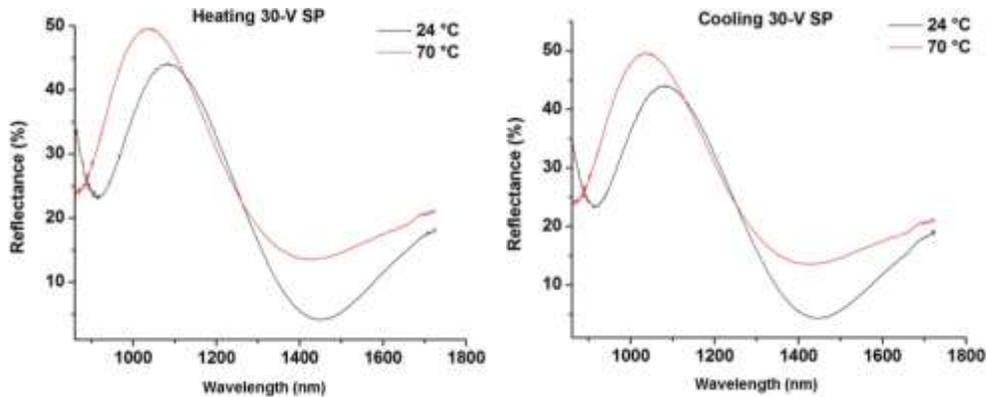


Figura 47. Heating y Cooling de muestra 30-V en SP.

A continuación se presenta la curva de histéresis del silicio cristalino (figura 48) en la que la transición del VO₂ ocurre a una T_c = 61.7 °C. La conducta de la histéresis es similar a la del silicio poroso (figura 45), sin embargo en este último las mediciones no mostraron una disminución en la T_c, dando como resultado una T_c = 62. 5 °C.

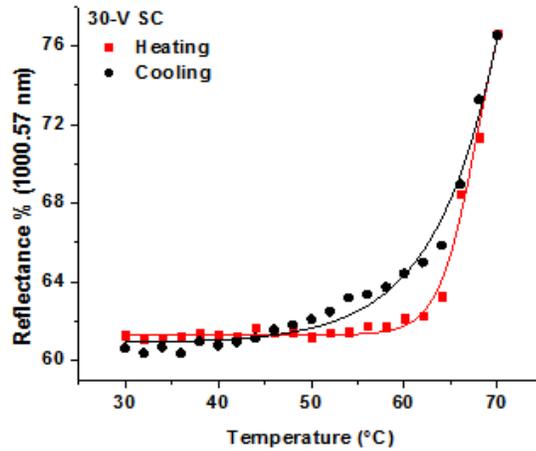


Figura 48. Histéresis de muestra 30-V en SC.

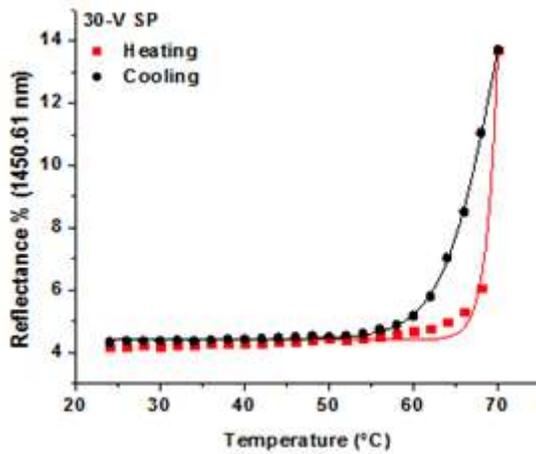


Figura 49. Histéresis de muestra 30-V en SP.

- **Muestra 30-E**

El dopante Europio disminuye la reflectancia cuando se incrementa la temperatura en el sustrato de silicio cristalino. En la figura 50 se observa que el ancho mayor en la reflectancia corresponde a 27 % en $\lambda=1050$ nm.

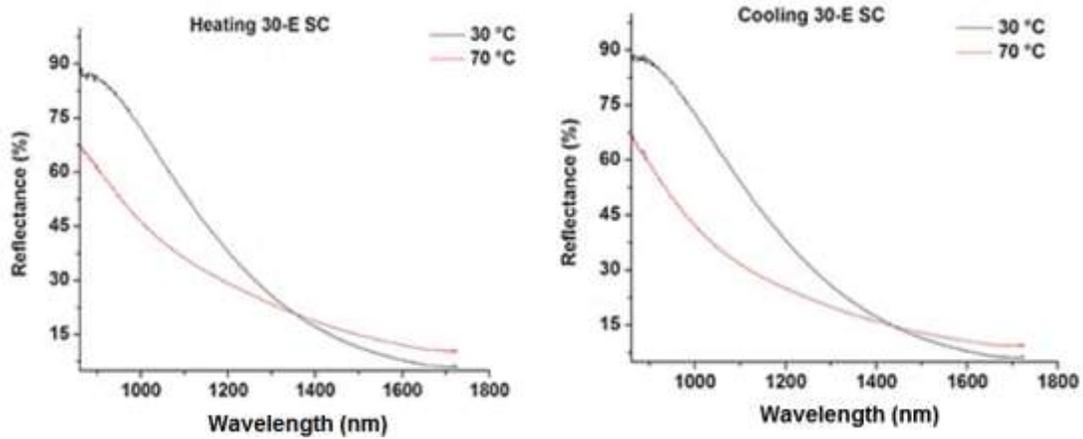


Figura 50. Heating y Cooling de muestra 30-E en SC.

Para el silicio poroso la reflectancia aumenta con la temperatura en el intervalo de $\lambda= 1100$ nm a $\lambda= 1550$ nm, teniendo un porcentaje de reflectancia de 15% como se manifiesta en la figura 51.

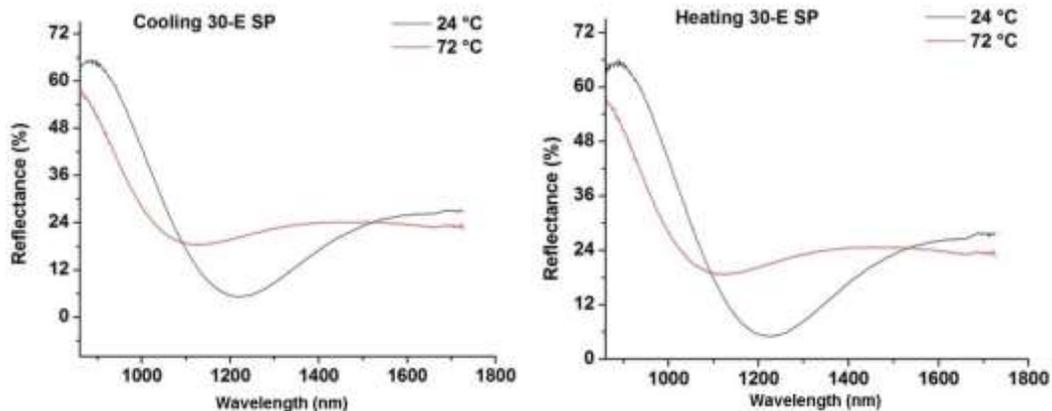


Figura 51. Heating y Cooling de muestra 30-E en SP.

En la siguiente figura se analiza el comportamiento de la curva de histéresis obtenida en el silicio cristalino; la adición de Europio disminuye la T_c del VO₂ a 56.5 ° C.

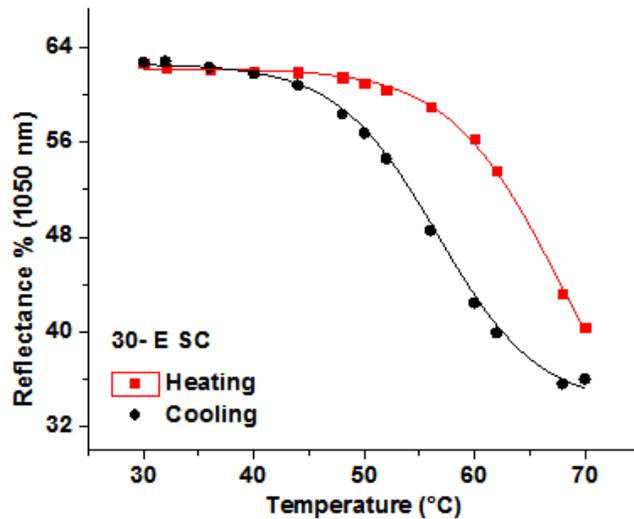


Figura 52. Histéresis de muestra 30-E en SC.

La curva de histéresis en el silicio poroso señala que la transición de VO₂ ocurre a $T_c= 55^{\circ}\text{C}$.

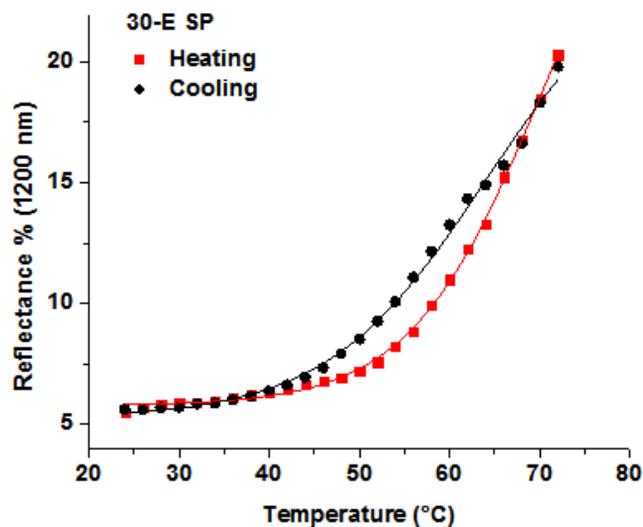


Figura 53. Histéresis de muestra 30-E en SP.

MUESTRAS CON SOLUCIÓN ELECTROLÍTICA 15:55

Las muestras realizadas con solución 15:55 no presentaron un ancho significativo más allá de 2.5 % de reflectancia al incremento de temperatura en el SP; por lo tanto las curvas de histéresis muestran un comportamiento diferente a lo esperado, pero similar entre ellos como se observa en la figura 54. Realizando el cálculo de la T_c se muestra que la transición del VO_2 ocurre aproximadamente con $T_c = 48\text{ }^\circ\text{C}$ en las tres muestras. No se reportan mediciones sobre SC debido a que no hubo variación en la reflectancia con el cambio de temperatura. Se recomienda repetir estas muestras para descartar algún error de depósito o tratamiento térmico.

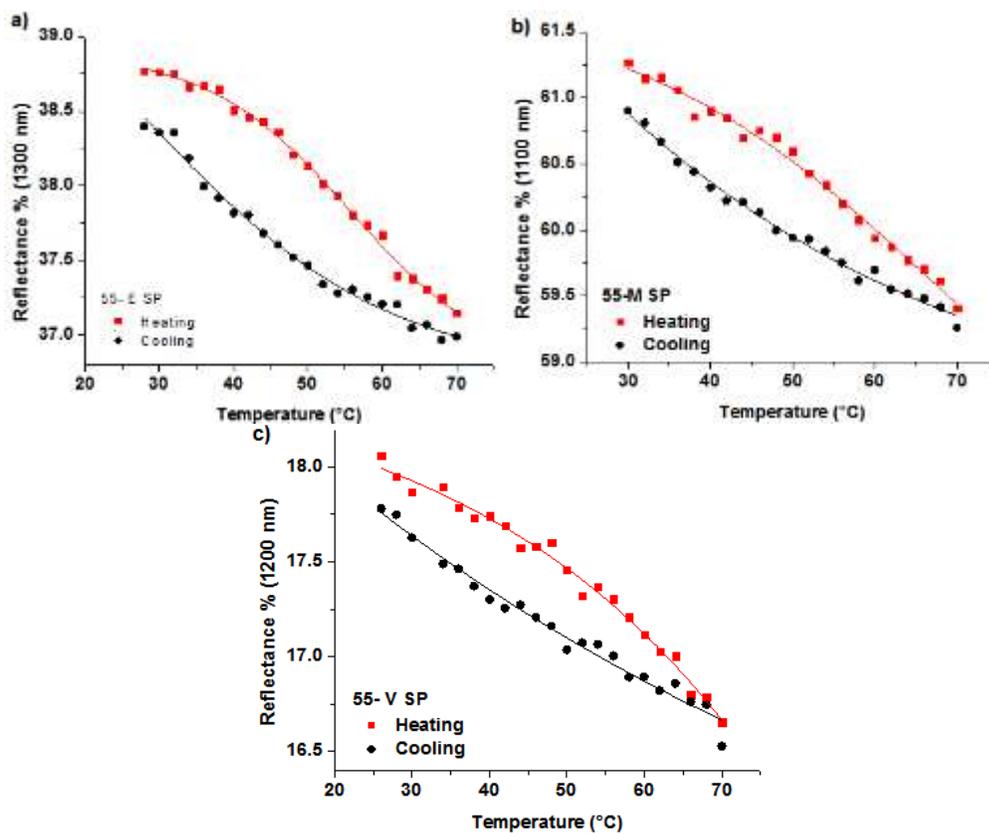


Figura 54. Comportamiento de Histéresis en Silicio poroso de muestras con solución 15:55 a) 55-E b) 55-M c) 55-V.

En la siguiente tabla se expone el resultado de las temperaturas finales. Se observó que con todas las muestras realizadas en esta etapa de resultados se logró disminuir la temperatura de transición del VO₂ considerando las diferentes morfologías porosas y tipos de dopantes. La muestra 85-M presentó la mayor reducción de temperatura, 20.7 ° sobre la T_c ya conocida de a 68 ° C.

Tabla 6. Temperaturas de cambio de fase del VO₂. Sección de resultados I.

Nombre de Muestra	Solución Electrolytica	Deposito	T _c	T _c
			SC (°C)	SP (°C)
85-V	15:85	VO ₂	67	62
85-E		VO ₂ + 4% Eu	62.5	60
85-M		VO ₂ + 4% Mo	49.3	47.3
55-V	15:55	VO ₂	--	48.2
55-E		VO ₂ + 4% Eu	--	48.18
55-M		VO ₂ + 4% Mo	--	48.14
30-V	15:30	VO ₂	61.7	62.5
30-E		VO ₂ + 4% Eu	56.5	55
30-M		VO ₂ + 4% Mo	--	54

3.1.3 RESISTENCIA ELÉCTRICA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA

De acuerdo a los resultados anteriores se decidió realizar la caracterización eléctrica de las muestras 15:85 que fueron las que presentaron una mayor respuesta óptica. La caracterización eléctrica de la resistencia en función de la temperatura por el método de cuatro puntas, exhibe la fase de transición reversible. El estudio se realizó conforme a un barrido en temperatura alcanzando como punto máximo los 135 °C.

- **Muestra 85-V**

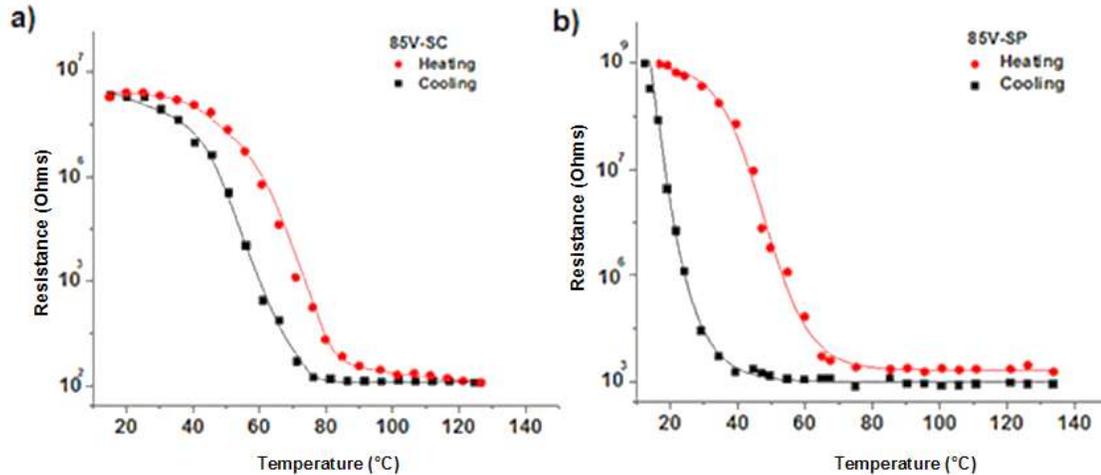


Figura 55. Curva de Histéresis de la respuesta eléctrica de la muestra 85-V. a) SC b)SP.

Puede observarse en la Figura 55 inciso a) la curva de histéresis térmica característica del VO₂, en el intervalo de temperatura estudiado. Se aprecia que la película de VO₂ sobre el silicio cristalino exhibió la mejor propiedad de conmutación de 4 órdenes de magnitud de resistividad eléctrica a medida que la temperatura se incrementa.

En el inciso b) el silicio poroso presenta un orden de magnitud de 6, pero el ancho de la histéresis es mayor, indicando que su fase de transición se realiza en un intervalo mayor de temperatura, sin embargo, es la muestra que

experimentó una mayor variación en la resistencia eléctrica manifestando una disminución de la misma y volviéndose estable a partir de los 65°C.

- **Muestra 85-M**

En la figura 56 se observa que las películas delgadas de VO₂ + 4% Mo depositadas sobre silicio cristalino, exhiben un comportamiento similar y una temperatura de transición próxima a la película depositada en el silicio poroso.

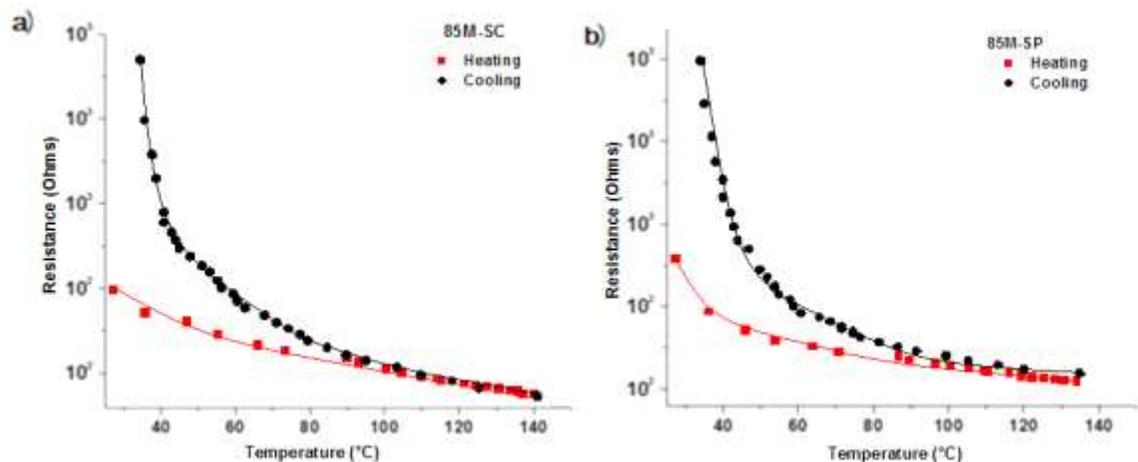


Figura 56. Curva de Histéresis de la respuesta eléctrica de la muestra 85M. a) SC b)SP.

La transición es lenta y se evidencia un intervalo de 10 °C para ambas muestras, manifestándose a través de una caída en la resistencia eléctrica de un orden de magnitud 10² a 10³, esto afectando la forma y el tamaño del lazo de histéresis. Es importante mencionar que el fenómeno del termocromismo está presente, de lo contrario los valores en resistencia continuarían disminuyendo de manera poco controlable respecto al constante cambio térmico, sin embargo, muestra una tendencia a la estabilidad a partir de los 70 °C.

- **Muestra 85-E**

Existe una gran diferencia en el comportamiento de la curva de histéresis para ambas muestras, sin embargo, las dos presentan una caída en la resistencia eléctrica y se mantienen en el mismo orden de magnitud igual a 10^4 . El silicio poroso muestra conductividad a partir de los 47°C en cambio el cristalino a partir de los 65°C manteniéndose ya estables; esto afecta la forma y el tamaño del lazo de histéresis.

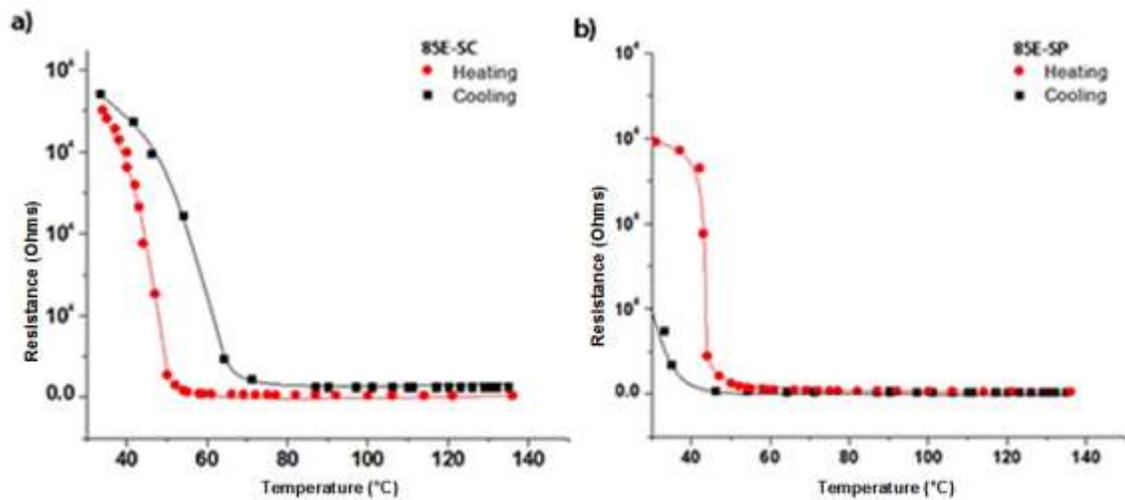


Figura 57. Curva de Histéresis de la respuesta eléctrica de la muestra 85-E. a) SC b)SP.

3.2 SECCIÓN DE RESULTADOS II

3.2.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN

- **Muestra T1 y T4**

Para estas muestras existen cuatro picos sobresalientes, que pertenecen al rango de los asociados con VO_2 . En la figura 58 en el inciso b) se observan los picos de la muestra T4, los cuales reducen su frecuencia en comparación a la muestra T1 (inciso a), esto se atribuye al porcentaje de dopaje entre ambas muestras. Nuevamente existe un pico en 515 y 511 que corresponde al sustrato.

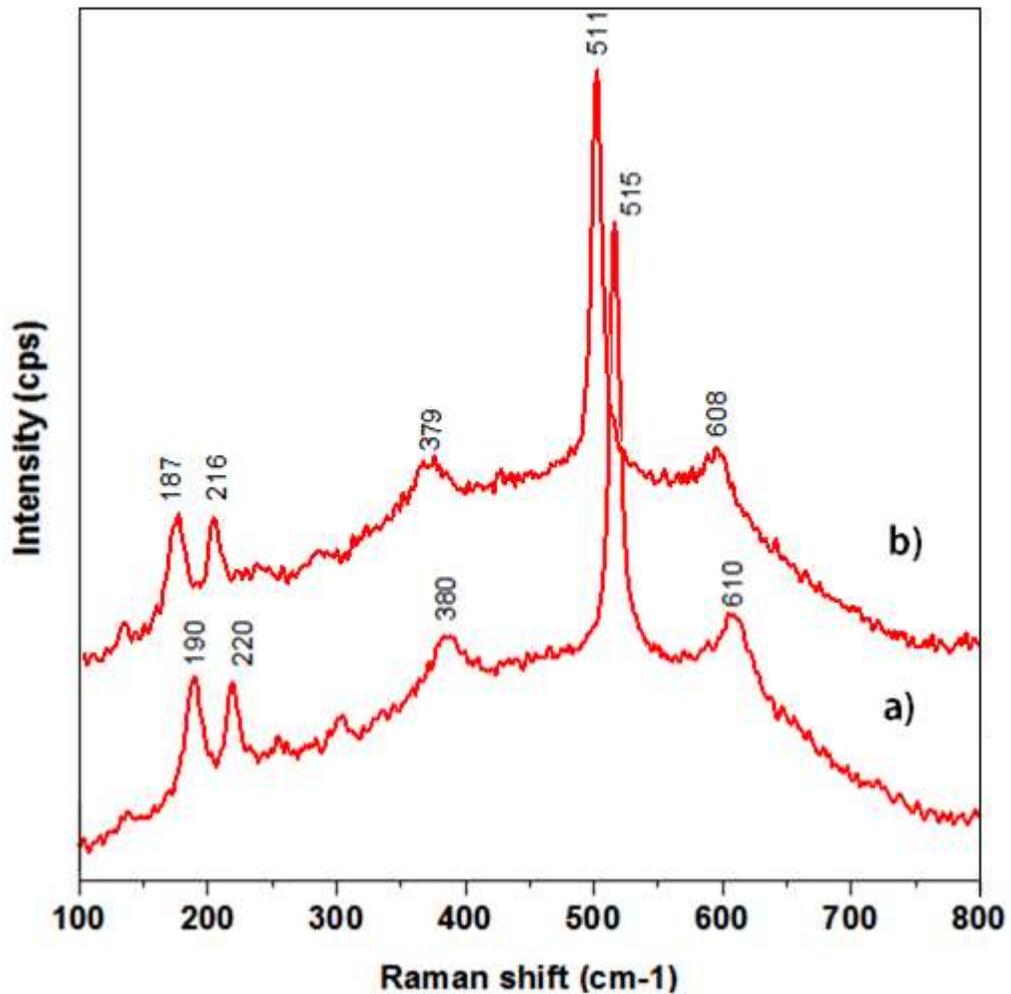


Figura 58. Espectro Raman obtenido. a) Muestra T1 b) Muestra T4.

- **Muestra TVSC**

En esta muestra las nanopartículas de dióxido de titanio fueron depositadas como capa buffer sobre silicio cristalino y posterior a esto es colocada la capa de VO₂.

Se observan en figura 59 los picos localizados en 142, 189, 218, 258, 303, 333, 383, 610 cm⁻¹ y pueden ser distinguidas como bandas propias de la vibración de la red del VO₂. Se puede observar que mantienen un desplazamiento en su frecuencia, esto se atribuye a la interface que se genera entre ambas capas de los depósitos.

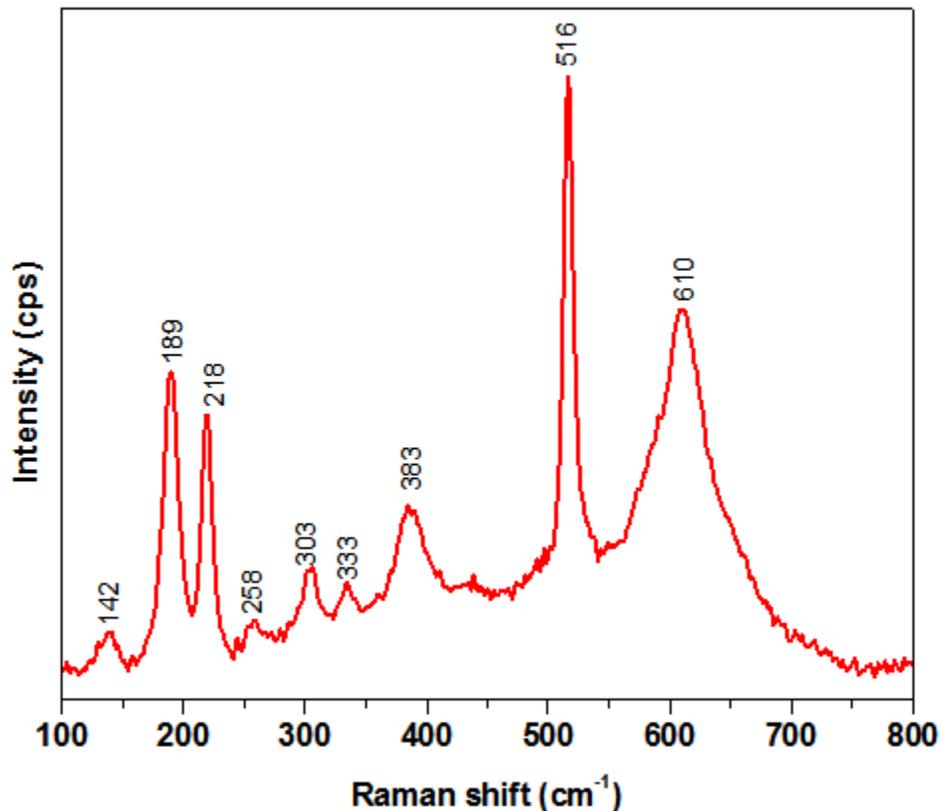


Figura 59. Espectro Raman obtenido de muestra TVSC.

- **Muestra TVm**

En esta muestra el dióxido de titanio es usado nuevamente como capa buffer; se observan los 5 picos en la misma frecuencia correspondientes a la muestra $\text{VO}_2 + 4\% \text{Mo}$ (figura 31), esto indica que no existió una degradación de la solución de VO_2 dopada. Los picos en $138, 258, 334 \text{ cm}^{-1}$ se han visto anteriormente en las muestras y son asociados al VO_2 con un respectivo desplazamiento en su frecuencia. El pico a 515 cm^{-1} también se presenta pero es relacionado a la porosidad del sustrato.

El no encontrar otro tipo de picos Raman en esta muestra indica que el TiO_2 fue correctamente infiltrado en los poros y el espectro raman nos arroja los resultados de la segunda capa, es decir, de $\text{VO}_2 + 4\% \text{Mo}$.

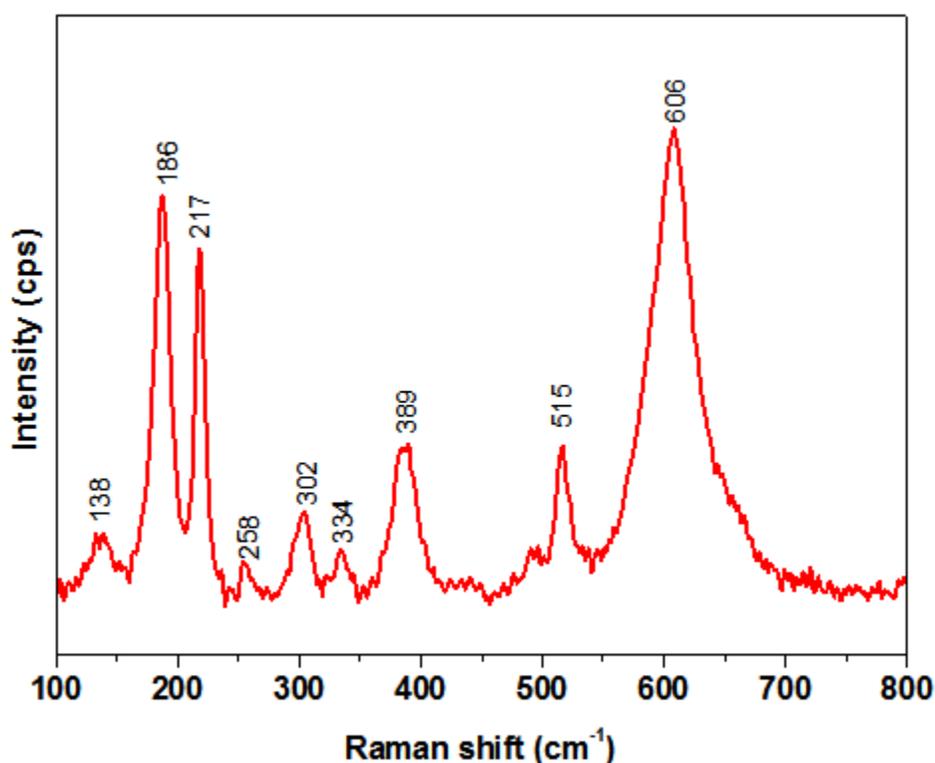


Figura 60. Espectro Raman obtenido de muestra TVm.

3.2.2 REFLECTANCIA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y MORFOLOGÍA

- **Muestra T1**

En esta muestra el VO₂ está dopado al 1% con nanopartículas de TiO₂. El comportamiento de reflectancia en función de temperatura es totalmente diferente. En la figura 61 se observa que en el SC hay un aumento reflectivo de 49 % a una longitud de onda $\lambda=1700$ nm, en cambio en el silicio poroso (figura 62) es visible el aumento de reflectancia con $\lambda=1000$ nm y a partir de $\lambda=1200$ nm disminuye y se mantiene de forma gradual.

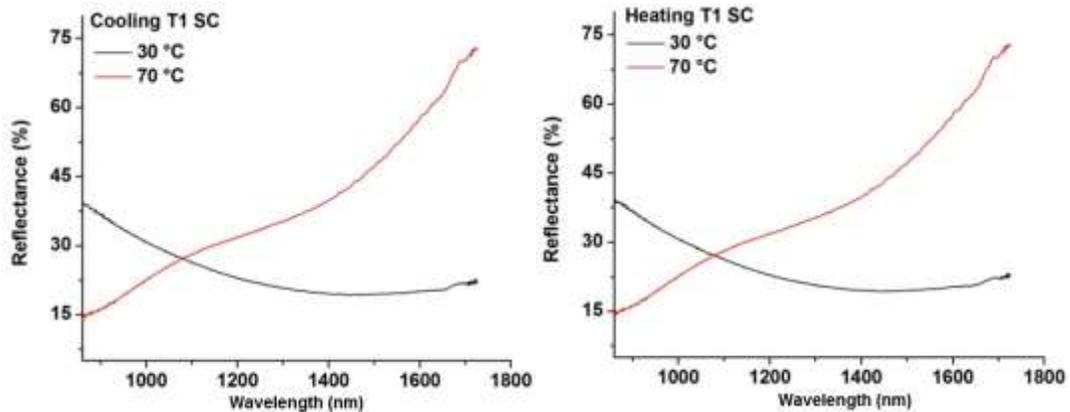


Figura 61. Heating y Cooling de muestra T1 en SC.

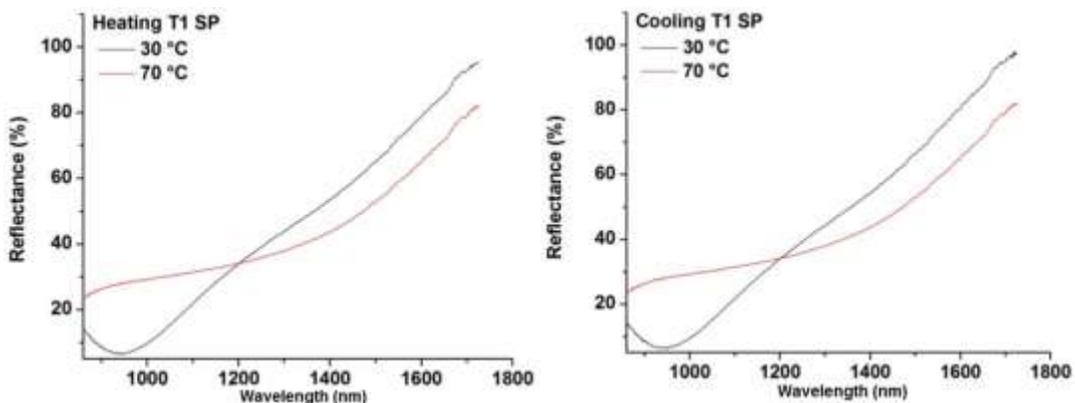


Figura 62. Heating y Cooling de muestra T1 en SP.

En la figura 63 se puede observar el comportamiento de la histéresis para el silicio cristalino en el inciso a) y el silicio poroso en c), donde la adición de las nanopartículas de TiO_2 disminuye la T_c a 63.2°C y 60.2°C respectivamente.

La morfología final del depósito se muestra similar entre el SC y el SP, sin embargo, el tamaño en el SP es $0.063\ \mu\text{m}$ y en SC de $0.081\ \mu\text{m}$ respectivamente existiendo una variación $0.020\ \mu\text{m}$.

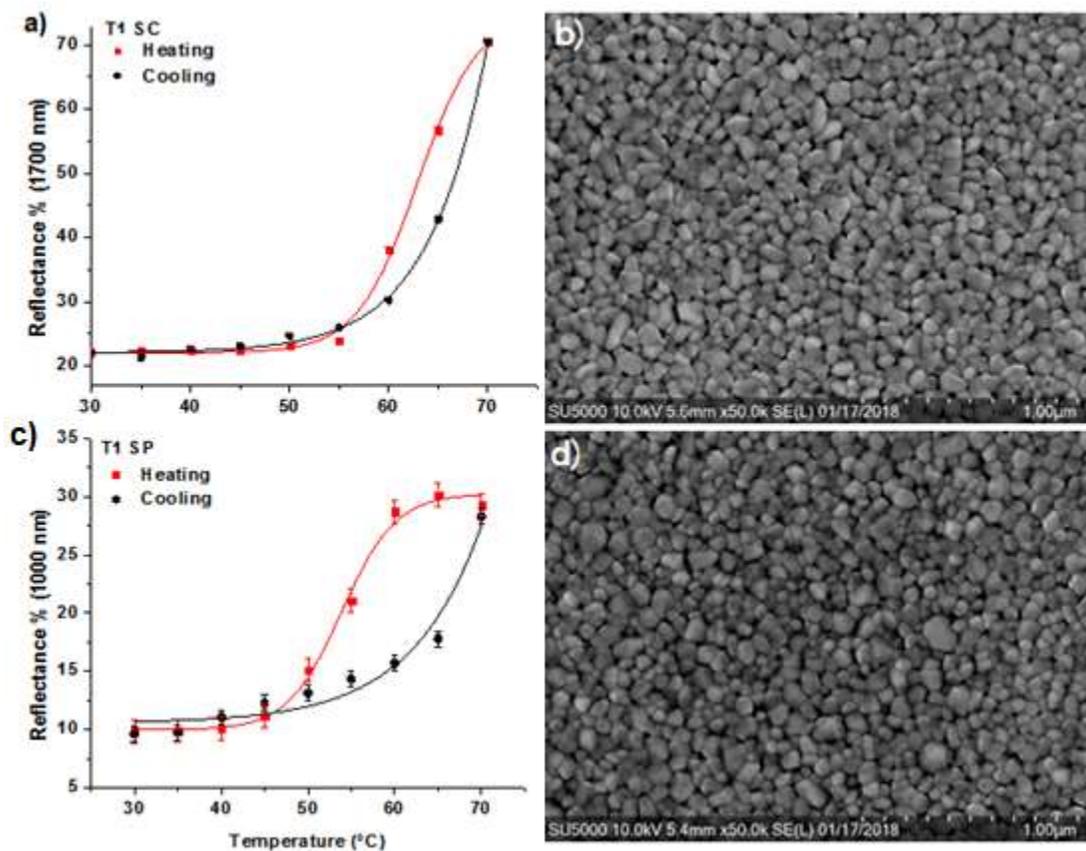


Figura 63. Comportamiento de la reflectancia en función de temperatura y morfología de la muestra T1. a) Histéresis en SC, b) Morfología en SC, c) Histéresis en SP, d) Morfología en SP.

- **Muestra T4**

Dióxido de vanadio dopado al 4% de nanopartículas de TiO_2 . Esta muestra mantiene un comportamiento similar en la respuesta óptica de la muestra T1. La adición de un mayor porcentaje de TiO_2 aumenta la respuesta reflectiva al incrementar la temperatura, en la figura 64 se observa que en el SC con $\lambda=1700$ nm el porcentaje de reflexión es de 75, 26% más en comparación a la muestra T1. En cambio en el silicio poroso (figura 65) es visible el aumento de reflectancia con $\lambda=1000$ nm y a partir de $\lambda=1200$ nm disminuye el doble que la muestra T1.

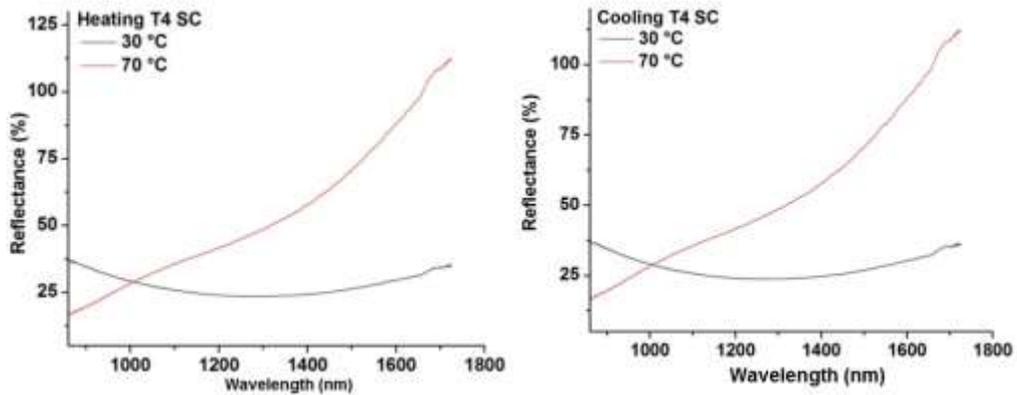


Figura 64. Heating y Cooling de muestra T4 en SC

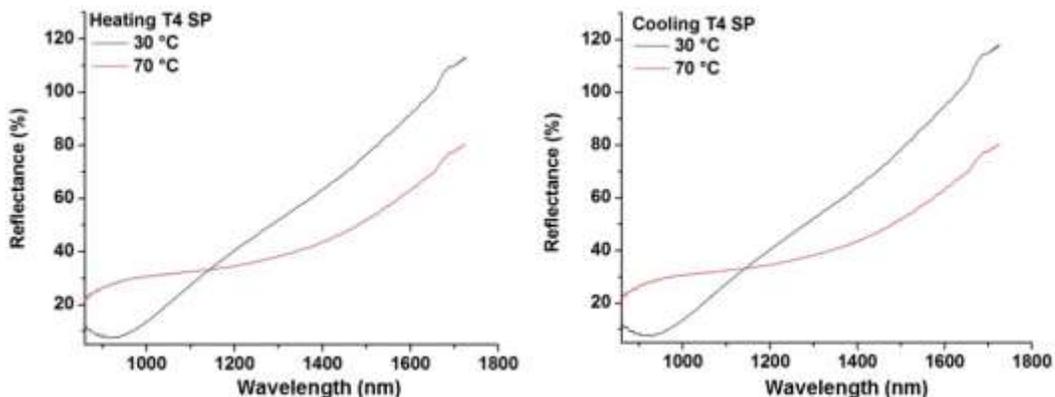


Figura 65. Heating y Cooling de muestra T4 en SP.

El resultado morfológico como se observa en los incisos b) y d) de la figura 66, muestran que la adición de una mayor cantidad de dopaje al VO₂ disminuye el tamaño de grano, lo densa y lo compacta. El tamaño aproximado de grano es 0.67 en el silicio cristalino y en el poroso de 0.054 μm.

La temperatura en la que se muestra la transición del VO₂ para SC es de 55.2 °C y para SP es 51 °C.

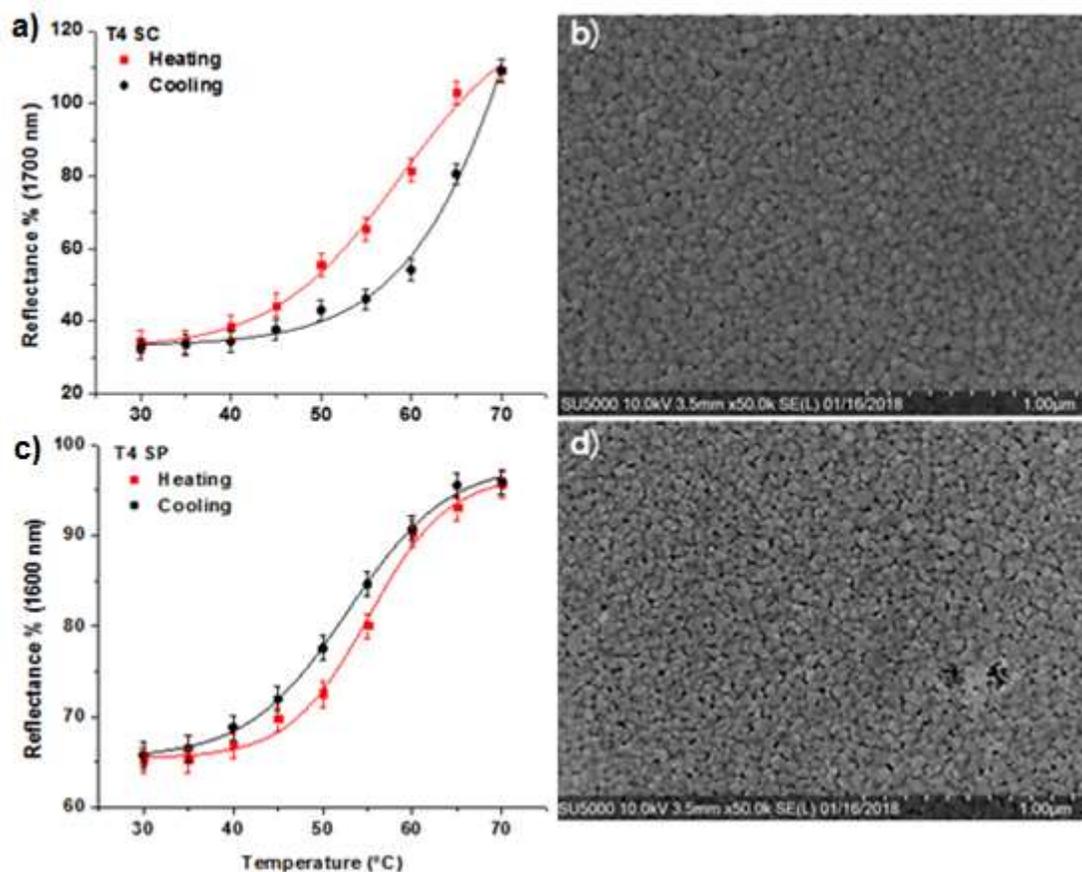


Figura 66. Comportamiento de reflectancia en función de temperatura y morfología de la muestra T4. a) Histéresis en SC, b) Morfología en SC, c) Histéresis en SP, d) Morfología en SP.

- **Muestra TVm**

En esta muestra las nanopartículas de dióxido de titanio se depositaron como capa búfer, sobre ésta, se depositó el VO₂ dopado con 4% molibdeno. En la figura 67 se percibe un aumento de la reflectancia con el incremento de temperatura en el silicio cristalino, el ancho mayor en la reflectancia corresponde a 76 % en $\lambda=1700$ nm.

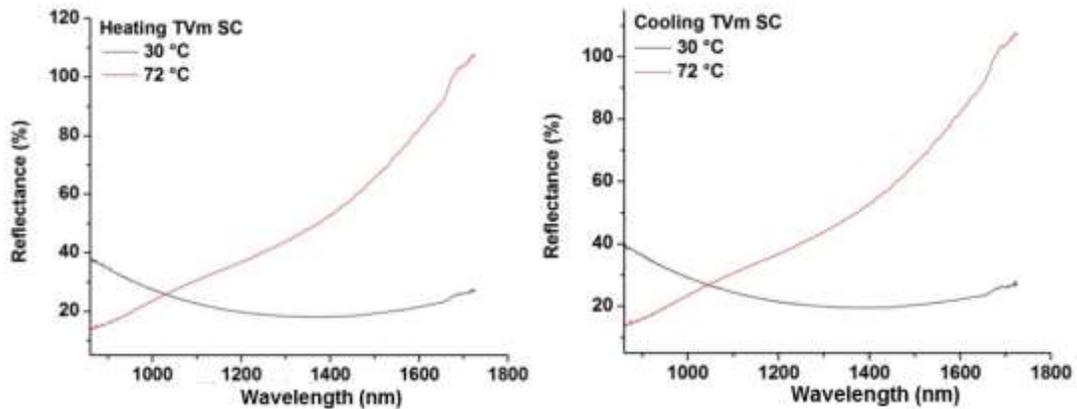


Figura 67. Heating y Cooling de muestra TVm en SC.

Para el SP se observó un incremento en la reflectancia en $\lambda = 950$ nm a 1450 nm, en este rango, el máximo en la reflectancia es de 23 % con $\lambda=1050$ nm.

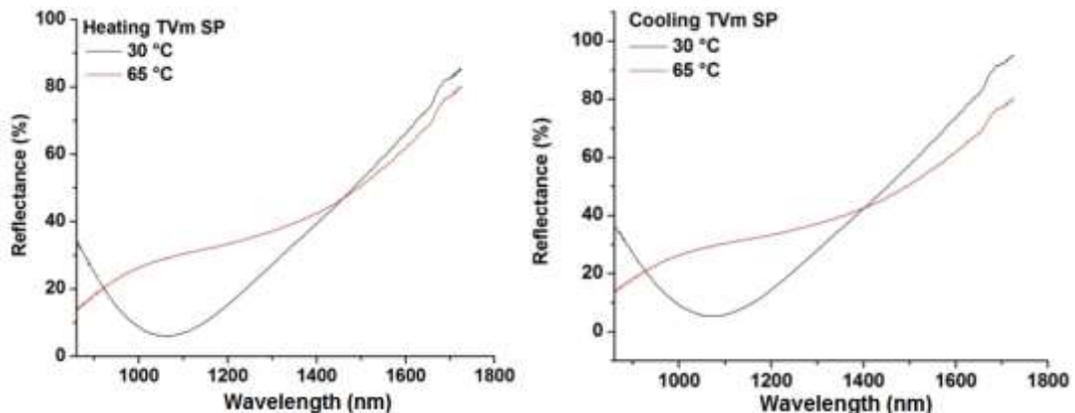


Figura 68. Heating y Cooling de muestra TVm en SP.

En el inciso a) de la figura 69, la histéresis en el SC arroja un cambio de transición del VO₂ a una T_c= 52 °C; mientras que en el inciso c) la T_c para el SP es de 51 °C y la forma de la histéresis es de gran abertura, esto se atribuye a la distancia entre granos que se puede observar en el inciso d).

El resultado morfológico de esta muestra solo presenta la superficie de la segunda capa, es decir, el depósito de VO₂+4%Mo, siendo necesario hacer un análisis transversal, para verificar el modo de unión entre ambas capas.

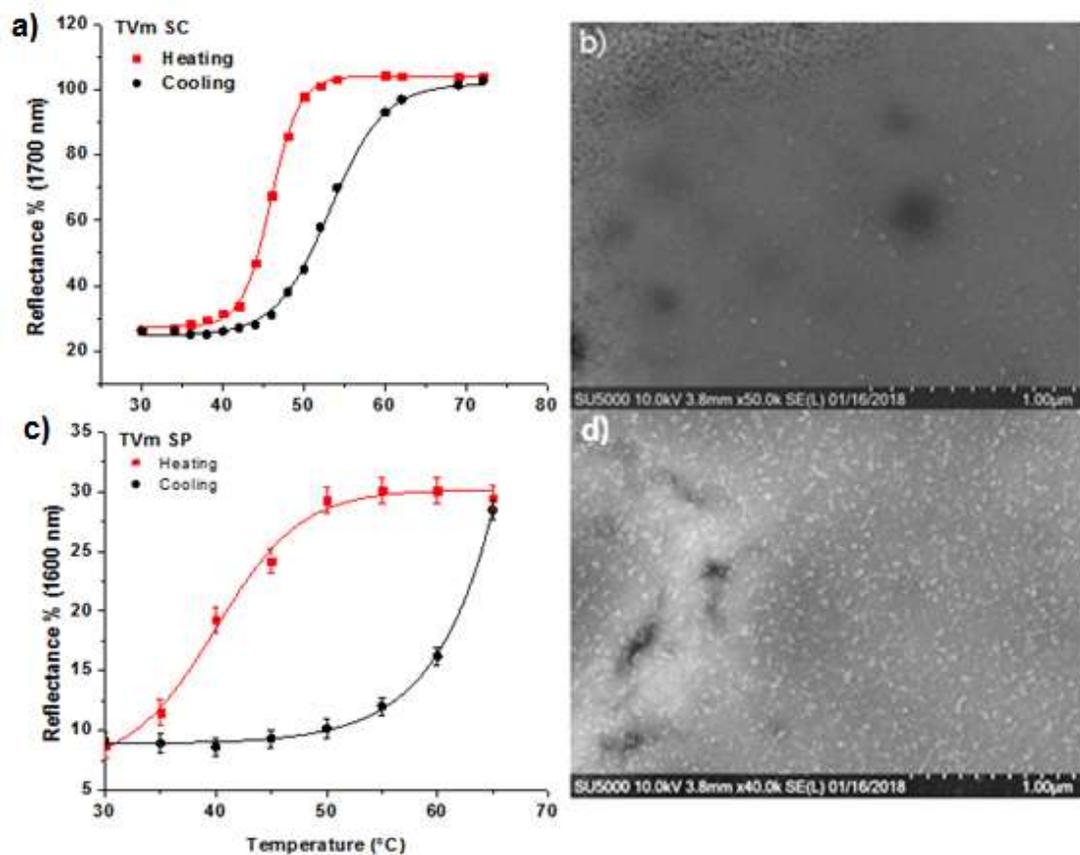


Figura 69. Comportamiento de reflectancia en función de temperatura y morfología de la muestra TVm. a) Histéresis en SC, b) Morfología en SC, c) Histéresis en SP, d) Morfología en SP.

- **Muestra TVSC**

El depósito de capas fue únicamente sobre silicio cristalino, el incremento de temperatura aumenta el porcentaje de reflectancia 8% hasta $\lambda = 1350$ nm.

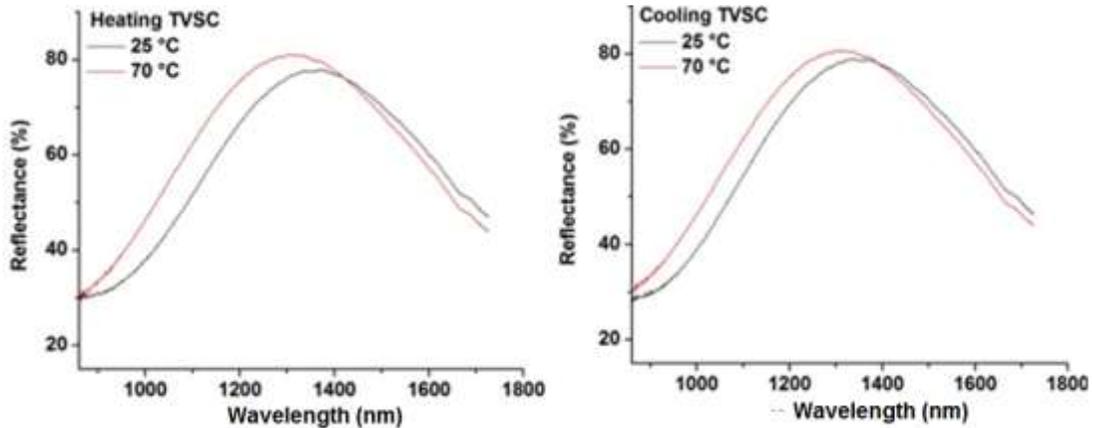


Figura 70. Heating y Cooling de muestra TVSC.

La histéresis se graficó con $\lambda=1200$ nm (figura 71) en la cual se aprecia la mitad del comportamiento de la curva de histéresis. Para esta muestra es preciso iniciar las mediciones más allá de -0°C , a fin de analizar completamente el comportamiento; sin embargo, realizando los cálculos entre el calentamiento y enfriamiento, la T_c de esta muestra es de 43°C .

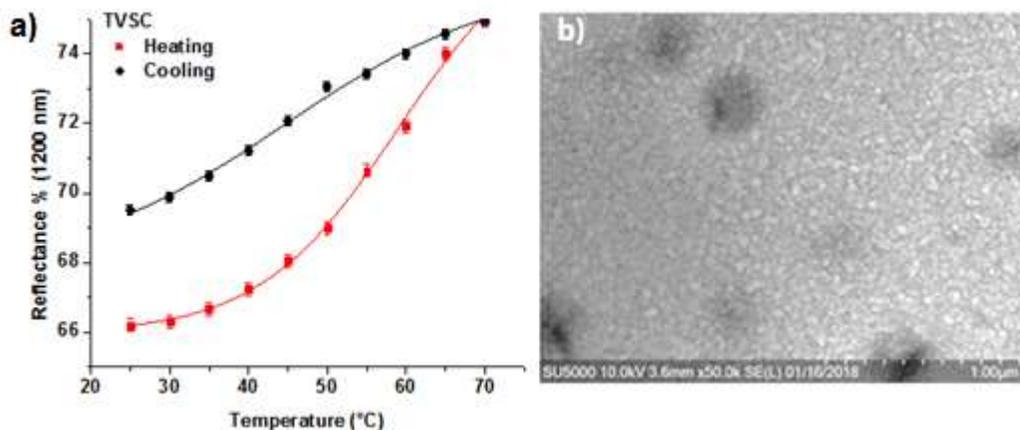


Figura 71. Comportamiento de reflexión en función de temperatura y morfológico de la muestra TVSC a) Histéresis de muestra TVSC b) Morfología de muestra TVSC.

En cuanto a la caracterización morfológica (inciso b figura 71) el grano es denso y compacto; presentando un tamaño aproximado de 0.042 μm y se pueden observar ciertas vacancias circulares similares a las mostradas por los depósitos de VO_2 .

El objetivo de disminuir la temperatura crítica igual a 68 $^{\circ}\text{C}$ del VO_2 , también se logra en esta segunda fase de resultados como se observa en la siguiente tabla. La disminución en las temperaturas de transición que se obtuvieron con las muestras de VO_2 dopado con TiO_2 así como también las muestras con el TiO_2 como capa buffer es mayor a 10 $^{\circ}\text{C}$.

La muestra TVSC, es la que revela la menor temperatura en la que ocurre la transición, sin embargo, es necesario realizar un estudio más completo en otros intervalos de temperatura.

Tabla 7. Temperaturas de cambio de fase del VO_2 . Sección de resultados II.

Nombre de muestra	Deposito 1	Deposito 2	Tc SC ($^{\circ}\text{C}$)	Tc SP ($^{\circ}\text{C}$)
T1	$\text{VO}_2 + 1\% \text{TiO}_2$		63.2	60.2
T4	$\text{VO}_2 + 4\% \text{TiO}_2$		55.2	51
TVM	TiO_2	VO_2 + 4%Mo	52	51
TVSC	TiO_2	VO_2	43	----

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

- La posibilidad que brinda la fabricación de SP con distintas configuraciones, es fundamental para el desarrollo de mejoras en las propiedades térmicas del VO₂
- La sencilla y económica fabricación del SP es atractiva desde el punto de vista de acoplar las funciones eléctricas y ópticas, para obtener un posible dispositivo optoelectrónico integrado de dimensiones nanométricas.
- Se demostró que la fase de transición del VO₂ y en consecuencia la temperatura crítica, puede ser controlada variando el dopaje y la morfología del sustrato donde es depositado.
- El dopaje mejora la superficie morfológica y reduce el tamaño de grano.
- Las propiedades estructurales, ópticas, eléctricas y los parámetros de transición de las películas de VO₂ son afectadas por la presencia de estrés, espesor de película, distribución, promedio y frontera de grano; las cuales son dependientes de las condiciones de deposición y dopaje del VO₂, determinando el rango de la transición metal-semiconductor, el ancho y forma del ciclo de histéresis.
- El ancho del lazo de histéresis, correspondiente a la diferencia entre las temperaturas de transición para las curvas de calentamiento y enfriamiento, dependen del intervalo de longitud de onda que se

estudia y es resultado de la suma de todos los ciclos de histéresis de cada cristal.

- Con el incremento de la temperatura, el estrés residual en el material también se eleva, provocando variaciones en los parámetros estructurales y de transición óptica y eléctrica del material. Sin embargo la morfología porosa proporciona el espacio libre para la expansión de volumen en la fase de transición, suprime la acumulación de estrés, disminuye la temperatura y mejora la fiabilidad del VO₂. Se recomienda continuar en la búsqueda de la mejor porosidad que favorezca las propiedades termocrómicas del VO₂.
- La espectroscopía Raman corroboró la formación de dióxido de vanadio y demostró que con la adición e incremento de dopaje, el VO₂ experimenta un corrimiento hacia valores menores en relación a los picos patrón, provocando variaciones en los parámetros de VO₂. Se infiere un estrés inhomogéneo a nivel microestructural, que afecta igualmente la distancia interplanar y el volumen de la celda unitaria del compuesto.
- A pesar de no contar con un ambiente controlado en humedad y temperatura; se logró la obtención de excelentes propiedades ópticas y eléctricas con las muestras realizadas, así mismo se apreció claramente el fenómeno del termocromismo. De esta forma fue posible cumplir con los objetivos planteados al inicio del proyecto. Sin embargo cabe aclarar que en el caso de las muestras 15:55, los resultados fueron adversos al no ser posible observar ni estudiar sus propiedades ópticas y eléctricas, recomendándose realizarlas nuevamente para descartar un error en el proceso de deposición o tratamiento térmico y confirmar su comportamiento.

- Igualmente, es esencial resaltar que, las películas requieren un alto cuidado, debido a la reactividad del compuesto con la humedad y la degradación en el tiempo, es necesario encontrar una nueva tecnología de protección o de pasivación para ofrecer al desarrollo de películas con mayor integridad y buena calidad.
- Por último, se sugiere continuar en el estudio de la optimización de sus propiedades y parámetros de transición del VO₂, con la finalidad de obtener un material que manifieste agudeza y rapidez durante la transición, un ancho de histéresis estrecho y sobretodo una temperatura crítica de transición lo más cercana a la temperatura ambiente; con ello consagraría al material en aplicaciones ópticas inmediatas como en ventanas inteligentes.

REFERENCIAS

- [1] J. A. Thornton, A.S.Panfold. Thin Films Processes. Editorial: Academic Press, New York, 1978.
- [2] D. A. Neamen. Semiconductor physics and devices. Editorial: Mc Graw Hill, 2011.
- [3] S.Rosnagel. Handbook of thin film deposition processes and technologies. Editorial: Noyes publications, 2002.
- [4] M. Strongin, D. L. Miller, et al. Thin Films. Encyclopedia of Physics, 2nd Edition, VCH Publishers, 1990.
- [5] N. Wang, et al. Thin Solid Films, 534 (2013), 594-598.
- [6] M. Kamalifarvestani et al. Renewable and Sustainable Energy Reviews 26 (2013) 353–364.
- [7] F. J. Morin. Physical Review Letters 3 (1959) 34–36.
- [8] S.B. Choi et al. Applied Physics Letters 98, (2011).
- [9] M.J. Root. Journal of the Electrochemical Society 158 (2011) 1347–1353.
- [10] Y.K. Ho, et al. Thin Solid Films 544 (2013) 461–465.
- [11] G. Jorgenson, J. Lee. Solar Energy Materials 14 (1986) 205–214.
- [12] K.D. Ufert. Physica Status Solid 42 (1977) 187–190.
- [13] A.Uhlir. Bell System Technical Journal 35 (1956) 333-347.
- [14] L. T.Canham, et al. Nature 368 (1994) 133-135.
- [15] L. T.Canham, et. Al. Applied Surface Science 102 (1996) 436-441.
- [16] J. Linnros, N. Lalic. Appl. Phys Lett., 66 (1995) 30-48.
- [17] T. P. Pearsall, et al. Appl. Phys. Lett. 61(1992) 28-96.
- [18] M. I. J. Beale, et al. Journal of Crystal Growth 73 (1985) 22-636.
- [19] M .J Eddowes. Journal of Electroanalytical Chemistry (1990) 280-297.
- [20] V. Lehmann, H. Foll, J. Electrochem. Soc. (1990) 137, 653.
- [21] R. E. Hummel, S. S. Chang. Appl. Phys. Lett. 62, (1993) 14-29.
- [22] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 10-46.
- [23] D.R. Turner, J. Electrochem. Soc. 105 (1958) 402.

- [24] G. Bomchil, R. Herino, K. Barla, J.C. Pfister. *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 1611.
- [25] J. Rouquerol et al. *Pure & Appl. Chem.* 66 -8, (1994) 1739-1758.
- [26] L.T. Canham. *Properties of porous silicon. EMIS datareviews series 18*, Published by INSPEC, IEEE London, UK, 1997.
- [27] V. Lehmann, U. Gösele. *J. Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) 856–58.
- [28] V.V. Doan, M.J. Sailor. *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 6-19.
- [29] G. Lérondel, et al. *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 617.
- [30] Z.C. Feng, R. Tsu. *World Scientific Singapore* 18 (1994) 19 -22.
- [31] A. Halimaoui, *Appl. Phys.* 63 (1993) 1264.
- [32] J.C. Vial, J. Derrier. *Porous Silicon Science and Tecnology*. Published by Springer- Verlag, Berling Heidelberg, New York 1995.
- [33] R.L. Meek. *Surface Science.* 25 (1971) 526.
- [34] S. Setzu, G. Lerondel, R. Romenstain. *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 3129.
- [35] D. J. Blackwood, and Y. Zhang. *Electrochimica Acta.* 48 (2002) 623.
- [36] J.H. Day. *Chemical Reviews.* 63 (1963) 65-80.
- [37] C.Granqvist. *Materials Handbook of Inorganic Electrochromic*. ELSEVIER SCIENCE, Amsterdam, 1995.
- [38] Jiang W, et al. *ELSEVIER Sci.* 8 (1998) 225- 229.
- [39] C. Gnffiths, H.K. Eastwood. *J. Appl Physics* 45 (1974).
- [40] A. Seeboth, D. Löttsch. *Thermochromic and Thermotropic Materials*. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2013.
- [41] Ch. Leroux, G. Niboul, G.V. Tendeloo. *Physical Review* 57 (1998) 5111-5121.
- [42] Eyert. *Annalen der Physik* 11 (2002) 1- 61.
- [43] R. Binions, et al. *Chemical Vapor Deposition* 14 (2004) 33-39.
- [44] C.S. Blackman, et al. *Thin Solid Films* 517 (2009) 4565–4570.
- [45] N.R. Mlyuka, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist. *Appl. Phys* 95 (2009) 171-909.

- [46] J Hren. Introduction to Analytical Electron Microscopy. Springer Science & Business Media, 2013. Originally Published Plenum Press; Nueva York; 1979.
- [47] Max Otten. Transmission Electron Microscopes in Materials Research. Philips Electronics, Eindhoven, 1996.
- [48] J.Goldstein, et. Al. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A Text for Biologists. 4th Edition Springer 2017.
- [49] A.J.Garratt-Reed, D.C.Bell. Energy-Dispersive X-Ray Analysis in the Electron Microscope. BIOS Scientific Publishers, Ltd., Oxford, U.K. 2003
- [50] E. Lawrence. Electron and Ion Microscopy and Microanalysis: Principles and Applications. MARCEL DEKKER, INC., 1991.
- [51] B. Fultz, J. Howe. Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials. Published by Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.
- [52] L. Reimer, H. Kohl. Springer Sci. Business Media, 2008.
- [53] S. J. B. Reed. Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology. Cambridge University Press, 2005.
- [54] B. Williams, C. Barry Carter. Transmission Electron Microscopy – Book IV: Spectrometry. Plenum Press, 1996.
- [55] G. Zschornack. Handbook of X-Ray Data. Published by Springer- Verlag, Berling Heidelberg, 2007.
- [56] E. Páez. Espectrometría de reflectancia (SWIR), aplicada para mapeo de alteración. Proyecto La India. Distrito minero Mulatos 2008.
- [57] Radiación infrarroja en el espectro de ondas. Publicado en Academia Testo. Consulta: 27/02/18 <http://www.academiatesto.com.ar/cms/radiacion-infrarroja-en-el-espectro-de-ondas-2>
- [58] W. Herschel. Philosophical Transactions of the Royal Society 90 (1800) 255.
- [59] E. W. Ciurczack. Basic principles of Near-Infrared Spectroscopy. Handbook of Near Infrared Spectroscopy Analysis, 3^a ed. Taylor and Francis Group, 2008.

- [60] D.A.Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman. Principios de análisis instrumental. 5ª ed., McGraw-Hill, 2001.
- [61] Coupry, et al. Journal of Raman Spectroscopy 25 (1994) 89-94.
- [62] M.Videa. Fundamentos de espectroscopía vibracional Raman. ITESM Monterrey, Jun 2012.
- [63] V. Gutierrez, J. O. Márquez. Opt. Pura Apl. 46-1 (2013) 83-95
- [64] F. Wenner. Bur. Stand. U.S. Bull 12 (1915) 469–478.
- [65] J.C. Li, Y Wang, D.C. Ba. Physics Procedia 32 (2012) 347 – 355.
- [66] R.Kinder, et al. Journal of Electrical engineering 64-2 (2013) 106-111.
- [67] D. K.Schroder. Semiconductor Materials and Device Characterization. Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2006, 1-59.
- [68] M. J. Sailor. Porous Silicon in Practice. Preparation, Characterization and Applications. Published by Wiley-VCH 2011.
- [69] M. Servidori, et al. Solid State Commun 118 (2001) 85.
- [70] D. Bellet, L. Canham. Advance Materials. 10 (1998) 487.
- [71] L. Zhao et al. Materials Science Forum 787 (2014) 23–30.
- [72] Zhao, L. et al. Thin Solid Films 543 (2013) 157–161.
- [73] F. Aguilar, C. Alberto. Ciencias en Micro y Nanosistemas 20 (2015).
- [74] L. Zhao et al. Materials Science Forum 787 (2014) 23-30.
- [75] M. L. Villalobos, M. A. Vallejo. Memorias Congresos Nacional de Ingeniería Biomédica (2017) 272-275.
- [76] J. Du et al. Solar Energy Materials & Solar Cells 95 (2011) 469–475.
- [77] Scriven. Physics and applications of dip coating and spin coating. MRS proceedings 121 (1988) 717.
- [78] E. E. Antunez, et al. J. Appl. Phys 118 (2015).
- [79] T. Collins. BioTechniques 43 (2007) 25-30.
- [80] T.K Hyun, et al. J. Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 305-350.
- [81] U. Salazar-Kuri, et al. Journal of Physical and Chemistry of Solids (2016) 12-24.