

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD SALTILLO

**PELÍCULAS DELGADAS DE VO₂-B METAESTABLE Y SU
TRANSFORMACIÓN DE FASE PARA APLICACIONES SOLARES
TÉRMICAS**

T E S I S

Que presenta

DARWIN JOSE VEGA HINCAPIÉ

Para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

EN

**SUSTENTABILIDAD DE LOS RECURSOS
NATURALES Y ENERGÍA**

Directores de la Tesis:

**Dr. Arturo Isaías Martínez Enríquez
Dra. Padmasree Karinjilottu Padmadas**

Ramos Arizpe, Coahuila

Septiembre, 2020

*“Si supiéramos lo que estábamos haciendo,
no se llamaría investigación”*

Albert Einstein

“Solo trabajando duro puede descubrirse algo”

Richard Feynman

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer en primer lugar a México por permitirme realizar mis estudios de maestría, a cada una de las personas que he conocido lejos de casa, quiero expresar mi gratitud por las enseñanzas que me han dado.

A los Dres. Arturo Isaías Martínez Enríquez y Padmasree Karinjilottu Padmadas mis directores de tesis por la confianza, paciencia, apoyo y guía durante la dirección de la tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el gran apoyo económico que me brindó durante mis estudios de maestría.

A los revisores, Dr. Gregorio Vargas y Dra. Ivonne Alonso, por sus observaciones y comentarios.

Por último y no menos importante a Ricardo Hincapié Ocampo y Andrea Alfaro Barajas por el apoyo y el acompañamiento en esta travesía.

En general quisiera agradecer a todas y cada una de las personas que me han apoyado en CINVESTAV en la realización de este trabajo de investigación.

¡¡¡A todos, mis más sinceras gracias!!!

Darwin José Vega Hincapié

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS.....	i
ÍNDICE GENERAL.....	ii
LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABLAS.....	v
LISTA DE ACRÓNIMOS.....	vi
RESUMEN.....	ix
ABSTRACT.....	x
1 INTRODUCCIÓN.....	1
2 ANTECEDENTES TEÓRICOS.....	2
2.1 Radiación electromagnética.....	4
2.2 Radiación térmica.....	5
2.3 Radiación solar.....	6
2.4 Mecanismos fundamentales de conversión fototérmica.....	8
2.4.1 Calentamiento por resonancia plasmónica.....	8
2.4.2 Generación y relajación de huecos/electrones.....	9
2.4.3 Vibración térmica de la red.....	10
2.5 Superficies de absorción solar.....	10
2.5.1 Propiedades físicas del aluminio.....	11
2.6 Técnicas de fabricación de absorbentes solares.....	12
2.6.1 Rocío pirolítico.....	13
2.7 Anodizado del aluminio.....	14
2.8 Óxidos de vanadio.....	17
2.9 Termodinámica y cinética de las transformaciones de fase.....	19
2.9.1 Estabilidad de fase en materiales.....	19
2.9.2 Transformaciones de fase en materiales.....	21
2.9.3 Estabilidad de fase y transformaciones en nanomateriales.....	22
2.10 Teoría de la banda de energía.....	23
3 JUSTIFICACIÓN.....	25
4 HIPÓTESIS.....	26
5 OBJETIVOS.....	26
5.1 Objetivo general.....	26
5.2 Objetivos específicos.....	27
6 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	28

6.1	Metodología y materiales.....	28
6.2	Anodización de aluminio	28
6.2.1	Preparación de sustratos de Al.....	28
6.2.2	Formación de matriz porosa.....	28
6.3	Preparación del sistema Al/Al ₂ O ₃ /VO _x	29
6.4	Técnicas de caracterización	29
7	RESULTADOS	32
7.1	Caracterización de los sustratos Al-6061	32
7.2	Proceso de Anodización	34
7.2.1	Análisis estructural y morfológico de Al/Al ₂ O ₃	36
7.2.2	Propiedades ópticas de Al/Al ₂ O ₃	44
7.3	Películas de óxido de vanadio sobre alúmina porosa.....	45
7.3.1	Caracterización morfológica	46
7.3.2	Caracterización estructural.....	47
7.3.3	Transformaciones de fase de películas de VO ₂ -B	51
7.3.4	Propiedades ópticas de películas de VO ₂ -B	57
8	CONCLUSIONES.....	58
	Recomendaciones para trabajos futuros	59
9	BIBLIOGRAFÍA	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1: Esquema del espectro electromagnético.....	5
Figura 2-2: Espectro solar AM0 y AM1.5 (directa). Fuente: Normas ASTM E-490 y ASTM G173.	8
Figura 7-1: Micrografías MEB del sustrato con a) Acabado comercial y b) Después del proceso de decapado.....	32
Figura 7-2: Espectros EDS de a) Al-6061, b) Al-6061 decapado.	33
Figura 7-3: DRX del sustrato de aluminio Al-6061 anodizado en (H ₃ PO ₄) 2M a 10 V durante 15 min.....	34
Figura 7-4: Curva de variación de corriente durante el proceso de anodización a) 10 V b) 5-30V.	35
Figura 7-5: Espectros XPS del orbital O1s para películas de alúmina porosa preparadas a diferente potencial de anodizado.	37
Figura 7-6: Espectros XPS de: Recubrimiento de alúmina en sustratos de Al en H ₃ PO ₄ durante 15 minutos, con un potencial constante de 10 V.	39
Figura 7-7: Micrografías MEB de los sustratos de Al anodizado en H ₃ PO ₄ durante 15 minutos a diferentes voltajes.	40
Figura 7-8: Diámetro promedio de poro vs. tiempo de anodizado a diferentes voltajes.....	41
Figura 7-9: Diámetro de poro vs. voltaje de anodización en (H ₃ PO ₄) 2M. Línea de tendencia, $D_p=2.4055 \times V$	42
Figura 7-10: Espesor de la capa de óxido (Al ₂ O ₃) en función del tiempo de anodizado a 10V.	43
Figura 7-11: Espesor de la película de óxido (Al ₂ O ₃) en función del potencial de anodizado en (H ₃ PO ₄) 2M y 15 minutos de anodizado.	44
Figura 7-12: Imágenes de los sustratos de Al anodizado en H ₃ PO ₄ durante 15 minutos.	44
Figura 7-13: Espectros de reflectancia de los sustratos de aluminio (Al-6061) y aluminio anodizado por 15 min a diferentes potenciales.....	45
Figura 7-14: Recubrimientos de vanadio en sustratos anodizados a distintos potenciales. .	46
Figura 7-15: Micrografías MEB de sección transversal y superficie de las películas de VOx preparadas con 40, 60 y 80 disparos de solución precursora de VOAC, usando sustratos de Al-6061 preparados a 10 V por 15 min.	47

Figura 7-16: DRX y espectro Raman de la película de óxido de vanadio sin tratamiento térmico.....	48
Figura 7-17: Difractograma DRX y Espectros Raman de la película de α -V ₂ O ₅ ortorrómbico después del calentamiento hasta 500 °C.....	50
Figura 7-18: Imágenes tomadas a distintas temperaturas del sustrato de 10 V, 15 minutos de anodizado y 80 disparos de vanadio.	51
Figura 7-19: Difractogramas DRX de una película de VO ₂ -B medidos a diferentes temperaturas.....	53
Figura 7-20: Difractogramas DRX de una película de α -V ₂ O ₅ medidos a diferentes temperaturas.....	54
Figura 7-21: Variación de los parámetros de red en función de la temperatura de VO ₂ -B..	55
Figura 7-22: Variación de los parámetros de red en función de la temperatura de α -V ₂ O ₅ .	56
Figura 7-23: Espectros de reflectancia de los recubrimientos VO ₂ -B, para un rango de 290-2500 nm.	57

LISTA DE TABLAS

Tabla 2-1: Síntesis y aplicaciones de la fase VO ₂ -B.	3
Tabla 2-2: Propiedades físicas del aluminio.....	12
Tabla 7-1: El efecto del potencial de anodizado sobre la energía de enlace XPS y composición elemental de superficie y red de Al ₂ O ₃	38
Tabla 7-2: Datos Raman para VO ₂ -B monoclinico y α -V ₂ O ₅ ortorrómbico.	49
Tabla 7-3: Valores de absortancias de películas de VO ₂ -B.....	58

LISTA DE ACRÓNIMOS

LSPR	<i>Localized surface plasmon resonance</i>	<i>Resonancia de plasmón superficial localizado</i>
TMO	<i>Transition metal oxides</i>	<i>Óxido de metales de transición</i>
IMT	<i>Insulator-Metal Transition</i>	<i>Transición meta--aislante</i>
AM1.5	<i>Air mass 1.5</i>	<i>Masa de aire 1.5</i>
NIR	<i>Near Infrared</i>	<i>Infrarrojo cercano</i>
VOAC	<i>vanadyl acetylacetonate</i>	<i>Acetilacetonato de vanadilo</i>
FIB	<i>Focused ion beam</i>	<i>Haz de iones enfocado</i>
PLD	<i>Pulsed laser deposition</i>	<i>Deposición de láser pulsado</i>
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i>	<i>Deposición química de vapor</i>
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i>	<i>Microscopio electrónico de barrido</i>
XRD	<i>X-ray diffraction</i>	<i>Difracción de rayos X</i>
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>	<i>Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X</i>

GLOSARIO DE TÉRMINOS

Termocrómico	Capacidad de un material de cambiar de color debido a los cambios de temperatura.
Refinamiento Rietveld	Técnica de refinamiento que tiene la capacidad de determinar con mayor precisión parámetros estructurales de la muestra.
Metaestable	Dicho de un sistema que se encuentra en equilibrio aparente, pero que puede cambiar a un estado más estable.
Decapado	Tratamiento superficial de metales que se utiliza para eliminar impurezas.
Cenit	Situación del Sol en el punto más alto de su elevación sobre el horizonte.
Banda prohibida	Diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción, en materiales aislantes y semiconductores.
Energía libre de Gibbs	Potencial termodinámico que se puede usar para calcular el máximo de trabajo reversible que puede realizarse mediante un sistema termodinámico a una temperatura y presión constantes.
Energía de Fermi	Energía del nivel más alto ocupado por un sistema cuántico a temperatura nula.
Hibridación	Combinación de orbitales atómicos de distinta energía para formar orbitales más estables.
Materiales plasmónicos	Material para lograr propiedades ópticas que no se ven en la naturaleza, los cuales son producidos a partir de la interacción de la luz con materiales metal-dieléctricos.
Resonancia plasmónica localizada	Resultado del confinamiento de un plasmón de superficie en una nanopartícula del tamaño comparable a o más pequeño que la longitud de onda de luz utilizado para excitar el plasmón.
Dimerización	Reacción química en la que dos monómeros forman una estructura química única, denominada dímero.

Magnetorresistencia

Propiedad que tienen ciertos materiales de variar su resistencia eléctrica cuando son sometidos a un campo magnético

Superconductividad

Capacidad intrínseca que poseen ciertos materiales para conducir corriente eléctrica sin resistencia ni pérdida de energía en determinadas condiciones.

RESUMEN

En este trabajo se presenta el desarrollo de absorbedores solares, compuestos por óxido de vanadio adherido a una estructura de Al_2O_3 sobre sustratos de aluminio. Para la formación de Al_2O_3 , se estudió la variación de corriente durante el proceso de anodización, estructura, morfología, efecto del tiempo y potencial en el espesor de la alúmina, se evaluaron las propiedades ópticas del sistema $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y se depositaron películas de óxido de vanadio $\text{VO}_2\text{-B}$ metaestable sobre sustratos de aluminio anodizado, a través de la técnica de rocío pirolítico. Las películas exhiben transiciones de fase reversibles y continuas, las cuales presentan cambios de color de amarillo a $400\text{ }^\circ\text{C}$ a vinotinto a temperaturas superiores ($500\text{ }^\circ\text{C}$). Sin embargo, la fase metaestable de color negro $\text{VO}_2\text{-B}$ logró mantenerse de temperatura ambiente hasta $400\text{ }^\circ\text{C}$. La propiedad óptica como la absortancia solar (α_s) arrojó valores mayores al 90 %. Los resultados de este trabajo ofrecen una visión sobre la naturaleza del fenómeno de cambio de fase del óxido de vanadio, en el que el aumento de la temperatura es el principal mecanismo responsable de impulsar la transición. Así mismo estos estudios del $\text{VO}_2\text{-B}$ pueden ser empleados para la investigación del comportamiento del estado metálico a aislante, cuyo entendimiento hasta ahora presenta serias controversias.

Palabras clave: Oxido de vanadio, contracción y expansión de red, absortancia solar.

ABSTRACT

This work presents the development of solar absorbers, composed of vanadium oxide adhered to an Al_2O_3 structure on aluminum substrates. For the formation of Al_2O_3 , the current variation during the anodization process, structure, morphology, effect of time and potential on the thickness of the alumina were studied, the optical properties of the Al/ Al_2O_3 system were evaluated and oxide films were deposited of metastable $\text{VO}_2\text{-B}$ vanadium on anodized aluminum substrates, through the pyrolytic spray technique. Films exhibit continuous, reversible phase transitions, which show color changes from yellow at 400°C to red at higher temperatures (500°C). However, it has been possible to preserve the metastable phase of black color at room temperature up to 250°C . The optical property such as the solar absorptance (α_s) showed values greater than 90%. The results of this work offer an insight into the nature of the vanadium oxide phase change phenomenon, in which the increase in temperature is the main mechanism responsible for driving the transition. Likewise, these $\text{VO}_2\text{-B}$ studies can be used to investigate the behavior of the metallic to insulating state, the understanding of which up to now presents serious controversies.

Key Words: Vanadium oxide, lattice contraction and expansion, solar absorber.

1 INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental causada por la quema de combustibles fósiles ha llevado al hombre a buscar distintas fuentes de energía alternativa. La energía solar es la alternativa más factible, porque es abundante, fácil de obtener y limpia [1,2]. Existen dos metodologías principales para aprovechar la energía solar, la conversión fotovoltaica que convierte directamente la radiación solar en electricidad y la conversión fototérmica que convierte la radiación solar en calor. Sin embargo, ningún material por sí solo es capaz de presentar esta o superar valores de absorptancias de ($\alpha_s > 0.93-95$) [3,4]. Por esta razón, existe la necesidad de adaptar las propiedades ópticas y estructurales de los materiales para lograr una alta absorptancia espectral ($\alpha_s > 0.90$).

Los materiales como los óxidos de vanadio exhiben muchas propiedades novedosas como: estabilidad térmica y química [5], son termoeléctricos [6] y termocrómicos [7]. Se han utilizado en la fabricación de dispositivos como baterías de litio de alta capacidad [8–10], sistemas de visualización, filtros de color [11], ventanas inteligentes [12], entre otros dispositivos electrónicos. El dióxido de vanadio (VO_2) ha sido objeto de numerosos estudios, principalmente por sus especiales propiedades físicas y químicas que hacen que las películas de VO_2 sean atractivas para aplicaciones en diversas áreas. El VO_2 es un material con 14 formas polimórficas identificadas hasta ahora [13,14], incluyendo al tetragonal tipo rutilo $\text{VO}_2\text{-R}$, monoclinico $\text{VO}_2\text{-M1}$, $\text{VO}_2\text{-M2}$, $\text{VO}_2\text{-M3}$, $\text{VO}_2\text{-O}$, $\text{VO}_2\text{-T}$, y otras fases metaestables, $\text{VO}_2\text{-A}$, $\text{VO}_2\text{-B}$ y $\text{VO}_2\text{-C}$, $\text{VO}_2\text{-D}$, $\text{VO}_2\text{-P}$, $\text{VO}_2\text{-BCC}$ y $\text{VO}_2\text{-N}$. Entre estas fases, solo las $\text{VO}_2\text{-M1}$ y $\text{VO}_2\text{-R}$ experimentan una transición de fase reversible de semiconductor a metal reversible a una temperatura de $T_c \sim 68^\circ\text{C}$ [15–17], mientras que otras fases presentan transiciones de fase a altas temperaturas [13]. Esta diversidad y complejidad estructural hace que la formación y estabilización de cada fase específica sea muy compleja, si bien las estructuras, propiedades y aplicaciones del VO_2 (M1/R) se han investigado ampliamente por su comportamiento de metal/aislante [18–20], otros polimorfos metaestables del VO_2 también pueden tener importancia científica y aplicaciones potenciales en la energía y el medio ambiente [21]. Bajo este contexto, estas propiedades novedosas e interesantes permiten plantear el uso del recubrimiento de óxido de vanadio $\text{VO}_2\text{-B}$ como una

alternativa eficiente, para su utilización en sistemas solares de conversión fototérmica por medio de técnicas sencillas y bajo costo de fabricación.

2 ANTECEDENTES TEÓRICOS

En los últimos años, el VO₂-B ha llamado la atención debido a su alta posibilidad de actuar como cátodos en baterías [4,11] preparados mediante diversas técnicas, las cuales proporcionan diferentes tipos de morfología y una misma composición química. Los avances en investigaciones con óxidos de vanadio han sido reportados por distintos científicos; por ejemplo, Shudong et al. [15] y Junfeng Liu et al. [16] propusieron síntesis de óxido VO₂-B a través de rutas hidrotermales, para aplicaciones de baterías de ion litio. Guicun Li et al. [17] y Jing Li et al. [18] proporcionaron distintos precursores con los cuales a través de rutas hidrotermales se pueden obtener distintas estructuras de VO₂-B, las cuales están relacionadas con aplicaciones similares.

En la Tabla 2-1 se muestra una revisión de algunas de las rutas de síntesis de VO₂-B más comunes junto con las posibles aplicaciones y nuestros resultados.

A pesar de las considerables contribuciones científicas mencionadas anteriormente, la mayoría de las aplicaciones en las que se involucra la fase VO₂-B están relacionadas con las baterías de ion litio y estudios, desatendiendo otras posibles aplicaciones en la generación de energía o conversión de energía fototérmica. Por esta razón en este trabajo se presenta un método simple que consiste en un solo paso para generar VO₂-B sobre sustratos de aluminio anodizado a partir de la ruta de rocío pirolítico, para darle una aplicación como absorbedor solar en aplicaciones de mediana temperatura de (100 a 400 °C).

Tabla 2-1: Síntesis y aplicaciones de la fase VO₂-B.

Síntesis	Precursor	T(°C), t(h)	Estructura y morfología	Aplicación	Ref:
Hidrotermal	V ₂ O ₅ :H ₂ C ₂ O ₄ :2H ₂ O :Bromuro	180 °C, 48 h	Nanocinturones VO ₂ -B	Baterías ion- litio	[17]
Hidrotermal	V ₂ O ₅ :H ₂ C ₂ O ₄ :2H ₂ O :Bromuro	180 °C, 36 h	Nanoflores VO ₂ -B and	Baterías ion- litio	[17]
Hidrotermal	V ₂ O ₅ :H ₂ C ₂ O ₄ :2H ₂ O :Bromuro	180 °C, 48 h	Nanohojuelas VO ₂ -B	Baterías ion- litio	[17]
Laser pulsado	Objetivo de vanadio	500 °C	Película delgada VO ₂ -B C2 / m	Modulación continua de tipo analógico	[22]
Hidrotermal	V ₂ O ₅ :ácido cítrico	220 °C, 1 h	Plaquetas VO ₂ -B C2/m	Estudios	[23]
Hidrotermal	V ₂ O ₅ :H ₂ O:H ₂ O ₂ :C ₃ H ₈ O	180 °C, 6 h	Nanohojas VO ₂ -B C2/m	Transferencia de carga	[24]
Hidrotermal	V ₂ O ₅ :oxalato dihidrato	210 °C, 24 h	Nanovarillas VO ₂ -B C2/m	Capacitor	[25]
Hidrotermal	V ₂ O ₅ :H ₂ SO ₄ :H ₂ C ₂ O ₄ 2H ₂ O	220 °C, 8 h	Nanovarillas VO ₂ -B	Baterías ion- litio	[26]
Conversión de energía	VO(acac) ₂ : etanol:glicolato de etileno de vanadilo	-	Nanopartículas VO ₂ -M		[27]
Hidrotermal	V ₂ O ₅ ·nH ₂ O:H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O	180 °C, 48 h	Nanocinturones VO ₂ -B	Estudio	[28]
Hidrotermal	V ₂ O ₅ :ácido oxálico	180 °C, 24 h	Nano Estructura. de oliva VO ₂ -B C2/m	Estudio	[29]
Rocío pirolítico	VO (acac) ₂ /etanol	400 °C, 0.25 h	Nano cubos VO ₂ -B C2/m	Absorbedor solar	Nuestro trabajo

2.1 Radiación electromagnética

Las ecuaciones de Maxwell sugieren que los fenómenos eléctricos y magnéticos están estrechamente ligados, conocidas como la “teoría de electromagnetismo”.

- Un campo magnético variable en el tiempo actúa como una fuente de campo eléctrico, y un campo eléctrico que varía con el tiempo genera un campo magnético.

Estos campos \vec{E} y \vec{B} se sostienen el uno al otro y forman algo similar a una “onda electromagnética”, y corresponde en realidad a la propagación (o transferencia entre partículas) de energía y cantidad de movimiento [30]. En el vacío estas ondas se propagan y viajan a una velocidad constante de 3×10^8 m/s, conocida comúnmente como la velocidad de la luz (c). En cualquier otro medio su velocidad se relaciona con su longitud de onda (λ) y su frecuencia (ν), dada por:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2 - 1)$$

Por otra parte, derivado de la dualidad onda corpúsculo, la radiación electromagnética no solo se le puede considerar como una serie de ondas sino también como un haz o flujo de partículas, denominadas “fotones” y cada fotón tiene una energía (E) directamente proporcional a la frecuencia de su onda asociada, dando lugar a la siguiente ecuación donde $h = 6.6260 \times 10^{-34}$ J·s denominada la “Constante de Planck” [31,32].

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2 - 2)$$

Un resultado inmediato de la teoría electromagnética de Maxwell fue establecer que la luz misma era una forma de radiación electromagnética. La radiación electromagnética se puede dividir en rangos de longitudes de onda de acuerdo con los diferentes criterios. Ciertos rangos de longitud de onda del espectro electromagnético, a saber, el solar que cubre los rayos

UV/Vis/NIR ($\lambda = 0.3\text{-}2.5 \mu\text{m}$) y térmico ($\lambda = 2.5\text{-}25 \mu\text{m}$), son los más importantes para la aplicación de energía solar, ver Figura 2-1.

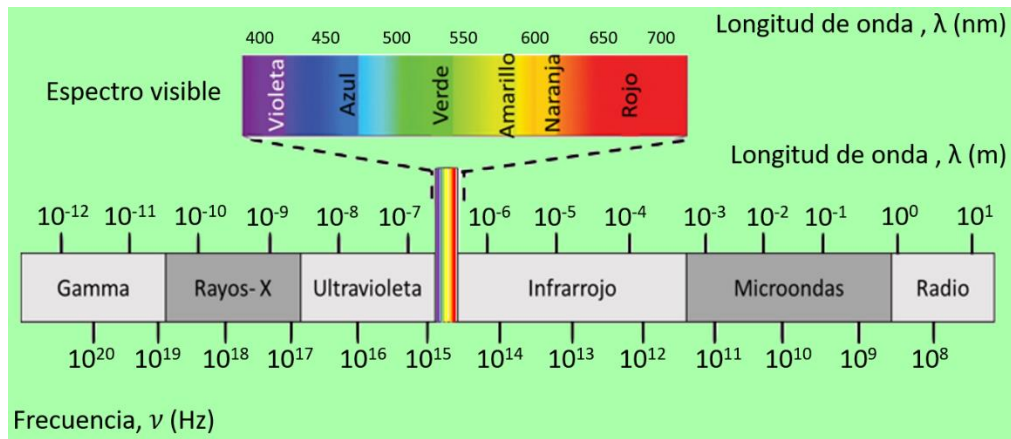


Figura 2-1: Esquema del espectro electromagnético.

2.2 Radiación térmica

Todos los objetos calentados emiten radiación electromagnética térmica cuya longitud de onda e intensidad dependen de la temperatura del cuerpo negro y sus características ópticas. Un cuerpo negro es aquel que absorbe todas las longitudes de onda de la radiación incidente y emite la cantidad máxima de energía para una temperatura corporal determinada, T . Es una superficie ideal cuyo poder emisivo, dado por la ley de Planck, se utiliza como referencia para comprar con las propiedades de las superficies reales. La radiación espectral del cuerpo negro está dada por:

$$\rho(\lambda, T) = \frac{C_1}{\lambda^5 \left[e^{\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right)} - 1 \right]} \quad (2 - 3)$$

Donde $C_1 = 3.7405 \times 10^8 \text{ W } \mu\text{m}^4/\text{m}^2$ y $C_2 = 1.43879 \times 10^4 \mu\text{m K}$ son la primera y segunda constante de radiación de Planck. La longitud de onda λ se da en μm y $\rho(\lambda, T)$ en $\text{W}/\text{m}^2 \mu\text{m}$. La energía total emitida se puede obtener integrando el espectro de Planck en todo el rango de longitud de onda [33]. La ley de Stephan-Boltzmann [34], da la energía total emitida hemisférica para un cuerpo negro ideal como:

$$\rho(T) = \sigma T^4 \quad (2 - 4)$$

Donde $\sigma = 5.6696 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$ es la constante teórica de Stephan-Boltzmann que difiere del valor determinado experimentalmente en 0.3 % ($\sigma_{exp} = 5.729 \times 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}^4}$).

2.3 Radiación solar

El Sol tiene una energía radiada total de aproximadamente $3.84 \times 10^{23} \text{ kW}$. El espectro de la energía radiada varía desde longitudes de onda infrarrojas largas hasta longitudes de onda muy cortas de radiación gamma [35]. Pero la mayor parte de la radiación es absorbida o dispersada en la ionosfera, la capa de ozono o la atmósfera por el nitrógeno, oxígeno, ozono, vapor de agua, dióxido de carbono y otros componentes atmosféricos. La radiación solar extraterrestre antes de la absorción atmosférica justo por encima de la atmósfera es casi constante con el valor numérico $G_{sc} = 1367 \pm 1 \text{ W/m}^2$ durante todo el año [36,37]. G_{sc} es llamada constante solar.

Alrededor del 8.03 % de la radiación cae en el UV, el 46.41 % cae en el visible y el resto 46.40 % cae en el NIR. La temperatura efectiva del cuerpo negro del sol se puede obtener fácilmente de la constante solar como:

$$T = \left[\frac{G_{sc}}{\sigma} \times \left(\frac{r_0}{r_s} \right)^2 \right]^{\frac{1}{4}} \quad (2 - 5)$$

Donde r_0 y r_s son la distancia Sol-Tierra y el radio medio del disco solar, respectivamente. La ecuación (2-5) da una temperatura de 5777 K. Sin embargo, el espectro del cuerpo negro del Sol no sigue estrictamente el espectro extraterrestre y, por lo tanto, no puede usarse para caracterizar recubrimientos de absorción solar para aplicaciones de absorbentes solares.

La absorción y la dispersión son los fenómenos principales que ocurren cuando la radiación electromagnética incide en una partícula dependiendo del tamaño, la forma y las propiedades ópticas de la partícula. Esta dispersión puede ser producida por partículas pequeñas o

grandes, así como por radiación reflejada de forma múltiple y se favorece a una longitud de onda más corta, como lo confirma la teoría de la dispersión [38].

La distribución e intensidad espectral solar terrestre puede variar con el cambio de los componentes de dispersión y absorción atmosférica y también con la trayectoria de los rayos que atraviesan la atmósfera (masa de aire). La irradiación del flujo solar que alcanza la superficie de la Tierra varía considerablemente.

La distribución espectral teórica y medida de la irradiancia solar en la superficie de la Tierra para condiciones atmosféricas típicas se puede encontrar en otras investigaciones. A diferencia de la irradiancia espectral directa y difusa, el cambio de intensidad total con el cambio de los componentes atmosféricos no es grave, excepto con la variación de la masa de aire en longitudes de onda más corta. Para ubicaciones geográficas dada una presión P , la masa de aire se define como la relación de masa óptica en una trayectoria oblicua a la de la trayectoria vertical y puede aproximarse matemáticamente por:

$$MA \frac{P}{P_0} [\cos\theta + 0.15(93.885 - \theta)^{-1.253}]^{-1} \quad (2 - 6)$$

Donde p_0 es la presión atmosférica a nivel del mar y θ es el ángulo de incidencia de la luz con respecto al cenit. Para ángulos de incidencia inferiores a 60° , la ecuación se puede reemplazar por:

$$AM \frac{P}{P_0} [\cos\theta]^{-1} \quad (2 - 7)$$

Cundo el Sol se encuentra desviado verticalmente, la masa de aire se puede calcular en función del ángulo de elevación del Sol con respecto a la vertical mediante la ecuación 2-8, para aplicaciones solares, se considera una masa de aire de 1.5 denominada AM1.5 como condición estándar de medida; que corresponde a una altura del Sol con ángulo de $\theta = 48.2^\circ$ con respecto a la posición del cenit. El espectro AM1.5 [39] de la irradiancia directa que

impacta la superficie terrestre a nivel de mar, tiene una potencia de radiación de 1000 W/m², ver Figura 2-2.

$$AM = \frac{1}{\cos\theta} \quad (2 - 8)$$

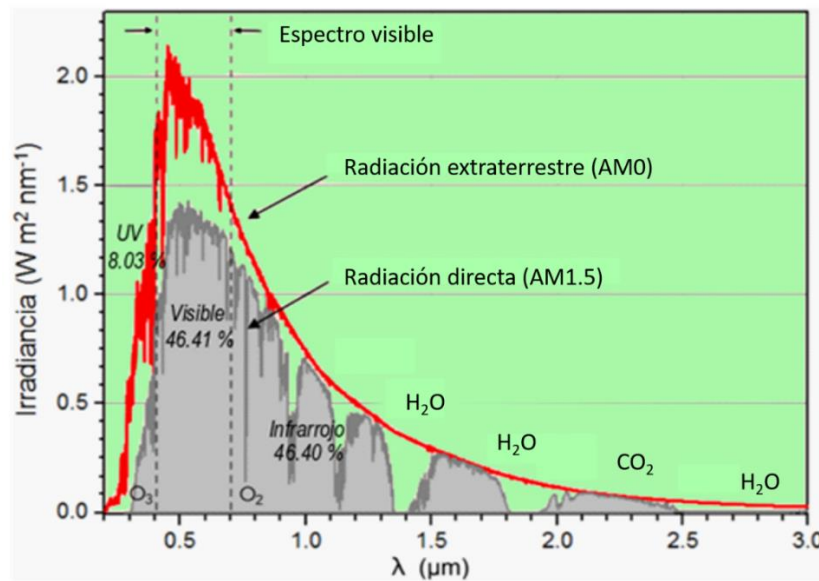


Figura 2-2: Espectro solar AM0 y AM1.5 (directa). Fuente: Normas ASTM E-490 y ASTM G173.

2.4 Mecanismos fundamentales de conversión fototérmica

2.4.1 Calentamiento por resonancia plasmónica

En los materiales metálicos, la absorción de las ondas electromagnéticas sucede principalmente por las transiciones intrabandas donde los electrones de conducción libres se excitan a estados de mayor energía dentro de la banda de conducción. La captura de la radiación a través de este mecanismo se le conoce como absorción de portador libres [40]. Las nanopartículas de algunos metales nobles, como el oro y la plata, exhiben colores brillantes debido a la extinción de la luz a una longitud de onda causada por el efecto de

resonancia de plasmón superficial localizado de los metales (RPSL) [41]. La RPSL es una oscilación coherente de cargas inducidas por fotones resonantes que ocurre cuando la frecuencia de fotones coincide con la frecuencia natural de los electrones de la superficie del metal. Este efecto RPSL induce tres fenómenos secuenciales, a saber, mejora de campo cercano, generación de electrones calientes y conversión fototérmica [42,43]. El efecto fototérmico plasmónico es un campo de investigación relativamente reciente que comenzó en 2002, utilizado principalmente para aplicaciones médicas, es decir, terapias contra el cáncer o administración de fármacos [44,45]. El efecto fototérmico asistido por plasmones ocurre cuando las nanopartículas metálicas se iluminan externamente en sus longitudes de onda de resonancia; esto provoca la oscilación del gas de electrones, excitando electrones desde los estados ocupados a los estados desocupados, formando electrones calientes que posteriormente conducen a una distribución de carga térmica [46]. El calor generado aumenta la temperatura local del sistema [47].

2.4.2 Generación y relajación de huecos/electrones

En materiales semiconductores, la absorción de luz muestra una fuerte variación con la longitud de la energía de la banda prohibida. Cuando se ilumina un material semiconductor, se generan pares de electrones con una energía similar a la banda prohibida [40]. Los electrones excitados eventualmente regresan a los estados de bajo nivel y liberan energía a través de la relajación radiactiva en forma de fotones, o la no radioactiva relajación en forma de fonones (calor) transfiriendo la energía a impurezas, defectos o enlaces colgantes de la superficie del material [48]. Cuando la energía se libera en forma de fonones, provoca un calentamiento local de la red que establece una distribución de temperatura que depende de las características de absorción óptica y recombinación de masa/superficie. El efecto fototérmico es el resultado de esta distribución de temperatura en el material debido a los vehículos de difusión y recombinación ópticamente excitados.

2.4.3 Vibración térmica de la red

Los materiales de carbono y algunos polímeros demuestran fuertes capacidades de absorción de la luz (haciendo que se vean negros), siendo capaces de convertir esta energía en calor a través de vibraciones reticulares [49]. La mayoría de estos materiales tienen enlaces de carbono individuales como C-C, C-H, O-H y C-O y presentan grandes brechas de energía entre σ y σ^* que corresponden a longitudes de onda por debajo de 350 nm en el espectro solar. La transición σ y σ^* no puede realizarse bajo irradiación solar. Por otro lado, los enlaces pi (π) son generalmente más débiles que los enlaces σ debido al débil enlace de los electrones; estos electrones pueden excitarse desde el orbital π al π^* con una entrada de energía más baja. Además, los enlaces π conjugados también pueden inducir un desplazamiento hacia el rojo en el espectro de absorción. Con un número creciente de enlaces π , la brecha entre el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) y el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) disminuye. La longitud de onda de estas bandas depende del espacio de los niveles electrónicos. En los alótropos tipo grafeno, la gran cantidad de enlaces π conjugados facilita la excitación de los electrones por casi todas las longitudes de onda e la irradiación de luz solar, asociada con varias transiciones π - π^* , lo que los convierte en materiales de color negro. Cuando un material se ilumina con energía luminosa que coincide con una posible transición electrónica dentro de la molécula, un electrón que absorbe la luz es promovido desde el estado fundamental (HOMO) a un orbital de mayor energía (LUMO). Los electrones excitados se relajan por medio del acoplamiento electrón-fonón, por lo tanto, la energía de la luz absorbida se transfiere de los electrones excitados a los modos vibratorios a través de las redes atómicas, lo que lleva a un aumento macroscópico de la temperatura del material [50].

2.5 Superficies de absorción solar

Era necesario conocer el espectro del cuerpo negro a una temperatura dada y la distribución espectral del sol para evaluar el comportamiento de la superficie absorbente. El flujo espectral estándar de la incidencia solar en la superficie de la Tierra, después de la absorción atmosférica, se limita al rango entre 0.3 y 2.5 μm , es decir, rangos de longitud de onda UV/Vis/NIR. La absorción solar es un parámetro que caracteriza el rendimiento del absorbente. Se define como la fracción de radiación incidente a una longitud de onda dada que se absorbe.

Para un material opaco, la absorptancia espectral se puede expresar en términos de la reflectancia total, $R(\lambda, \theta)$, como:

$$\alpha_{sol}(\lambda, T) = 1 - R(\lambda, T) \quad (2 - 9)$$

donde λ es la longitud de onda y el ángulo de incidencia de la luz medida desde la superficie normal del absorbedor. La absorptancia solar se obtiene ponderando la absorptancia espectral con la irradiancia solar espectral y para un ángulo de incidencia dado θ , se puede obtener integrando sobre el espectro solar dependiente de la longitud de onda, I_{sol} :

$$\alpha_{sol} = \frac{\int_{0.3 \mu m}^{2.5 \mu m} I_{sol}(\lambda)(1 - R(\lambda))d\lambda}{\int_{0.3 \mu m}^{2.5 \mu m} I_{sol}(\lambda)d\lambda} \quad (2 - 10)$$

Los materiales fototérmicos deben ser altamente absorbentes en el espectro de radiación solar mientras que son capaces de producir y entregar energía térmica a un material para conducir calor. Se han investigado diferentes materiales para aumentar la absorptancia de luz, comúnmente los sustratos utilizados son capaces de conducir el calor, un ejemplo es el aluminio [51].

2.5.1 Propiedades físicas del aluminio

El aluminio presenta propiedades físicas y algunas de las más importantes son: la alta conductividad térmica y eléctrica, el comportamiento no magnético, y resistencia a la corrosión. En la Tabla 2-2 se presenta un resumen de las principales propiedades físicas del aluminio [52].

Tabla 2-2: Propiedades físicas del aluminio.

Propiedades	Valores / Características
Color	Blanco-Plata
Estructura cristalográfica	Cubica centrada en las caras
Densidad a 20 °C	2.699 g/cm ³
Cambio (Solidificación)	6.7 %
Temperatura de fusión	660.2 °C
Temperatura de ebullición	2057-2480 °C
Calor específico a 20 °C	930 J
Coefficiente de dilatación lineal (x 10 ⁵)	2.4 (20-100 °C)
Conductividad térmica a 0 °C	209.3 W/m·k
Conductividad térmica a 100 °C	207 W/m·k
Resistividad eléctrica a 20 °C	269 μΩ·cm

El aluminio presenta ventajas para la fabricación de absorbedores solares debido a su alta conductividad térmica [53]. Existen diferentes técnicas de fabricación de absorbedores solares, sin embargo, el anodizado del aluminio es importante para la adherencia estos materiales, por lo que este proceso será descrito en la sección 2.7.

2.6 Técnicas de fabricación de absorbedores solares

Existe una variedad de técnicas y procesos para la fabricación de absorbedores solares, las más comunes son:

- Pulverización catódica (Sputtering), El principio básico de la pulverización catódica es eliminar los átomos de una fuente (objetivo) y depositarlos en un sustrato mediante el bombardeo iones [54].
- Depósitos de vapores químicos (CVD), El principio de la evaporación es calentar el material fuente hasta una temperatura suficientemente alta para vaporizarlo y dejar que se condense en el sustrato para formar una capa de la película delgada [55].
- Depósitos por láser pulsado (PLD), proceso físico mediante el cual se extrae material de un blanco mediante la radiación de un láser pulsado [56].

- Sol-Gel, la solución coloidal se obtiene de algunos alcóxidos y sales metálicos mediante diversas formas de hidrólisis y reacciones de policondensación. Esto luego se deposita para formar un recubrimiento [57].
- Electroquímicos, consisten en depositar un material a través del aprovechamiento de la transformación entre la energía eléctrica y la química [58].
- Oxidación anódica, consiste en una técnica electroquímica en donde se hace crecer de manera controlada una película de óxido de aluminio sobre el sustrato de aluminio con la intervención de una fuente externa con corriente eléctrica [59].

2.6.1 Rocío pirolítico

Es una técnica económica y adecuada para aplicaciones a gran escala, no requiere alto vacío, es una de las técnicas más adecuadas para depositar recubrimientos de alta transmisión visible y alta reflexión infrarroja (baja emisión térmica) [60]. El principio básico de esta técnica consiste en transportar y dispersar una solución en forma de aerosol, a través de boquillas por medio de un gas portador controlado por un medidor de flujo y depositarlo en una muestra calentada situada en una cámara como se muestra en la Figura 2-3. Esta cámara tiene un canal de apertura para dejar salir los subproductos de la cámara. La temperatura del calentador se controla mediante un controlador de temperatura y se puede usar un termopar para medir la temperatura en la superficie de la muestra. De esta manera, las gotas impactan en la superficie de las muestras y se descomponen térmicamente.

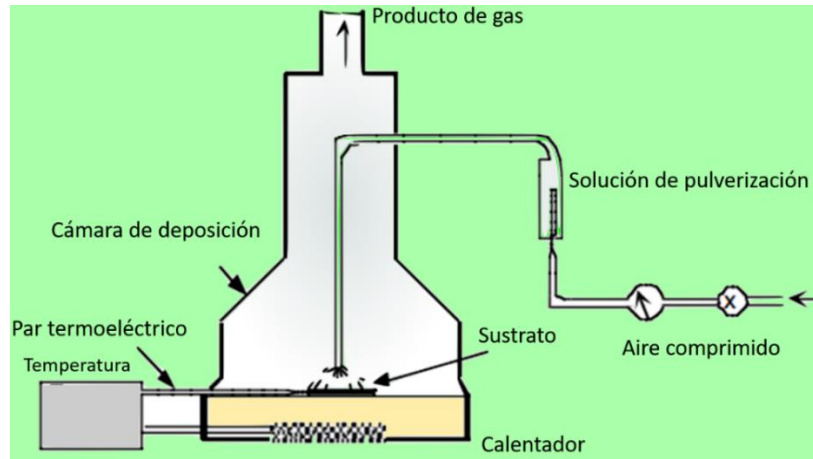


Figura 2-3: Diagrama esquemático de la configuración experimental para la pulverización pirolítica.

2.7 Anodizado del aluminio

El proceso de anodizado pertenece a los procesos electroquímicos en donde se hace crecer una capa de óxido sobre la superficie de un sustrato de aluminio, utilizando la ayuda de una corriente eléctrica derivada de una fuente externa. El proceso de anodizado requiere usualmente un electrodo de aluminio y un contraelectrodo inerte, conectados a una fuente de corriente continua, en un medio acuoso y ácido; cuando se pasa una corriente, en lugar de que el oxígeno se libere en el ánodo como gas, este se combina con el aluminio para formar una capa de óxido de aluminio (Al_2O_3). El espesor de la capa de óxido de aluminio depende de los parámetros: voltaje, temperatura, tiempo de inmersión, área a recubrir, volumen de la solución y tiempo de inmersión [61,62].

En general en el proceso de anodizado ocurren los siguientes eventos:

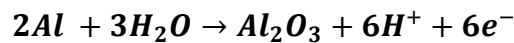
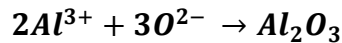
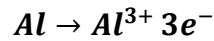
- Se disocia el ácido utilizado como electrolito y los iones de hidrógeno se dirigen hacia el cátodo en donde son reducidos a hidrogeno gaseoso.



- Se disuelve el metal y se forma una película continua y porosa, debido a los iones (OH^- , SO_x , PO_x , O^{2-}) que se mueven hacia el ánodo. Las cargas eléctricas en la celda

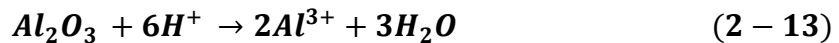
electroquímica generan la formación de iones de aluminio (Al^{3+}) en el ánodo. En la superficie de esta reaccionaran con los iones para formar (Al_2O_3).

Las reacciones en el ánodo se representan a continuación:



Los iones del ácido también pueden reaccionar para formar parte de los compuestos [63,64].

El aluminio reacciona con el oxígeno y forma la capa de alúmina, esta queda anclada a la superficie del metal. En la primera etapa del anodizado, la capa de alúmina es densa y provee una resistencia a la corrosión y es llamada capa tipo barrera [65]. El crecimiento de esta capa tipo barrera finaliza cuando la resistencia eléctrica del óxido reduce el potencial aplicado en la celda electroquímica. Si el voltaje aplicado es lo suficientemente alto, el crecimiento de la película de alúmina continúa. A diferencia de la capa tipo barrera, esta segunda capa es una estructura porosa. Debido a la competencia de los procesos, sucede la siguiente reacción:



Las propiedades de la segunda capa son determinadas por la concentración y naturaleza del electrolito, el voltaje, tipo de sustrato y temperatura del baño electrolítico, ver Figura 2-4.

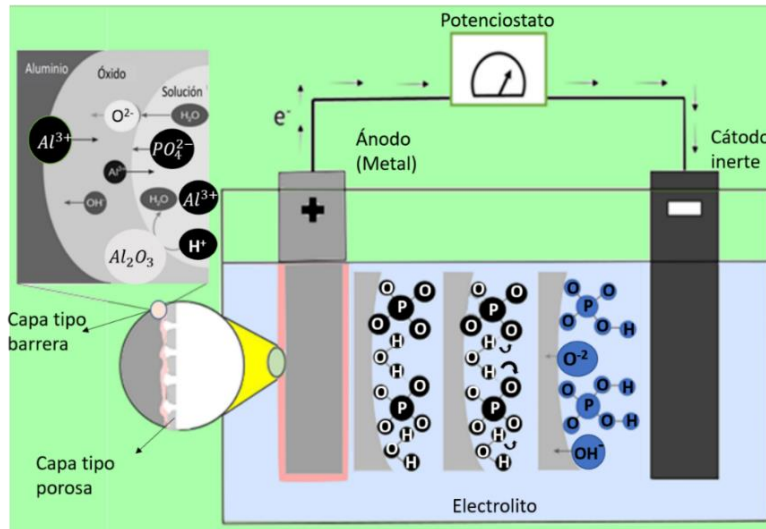


Figura 2-4: Esquema de celda electrolítica con ilustración esquemática del movimiento de iones y disolución del óxido en solución de ácido fosfórico.

El proceso de anodizado utilizando ácido fosfórico ha sido reportado comúnmente a potenciales altos, 60-195 V [66,67]. Los diámetros de los poros pueden llegar hasta 500 nm manteniendo una microestructura ordenada, que es posible conseguir si se realiza un proceso de pre-anodización [68]. Sin embargo, cuando se anodiza con ácido fosfórico a potenciales menores a 30 V y un solo proceso de anodizado, no se logra obtener una microestructura de poros ordenados [69]. Cuando el aluminio decapado se anodiza en una solución de ácido fosfórico, una capa de Al_2O_3 lo pasiva rápidamente. Esta capa continúa creciendo debido a la migración de iones en la presencia del campo eléctrico [70].

Como las películas de alúmina se han diseñado en un medio acuoso, está claro que estos poros pueden contener irregularidades e incrustaciones de algún contaminante. Estos poros pueden estar vacíos, llenos de agua o incrustaciones de él ion O^{2-} , OH^- y PO_4^{3-} , la incrustación de este último ion es menor en comparación con los iones O^{2-} y OH^- a medida que se aumenta el potencial de anodizado [63,71,72]. Los avances en investigaciones con películas anodizadas han sido reportados por distintos investigadores. Por ejemplo, Le Coz et al. [71] y T.S. Duchemin et al. [73] descubrieron que los recubrimientos de películas anódicas incluyen diferentes compuestos de aluminio como: $Al(OH)_3$, y óxidos hidratados $Al_2O_3 \cdot xH_2O$, también se descubrió que las películas anódicas obtenidas en baños

sulfúricos y fosfóricos incluyen elementos químicos que se originan en el electrolito, como sulfatos o fosfatos.

La respuesta óptica de las películas de alúmina, está determinada tanto por las propiedades ópticas del material como por su geometría [74]. El color de las películas de aluminio anodizado con ácido fosfórico depende del tiempo y potencial de anodizado, el color varía entre azul claro, amarillo claro, rosado claro, verde claro y un azul mate. Los colores se atribuyen a las múltiples reflexiones que ocurren en la capa porosa debidas al espesor y al diámetro de los poros. Esto provoca interferencias constructivas y destructivas que contribuyen la reflexión de un color en las películas delgadas [75].

2.8 Óxidos de vanadio

Los óxidos de vanadio son interesantes dado a la naturaleza compleja del sistema (V-O). Debido a los muchos estados de oxidación y entornos de coordinación disponibles para el vanadio, existen varios compuestos de óxido de vanadio en el diagrama de fases de vanadio-oxígeno.

Debido a los muchos estados de oxidación que existen y la facilidad con la que puede cambiar el estado de oxidación, los óxidos de vanadio son muy sensibles al oxígeno y se transforman fácilmente en una fase más o menos oxidada a medida que varían la presión parcial y la temperatura del oxígeno. Los diagramas de Ellingham son una construcción útil para medir la estabilidad de un material frente a la oxidación, en la que el cambio de energía libre de una reacción de oxidación, por ejemplo, $M + O_2 = MO_2$, se representa en función de la temperatura. La Figura 2-5 muestra el diagrama de Ellingham para el óxido de vanadio. Como este diagrama de Ellingham está construido con datos termodinámicos para óxidos estables en bulto, no es muy útil para determinar la estabilidad en nanocristales metaestables. Sin embargo, algunas observaciones útiles pueden servir para el estudio. A la presión parcial de oxígeno correspondiente al aire, V_2O_5 es estable en todo el rango de temperaturas trazadas. Por lo tanto, es la tendencia del metal de vanadio y los óxidos de menor estado de oxidación a oxidarse a V_2O_5 cuando se almacenan en el aire, aunque la cinética de este proceso puede ser lenta. Además, los óxidos con un estado de oxidación más bajo se estabilizan a medida que disminuye la presión parcial de oxígeno y aumenta la temperatura [76].

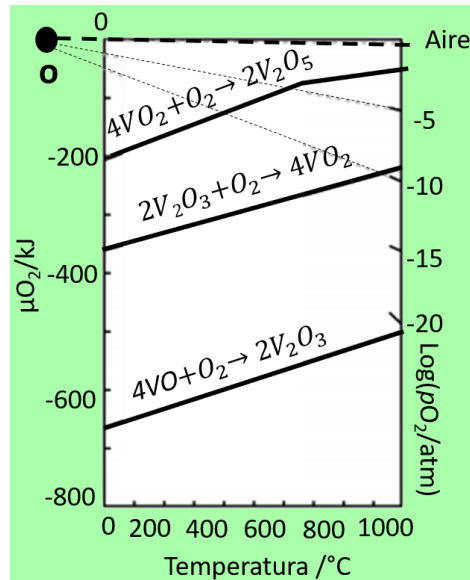


Figura 2-5: Diagrama de Ellingham del sistema V-O con líneas discontinuas incluidas para la determinación de la estabilidad del óxido en $pO_2 = 0.21$ (aire), 10^{-5} y 10^{-10} atm. Adaptado de Yamaguchi et al.

Por otra parte, un óxido puede tener varias fases estables y metaestables que dependen de factores intrínsecos como la temperatura, presión y tamaños de grano; en la Figura 2-6 se muestra el diagrama de fases vanadio-oxígeno. Tal complejidad y riqueza de oxígeno hace que la formación y estabilización de cada fase específica sea muy difícil. Sin embargo, el fenómeno de transformación de metal-aislante, acompañado de cambios estructurales, cambio en las propiedades magnéticas y ópticas han hecho que estos materiales sean prometedores en aplicaciones como sensores, memorias de cambio de fase y ventanas inteligentes [5,13,77].

El dióxido de vanadio (VO_2) es un compuesto binario y presenta cinco fases cristalinas, que incluyen el VO_2 (R) tipo rutilo más estable, el VO_2 (M) tipo monoclinico, el VO_2 (B) metaestable, el VO_2 (A) tetragonal y el VO_2 (C) [78]. Además, VO_2 (B) es una fase metálica que se compone de octaedros distorsionados de VO_6 que comparten esquinas y bordes. El VO_2 (B) ha recibido atención especial últimamente debido a su estructura típicamente en

capas y propiedades prometedoras en la escala nanométrica. Los óxidos de vanadio o también llamados óxidos de metales de transición (TMO) exhiben algunas propiedades más intrigantes en la materia condensada, derivada de la compleja interacción de los grados de libertad de electrones y estructura cristalina. Propiedades como la superconductividad a altas temperaturas, magnetorresistencia y transiciones aislante-metal son fenómenos que tienen el potencial de revolucionar la tecnología del futuro [11,79].

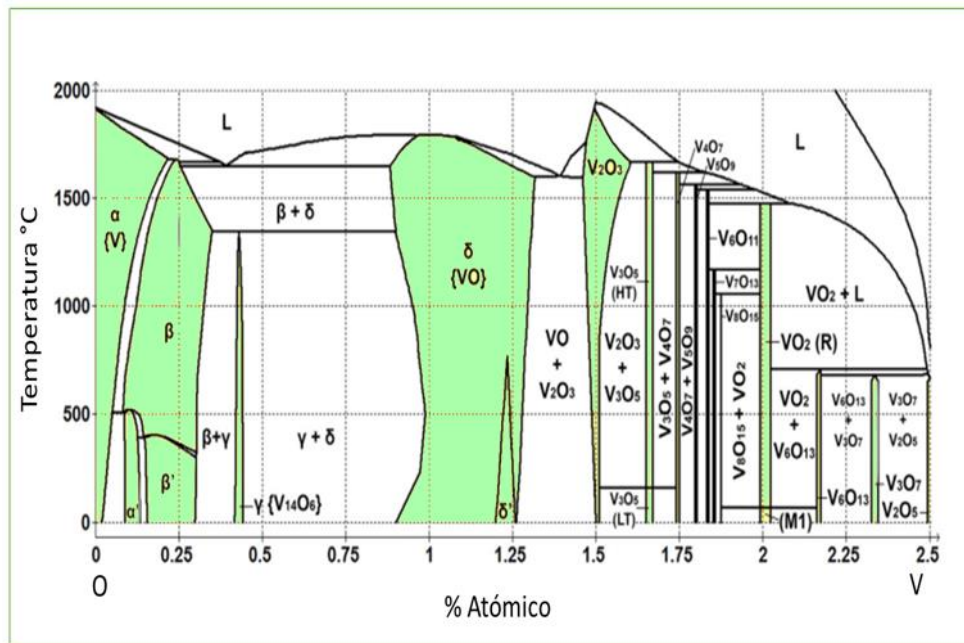


Figura 2-6: Diagrama de fases de vanadio-oxígeno. Las partes resaltadas en verde representan las regiones de fase única.

2.9 Termodinámica y cinética de las transformaciones de fase

2.9.1 Estabilidad de fase en materiales

La fase estable de un sistema está determinada por su energía libre de Gibbs, G , una función de la temperatura y la presión de un sistema como se describe en la ecuación (2-14):

$$G = H - TS \quad (2 - 14)$$

Donde T es temperatura, S es entropía, una medida de desorden en el sistema, y H es entalpía, una medida del contenido de calor de un sistema, que se define como se muestra en la ecuación (2-15):

$$H = E + PV \quad (2 - 15)$$

Donde E es energía interna, P es presión y V es volumen. Se dice que una fase está en equilibrio estable a una temperatura y presión dada cuando la energía libre de Gibbs se minimiza y se cumple lo siguiente de modo que no haya fuerza impulsora para que el sistema cambie de estado:

$$dG = 0 \quad (2 - 16)$$

Cuando se satisface la ecuación (2-16) pero la energía libre de Gibbs no se minimiza a escala global, se dice que el sistema está en un estado metaestable. Esto se demuestra en la Figura 2-7. Se dice que un estado es inestable cuando $dG \neq 0$ y, por lo tanto, solo existirá transitoriamente.

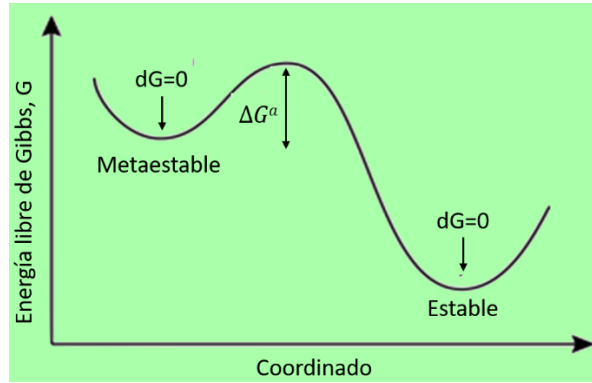


Figura 2-7: Esquema que representa mínimos globales y locales en energía libre de Gibbs, indicando estado estable y metaestable, respectivamente.

2.9.2 Transformaciones de fase en materiales

Una transformación de fase es posible cuando resulta en una disminución de la energía libre de Gibbs, de modo que:

$$\Delta G = G_{final} - G_{inicial} < 0 \quad (2 - 17)$$

Donde ΔG es el cambio en la energía libre de Gibbs y la fuerza impulsora para la transformación. Aunque la ecuación 2-18 puede usarse para determinar si una transformación es energéticamente favorable, no describe la cinética de la transformación. A medida que el sistema transita desde el estado inicial al estado final, debe pasar a través de un estado activado donde la energía libre de Gibbs es mayor que la del estado inicial y el estado final. Esta barrera energética puede superarse mediante fluctuaciones térmicas en el sistema y, por lo tanto, la tasa de transformación puede describirse como una función de la temperatura. Esta relación se conoce como la ecuación de velocidad de Arrhenius:

$$velocidad \propto \left(\frac{\Delta G^a}{RT} \right) \quad (2 - 18)$$

Donde R es la constante de gas universal y ΔG^a es la energía de activación. La probabilidad de transición de un estado metaestable a estable depende, por lo tanto, de la barrera de energía de activación que separa a los dos. De hecho, muchas fases metaestables pueden persistir indefinidamente debido a las altas barreras de la transformación. El carbono en fase diamante es el mejor ejemplo de esto, que existe en condiciones ambientales a pesar de que la fase de grafito tiene una energía libre Gibbs más baja.

2.9.3 Estabilidad de fase y transformaciones en nanomateriales

En nanomateriales, se debe agregar un término adicional de energía de superficie a la expresión de energía libre de Gibbs:

$$G = G_{bulk} + G_{superficie} = H - TS + A\gamma \quad (2 - 19)$$

Donde γ es energía superficial, la energía requerida para formar un área unitaria de superficie nueva, y A es área superficial. Como esta última es una propiedad extensiva, que depende del tamaño del sistema, esta ecuación generalmente se considera por unidad de volumen. En materiales en bulto, la proporción del área superficial al volumen es baja y el término G_{surf} es insignificante. Sin embargo, en nanomateriales, este no es el caso y el término de superficie adicional puede tener una gran influencia en la energía libre de Gibbs. En algunos casos, la energía libre de Gibbs en los nanomateriales se altera en la medida en que la fase de masa estable ya no tiene la energía libre más baja de Gibbs y un polimorfo diferente se vuelve estable. Uno de los primeros y más citados ejemplos de esto es la estabilización de γ -alúmina [80].

Cuando un compuesto tiene varias transiciones de fase, todos los niveles de electrones de todos los átomos están cambiando uno alrededor del otro, debido a la interacción de átomos adyacentes. La atracción entre el núcleo del átomo y los electrones de los átomos adyacentes reduce la barrera potencial, separando los electrones de los átomos adyacentes. Durante la convergencia de los átomos, sus órbitas de electrones se superponen y los electrones pueden

moverse fácilmente de un átomo a otro sin cambiar el nivel de energía. Esta es la forma más fácil para que los electrones se muevan a través del cristal; esto puede ser explicado con la teoría de la banda de energía [81].

2.10 Teoría de la banda de energía

La teoría de la banda de energía es una base para describir procesos y efectos en cristales sólidos bajo el impacto de un campo electromagnético. La teoría de la banda de energía es una teoría de un electrón de valencia que se mueve en un potencial periódico de una red cristalina. Los átomos individuales tienen un espectro de energía discreto, lo que significa que pueden ocupar solo niveles de energía discretos. Parte de estos niveles de energía están llenos de electrones en una condición no excitada. Parte de estos niveles se puede ocupar solo cuando los electrones están excitados [82]. Los átomos emiten una cantidad de energía durante la transición de niveles excitados a niveles con un mínimo de energía. La Figura 2-8a muestra el esquema de niveles de energía en el sólido. Para un sistema de los mismos átomos, el espaciado está lo suficientemente lejos el uno del otro, la interacción está ausente entre ellos y los niveles de energía de los electrones permanecen iguales. La Figura 2-8b muestra una representación del salto del electrón hacia la banda de conducción ocasionado por la interacción de una onda electromagnética.

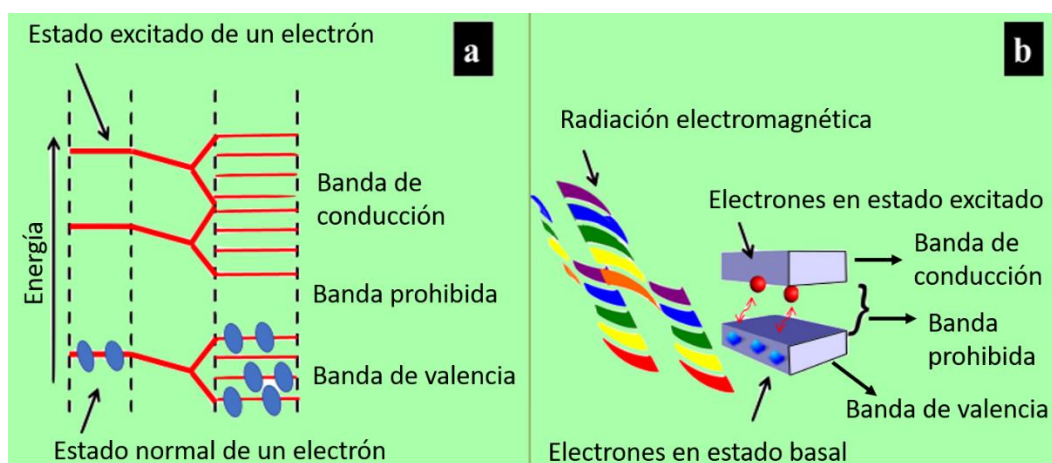


Figura 2-8: Niveles de energía de electrones en un sólido.

Los espectros de energía de conductores, semiconductores y aislantes son muy diferentes. En conductores o metales, la banda de valencia no está completamente ocupada con electrones o se solapa parcialmente entre sí. Para semiconductores y aislantes, la banda de valencia y la banda de conducción se diferencian por la banda prohibida. La Figura 2-9 muestra la diferencia en las bandas de energía para conductores, semiconductores y aislantes.

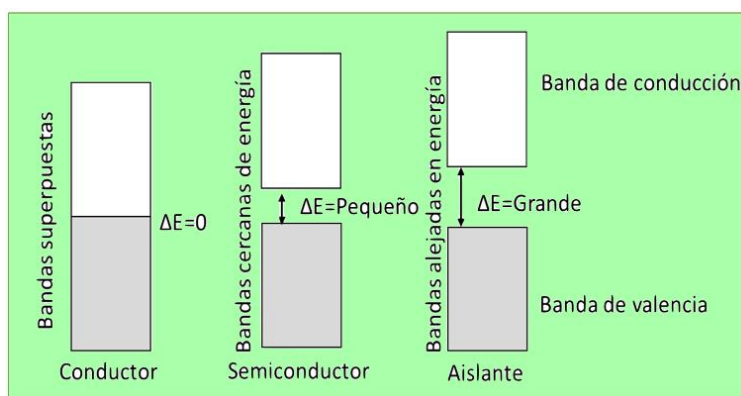


Figura 2-9 : Diferencia de bandas de energía.

De acuerdo con la teoría de la banda, los electrones de la banda de valencia tienen la misma libertad de movimiento para todos los conductores, semiconductores y aislantes. En semiconductores y aislantes, todos los electrones están en la banda de valencia en la temperatura 0 K, la banda de conducción está vacía. Los electrones de los niveles de valencia ocupados no pueden ir a la banda de conducción. Para hacer una corriente de electrones se tienen que mover algunos electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. La energía del campo electromagnético no es suficiente para hacer tal transición. Sin embargo, el calentamiento de un compuesto sólido puede funcionar aquí. En cada acto de excitación y transición de electrones a la banda de conducción, queda una vacante de energía en la banda de valencia. Estas vacantes de energía se llaman agujeros. Los electrones pueden hacer transiciones de nivel a nivel cuando hay agujeros en la banda de valencia (agujeros de valencia). Los agujeros se mueven en la dirección opuesta al electrón en el campo electromagnético [84].

El proceso de los electrones hace una transición al estado libre acompañado del proceso inverso: algunos electrones vuelven al estado normal. Significa que hay un equilibrio

dinámico en el compuesto. La cantidad de electrones libres aumenta cuando la temperatura sube en el semiconductor, y disminuye cuando la temperatura baja. Significa que un compuesto puede ser un aislante con una temperatura, y se convierte en un semiconductor o conductor con otras temperaturas.

De esta manera, el ancho de banda prohibido cambia con la temperatura:

- I. La amplitud de las oscilaciones de calentamiento de los átomos de la red cambia.
- II. Cambios de distancias intersticiales.

Cuando la temperatura sube, aumenta la amplitud de las oscilaciones de calentamiento de los átomos, y también aumenta la tasa de interacción de los átomos y la división del nivel de energía. La energía para transferir un electrón a un estado libre y crear un agujero, puede obtenerse no solo de la energía de calentamiento de las oscilaciones atómicas, sino también de absorción de luz, energía del campo eléctrico y magnético entre otros [83].

3 JUSTIFICACIÓN

Combatir el calentamiento global y satisfacer la creciente demanda de energía, son el principal reto que ha permitido la investigación y desarrollo de nuevos materiales para el aprovechamiento eficiente de la radiación solar. La conversión fototérmica es una alternativa para mitigar el calentamiento global y proporcionar energía limpia y renovable. En los sistemas fototérmicos la energía solar se obtiene en forma de calor, generalmente por una superficie que debe absorber la máxima radiación solar en el rango de longitudes de onda de (300-2500 nm), no obstante, la mayoría de los materiales utilizados como absorbedores solares tienen una fabricación compleja, requieren un control preciso del espesor, por lo tanto, su fabricación se limita a la deposición al vacío (e.g. pulverización catódica - sputtering- y distintas variantes de evaporación física al vacío) lo que resulta en altos costos de producción [85–87], además ningún material por si solo es capaz de superar valores de absorción solar de ($\alpha_s > 0.93-95$) [3,4]. En virtud de que se requiere del mejoramiento de las propiedades de estos sistemas mediante la conversión eficiente de luz en calor, adaptando

las propiedades ópticas y estructurales de nuevos materiales para lograr una alta absorptancia espectral ($\alpha_s > 0.90$) a través de una técnica sencilla y bajo costo de fabricación, en este trabajo se presenta el desarrollo y estudio de microestructuras del sistema Al/Al₂O₃/VO_x.

Entre los numerosos óxidos de metales de transición, el estudio del vanadio ha aumentado su interés debido a su distintiva versatilidad estructural y sus nuevas aplicaciones. Por este motivo en este trabajo se desarrolló y se demuestra por primera vez que se pueden diseñar absorbedores solares para aplicaciones de mediana temperatura, compuestos por óxido de vanadio VO₂-B metaestable adherido a una estructura de Al₂O₃ sobre sustratos de aluminio a través de métodos electroquímicos y rocío pirolítico.

Las principales aportaciones en este trabajo fueron:

- ✓ Haber sintetizado la fase metaestable VO₂-B a través de la técnica de rocío pirolítico y presentar por primera vez el reporte de una nueva morfología de la fase VO₂-B.
- ✓ Mostrar una aplicación distinta de la fase VO₂-B metaestable.
- ✓ Sintetizar de manera indirecta la fase α -V₂O₅ la cual presenta un termocromismo reversible a temperaturas superiores a 400 °C convirtiendo a esta fase en un candidato para aplicaciones en sensores.

4 HIPÓTESIS

El sistema Al/Al₂O₃/VO_x formará un absorbedor solar debido a la absorptancia solar generada por las múltiples reflexiones de la luz ocurridas en los poros de la alúmina y las recombinaciones electrón - hueco que presenta la fase VO₂-B

5 OBJETIVOS

5.1 Objetivo general

Desarrollar recubrimientos de Al/Al₂O₃/VO_x mediante los procesos de oxidación anódica y rocío pirolítico, para su uso en absorbedores solares ($\alpha_s > 90$ %) de mediana temperatura ($100\text{ °C} < T < 400\text{ °C}$).

5.2 Objetivos específicos

- Desarrollar una matriz con alta densidad de poros de alúmina en un sustrato de aluminio a través del proceso de anodizado que permita la adhesión de VO_x .
- Depositar películas de VO_x en la matriz porosa de alúmina a través de rocío pirolítico para estudiar el efecto del depósito en la propiedad óptica (absortancia) de la estructura.
- Determinar la propiedad óptica del sistema $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{VO}_x$ como la absortancia solar, así como la estructura y morfología, para evaluar y predecir sus propiedades funcionales.

6 DESARROLLO EXPERIMENTAL

La metodología empleada se dividió en dos etapas:

1. Proceso y estudio de anodización de aluminio.
2. Depósito y estudio de películas de vanadio.

6.1 Metodología y materiales

Se usaron láminas de dimensiones (120 mm × 25 mm × 1 mm) de aluminio (Al-6061) para usarse como electrodos (ánodos) en todos los experimentos.

6.2 Anodización de aluminio

6.2.1 Preparación de sustratos de Al

Antes de la anodización, a todas las muestras se les realizó un pretratamiento químico mediante un proceso de tres pasos. En primer lugar, se desengrasaron en ultrasonido con acetona y etanol durante 5 minutos en cada solución. En el segundo paso, se decaparon en una solución de (NaOH) 1 M a temperatura ambiente (~ 25 °C) durante 1 min. Finalmente, todas las muestras se neutralizaron en una solución de HNO₃ al 20 % v/v a temperatura ambiente (~ 25 °C) durante 2 min. Las muestras se enjuagaron con agua desionizada después de cada etapa de pretratamiento.

6.2.2 Formación de matriz porosa

El proceso de anodizado se realizó en un electrolito de H₃PO₄ (2 M) bajo la variación de dos parámetros de proceso: (i) potencial de anodizado (5 y 30 V) y (ii) tiempo de anodizado (5 y 30 min). Se usó una fuente de alimentación de corriente continua (CC) marca QW- MS3010D y un contraelectrodo de grafito (cátodo) de las mismas dimensiones del sustrato. La distancia entre el ánodo y el cátodo fue de 10 mm. Durante el proceso de anodizado, se registró la densidad de corriente versus el tiempo hasta 30 min. Después de la anodización, las muestras se lavaron en agua desionizada y se secaron con aire.

6.3 Preparación del sistema Al/Al₂O₃/VO_x

Se depositaron películas de VO_x sobre sustratos de aluminio anodizados a distintos potenciales mediante la técnica de rocío pirolítico. Se disolvió cierta cantidad de Vanadyl acetylacetonate (VO (acac)₂), (95 % Aldrich) en etanol y agua desionizada para formar una solución precursora de color verde de 0.01 mol, manteniendo una relación (3 Etanol :1 agua desionizada). La temperatura del sustrato se fijó a 400 °C y se utilizó aire comprimido a una presión de 4kPa como gas portador, el flujo de rocío de la solución fue de ~1.4 mL/min. Todas las muestras se depositaron bajo una distancia constante de la boquilla de salida del precursor al sustrato, d = 20 cm y se dispararon 120, 60 y 40 ml en 15, 10 y 7 min respectivamente.

6.4 Técnicas de caracterización

La caracterización morfológica fue realizada por SEM en un equipo JSM-7800F Prime utilizando un voltaje de 5.00 kV. Para estudiar la morfología de las capas de óxido de (Al₂O₃) y los recubrimientos de VO₂-B, se analizaron los electrones secundarios (SE) puesto que permite obtener una reproducción de la topografía a alta resolución de la superficie. Al excitar la muestra con el haz de electrones también se producen rayos X. Para la obtención de imágenes de sección transversal para todos los casos, las muestras fueron preparadas utilizando un haz de iones focalizados (FIB) marca JIB4500 MULTIBEAM SEM-FIB.

Las variaciones de densidad de corriente en el proceso de anodizado fueron monitoreadas para todos los casos en un multímetro de precisión digital marca Fluke 8846A, el comportamiento típico, indicativo de la formación de estructura porosa se observó y confirmó mediante análisis SEM.

Los análisis de XPS se realizaron en el equipo Thermo Scientific K-Alpha+ XPS. Para la realización del experimento fue necesario hacer uso del compensador de carga. La presión de la cámara de análisis fue de 2.2×10^{-7} mbar; se empleó una fuente de rayos X monocromática de Al K α (1486.68 eV) y un radio de análisis de 400 μ m. Las condiciones de análisis para las regiones de alta resolución fueron de: energía de paso de 30 eV, dwell time de 50 ms, 90° de “take-off angle” c/paso de 0.1 eV. Los valores de energía de enlace (BE) se corrigieron usando el valor de 284.80 eV para el nivel de C1s del carbono.

Para estudiar la estructura de las películas de vanadio, se registraron patrones DRX usando el sistema Advance Bruker D8, se empleó un a radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) con una velocidad de barrido de $0.2/\text{s}$. La DRX dependiente de la temperatura se realizó utilizando una platina calentada con un termopar integrado y enfriamiento por aire para regular la temperatura, se realizaron análisis a las temperaturas de 25, 80, 250, 260, 300, 400, 450, 500 °C y temperatura ambiente nuevamente. Se dieron tiempos de permanencia de 5 minutos previo al análisis a cada temperatura excepto para (300 y 400) °C en donde el tiempo de permanencia previo al análisis fue de 1 hora.

Para refinar una muestra cristalina, es necesario obtener el difractograma de rayos X de la muestra, identificar todas las fases presentes, recabar la información cristalográfica de cada fase (parámetros de red, coordenadas atómicas, grupo espacial), un modelo para el arreglo experimental (generado a partir de la información cristalográfica), y comparar el patrón de difracción teórico, con el experimental. El refinamiento por el método de Rietveld emplea la técnica de los mínimos cuadrados, con el cual se modifican los parámetros involucrados en el modelo hasta que la diferencia entre el patrón de difracción teórico y el experimental es mínima.

Para obtener las mediciones de los parámetros de red, se refino cada uno de los patrones DRX utilizando el código de análisis de difracción de materiales usando el programa (MAUD), se usaron las funciones de simetría funciones pseudo-Voigt (pV) de Thomson-Cox-Hastings para ajustar el perfil [88]. Cada pico de difracción fue indexado a la fase monoclinica del $\text{VO}_2\text{-B}$ con grupo espacial C2/m , parámetros de red $a = 12.09 \text{ \AA}$, $b = 3.70 \text{ \AA}$ y $c = 6.43$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ y $\beta = 106.9^\circ$.

La dispersión Raman se realizó utilizando un espectrómetro Witec CRC200 con un láser de 532 nm a 0.5 mW. Todas las bandas Raman fueron identificadas en el rango de longitud de onda de $0 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$.

Las mediciones de reflectancia óptica se midieron en un espectrofotómetro marca JASCO v-770, las mediciones se realizaron en el rango de (290-2500 nm) con una esfera de integración de 100 mm en la configuración de reflexión.

Un material candidato a absorbedor solar es evaluado por la absorptancia solar (α_s) [89]. Esto está definido por Ley de Kirchoff, donde la absorptancia espectral de un material opaco se puede expresar en términos de su reflectancia total $\rho(\lambda, \theta)$, quedando finalmente expresada como $\alpha(\lambda, \theta) = 1 - \rho(\lambda, \theta)$, para la absorptancia, y $\varepsilon(\lambda, \theta) = \alpha(\lambda, \theta)$, λ es la longitud de onda y θ es el ángulo de incidencia de la luz [34]. La absorptancia solar total (α_s) se puede calcular de acuerdo a la siguiente ecuación [90,91]:

$$\alpha_s = \frac{\int_{0.3}^{2.5} (1 - \rho_\lambda) * I_\lambda^{AM 1.5} d\lambda}{\int_{0.3}^{2.5} I_\lambda^{AM 1.5} d\lambda} \quad (6 - 1)$$

La absorptancia solar se obtiene ponderando la absorptancia espectral con la irradiancia solar espectral y para un ángulo de incidencia dado θ , se puede obtener integrando sobre el espectro solar dependiente de la longitud de onda, $I_\lambda^{AM 1.5}$: 1000 W/m².

7 RESULTADOS

7.1 Caracterización de los sustratos Al-6061

La composición química de la aleación de las láminas de aluminio se analizó a través de Espectrometría de Emisión Óptica por Chispa que muestra 98.09 Al, 0.011 V, 0.001 Sr, 0.001 Co, 0.05 Ti, 0.007 Zn, 0.004 Ni, 0.004 Cr, 0.013 Mg, 0.962 Mn, 0.135 Cu, 0.531 Fe y 0.188 Si % en peso que corresponde a la aleación Al-6061.

En la Figura 7-1a se muestra la micrografía MEB del sustrato de aluminio Al-6061 comercial, el cual presenta un acabado característico de laminación [92,93] . Se observan escamas y líneas de deformación provocadas por el proceso de laminación del aluminio. La Figura 7-1b muestra la superficie del sustrato después del proceso de decapado, donde se puede observar un grabado químico sobre la superficie. Este grabado está relacionado con la iniciación de la estructura porosa de alúmina, consecuencia del ataque oxidativo del hidróxido de sodio (NaOH) y a la posterior pasivación con ácido nítrico (HNO₃).

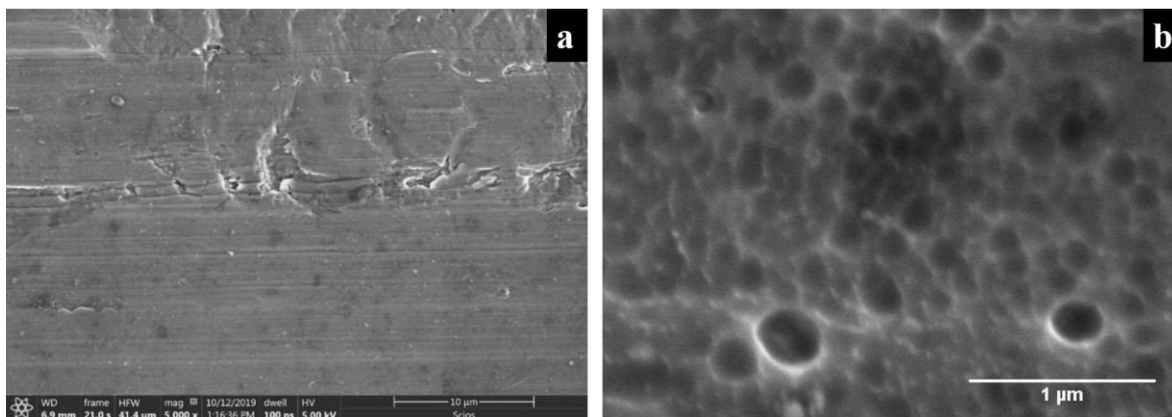


Figura 7-1: Micrografías MEB del sustrato con a) Acabado comercial y b) Después del proceso de decapado.

En la Figura 7-2a se muestra el análisis EDS de Al- 6061, se observa el pico que corresponde al aluminio y picos correspondientes oxígeno y carbón, los cuales son impurezas. En la Figura 7-2b, se muestra el EDS después del proceso de decapado; se observa el pico que corresponde al aluminio y la desaparición de los picos correspondientes al oxígeno y carbón. Esto indica que el proceso de decapado remueve las impurezas de O y C de los sustratos.

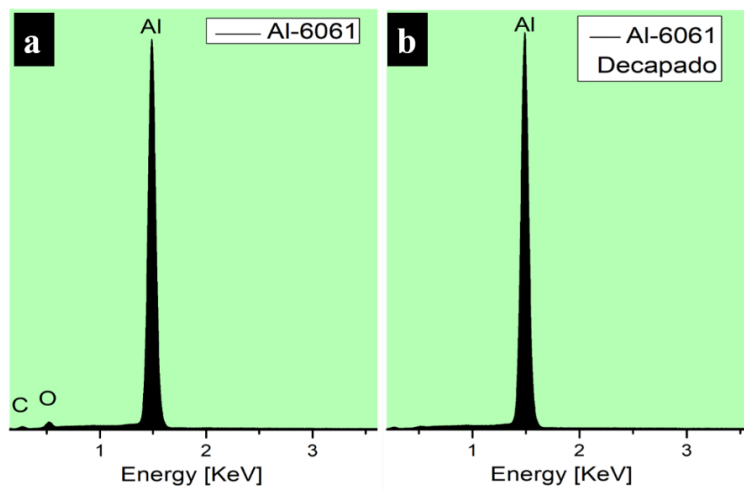


Figura 7-2: Espectros EDS de a) Al-6061, b) Al-6061 decapado.

Mediante el estudio de DRX se analizó la estructura cristalina del sustrato de aluminio Al-6061. En la Figura 7-3, se muestra el difractograma del sustrato, se observa que el material es policristalino y concuerda con el archivo de difracción de polvos correspondiente al aluminio (PDF 04-0787). Este patrón se indexa a una estructura cúbica centrada en las caras (CCC) y presenta una orientación preferencial en la dirección $\langle 200 \rangle$.

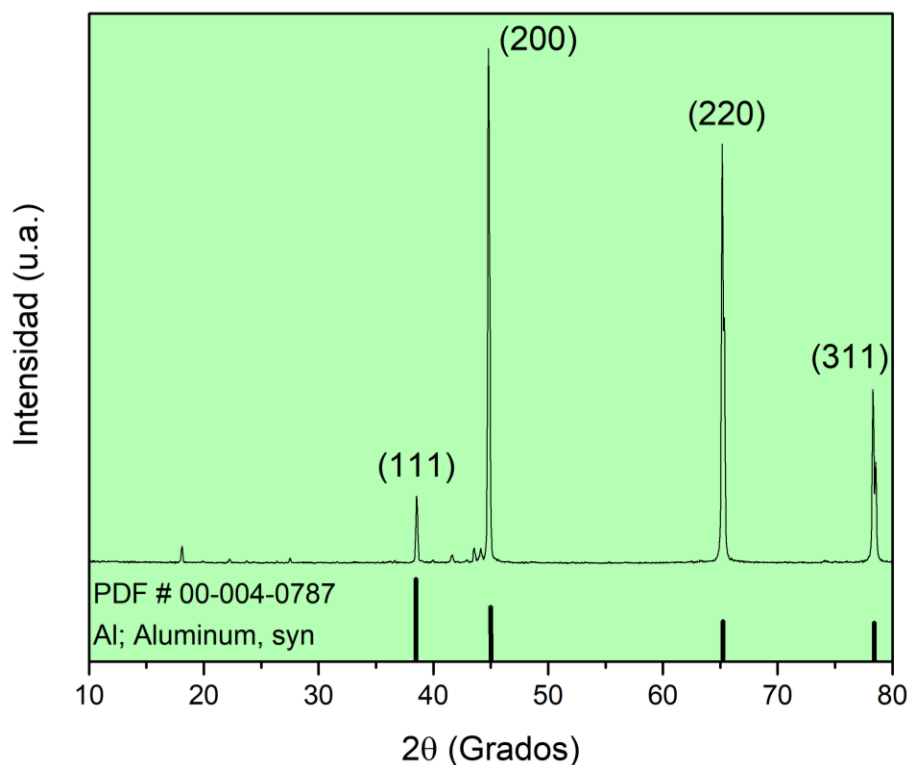


Figura 7-3: DRX del sustrato de aluminio Al-6061 anodizado en (H_3PO_4) 2M a 10 V durante 15 min.

7.2 Proceso de Anodización

En la Figura 7-4a, se muestra la variación de la densidad de corriente durante el proceso de anodizado a un potencial constante de 10 V. La fase transitoria de la densidad de corriente registrada consta de tres partes. La primera parte (I) se caracteriza por una disminución en la corriente después del salto inicial hasta alcanzar un mínimo. La parte (I) resulta del crecimiento de la capa tipo barrera que da como resultado la propagación de caminos individuales (precursores de poros). El crecimiento de la capa tipo barrera se equilibra mediante la disolución de óxido, la cual inicia en donde existen irregularidades en la superficie del sustrato producidas por el proceso de decapado [61]. En la segunda parte (II) la corriente aumenta como resultado del inicio de los poros (nucleación y crecimiento de los poros). Cuando el campo eléctrico es suficientemente alto, la estructura porosa o capa tipo porosa comienza a construirse [94].

Finalmente, el crecimiento continúa en la parte tres (III) y la densidad de corriente disminuye hasta cierto nivel en donde la capa porosa seguirá creciendo hasta llegar a un espesor deseado, indicando un equilibrio entre la disolución de óxido de aluminio, el electrolito (interfaz electrolito /óxido) y el crecimiento del óxido de aluminio (en la interfaz metal / óxido).

En la Figura 7-4b se muestran diferencias en los valores máximos de densidad de corriente, de hecho, no se observa la estabilización de la corriente, identificada por la parte (III) en los anodizados de 20, 25 y 30 V, esto indica que la competencia de crecimiento de los poros sigue activa y se necesitará más tiempo para alcanzar un equilibrio entre la disolución de óxido de aluminio y el electrolito. Por consiguiente, al aumentar el potencial de anodizado a 30 V, la densidad de corriente incrementa, debido a la evolución de oxígeno en la superficie del aluminio, el poder oxidativo del electrolito incrementa y disuelve con mayor facilidad la capa porosa de alúmina. Esto permite la creación de mayores puntos o defectos en la superficie, que permiten la oxidación del metal [70].

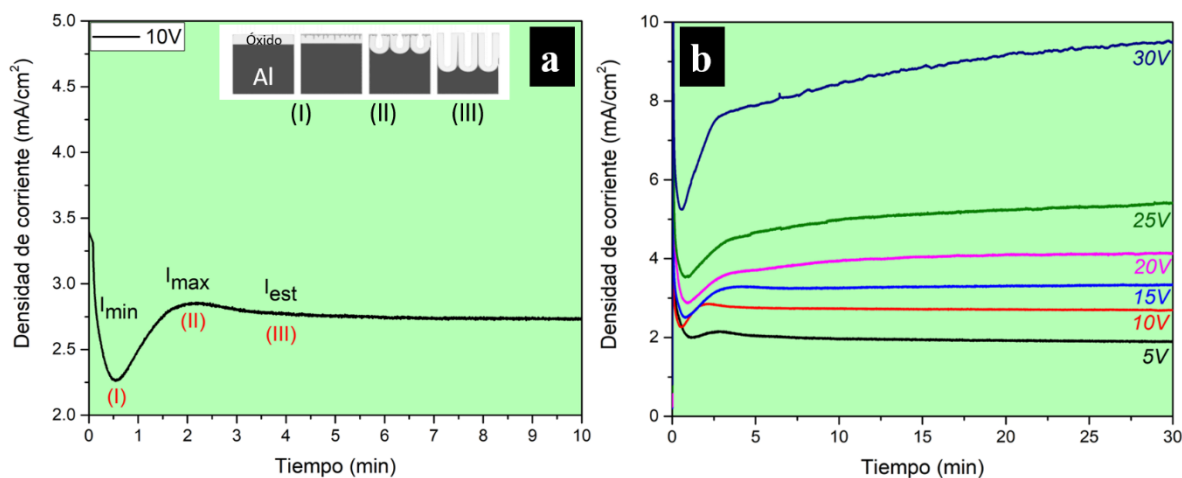


Figura 7-4: Curva de variación de corriente durante el proceso de anodización a) 10 V b) 5-30V.

7.2.1 Análisis estructural y morfológico de Al/Al₂O₃

En la Figura 7-5 se muestran los espectros de XPS de las regiones O 1s de las películas de alúmina porosa para diferentes potenciales de anodizado. La Tabla 7-1 muestra el efecto del potencial de anodizado sobre los valores de energía de enlace de XPS de Al 2p y O 1s y la composición elemental de la superficie de Al 2p, O 1s y P 2p de Al₂O₃. Los valores de energía de enlace de Al 2p y O 1s presentan un desplazamiento a valores de menor energía de enlace a medida que se incrementa el potencial de anodizado. Se observa que la composición de Al y O de Al₂O₃ conserva una proporción cercana al 40 y 60 % atómico, respectivamente. La relación estequiométrica se ve afectada por la presencia de fósforo, la cual disminuye a medida que se incrementa el potencial de anodización. Estos resultados concuerdan con los datos reportados para películas de alúmina porosa preparadas en ácido fosfórico [71]. A pesar de que se han realizado varios estudios académicos e industriales sobre el crecimiento de películas por anodización, la composición química de estas películas anodizadas aún es tema de debate debido a que la composición depende directamente de la naturaleza de la aleación de aluminio, el electrolito utilizado y las condiciones eléctricas aplicadas durante la anodización [95].

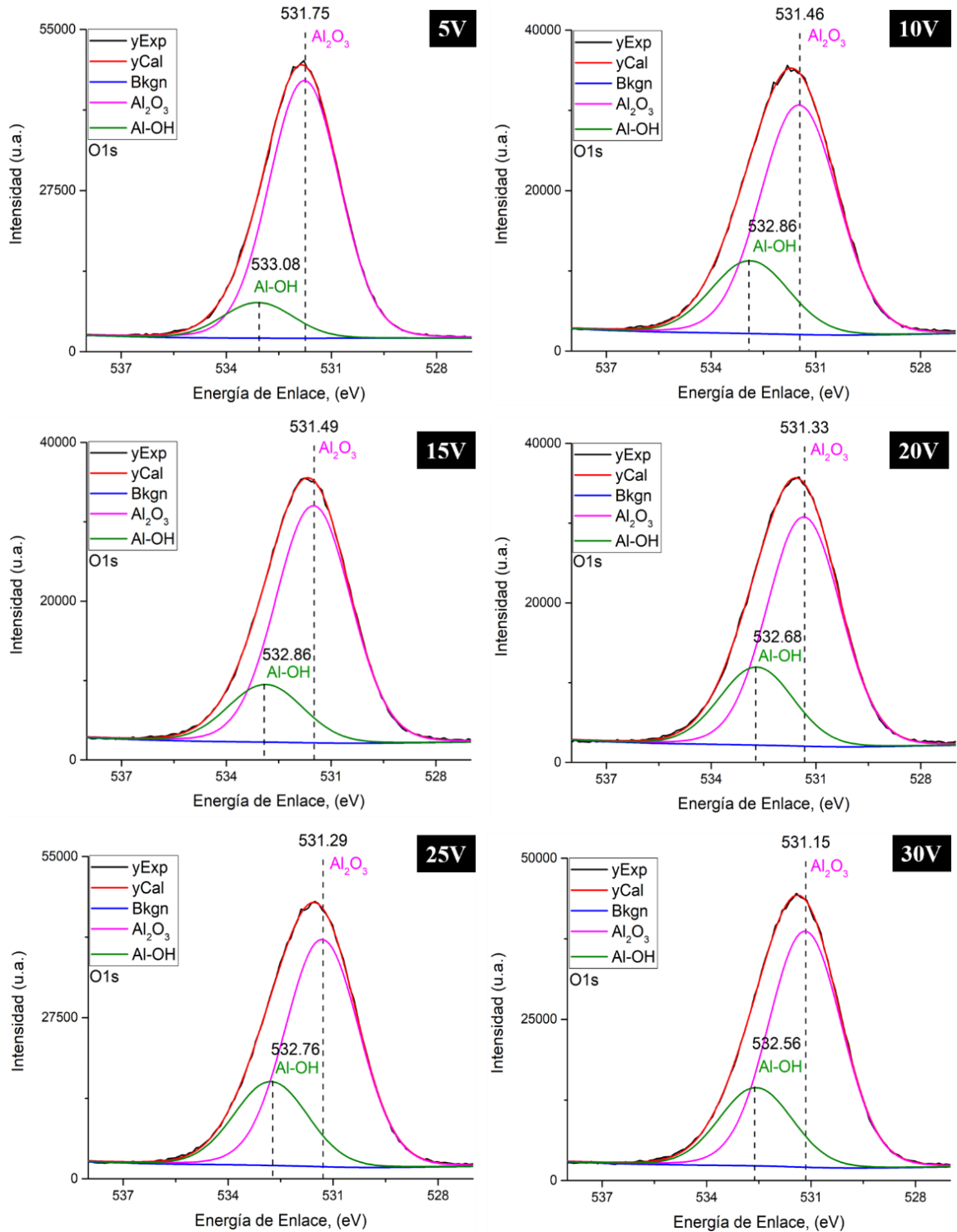


Figura 7-5: Espectros XPS del orbital O1s para películas de alúmina porosa preparadas a diferente potencial de anodizado.

Tabla 7-1: El efecto del potencial de anodizado sobre la energía de enlace XPS y composición elemental de superficie y red de Al₂O₃.

Potencial de anodizado	Energía de enlace/eV		Composición elemental			Composición de alúmina	
	Al2p	O1s	% Al	% O	% P	% O Red (Al ₂ O ₃)	% O Superficie (Al-OH)
5V	74.86	531.75	39.25	56.14	4.60	87.83	12.16
10V	74.52	531.46	38.58	57.72	3.69	84.08	15.91
15V	74.56	531.49	38.35	57.27	4.36	80.31	19.68
20V	74.23	531.33	40.20	56.8	2.98	74.47	25.52
25V	74.36	531.29	39.18	57.48	3.33	73.06	26.93
30V	74.35	531.15	39.63	57.02	3.34	74.95	25.04

En la Figura 7-6, se muestran los espectros de XPS de los orbitales de Al 2p, P 2p y O 1s de la muestra que fue anodizada a 10 V. Se observa la aparición del fosfato de aluminio en la región de 133.95 eV, mientras que el orbital O 1s muestra la presencia de Al-OH en la superficie en el componente de alta energía. En la Tabla 7-1 se observa que la cantidad de oxígeno en la superficie incrementa con el potencial de anodizado, lo que indica el aumento de la hidratación de la alúmina.

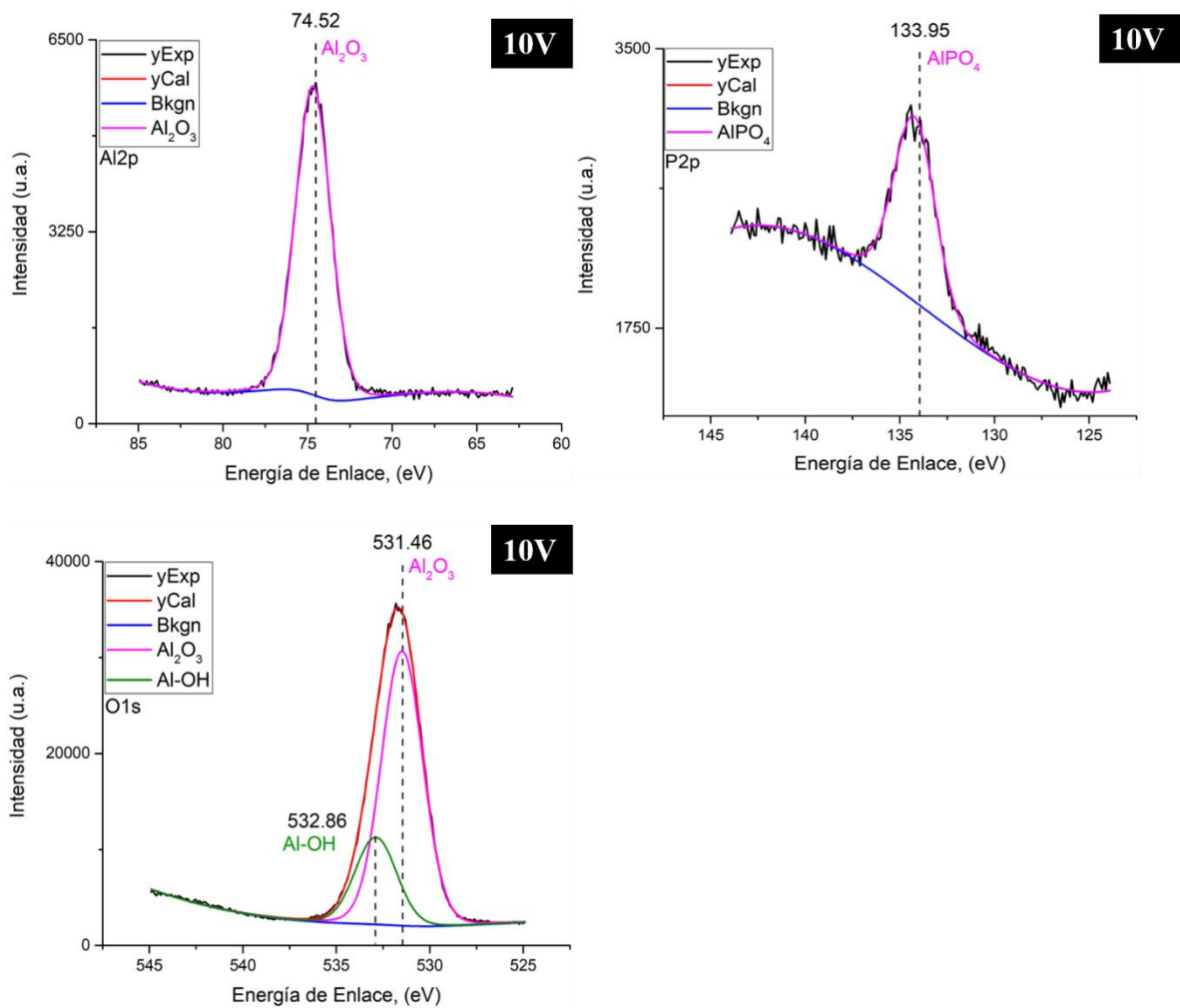


Figura 7-6: Espectros XPS de: Recubrimiento de alúmina en sustratos de Al en H₃PO₄ durante 15 minutos, con un potencial constante de 10 V.

En la Figura 7-7a-f, se observa que los poros presentan una distribución aleatoria sobre la superficie del sustrato de Al-6061. Las imágenes SEM muestran una distribución con tamaños de poros aleatorios, La densidad de poro promedio disminuye con el potencial de anodizado. Para potenciales de 10 V se calculó una densidad de poro promedio de 8.99×10^9 poros/cm² y para potenciales de 15 V se calculó una densidad de poro promedio de 6.675×10^9 poros/cm².

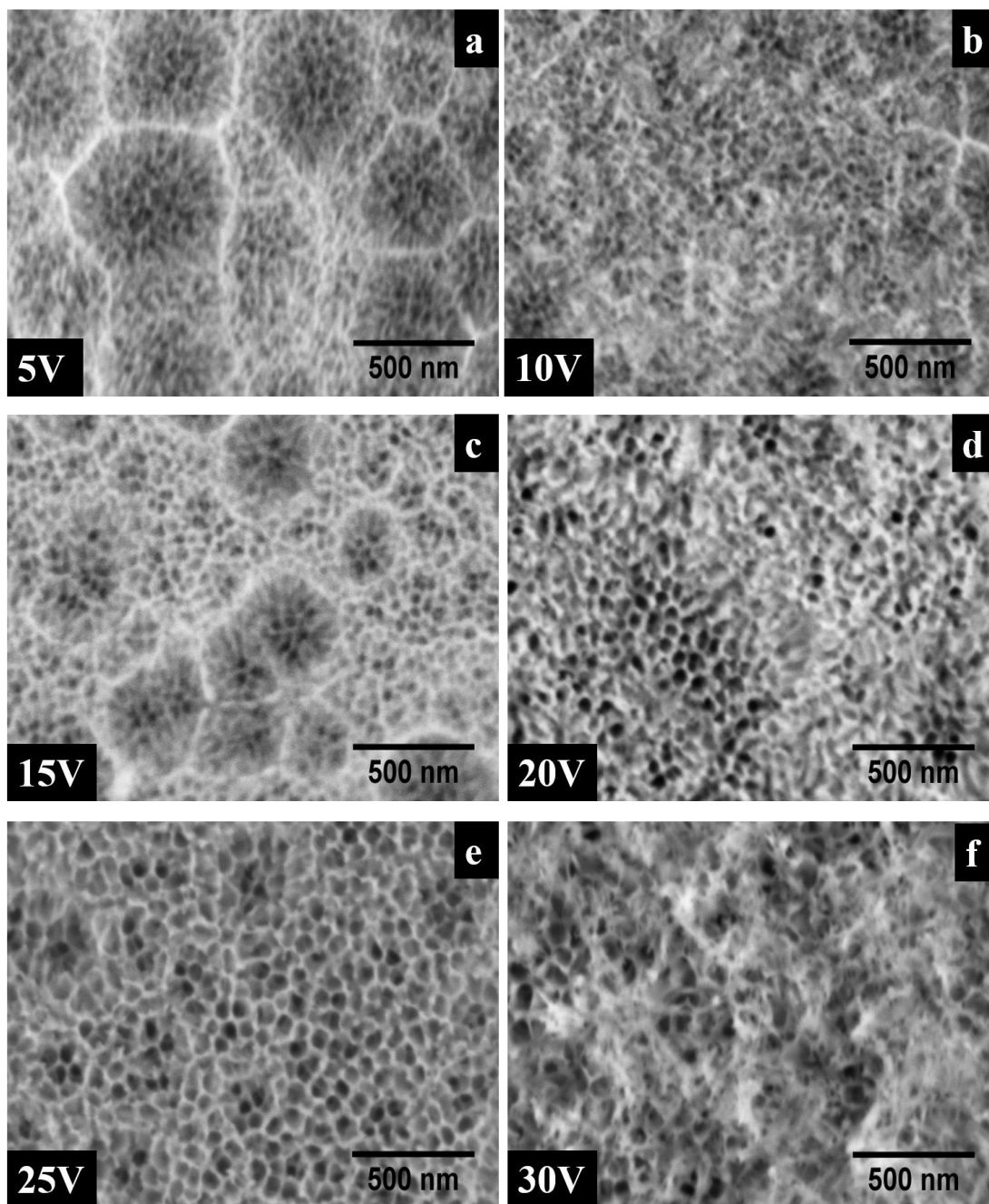


Figura 7-7: Micrografías MEB de los sustratos de Al anodizado en H_3PO_4 durante 15 minutos a diferentes voltajes.

A partir de las imágenes SEM se calculó el diámetro promedio de poros. En la Figura 7-8, se muestra la gráfica del diámetro promedio de los poros para distintos tiempos de crecimiento a diferentes potenciales de anodizado constante. Se encontró que el tamaño depende del tiempo de oxidación. Se observa que el crecimiento de los poros presenta una distribución aleatoria, con tamaño de poro que varían de 20-30 nm, 23-45 nm, 38-48 nm y 45-60 nm consecutivamente para anodizados de 10 a 25 V, respectivamente.

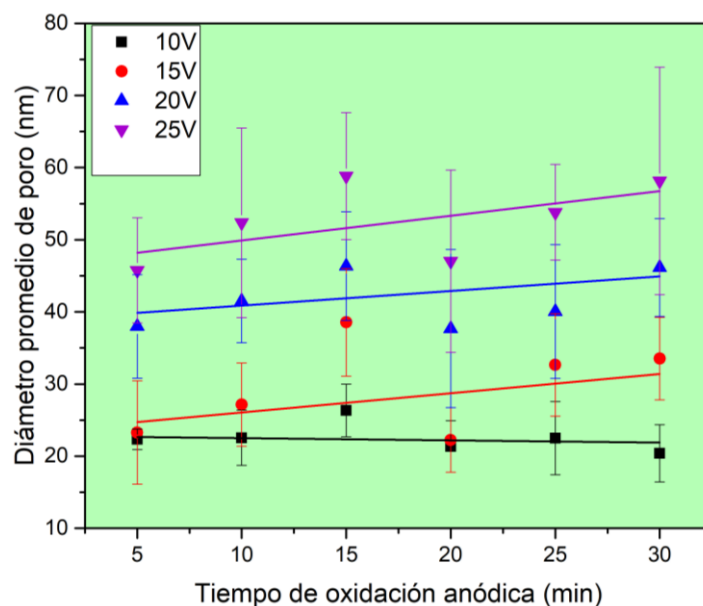


Figura 7-8: Diámetro promedio de poro vs. tiempo de anodizado a diferentes voltajes.

En la Figura 7-9, se muestra la gráfica del diámetro promedio de los poros para distintos potenciales de anodizado; indica que el diámetro de poro es directamente proporcional al potencial de anodizado, con una constante de proporcionalidad de:

$$D_p = 2.4055 \times V \quad (7 - 1)$$

Estos resultados de crecimiento promedio de poros coinciden con lo expuesto por [96], [97], [98], [99] [100].

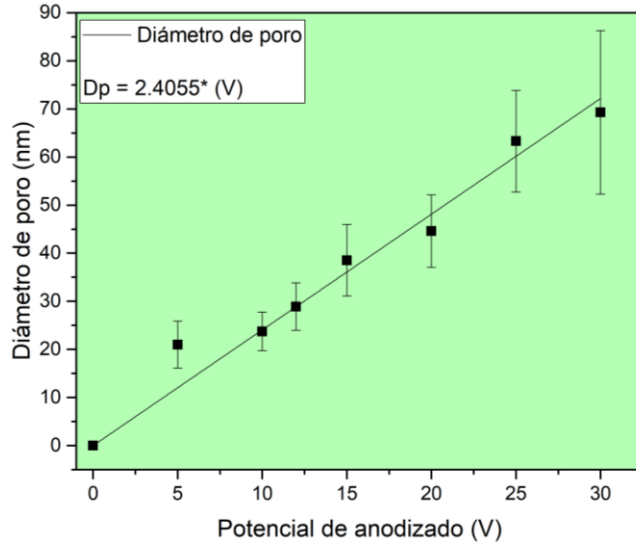


Figura 7-9: Diámetro de poro vs. voltaje de anodización en (H₃PO₄) 2M. Línea de tendencia, $D_p=2.4055 \times V$.

En la Figura 7-10, se observa que el espesor de la capa de óxido de (Al₂O₃) está en función del tiempo de inmersión en el baño. Después de más de 30 min, se puede pensar que ocurre un agotamiento de los iones del electrolito que conllevan al desgaste de la capa de óxido o a mantenerla con un espesor constante. Sin embargo, estos resultados concuerdan con lo expuesto por Nahar et al. [101] en condiciones similares, en donde el incremento del espesor de la capa de alúmina está en función del tiempo y conserva una proporcionalidad como lo muestra la ecuación 7-2.

$$Espesor_{nm} = 16.52 \times t \quad (7 - 2)$$

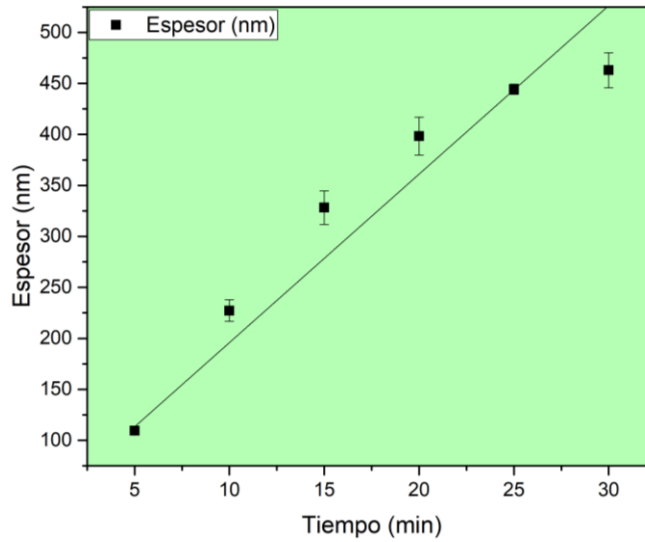


Figura 7-10: Espesor de la capa de óxido (Al_2O_3) en función del tiempo de anodizado a 10V.

La Figura 7-11, muestra la gráfica del efecto del potencial de anodizado sobre el espesor de la película de alúmina sintetizada durante 15 minutos con diferentes potenciales. Se puede observar que el espesor de las películas de alúmina crece a medida que incrementa el voltaje de anodización y se atribuye a que el campo eléctrico aumenta el poder oxidativo del electrolito incrementando la oxidación del aluminio [102,103]. Utilizando el método de mínimos cuadrados, se obtuvo por regresión lineal la siguiente ecuación para el espesor de la capa de óxido de aluminio (Al_2O_3).

$$\mathbf{Espesor}_{nm} = 23.70 \times V \quad (7 - 3)$$

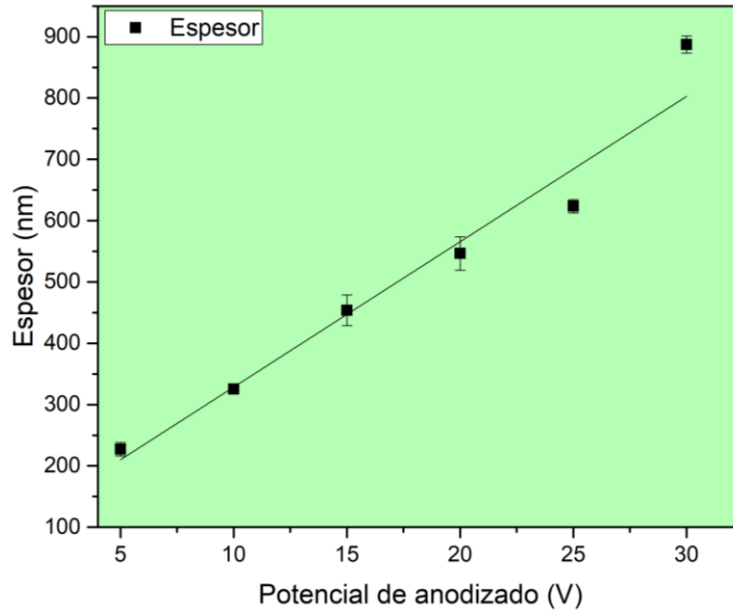


Figura 7-11: Espesor de la película de óxido (Al_2O_3) en función del potencial de anodizado en (H_3PO_4) 2M y 15 minutos de anodizado.

7.2.2 Propiedades ópticas de Al/ Al_2O_3

En la Figura 7-12, se muestran superficies anodizadas con potenciales que van de (10 a 30 V), de modo que, de acuerdo con el ángulo de la toma de la fotografía, se pueden observar diferentes colores para una misma muestra.

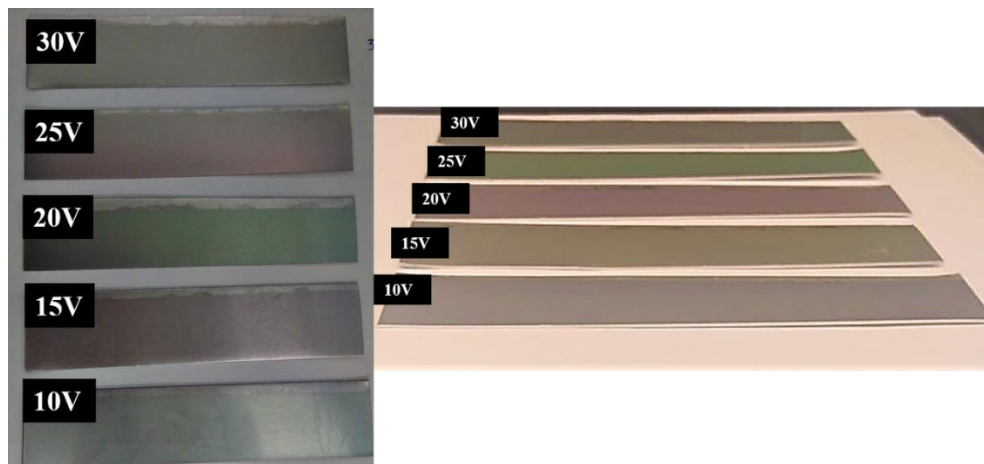


Figura 7-12: Imágenes de los sustratos de Al anodizado en H_3PO_4 durante 15 minutos.

En la Figura 7-13, se muestran los espectros de reflectancia de 290-2500 nm para el sustrato de aluminio Al-6061 antes del proceso de anodizado (Al-comercial) y después del proceso de anodizado. Como se observa en la Figura 7-13, la película de alúmina porosa disminuye la reflectancia del sustrato a medida que incrementa el potencial de anodizado.

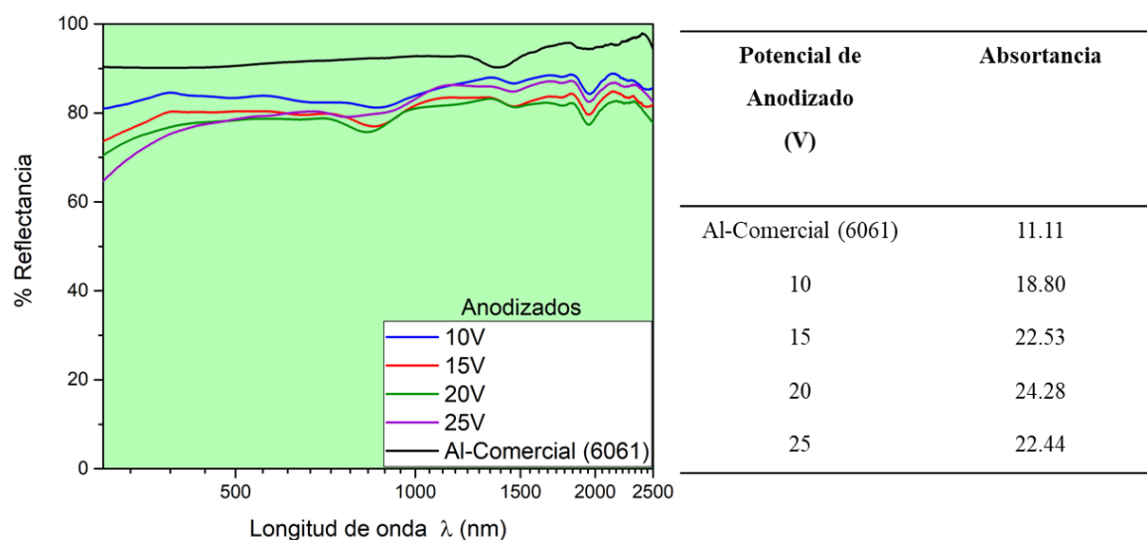


Figura 7-13: Espectros de reflectancia de los sustratos de aluminio (Al-6061) y aluminio anodizado por 15 min a diferentes potenciales.

7.3 Películas de óxido de vanadio sobre alúmina porosa

Sobre la superficie del sustrato de aluminio se forma una capa de óxido nativo que protege al material contra la oxidación y corrosión, también le resta adherencia al dejar lisa la superficie el material, por ello la preparación de la superficie es fundamental para depositar sobre estos sustratos. En la Figura 7-14, se muestra una fotografía de los sustratos de aluminio anodizados por 15 min a distintos potenciales, estos fueron recubiertos con 40, 60 y 80 disparos de solución precursora de VOAC. Se observa un tono de color negro mate en todos los sustratos, sin embargo, en los sustratos anodizados con un potencial de 5 V no se logró un recubrimiento homogéneo del sustrato, esto se puede atribuir a que el diámetro de los poros de la alúmina anodizada con 5 V, no permiten la adhesión del vanadio debido al pequeño diámetro que obtienen sus poros calculados con la constante de proporcionalidad $D_p = 2.4055 \times 5V$.

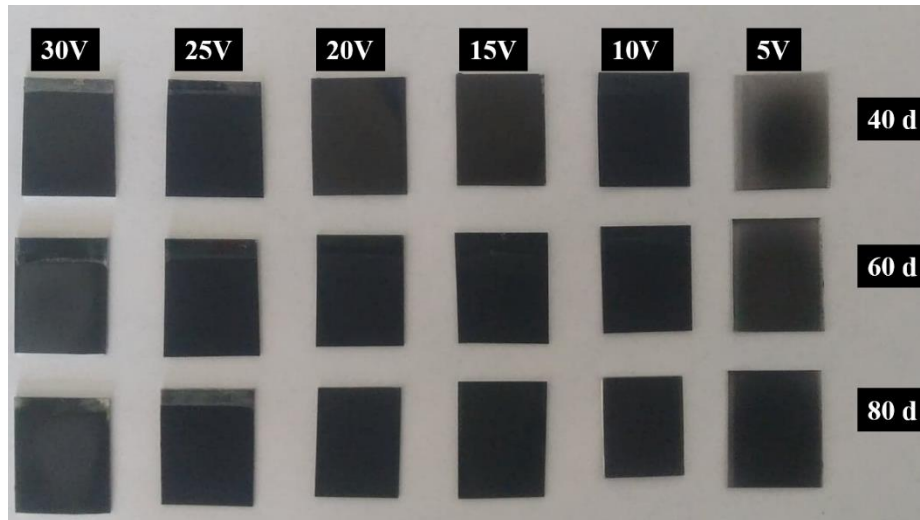


Figura 7-14: Recubrimientos de vanadio en sustratos anodizados a distintos potenciales.

7.3.1 Caracterización morfológica

En la Figura 7-15, se muestran las micrografías en sección transversal y de la superficie para las muestras con 40, 60 y 80 disparos de solución precursora de VOAC y 15 minutos de anodizado para un potencial de anodizado de 10 V. En estas imágenes se observan las diferencias morfológicas entre el sustrato, la película porosa de alúmina (Al_2O_3), y la película de VO_x . Se puede observar en las imágenes SEM que la alúmina porosa funciona como una capa que genera puntos de anclaje para las películas de VO_x . En la Figura 4-15(40d), se señala con una flecha roja la presencia de un recubrimiento blanco debido al relleno de Pt que se utiliza en FIB y se muestra como la película se vuelve más compacta a medida que incrementa el número de disparos de la solución precursora de VOAC. Se midieron los espesores de las películas de vanadio con 40 disparos, la película muestra un espesor de ~285 nm. Cuando se aplican 60 disparos la película adquiere un espesor promedio de 325 nm. Con 80 disparos, la película crece hasta 458 nm de espesor, de manera similar el tamaño de granos incrementa consecutivamente de (425, 545 y 660 nm).

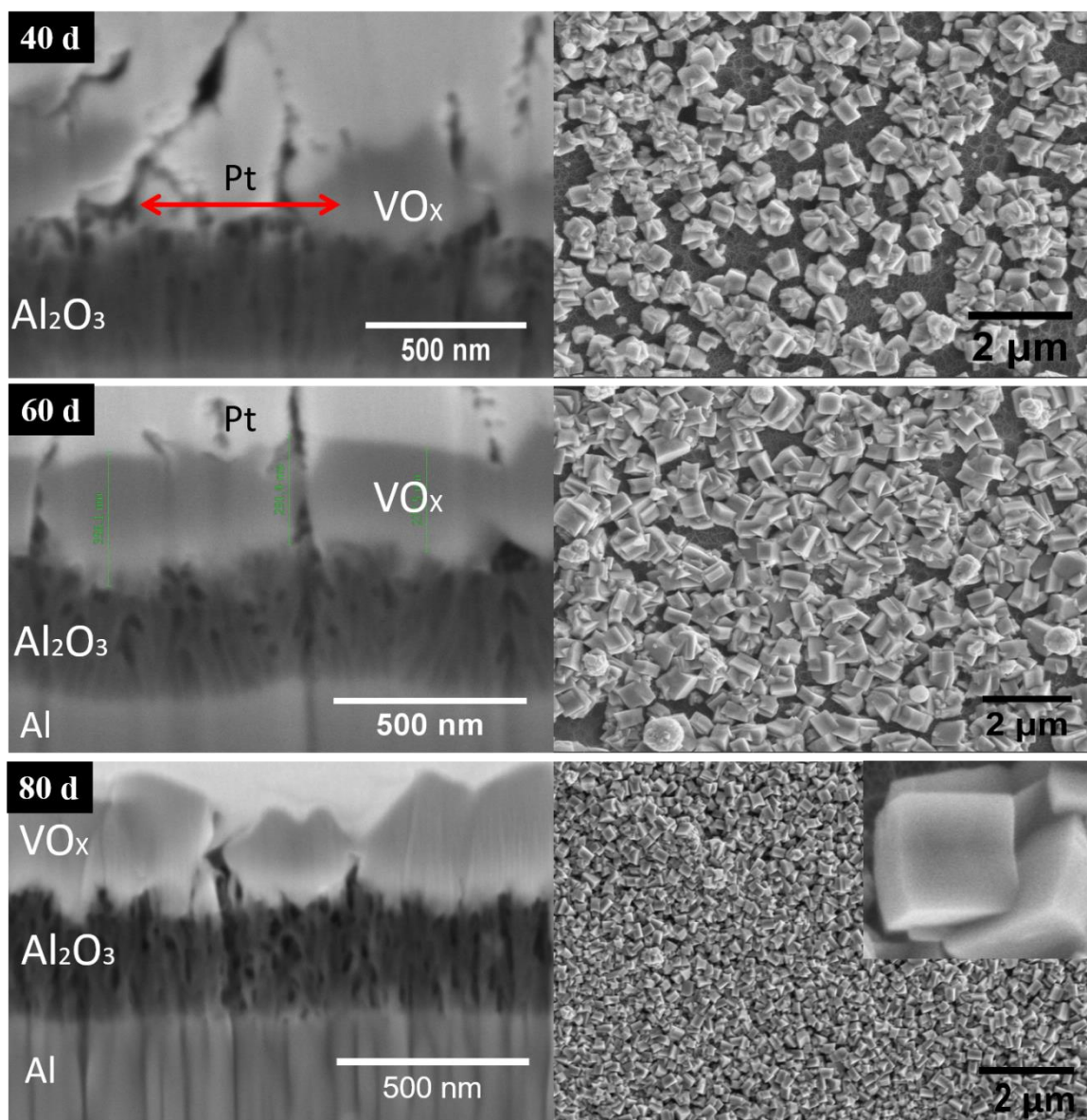


Figura 7-15: Micrografías MEB de sección transversal y superficie de las películas de VO_x preparadas con 40, 60 y 80 disparos de solución precursora de VOAC, usando sustratos de Al-6061 preparados a 10 V por 15 min.

7.3.2 Caracterización estructural

La Figura 7-16a, muestra el patrón de difracción DRX de la película de óxido de vanadio preparada con 80 disparos a 400 °C sobre un sustrato de Al/Al₂O₃. El patrón de DRX muestra la naturaleza policristalina de la película y es indexado al dióxido de vanadio con parámetros

crystallográficos monoclinico C2/m y constantes de red $a = 12.09 \text{ \AA}$, $b = 3.70 \text{ \AA}$ y $c = 6.43$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ y $\beta = 106.9^\circ$, los cuales identifican la fase VO₂-B [13,104].

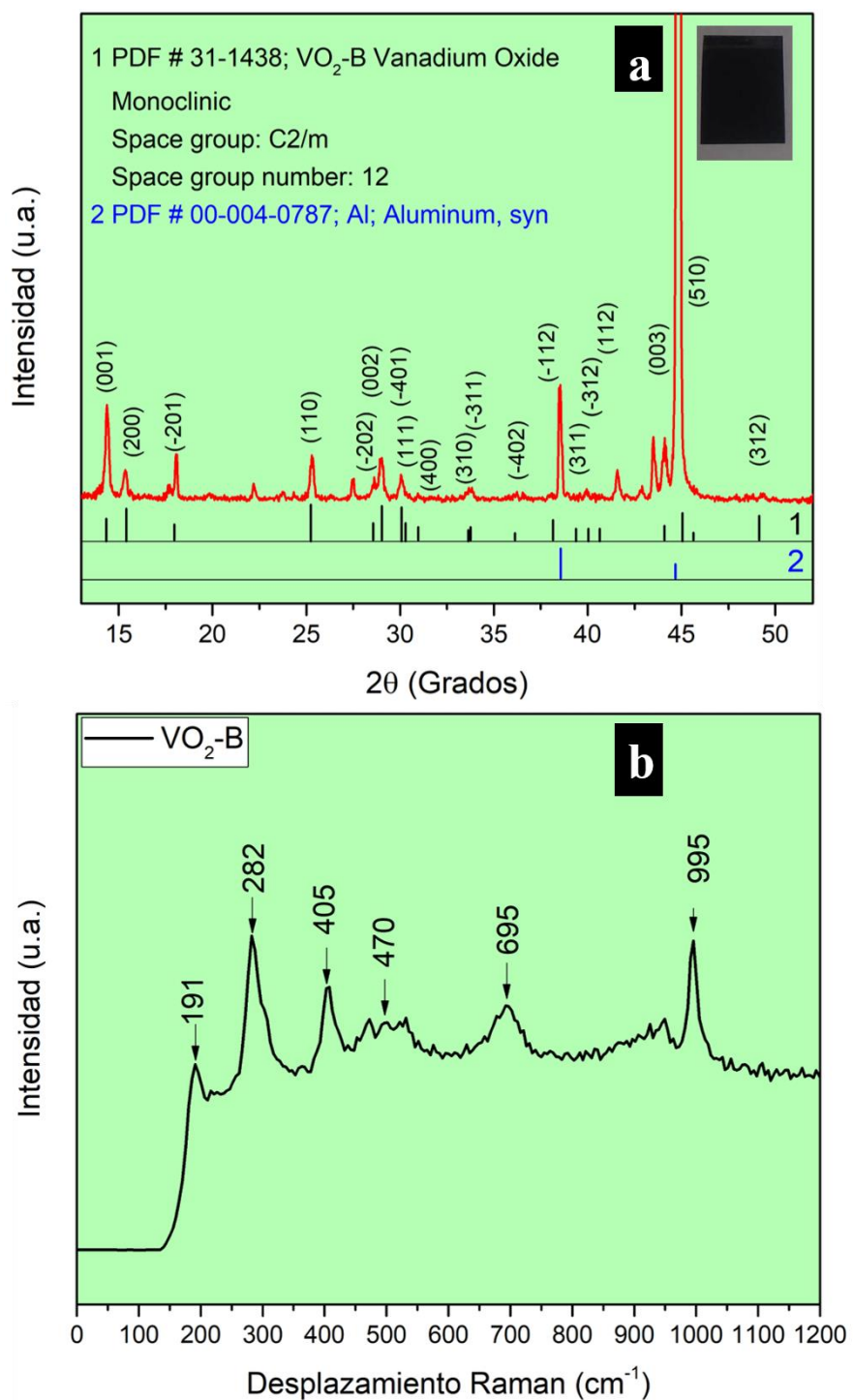


Figura 7-16: DRX y espectro Raman de la película de óxido de vanadio sin tratamiento térmico.

La Figura 7-16b, muestra los espectros Raman de las películas de VO₂-B. En la Tabla 7-2 se presenta las bandas detectadas y su comparación con datos reportados para VO₂-B. Las bandas a 191, 282, 405, 470, 695 y 995 cm⁻¹, son asignadas a la fase VO₂-B y se atribuyen a los modos A_g, B_g, A_g, B_g, B_g y B_{2g} respectivamente. Las bandas Raman similares se han mostrado en diferentes investigaciones [105–108]. Las bandas a 191 y 282 cm⁻¹ se asignan a los modos de flexión de V-O-V y a los modos de flexión/ondulación, respectivamente. Las bandas 405 y 470 cm⁻¹ se atribuyen a los modos de estiramiento V-O-V. La banda de 695 cm⁻¹ se debe a la coordinación de los átomos de vanadio con tres átomos de oxígeno, mientras que la banda a 995 cm⁻¹ se atribuye al estiramiento V=O del octaedro distorsionado.

Tabla 7-2: Datos Raman para VO₂-B monoclinico y α-V₂O₅ ortorrómbico.

VO ₂ -B					α-V ₂ O ₅		
Trabajo presente	Ref.[109]	Ref.[110]	Ref.[111]	Ref.[112]	Trabajo presente	Ref.[109]	Ref.[113]
-	-	118	162	-	-	104	-
191	191	191	-	-	149	146	149
282	270	270	264	282	200	198	200
405	399	399	-	401	287	285	284
470	470	470	-	-	307	306	310
-	670	670	515	510	409	406	403
695	880	880	700	691	487	483	532
995	-	-	-	870	531	528	700
-	-	-	1016	1011	707	701	837
-	-	-	-	-	1000	996	980

En la Figura 7-17a, se muestran el patrón de DRX para la película de VO₂-B cuando se trata térmicamente a 500 °C por 1 h; con este tratamiento, se obtiene una transición de fase no reversible. Después del tratamiento térmico se observó un cambio en el color de la película a amarillo, ver fotografía en la Figura 7-17a. En esta película se encontró la fase ortorrómbica de α-V₂O₅, con grupo espacial Pmmn con constantes de red: a=11.54 Å, b= 3.57 Å y c= 4.38 Å, α = β = γ = 90 ° [114,115].

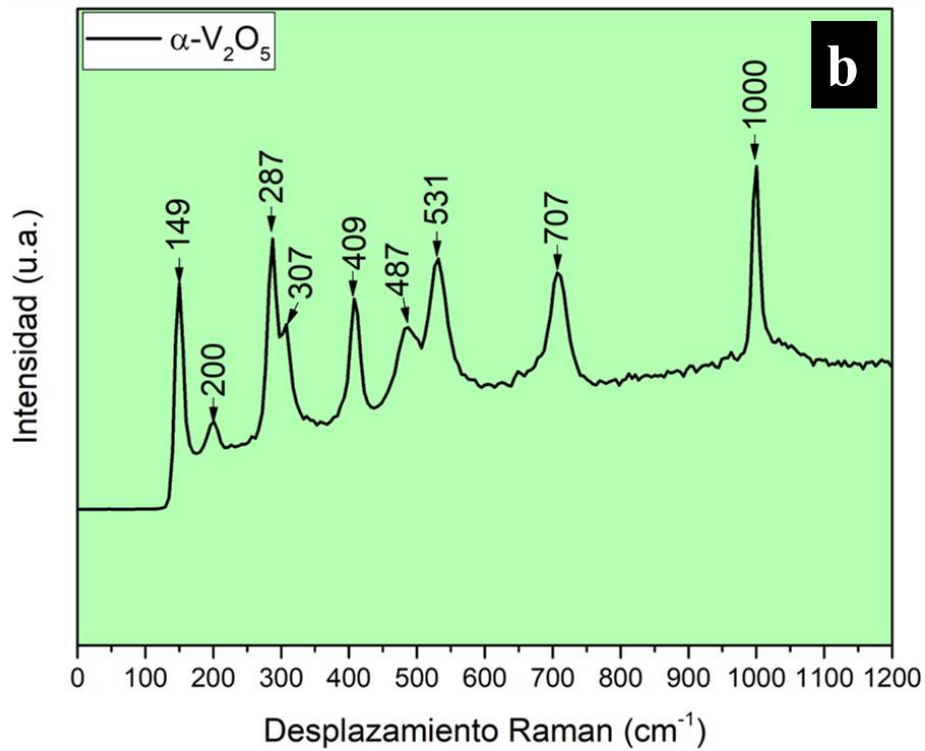
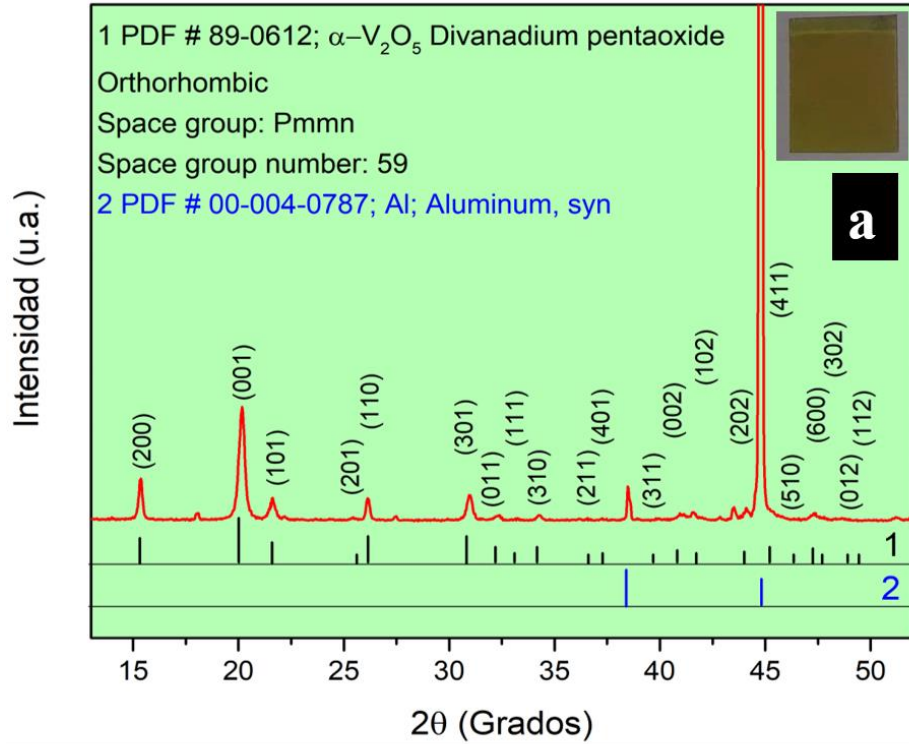


Figura 7-17: Difractograma DRX y Espectros Raman de la película de α -V₂O₅ ortorrómbico después del calentamiento hasta 500 °C.

Para estudiar la transformación de fase irreversible también se utilizó espectroscopia Raman. La Figura 7-17b, muestra el espectro Raman de la película α -V₂O₅. En la Tabla 7-2 se presenta una comparación de datos Raman reportados para α -V₂O₅. El espectro Raman de la película α -V₂O₅ presenta las bandas en 149, 200, 287, 307, 409, 487, 531, 707, 1000 cm⁻¹. Esta estructura está asociada con modos activos Raman ($7A_g + 3B_{1g} + 7B_{2g} + 4B_{3g}$) [13,109]. La banda en 1000 cm⁻¹ se atribuye al modo de estiramiento del enlace V=O, la banda en 707 cm⁻¹, se atribuye al modo de estiramiento de oxígeno doblemente coordinado V₂-O que resulta de los oxígenos compartidos en las esquinas comunes a dos pirámides, mientras que en la banda 351 cm⁻¹, se asigna al modo de estiramiento de oxígeno triplemente coordinado V₃-O, el cual resulta de los oxígenos compartidos por bordes en común a tres pirámides, en la banda en 149 cm⁻¹, son asignados a la vibración de la red, que es una característica de la estructura del V₂O₅, en las bandas 200 y 287 cm⁻¹, se les atribuye a las vibraciones de flexión del enlace O-V-O, las bandas ubicadas en 307, 409 y 487 cm⁻¹, están asignadas al oxígeno triplemente coordinado V₃-O y la vibración de flexión de los enlaces V-O-V respectivamente [113,116–118]. Estos resultados Raman confirman que las películas son de α -V₂O₅.

7.3.3 Transformaciones de fase de películas de VO₂-B

En la Figura 7-18, se muestran los diferentes cambios de fase de la película VO₂-B identificados para este caso por el color que toma la película a medida que incrementa la temperatura. La imagen de (a) corresponde a la película de VO₂-B a T ambiente (~ 25 °C), (b) corresponde a la película de α -V₂O₅ a T ambiente y (c) es una fotografía de la película de V₂O₅ tomada a T = 500 °C.



Figura 7-18: Imágenes tomadas a distintas temperaturas del sustrato de 10 V, 15 minutos de anodizado y 80 disparos de vanadio.

7.3.3.1 Transformaciones de fase reversibles e irreversibles de películas VO₂ -B

Se realizó DRX dependiente de la temperatura de la película VO₂-B. Se encontró la T máxima en la cual la fase no pasa por transiciones reversibles y la T en la cual existe reversibilidad del termocromismo en la fase identificada como α -V₂O₅. Las Figuras 7-19 y 7-20, muestran los patrones de DRX de la muestra preparada con un potencial de 10 V, 15 minutos de anodizado y 80 disparos de VOAC. En estas imágenes se observan líneas punteadas, las de color azul indican que existe o apareció una reflexión (o pico), mientras que las líneas rojas indican que no existe o dejó de existir una reflexión. También se puede observar siguiendo las líneas punteadas que existe un desplazamiento de algunas reflexiones, indicando de esta manera que existe una compresión o expansión de la red.

Se realizaron análisis a las temperaturas de 25, 80, 250, 260, 300, 400, 450, 500 °C y a T ambiente nuevamente. Se dieron tiempos de permanencia de 5 minutos previo al análisis a cada temperatura excepto para (300 y 400) °C en donde el tiempo de permanencia previo al análisis fue de 1 hora.

En la Figura 7-19 en los rangos de 43 a 44 grados 2θ , se observa un fenómeno de desplazamiento como una función de la temperatura a partir de 250 °C. El pico de orientación (003) atribuido al VO₂-B se desplaza a ángulos de difracción altos al aumentar la temperatura. Para el pico de orientación (510) ubicado en el rango de 45 a 46 grados 2θ atribuido a la misma fase, ocurre un desplazamiento a partir de 250 a 350 °C. Sin embargo, se puede observar que los cambios son reversibles debido a que estos picos de difracción aparecen después de que se les deja de aplicar una temperatura en los ángulos de difracción ~43-46 grados 2θ , ver Figura 7-20 (después del calentamiento).

Se observa como el plano (001) de la fase VO₂-B desaparece a una T = 400 °C, en el rango de 14 a 15 grados 2θ . A esa misma temperatura aparecen nuevas reflexiones en el rango (20-22 grados 2θ), los planos (001), (101) atribuidos a la aparición de la fase α -V₂O₅. De forma similar en ángulos de reflexión mayor (25-26 grados 2θ), se aprecia un fenómeno de desplazamiento a 400 °C para el plano (110) atribuido a VO₂-B. Los planos (002) y (-401) ubicados en (28-30 grados 2θ) consecutivamente son atribuidos al VO₂-B y desaparecen a 400 °C. El plano (400) atribuido al VO₂-B, muestra un aumento de intensidad y aunque la

posición permanece constante a 31 grados 2θ , a medida que incrementa la temperatura el cambio es irreversible. ver la Figura 7-20.

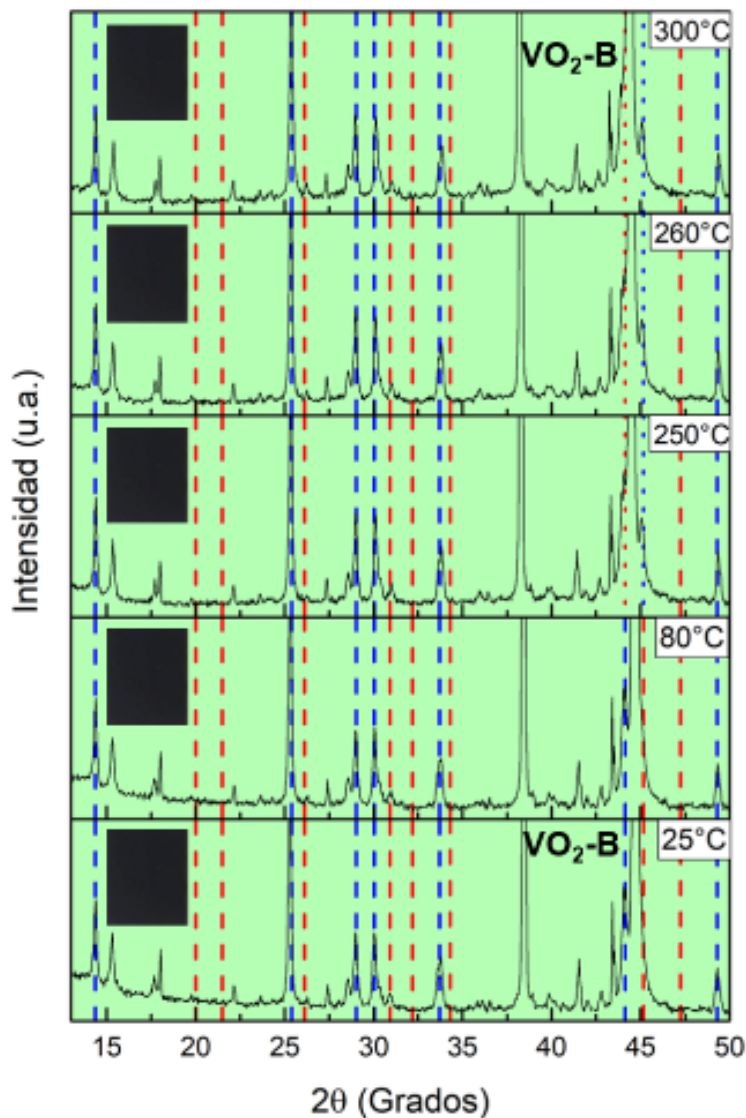


Figura 7-19: Difractogramas DRX de una película de $\text{VO}_2\text{-B}$ medidos a diferentes temperaturas.

7.3.3.2 Transformaciones de fase reversibles de películas de $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$

En la Figura 7-20, se observa como el plano (301) (atribuido al $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$) aparece a 400 °C y conserva la misma posición (~ 32 grados 2θ). Sin embargo a medida que aumenta la

temperatura, la intensidad del plano incrementa, este cambio es debido a expansión de la red [119]. De forma similar en los rangos de 33 a 35 grados 2θ , se aprecia un fenómeno de desplazamiento de las reflexiones a partir de 400 °C, correspondiente a (-311) y (310) del cambio de fase de $\text{VO}_2\text{-B}$ a la fase $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ consecutivamente siendo esta última una fase irreversible. El pico correspondiente a la orientación (600) aparece a 400 °C en el rango de 47 a 48 grados 2θ y es atribuido a la fase $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$. Se observa como incrementa la intensidad del pico en función de la temperatura lo cual es un indicativo de la expansión de la red. En el rango de 49 a 50 grados 2θ , se observa un pico de orientación 312 atribuido a la fase $\text{VO}_2\text{-B}$, el cual desaparece a 400 °C y es irreversible.

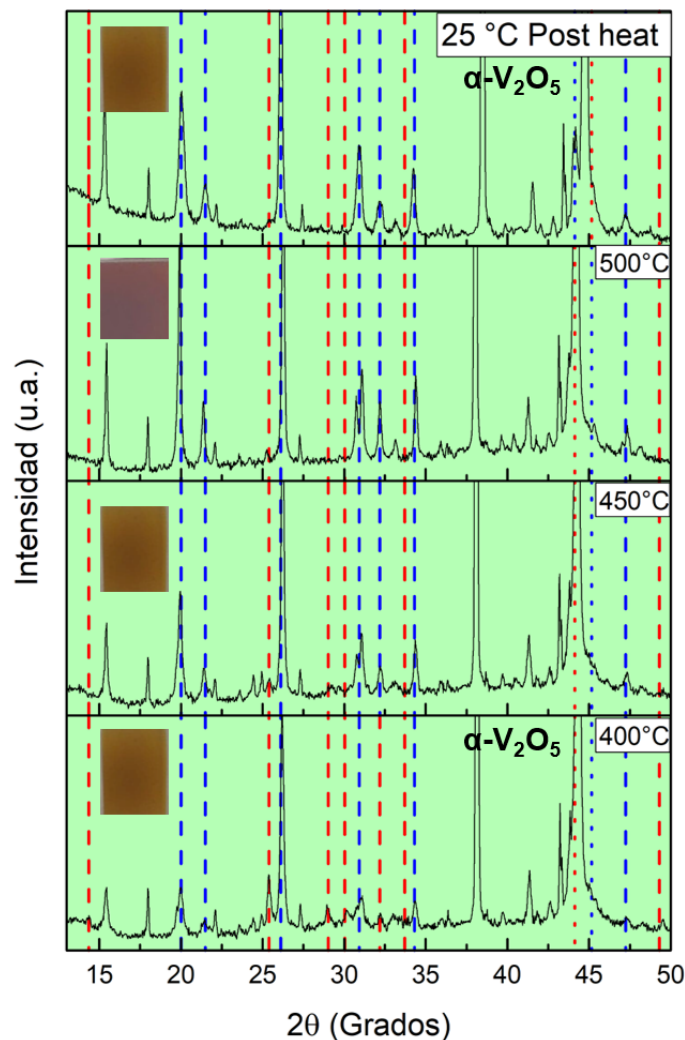


Figura 7-20: Difractogramas DRX de una película de $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ medidos a diferentes temperaturas.

Los parámetros de red y su variación fueron calculados a partir de los datos DRX utilizando el refinamiento de Rietveld. La Figura 7-21, muestra la variación de los parámetros de red en función de la temperatura para la fase VO₂-B.

Mientras que los parámetros “b” y “c” permanecen constantes hasta 350 °C. El parámetro de red “a” presenta una disminución a medida que se incrementa la temperatura. Esta disminución llega a un valor mínimo cuando la temperatura alcanza 400 °C en donde ocurren cambios de fase irreversibles.

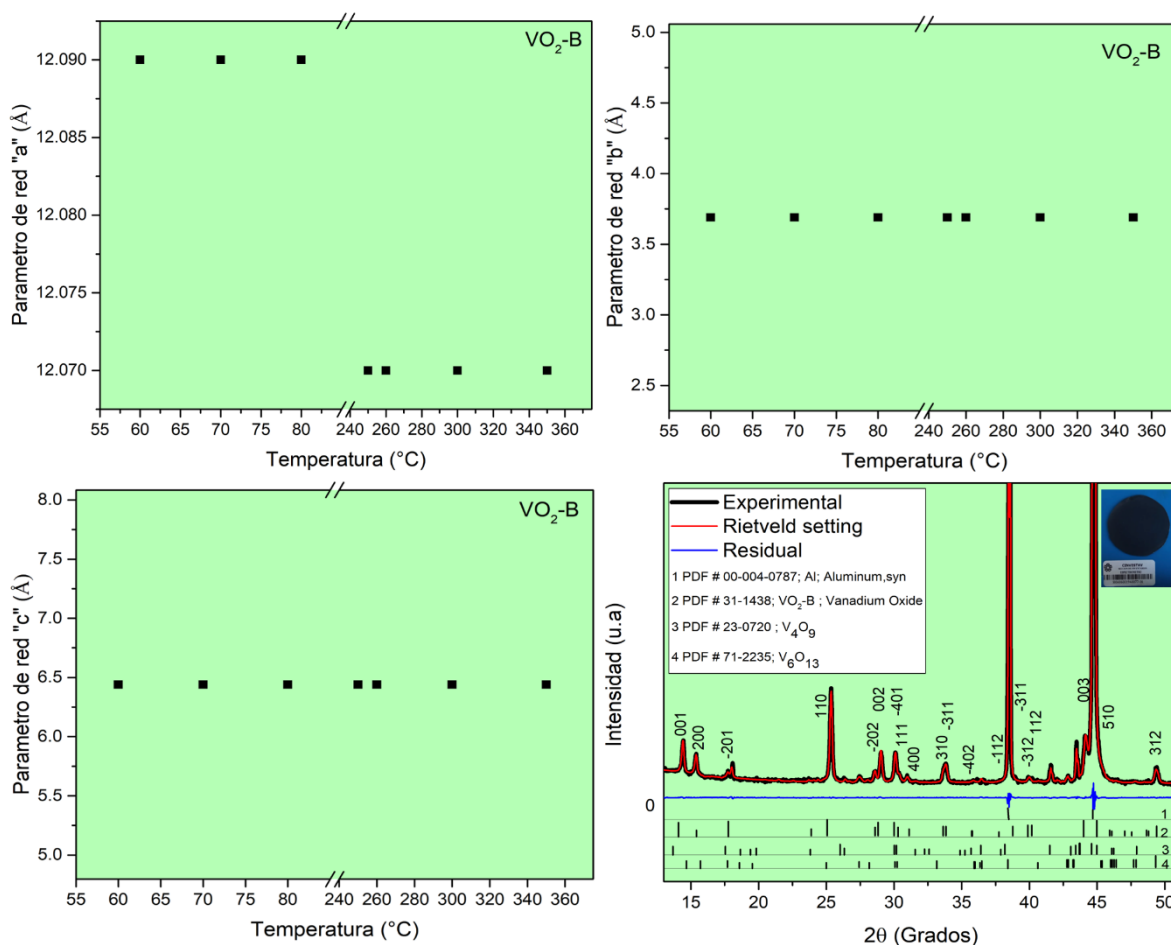


Figura 7-21: Variación de los parámetros de red en función de la temperatura de VO₂-B.

La Figura 7-22, muestra la variación de los parámetros de red en función de la temperatura para la fase α - V_2O_5 .

Una vez ocurre una transformación irreversible a 400 °C, aparece la fase la α - V_2O_5 en la cual ocurre una expansión en la dirección “c” manteniendo los parámetros “a” y “b” constantes, mientras que en la fase VO_2 -B ocurre una contracción en la dirección “a” y se mantienen los parámetros “b” y “c” constantes.

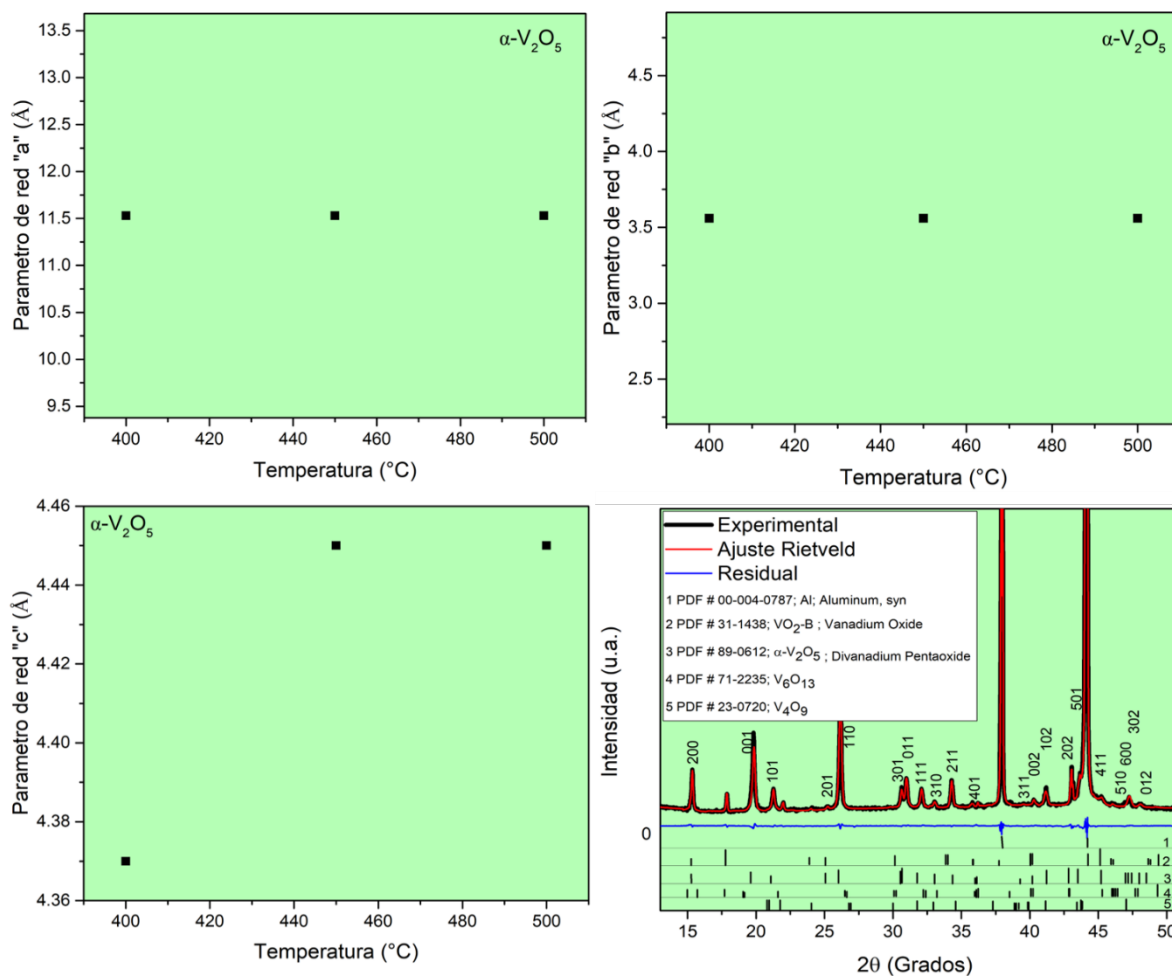


Figura 7-22: Variación de los parámetros de red en función de la temperatura de α - V_2O_5 .

7.3.4 Propiedades ópticas de películas de VO₂-B

Las propiedades ópticas como la transmitancia (T), reflectancia (R), absorptancia (α) y emitancia (ϵ) caracterizan la interacción de la luz con los materiales. En la Figura 7-23, se muestran los espectros de reflectancia medidos desde 290 a 2500 nm para películas de óxidos de vanadio de diferentes espesores (40, 60 y 80 disparos) depositados sobre aluminio anodizado (preparado por 15 min a diferentes voltajes: 10, 15, 20 y 25 V). Con estos espectros se calcularon los valores de absorptancia para cada recubrimiento de Figura 7-14, ver Tabla 7-3.

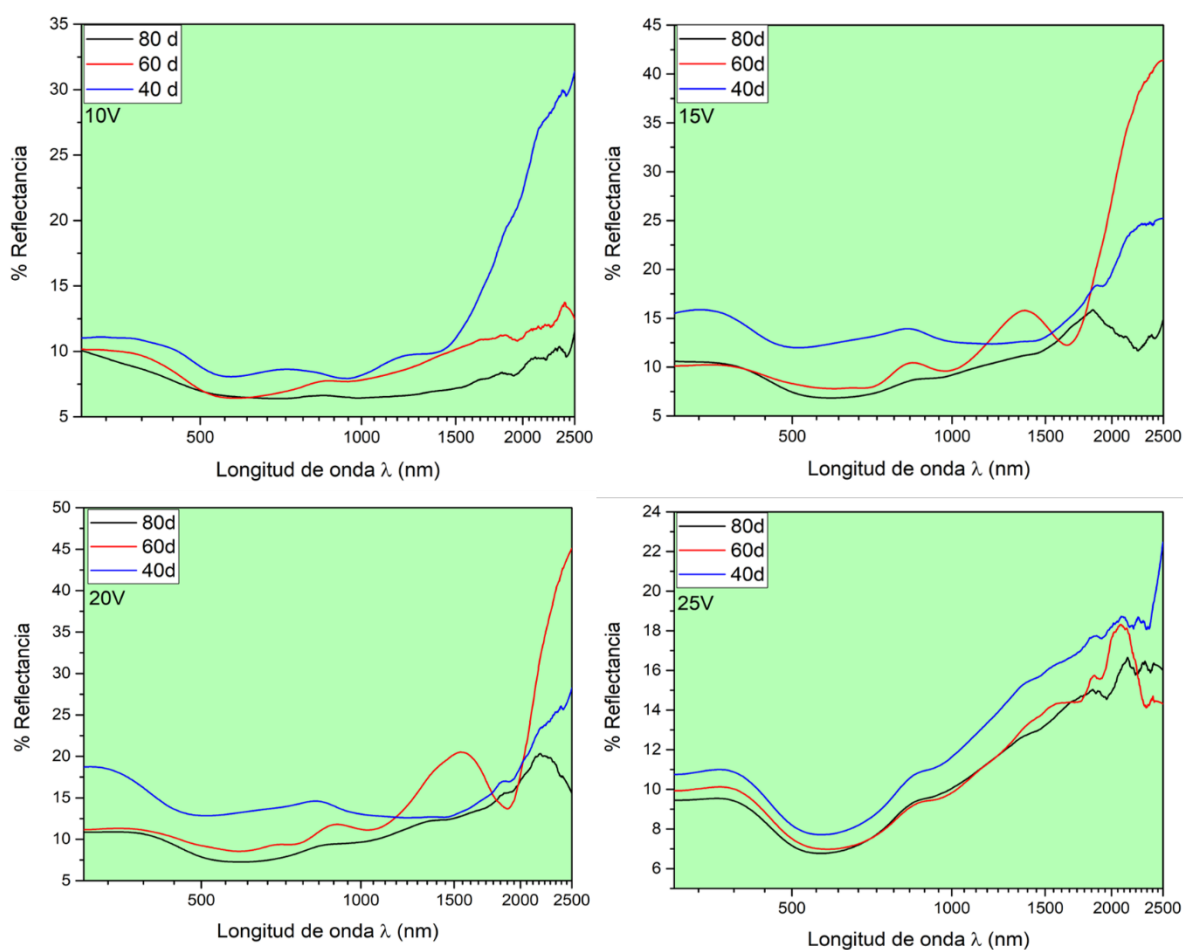


Figura 7-23: Espectros de reflectancia de los recubrimientos VO₂-B, para un rango de 290-2500 nm.

Tabla 7-3: Valores de absorptancias de películas de VO₂-B

Películas Negras	10V	Películas Negras	15V
10V-15 minutos	Absortancia	15V-15minutos	Absortancia
15m--80d	$\alpha_s = 96.0$	15m--80d	$\alpha_s = 91.1$
15m--60d	$\alpha_s = 93.0$	15m--60d	$\alpha_s = 89.5$
15m--40d	$\alpha_s = 91.2$	15m--40d	$\alpha_s = 86.6$
20V- 15 minutos	Absortancia	25V-15minutos	Absortancia
15m--80d	$\alpha_s = 90.5$	15m--80d	$\alpha_s = 90.8$
15m--60d	$\alpha_s = 88.4$	15m--60d	$\alpha_s = 90.6$
15m--40d	$\alpha_s = 86.00$	15m--40d	$\alpha_s = 89.4$

En general, se puede observar que el incremento de espesor de óxido de vanadio aumenta la absorptancia solar. Por otro lado, los recubrimientos anodizados a 15, 20 y 25 V presentan una menor absorptancia y se puede atribuir a la menor densidad de poro que evita la adherencia del óxido de vanadio.

8 CONCLUSIONES

- ✓ En este trabajo se desarrollaron absorbedores solares mediante los procesos de oxidación anódica y rocío pirolítico. Se demostró que al disminuir el potencial de anodizado se incrementa la densidad de poros que permiten mayor adhesión del óxido de vanadio, mientras que, al incrementar el potencial y tiempo de anodizado, se incrementa el espesor de la estructura porosa que conlleva a pérdidas significativas de reflectancia en el sustrato.
- ✓ Se observó que la estructura porosa no solo brinda adherencia del óxido de vanadio, sino que también interviene en la absorptancia de determinadas longitudes de onda.
- ✓ Las películas de VO₂-B han sido depositadas con éxito mediante la técnica de rocío pirolítico en un solo paso a partir del VOAC y etanol. Estas películas de VO₂-B aparecen como nanocubos unidos entre sí.

- ✓ La absorptancia solar superior a 90 % y la estabilidad térmica hasta 350 °C de la fase VO₂-B, hacen de este un material prometedor para absorbedores solares de mediana temperatura. Los resultados de las diferentes mediciones pueden relacionarse de manera consistente. Al hacerlo, se llega a la conclusión de que la fase de VO₂-B presenta una distorsión de la red al ser sometido a temperaturas mayores a 250 °C. Sin embargo, esta distorsión es transitoria y depende de la temperatura aplicada.
- ✓ Los mejores valores de absorptancia solar se encontraron cuando las películas de vanadio se depositan en sustratos anodizados con potenciales de 10 V, para estos potenciales de anodización, los diámetros de los poros varían entre 20-30 nm, permitiendo que la densidad de poros sea mayor comparada con los obtenidos con otros potenciales mayores, el espesor de la capa de alúmina bajo un potencial de 10 V fue de (~ 300 -350 nm), y el espesor de la capa de óxido de vanadio fue de (~ 460 nm), esta configuración permite aumentar el confinamiento de la radiación solar en toda la estructura y aumentar el valor de absorptancia.

Recomendaciones para trabajos futuros

En cuanto a recomendaciones para trabajos futuros, se recomienda diseñar una película antirreflejante de óxido de tungsteno o de alúmina, para darle al sistema una aplicación de absorbedor solar selectivo.

Se recomienda depositar partículas esféricas de VO₂-B en estructura de alúmina porosa ordenada a través de laser pulsado, de esta manera aumentar el campo de absorptancia solar debido a la resonancia plasmónica localizada.

Las características del material VO₂-B abre una posibilidad para estudiar sus posibles aplicaciones como materiales de camuflaje infrarrojo, aplicaciones de recolección de energía, absorbedor perfecto de luz, mientras que el trabajo futuro sobre la fase α -V₂O₅ termocrómica se puede concentrar en el estudio de las propiedades eléctricas o en el estudio de aplicaciones como sensores.

9 BIBLIOGRAFÍA

- [1] F. Cao, K. McEnaney, G. Chen, Z. Ren. A review of cermet-based spectrally selective solar absorbers. *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1615.
- [2] D. Abbott. Keeping the Energy Debate Clean: How Do We Supply the World's Energy Needs? *Proc. IEEE.* 98 (2010) 42–66.
- [3] P. Bermel, J. Lee, J.D. Joannopoulos, I. Celanovic, M. Soljačić, S. Soljačić, 2. CHAPTER 7 SELECTIVE SOLAR ABSORBERS, 2012.
- [4] R. Harzallah, M. Larnicol, C. Leclercq, A. Herbein, F. Campana. Development of high performances solar absorber coatings, in: *AIP Conf. Proc.*, American Institute of Physics Inc., 2019: p. 030026.
- [5] A. Chen, Z. Bi, W. Zhang, J. Jian, Q. Jia, H. Wang. Textured metastable VO₂ (B) thin films on SrTiO₃ substrates with significantly enhanced conductivity. *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 071909.
- [6] H. Kim, T.K. Le, M. Kang, J.-K. Lee, S.-D. Park, S.W. Kim. Thermoelectric properties of V₂O₅ nanosphere pellet. *Mater. Lett.* 277 (2020) 128394.
- [7] G.-T. Pan, Y.-L. Yang, S. Chong, N. Arjun, T.C.K. Yang, Y.-C. Lai. The durability study of thermochromic vanadium dioxide films with the addition of barrier coatings. *Vacuum.* 145 (2017) 158–168.
- [8] M.E. Spahr. Vanadium Oxide Nanotubes. A New Nanostructured Redox-Active Material for the Electrochemical Insertion of Lithium. *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 2780.
- [9] C. Tsang, A. Manthiram. Synthesis of Nanocrystalline VO₂ and Its Electrochemical Behavior in Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 144 (2019) 520–524.
- [10] E. Baudrin, G. Sudant, D. Larcher, B. Dunn, J.-M. Tarascon. Preparation of Nanotextured VO₂ [B] from Vanadium Oxide Aerogels. *Chem. Mater.* 18 (2006) 4369–4374.

- [11] A. Bouzidi, N. Benramdane, A. Nakrela, C. Mathieu, B. Khelifa, R. Desfeux, A. Da Costa. First synthesis of vanadium oxide thin films by spray pyrolysis technique. *Mater. Sci. Eng. B.* 95 (2002) 141–147.
- [12] S.M. Babulanam, T.S. Eriksson, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist. THERMOCHROMIC VO₂ FILMS FOR ENERGY-EFFICIENT WINDOWS, 1987.
- [13] P. Shvets, O. Dikaya, K. Maksimova, A. Goikhman. A review of Raman spectroscopy of vanadium oxides. *J. Raman Spectrosc.* 50 (2019) 1226–1244.
- [14] Z. Gui, R. Fan, X.H. Chen, Y.C. Wu. A New Metastable Phase of Needle-like Nanocrystalline VO₂·H₂O and Phase Transformation. *J. Solid State Chem.* 157 (2001) 250–254.
- [15] J.B. Goodenough. The two components of the crystallographic transition in VO₂. *J. Solid State Chem.* 3 (1971) 490–500.
- [16] F. Wang, Y. Liu, C. Liu. Molten salt synthesis and localized surface plasmon resonance study of vanadium dioxide nanopowders. *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 3249–3253.
- [17] N. Li, W. Huang, Q. Shi, Y. Zhang, L. Song. A CTAB-assisted hydrothermal synthesis of VO₂ (B) nanostructures for lithium-ion battery application. *Ceram. Int.* 39 (2013) 6199–6206.
- [18] C. Chen, Y. Zhao, X. Pan, V. Kuryatkov, A. Bernussi, M. Holtz, Z. Fan. Influence of defects on structural and electrical properties of VO₂ thin films. *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 023707.
- [19] H. Takami, K. Kawatani, H. Ueda, K. Fujiwara, T. Kanki, H. Tanaka. Tuning metal-insulator transition by one dimensional alignment of giant electronic domains in artificially size-controlled epitaxial VO₂ wires. *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 263111.
- [20] F.J. Morin. Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature. *Phys. Rev. Lett.* 3 (1959) 34–36.
- [21] X. Xu, F. Xiong, J. Meng, Q. An, L. Mai. Multi-electron reactions of vanadium-based

nanomaterials for high-capacity lithium batteries: challenges and opportunities. *Mater. Today Nano*. 10 (2020) 100073.

- [22] J. Lourembam, A. Srivastava, C. La-o-vorakiat, H. Rotella, T. Venkatesan, E.E.M. Chia. New Insights into the Diverse Electronic Phases of a Novel Vanadium Dioxide Polymorph: A Terahertz Spectroscopy Study. *Sci. Rep.* 5 (2015) 9182.
- [23] S.R. Popuri, A. Artemenko, R. Decourt, M. Josse, U.C. Chung, D. Michau, M. Maglione, A. Villesuzanne, M. Pollet. Structurally Restricted Phase Transitions in VO₂ (B) and Their Impact on Transport Properties. *J. Phys. Chem. C*. 119 (2015) 25085–25092.
- [24] P. Miao, J. Wu, Y. Du, Y. Sun, P. Xu. Phase transition induced Raman enhancement on vanadium dioxide (VO₂) nanosheets. *J. Mater. Chem. C*. 6 (2018) 10855–10860.
- [25] J. Zhang, L. Chen, Y. Wang, S. Cai, H. Yang, H. Yu, F. Ding, C. Huang, X. Liu. VO₂(B)/Graphene Composite-Based Symmetrical Supercapacitor Electrode via Screen Printing for Intelligent Packaging. *Nanomaterials*. 8 (2018) 1020.
- [26] Q. Kang, Y. Zhang, S. Bao, G. Zhang. Eco-friendly synthesis of VO₂ with stripped pentavalent vanadium solution extracted from vanadium-bearing shale by hydrothermal process in high conversion rate. *R. Soc. Open Sci.* 6 (2019) 181116.
- [27] M. Liu, B. Su, Y. Tang, X. Jiang, A. Yu. Recent Advances in Nanostructured Vanadium Oxides and Composites for Energy Conversion. *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1700885.
- [28] G.S. Zakharova, I. Hellmann, V.L. Volkov, C. Täschner, A. Bachmatiuk, A. Leonhardt, R. Klingeler, B. Büchner. Vanadium dioxide nanobelts: Hydrothermal synthesis and magnetic properties. *Mater. Res. Bull.* 45 (2010) 1118–1121.
- [29] G. Li, K. Chao, H. Peng, K. Chen, Z. Zhang. Low-Valent Vanadium Oxide Nanostructures with Controlled Crystal Structures and Morphologies. *Inorg. Chem.* 46 (2007) 5787–5790.
- [30] G. Tyras. ELECTROMAGNETIC THEORY, in: *Radiat. Propag. Electromagn. Waves*, Elsevier, 1969: pp. 1–21.

- [31] M. Marghany. Quantization of Maxwell's equations, in: Synth. Aperture Radar Imaging Mech. Oil Spills, Elsevier, 2020: pp. 41–60.
- [32] O. Keller. Chapter 3 Historical papers on the particle concept of light, in: Prog. Opt., Elsevier, 2007: pp. 51–95.
- [33] J.M. Kendall, C.M. Berdahl. Two Blackbody Radiometers of High Accuracy. Appl. Opt. 9 (1970) 1082.
- [34] C.E. Kennedy. Review of Mid- to High-Temperature Solar Selective Absorber Materials, Golden, CO, 2002.
- [35] M. Iqbal. SUN–EARTH ASTRONOMICAL RELATIONSHIPS, in: An Introd. to Sol. Radiat., Elsevier, 1983: pp. 1–28.
- [36] M. Iqbal. THE SOLAR CONSTANT AND ITS SPECTRAL DISTRIBUTION, in: An Introd. to Sol. Radiat., Elsevier, 1983: pp. 43–58.
- [37] M. Iqbal. THERMAL RADIATION, in: An Introd. to Sol. Radiat., Elsevier, 1983: pp. 29–42.
- [38] M. Iqbal. A CLOUDLESS-SKY ATMOSPHERE AND ITS OPTICS, in: An Introd. to Sol. Radiat., Elsevier, 1983: pp. 85–105.
- [39] ASTM G173 - Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface | Engineering360. (n.d.).
- [40] D. Almond, P. Patel. Photothermal science and techniques, Chapman & Hall, London, 1996.
- [41] Z.W. Seh, S. Liu, M. Low, S.Y. Zhang, Z. Liu, A. Mlayah, M.Y. Han. Janus Au-TiO₂ photocatalysts with strong localization of plasmonic near-fields for efficient visible-light hydrogen generation. Adv. Mater. 24 (2012) 2310–2314.
- [42] R. Long, Y. Li, L. Song, Y. Xiong. Coupling Solar Energy into Reactions: Materials Design for Surface Plasmon-Mediated Catalysis. Small. 11 (2015) 3873–3889.
- [43] M.L. Brongersma, N.J. Halas, P. Nordlander. Plasmon-induced hot carrier science and technology. Nat. Nanotechnol. 10 (2015) 25–34.

- [44] D. Boyer. Photothermal Imaging of Nanometer-Sized Metal Particles Among Scatterers. *Science* (80-.). 297 (2002) 1160–1163.
- [45] G. Baffou, R. Quidant, F.J. García de Abajo. Nanoscale Control of Optical Heating in Complex Plasmonic Systems. *ACS Nano*. 4 (2010) 709–716.
- [46] G. Baffou, R. Quidant. Nanoplasmonics for chemistry. *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 3898.
- [47] G. Baffou, R. Quidant, F.J. García De Abajo. Nanoscale control of optical heating in complex plasmonic systems, in: *ACS Nano*, American Chemical Society, 2010: pp. 709–716.
- [48] C.M. Hessel, V.P. Pattani, M. Rasch, M.G. Panthani, B. Koo, J.W. Tunnell, B.A. Korgel. Copper Selenide Nanocrystals for Photothermal Therapy. *Nano Lett.* 11 (2011) 2560–2566.
- [49] C. Chen, Y. Kuang, L. Hu. Challenges and Opportunities for Solar Evaporation. *Joule*. 3 (2019) 683–718.
- [50] M.G. Perez-Zúñiga, F.M. Sánchez-Arévalo, J. Hernández-Cordero. Enhanced photomechanical response of a Ni–Ti shape memory alloy coated with polymer-based photothermal composites. *Smart Mater. Struct.* 26 (2017) 105012.
- [51] D. Wong, F.H. Cocks. Study of aluminum corrosion in aluminum solar heat collectors using aqueous glycol solution for heat transfer. Annual technical progress report, July 30, 1979-July 31, 1980, 1980.
- [52] W. Hufnagel, P. Coca, J. Company Bueno. *Manual del aluminio*, Reverté, 1992.
- [53] C.A. Bishop. Products Using Vacuum Deposited Coatings, in: *Vac. Depos. onto Webs, Film. Foils*, Elsevier, 2011: pp. 13–51.
- [54] P. Sigmund. Sputtering by ion bombardment theoretical concepts, in: Springer, Berlin, Heidelberg, 1981: pp. 9–71.
- [55] E. Randich, D.D. Allred. Chemically vapor-deposited ZrB₂ as a selective solar absorber. *Thin Solid Films*. 83 (1981) 393–398.

- [56] K. Moriya, K. Tanaka, H. Uchiki. Cu₂ZnSnS₄ Thin Films Annealed in H₂S Atmosphere for Solar Cell Absorber Prepared by Pulsed Laser Deposition. *Jpn. J. Appl. Phys.* 47 (2008) 602–604.
- [57] L. Kaluža, B. Orel, G. Dražič, M. Kohl. Sol–gel derived CuCoMnOx spinel coatings for solar absorbers: Structural and optical properties. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 70 (2001) 187–201.
- [58] F.I. Lizama-Tzec, J.D. Macías, M.A. Estrella-Gutiérrez, A.C. Cahue-López, O. Arés, R. de Coss, J.J. Alvarado-Gil, G. Oskam. Electrodeposition and characterization of nanostructured black nickel selective absorber coatings for solar–thermal energy conversion. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 5553–5561.
- [59] G.. Thompson. Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. *Thin Solid Films.* 297 (1997) 192–201.
- [60] T. Karlsson, A. Roos, C.-G. Ribbing. Influence of spray conditions and dopants on highly conducting tin dioxide films. *Sol. Energy Mater.* 11 (1985) 469–478.
- [61] G.D. Sulka. Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing, in: *Nanostructured Mater. Electrochem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008: pp. 1–116.
- [62] K. Schwirn, W. Lee, R. Hillebrand, M. Steinhart, K. Nielsch, U. Gösele. Self-Ordered Anodic Aluminum Oxide Formed by H₂SO₄ Hard Anodization. *ACS Nano.* 2 (2008) 302–310.
- [63] Y. Xu, G.E. Thompson, G.C. Wood, B. Bethune. Anion incorporation and migration during barrier film formation on aluminium. *Corros. Sci.* 27 (1987) 83–102.
- [64] J.P. O’Sullivan, G.C. Wood. The Morphology and Mechanism of Formation of Porous Anodic Films on Aluminium. *Proc. R. Soc. Lond. A. Math. Phys. Sci.* 317 (n.d.) 511–543.
- [65] G.D. Sulka. Nanostructured Materials in Electrochemistry - Chapter 1, in: A. Eftekhari (Ed.), *Nanostructured Mater. Electrochem.*, 2008th ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008: pp. 1–116.

- [66] H. Masuda, K. Yada, A. Osaka. Self-Ordering of Cell Configuration of Anodic Porous Alumina with Large-Size Pores in Phosphoric Acid Solution. *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998) L1340–L1342.
- [67] S. Ono, H. Ichinose, N. Masuko. The high resolution observation of porous anodic films formed on aluminum in phosphoric acid solution. *Corros. Sci.* 33 (1992) 841–850.
- [68] S. Ono, M. Saito, H. Asoh. Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes. *Electrochim. Acta.* 51 (2005) 827–833.
- [69] M.P. Proenca, C.T. Sousa, D.C. Leitao, J. Ventura, J.B. Sousa, J.P. Araujo. Nanopore formation and growth in phosphoric acid Al anodization. *J. Non. Cryst. Solids.* 354 (2008) 5238–5240.
- [70] M. Belghith, L. Arurault, R.S. Bes. Selective Absorber Obtained by Nickel-Pigmented Anodized 6060 Aluminium Surface. *Arab. J. Sci. Eng.* 38 (2013) 751–757.
- [71] F. Le Coz, L. Arurault, L. Datas. Chemical analysis of a single basic cell of porous anodic aluminium oxide templates. *Mater. Charact.* 61 (2010) 283–288.
- [72] Y. Xu, G.E. Thompson, G.C. Wood, B. Bethune. Anion incorporation and migration during barrier film formation on aluminium. *Corros. Sci.* 27 (1987) 83–102.
- [73] T.S. Duchemin. C. Optical reflectance method for analyzing anodic films formed on aluminium, *Corros NACE*, 1979.
- [74] O. Stenzel. Introduction, in: *Phys. Thin Film Opt. Spectra*, Springer International Publishing, 2015.
- [75] J. Poortmans, V. Arkhipov. *Thin film solar cells : fabrication, characterization and applications*, Wiley, 2006.
- [76] I. Yamaguchi, T. Manabe, T. Tsuchiya, T. Nakajima, M. Sohma, T. Kumagai. Preparation and Characterization of Epitaxial VO₂ Films on Sapphire Using Postepitaxial Topotaxy Route via Epitaxial V₂O₃ Films. *Jpn. J. Appl. Phys.* 47 (2008) 1022–1027.

- [77] H.A. Wriedt. The O-V (Oxygen-Vanadium) system. *Bull. Alloy Phase Diagrams*. 10 (1989) 271–277.
- [78] H. Yin, K. Yu, Z. Zhang, Z. Zhu. Morphology-control of VO₂ (B) nanostructures in hydrothermal synthesis and their field emission properties. *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 8840–8845.
- [79] Y. Oka, T. Yao, N. Yamamoto. Powder X-ray crystal structure of VO₂(A). *J. Solid State Chem.* 86 (1990) 116–124.
- [80] J.M. Mchale, A. Auroux, A.J. Perrotta, A. Navrotsky, - Al. Surface Energies and Thermodynamic Phase Stability in Nanocrystalline Aluminas, 1997. www.sciencemag.org (accessed April 20, 2020).
- [81] M. Razeghi. Optical Properties of Semiconductors, in: *Fundam. Solid State Eng.*, Springer International Publishing, Cham, 2019: pp. 365–407.
- [82] C. Hamaguchi. Energy Band Structures of Semiconductors, in: *Basic Semicond. Phys.*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2001: pp. 1–23.
- [83] E.N. Myasnikov, A.E. Myasnikova. Band theory of semiconductors and autolocalization of electrons. *Phys. Lett. A*. 286 (2001) 210–216.
- [84] H. Kalt. *Optical Properties of III–V Semiconductors*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1996.
- [85] L. Sauques, S. Fagnent, M.-C. Sainte Catherine, C. Sella. Aluminium–aluminium nitride cermet films: preparation by co-sputtering and microstructure. *Surf. Coatings Technol.* 102 (1998) 25–34.
- [86] Q.-C. Zhang. Direct current magnetron sputtered W–AlN cermet solar absorber films. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 15 (1997) 2842–2846.
- [87] S. Süzer. Spectroscopic characterization of Al₂O₃-Ni selective absorbers for solar collectors. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 52 (1998) 55–60.
- [88] L. Lutterotti, P. Scardi. Simultaneous structure and size–strain refinement by the Rietveld method. *J. Appl. Crystallogr.* 23 (1990) 246–252.

- [89] Y. Ning, J. Wang, C. Ou, C. Sun, Z. Hao, B. Xiong, L. Wang, Y. Han, H. Li, Y. Luo. NiCr–MgF₂ spectrally selective solar absorber with ultra-high solar absorptance and low thermal emittance. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 206 (2020) 110219.
- [90] X.-L. Qiu, X.-H. Gao, T.-H. Zhou, B.-H. Chen, J.-Z. Lu, H.-X. Guo, X.-T. Li, G. Liu. Structure, thermal stability and chromaticity investigation of TiB₂ based high temperature solar selective absorbing coatings. *Sol. Energy.* 181 (2019) 88–94.
- [91] S.R. Atchuta, S. Sakthivel, H.C. Barshilia. Transition metal based Cu_xNi_yCo_z-x-yO₄ spinel composite solar selective absorber coatings for concentrated solar thermal applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 189 (2019) 226–232.
- [92] C. Cai, Z. Ji, H. Zhang, G. Wang. Study on the Microstructure and Texture of 3003 Aluminum Sheets Rolled by Laser-Textured Roll. *J. Metall.* 2009 (2009) 1–6.
- [93] L.G. Hou, W.L. Xiao, H. Su, C.M. Wu, D.G. Eskin, L. Katgerman, L.Z. Zhuang, J.S. Zhang. Room-temperature low-cycle fatigue and fracture behaviour of asymmetrically rolled high-strength 7050 aluminium alloy plates. *Int. J. Fatigue.* 142 (2021) 105919.
- [94] T.P. Hoar, J. Yahalom. The Initiation of Pores in Anodic Oxide Films Formed on Aluminum in Acid Solutions. *J. Electrochem. Soc.* 110 (1963) 614.
- [95] F. Le Coz, L. Arurault, L. Datas. Chemical analysis of a single basic cell of porous anodic aluminium oxide templates. *Mater. Charact.* 61 (2010) 283–288.
- [96] T. Kikuchi, D. Nakajima, O. Nishinaga, S. Natsui, R. Suzuki. Porous Aluminum Oxide Formed by Anodizing in Various Electrolyte Species. *Curr. Nanosci.* 11 (2015) 560–571.
- [97] J.P. O’sullivan, G.C.W. Ood. The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium. *Proc. Roy. Soc. Lond. A.* 317 (1970) 511–543.
- [98] S.N. Kumar, L.K. Malhotra, K.L. Chopra. Nickel pigmented anodized aluminium as solar selective absorbers. *Sol. Energy Mater.* 7 (1983) 439–452.
- [99] G.D. Sulka. Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing. *Nanostructured Mater. Electrochem.* (2008) 1–116.

- [100] W. Lee, S.-J. Park. Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures. *Chem. Rev.* 114 (2014) 7487–7556.
- [101] N.M. Nahar, G.H. Mo, A. Ignatiev. Development of an Al₂O₃-Co selective absorber for solar collectors. *Thin Solid Films.* 172 (1989) 19–25.
- [102] U.H. V. Anodic Oxidation of Aluminium and Its Alloys: The Pergamon Materials Engineering Practice Series[M]. (1982) 1st ed.
- [103] M.-R. Yang, S.. Wu. The improvement of high-temperature oxidation of Ti–50Al by anodic coating in the phosphoric acid. *Acta Mater.* 50 (2002) 691–701.
- [104] Y. Zhang, J. Zheng, T. Hu, F. Tian, C. Meng. Synthesis and supercapacitor electrode of VO₂(B)/C core–shell composites with a pseudocapacitance in aqueous solution. *Appl. Surf. Sci.* 371 (2016) 189–195.
- [105] W. Xue-Jin, L. Chun-Jun, G. Kang-Ping, L. De-Hua, N. Yu-Xin, Z. Shi-Oiu, H. Feng, Z. Wei-Wei, C. Zheng-Wei. Surface oxidation of vanadium dioxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering. *Chinese Phys. B.* 17 (2008) 3512–3515.
- [106] Z. Shaohong, F. Juan, S. Qiucheng, W. Liangpeng, L. Xinjun. In Situ Characterization on Thermal Transitions of VO₂(B): Toward VO₂(R) and V₂O₃. *Rare Met. Mater. Eng.* 45 (2016) 1374–1380.
- [107] X.. Wang, H.. Li, Y.. Fei, X. Wang, Y.. Xiong, Y.. Nie, K.. Feng. XRD and Raman study of vanadium oxide thin films deposited on fused silica substrates by RF magnetron sputtering. *Appl. Surf. Sci.* 177 (2001) 8–14.
- [108] C. Huang, L. Chen, G. Xu, L. Miao. Sol–gel template synthesis and characterization of VO₂ nanotube arrays. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 63 (2012) 103–107.
- [109] P. Shvets, O. Dikaya, K. Maksimova, A. Goikhman. A review of Raman spectroscopy of vanadium oxides. *J. Raman Spectrosc.* 50 (2019) 1226–1244.
- [110] C. Huang, L. Chen, G. Xu, L. Miao. Sol–gel template synthesis and characterization of VO₂ nanotube arrays. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 63 (2012) 103–107.
- [111] P. Miao, J. Wu, Y. Du, Y. Sun, P. Xu. Phase transition induced Raman enhancement

- on vanadium dioxide (VO₂) nanosheets. *J. Mater. Chem. C*. 6 (2018) 10855–10860.
- [112] R. Li, C.-Y. Liu. VO₂(B) nanospheres: Hydrothermal synthesis and electrochemical properties. *Mater. Res. Bull.* 45 (2010) 688–692.
- [113] M. Dhananjaya, N.G. Prakash, G.L. Sandhya, A.L. Narayana, O.M. Hussain. Microstructure and Supercapacitor Properties of V₂O₅ Thin Film Prepared by Thermal Evaporation Method 1. *Mater. Sci. Eng.* (2017).
- [114] R. Enjalbert, J. Galy. A refinement of the structure of V₂O₅. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 42 (1986) 1467–1469.
- [115] R. Baddour-Hadjean, M.B. Smirnov, K.S. Smirnov, V.Y. Kazimirov, J.M. Gallardo-Amores, U. Amador, M.E. Arroyo-de Dompablo, J.P. Pereira-Ramos. Lattice Dynamics of β-V₂O₅: Raman Spectroscopic Insight into the Atomistic Structure of a High-Pressure Vanadium Pentoxide Polymorph. *Inorg. Chem.* 51 (2012) 3194–3201.
- [116] S.-H. Lee, H.M. Cheong, M. Je Seong, P. Liu, C.E. Tracy, A. Mascarenhas, J.R. Pitts, S.K. Deb. Microstructure study of amorphous vanadium oxide thin films using raman spectroscopy. *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 1893–1897.
- [117] J.Y. Chou, J.L. Lensch-Falk, E.R. Hemesath, L.J. Lauhon. Vanadium oxide nanowire phase and orientation analyzed by Raman spectroscopy. *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 034310.
- [118] C. Julien, G.A. Nazri, O. Bergstrom. Raman Scattering Studies of Microcrystalline V₆O₁₃. *Phys. Status Solidi.* 201 (1997) 319–326.
- [119] S. Kumar, A. Qadir, F. Maury, N. Bahlawane. Visible thermochromism in vanadium pentoxide coatings. *Society.* 9 (2017) 25.