

## DESARROLLO DE PELICULAS BICAPA DE VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> PARA APLICACIONES EN VENTANAS INTELIGENTES

### DEVELOPMENT OF VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> BILAYER FILMS FOR SMART WINDOWS APPLICATION

Estrada-Ortiz A.<sup>1</sup>, González-Sánchez T.<sup>1</sup>, Santos-Arias M., Rojas-Blanco L.<sup>1</sup>,  
López- Alejandro E. M., Arellano-Cortaza M. del C., Ramírez-Morales E.\*

<sup>1</sup>Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Avenida Universidad S/N, Col. Magisterial,  
C.P 86040 Villahermosa, Tabasco, México.

\*eriking10@hotmail.com

Artículo Científico:

Publicado: 15 de septiembre 2024

#### RESUMEN

La bicapa de VO<sub>2</sub> ha sido recubierto con diferentes capas de TiO<sub>2</sub> y caracterizado por sus propiedades estructurales y ópticas utilizando diferentes técnicas optoelectrónicas. El VO<sub>2</sub> fue sintetizado por el método de solución química. El TiO<sub>2</sub> se sintetizó por sol-gel. Los precursores fueron depositados como películas delgadas sobre sustrato de vidrio mediante la técnica Dip-coating y posterior tratamiento térmico. Se realizó un análisis detallado para evaluar el efecto de la bicapa VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, en sus propiedades estructurales, ópticas y morfológicas para su aplicación en ventanas inteligentes

**Palabras clave:** Dióxido de Vanadio; Dióxido de Titanio; Ventanas inteligentes.

#### ABSTRACT

VO<sub>2</sub> has been coated with different layers of TiO<sub>2</sub> and characterized for its structural, and optical properties using different optoelectronic techniques. VO<sub>2</sub> was synthesized by the chemical solution method. TiO<sub>2</sub> was synthesized by sol-gel. The precursors were deposited as thin films on the glass substrate by the Dip-

coating technique and subsequent heat treatment. A detailed analysis was carried out to evaluate the effect of VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> bilayer, on its structural, optical and morphological properties for its application in smart windows.

**Keywords** Vanadium dioxide; Titanium dioxide; Smart window.

#### INTRODUCCION

El dióxido de Vanadio (VO<sub>2</sub>) es un material con gran potencial en aplicaciones como ventanas inteligentes, termo sensores, sensores IR, revestimientos termocrómicas, etc. debido a que presenta propiedades termocrómicas interesantes mediante una interacción electrón-fonón que sirve como fuerza impulsora para la transición en su fase cristalina monoclinica a fase tetragonal rutilo. La temperatura de transición de fase se encuentra cercana a 67 °C. Esta transición de fase se acompaña de cambios en las propiedades eléctricas con un aumento de la conductividad de hasta un factor de 10<sup>5</sup> [1]. Con respecto a las propiedades ópticas se presenta un cambio en la región infrarroja cercano (NIR) de transparente a

altamente reflectiva pero sin cambios en la región visible. Sin embargo, para una ventana termocromica se requiere de la habilidad de modulación de energía solar tanto en la región de NIR como en la región visible. Actualmente para el mejoramiento de las propiedades del VO<sub>2</sub> como ventana termocrómica se ha dopado con elementos como W, Mo, Nb que han logrado mejorar la temperatura de transmisión acercándola a la temperatura ambiente, pero han deteriorado la transmitancia y a su vez la modulación solar. Recientemente elementos como el Mg, Zr, Sn y Ti han mejorado la transmitancia óptica. Por ejemplo, Zhengjing et al. [10] lograron modular de manera exitosa la transmitancia en la región visible dopando con diferentes cantidades de Sn, observaron reducción de los índices n y k y ancho del band gap. Con un porcentaje atómico de 0.74% de Sn encontraron el mejor desempeño termocrómica con una regulación solar de 15.4%. También, dopando con Ti se ha observado una mejora en la transmitancia visible, grandes cambios en la transmitancia NIR (hasta 50%), reducción de la histéresis de 38.2 a 3.5 °C, incremento de la temperatura de transición de hasta 16.8 °C y una reducción del tamaño de partícula del VO<sub>2</sub> de 130 a 30 nm [11]. Para el estudio del VO<sub>2</sub> se han reportado diferentes métodos de síntesis, tales como, Solución química [2], Electroquímica [3], Glicotermal [4], Hidrotermal [5] etc. Así como diferentes técnicas de depósito para el crecimiento de películas delgadas, tales como pulverización [6], Sol-gel [7], Deposición

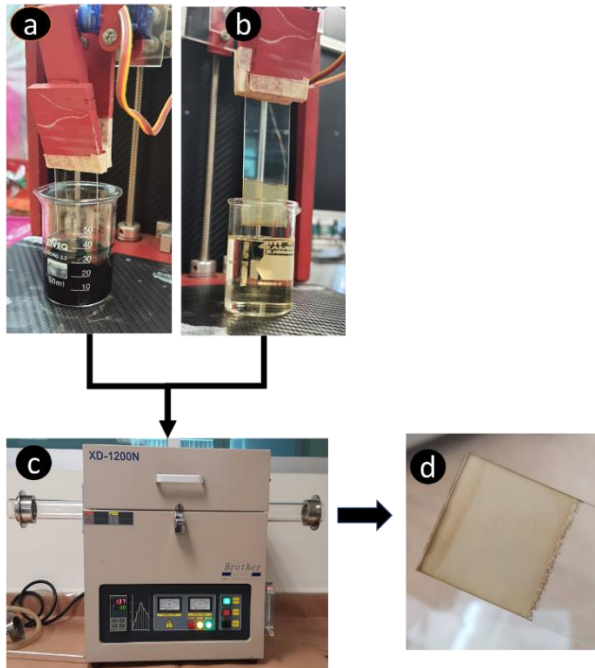
de vapor químico (CVD) [8], Deposición física de fase vapor (PVD) [9] etc.

En este trabajo se presenta un estudio del efecto de la bicapa en el VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> para aplicaciones en ventanas inteligentes. El VO<sub>2</sub> fue sintetizado por el método de solución química ya que desde un punto de vista industrial, es fácil de desarrollar debido a su sencillez y la idoneidad para la deposición de grandes áreas, así como para lograr una composición estequiométrica exacta. Para la caracterización de las propiedades estructurales y se utilizaron diferentes técnicas optoelectrónicas presentado una discusión del efecto del espesor de la capa TiO<sub>2</sub> en la modulación solar en la región de luz visible y en la región NIR y en sus propiedades estructurales, ópticas y morfológicas.

## DETALLE EXPERIMENTAL

La síntesis de la solución de VO<sub>2</sub> se realizó por el método de solución química en una relación molar de 1:3 de pentóxido de vanadio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) y ácido oxálico (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O) respectivamente, durante un tiempo de 10 h. Para la solución de TiO<sub>2</sub> se sintetizó por el método de sol-gel. La fase de sol se preparó haciendo reaccionar 6.5 ml de Ti (OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> con 1.35 ml de agua desionizada; se añadió por goteo, que actúa como hidrolizante; a continuación, esta mezcla es catalizada por una solución de 1 ml de HCl en 55 ml de etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH). Se mantuvo en agitación continua durante 60 min a temperatura ambiente. El recubrimiento los óxidos VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> fue realizado con la técnica Dip Coating sobre sustratos de

vidrio Corning (**Figura1a-b**). Para el estudio se realizaron diferentes espesores de la capa de TiO<sub>2</sub> (1-2 capas). El espesor por capa de película delgada fue de alrededor de 150 nm. El tratamiento térmico pos-depósito se realizó en un horno modelo XD-1200N con tubo de cuarzo horizontal. Los tratamientos térmicos se realizaron en a 450 °C durante 60 min y con una rampa de temperatura de 10 °C/min en flujo de nitrógeno para la capa de VO<sub>2</sub> y a 500 °C durante 60 min en flujo de aire para las capas de TiO<sub>2</sub> (**Figura1c**).



**Figura 1.** Esquema Experimental del depósito por la técnica de Dip coating y tratamiento térmico de las capas de VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. a) Depósito de la capa de VO<sub>2</sub>, b) Depósito de la capa de TiO<sub>2</sub>, c) Tratamiento térmico y d) Película de VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>.

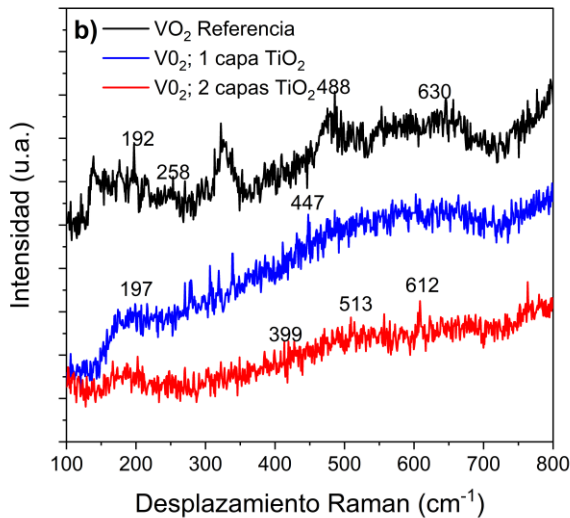
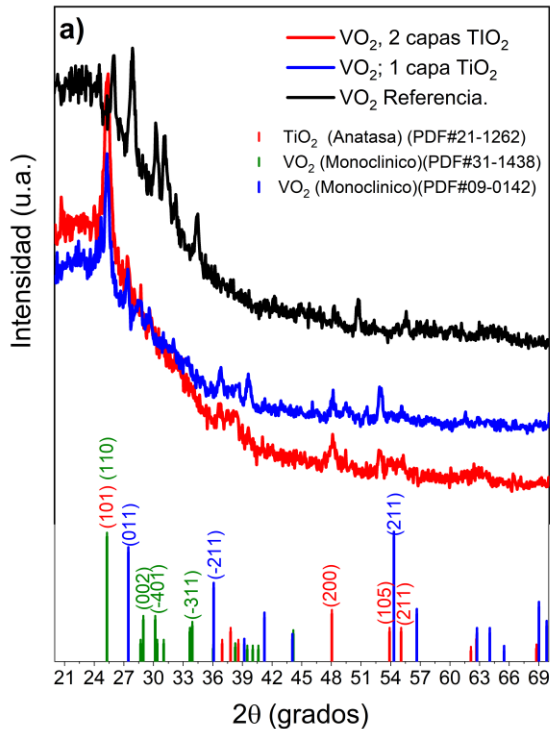
**Caracterización.** Para el análisis estructural se usó la técnica de Difracción de Rayos-X (DRX), modelo Rigaku DMAX

2200 de ánodo de cobre con longitud de onda  $\lambda = 1.5402$  nm en un rango  $2\theta=20-70^\circ$ . Los espectros Raman fueron medidos usando un equipo Micro Raman modelo Spectrometer II Dilor Lab Raman con fuente de excitación laser de 632.8 nm. El espectro de reflectancia de las películas fue medido usando un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu 3101 PC en un rango de longitud de onda de 250–2500 nm. Para el análisis morfológico de las películas, las micrográficas se obtuvieron con un microscopio de fuerza atómica (AFM) VEECO en modo contacto. El área analizada fue de  $1 \mu\text{m}^2$ .

## RESULTADOS

**Propiedades estructurales.** En la **Figura 2(a)** se muestran los difractogramas de las películas de VO<sub>2</sub> (Referencia) y VO<sub>2</sub> con diferentes capas de TiO<sub>2</sub> (1 capa y 2 capas). La película de VO<sub>2</sub> (Referencia) mostró dos picos principales de difracción con orientación preferencial en (011), (-211) y (211) de la fase monoclinica ( $a=5.743$ ,  $b=4.517$   $c=5.375$ ;  $\alpha\gamma=90.0$  y  $\beta=122.6$ ) (PDF#09-0141) y planos en (110), (002), (-401) y (-311) de la fase monoclinica ( $a=12.03$ ,  $b=3.693$   $c=6.42$ ;  $\alpha\gamma=90.0$  y  $\beta=106.6$ ) (PDF#31-1438). En previos reportes del VO<sub>2</sub> dopado con Ti se observó que el pico (011) desaparece de igual manera que ocurre en este estudio. Con la incorporación de la capa de TiO<sub>2</sub> se presentaron picos característicos de la fase anatasa (PDF#21-1262) con los planos (101), (200), (105) y (211). Para la muestra El tamaño de cristal se estimó con la ecuación de Scherrer con un valor de 50 nm para la muestra VO<sub>2</sub>, 17 nm para la

muestra VO<sub>2</sub>; 1 capa TiO<sub>2</sub> y 13 nm para la muestra VO<sub>2</sub>; 2 capas TiO<sub>2</sub>.



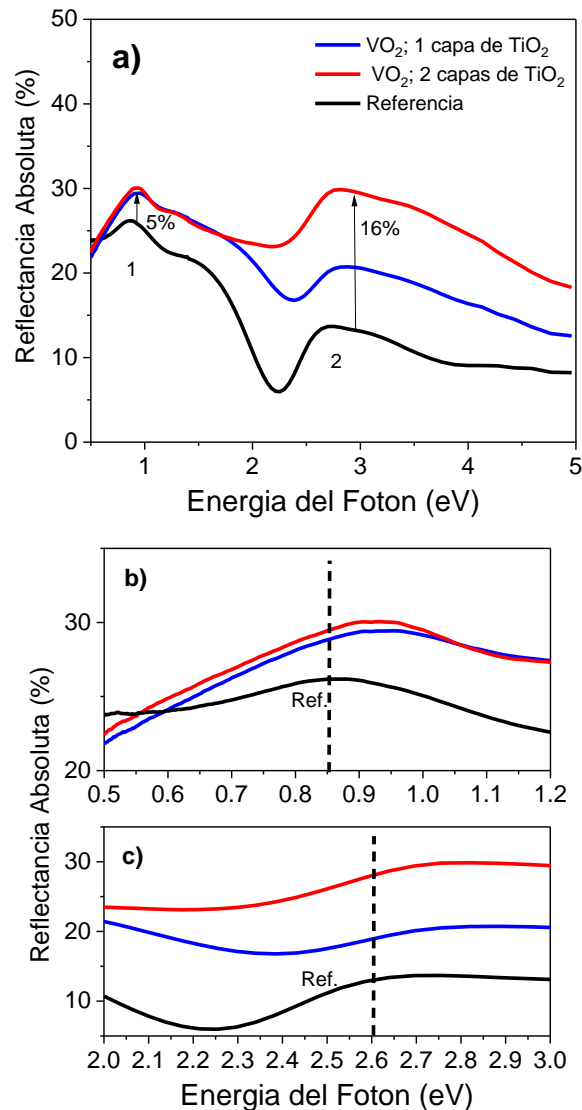
**Figura 2.** a) Difractogramas de Rayos-X y b) Espectros Raman de las películas de VO<sub>2</sub> y VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 1 capa y 2 capas.

En la **Figura 2(b)** se muestran los espectros Raman de las muestras de VO<sub>2</sub> y VO<sub>2</sub> con 1-2 capas de TiO<sub>2</sub>. Para la

muestra de VO<sub>2</sub> el espectro Raman confirmó la presencia de la fase monoclinica con los modos Raman con simetría A<sub>g</sub> en 192 cm<sup>-1</sup>, 258 cm<sup>-1</sup>, 335 cm<sup>-1</sup>, 448 cm<sup>-1</sup> y 630 cm<sup>-1</sup> los cuales concuerdan con los reportados por la literatura [12]. Las muestras VO<sub>2</sub> con 1-2 capas de TiO<sub>2</sub> presentaron los modos presentaron los modos 197 cm<sup>-1</sup>, 447 cm<sup>-1</sup> y 399 cm<sup>-1</sup>, 513 cm<sup>-1</sup> y 612 cm<sup>-1</sup> respectivamente. De acuerdo con la literatura las 3 bandas Raman reportadas para el TiO<sub>2</sub> (Anatasa) en el componente α<sub>xz</sub> son en 619 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>), 197 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>) y 144 cm<sup>-1</sup> (B<sub>1g</sub>) y en el componente α<sub>xx</sub> presenta los modos en 516 cm<sup>-1</sup> (doble A<sub>1g</sub> y B<sub>1g</sub>) y 399 cm<sup>-1</sup> (B<sub>1g</sub>) [12]. Los picos fundamentales activos de la fase de TiO<sub>2</sub> (Rutilo) han sido reportados en la literatura en 826 cm<sup>-1</sup> (B<sub>2g</sub>), 612 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1g</sub>), 447 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>) y 143 cm<sup>-1</sup> (B<sub>1g</sub>) [12]. En el presente trabajo solo se identificó el pico en 612 cm<sup>-1</sup> para la fase Anatasa en la película de VO<sub>2</sub>; 2 capas TiO<sub>2</sub>. Indicando que se encuentra una mezcla de fases presentes en la película de TiO<sub>2</sub> (Rutilo- Anatasa).

**Propiedades Ópticas.** En la **Figura 3(a)** se presentan los espectros de reflectancia medidas a temperatura ambiente de la muestra VO<sub>2</sub> (Referencia) y con las diferentes capas de TiO<sub>2</sub>. En todas las muestras se observan 2 pendientes en la curva de reflectancia, la primera entre 0.5-1 eV y la segunda en 2.5 y 2.8 eV. De acuerdo con la literatura los espectros por debajo de 2 eV se asocian con el intervalo de band gap para el VO<sub>2</sub> fase monoclinica. El band gap reportado para esta fase es ~0.3, ~0.7eV [13-14]. Los picos localizados entre 2 y 10 eV se asignan

principalmente a transiciones de las bandas  $O^{2p}$  a  $V^{3d}$  y su borde de absorción está situado alrededor de 2 eV [14].

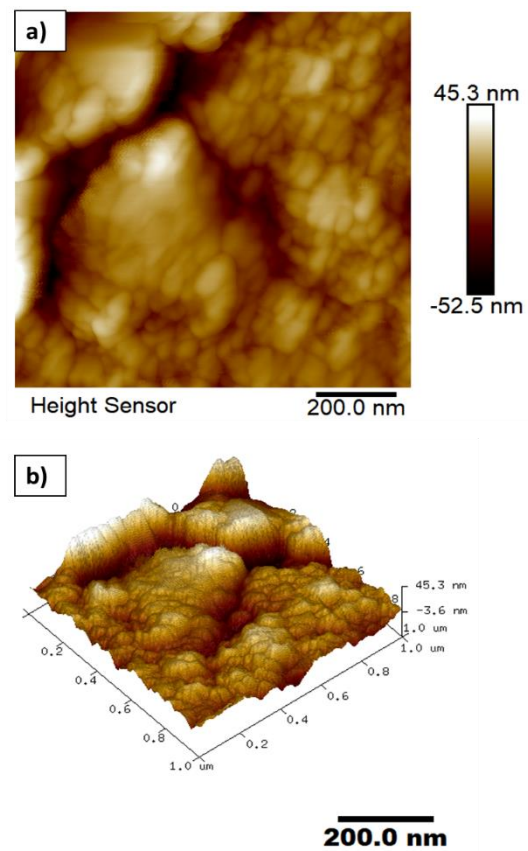


**Figura 3.** a) Espectros de reflectancia absoluta a temperatura ambiente de las muestras Referencia ( $VO_2$ ) y con 1 y 2 capas de  $TiO_2$  ( $VO_2/TiO_2$ ) b) Reflectancia entre 0.5 eV y 1.3 eV c) Reflectancia entre 2.0 eV y 3.0 eV.

Por lo que estas pendientes de reflectancia se deban a esas absorciones de energía. En la **Figura 3 (b)** se observa que los picos de reflectancia mencionados anteriormente se desplazan hacia mayor

energía de las muestras con el incremento de las capas de  $TiO_2$ , posiblemente debido al band gap de  $TiO_2$  con un valor de 2.8-3.2 eV [15] Además, se observa que con el incremento de las capas del  $TiO_2$  la reflectancia incrementa hasta 5% en la región IR y aumenta 16% en la región visible.

**Propiedades morfológicas.** En la **figura 4** se muestra la micrografía de la película  $VO_2$ ; 2 capas de  $TiO_2$ , la cual presentó unos granos compactos, aglomerados y alargados, con una rugosidad  $R_q = 12.9$  nm y un tamaño de grano promedio de  $60.88 \pm 18.7$  nm.



**Figura 4.** Micrografías AFM de la película  $VO_2$ ; 2 capas de  $TiO_2$  a) micrografía 2D y b) micrografía 3D.

## CONCLUSIONES

Es posible obtener un recubrimiento VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> con propiedades ópticas para aplicaciones en ventanas inteligentes ya que con los resultados ópticos se observó un aumento del 5% de reflexión en la región IR a temperatura ambiente, esto mejoramiento es importante ya que permitirá un mejor confort en el interior de una habitación con la disminución de la temperatura y un mayor ahorro de energía eléctrica ya que se puede aprovechar el paso de la luz visible. Con DRX y Raman se confirmaron la presencia de la fase VO<sub>2</sub> monoclinico y una mezcla de TiO<sub>2</sub> (anatasa-Rutilo). Además se observó que con la incorporación de la capa de TiO<sub>2</sub> al VO<sub>2</sub> recristaliza a una sola fase monoclinica.

## AGRADECIMIENTOS

La parte de Material y Caracterización de las películas fue realizado por la UJAT-CICTAT y IER-UNAM. T.G. Sanchez agradece la beca postdoctoral académico por México CONACyT 2022(2). Las mediciones de DRX fueron realizadas por Patricia Altuzar, las mediciones de AFM por Gildarlo Casarrubias Segura.

## REFERENCIAS

- [1] L.A. Ladd, W. Paul, Optical and transport properties of high quality crystals of V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> near the metallic transition temperature, *Solid State Commun.* (1969). [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(69\)90888-6](https://doi.org/10.1016/0038-1098(69)90888-6).
- [2] M. Kong, K. Egbo, C.P. Liu, M.K. Hossain, C.Y. Tso, C.Y. Hang Chao, K.M. Yu, Rapid thermal annealing assisted facile solution method for tungsten-doped vanadium dioxide thin films on glass substrate, *J Alloys Compd.* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155053>.
- [3] H. Wu, M. Li, L. Zhong, Y.Y. Luo, G.H. Li, Electrochemical Synthesis of Amorphous VO<sub>2</sub> Colloids and Their Rapid Thermal Transforming to VO<sub>2</sub>(M) Nanoparticles with Good Thermochromic Performance, *Chemistry - A European Journal.* (2016). <https://doi.org/10.1002/chem.201604101>.
- [4] H. Zhu, Z. Zhang, X. Jiang, Glycothermal Synthesis of VO<sub>2</sub> (B) Nanoparticles for Gas Sensing Application, *J Nanosci Nanotechnol.* (2019). <https://doi.org/10.1166/jnn.2020.17167>.
- [5] X. Wu, X. Weng, L. Yuan, J. Zhang, L. Qi, B. Wei, Phase- and shape-controlled synthesis of VO<sub>2</sub> by a hydrothermal-calcination method, *Vacuum.* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109352>.
- [6] Y. Choi, Y. Jung, H. Kim, Low-temperature deposition of thermochromic VO<sub>2</sub> thin films on glass substrates, *Thin Solid Films.* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.07.051>.
- [7] A.E. Ersundu, M. Çelikkilek Ersundu, E. Doğan, M.B. Güven, A comparative investigation on thermal, structural, and optical

- properties of W and Nb-doped VO<sub>2</sub>-based thermochromic thin films, *Thin Solid Films*. (2020). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137919>.
- [8] D. Graf, M. Frank, O. Ojelere, I. Gessner, L. Juergensen, M. Grosch, S. Mathur, Structure-Decomposition relationships of homoleptic and heteroleptic vanadium(IV) alkoxides for defined gas phase depositions of VO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films, *Mater Today Proc.* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.334>.
- [9] S. Long, X. Cao, Y. Wang, T. Chang, N. Li, L. Jin, L. Ma, F. Xu, G. Sun, P. Jin, Karst landform-like VO<sub>2</sub> single layer solution: Controllable morphology and excellent optical performance for smart glazing applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. (2020). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110449>.
- [10] Z. Zhao, Y. Liu, D. Wang, C. Ling, Q. Chang, J. Li, Y. Zhao, H. Jin, Sn dopants improve the visible transmittance of VO<sub>2</sub> films achieving excellent thermochromic performance for smart window, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. (2020). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110443>.
- [11] J. Du, Y. Gao, H. Luo, L. Kang, Z. Zhang, Z. Chen, C. Cao, Significant changes in phase-transition hysteresis for Ti-doped VO<sub>2</sub> films prepared by polymer-assisted deposition, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. (2011). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.08.035>.
- [12] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, Raman spectrum of anatase, TiO<sub>2</sub>, *Journal of Raman Spectroscopy*. 7 (1978) 321–324.
- [13] C. Blaauw, F. Leenhouts, F. Van Der Woude, G.A. Sawatzky, The metal-non-metal transition in VO<sub>2</sub>: X-ray photoemission and resistivity measurements, *Journal of Physics C: Solid State Physics*. (1975). <https://doi.org/10.1088/0022-3719/8/4/014>.
- [14] S. Shin, S. Suga, M. Taniguchi, M. Fujisawa, H. Kanzaki, A. Fujimori, H. Daimon, Y. Ueda, K. Kosuge, S. Kachi, Vacuum-ultraviolet reflectance and photoemission study of the metal-insulator phase transitions in VO<sub>2</sub>, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, and V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Phys Rev B*. (1990). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.4993>.
- [15] A.K. Tripathi, M.K. Singh, M.C. Mathpal, S.K. Mishra, A. Agarwal, Study of structural transformation in TiO<sub>2</sub> nanoparticles and its optical properties, *J Alloys Compd*. (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.09.012>.

