

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, B.C.).

La investigación fue financiada por el CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de lo Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo o titular de los Derechos Autor.

CICESE@ 2022. Todos los derechos reservados

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Maestría en Ciencias
en Óptica con orientación en Optoelectrónica**

**Óxido de vanadio sintetizado por irradiación láser de pulsos
ultracortos y su transición de fase dieléctrico-metálica**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Alejandro Miranda Medina

Ensenada, Baja California, México
2022

Tesis defendida por
Alejandro Miranda Medina

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Santiago Camacho López
Codirector de tesis

Dra. Paulina Segovia Olvera
Codirectora de tesis

Dra. Linda Viviana García Quiñonez

Dr. Pedro Negrete Regagnon

Dr. Pierrick Gerard Jean Fournier



Dra. Karina Garay Palmett
Coordinadora del Posgrado en Óptica

Dr. Pedro Negrete Regagnon
Director de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Alejandro Miranda Medina** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Óptica con orientación en Optoelectrónica.

Óxido de vanadio sintetizado por irradiación láser de pulsos ultracortos y su transición de fase dieléctrico-metálica

Resumen aprobado por:

Dr. Santiago Camacho López
Codirector de tesis

Dra. Paulina Segovia Olvera
Codirectora de tesis

El dióxido de vanadio (VO_2) sintetizado por diversos métodos, experimenta una transición de fase aislante-metálica (TAM) inducida térmicamente cuando alcanza una temperatura de transición T_C . Desde el descubrimiento de la TAM en VO_2 a fines de la década de 1950, los óxidos de vanadio han ganado reconocimiento como material de conmutación de resistencia para aplicaciones de dispositivos inteligentes altamente sensibles. Varias técnicas químicas y físicas se han explorado para fabricar distintas estructuras de VO_2 , entre ellas se pueden mencionar la técnica sol-gel, deposición polímero asistida (PAD), deposición química de vapor (CVD), pulverización catódica, deposición de láser pulsado y deposición por evaporación térmica. En este sentido, una técnica poco explorada para la fabricación de VO_2 es la oxidación inducida por láser. El objetivo de este proyecto de tesis es estudiar la formación de VO_2 mediante la irradiación láser de películas de vanadio metálico (V) con pulsos de femtosegundos (fs) y analizar su TAM. Una de las ventajas que nos brinda esta técnica es la posibilidad de controlar las dimensiones de la región de síntesis, así como la generación de diversos óxidos metálicos en un solo paso. Los efectos de distintos parámetros de irradiación, tales como, la fluencia, el número de pulsos y velocidad de barrido en la formación de VO_2 fueron investigados. Para estudiar las características de los óxidos metálicos obtenidos se utilizaron técnicas de caracterización, como microscopía óptica (coloración) microespectroscopia Raman (estequiometría), microscopía electrónica de barrido (morfología) y microscopía de fuerza atómica (topografía). La transición de fase del VO_2 , que corresponde a un cambio dramático en la conductividad y las propiedades ópticas, fue determinado experimentalmente midiendo la resistencia eléctrica del material en función de la temperatura. Los resultados obtenidos demostraron que el VO_2 sintetizado con esta técnica presenta características muy similares a los VO_2 sintetizados por métodos tradicionales.

Palabras clave: Dióxido de vanadio, transición de fase, pulsos láser de femtosegundos

Abstract of the thesis presented by **Alejandro Miranda Medina** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Optics with orientation in Optoelectronics.

Vanadium oxide synthesized by ultra-short pulse laser irradiation and its dielectric-metallic phase transition.

Abstract approved by:

Dr. Santiago Camacho López
Thesis codirector

Dra. Paulina Segovia Olvera
Thesis codirector

Vanadium dioxide (VO_2) synthesized by various methods undergoes a thermally induced insulating-metal phase transition (IMT) when it reaches a transition temperature T_c . Since the discovery of the IMT in VO_2 in the late 1950s, vanadium oxides have gained recognition as a resistance switching material for highly sensitive smart device applications. Various chemical and physical techniques have been explored to fabricate different VO_2 structures, including sol-gel technique, polymer-assisted deposition (PAD), chemical vapor deposition (CVD), cathode sputtering, pulsed laser deposition, and thermal evaporation deposition. In this sense, a little explored technique for the manufacture of VO_2 is laser-induced oxidation. The objective of this thesis project is to study the formation of VO_2 by laser irradiation of metallic vanadium (V) films with pulses of femtoseconds (fs) and to analyze its IMT. One of the advantages offered by this technique is the possibility of controlling the dimensions of the synthesis region, as well as the generation of various metal oxides in a single step. The effects of different irradiation parameters, such as fluence, number of pulses, and sweep speed on VO_2 formation were investigated. To study the characteristics of the metallic oxides obtained, characterization techniques were used, such as optical microscopy (coloration), Raman microspectroscopy (stoichiometry), scanning electron microscopy (morphology) and atomic force microscopy (topography). The phase transition of VO_2 , which corresponds to a dramatic change in conductivity and optical properties, was experimentally determined by measuring the electrical resistance of the material as a function of temperature. The results obtained showed that the VO_2 synthesized with this technique has very similar characteristics to the VO_2 synthesized by traditional methods.

Keywords: Vanadium dioxide, phase transition, femtosecond laser pulses

Dedicatoria

A mi madre Myriam T. Medina Escalante.

*Por apoyarme en todas las decisiones que tomé a lo largo de mi vida, aunque estas
me llevaran a lugares lejanos.*

A Milery C. Ochoa Fraire.

Por estar a mi lado, apoyarme y motivarme a superar los retos y las adversidades.

A la familia Ochoa Fraire.

Por el apoyo y su amable recibimiento.

Agradecimientos

Primeramente, al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE) por darme la oportunidad de superarme y reforzar más mi formación académica, profesional y personal.

Agradezco a la sociedad mexicana y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico otorgado bajo el número de becario 993536, y al proyecto CONACyT A1-S-21245 por el apoyo brindado.

Agradecimiento especial a mis directores de tesis, el Dr. Santiago Camacho López y la Dra. Paulina Segovia Olvera, que durante este largo camino me brindaron una excelente orientación, apoyo y sobre todo una paciencia infinita para la realización de este trabajo.

Agradezco al Dr. Pedro Negrete Regagnon, la Dra. Linda Viviana García Quiñonez, Al Dr. Pierrick Gerard Jean Fournier, quienes formaron parte del comité de tesis que estuvo apoyándome a lo largo del desarrollo de mi trabajo de tesis de Maestría.

Agradezco al Dr. Luis Felipe Devia Cruz por las ingeniosas ideas que aportó para el desarrollo de este trabajo de investigación, al técnico del laboratorio de pulsos ultra-cortos y procesamiento de materiales del departamento de Óptica, Marcos A. Plata Sánchez, al Dr. J. Apolinar Reynoso Hernández y a la Dra. María del Carmen Maya Sánchez, miembros del laboratorio de radiofrecuencias y microondas del departamento de Electrónica y Telecomunicaciones, a H. Fabián Alonso Cordero, técnico del SEM del departamento de óptica del CICESE por el apoyo en la operación de algunos equipos de trabajo necesarios para el desarrollo de este trabajo de investigación.

Agradezco al personal del Taller de Mecánica Fina del CICESE por facilitarnos sus instalaciones y equipo para la fabricación de piezas necesarias para el desarrollo de este trabajo de tesis.

Agradezco a todos mis compañeros del posgrado y miembros de mi grupo de investigación láseres de pulsos ultracortos y procesamiento de materiales, por todo el apoyo brindado a lo largo de toda mi estancia en CICESE.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	viii
Lista de tablas	xi
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Justificación	2
1.3 Objetivos	3
1.3.1 Objetivo general	3
1.3.2 Objetivos específicos.....	3
1.4 Estructura de la tesis	4
Capítulo 2. Metodología.....	6
2.1 Vanadio	6
2.1.1 Óxidos de vanadio	7
2.1.2 Dióxido de vanadio.....	7
2.1.3 Dispositivos basados en VO ₂	9
2.2 Procesamiento láser de materiales.....	11
2.3 Parámetros ópticos fundamentales en el procesamiento láser de materiales	12
2.3.1 Interacción láser-materia	14
2.3.2 Propagación de la luz en la materia	14
2.4 Proceso de oxidación inducido por láser	15
2.5 Modelo de dos temperaturas	16
2.6 Difusividad térmica y tiempo característico de difusividad térmica.....	19
Capítulo 3. Metodología.....	20
3.1 Síntesis de óxidos metálicos.....	20
3.1.1 Arreglo experimental	20
3.1.2 Sistema plano equivalente de blanco (PEB).....	21

3.2	Características del haz incidente.....	22
3.3	Métodos de irradiación.....	24
3.3.1	Irradiación fija.....	25
3.3.2	Irradiación en forma de barrido.....	25
3.4	Técnicas de caracterización.....	25
Capítulo 4.	Resultados	27
4.1	Solución del modelo de dos temperaturas.....	27
4.2	Caracterización de la película de vanadio.....	29
4.2.1	Película de vanadio.....	29
4.2.2	Determinación del umbral de ablación.....	30
4.3	Irradiación en modo de exposición fija.....	35
4.3.1	Caracterización por microscopía óptica.....	35
4.3.2	Caracterización AFM.....	38
4.3.3	Caracterización SEM.....	41
4.3.4	Caracterización micro-Raman.....	43
4.3.5	Características estructurales en la dirección radial para las exposiciones fijas.....	47
4.4	Irradiación en forma de barrido.....	50
4.4.1	Caracterización micro-Raman.....	50
4.4.2	Caracterización SEM.....	51
4.5	Transición de fase dieléctrico – metálica.....	52
4.6	Preparación de los segmentos lineales de VO ₂ para caracterización eléctrica.....	55
4.7	Propiedades eléctricas del VO ₂ en función de la temperatura.....	59
Capítulo 5.	Discusión.....	63
Capítulo 6.	Conclusiones	65
	Literatura citada.....	67

Lista de figuras

Figura	Página
1. Estructura cristalina del vanadio.....	6
2. Representación de la transición de fase que experimenta la red cristalina del dióxido de vanadio. Tomada y adaptada de la referencia Yujie <i>et al.</i> , 2018.....	8
3. Modelo de dos temperaturas a) Interacción y absorción del pulso láser, b) Calentamiento de los electrones libres, c) Termalización de los electrones y red.....	17
4. Arreglo experimental utilizado para la síntesis de óxidos metálicos.....	21
5. Sección transversal del haz láser sobre la superficie de la muestra.....	23
6. Perfil especial de intensidad del semieje mayor del haz láser incidente en la superficie de la muestra.....	23
7. Consecuencia de una incidencia oblicua sobre la muestra, la fluencia por pulso varía a lo largo del barrido aun manteniendo la energía por pulso constante.....	24
8. Aumento en la temperatura de los electrones y la red cuando un pulso láser incide sobre la superficie del material con una fluencia por pulso de a) 115.5 mJ/cm ² , b) 128.9 mJ/cm ² , c) 145.6 mJ/cm ² y d) 202.2 mJ/cm ²	28
9. Evolución en la temperatura de los electrones y la red debido a la interacción con a) 1 pulso láser, b) 24567 pulsos láser.....	29
10. a) Topografía de la película de vanadio metálico, b) Espectro Raman de la película de vanadio metálico.....	30
11. Matrices de ablación en la película de vanadio.....	32
12. Diámetros al cuadrado de los ejes a) mayor y b) menor en función de la energía por pulso, ajustado a la ecuación (24).....	33
13. Fluencia umbral de ablación en función del número de pulsos.....	35
14. Matriz de micrografías ópticas de las irradiaciones fijas.....	37
15. a) Corte transversal en la zona modificada por la irradiación láser con un tiempo de exposición de a) 1 minuto, b) 10 minutos.....	38
16. a) Perfil tridimensional de la Figura 15a. b) Perfil tridimensional de la Figura 15b.....	39
17. Corte transversal de la zona irradiada con 128.9 mJ/cm ² con un tiempo de exposición de 10 s.....	40
18. Perfil tridimensional de la Figura 17.....	40
19. Marca sobre la superficie de la película de vanadio sin cambio morfológico.....	41

20. Micrografías SEM de las zonas irradiadas para distintas fluencias y tiempos de exposición.....	42
21. Espectros Raman obtenidos de las irradiaciones fijas.....	45
22. Espectros Raman representativos de la matriz de espectros de la Figura 21, a) óxido de vanadio amorfo sintetizado con un tiempo de exposición de 2 s, b) dióxido de vanadio monoclinico ($m\text{-VO}_2$), c) oxivanita (V_3O_5), d) coexistencia de las fases cristalinas $m\text{-VO}_2$ y V_3O_5 sintetizados con un tiempo de exposición de 3 min.....	46
23. a) Espectro raman obtenido del centro de la irradiación (Za). b) Espectro raman obtenido del anillo concéntrico de color azul (Zb) de la zona irradiada.....	48
24. a) Espectro raman obtenido del centro de la irradiación (Za). b) Espectro raman obtenido del anillo concéntrico color café oscuro (Zb). c) Espectro raman obtenido del anillo concéntrico tono azul (Zc) de la zona irradiada.....	49
25. a) Espectro raman obtenido del centro de la irradiación (Za). b) Espectro raman obtenido del anillo concéntrico color café oscuro (Zb). c) Espectro raman obtenido del anillo concéntrico color azul (Zc) de la zona irradiada.....	49
26. Micrografía óptica del segmento lineal procesado con el láser, el material sintetizado es VO_2 . Las zonas Za, Zb y Zc representan que la caracterización micro Raman fue realizada en distintas zonas a lo largo del barrido.....	50
27. Espectros Raman obtenidos de la región central del barrido de la Figura 26 en a) zona Za, b) Zona Zb, c) Zona Zc.....	51
28. Micrografía SEM del segmento lineal de VO_2 sintetizado con pulsos láser de fs.....	52
29. Calentador utilizado para inducir térmicamente la transición de fase del VO_2 , consta de una resistencia montada sobre una estructura de baquelita para aislar el calor.....	53
30. Arreglo experimental utilizado para variar la temperatura de la muestra con los segmentos lineales de VO_2	53
31. a) Espectros Raman obtenidos del segmento lineal cuando se encuentra a, a) temperatura ambiente, b) $59\text{ }^\circ\text{C}$, c) una temperatura cercana a T_c , $63\text{ }^\circ\text{C}$, d) temperatura superior a T_c , $67\text{ }^\circ\text{C}$, e) $90\text{ }^\circ\text{C}$, f) Temperatura muy superior a T_c	54
32. Procedimiento utilizado para realizar el ataque químico.....	56
33. a) Segmento lineal de VO_2 rodeado de vanadio metálico. b) Remoción exitosa del vanadio metálico, conservando los segmentos lineales de VO_2 sobre el sustrato de vidrio.....	57
34. a) Micrografías SEM de la pista de VO_2 anterior al ataque químico. b) Micrografía SEM de la pista de VO_2 después de remover el vanadio metálico adyacente.....	57
35. Espectro Raman de la pista de VO_2 después del ataque químico, se conservan los picos característicos correspondientes a la fase $m\text{-VO}_2$	58

36. a) Espectro Raman de la pista de VO₂ por debajo de la temperatura de transición. b) Espectro Raman de la pista de VO₂ cuando se supera la temperatura de transición.....59
37. Esquema del arreglo experimental utilizado para caracterizar la resistencia eléctrica de la pista de VO₂.....60
38. Puntas micrométricas de tungsteno colocadas en la pista de VO₂ observadas con un microscopio.....60
39. Resistencia eléctrica del VO₂ durante el incremento de temperatura y enfriamiento de la pista.....62

Lista de tablas

Tabla	Página
1. Propiedades físicas del vanadio.....	7
2. Propiedades físicas del VO ₂	8
3. Parámetros utilizados para la simulación.....	27
4. Parámetros utilizados para la simulación considerando el cambio en las propiedades del V oxidado.....	28
5. Valores obtenidos de la extrapolación de la ecuación (24).....	34
6. Posiciones en corrimiento Raman de los picos o bandas para diversos óxidos de vanadio reportados en la literatura.....	44

Capítulo 1. Introducción

En este capítulo se presenta una breve introducción a los óxidos metálicos y algunas de sus aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos. Se presenta además una descripción general del método de síntesis de óxidos metálicos por irradiación láser usando pulsos ultracortos (fs), el cual es el método utilizado para la formación de los óxidos de vanadio estudiados en este trabajo.

1.1 Antecedentes

El láser (light amplification by stimulated emission of radiation), es esencialmente un haz coherente, colimado y monocromático. Existen láseres construidos con una diversidad de medios activos que determinan una diversidad de radiación electromagnética con longitud de onda que va desde el ultravioleta al infrarrojo (Steen y Mazumder, 2010) basados en diferentes medios activos. El láser puede entregar una potencia focalizada muy baja (mW) o extremadamente alta (1–100 PW) con un tamaño de cintura de haz diminuto y muy preciso, y una duración de pulso de milisegundos (10^{-3} s) hasta femtosegundos (10^{-15} s). La interacción de estos pulsos con cualquier tipo de sustrato a través de cualquier medio ocurrirá en esta escala de tiempo (Duley, 1986). Einstein sentó las bases iniciales de la teoría del láser estableciendo la teoría de la emisión estimulada de radiación. Consistía en una explicación teórica de cómo los electrones pueden emitir luz a una longitud de onda específica a partir de una intervención externa (Einstein, 1917). Posteriormente, Kopfermann y Ladenburg (1928) presentaron la primera confirmación experimental de la predicción de Einstein acerca de la radiación electromagnética. En 1960, Maiman desarrolló un láser de rubí por primera vez. Después de 1968, los láseres existentes fueron diseñados y fabricados con mayor confiabilidad y durabilidad, pero fue hasta mediados de la década de 1970 que se disponía de láseres más fiables para aplicaciones industriales como corte, soldadura, taladrado y marcado. Durante la década de 1980 y principios de la de 1990, los láseres se utilizaron en aplicaciones relacionadas con las superficies, para llevar a cabo tratamiento térmico, revestimiento, aleación, cristalización y depósito de películas delgadas (Dutta *et al.*, 2003).

La transferencia de calor a micro y nanoescala se ha convertido en una de las áreas que atrae la atención de muchos investigadores debido a su importancia en muchos procesos de fabricación. La transferencia de calor a microescala encuentra aplicaciones en películas delgadas (dimensiones micro/nanométricas) así

como en el procesamiento por láser de pulsos ultracortos (interacciones ultrarrápidas). El uso de láseres de femtosegundos, se aceleró durante las últimas décadas (a partir de 1985), debido a que los estudios de viabilidad de procesamiento láser sobre metales (Momma *et al.*, 1996; Hopkins y Sibbett, 2000), revelaron la posibilidad de procesar superficies con alta precisión y alta calidad. Entre las ventajas demostradas se encontraba la capacidad de los láseres de femtosegundos para producir "cortes limpios", es decir, la eliminación de daño colateral durante el procesamiento. Esta puede ser la característica más llamativa que no ha sido igualada por ningún otro medio de procesamiento de materiales, dado que la duración del pulso (tiempo de calentamiento) en la interacción se reduce al dominio de femtosegundos (Yamanouchi *et al.*, 2007), este tiempo de calentamiento, extremadamente corto, es un elemento clave que limita la propagación de la zona afectada por el calor más allá de la zona de interés, asegurando un daño colateral mínimo en las zonas vecinas. En comparación con el procesamiento con láseres de pulsos largos (nanosegundos), el procesamiento con láseres de pulsos ultracortos permite controlar con precisión el tamaño de la zona afectada por el calor, la tasa de calor suministrado y la velocidad de transformación de la zona afectada (Zhang *et al.*, 2015).

1.2 Justificación

Desde que se realizaron estudios sobre la interacción de la luz láser con la materia, se ha impulsado el desarrollo de diversos campos de investigación y conocimiento en esta área. La motivación principal para llevar a cabo este trabajo de investigación, radica en la posibilidad de producir óxidos de vanadio por medio de la interacción de un tren de pulsos láser de femtosegundos con películas de vanadio depositadas sobre un sustrato de vidrio. Un punto de interés particular es estudiar la transición de fase de dieléctrico a conductor en el dióxido de vanadio sintetizado con este método. Los óxidos metálicos se han sintetizado a través de diversos métodos, como lo son la oxidación térmica (Pengfei *et al.*, 2020), por presión atmosférica (Ashok *et al.*, 2021), el método hidrotérmico (Kim *et al.*, 2021) y el de sol-gel (Wang *et al.*, 2013). Dado que no existe mucha información en la literatura acerca de óxidos metálicos sintetizados por irradiación láser, un motivo que impulsa el desarrollo de este trabajo es el investigar las características de los óxidos metálicos producidos por la vía láser de pulsos ultracortos; esto permitirá compararlas con los óxidos metálicos formados mediante métodos tradicionales.

Los óxidos metálicos obtenidos anteriormente por diversos integrantes del grupo de investigación "Láseres de pulsos ultra cortos y procesamiento de materiales" por la técnica de irradiación láser de pulsos

ultracortos presentan características similares a los que son obtenidos mediante métodos o técnicas tradicionales, además, es posible obtener óxidos metálicos con distinta morfología (Esqueda, 2018) o con una estequiometría y fase cristalina que son difíciles de obtener o son poco comunes en otros métodos de síntesis (Cano, 2013). Se decidió utilizar esta técnica de síntesis debido a que los óxidos de vanadio presentan características de gran interés para el desarrollo de dispositivos conmutativos como los son las ventanas inteligentes y fotodetectores. Una limitante de los métodos tradicionales de síntesis de óxidos metálicos es la imposibilidad de fabricar patrones de óxidos metálicos con estructuras y estequiometrías específicas en zonas reducidas a escala micrométrica. El método de irradiación láser nos brinda control sobre la estructura cristalina, la estequiometría, la morfología y la forma geométrica de los patrones de óxido metálico inducido. El vanadio (V), al oxidarse, comúnmente se presenta como dióxido de vanadio (VO_2) o pentaóxido de vanadio (V_2O_5) debido a que son compuestos estables. Como se mencionó anteriormente, existen diversas formas de sintetizar dichos óxidos, pero debido a la técnica láser de pulsos ultracortos reduce los efectos térmicos a las zonas adyacentes asociados a la difusión de calor en el material, es decir, la energía depositada en el material se focaliza en una región muy pequeña de tal manera que los procesos químicos y físicos inducidos con el láser de fs, nos brindan la posibilidad de sintetizar materiales al igual que las técnicas tradicionales mencionadas anteriormente.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Sintetizar óxido de vanadio (VO_2) en capa delgada mediante irradiación con pulsos láser de femtosegundos, y demostrar que éste presenta la transición de fase dieléctrico a conductor dependiente de la temperatura.

1.3.2 Objetivos específicos

- Implementar el modelo de dos temperaturas (TTM) para estudiar la evolución temporal del calor en el vanadio cuando es irradiado con pulsos láser de femtosegundos.

- Sintetizar VO₂ partiendo de una película de vanadio metálico en atmosfera de aire.
- Determinar la estructura cristalina y/o amorfa, la estequiometria y morfología del óxido obtenido.
- Determinar las propiedades eléctricas del óxido de vanadio en función de la temperatura.

1.4 Estructura de la tesis

La tesis está dividida en 6 capítulos, a continuación, se presenta una breve descripción del contenido de cada uno de ellos.

En el **capítulo 1** se presentan los antecedentes, la motivación y los objetivos de este trabajo de investigación. También se presenta la estructura del contenido de cada capítulo a lo largo de la tesis.

El **capítulo 2** discute los conceptos básicos del procesamiento láser de materiales. Se describen los parámetros láser involucrados en el procesamiento de materiales. Se discuten los fenómenos físicos que se presentan en la interacción láser-materia, así como el estudio teórico del modelo de dos temperaturas, el cual considera la temperatura de los electrones y la red del material de manera independiente considerando la interacción de un pulso láser con la superficie de la película de vanadio. También se presenta una revisión bibliográfica acerca del vanadio y el dióxido de vanadio (VO₂), destacando el cambio de fase que experimenta dicho óxido en función de la temperatura. Este capítulo incluye además una breve descripción de varios dispositivos basados en dióxido de vanadio donde la transición de fase es inducida por diversos estímulos, como lo son: el estímulo térmico, óptico, eléctrico, electroquímico, mecánico y magnético.

El **capítulo 3** presenta la metodología experimental empleada para llevar a cabo la irradiación láser de pulsos ultra-cortos sobre la película de vanadio metálico. Se describe el arreglo óptico de microprocesado láser y los métodos de irradiación empleados: irradiación fija y en modo barrido. Además, se describen brevemente las técnicas de caracterización utilizadas para identificar los óxidos obtenidos como resultado de la irradiación láser.

El en **capítulo 4** se presentan los resultados obtenidos de la resolución del modelo de dos temperaturas con la ayuda de un algoritmo, el cual nos brinda el comportamiento de la temperatura de los electrones y la red de la película de vanadio de manera gráfica. También se presentan los resultados experimentales obtenidos al oxidar la película de vanadio metálico mediante la irradiación láser en modo fijo y en modo de barrido. En este contexto, se presenta la caracterización de los óxidos de vanadio empleando las técnicas de microscopía óptica, espectroscopia micro-Raman, microscopia electrónica de barrido (por sus siglas en ingles SEM) y microscopia de fuerza atómica (por sus siglas en ingles AFM).

El **capítulo 5** presenta la discusión de los resultados obtenidos experimentalmente con respecto a los resultados teóricos, sobre la formación de óxidos de vanadio al irradiar la película de vanadio con láser de pulsos ultra-cortos.

El **capítulo 6** está dedicado a las conclusiones sobre este trabajo de tesis; adicionalmente se hace un planteamiento del trabajo a futuro que podría dar continuidad a este trabajo de investigación.

En este trabajo de investigación se utilizaron pulsos láser de femtosegundos (fs) para sintetizar óxidos metálicos a partir de películas de vanadio que previamente fueron depositadas en un sustrato de sílice fundida (SiO_2) o vidrio. La finalidad de este trabajo es determinar los parámetros óptimos de irradiación para adquirir el óxido deseado (VO_2) utilizando fluencias por debajo del umbral de ablación, así como determinar las características morfológicas y estudiar el cambio de fase que experimenta dicho óxido reportado anteriormente en la literatura.

Capítulo 2. Metodología

2.1 Vanadio

El vanadio (V), es un metal de transición ubicado en el grupo 5 y cuarto periodo dentro de la tabla periódica, su número atómico es el 23 y tiene varios estados de oxidación (-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4, 5).

En su estado puro, el vanadio presenta un color gris y posee una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC por sus siglas en inglés) como se muestra en la Figura 1, su punto de fusión es de 2183 K y su punto de ebullición es de 3680 K (Thompson *et al.*, 1999) La Tabla 1 muestra las propiedades termofísicas del vanadio.

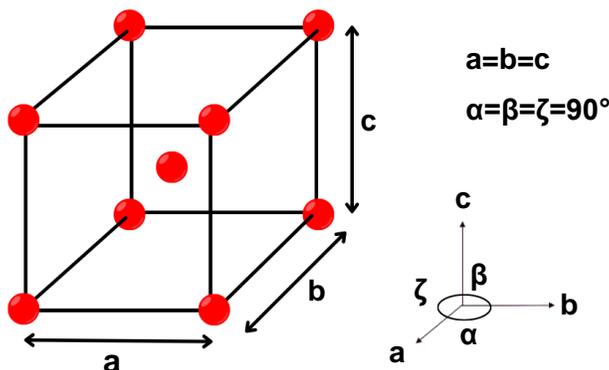


Figura 1. Estructura cristalina del vanadio.

El vanadio fue descubierto dos veces. La primera vez fue en 1801 por Andrés Manuel del Río quien fue profesor de Mineralogía en la Ciudad de México. Lo encontró en una muestra de vanadita, $Pb_5(VO_4)_3Cl$ y posteriormente envió muestras junto con una carta que describía sus métodos al Instituto de Francia para su inspección y confirmación. Trágicamente, su carta se perdió en un naufragio, según el Laboratorio de Jefferson, y el Instituto recibió solo su muestra, junto con una breve nota que les decía cómo el nuevo elemento se parecía al cromo. El Instituto concluyó que la muestra era, de hecho, un mineral de cromo (Ruiz, 2017).

La segunda vez que se descubrió vanadio fue en 1830 por el químico sueco Nil Gabriel Selfström en Estocolmo. Lo separó de una muestra de hierro fundido hecha de mineral que se había extraído de una mina en Suecia. Pudo demostrar que era un elemento nuevo y, al hacerlo, venció a un químico rival,

Friedrich Wöhler, en el descubrimiento. El elemento fue finalmente aislado en 1867 por el químico inglés Sir Henry Enfield Roscoe cuando combinaba tricloruro de vanadio (VCl_3) con hidrógeno gaseoso (H_2). Se llamó al elemento Vanadio en honor a 'Vanadis', el antiguo nombre nórdico de la diosa escandinava Freyja que se asocia con la belleza y la fertilidad (Averill *et al.*, 1983).

Tabla 1. Propiedades físicas del vanadio.

Propiedades físicas del vanadio (Ibrahim <i>et al.</i>, 2004)		
Parámetro	Valor	Unidades
Densidad, ρ	6110	kg/m ³
Calor específico, C_p	490	J/kg K
Conductividad térmica, K	30.7	W/m K
Difusividad térmica, D	10.25	$\times 10^{-6}$ m ² /s
Temperatura de fusión, T_f	2183	K
Temperatura de ebullición, T_e	3680	K

2.1.1 Óxidos de vanadio

La química del vanadio se caracteriza por sus múltiples estados de oxidación, que como consecuencia le permiten formar una gran variedad de óxidos.

Cuentan con propiedades como buena resistencia estructural, maleabilidad, ductilidad, resistencia natural a la corrosión y el agua salada, lo que lo hace extremadamente valioso en la industria manufacturera. El 80% de los óxidos de vanadio producidos son utilizados en el área de la metalurgia, como aditivo del acero para optimizar su resistencia al impacto y vibraciones (Weckhuysen, 2003). Sin embargo, existen otras aplicaciones en otras áreas, como por ejemplo en electrónica, catálisis y medicina donde se hace uso de la química del vanadio y de sus múltiples estados de oxidación.

2.1.2 Dióxido de vanadio

El dióxido de vanadio (VO_2) experimenta una transición de fase aislante-metálica (TAM) inducida térmicamente la cual ocurre alrededor de una temperatura de 68 °C. La transición ocurre entre una fase

dieléctrica monoclinica a temperaturas más bajas y una fase rutilo metálica a temperaturas más altas (Uday *et al.*, 2015).

Aunque la transición de VO₂ se controla comúnmente a través de medios térmicos, también se ha demostrado que la transición de VO₂ podría inducirse y controlarse a través de medios ópticos mediante el uso de excitación continua a diferentes longitudes de onda (Ben *et al.*, 2008, Bonora *et al.*, 2010) o excitación pulsada (Cavalleri *et al.*, 2001; Becker *et al.*, 1996). El VO₂ existe en dos fases distintas, una fase aislante a temperaturas por debajo de los 68 °C donde posee una estructura monoclinica (*m*-VO₂) y una fase conductora a temperatura por arriba de los 68 °C con una estructura rutilo tetragonal (VO₂ (R)) como se muestra en la Figura 2.

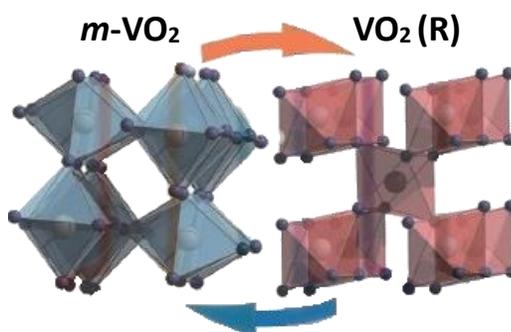


Figura 2. Representación de la transición de fase que experimenta la red cristalina del dióxido de vanadio. Tomada y adaptada de la referencia Yujie *et al.*, 2018.

A temperatura intermedia, el VO₂ existe como una mezcla de las dos fases constituyentes y sus propiedades podrían describirse utilizando la teoría del medio efectivo. (Shalaev, 1999; Sihvola, 1999; Bruggeman, 1935). En la Tabla 2 se muestran algunas de las propiedades físicas del dióxido de vanadio.

Tabla 2. Propiedades físicas del VO₂.

Propiedades físicas del dióxido de vanadio (Oh <i>et al.</i>, 2010; Gómez <i>et al.</i>, 2019)		
Parámetro	Valor	Unidades
Densidad, ρ , <i>m</i> -VO ₂	4571	kg/m ³
Densidad, ρ , VO ₂ (R)	4653	kg/m ³
Calor específico, C_p	3.6	J/kg K
Conductividad térmica, κ	6	W/m K
Temperatura de fusión, T_f	2240	K
Temperatura de ebullición, T_e	3000	K

2.1.3 Dispositivos basados en VO₂

La transición de fase reversible, ultrarrápida y sensible a múltiples estímulos del dióxido de vanadio (VO₂) lo convierte en un material “inteligente”. Su transición cristalográfica de la fase monoclinica a la fase rutilo puede ser desencadenada por diversos estímulos que incluyen perturbaciones ópticas, térmicas, eléctricas, electroquímicas, mecánicas o magnéticas (Yujie *et al.*, 2018). Lo que genera una inmensa capacidad para el desarrollo de dispositivos de conmutación en diferentes áreas de aplicación.

Estimulación térmica

Como se menciona al inicio de esta sección el VO₂ experimenta un cambio (transición) de fase al alcanzar la temperatura de transición (T_c) de 68 °C (Uday *et al.*, 2015). A través de la transición de fase aislante-metálica (TAM) cambian muchas propiedades del VO₂, como lo son la estructura de la red cristalina, los parámetros de la red cristalina y la conductividad eléctrica, estas propiedades motivan la aplicación del VO₂ en dispositivos de activación térmica. Es utilizado, por ejemplo, como base en ventanas inteligentes debido a que posee una forma de regular la cantidad de infrarrojos (IR) que se transmiten a través de la ventana con un cambio insignificante en el espectro visible (Yujie *et al.*, 2018). Así, basándose en el cambio significativo de conductividad del VO₂ (Kim *et al.*, 2007) fabricaron un sensor programable de temperatura.

Estimulación óptica

La TAM del VO₂ responde a excitaciones de fuentes ópticas de banda ancha que abarcan los rangos de UV, visible e IR. Los estudios hasta la fecha se han enfocado en la dinámica ultrarrápida de la transición de fase fotoinducida, se caracteriza por la fotoexcitación y redistribución de electrones y huecos, incorpora varios estados fuera de equilibrio en escalas de tiempo de femtosegundos a picosegundos (Wang *et al.* 2015). Esto convierte al VO₂ en un candidato prometedor para las aplicaciones en fotodetectores y fototransistores. Además, la respuesta óptica de banda ancha hace que los dispositivos fotosensibles basados en el VO₂ se puedan aplicar en un amplio rango espectral (Li *et al.*, 2014).

Estimulación eléctrica

La TAM estimulada eléctricamente de los dispositivos basados en VO₂ crean el potencial para la electrónica de baja potencia, aunque el mecanismo de la TAM estimulada de esta manera continua en discusión. Se ha reportado que la TAM del VO₂ se induce mediante la inyección de electrones con un campo eléctrico

externo. Concluyéndose que el incremento en la densidad de electrones induce la transición de fase además del calentamiento de la red. (Stefanovich *et al.*, 2000). Otro mecanismo que activa la TAM electroestimulada en el VO₂ es el mecanismo electrotérmico o de calentamiento Joule al fundir localmente el VO₂ dieléctrico a medida que la corriente pasa a través del material (Zimmers *et al.*, 2013). Esta propiedad impulsó al desarrollo de un interruptor de dos terminales de respuesta ultrarrápida (Zhou *et al.*, 2013). Debido a que los dispositivos de VO₂ de dos terminales presentan una conmutación resistiva no volátil cuando se les aplica un voltaje o corriente externo pueden ser utilizados para la fabricación de memristores (Driscoll *et al.*, 2009).

Estimulación electroquímica

Los dispositivos de tres terminales que utilizan VO₂ han mostrado la posibilidad de inducir la TAM, lo que genera una aplicación potencial para el desarrollo de transistores de efecto de campo Mott (por sus siglas en inglés Mott FET) (Yang *et al.*, 2010; Ruzmetov *et al.*, 2010). Sin embargo, los óxidos dieléctricos de compuerta sólida usados tradicionalmente, como el SiO₂, sufren una fuga de corriente que puede causar autocalentamiento e influir en la TAM del VO₂. En consecuencia, en los últimos años, los investigadores centraron su atención en el líquido iónico (por sus siglas en inglés IL) y la compuerta de electrolitos de estado sólido, que también pueden desencadenar la TAM del VO₂ a temperatura ambiente. La primera vez que se estudió el FET con película de VO₂ controlado por IL se reportó tanto el efecto de campo unipolar como el cambio de la temperatura de transición debido al voltaje de compuerta a temperatura ambiente (Yang *et al.*, 2012).

Estimulación mecánica

La tensión mecánica es otra forma de activar la TAM del VO₂. Una tensión externa suficiente en los cristales de VO₂ puede inducir el reordenamiento del átomo de vanadio entre los enlaces V-V y los dímeros V-V, así como modificar la superposición de la banda prohibida (Berglund y Guggenheim, 1969; Pouget *et al.*, 1975). Se realizaron estudios de microespectroscopia Raman una presión de 0 a 19 GPa y mediciones de transmisión óptica en el infrarrojo con una presión de 0 a 14 GPa a pellets de VO₂ preparados mediante sinterización a alta temperatura para estudiar los efectos de la presión tanto en la interacción electrón-electrón como en la interacción electrón-red. Los resultados mostraron que la transición de fase ocurre alrededor de una presión de 10 GPa. Cuando la tensión aplicada es mayor, se presenta una modificación sutil de la disposición en los iones de vanadio, de dímeros V a enlaces V dentro de la red monoclinica, junto con la adquisición de propiedades conductivas (Arcangeletti *et al.*, 2007).

Estimulación magnética

La TAM en el VO₂ generalmente se asocia con cambios en la susceptibilidad magnética (χ) debido a los cambios electrónicos y de estructura (Lee *et al.*, 2010). Se reportan estudios en la literatura donde se predijo que es posible inducir la TAM del VO₂ si se aplica un campo magnético lo suficientemente fuerte (Klein, 1970). Los cambios de resistencia inducidos magnéticamente o cambios de magnetorresistencia (MR) del VO₂ hacen que tenga una aplicación potencial en dispositivos espintrónicos. Estudiando nanocables de VO₂ tratados con hidrógeno se encontró un cambio de gran magnitud en la MR a temperatura ambiente (Li *et al.*, 2016). El campo magnético externo suprime en gran medida la resistividad del VO₂ en su fase monoclinica, logrando disminuir considerablemente la MR a temperatura ambiente con un campo magnético de 0.5 Teslas (T).

2.2 Procesamiento láser de materiales

El procesamiento láser de películas metálicas comienza cuando los electrones de la banda de conducción del metal absorben la energía del láser (energía de los fotones), estos electrones adquieren altas energías en escalas de tiempo muy cortas del orden de algunos femtosegundos (fs). Sin embargo, la termalización de la energía absorbida por los electrones ocurre en escala de tiempo de picosegundos (ps).

Cuando se utilizan fuentes láser continuas, el procesamiento del material requiere en una alta irradiancia para lograr la excitación de los electrones en la banda de conducción y producir calentamiento en el material. El incremento en la temperatura del material producirá los cambios físicos y/o químicos en él (Nánai *et al.* 1997). Estos cambios pueden tomar desde algunos milisegundos (ms) hasta segundos (s) o minutos (min).

En el área de procesamiento de materiales, el método láser empleando pulsos de ps y fs nos proporciona ventajas al momento de transformar la superficie; al ser posible enfocar el haz láser en un área muy pequeña, se logra una alta irradiancia pico con un efecto de daño mínimo en la vecindad del punto irradiado, lo que nos lleva a un procesamiento de alta precisión y calidad.

2.3 Parámetros ópticos fundamentales en el procesamiento láser de materiales

Para el procesamiento de materiales con láseres pulsados es necesario considerar una serie de parámetros (duración del pulso, frecuencia de repetición, fluencia por pulso y tiempo de exposición), a continuación, se definen los parámetros más importantes que se pueden determinar y ajustar experimentalmente.

La energía por pulso es la cantidad de potencia depositada en el tiempo de duración del pulso, se define como:

$$E_{pp} = P_p * \Delta t = P_m * 1/f \text{ [J]} \quad (1)$$

donde P_p es la potencia pico, Δt la duración del pulso, P_m la potencia promedio y f la frecuencia de repetición.

La fluencia por pulso está definida como la cantidad de energía por pulso depositada por unidad de área:

$$F_{pp} = E_{pp} \text{ [J]} / A \text{ [cm}^2\text{]} \quad (2)$$

donde E_{pp} es la energía por pulso y A el área de la sección transversal del haz enfocado en la muestra. Considerando que usualmente la sección transversal del haz láser es ligeramente elíptica, el área de su sección transversal se expresa como:

$$A = \pi * r_{mayor} * r_{menor} \text{ [cm}^2\text{]} \quad (3)$$

Donde A_{elipse} es el área de la elipse, r_{mayor} es el semieje mayor y r_{menor} es el semieje menor del haz incidente.

La fluencia por pulso en conjunto con las propiedades termofísicas y ópticas del material (densidad, capacidad calorífica y coeficiente de absorción óptico) determinan la cantidad de calor generada por pulso depositado en el material, y de aquí se puede conocer el incremento de temperatura correspondiente.

Un parámetro útil es el que se conoce como fluencia neta o fluencia integrada, la cual es la fluencia total suministrada por una serie de pulsos sobre una misma área durante un intervalo de tiempo determinado y se define como:

$$F_{int} = F_{pp} * N \quad (4)$$

donde N es el número de pulsos que inciden sobre una misma área en un intervalo de tiempo y se puede calcular como $N = f * t_{exp}$ donde f es la frecuencia de repetición del láser y t_{exp} es el tiempo de exposición sobre la misma área.

Si la muestra sujeta a procesamiento láser se encuentra en movimiento con respecto al láser, es decir, si se realiza un barrido, es necesario definir una versión más elaborada de la fluencia integrada. Esta forma de la fluencia es útil ya que la mayoría del procesamiento láser de materiales se lleva a cabo mediante desplazamientos lineales (conocidos como barridos) en la dirección perpendicular a la incidencia del láser a una velocidad controlada. La velocidad de barrido y la frecuencia de repetición del láser determinan el número de pulsos que inciden por unidad de área.

Podemos definir entonces la fluencia integrada de barrido F_{intB} . Si la velocidad de avance del barrido es V_B , y el diámetro del haz láser ϕ y además los pulsos láser que inciden a lo largo del barrido son $f * t_B$.

La fluencia integrada de barrido se define como:

$$F_{intB} = F_{pp} * f * t_B \quad (5)$$

Donde t_B es el tiempo de exposición que para este caso es el tiempo que le toma al haz láser recorrer la distancia equivalente a su diámetro y está dado como $t_B = \phi / V_B$.

Por lo que la velocidad de barrido queda definida de la siguiente manera:

$$V_B = F_{pp} * f * \phi / F_{intB} \quad (6)$$

2.3.1 Interacción láser-materia

El procesamiento láser de materiales nos permite suministrar con gran precisión la energía en regiones muy pequeñas y en tiempos muy cortos (duración del pulso). La energía suministrada al material tiene la capacidad de modificar las características superficiales del material, con el fin de lograr la transformación deseada del material. Estas transformaciones o modificaciones del material pueden ocurrir en sus propiedades eléctricas, físicas, químicas, ópticas, etc.

2.3.2 Propagación de la luz en la materia

Cuando un haz de luz incide sobre un medio éste puede ser transmitido (refractado), reflejado, esparcido (por una superficie rugosa o por pequeñas partículas), absorbido o puede provocar la emisión de luz (normalmente en una frecuencia distinta).

La respuesta del material a la radiación electromagnética se puede interpretar a través del índice de refracción complejo, representado como:

$$\bar{n} = n - i\kappa \quad (7)$$

Donde n y κ son el índice de refracción y el coeficiente de extinción respectivamente.

La componente imaginaria del índice de refracción κ , determina la absorción de energía electromagnética en el material y está directamente asociada con la parte imaginaria de la constante dieléctrica.

Si se considera un haz láser a incidencia normal sobre la superficie de un material, parte de la luz puede ser reflejada. La siguiente expresión representa la reflectancia,

$$R = \frac{I_r}{I_0} = \left| \frac{\bar{n} - 1}{\bar{n} + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2} \quad (8)$$

Donde I_r es la intensidad de luz reflejada e I_0 es la intensidad de luz incidente.

El resto de la energía del haz láser, asumiendo que no existe esparcimiento, se propaga en el material experimentando absorción. La intensidad del haz de luz dentro del material decae exponencialmente durante la propagación de acuerdo con la ley de Beer-Lambert como se muestra en la siguiente expresión:

$$I_t(z) = I_0 e^{-\mu z} \quad (9)$$

I_t representa la intensidad transmitida a una profundidad z en el material, I_0 la intensidad que incide en la superficie del material y μ el coeficiente de absorción óptico (Hetch, 2000). El coeficiente de absorción se define como:

$$\mu = \frac{4\pi\kappa_\lambda}{\lambda} \quad (10)$$

Donde κ_λ es el coeficiente de extinción del material a la longitud de onda λ y λ la longitud de onda del haz incidente (Battaglia *et al.*, 2007).

2.4 Proceso de oxidación inducido por láser

Cuando un metal es expuesto a un gas oxidante a temperaturas elevadas la corrosión puede ocurrir por la reacción directa con el gas sin la presencia de un electrolito líquido. Este tipo de corrosión se presenta como una mancha sobre la superficie. La velocidad de ataque se incrementa sustancialmente con la temperatura. Se genera un montículo sobre la superficie de la película como un resultado de la reacción en las interfaces óxido/gas u óxido/metall debido al transporte de cationes o aniones a través del óxido, el cual se comporta como un electrolito sólido (Martínez *et al.*, 2002).

Cuando un pulso de fs incide en la superficie de un material una parte de la energía se deposita dentro del material hasta una profundidad característica que se conoce como la penetración de piel y depende del coeficiente de absorción óptico del material, de la siguiente forma:

$$\delta_{skin} = 1/\mu = \lambda/4\pi\kappa_{\lambda} \text{ [cm]} \quad (11)$$

Donde λ es la longitud de onda del haz incidente y κ_{λ} es el coeficiente de extinción.

La energía se deposita dentro de la película siguiendo un perfil exponencial que es gobernado por la penetración de piel y está dada por la siguiente expresión para la intensidad.

$$I = I_0 e^{-z/\delta_{skin}} \quad (12)$$

Donde I es la intensidad de luz dentro del medio, I_0 es la intensidad incidente, z el espesor de la película irradiada y δ_{skin} es la penetración de piel.

Seguido de eso los fotones que penetraron el material excitan a los electrones libres del mismo, si la energía de los fotones es pequeña, los electrones experimentan una transición intrabanda, si la energía de los fotones es suficientemente grande los electrones experimentan una transición interbanda con respecto a la banda prohibida. Después de que los electrones son excitados la energía se redistribuye por medio de esparcimiento electrón - electrón ($e^- - e^-$) el cual ocurre después de un tiempo característico, esto excita a los electrones del material, provocando que choquen con otros redistribuyendo la energía óptica absorbida en forma de calor, lo que aumenta la temperatura de los electrones mientras que la red del material aun no percibe la interacción del pulso láser.

Posteriormente los electrones ceden energía a la red a través de esparcimiento electrón-fonón ($e^- - f$) lo cual provoca que se dé un incremento en la temperatura de la red hasta llegar a un equilibrio térmico entre los electrones y la red después de un tiempo característico conocido como el tiempo de termalización τ_{therm} .

2.5 Modelo de dos temperaturas

Con el objetivo de estudiar la interacción térmica láser-metal durante el procesamiento con pulsos ultracortos, se implementó el método descrito por Vermijs (2012) para resolver el modelo de dos

temperaturas (Anisimov *et al.*, 1973). Este nos permite conocer la evolución térmica tanto de los electrones como de la red cristalina del material cuando incide uno o múltiples pulsos sobre el material.

La Figura 3 muestra el esquema del modelo de dos temperaturas. El modelo supone que la energía del haz incidente es redistribuida en dos sistemas formados por 1) electrones y 2) fonones, que son caracterizados por sus temperaturas T_e y T_r respectivamente. Primeramente, la energía incidente se distribuye por medio del esparcimiento electrón-electrón en un tiempo característico del orden de cientos de femtosegundos, como resultado, la temperatura T_e se incrementa por encima de la temperatura inicial T_i del sistema. La termalización del sistema de electrones ocurre en un tiempo de unos cuantos femtosegundos, significativamente más rápido que el ancho temporal del pulso. El valor final de la temperatura T_e depende de la energía depositada en el material. Posteriormente, los electrones interactúan e intercambian energía térmica con la red por medio del proceso de esparcimiento electrón-fonón. Esto provocará el calentamiento de la red hasta cierta temperatura T_r que dependerá también de la energía del pulso láser.

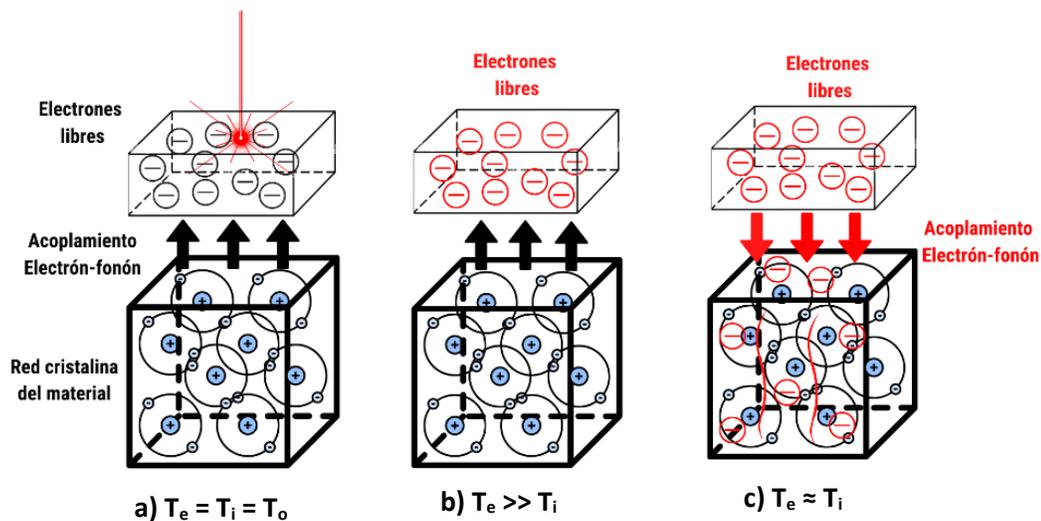


Figura 3. Modelo de dos temperaturas a) Interacción y absorción del pulso láser, b) Calentamiento de los electrones libres, c) Termalización de los electrones y red.

El modelo de dos temperaturas se ha utilizado para describir el proceso de termalización entre los electrones y la red. El modelo describe la evolución temporal y espacial de la temperatura de la red y de los electrones por medio de dos ecuaciones diferenciales no lineales acopladas:

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla(K_e \nabla T_e) - g(T_e - T_r) + P(t) \quad (13)$$

$$C_r \frac{\partial T_r}{\partial t} = \nabla(K_r \nabla T_r) + g(T_e - T_r) \quad (14)$$

Donde C_e y C_r son la capacidad calorífica de los electrones y la red, respectivamente. g es la constante de acoplamiento electrón-fonón que relaciona la temperatura de los electrones con la de la red. K_e y K_r representan la conductividad térmica de los electrones y la red, respectivamente. Los términos $\nabla(K_i \nabla T_i)$ representan la difusión espacial del calor y los términos $g(T_e - T_r)$ describen el intercambio de energía entre los sistemas. El valor de g determina directamente el tiempo de termalización entre los electrones y los fonones, cuanto mayor sea el valor de g más rápido será el proceso de termalización. $P(t)$ representa la fuente láser que provee calor al material, este término se puede describir para un pulso láser Gaussiano de la siguiente forma:

$$P(t) = E f(t) \quad (15)$$

donde,

$$f(t) = \frac{2\sqrt{2\ln 2}}{\tau_{fwhm}\sqrt{\pi}} e^{-4\ln 2 \frac{(t-t_0)^2}{\tau_{fwhm}^2}} \quad (16)$$

τ_{fwhm} es el ancho medio del pulso láser con respecto al tiempo y t_0 es el tiempo en el cual se alcanza la intensidad máxima del pulso láser. La energía depositada por volumen E es igual al producto de la fluencia incidente F (J/m^2) y el coeficiente de absorción α (m^{-1}) del material a la longitud de onda del haz incidente. Para estudiar únicamente la evolución temporal de la temperatura, se siguió el procedimiento descrito por la investigadora G. Vermijs en su trabajo titulado "Laser damage threshold of polycrystalline gold samples" donde los términos K_e y K_r pueden despreciarse debido a que representan la evolución espacial de la temperatura en el material, por lo tanto, el sistema de ecuaciones diferenciales puede escribirse de la siguiente manera (Vermijs, 2012):

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = -g(T_e)(T_e - T_r) + Ef(t) \quad (17)$$

$$C_r \frac{\partial T_r}{\partial t} = g(T_e)(T_e - T_r) \quad (18)$$

y puede resolverse por medio de un solucionador de ecuaciones diferenciales de orden variable basado en las fórmulas de integración numérica llamado ode15s del software MATLAB.

2.6 Difusividad térmica y tiempo característico de difusividad térmica

La difusividad térmica es una propiedad de los materiales que indica el cambio de temperatura producido en una unidad de volumen por la cantidad de calor que fluye durante cierto tiempo a través de un área con cierto espesor donde existe una diferencia de temperatura unitaria entre sus caras. El significado físico detrás de la difusividad térmica está asociado con la velocidad de propagación del calor durante los cambios de temperatura a lo largo del tiempo. Por lo tanto, cuanto mayor sea su valor, más rápido se distribuye el calor hasta que se alcanza el equilibrio térmico. La difusividad térmica está dada por la siguiente expresión (Salazar, 2003).

$$\alpha = \kappa / C_p * \rho \quad [m^2/s] \quad (19)$$

Donde α es la difusividad térmica, κ es la conductividad térmica C_p es el calor específico o capacidad calorífica y ρ es la densidad del material.

El tiempo característico de difusividad térmica es el tiempo que tarda un material en alcanzar el equilibrio térmico y se expresa como:

$$t_r = R^2 / \alpha \quad [s] \quad (20)$$

Donde R es el radio de la zona donde se distribuye el calor y α es la difusividad térmica.

Capítulo 3. Metodología

3.1 Síntesis de óxidos metálicos

A continuación, se presenta la metodología empleada en los experimentos para inducir la oxidación en películas de vanadio mediante la técnica de irradiación de pulsos láser de femtosegundos en atmósfera de aire. Adicionalmente, se describe el sistema utilizado para el micro-procesamiento láser de materiales y la caracterización de los parámetros fundamentales para realizar la síntesis de óxidos. Por último, se presentan las técnicas de caracterización empleadas para el estudio de la película de vanadio después de que los óxidos fueron obtenidos como resultado de la interacción del haz láser con el material.

3.1.1 Arreglo experimental

El arreglo óptico utilizado para la síntesis de los óxidos se muestra en la Figura 4, se compone principalmente por un láser de pulsos ultracortos Amplitude Systemes modelo Satsuma, un sistema atenuador constituido por una placa retardadora de media onda y un polarizador lineal, un divisor de haz, una lente de procesamiento, una lente de magnificación, y una estación de traslación de tres ejes con resolución micrométrica, sobre la que se coloca la muestra.

El haz láser es guiado hasta la lente de procesamiento a través de un arreglo de espejos para después incidir sobre la muestra (camino óptico color rojo). La lente de microprocesado utilizada fue una lente esférica con una distancia focal de $f = 25.4$ mm y una lente de magnificación con una distancia focal de $f = 300$ mm. Para tener control adecuado de la zona donde se realiza la irradiación, la muestra se montó sobre un sistema XYZ motorizado controlado por computadora.

El movimiento de la capa película se llevó a cabo mediante una mesa de traslación XYZ con motores de corriente directa que permiten una resolución de $0.5 \mu\text{m}$ a una velocidad máxima de $1000 \mu\text{m/s}$. La energía suministrada por pulso se ajustó mediante un atenuador conformado por la combinación de una placa retardadora de fase de media onda y un polarizador lineal. El tiempo de exposición de la muestra se controló mediante un obturador mecánico controlado por un generador de retardos. La potencia del haz incidente se midió con un medidor de potencia óptica (Thorlabs PM320E) que utiliza un fotodiodo

(Thorlabs S142C) como detector. Para caracterizar el tren de pulsos que emite el láser, se utilizó un osciloscopio (Tektronix DPO4104, 1 GHz) en combinación con un fotodiodo rápido (Thorlabs S142C).

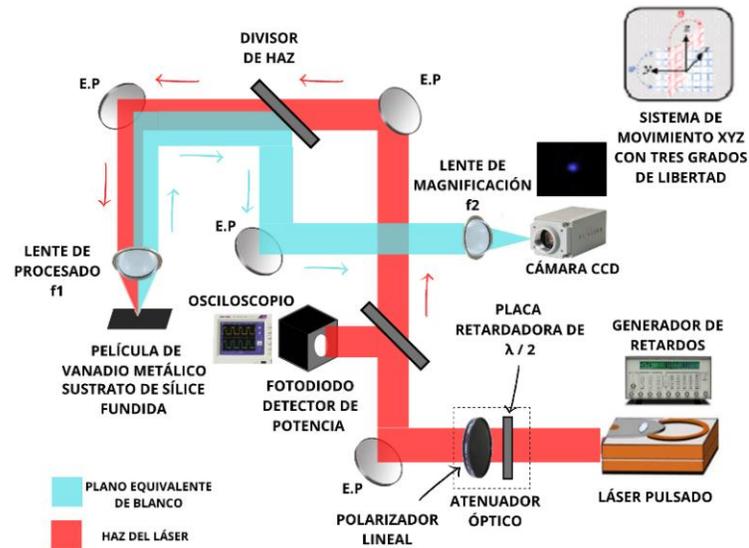


Figura 4. Arreglo experimental utilizado para la síntesis de óxidos metálicos

Por otro lado, en el camino óptico de la luz retro-reflejada (camino óptico de color azul), se utiliza una lente de magnificación para obtener una imagen magnificada de la sección transversal del haz láser sobre la superficie de la muestra. La imagen es capturada por una cámara CCD (Pixelink PL-b776u, tamaño de pixel $3.2 \mu\text{m}$). Este sistema óptico es conocido como Plano Equivalente de Blanco, abreviado por sus siglas como PEB.

3.1.2 Sistema plano equivalente de blanco (PEB)

El sistema PEB tiene tres funciones, nos permite alcanzar la alineación a incidencia normal del haz sobre la superficie de la muestra, permite posicionar la superficie de la muestra en la cintura del haz incidente y, además, proporcionar una imagen de la distribución de intensidad en la sección transversal del haz láser. Con esta información sobre la sección transversal del haz podemos obtener, además del perfil de intensidad, el tamaño del haz.

De esta manera se puede obtener experimentalmente la fluencia por pulso láser, ya que se conocen con precisión tanto la energía por pulso como el área de la sección trasversal en la cintura del haz.

Considerando la teoría de propagación de haces Gaussianos, el frente de onda es plano en la cintura del haz, por lo tanto, la reflexión que se produce por una la superficie perfectamente plana localizada en la cintura del haz producirá que el haz se contrapropague tomando exactamente la misma trayectoria y forma del haz incidente.

Cabe mencionar que este sistema nos permite observar en tiempo real las modificaciones inducidas sobre la superficie del material durante la irradiación láser, las cuales se manifiestan como una distorsión en el patrón de intensidad inicial, por lo que es posible determinar con precisión el umbral de ablación del material.

Para coleccionar la luz retro-reflejada se utilizó una lente de procesamiento con distancia focal f_1 , una lente de magnificación con distancia focal f_2 , y una cámara CCD ubicada a la distancia focal f_2 de la lente de magnificación. A través de la imagen obtenida con este arreglo óptico se puede determinar el tamaño real de la cintura del haz incidente; para esto se deben conocer el factor de magnificación del PEB, el cual está dado por la razón de las distancias focales de las lentes utilizadas, es decir, $M = f_2/f_1$, así como el tamaño de pixel de la cámara CCD (para este caso $3.2 \mu\text{m}$).

Para obtener una medición precisa y correcta de la cintura del haz es necesario que la potencia láser utilizada para este propósito sea muy baja para evitar el daño de la superficie del material.

3.2 Características del haz incidente

Las características del haz láser enfocado sobre la superficie de la muestra se obtienen de la imagen capturada con la cámara CCD. Al pasar por la lente de procesamiento de 25.4 mm (esférica) se obtiene una sección transversal cuasi-circular como se observa en la Figura 5.

Una vez obtenida la imagen de la cintura del haz con la ayuda del sistema PEB, se utiliza un software de procesamiento de imágenes llamado "ImageJ" para obtener el perfil espacial de intensidad del haz.



Figura 5. Sección transversal del haz láser sobre la superficie de la muestra.

En la Figura 6 se observa que el perfil obtenido se asemeja a un perfil Gaussiano. El radio de la cintura del haz se obtuvo utilizando el criterio del ancho a la mitad de la intensidad denotado como FWHM (por sus siglas en inglés).

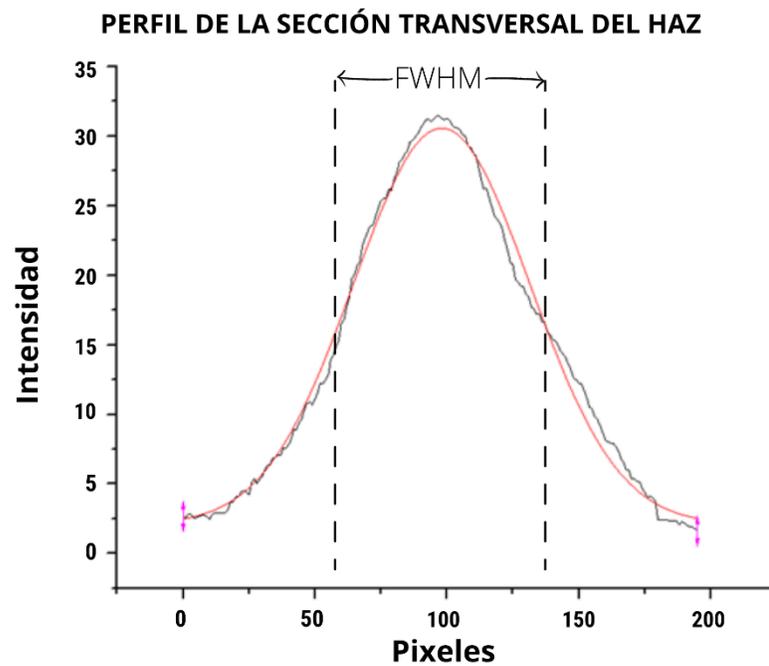


Figura 6. Perfil especial de intensidad del semieje mayor del haz láser incidente en la superficie de la muestra.

Para obtener el área de la cintura del haz empleamos la ecuación (3) considerando que la cintura del haz tiene forma de una elipse.

3.3 Métodos de irradiación

Para sintetizar los óxidos en las capas de vanadio se empleó un tren de pulsos láser. La duración del pulso fue de 270 fs, y los pulsos se emiten a una frecuencia de repetición de 500 KHz, la energía por pulso es de hasta 240 nJ.

Se emplearon dos modos de irradiación láser, en uno de ellos la irradiación se lleva a cabo en un punto fijo, es decir, se hace incidir el haz (tren de pulsos) por un tiempo determinado en una posición fija sobre la superficie de la muestra; el otro modo es la irradiación láser en forma de barridos para generar segmentos lineales de procesamiento láser, donde se hace incidir el haz láser mientras se desplaza la muestra a una velocidad predeterminada, en este caso, de 7 $\mu\text{m/s}$ y 12 $\mu\text{m/s}$.

Cabe resaltar que la alineación de la muestra a incidencia normal es fundamental para todas las irradiaciones. En el modo de barrido, si la superficie de la muestra se encuentra inclinada con respecto al haz incidente, el tamaño de la sección transversal del haz sobre la superficie de la muestra crecerá durante el desplazamiento de la muestra con respecto al haz.

Por lo tanto, aunque la energía por pulso aplicada se mantendrá constante, la fluencia por pulso aplicada disminuirá gradualmente debido al crecimiento de la sección transversal del haz sobre la muestra. Esto porque la cintura del haz se aleja de la superficie de la muestra conforme se realiza el barrido (Figura 7).

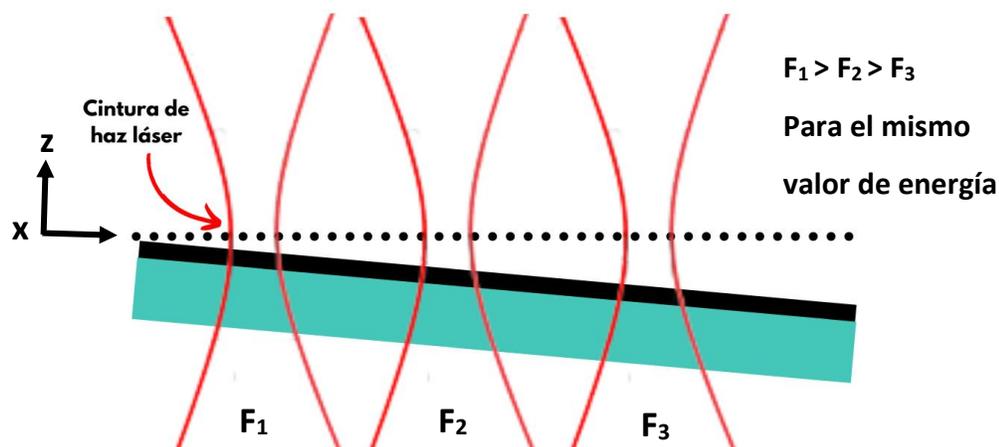


Figura 7. Consecuencia de una incidencia oblicua sobre la muestra, la fluencia por pulso varía a lo largo del barrido aun manteniendo la energía por pulso constante.

3.3.1 Irradiación fija

Se realizó una serie de irradiaciones puntuales donde la fluencia por pulso aplicada permanece constante y varía el tiempo de exposición. Se crearon matrices cuadradas [m x m]. Esta metodología tiene como objetivo estudiar la evolución del material transformado dependiente de la fluencia integrada por pulso sobre la superficie del material en función al tiempo de exposición.

3.3.2 Irradiación en forma de barrido

Las irradiaciones en forma de barrido se realizaron con ayuda de un sistema motorizado controlado por computadora, el movimiento fue realizado a velocidad constante controlada. Se elige una fluencia por pulso y se realiza una serie de segmentos lineales. El proceso puede ser repetido en una posición distinta en la muestra utilizando una fluencia por pulso distinta. Esta forma de irradiación es útil para procesar áreas grandes en la superficie del material.

3.4 Técnicas de caracterización

Para corroborar la formación de óxidos de vanadio, así como para analizar las características estequiométricas, estructurales y morfológicas de dichos óxidos, se emplearon diversas técnicas de caracterización de materiales con el apoyo de los equipos siguientes:

- Microscopio óptico Olympus BX41.
- Microscopia de Fuerza Atómica (AFM por sus siglas en inglés) en modo de contacto con fuerza estática (Nanosurf AG, modelo FlexAFM 5 con controlador C3000i).
- Espectroscopia micro-Raman (Lambda Solutions Inc., modelo Dimension P2)
- Microscopio Electrónico de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) (Hitachi High-Tech, modelo S3500).

Por medio de la técnica de microscopía óptica pudimos identificar cambios de coloración y textura en la película de vanadio posterior a la irradiación láser; mediante microscopia de fuerza atómica pudimos realizar un estudio de topografía de la superficie en la zona irradiada. La espectroscopia micro-Raman nos proporcionó información sobre las fases de los óxidos de vanadio formados durante el proceso de irradiación láser. Finalmente, la microscopia electrónica de barrido (SEM) nos permitió estudiar los cambios morfológicos de la zona transformada por la irradiación láser.

Capítulo 4. Resultados

4.1 Solución del modelo de dos temperaturas

Se implementó un algoritmo (Vermijs, 2012) que nos permite resolver las ecuaciones (17) y (18) correspondientes al modelo de dos temperaturas, introduciendo los parámetros de irradiación experimentales y algunos valores correspondientes a las propiedades del vanadio presentados en la Tabla 3. Se obtiene como resultado una simulación de la dinámica electrón-fonón cuando un pulso láser de femtosegundos irradia la superficie del vanadio.

Tabla 3. Parámetros utilizados para la simulación.

Valores de los parámetros correspondientes al V (Ibrahim <i>et al.</i>, 2004)		
Parámetro	Valor	Unidades
Calor específico de la red, C_l	3	$\times 10^6$ J/m ³ K
Calor específico de los e ⁻ , C_e	35.24	$\times 10^4$ J/m ³ K
Coefficiente de absorción, α_{1030nm}	4.412	$\times 10^7$ m ⁻¹
Constante de acoplamiento e ⁻ -fonon, G	523	$\times 10^{16}$ W K/m ³
Ancho del pulso láser, τ	270	fs

La Figura 8a muestra el incremento en la temperatura de los electrones (en color azul) y la red cristalina (en color naranja) cuando un pulso láser con una fluencia por pulso de 115.5 mJ/cm² incide sobre la superficie del material. Se puede observar que la temperatura máxima que alcanzan los electrones ($T_{e\ max}$) es de 323.5 grados Kelvin (≈ 52 °C) y una temperatura de termalización (T_{therm}) de 301.7 K (≈ 25 °C).

En la Figura 8b se presenta el mismo fenómeno, la interacción de un solo pulso, pero con una fluencia por pulso de 128.9 mJ/cm², ahora es posible observar que la $T_{e\ max}$ alcanza un valor de 326.1 K (≈ 56 °C) y la T_{therm} alcanza una temperatura de 301.8 K (≈ 28 °C), como se mencionó anteriormente, la temperatura máxima que alcanzan los electrones depende de la intensidad del pulso láser, esto se presenta en la Figura 8c y 8d, donde la $T_{e\ max}$ y T_{therm} alcanzan valores de temperatura más elevados debido a la interacción de un pulso láser de mayor intensidad. Después de la interacción de un cierto número de pulsos, la capa metálica de vanadio sufre un cambio de fase debido a la transferencia de energía proporcionada por los pulsos láser de femtosegundos, causando la oxidación de la capa metálica, dando como resultado la formación del óxido de vanadio.

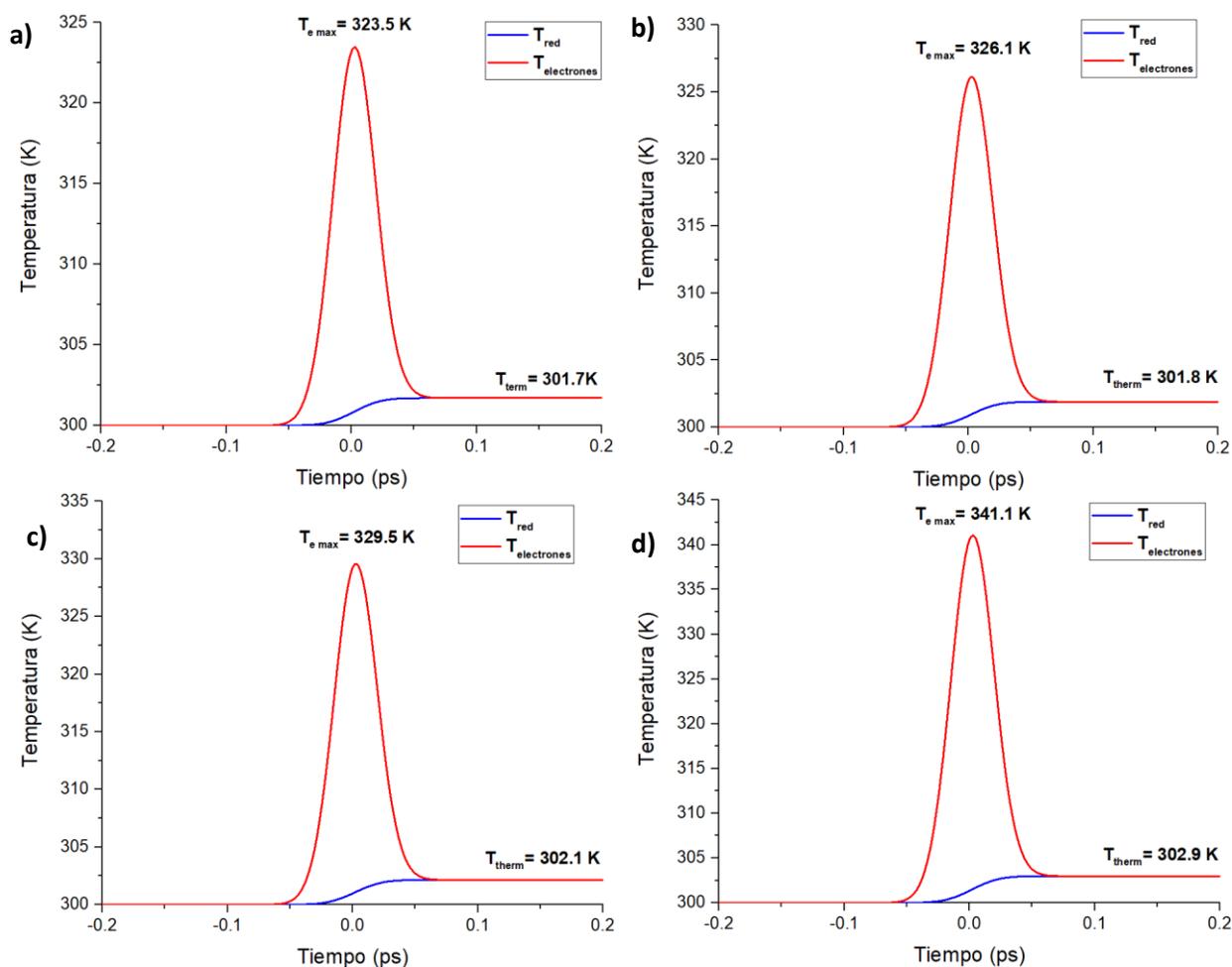


Figura 8. Aumento en la temperatura de los electrones y la red cuando un pulso láser incide sobre la superficie del material con una fluencia por pulso de a) $115.5 \text{ mJ}/\text{cm}^2$, b) $128.9 \text{ mJ}/\text{cm}^2$, c) $145.6 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ y d) $202.2 \text{ mJ}/\text{cm}^2$.

Considerando los cambios en las propiedades termodinámicas al pasar de vanadio metálico a dióxido de vanadio fue necesario utilizar parámetros distintos en el algoritmo para resolver las ecuaciones del modelo de dos temperaturas, la Tabla 4 presenta las propiedades termodinámicas del VO_2 utilizadas en el algoritmo.

Tabla 4. Parámetros utilizados para la simulación considerando el cambio en las propiedades del V oxidado.

Valores de los parámetros correspondientes al VO_2 (Abreu <i>et al.</i> , 2017)		
Parámetro	Valor	Unidades
Calor específico de la red, C_l	100	$\times 10^7 \text{ J}/\text{m}^3 \text{ K}$
Calor específico de los e^- , C_e	80	$\times 10^4 \text{ J}/\text{m}^3 \text{ K}$
Coefficiente de absorción, $\alpha_{1030\text{nm}}$	1.25	$\times 10^7 \text{ m}^{-1}$
Constante de acoplamiento e^- -fonon, G	1	$\times 10^{16} \text{ W K}/\text{m}^3$
Ancho del pulso láser, τ	270	fs

En la Figura 9a presenta el comportamiento de la temperatura de los electrones y de la red del VO₂ cuando un solo pulso láser de femtosegundos con una fluencia de 128.9 mJ/cm² incide sobre la superficie de la zona transformada por la irradiación láser, esto debido a que fue el valor de fluencia determinado para sintetizar el VO₂ de manera más conveniente como se mostrara al final de la sección 4.3.5. Se observa que la $T_{e\ max}$ se eleva hasta los 325.6 K (≈ 52 °C), difiriendo levemente con la $T_{e\ max}$ de ≈ 56 °C resultante para el vanadio. Para la T_{therm} el cambio es más notorio, para el caso del dióxido de vanadio, la temperatura de termalización es equivalente a la temperatura inicial, esto nos indica que se necesita un pulso de mayor intensidad o en su defecto una cantidad mayor de pulsos para aumentar el valor de la T_{therm} como en el caso de la Figura 9b, que presenta el comportamiento de $T_{e\ max}$ y T_{therm} debido a la interacción de 24567 pulsos láser (después de realizar simulaciones con distintos números de pulsos) con una fluencia de 128.9 mJ/cm², esto último debido a que éste es el número de pulsos necesarios para que el VO₂ alcance una temperatura de termalización de ≈ 68 °C (≈ 341 K), temperatura reportada en la literatura a la que el VO₂ experimenta el cambio de fase.

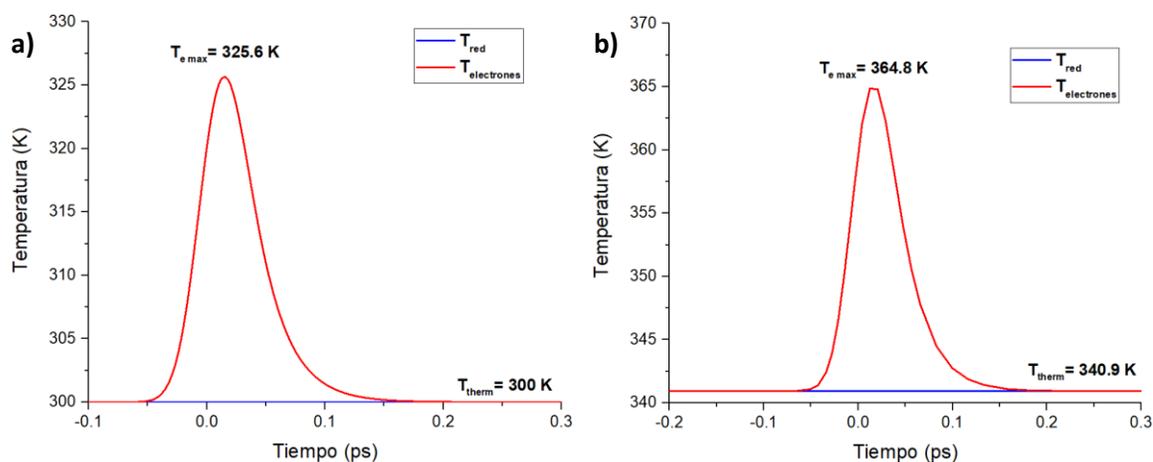


Figura 9. Evolución en la temperatura de los electrones y la red debido a la interacción con a) 1 pulso láser, b) 24567 pulsos láser.

4.2 Caracterización de la película de vanadio

4.2.1 Película de vanadio

Las muestras utilizadas para este trabajo de investigación fueron fabricadas en el Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT), son películas de vanadio metálico (V) de 640 nm de espesor depositadas

sobre un sustrato de sílice fundida mediante la técnica de erosión catódica por magnetrón (magnetron sputtering). En la Figura 10 se muestra la caracterización AFM y micro-Raman realizada a la película de V.

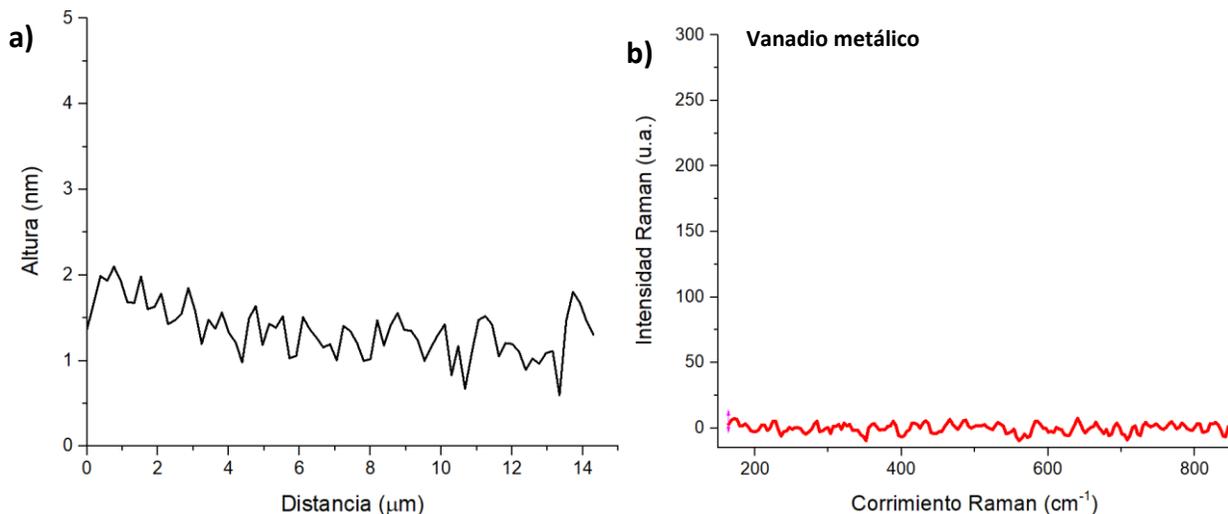


Figura 10. a) Topografía de la película de vanadio metálico, b) Espectro Raman de la película de vanadio metálico.

En la Figura 10a es posible observar el perfil transversal medido por AFM de la superficie de la película de vanadio metálico, se obtuvo con la ayuda de un software llamado “Gwyddion”, que además indica que la superficie de la película de vanadio presenta una rugosidad promedio de 2.58 nanómetros (nm), esta característica es resultado de una buena calidad del depósito de la película sobre el sustrato.

En la Figura 10b se observa un espectro Raman tomado de la película de vanadio metálico, el cual carece de picos o bandas de actividad Raman, este es un resultado esperado ya que en los metales no se detecta actividad Raman debido a que esta es apantallada por los electrones en la banda de conducción. Un material presenta actividad Raman, si existen modos vibracionales (rotación, expansión, compresión) que resulten en un cambio en la polarizabilidad de la molécula o material, el cual, no se presenta en los metales puros.

4.2.2 Determinación del umbral de ablación

En el procesamiento láser de películas de vanadio para generar los óxidos, se necesitan emplear fluencias por pulso por debajo del umbral de ablación para evitar remoción del material. Por lo tanto, fue importante determinar la fluencia umbral de ablación por pulso láser para la película de vanadio utilizada.

Es bien sabido que la fluencia umbral de ablación depende fuertemente de la duración del pulso láser con el cual se lleva a cabo el proceso de ablación (Stuart *et al.*, 1995; Chichkov *et al.*, 1996), por lo cual es importante determinar el umbral de ablación para el V, en su forma de película, cuando se utilizan pulsos láser de femtosegundos.

Para este propósito se realizó una matriz de ablación que consiste en 5x5 irradiaciones fijas para distintos valores de fluencia por pulso donde se varió el número de pulsos (Figura 11). Las matrices se repitieron 5 veces para cada parámetro y así considerar posibles variaciones de punto a punto debido a inhomogeneidades en la película de vanadio.

Para generar los cráteres de ablación, se utiliza una fluencia F mayor a la fluencia de ablación F_{th} . Asumiendo un perfil del haz Gaussiano, se define una fluencia local correspondiente al borde del cráter con radio R , y está representada por la siguiente expresión:

$$F_{th} = F_0 e^{\left(-2R^2/\omega_0^2\right)} \quad (21)$$

Donde F_{th} es la fluencia local umbral de ablación al borde del cráter, ω_0 es el radio de la cintura del haz, R es el radio del cráter y F_0 es la fluencia local pico definida como:

$$F_0 = 2E_p / \pi\omega_0^2 \quad (22)$$

Del mismo modo

$$F_{th} = 2E_{th} / \pi\omega_0^2 \quad (23)$$

Donde E_{th} es la energía del pulso mínima a la que se produce ablación.

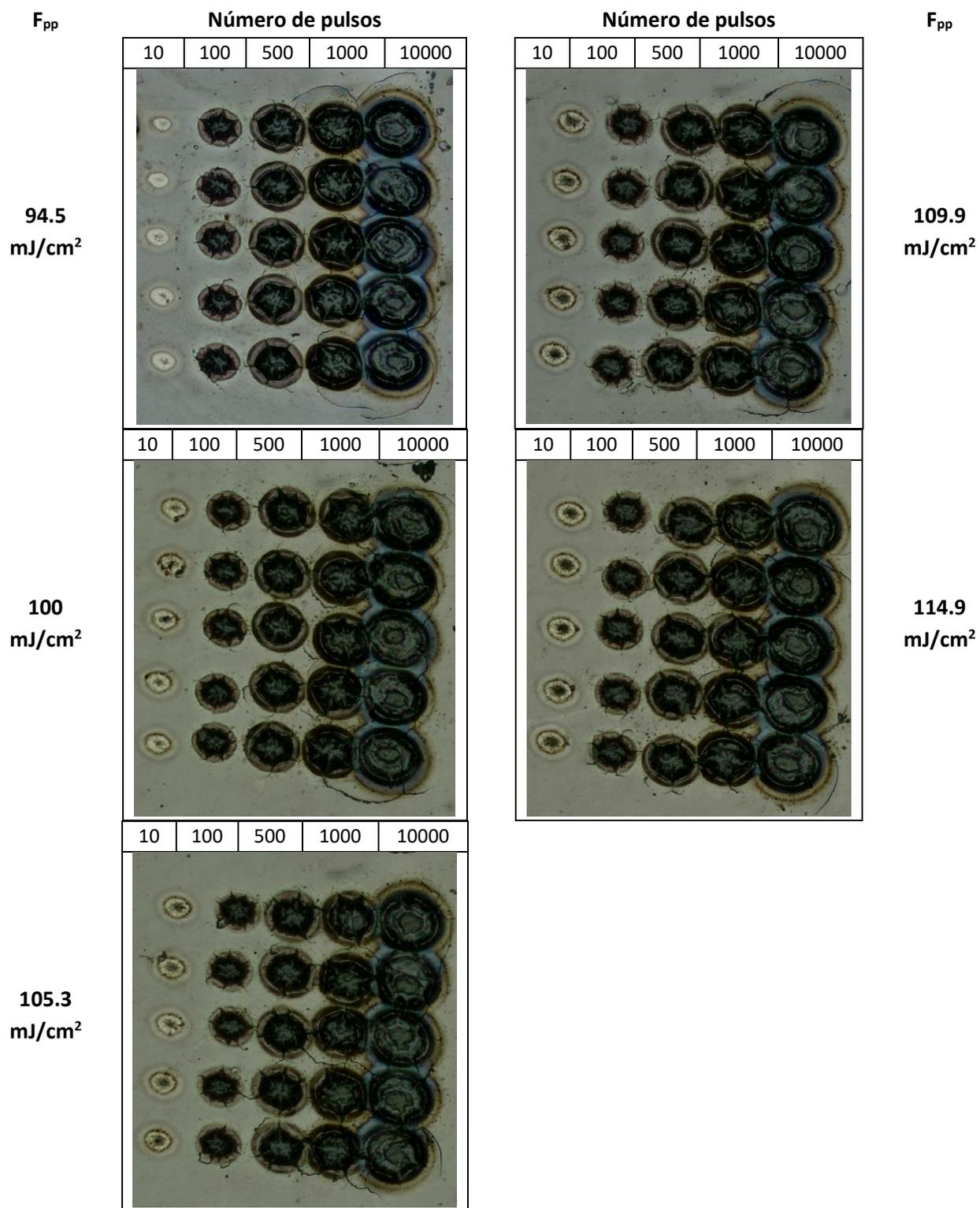


Figura 11. Matrices de ablación en la película de vanadio.

Al reescribir la ecuación (21) para el diámetro D del cráter se obtiene la siguiente expresión:

$$D^2 = 2\omega_0^2 \left(\ln \left[\frac{E_p}{E_{th}} \right] \right) \quad (24)$$

Experimentalmente se mide cada uno de los diámetros mayor y menor de los cráteres formados con diferentes valores de fluencia con ayuda del software ImageJ. La matriz de irradiaciones se repitió 5 veces y se tomó el promedio de las mediciones.

La Figura 12 presenta una gráfica del diámetro de los cráteres al cuadrado (μm^2), tanto para X como para Y, en función de la energía por pulso (μJ) para valores de $N > 10$ debido a que con la irradiación de 10 pulsos no se genera un cráter de ablación.

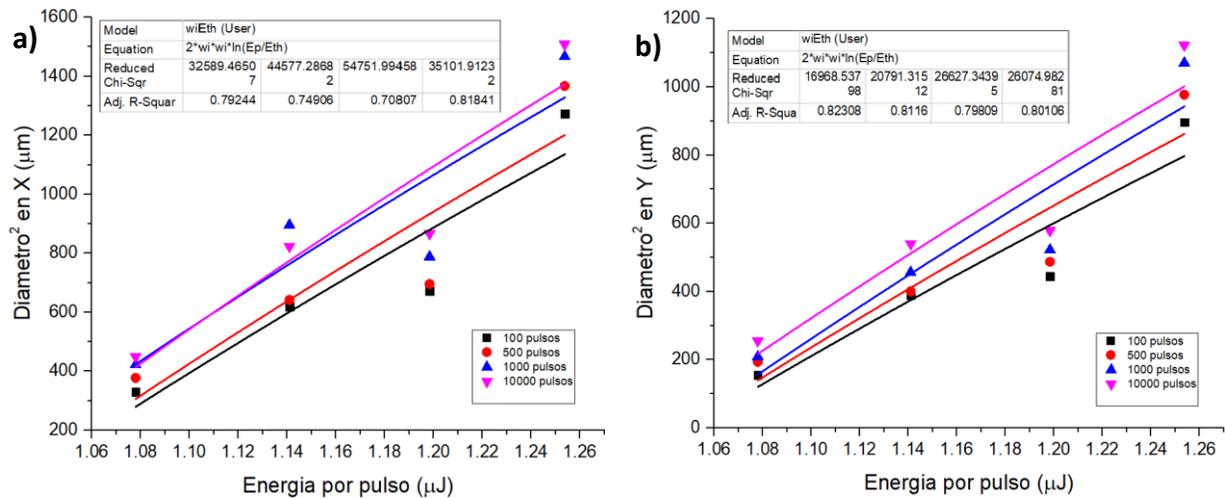


Figura 12. Diámetros al cuadrado de los ejes a) mayor y b) menor en función de la energía por pulso, ajustado a la ecuación (24).

La energía umbral E_{th} y la distancia del centro al borde del cráter R_o para cada número de pulsos resulta de la extrapolación de la curva lineal; debido a que el haz láser tiene sección transversal elíptica (como se muestra en la Figura 5), el análisis se realiza para el eje mayor y para el eje menor (R_{mayor} y R_{menor}). Estos valores serán utilizados para obtener la fluencia umbral de ablación F_{th} para N número de pulsos (

Tabla 5) utilizando la siguiente expresión:

$$F_{th} = \frac{E_{th}}{\pi R_{mayor} R_{menor}} \quad (25)$$

Tabla 5. Valores obtenidos de la extrapolación de la ecuación (24).

Pulsos	E _{th} X (μJ)	E _{th} Y (μJ)	R _{mayor} (μm)	R _{menor} (μm)	F _{th} (J/cm ²)
100	1.026	1.049	53.21856	47.32489	1.29
500	1.023	1.047	54.41993	48.90756	1.22
1000	1.004	1.046	54.70485	51.00249	1.14
10000	1.009	1.033	56.33721	50.95343	1.11

Se ha reportado que, si múltiples pulsos láser con la misma energía ($N > 1$) inciden en el mismo lugar de la superficie del material, la ablación ocurre para una energía menor que la correspondiente a la fluencia umbral de ablación para un solo pulso (Ashkenasi *et al.*, 2003).

La disminución del umbral de ablación para múltiples pulsos láser se debe a un efecto físico de incubación, el cual se puede asociar a un coeficiente de incubación S (Ashkenasi *et al.*, 1999); el coeficiente S crece con la acumulación de daños o defectos, ejemplo de esta acumulación es el cambio de color en la superficie de un material debido a la irradiación repetitiva con pulsos individuales (Krüger y Kautek, 2004).

Los valores de la fluencia umbral de ablación para un número de pulsos N , F_{thN} nos permite determinar la fluencia umbral de ablación correspondiente a un pulso láser individual, mediante la siguiente expresión (Krüger y Kautek, 2004):

$$F_{thN} = F_{th1} * N^{S-1} \quad (26)$$

Donde F_{thN} es la fluencia umbral de ablación para N número de pulsos incidentes en un mismo lugar, y F_{th1} es la fluencia umbral de ablación para 1 pulso, y S es el coeficiente de incubación del material.

La Figura 13 presenta una gráfica de la fluencia umbral de ablación en función del número de pulsos, extrapolando, se obtiene la fluencia umbral para 1 pulso láser individual y el coeficiente de incubación del material.

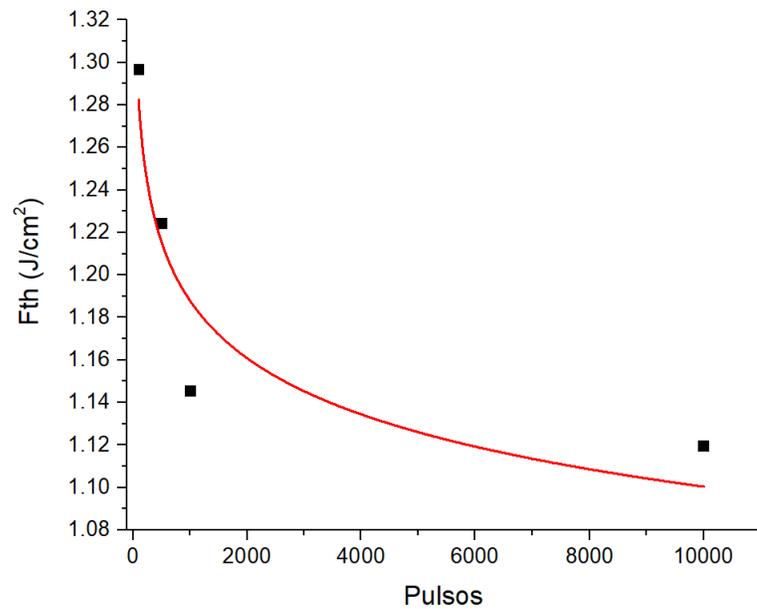


Figura 13. Fluencia umbral de ablación en función del número de pulsos.

De la extrapolación se obtiene la fluencia umbral de ablación para un solo pulso, siendo esta de 1.49 J/cm^2 , mientras que el coeficiente de incubación es de 0.96.

Debido a que el objetivo en este trabajo es inducir el proceso de oxidación en la capa de vanadio sin causar la remoción del material, se emplearon valores de fluencia por pulso máximos de 202.2 mJ/cm^2 , lo cual representa el 13.5% de la fluencia umbral de ablación, por lo tanto, el proceso de oxidación inducida del vanadio se lleva a cabo con una fluencia muy por debajo del umbral de ablación.

4.3 Irradiación en modo de exposición fija

4.3.1 Caracterización por microscopía óptica

Como se indicó en la descripción del arreglo experimental en la sección **3.1.1**, para este trabajo se utilizaron pulsos láser con una duración de 270 fs y una longitud de onda centrada en 1030 nm. Con el fin de obtener la oxidación de la superficie de la película de vanadio, se realizaron irradiaciones en puntos fijos. Se utilizó una lente de 25.4 mm de distancia focal para enfocar el haz láser sobre la superficie de la muestra. Los valores de fluencia por pulso que se utilizaron fueron los siguientes: 115.5, 128.9, 145.6 y

202.2 mJ/cm² y se irradia con tiempos de exposición variable en un intervalo de 2 a 1200 segundos, como se muestra en la Figura 14.

En la Figura 14 compuesta por las micrografías ópticas de cada una de las exposiciones fijas, se puede observar lo siguiente: la micrografía denotada como s_{1-1} (enmarcada en color rojo), para la fluencia de 115.5 mJ/cm² y un tiempo de exposición de 2 segundos, presenta la formación de una marca cuasi-circular de tonalidad oscura; para un tiempo de exposición de 10 s, la micrografía denotada como s_{1-2} (enmarcada con color amarillo) se observa una marca de tonalidad azul; si el tiempo de exposición va de 20 s a 20 min, correspondiente a las micrografías s_{1-3} - s_{1-9} (enmarcadas con color verde), se observa el crecimiento del área modificada, la cual está compuesta de una región central de apariencia granulada y oscura, rodeada de anillos concéntricos en un patrón de colores rojo, blanco y azul (del centro a la periferia). Esto mismo ocurre para las micrografías ópticas s_{2-1} y s_{3-1} con una fluencia por pulso de 128.9 mJ/cm² y 145.6 mJ/cm² respectivamente, para un tiempo de exposición igual a 2 s.

Para las fluencias de 128.9 mJ/cm² y 145.6 mJ/cm² con un tiempo de exposición igual o mayor a 10 s, y para la fluencia de 202.2 mJ/cm² con un tiempo de exposición de 2 s a 20 min, correspondientes a las micrografías s_{2-2} - s_{2-9} , s_{3-2} - s_{3-9} y s_{4-1} - s_{4-9} (enmarcadas en color azul) se observa la formación de anillos concéntricos con las características mencionadas anteriormente, además de la formación de un cráter en el centro de la zona irradiada el cual incrementa su tamaño conforme se incrementa la fluencia por pulso y el tiempo de exposición.

Debido al desarrollo de múltiples trabajos (Cano, 2013; Ramos, 2018; Esqueda, 2018) dentro del grupo de investigación “Láseres de pulsos ultra cortos y procesamiento de materiales”, es bien sabido que este cambio en la coloración de la superficie de la película metálica se atribuye a la oxidación del material.

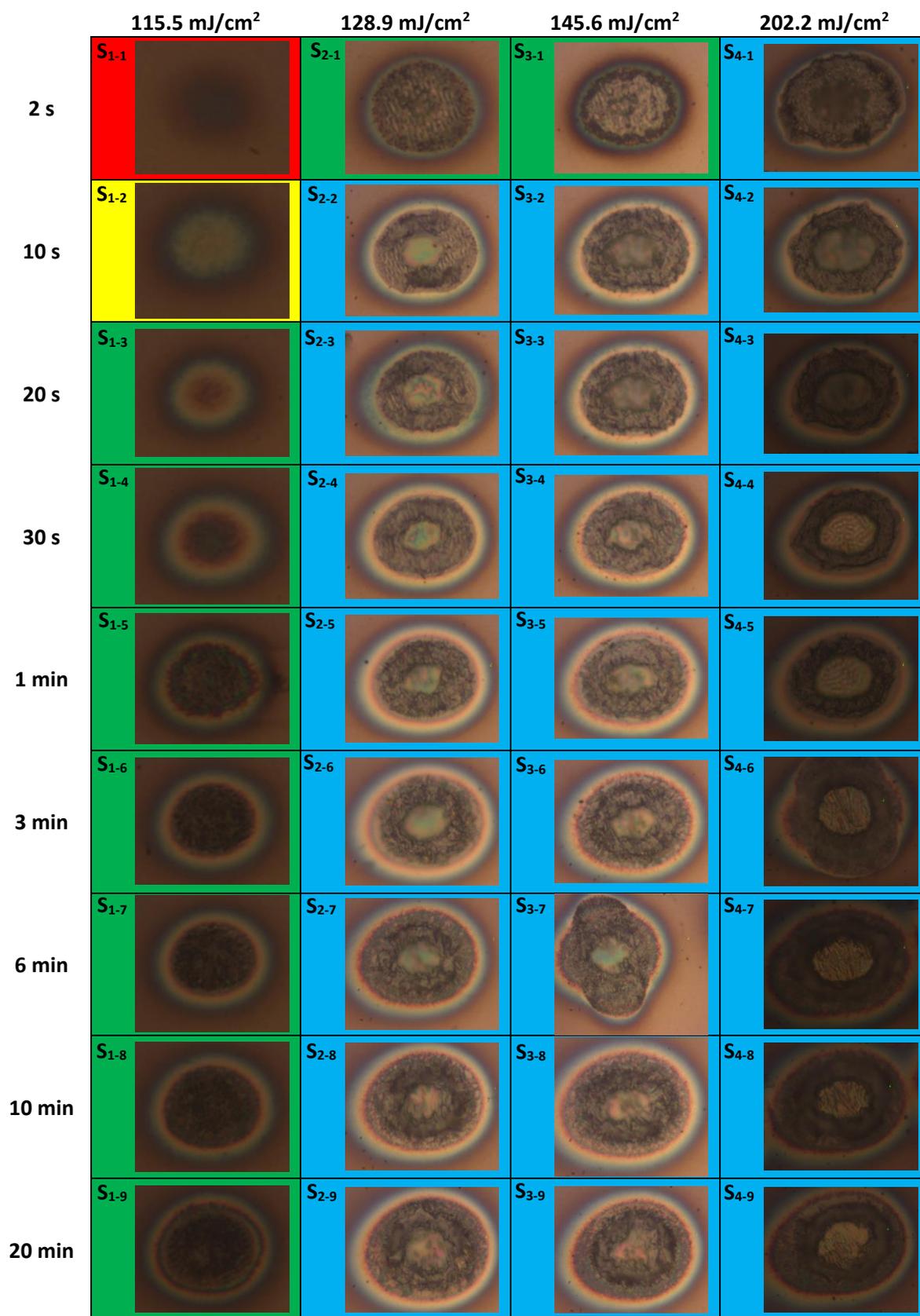


Figura 14. Matriz de micrografías ópticas de las irradiaciones fijas.

4.3.2 Caracterización AFM

Para determinar la topografía de las zonas irradiadas se utilizó un microscopio de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés), este equipo nos permite obtener una imagen topográfica de la zona transformada por el láser en la película de vanadio, y mediante el procesamiento de la imagen se puede obtener el perfil transversal de la zona irradiada.

Al irradiar la película de vanadio con una fluencia de 115.5 mJ/cm^2 y para distintos tiempos de exposición, se produce la formación de un montículo de material sobre la superficie, como se muestra en la Figura 15a. El montículo crece conforme se incrementa el tiempo de exposición, como se muestra en la Figura 15b.

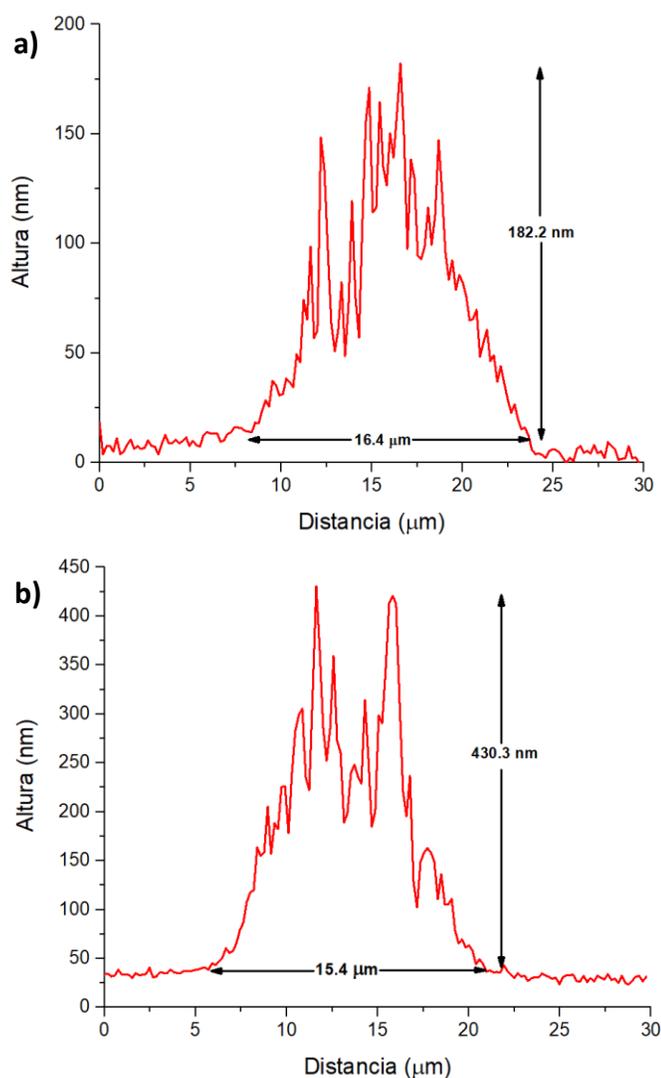


Figura 15. a) Corte transversal en la zona modificada por la irradiación láser con un tiempo de exposición de a) 1 minuto, b) 10 minutos.

La Figura 16a y Figura 16b presentan los perfiles tridimensionales de los montículos generados con una fluencia por pulso de 115.5 mJ/cm^2 y un tiempo de exposición de 1 min y 10 min respectivamente.

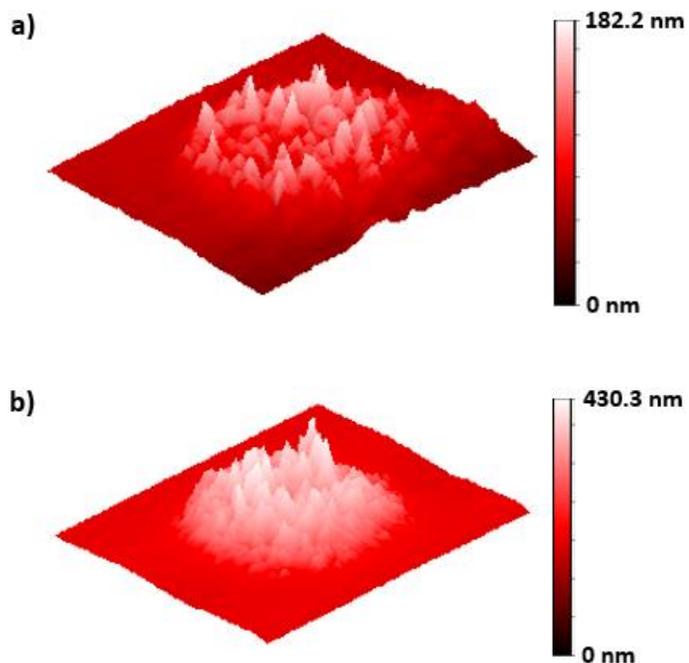


Figura 16. a) Perfil tridimensional de la Figura 15a. b) Perfil tridimensional de la Figura 15b.

A partir de que se irradia la película de vanadio con una fluencia por pulso de 128.9 mJ/cm^2 durante 2 segundos se genera un cráter pequeño en el centro de la zona transformada. Esto se muestra en la Figura 17, donde además se observa la formación de un montículo que circunda al cráter. El diámetro del cráter y la altura del montículo que rodea al cráter crecen ligeramente conforme aumenta el tiempo de exposición, mientras que su profundidad varía en una decena de μm . El mismo comportamiento se presenta para las irradiaciones realizadas con las fluencias de 145.6 mJ/cm^2 y 202.2 mJ/cm^2 .

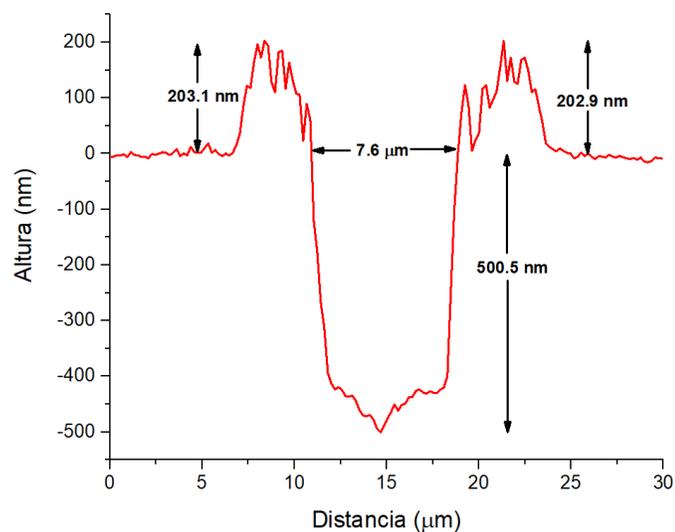


Figura 17. Corte transversal de la zona irradiada con 128.9 mJ/cm^2 con un tiempo de exposición de 10 s.

La Figura 18 presenta el perfil tridimensional obtenido de la zona transformada donde es posible observar el cráter y el montículo circundante anteriormente descritos.

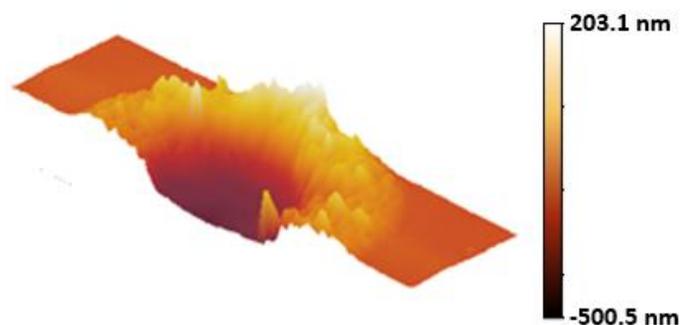


Figura 18. Perfil tridimensional de la Figura 17.

Del modelo de dos temperaturas sabemos que la interacción láser de pulsos ultra cortos eleva la temperatura del material por encima de su punto de ebullición, por lo que el cráter generado en el centro de la irradiación puede ser atribuido a la evaporación del material.

Cabe mencionar que la profundidad de los cráteres se expresa de manera negativa debido a que el valor cero que se está utilizando de referencia se encuentra al nivel de la superficie de la película de vanadio, por lo tanto, los montículos que se generan sobre la superficie se expresan con números positivos, y los cráteres que se generan en la superficie se expresan de manera negativa.

4.3.3 Caracterización SEM

La técnica de caracterización de microscopía electrónica de barrido (SEM) nos permite obtener información complementaria sobre la morfología del óxido de vanadio obtenido como resultado de la irradiación láser de la película de vanadio.

La micrografía SEM denotada como s_{1-1} , fue irradiada con una fluencia de 115.5 mJ/cm^2 con un tiempo de exposición de 2 s, utilizando dichos parámetros de irradiación no es posible apreciar un cambio morfológico sobre la superficie, esto se presenta en la Figura 19.

En la Figura 20 se muestra una serie de micrografías SEM de los puntos irradiados donde se puede observar de manera clara la transformación que ocurre en la superficie de la capa de vanadio bajo diferentes valores de fluencia y tiempo de exposición. En la micrografía SEM denotada como s_{1-3} se puede observar el inicio de una modificación superficial en la irradiada. Con una fluencia por pulso de 145.6 mJ/cm^2 , en la micrografía s_{3-3} se puede observar un pequeño cráter en el centro de la zona irradiada y la formación de un anillo concéntrico; tanto el cráter, como el anillo concéntrico aumentan su tamaño conforme aumenta el tiempo de exposición. Este fenómeno también ocurre para una fluencia de 202.2 mJ/cm^2 en las micrografías s_{4-1} y s_{4-8} .

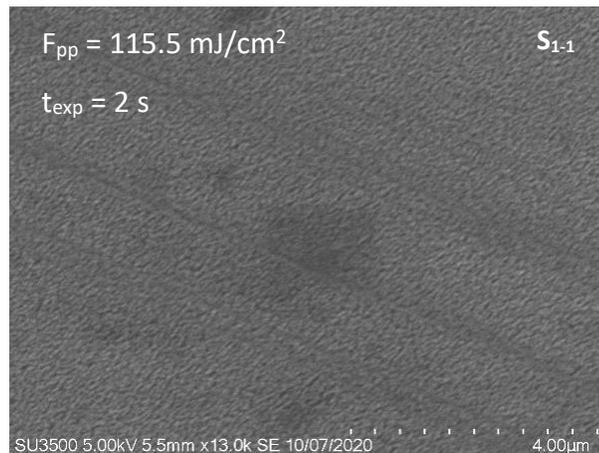


Figura 19. Marca sobre la superficie de la película de vanadio sin cambio morfológico.

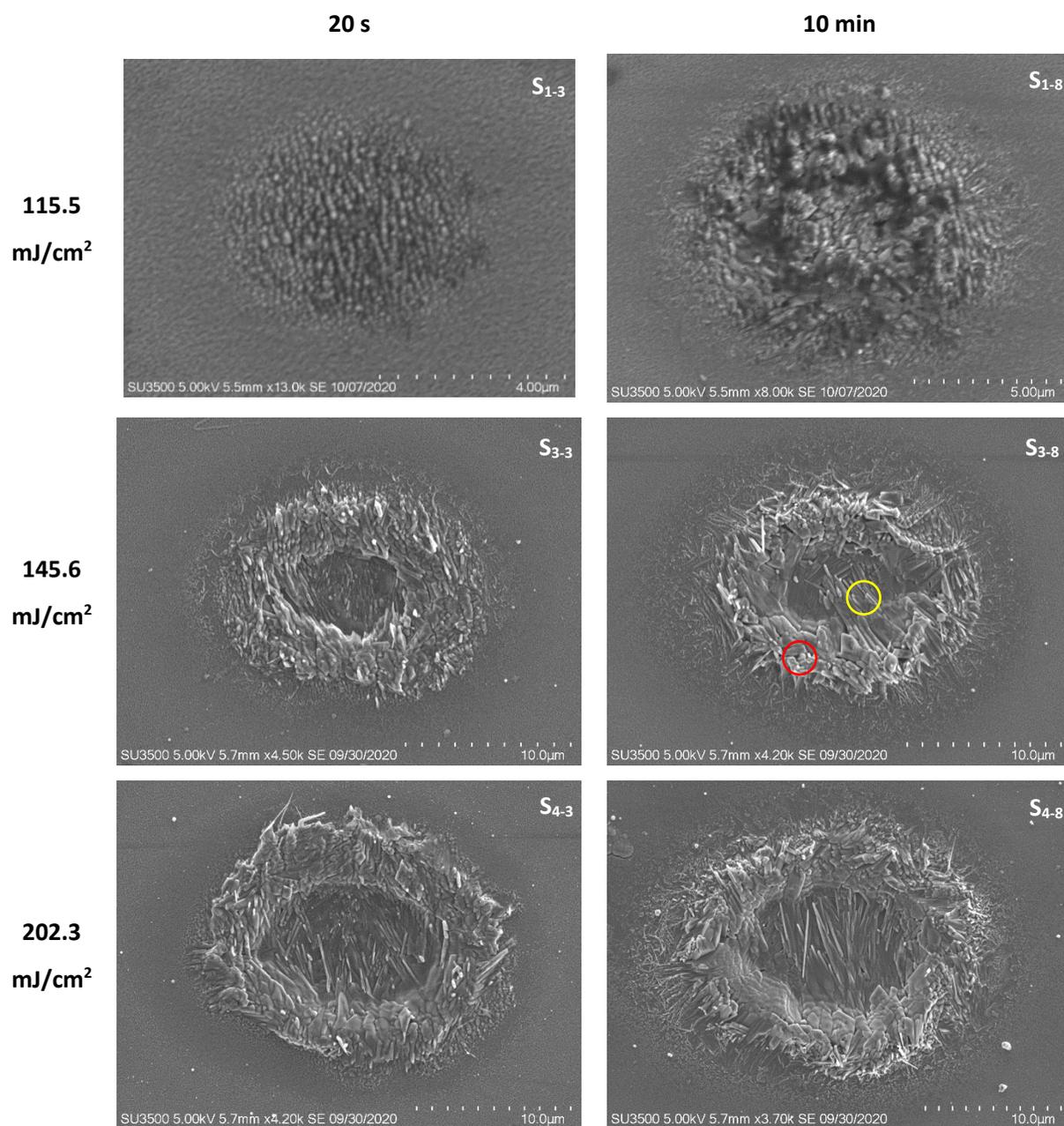


Figura 20. Micrografías SEM de las zonas irradiadas para distintas fluencias y tiempos de exposición.

Para las irradiaciones s_{1-3} y s_{1-8} , es posible observar que el material en la zona transformada adquirió una forma granulada que se asemeja a cristales irregulares; conforme se incrementa el valor de la fluencia por pulso depositada y el tiempo de exposición, para las micrografías s_{3-3} y s_{3-8} , se presentan dos morfologías diferentes en la zona transformada, una semejante a cristales irregulares en el anillo concéntrico al centro de la irradiación (círculo rojo de la Figura 20) y en otra en forma de agujas o barras en el centro de la zona transformada (círculo amarillo de la Figura 20).

Con estos resultados es posible observar que la morfología predominante se ve influenciada por la temperatura que alcanza la superficie debido a la irradiación de pulsos láser. Con una fluencia de 115.5 mJ/cm^2 y un tiempo de exposición de 20 segundos a 10 minutos se genera una morfología que se asemeja a cristales de irregulares, conforme aumenta la fluencia por pulso depositada y el tiempo de exposición aumenta la temperatura de la superficie, lo que genera que la morfología predominante de la zona transformada se asemeje a agujas o barras en el centro de la irradiación, mientras que en la zona circundante donde se tiene una temperatura menor se genera una morfología que se asemeja a cristales irregulares como se muestra en la micrografías S_{4-3} y $S_{4.8}$.

4.3.4 Caracterización micro-Raman

La espectroscopia micro-Raman es una herramienta de mucha utilidad que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. En la Tabla 6 se presentan las posiciones en corrimiento Raman de los picos característicos de algunos óxidos de vanadio reportados en la literatura.

En la Figura 21 se presenta una matriz de los espectros resultantes tomados en el centro de las zonas transformadas en los experimentos de irradiación fija. Para apreciar de mejor manera las características de los espectros Raman, la Figura 22 muestra un espectro representativo para cada estequiometría distinta obtenida de las zonas irradiadas. La identificación del óxido de vanadio obtenido se realiza con ayuda de la Tabla 6, donde se muestran las características Raman reportadas para distintos óxidos de vanadio.

Se identificaron los tres óxidos de vanadio siguientes: óxido de vanadio amorfo con una estequiometría V_xO_{2-x} , dióxido de vanadio en fase monoclinica $m\text{-VO}_2$ y oxivanita con una estequiometría V_3O_5 .

Para una exposición menor a 10 s y una fluencia por pulso de 115.5 mJ/cm^2 el espectro Raman está dominado por las características de un material amorfo, es decir, no existen picos bien definidos, lo que se atribuye a un óxido de vanadio amorfo y subestequiométrico (V_xO_{2-x}).

Tabla 6. Posiciones en corrimiento Raman de los picos o bandas para diversos óxidos de vanadio reportados en la literatura.

<i>m</i> -VO ₂	V ₂ O ₃	α-V ₂ O ₅	V ₃ O ₅	α-V ₆ O ₁₃
Corrimiento Raman (cm ⁻¹)				
Ureña <i>et al.</i> , 2017	Shvets <i>et al.</i> , 2019	Sánchez <i>et al.</i> , 1982	Shvets <i>et al.</i> , 2019	Shvets <i>et al.</i> , 2019
			183	188
192		198	194	
	213			
223			223	
	237			
260			274	275
		285	282	
	297		294	
308		305	304	300
	328		321	
338			337	
387			373	
395				
		405	405	403
			418	
440				
		476	462	475
482		483	487	
497	503			
		528		520
			563	
588	586		593	
613				
			641	
661			670	684
		703	738	
823		993		990

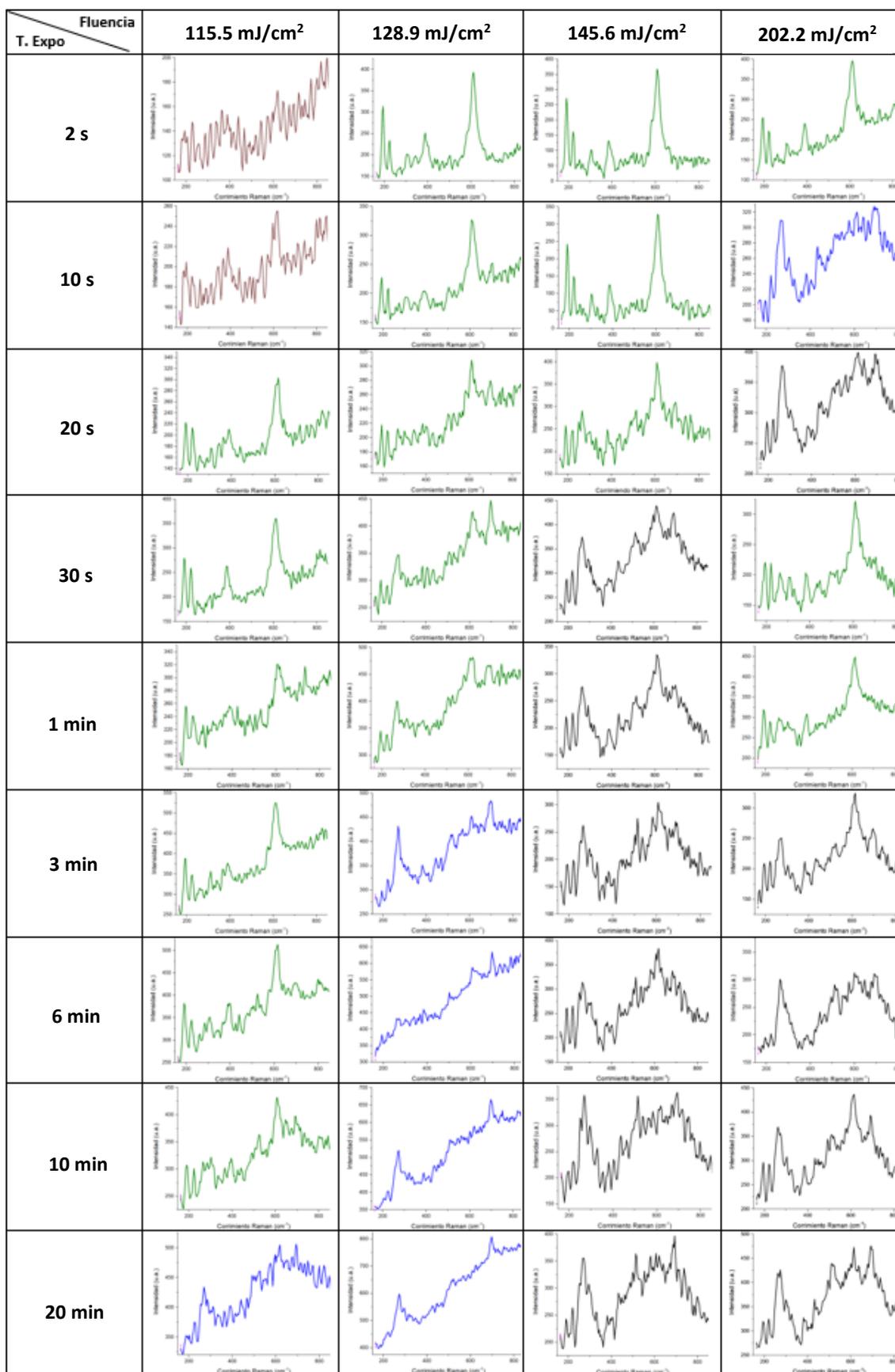


Figura 21. Espectros Raman obtenidos de las irradiaciones fijas.

Los espectros presentados en color verde presentan picos de intensidad en las posiciones 194, 224, 310, 389, 481, 495, 582, 611 y 824, siendo los picos más frecuentes y definidos los de las posiciones 194, 224, 310, 389 y 611, los cuales, de acuerdo con Ureña *et al.*, (2017) pueden ser atribuidos a la fase cristalina monoclinica del dióxido de vanadio ($m\text{-VO}_2$).

Los espectros presentados en color azul presentan picos de intensidad en las posiciones 194, 221, 270, 381, 470, 520, 590, 651, 672 y 697, siendo los picos más frecuentes y definidos los de las posiciones 270, 381, 520, 611 y 701, los cuales de acuerdo con Shvets *et al.* (2019) muestran una similitud con la estructura cristalina del óxido V_3O_5 .

Los espectros presentados en color negro presentan picos de intensidad en las posiciones 191, 221, 270, 381, 396, 433, 499, 524, 582, 608, 694, 737, 800 y 828, donde se puede identificar picos de intensidad frecuentemente y bien definidos de las dos estructuras cristalinas mencionadas anteriormente; por lo que se atribuye a una coexistencia de las fases cristalinas $m\text{-VO}_2$ y V_3O_5 .

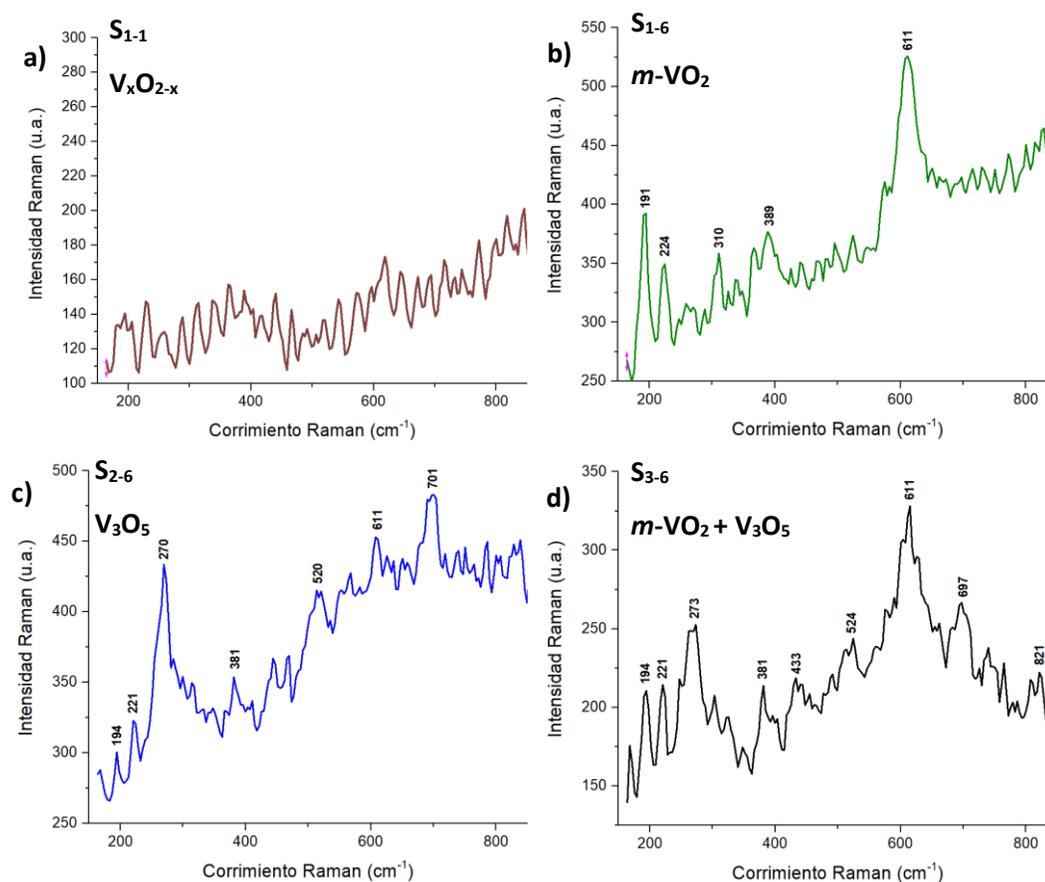


Figura 22. Espectros Raman representativos de la matriz de espectros de la Figura 21, a) óxido de vanadio amorfo sintetizado con un tiempo de exposición de 2 s, b) dióxido de vanadio monoclinico ($m\text{-VO}_2$), c) oxivanita (V_3O_5), d) coexistencia de las fases cristalinas $m\text{-VO}_2$ y V_3O_5 sintetizados con un tiempo de exposición de 3 min.

4.3.5 Características estructurales en la dirección radial para las exposiciones fijas

En esta sección se presentan los espectros Raman obtenidos en distintas posiciones en la dirección radial en las zonas transformadas por la irradiación láser (ver figuras Figura 23, Figura 24 y Figura 25). Para llevar a cabo este estudio detallado se seleccionó una zona representativa de cada bloque con características similares de oxidación, según las micrografías ópticas de la matriz mostrada en la Figura 14.

Cabe mencionar que focalizando el haz láser del sistema micro-Raman con un objetivo de microscopio **100X** es posible capturar el espectro con resolución espacial de aproximadamente 2 μm de diámetro, lo que permite caracterizar distintas regiones dentro de la zona transformada por la irradiación láser, de esta manera se pueden obtener las características del material sintetizado, no solo en la región central, sino también en los diferentes anillos concéntricos de color que, de acuerdo a las micrografías ópticas, conforman la zona transformada.

Fase $m\text{-VO}_2$

En la Figura 23 se muestra la micrografía óptica y los espectros Raman correspondientes a las distintas zonas estudiadas. Se presentan picos en las posiciones 194, 224, 310, 389, 444, 481, 495, 582, 611, 661 y 824 correspondientes a la fase monoclinica del dióxido de vanadio ($m\text{-VO}_2$).

Fase V_3O_5

En la Figura 24 se presenta la micrografía óptica y los espectros Raman correspondientes de la zona irradiada. En la zona central de la irradiación se presentan picos en las posiciones 186, 221, 273, 295, 318, 381, 425, 470, 520, 568, 590, 651, 672 y 697, correspondientes a la fase V_3O_5 , mientras que en el anillo concéntrico adyacente se presentan picos en las posiciones 194, 224, 270, 314, 389, 440, 495, 582, 611, y 824, correspondientes a la fase $m\text{-VO}_2$.

Fase $m\text{-VO}_2 + \text{V}_3\text{O}_5$

La Figura 25 presenta la micrografía óptica y los espectros correspondientes de la zona irradiada. En la zona central de la irradiación se pueden identificar picos en las posiciones 273, 326, 694 y 814, que se atribuyen a la fase V_3O_5 , además, se pueden identificar picos en las posiciones 194, 221, 300, 381, 392, 433, 495 y 615 los cuales corresponden a la fase cristalina $m\text{-VO}_2$, lo cual indica una mezcla de las fases

$m\text{-VO}_2$ y V_3O_5 . En el anillo concéntrico de tonalidad oscura se presentan picos en las posiciones 194, 221, 262, 307, 385, 433, 561, 611, 662 y 814 que se atribuyen a la fase $m\text{-VO}_2$. En el anillo concéntrico de tonalidad clara se presentan picos en las posiciones 194, 221, 262, 303, 389, 444, 557, 615, 662 y 811 correspondientes de igual manera a la fase $m\text{-VO}_2$.

La caracterización radial de la zona transformada demostró que con el método de irradiación láser es posible generar diversos óxidos metálicos con los mismos parámetros de irradiación, lo que podría convertirse en una ventaja en caso de que se requiera generar óxidos con diversas estequiometrias en un solo paso. Además, al proporcionar información acerca de la estequiometría de los óxidos en los diversos anillos concéntricos, fue posible determinar los parámetros de irradiación más convenientes para generar VO_2 homogéneo en toda la zona transformada de manera rápida, por lo que los parámetros más convenientes de irradiación resultaron ser los de la micrografía s_{1-6} .

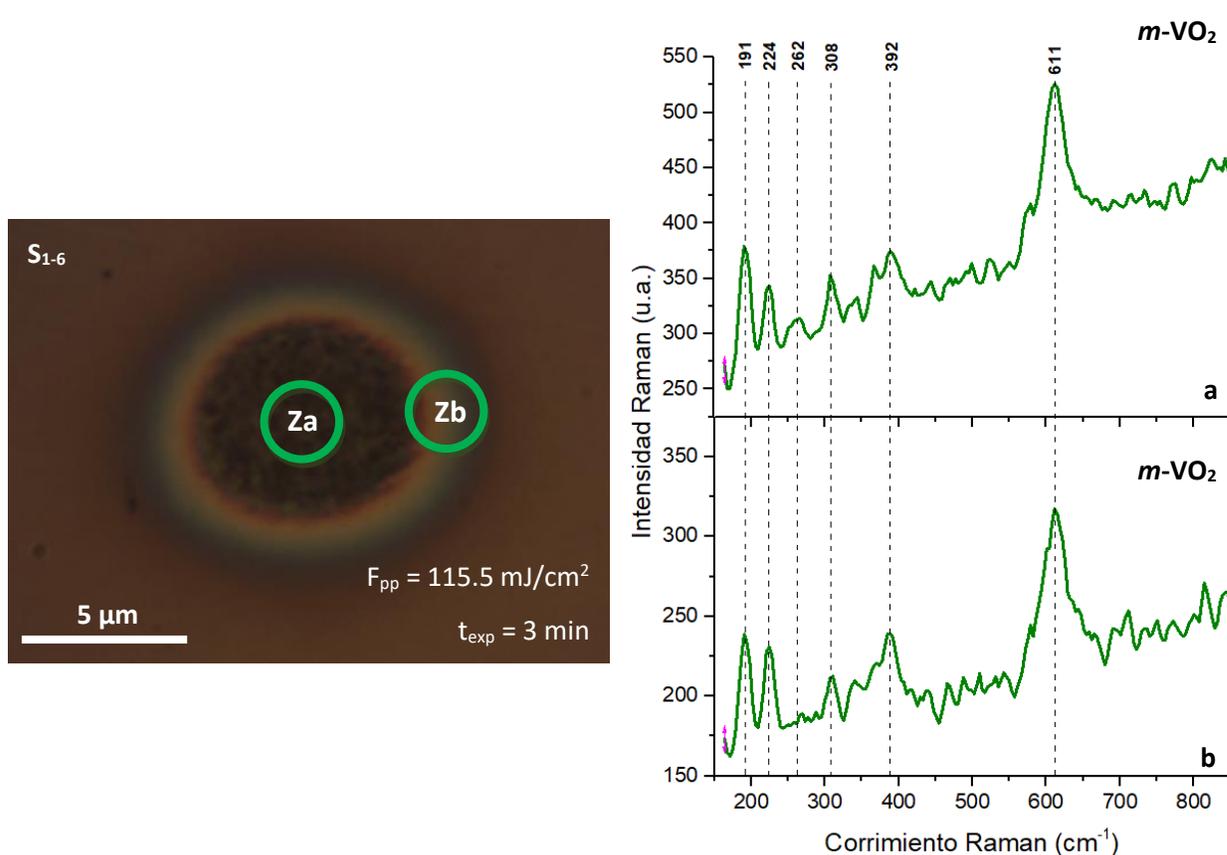


Figura 23. a) Espectro raman obtenido del centro de la irradiación (Za). b) Espectro raman obtenido del anillo concéntrico de color azul (Zb) de la zona irradiada.

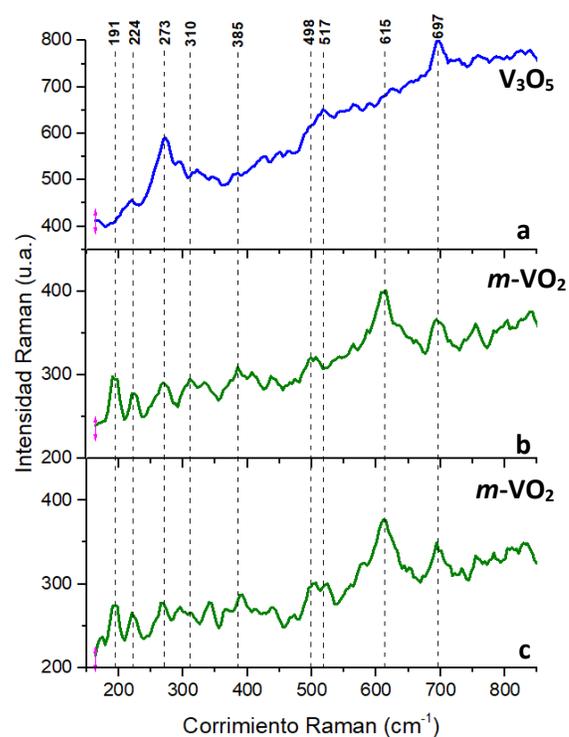
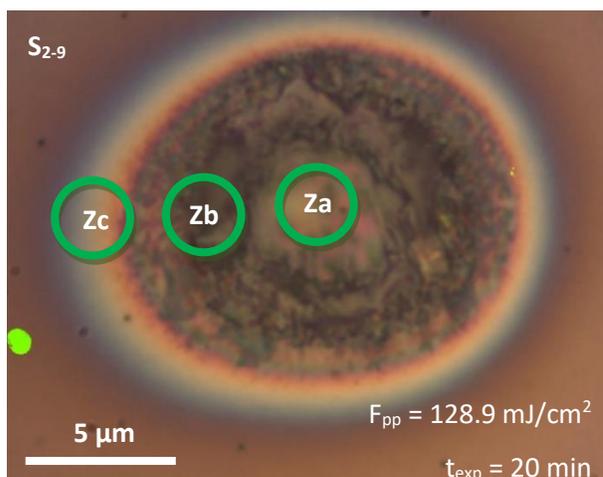


Figura 24. a) Espectro raman obtenido del centro de la irradiación (Za). b) Espectro raman obtenido del anillo concéntrico color café oscuro (Zb). c) Espectro raman obtenido del anillo concéntrico tono azul (Zc) de la zona irradiada.

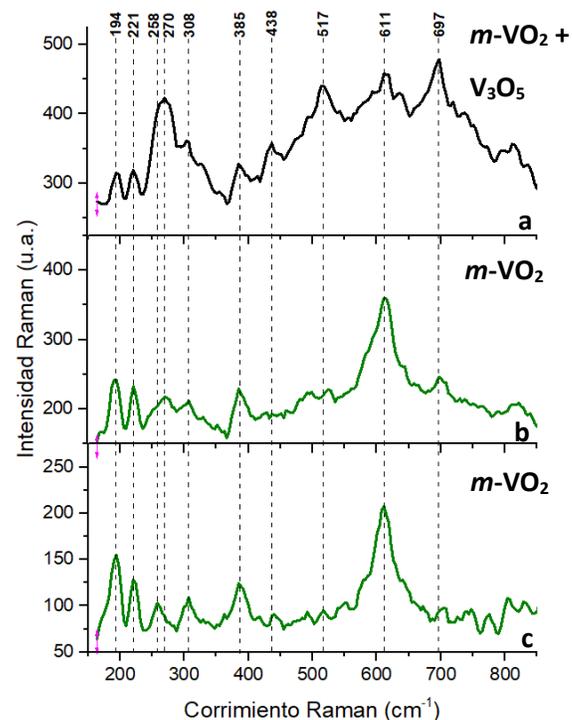
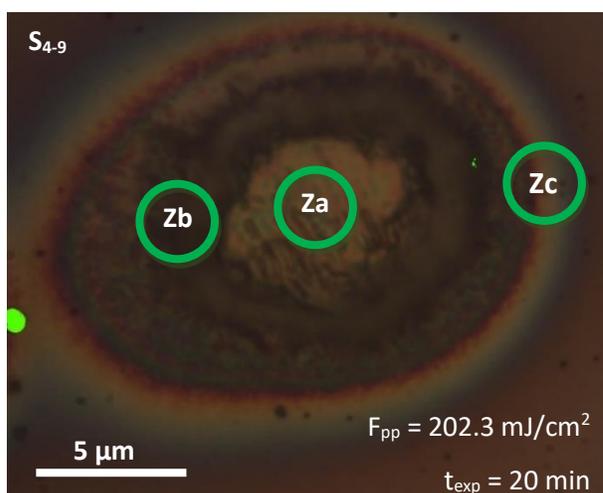


Figura 25. a) Espectro raman obtenido del centro de la irradiación (Za). b) Espectro raman obtenido del anillo concéntrico color café oscuro (Zb). c) Espectro raman obtenido del anillo concéntrico color azul (Zc) de la zona irradiada.

4.4 Irradiación en forma de barrido

La síntesis del VO_2 en la forma de un segmento lineal, en lugar de un punto fijo, se logra cuando se realiza un barrido a velocidad constante. Para esto, es necesario depositar una fluencia por pulso de 128.9 mJ/cm^2 a lo largo del tamaño de la cintura del haz en la dirección de movimiento de la muestra, es decir, es necesario que se deposite el mismo número de pulsos en el mismo lugar para lograr una fluencia integrada de 129 kJ/cm^2 a lo largo del barrido.

Para determinar la velocidad de barrido (V_b) se utilizó la ecuación (5) resultando en una velocidad de barrido de $7 \text{ }\mu\text{m/s}$. En la Figura 26 se observa la micrografía óptica del segmento lineal.

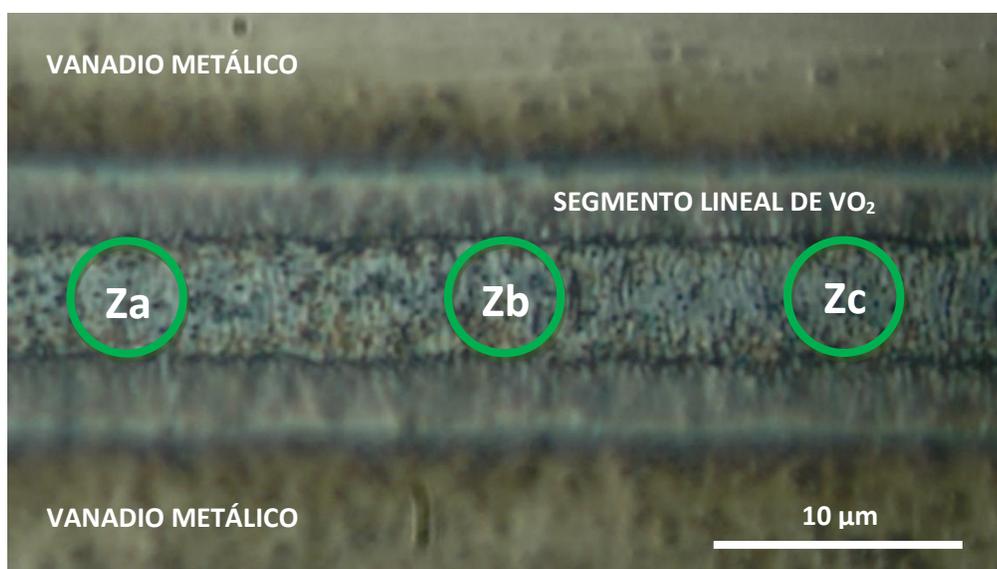


Figura 26. Micrografía óptica del segmento lineal procesado con el láser, el material sintetizado es VO_2 . Las zonas Za, Zb y Zc representan que la caracterización micro Raman fue realizada en distintas zonas a lo largo del barrido.

4.4.1 Caracterización micro-Raman

Se realizó la caracterización Raman para determinar el material sintetizado a lo largo del barrido. En la Figura 27 se presentan los espectros Raman obtenidos en las posiciones a, b y c.

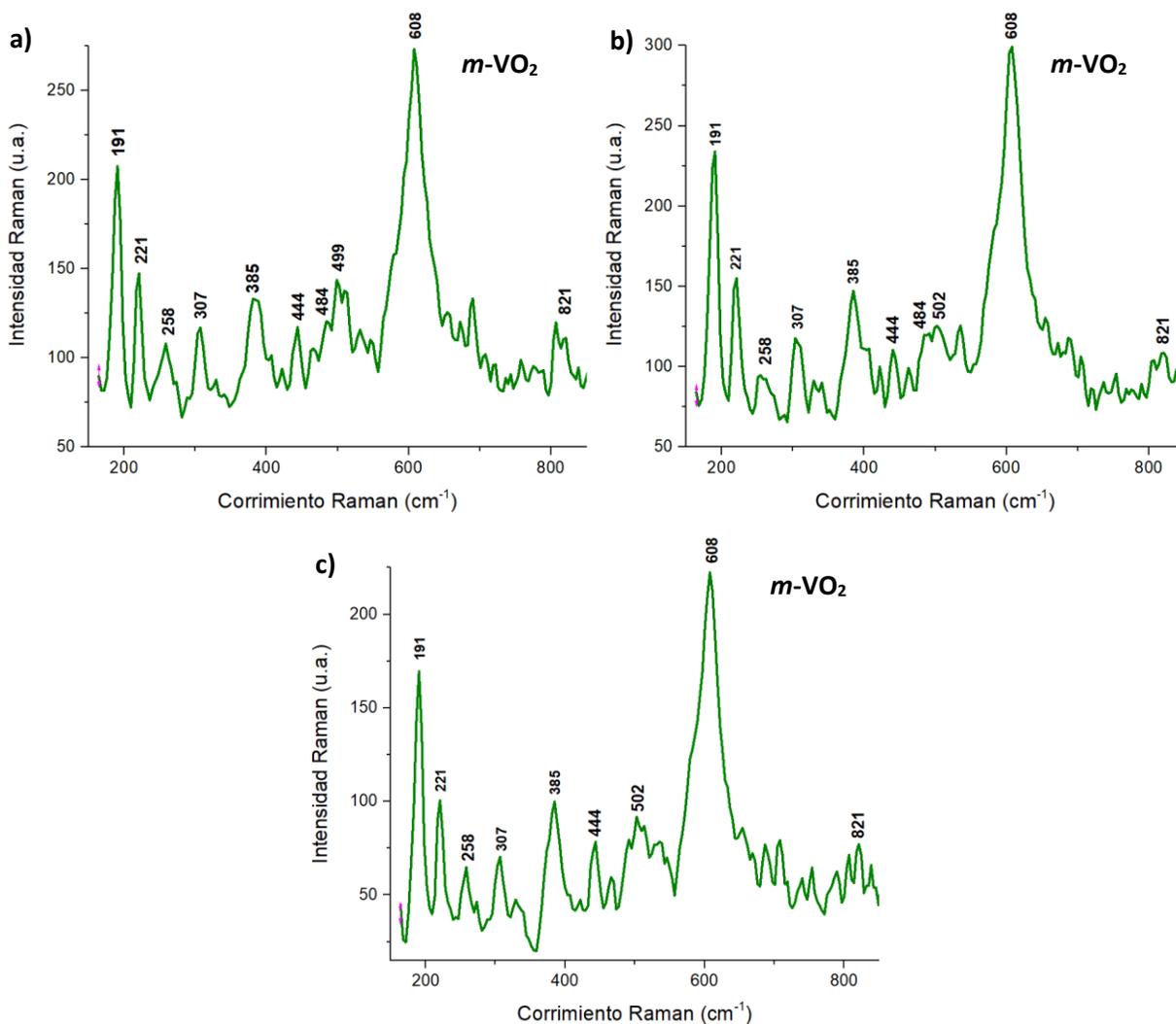


Figura 27. Espectros Raman obtenidos de la región central del barrido de la Figura 26 en a) zona Za, b) Zona Zb, c) Zona Zc.

Los espectros Raman obtenidos a lo largo del segmento lineal, presentan picos en las posiciones correspondientes a la fase monoclinica del VO₂, lo que demuestra la formación uniforme de VO₂ a lo largo de la zona barrida por el láser.

4.4.2 Caracterización SEM

Para determinar la morfología del dióxido de vanadio sintetizado a lo largo del segmento lineal se utilizó un microscopio electrónico de barrido, los resultados se presentan en la Figura 28.

El barrido exhibe una morfología uniforme, es posible observar una especie de surco en el centro de la zona transformada, donde se formaron agujas o barras acomodadas como estructuras periódicas con orientación vertical con respecto a la dirección del barrido, de la misma forma, en las orillas del barrido se presenta una morfología granulada de cristales irregulares acomodados como estructuras periódicas con orientación vertical con respecto a la dirección del barrido.

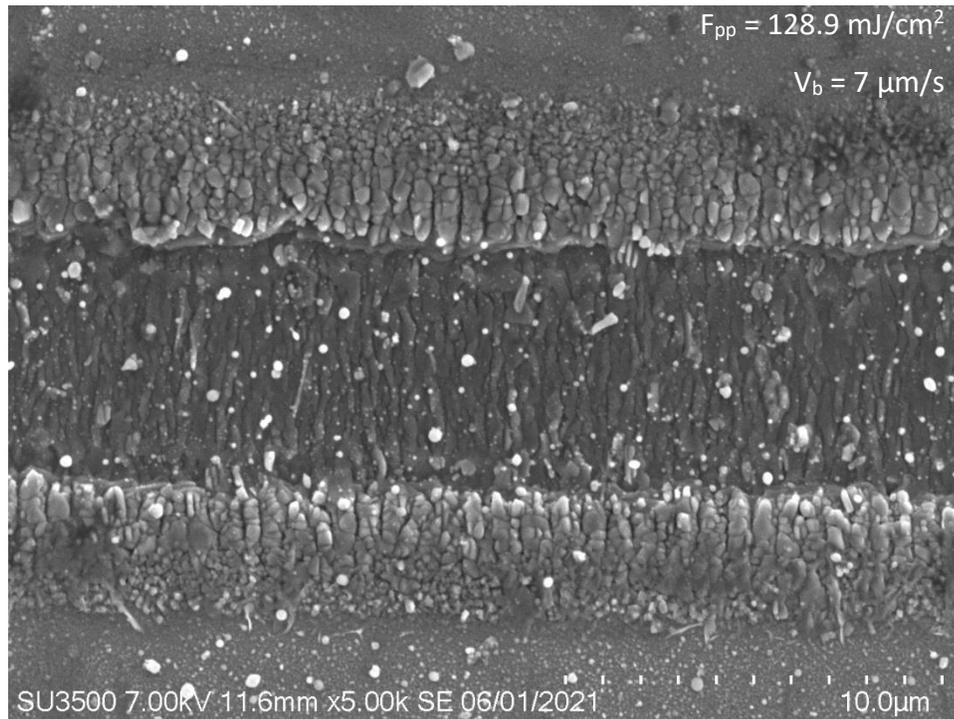


Figura 28. Micrografía SEM del segmento lineal de VO₂ sintetizado con pulsos láser de fs.

4.5 Transición de fase dieléctrico – metálica

Se realizó un estudio de espectroscopia micro-Raman en función de la temperatura para el óxido de vanadio sintetizado durante los barridos, esto con el fin de explorar el cambio de fase de dieléctrico a conductor que ocurre para el VO₂ cuando se alcanza la temperatura de transición que según la literatura es de 68 °C (Uday *et al.*, 2015).

Para este propósito se diseñó un calentador, presentado en la Figura 29, consta de una resistencia de 10Ω a 25W de potencia montada en una estructura de baquelita para disminuir la pérdida de calor en diferentes direcciones. El arreglo experimental para llevar a cabo la caracterización del VO₂ dependiente de la temperatura se presenta en la Figura 30; la muestra que contiene los segmentos lineales se coloca

sobre la resistencia, a la cual, se le aplica una corriente mediante una fuente de poder. Como resultado la energía disipada por la resistencia en forma de calor eleva la temperatura de la muestra de VO₂. Dado que la transferencia de calor se da por conducción, se usó pasta térmica (LIM-TER) para garantizar una buena transferencia térmica. El calentador puede alcanzar temperaturas mayores a 155 °C.

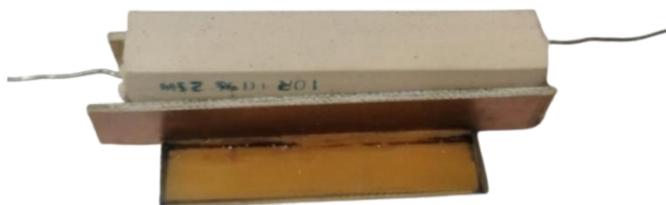


Figura 29. Calentador utilizado para inducir térmicamente la transición de fase del VO₂, consta de una resistencia montada sobre una estructura de baquelita para aislar el calor.

La fuente de poder OWON modelo ODP3122 es utilizada para suministrar voltaje a la resistencia; cuenta con dos canales de salida de corriente directa con controlador independiente y una resolución de salida de 1 mV/1 mA.

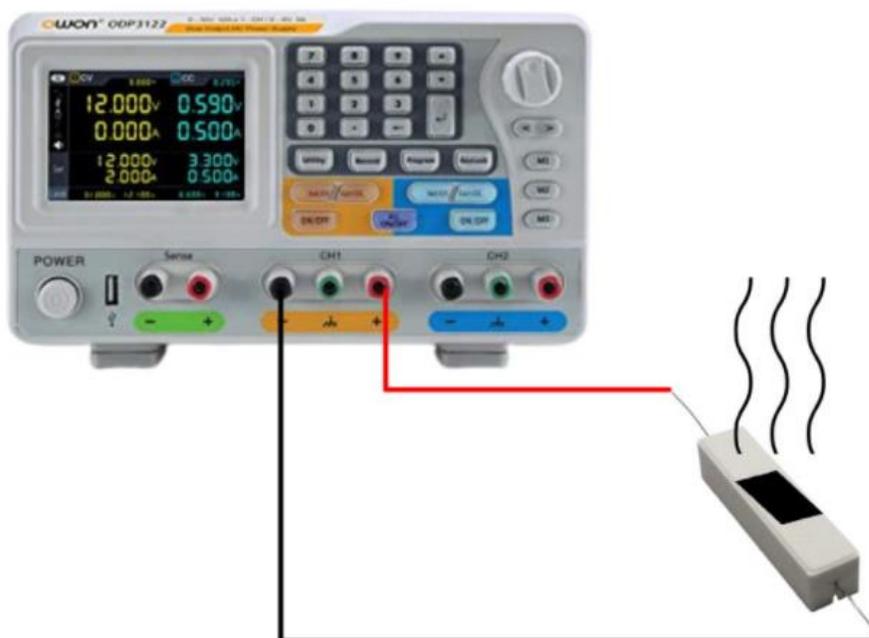


Figura 30. Arreglo experimental utilizado para variar la temperatura de la muestra con los segmentos lineales de VO₂.

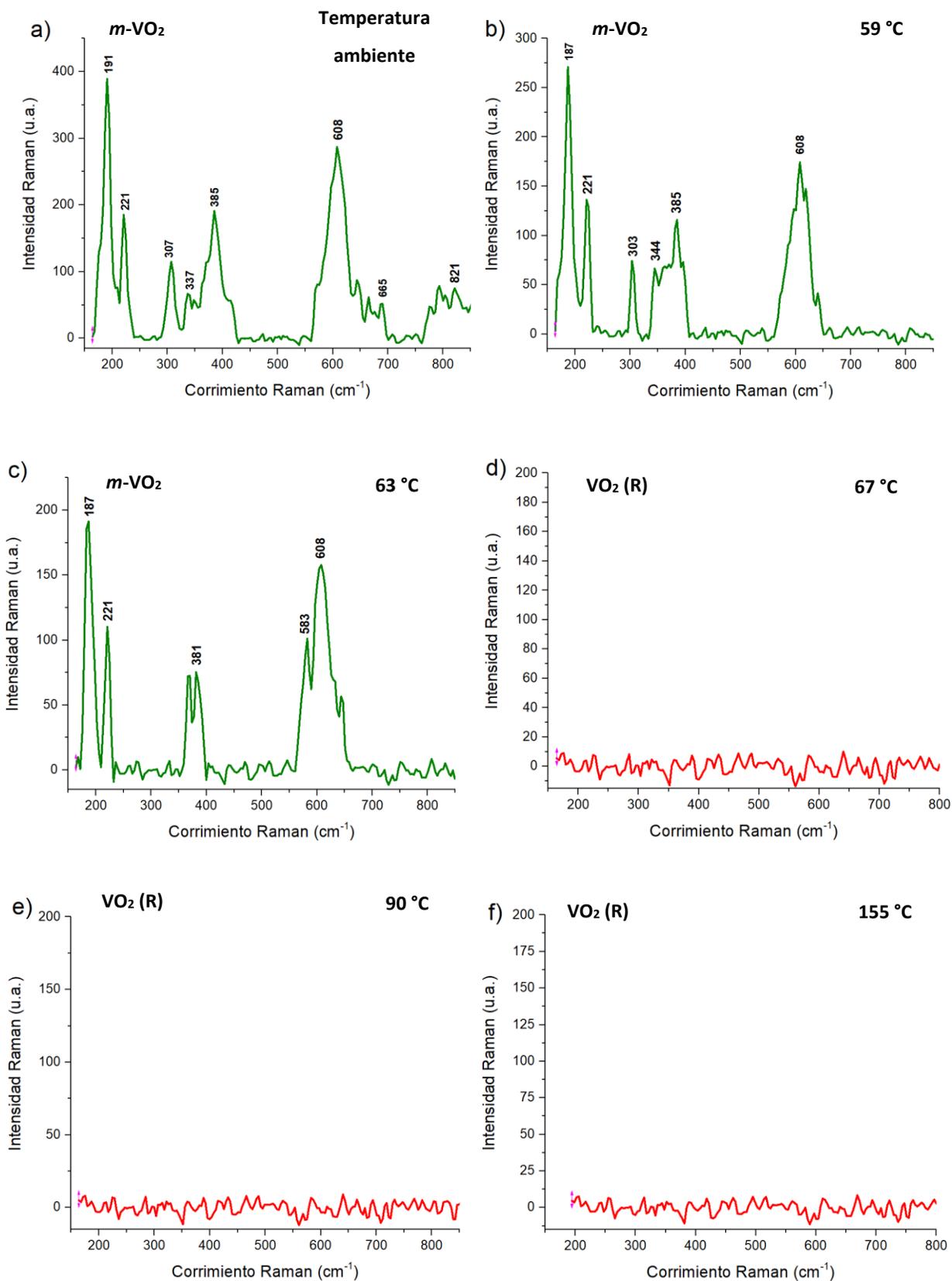


Figura 31. a) Espectros Raman obtenidos del segmento lineal cuando se encuentra a, a) temperatura ambiente, b) 59 °C, c) una temperatura cercana a T_c , 63 °C, d) temperatura superior a T_c , 67 °C, e) 90 °C, f) Temperatura muy superior a T_c .

En la Figura 31a, se observa un espectro Raman con bandas bien definidas en las posiciones atribuidas a la fase $m\text{-VO}_2$, posteriormente, en la Figura 31b, cuando la temperatura incrementa de temperatura ambiente hasta los $59\text{ }^\circ\text{C}$ la banda ubicada en los 821 cm^{-1} desaparece.

Cuando la temperatura se incrementa de los $59\text{ }^\circ\text{C}$ a los $63\text{ }^\circ\text{C}$ desaparecen las bandas ubicada en los 303 y 337 cm^{-1} , como se observa en la Figura 31c.

En la Figura 31d la temperatura de los segmentos lineales de VO_2 alcanza los $67\text{ }^\circ\text{C}$ y el espectro Raman obtenido carece de picos de intensidad; lo que significa que ocurre un cambio en la estructura cristalina cuando el segmento lineal supera los $63\text{ }^\circ\text{C}$.

El cambio en la estructura cristalina se debe a la transición de fase que experimenta el dióxido de vanadio, de la fase cristalina $m\text{-VO}_2$ a la fase rutilo VO_2 (R), la cual presenta un comportamiento conductor (metálico), cuyo espectro carece de picos como se mencionó en la sección **4.2.1**.

4.6 Preparación de los segmentos lineales de VO_2 para caracterización eléctrica

Con el objetivo de estudiar las propiedades eléctricas del VO_2 sintetizado en el modo de barrido se midió el valor de la resistencia del segmento lineal entre dos puntas de prueba (tungsteno) micrométricas GGB Industries modelo PicoProbe 7-175. Dada la naturaleza dieléctrica del VO_2 cuando se encuentra en su fase monoclinica a temperatura ambiente, se espera un valor de resistencia elevado a dicha temperatura; y cuando ocurre la transición de fase en el rango $63 < T_c < 67\text{ }^\circ\text{C}$, de la fase monoclinica a la fase rutilo, se espera una caída drástica en la resistencia dado que en la fase rutilo el VO_2 tiene un comportamiento metálico, es decir, se convierte en un conductor eléctrico.

Considerando que los segmentos lineales (pistas) de VO_2 sintetizados por el láser de femtosegundos se encuentran rodeados de vanadio metálico, es necesario retirar en su totalidad el vanadio metálico adyacente para que no se genere un corto circuito al momento de suministrar la corriente a la pista de VO_2 . Un método comúnmente utilizado para la remoción de películas metálicas sobre vidrio es el de ataque químico que consiste en sumergir la muestra en una mezcla de ácidos llamada Agua Regia, la mezcla está compuesta por 3 porciones de ácido clorhídrico (HCl) y una porción de ácido nítrico (HNO_3). En la Figura 32 se presenta el procedimiento paso a paso para retirar el vanadio metálico del sustrato de

sílice fundida. Se debe preparar una solución diluida de la siguiente manera: 40% de Agua Regia y 60% de agua destilada para realizar el ataque químico en la película de vanadio.

Una vez la solución preparada, sumergimos la muestra con ayuda de unas pinzas, asegurándonos que la superficie de la película se mantenga paralela al plano horizontal del vaso de precipitado. Al cabo de unos segundos comenzarán a producirse pequeñas burbujas en la superficie de la muestra, seguido de eso se puede observar que la película metálica comienza a desaparecer rápidamente, es necesario monitorear en todo momento el experimento ya que la reacción química se lleva a cabo en aproximadamente 5 segundos.

Cuando la capa de vanadio metálico es completamente removida retiramos inmediatamente la muestra de la solución de agua regia y la sumergimos en un vaso con agua destilada para enjuagarla. Esta acción retirará la solución de agua regia que queda adherida a la muestra y evitará que continúe el ataque químico. La Figura 33 muestra el segmento lineal de VO_2 antes y después del baño químico.

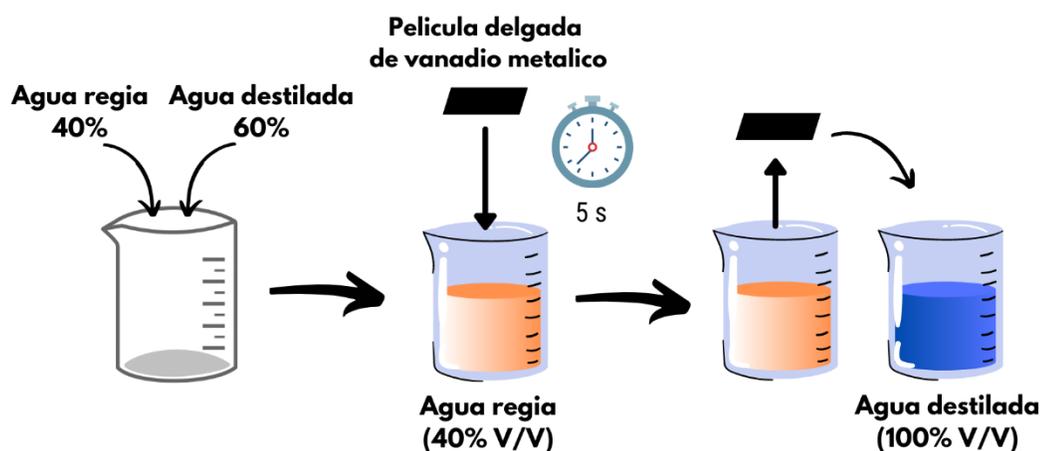


Figura 32. Procedimiento utilizado para realizar el ataque químico.

Se realizó la caracterización SEM de los segmentos lineales de VO_2 posterior al ataque químico para corroborar la persistencia del VO_2 y posibles modificaciones morfológicas o daño debido al ataque químico. En la micrografía SEM de la Figura 34a se presenta la muestra antes de ser sometida al ataque químico es posible apreciar una serie de cambios con respecto a la micrografía 34b. Las estructuras periódicas que se forman durante el barrido láser sufren erosión de manera que después del ataque químico estas estructuras pierden contraste tanto en el centro como en las orillas del segmento de VO_2 .

Lo mismo sucede con las partículas submicrométricas que se observan depositadas sobre las estructuras periódicas, es decir, se deteriora el contraste de las partículas con respecto a las estructuras periódicas.

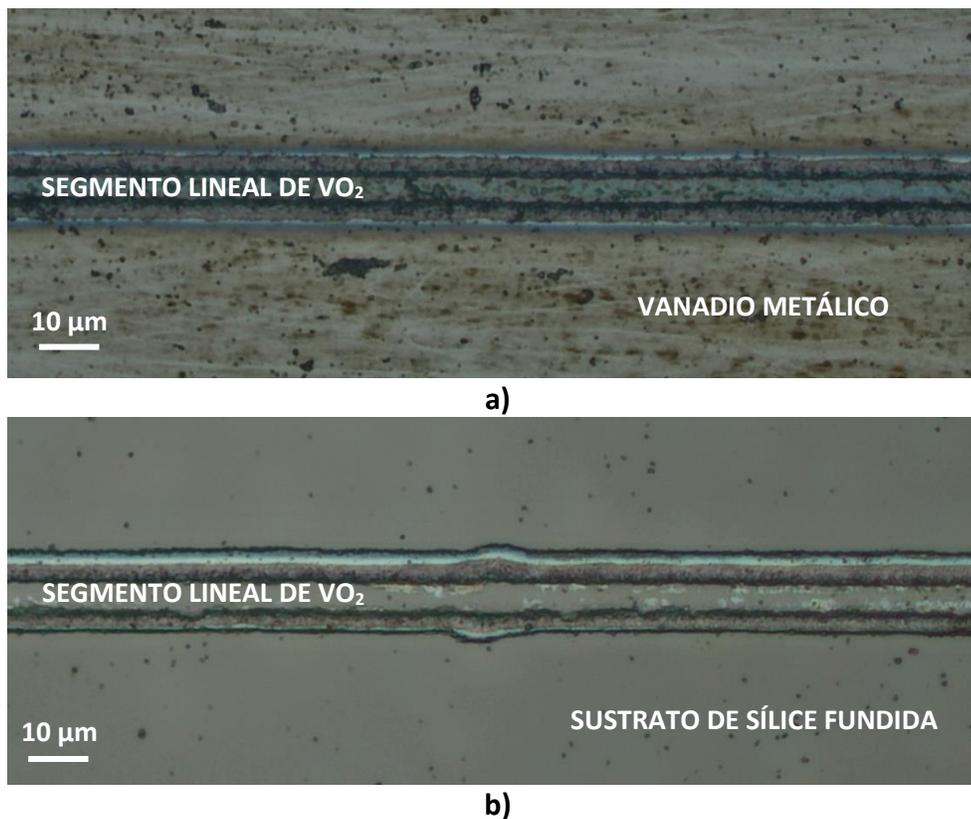


Figura 33. a) Segmento lineal de VO₂ rodeado de vanadio metálico. b) Remoción exitosa del vanadio metálico, conservando los segmentos lineales de VO₂ sobre el sustrato de vidrio.

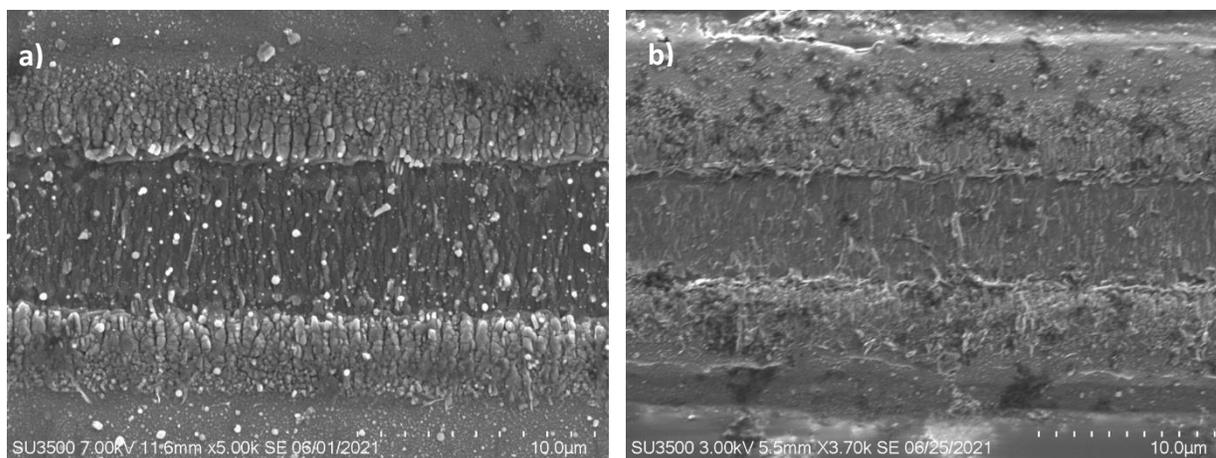


Figura 34. a) Micrografías SEM de la pista de VO₂ anterior al ataque químico. b) Micrografía SEM de la pista de VO₂ después de remover el vanadio metálico adyacente.

Se realizó la caracterización micro-Raman, posterior al ataque químico de la muestra para corroborar el estado del VO₂ ante posibles modificaciones en su estequiometría y estructura cristalina o en la temperatura de transición. El espectro Raman resultante (a temperatura ambiente) se presenta en la

Figura 35, donde se puede observar que prevalecen los picos característicos de la fase monoclinica del VO₂ (*m*-VO₂).

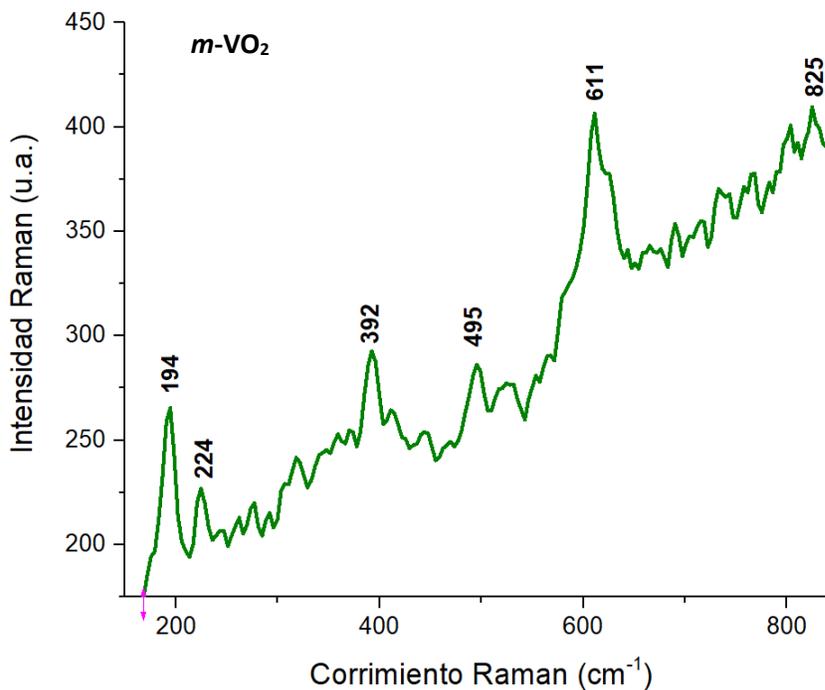


Figura 35. Espectro Raman de la pista de VO₂ después del ataque químico, se conservan los picos característicos correspondientes a la fase *m*-VO₂.

Se realizó además espectroscopia Raman variando la temperatura en la pista de VO₂, el resultado se representa en la

Figura 36, donde se puede observar que el VO₂ exhibe el mismo comportamiento que éste presentaba antes del ataque químico; es decir, cuando la temperatura supera los 63 °C ocurre la transición de fase esperada, de la fase *m*-VO₂ a la fase VO₂ (R).

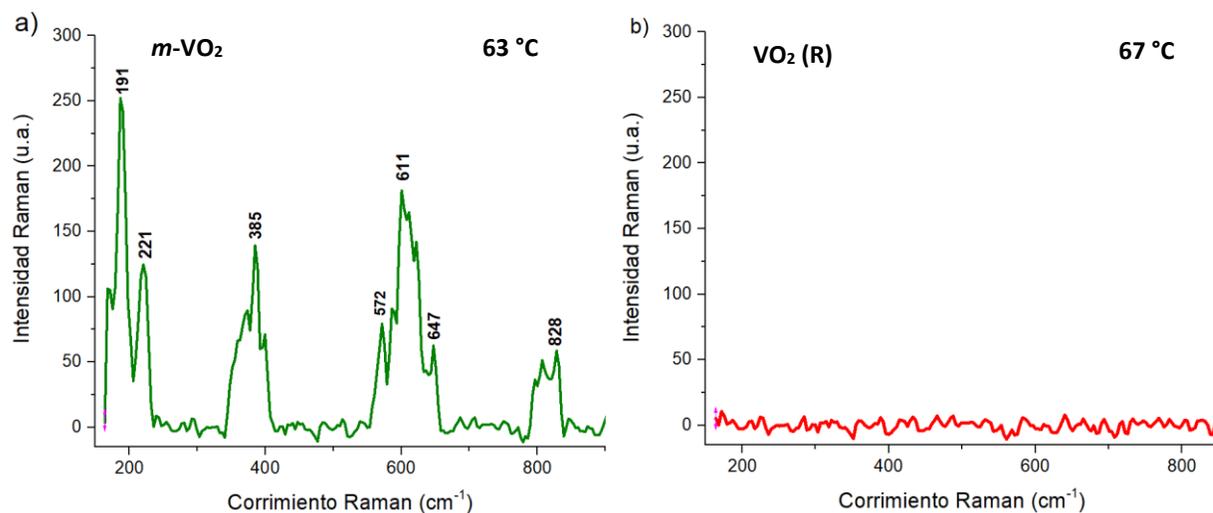


Figura 36. a) Espectro Raman de la pista de VO_2 por debajo de la temperatura de transición. b) Espectro Raman de la pista de VO_2 cuando se supera la temperatura de transición.

4.7 Propiedades eléctricas del VO_2 en función de la temperatura

Para corroborar que ocurre el cambio de la fase dieléctrica a la fase metálica, como se reporta en la literatura para el VO_2 al alcanzar la temperatura de transición, se realizó la caracterización de la resistencia eléctrica de la pista de VO_2 en función de la temperatura.

El arreglo experimental utilizado para realizar la caracterización de las propiedades eléctricas se compone de un multímetro (Agilent modelo 34410A), 2 puntas micrométricas (modelo PicoProbe 7A-175), un microscopio, una fuente de poder (OWON modelo ODP3122) y el calentador diseñado sobre el que se pondrá la muestra. Esto se representa de manera esquemática en la Figura 37.

Se colocaron las 2 puntas micrométricas de tungsteno de $175\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro con punta de $5\text{ }\mu\text{m}$ de radio en contacto con la pista de VO_2 a una distancia de 2 mm entre ellas (como se muestra en la Figura 38). Las puntas miden la corriente que circula por la pista de VO_2 ; la medición era recibida por el multímetro dando como resultado el valor de la resistencia originada entre las puntas micrométricas.

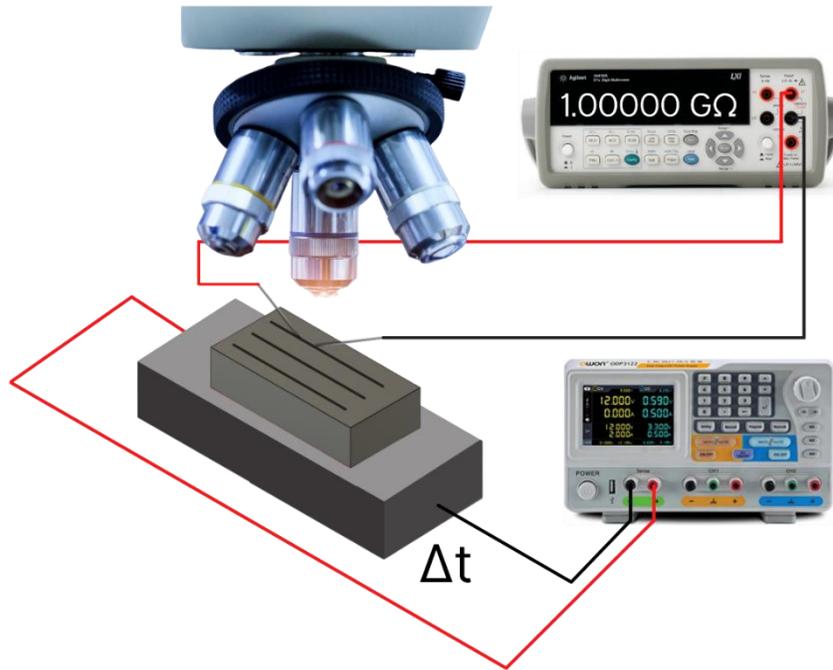


Figura 37. Esquema del arreglo experimental utilizado para caracterizar la resistencia eléctrica de la pista de VO₂.

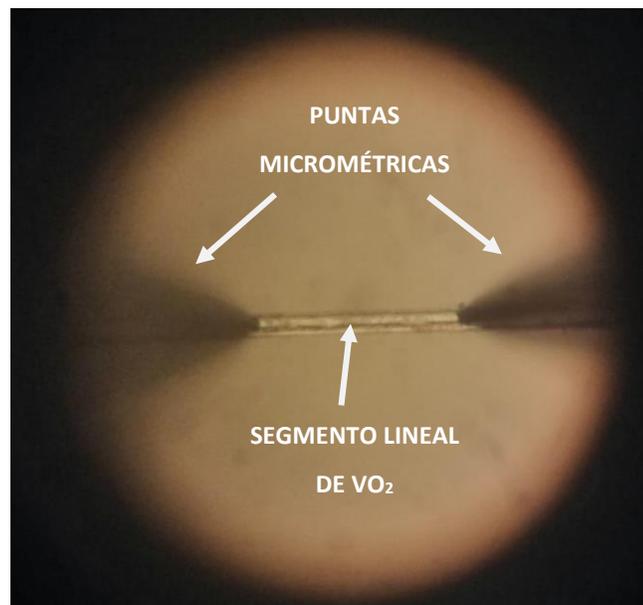


Figura 38. Puntas micrométricas de tungsteno colocadas en la pista de VO₂ observadas con un microscopio.

En la Figura 39 se puede observar que el valor de la resistencia eléctrica como función de la temperatura, es de 600 megaohms ($6 \times 10^8 \Omega$) a temperatura ambiente, y corresponde a la fase dieléctrica del VO₂ y por

lo tanto presenta un valor de resistencia elevado; conforme se incrementa la temperatura de la pista de VO₂ el valor de la resistencia disminuye progresivamente hasta un valor en el orden de cien de megaohms ($1 \times 10^8 \Omega$) para una temperatura de 64 °C. Una vez superada esta temperatura el valor de la resistencia disminuye abruptamente cinco órdenes de magnitud a un valor del orden de un kilohm ($1 \times 10^3 \Omega$). La resistencia eléctrica se mantiene constante en ese orden de 1 kΩ a medida que la temperatura aumenta, en el rango de temperatura 64 °C - 95 °C. La caída abrupta de la resistencia eléctrica a los 64 °C corresponde a transición de la fase dieléctrica a la fase metálica del VO₂.

Al llegar a la temperatura de 95 °C, se dejó de suministrar calor a la muestra debido a que la resistencia del VO₂ se mantuvo constante como se observa en la Figura 39. Cuando la pista de VO₂ pierde calor, el valor de la resistencia se mantiene en el orden de 1 kΩ, hasta alcanzar a la temperatura de 59 °C, donde la resistencia incremento abrupto de 1 dos órdenes de magnitud, y de manera progresiva con el enfriamiento se alcanza una recuperación de cinco ordenes de magnitud en la resistencia eléctrica (100 MΩ) cuando el VO₂ regresa a la temperatura ambiente. Esto indica que el cambio de fase dependiente de la temperatura del VO₂ sintetizado por irradiación láser de femtosegundos es reversible.

Se debe hacer notar que el valor de la resistencia eléctrica al regresar a la temperatura ambiente no es exactamente el mismo que al iniciar el calentamiento, éste es menor en un factor de seis. No es claro por qué no se recupera el valor inicial de la resistencia. Sin embargo, se podría explicar este efecto debido a que cuando se suministra calor a la pista de VO₂ se tiene transferencia de calor hacia las puntas micrométricas de tungsteno, parte de este calor se almacena en las puntas de prueba.

Las puntas de tungsteno actuarán como fuente de calor si su conductividad térmica es mayor a la del VO₂; si este efecto ocurre entonces la resistencia eléctrica del VO₂ será menor que la obtenida a temperatura ambiente en el inicio del ciclo, dado que la temperatura efectiva será mayor a la temperatura ambiente al finalizar del ciclo de enfriamiento.

Un punto importante que resaltar es la histéresis de la temperatura que ocurre debido al cambio de fase del VO₂, depende de si el material está ganando o perdiendo calor. Es relevante para futuros experimentos determinar la existencia de algunos factores capaces de alterar el efecto de histéresis, es decir, que se presente una histéresis más ancha o delgada.

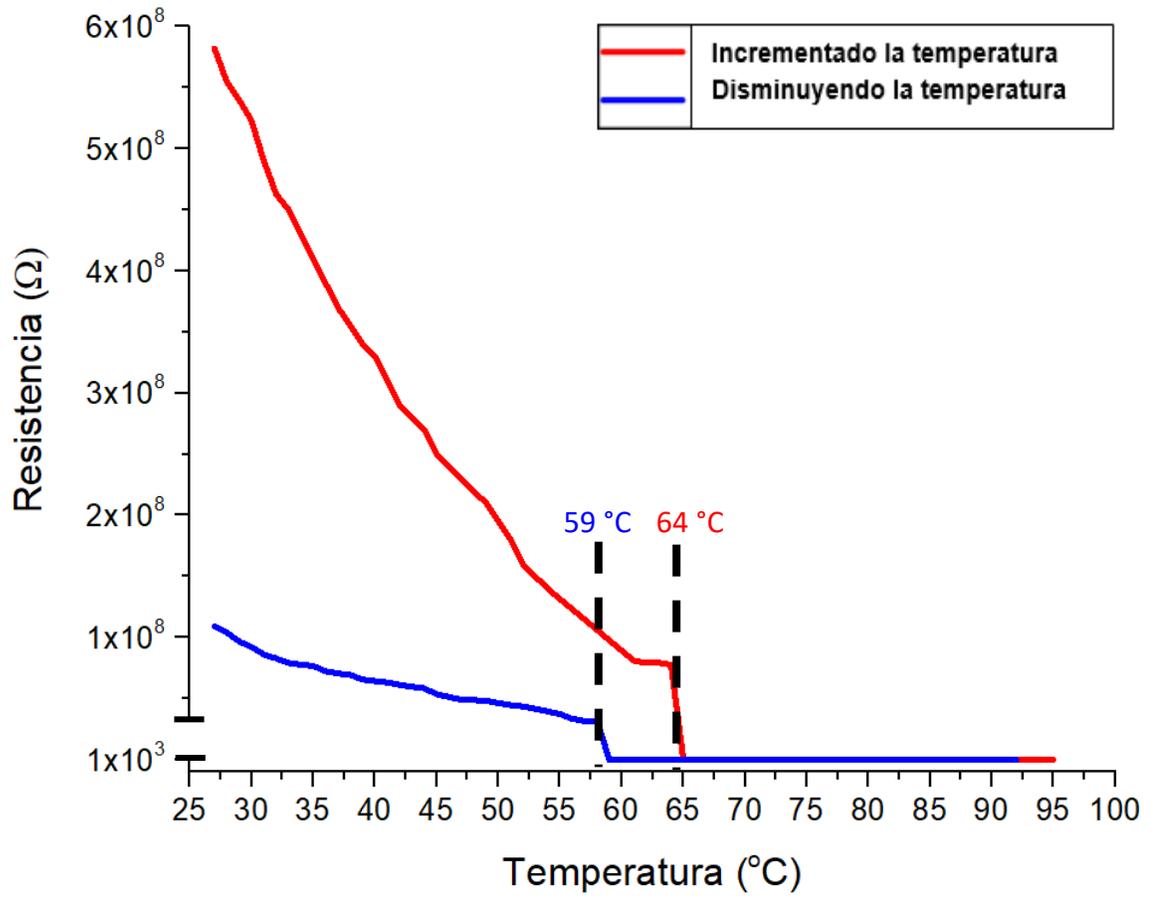


Figura 39. Resistencia eléctrica del VO₂ durante el incremento de temperatura y enfriamiento de la pista.

Capítulo 5. Discusión

En esta tesis, se demostró que es posible sintetizar distintos óxidos mediante la irradiación de películas de vanadio metálico en aire ambiental con láser de pulsos ultra cortos. Además, es posible sintetizarlos en zonas muy localizadas con tiempos de exposición cortos (como se demostró en la sección 4.3.5), por lo que resulta ser una buena alternativa para sintetizar óxidos metálicos.

En las condiciones experimentales de irradiación de las películas de vanadio, la frecuencia de repetición del láser de femtosegundos utilizada fue de 500 KHz, resultando en una separación de 2 μ s entre pulsos, el tiempo de difusión térmica de la capa metálica vanadio obtenido con la ecuación (19) es de 4.6 μ s, es decir, el material alcanza el equilibrio térmico con el ambiente en 4.6 μ s y un pulso láser irradia la superficie cada 2 μ s, por lo que se genera un efecto térmico acumulativo por cada pulso que interactúa con la superficie. El incremento en la temperatura será definido directamente por: la energía suministrada (fluencia por pulso y absorción óptica), la difusión de calor en la capa metálica, la capa oxidada y la convección hacia el aire que rodea a la muestra.

De acuerdo con la literatura, el VO₂ se sintetiza a temperaturas aproximadas de 500 °C, la implementación del algoritmo para resolver el modelo de dos temperaturas presentado en el capítulo 4 ayudó a determinar que se alcanzan temperaturas mayores a 500 °C con la interacción del número mínimo de pulsos de fs utilizados experimentalmente (1 millón de pulsos). Debido al efecto de difusión de calor, durante la irradiación láser, se establece una distribución espacial de la temperatura, lo que da origen a los anillos concéntricos de distintos colores apreciables en las micrografías ópticas de la Figura 14.

De la caracterización topográfica obtenida con el microscopio de fuerza atómica (AFM), es posible observar que se genera una cavidad en la región central de la zona irradiada con el láser de femtosegundos. Esto podría interpretarse como que el vanadio metálico ha sido removido. Dado el efecto acumulativo de calor y la información que nos brinda la solución del modelo de dos temperaturas mencionado anteriormente, sabemos que la interacción de múltiples pulsos con el material la temperatura de la zona irradiada podría alcanzar el punto de fusión (2183 K), e incluso el punto de ebullición (3680 K) del vanadio metálico; de ser este el caso, el vanadio metálico se evaporaría en el proceso. Una vez terminada la irradiación láser de pulsos ultracortos, el vanadio se enfría y se redeposita en el fondo de la zona transformada, esto explicaría la formación de la cavidad en el centro de la zona transformada que se observa en la Figura 17.

Al caracterizar la morfología de los óxidos de vanadio sintetizados fue posible observar la formación de dos morfologías distintas presentes en diferentes regiones de la zona transformada, una en forma de cristales irregulares, y la otra en forma de agujas o barras, no es claro si estos cristales se forman directamente del vanadio metálico cuando alcanzan cierta temperatura y esté reacciona con el aire ambiental; o bien, si el vanadio fundido o evaporado reacciona con el aire ambiental. Para el caso del vanadio fundido, sería necesario un proceso de re-solidificación, el cual, daría lugar al crecimiento de los cristales o barras; en el caso del vanadio evaporado, la reacción requeriría de un proceso de precipitación para que se formaran los cristales o barras de VO_2 . Posteriormente con la caracterización Raman fue posible determinar la estequiometría de cada una de ellas, eso puede resultar beneficioso ya que con una sola interacción láser se obtienen diferentes estequiometrías en comparación con los óxidos sintetizados por oxidación térmica, ya que presentan una morfología homogénea y una misma estequiometría en toda la zona transformada (Ashok *et al.*, 2021). Además, al requerir de unos cuantos segundos para sintetizar óxidos metálicos, con respecto a las 4 horas que requiere el método de síntesis hidrotérmico (Kim *et al.*, 2021) o las 2 horas que requiere el método sol-gel (Wang *et al.*, 2013), el método láser demuestra ser un método competitivo para la síntesis de óxidos metálicos.

Otro de los objetivos de este trabajo era estudiar un posible cambio en las propiedades del dióxido de vanadio sintetizado, por ejemplo, que el dióxido de vanadio sintetizado mediante el método de irradiación láser de pulsos ultracortos presentara una TAM a una temperatura distinta al dióxido de vanadio sintetizado mediante los métodos comunes. De los resultados obtenidos se demostró que los óxidos de vanadio sintetizados con el método de irradiación láser de pulsos ultra cortos presentan una TAM similar a los óxidos sintetizados por diversos métodos. Por otra parte, nos posibilita lograr la síntesis de distintos óxidos de vanadio en un solo paso, es decir, lograr distintas estequiometrías de óxidos de vanadio en tiempos de procesamiento láser (exposición láser) de unos cuantos segundos o minutos. Es posible además diseñar, a nivel micrométrico, patrones de cierta complejidad geométrica, constituidos por una serie de óxidos de vanadio, por ejemplo, anillos concéntricos para exposiciones fijas o franjas para el caso de barridos. Lo anterior es posible debido a que el haz láser puede ser enfocado y confinado en regiones muy específicas de la capa metálica. A su vez, como se tiene control de los parámetros que definen la irradiación láser, como lo son principalmente, la duración del pulso, la fluencia por pulso y el número de pulsos que incidirán en la superficie, permite la formación controlada de diversos óxidos de vanadio de diversas estructuras cristalinas, como el $m\text{-VO}_2$ y V_3O_5 . La caracterización de estos óxidos se observa en las micrografías ópticas de la Figura 14, las micrografías SEM de la Figura 20 y los espectros Raman de las diferentes zonas del área transformada en las figuras Figura 23, Figura 24 y Figura 25.

Capítulo 6. Conclusiones

Las películas delgadas y micro/nano estructuras de VO_2 estequiométrico no son sencillas de preparar, ya que las técnicas tradicionales de síntesis requieren condiciones físicas muy específicas para producir las películas o estructuras con la composición adecuada. En este sentido, los resultados obtenidos en esta tesis muestran que es posible sintetizar óxidos de vanadio por medio de la irradiación láser con pulsos ultracortos, demostrando ser una alternativa robusta.

El método de irradiación láser presentado en este trabajo muestra una gran ventaja, el tiempo de procesamiento para la obtención de los óxidos, es de unos cuantos segundos o minutos en comparación con los periodos de varias horas requeridas en métodos de síntesis comunes, como, el Sol-Gel, por ejemplo. Otra de las ventajas que nos brinda el método láser es la capacidad de sintetizar patrones o zonas micrométricas donde coexisten óxidos de vanadio con diferentes fases cristalinas y estequiometrias bien diferenciadas (figuras Figura 23, Figura 24 y Figura 25). Estas ventajas podrían ser utilizadas para sintetizar óxidos de vanadio con morfología y estequiometría variadas a lo largo de un patrón micrométrico, un ejemplo de esto podría ser una cuadrícula, donde cada cuadro contenga un óxido de vanadio con diferentes características.

El VO_2 sintetizado con la irradiación láser de pulsos de femtosegundos presentó una transición de fase aislante-metálica (TAM) a los 64 °C, temperatura similar a la del VO_2 sintetizado con los métodos tradicionales; la caracterización de las propiedades eléctricas del VO_2 en función de la temperatura exhibió una histéresis en el cambio de fase cuando la pista de VO_2 incrementa o disminuye su temperatura. Cuando se incrementa la temperatura de la pista de VO_2 el cambio de fase se produce a una temperatura de 64 °C, por otro lado, cuando disminuye la temperatura de la pista de VO_2 , se observó que el cambio de fase reversible ocurre a los 59 °C. Se esperaba que el cambio de fase ocurriera a una sola temperatura, pero la histéresis del cambio de fase tuvo el mismo comportamiento en las distintas mediciones realizadas. Este comportamiento ya ha sido reportado anteriormente por el investigador Pengfei Gou en su trabajo titulado “Vanadium dioxide phase change thin films produced by thermal oxidation of metallic vanadium”, en él se menciona que el vanadio en forma de cristales tiende a presentar una histéresis despreciable (<1 °C), mientras que en películas metálicas usualmente se presenta una histéresis de entre 5 a 15 °C. El ancho de la histéresis depende de los efectos de la cristalinidad y el tamaño de grano (Guo *et al.*, 2020). En nuestro caso el ancho de la histéresis que presentó el dióxido de vanadio sintetizado por el método de irradiación láser resultó ser de 5 °C.

Los resultados obtenidos del modelo de dos temperaturas indican que el vanadio metálico puede alcanzar temperaturas muy elevadas al ser irradiado con los parámetros considerados en los experimentos realizados (un mínimo de un millón pulsos), sobrepasando la temperatura de fusión y evaporación, lo que puede sustentar la teoría sobre la formación del cráter en la zona central de las irradiaciones fijas y segmentos lineales. Este incremento en la temperatura contribuye al proceso de oxidación ya que el dióxido de vanadio sintetizado mediante la inducción de calor alcanza temperaturas de hasta 600 °C (Kim *et al.*, 2021).

Como es posible generar óxidos de vanadio en regiones micrométricas, el dióxido de vanadio obtenido por el método de irradiación láser podría ser considerado para el desarrollo de micro-dispositivos.

Como trabajo a futuro resultaría interesante el desarrollo de micro-dispositivos conmutativos, como lo son sensores o transistores de unión bipolar (por sus siglas en inglés BJT) en modo corte y saturación (Hernando *et al.*, 2009) con activación térmica, dichas aplicaciones aprovecharían el cambio en las propiedades eléctricas del dióxido de vanadio.

Literatura citada

- Abreu, E., Corder, S. N. G., Yun, S. J., Wang, S., Ramírez, J. G., West, K., Zhang J., Kittiwatanakul S., Schulle I. K., Lu J., Wolf S. A., Kim H-K., Liu M., y Averitt, R. D. 2017. Ultrafast electron-lattice coupling dynamics in VO₂ and V₂O₃ thin films. *Physical Review B*, 96(9), 094309.
- Anisimov, S. I., Kapeliovich, B. L., y Perelman, T. L. 1974. Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 66(2), pp. 375-377.
- Arcangeletti, E., Baldassarre, L., Di Castro, D., Lupi, S., Malavasi, L., Marini, C., Perucchi, A., y Postorino, P. 2007. Evidence of a pressure-induced metallization process in monoclinic VO₂. *Physical review letters*, 98(19), 196406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.196406>
- Ashkenasi, D., Lorenz, M., Stoian, R., y Rosenfeld, A. 1999. Surface damage threshold and structuring of dielectrics using femtosecond laser pulses: the role of incubation. *Applied Surface Science*, 150(14), pp. 101-106.
- Ashkenasi, D., Müller, G., Rosenfeld, A., Stoian, R., Hertel, I. V., Bulgakova, N. M., y Campbell, E. E. B. 2003. Fundamentals and advantages of ultrafast micro-structuring of transparent materials. *Applied Physics A*, 77(2), pp. 223-228.
- Ashok, P., Chauhan, Y. S., y Verma, A. 2021. Effect of vanadium thickness and deposition temperature on VO₂ synthesis using atmospheric pressure thermal oxidation. *Thin Solid Films*, 724, 138630. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138630>.
- Averill, B. A., Briggs, L. R., Chasteen, N. D., Gilbert, T. R., Kustin, K., McLeod, G. C., Penfield K. W., Solomon E. I., y Wilcox, D. E. 1983. Copper, molybdenum, and vanadium in biological systems. Springer Berlin, Heidelberg.
- Battaglia, J. L., Kusiak, A., Rossignol, C., y Chigarev, N. 2007. Thermal diffusivity of a metallic thin layer using the time-domain thermo-reflectance technique. *Journal of Physics: Conference Series*. 92(1), 012083. IOP Publishing.
- Becker, M. F., Buckman, A. B., Walser, R. M., Lépine, T., Georges, P., y Brun, A. 1996. Femtosecond laser excitation dynamics of the semiconductor-metal phase transition in VO₂. *Journal of Applied Physics*, 79(5), pp. 2404-2408.
- Ben Messaoud, T., Landry, G., Gariépy, J. P., Ramamoorthy, B., Ashrit, P. V., y Haché, A. 2008. High contrast optical switching in vanadium dioxide thin films. *Optics Communications*, 281(24), pp. 6024-6027.
- Berglund, C. N., y Guggenheim, H. J. 1969. Electronic properties of VO₂ near the semiconductor-metal transition. *Physical Review*, 185, pp. 1022-1033.
- Bonora, S., Bortolozzo, U., Residori, S., Balu, R., y Ashrit, P. V. 2010. Mid-IR to near-IR image conversion by thermally induced optical switching in vanadium dioxide. *Optics letters*, 35(2), pp. 103-105.
- Bruggeman, V. D. 1935. Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen. I. dielektrizitätskonstanten und leitfähigkeiten der mischkörper aus isotropen substanzen. *Annalen der physik*, 416(7), pp. 636-664.

- Camacho López, S., Pérez López, I. O., Cano Lara, M., Esparza García, A., Maya Sánchez, M. C., Reynoso Hernández, J. A., y Camacho López, M. 2018. Laser fluence dependence of the electrical properties of MoO₂ formed by high repetition femtosecond laser pulses. *Physica status solidi (a)*, 215(19), 1800226.
- Cano Lara M. 2013. Óxidos de molibdeno inducidos por irradiación láser de pulsos ultracortos. Tesis de Doctorado en Ciencias. Centro de Investigación Científica y Educación Superior de Ensenada. 112 pp.
- Cavalleri, A., Tóth, C., Siders, C. W., Squier, J. A., Ráksi, F., Forget, P., y Kieffer, J. C. 2001. Femtosecond structural dynamics in VO₂ during an ultrafast solid-solid phase transition. *Physical review letters*, 87(23), 237401.
- Chettiar, U. K., y Engheta, N. 2015. Modeling vanadium dioxide phase transition due to continuous-wave optical signals. *Optics Express*, 23(1), pp. 445-451.
- Chichkov, B. N., Momma, C., Nolte, S., Von Alvensleben, F., y Tünnermann, A. 1996. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Applied physics A*, 63(2), pp. 109-115. <https://doi.org/10.1007/BF01567637>
- Driscoll, T., Kim, H. T., Chae, B. G., Di Ventra, M., y Basov, D. N. 2009. Phase-transition driven memristive system. *Applied physics letters*, 95(4), 043503. <https://doi.org/10.1063/1.3187531>
- Duley, W. W. 1986. Laser material interactions of relevance to metal surface treatment. En Draper, W. & Mazzoldi, P. (Eds.), Laser surface treatment of metals. *Martinus Nijhoff*, Boston.
- Dutta Majumdar, J., y Manna, I. 2003. Laser processing of materials. *Sadhana*, 28(3), pp. 495-562. <https://doi.org/10.1007/BF02706446>
- Einstein, A. 1916. Zur quantentheorie der strahlung. *Physikalische Zeitschrift*, pp. 121-128.
- Esqueda Barrón, Y. 2018. Síntesis de los óxidos metálicos inducidos por irradiación láser de pulsos ultracortos: ZnO y SnO. Tesis de Doctorado en Ciencias. Centro de Investigación Científica y Educación Superior de Ensenada. 59 pp.
- García Lechuga, M. y Grojo, D. 2021. Simple and robust method for determination of laser fluence thresholds for material modifications: an extension of Liu's approach to imperfect beams. *Open Research Europe*, 1(7), 7.
- Gómez Heredia, C. L., Ramírez Rincón, J. A., Bhardwaj, D., Rajasekar, P., Tadeo, I. J., Cervantes López, J. L., Ordonez Miranda, J., Ares, O., Umarji, A. M., Drevillon, J., Joulain, K., Ezzahri, Y. y Alvarado Gil, J. J. 2019. Measurement of the hysteretic thermal properties of W-doped and undoped nanocrystalline powders of VO₂. *Scientific reports*, 9(1), pp. 1-14.
- Guo, P., Biegler, Z., Back, T., y Sarangan, A. 2020. Vanadium dioxide phase change thin films produced by thermal oxidation of metallic vanadium. *Thin Solid Films*, 707, 138117. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138117>.
- Hae Woon C. 2007. Femtosecond laser material processing for micro-/nano-scale fabrication and biomedical applications. Tesis de Doctorado en Ingeniería. School of the Ohio State University. 215 pp.
- Hecht E. 2000. Óptica. 3.^a ed. Adison-Wesley. Madrid.

- Hernando Briongos, F., Rodríguez Cueste, M. V., Gutiérrez Serrano, J. R. y Sáenz Novales, M. J., 2009. Universidad del País Vasco. Consultado el 10 de mayo de 2022, de https://ocw.ehu.eus/pluginfile.php/40216/mod_resource/content/1/electro_gen/Course_listing.html
- Hopkins, J. M., y Sibbett, W. 2000. Ultrashort-pulse lasers: big payoffs in a flash. *Scientific American*, 283(3), pp. 72-79.
- Ibrahim, W. M., Elsayed-Ali, H. E., Bonner Jr, C. E., y Shinn, M. 2004. Ultrafast investigation of electron dynamics in multi-layer metals. *International journal of heat and mass transfer*, 47(10-11), pp. 2261-2268.
- Ke, Y., Zhou, C., Zhou, Y., Wang, S., Chan, S. H., y Long, Y. 2018. Emerging thermal-responsive materials and integrated techniques targeting the energy-efficient smart window application. *Advanced functional materials*, 28(22), 1800113. <https://doi.org/10.1002/adfm.201800113>
- Ke, Y., Wang, S., Liu, G., Li, M., White, T. J., y Long, Y. 2018. Vanadium dioxide: The multistimuli responsive material and its applications. *Small*, 14(39), 1802025. <https://doi.org/10.1002/sml.201802025>
- Kim, B. J., Lee, Y. W., Chae, B. G., Yun, S. J., Oh, S. Y., Kim, H. T., y Lim, Y. S. 2007. Temperature dependence of the first-order metal-insulator transition in VO₂ and programmable critical temperature sensor. *Applied physics letters*, 90(2), 023515. <https://doi.org/10.1063/1.2431456>.
- Kim, J. B., Lee, D., Yeo, I. H., Woo, H. Y., Kim, D. W., Chae, J. Y., Lee, D. W., Han, S. H., y Paik, T. 2021. Hydrothermal synthesis of monoclinic vanadium dioxide nanocrystals using phase-pure vanadium precursors for high-performance smart windows. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 226, 111055. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111055>.
- Klein, A. P. 1970. Magnetic field dependence of the metal-insulator 'Mott transition': a study of the compound VO₂. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 3(3), L66.
- Kopfermann, H., y Ladenburg, R. 1928. Experimental proof of 'negative dispersion'. *Nature*, 122(3073), pp. 438-439. <https://doi.org/10.1038/122438a0>
- Krüger, J., y Kautek, W. 2004. Ultrashort pulse laser interaction with dielectrics and polymers. En Lippert, T. (Ed.), *Advances in Polymer Science, Springer Berlin, Heidelberg*.
- Lee, K. W., Kweon, J. J., Lee, C. E., Gedanken, A., y Ganesan, R. 2010. Infrared-wave number-dependent metal-insulator transition in vanadium dioxide nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 96(24), 243111.
- Li, Z., Guo, Y., Hu, Z., Su, J., Zhao, J., Wu, J., Wu, J., Zhao, Y., Wu, C., y Xie, Y. 2016. Hydrogen treatment for superparamagnetic VO₂ nanowires with large room-temperature magnetoresistance. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(28), pp. 8018-8022. <https://doi.org/10.1002/anie.201603406>
- Li, Z., Hu, Z., Peng, J., Wu, C., Yang, Y., Feng, F., Gao, P., Yang, J., y Xie, Y. 2014. Ultrahigh infrared photoresponse from core-shell single-domain-VO₂/V₂O₅ heterostructure in nanobeam. *Advanced Functional Materials*, 24(13), pp. 1821-1830.
- Maiman, T. H. 1960. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, 187, pp. 113-114. <https://doi.org/10.1038/187493a0>

- Momma, C., Chichkov, B. N., Nolte, S., von Alvensleben, F., Tünnermann, A., Welling, H., y Wellegehausen, B. 1996. Short-pulse laser ablation of solid targets. *Optics communications*, 129(1-2), pp. 134-142.
- Nánai, L., Vajtai, R., y George, T. F. 1997. Laser-induced oxidation of metals: state of the art. *Thin Solid Films*, 298(1-2), pp. 160-164.
- Oh, D. W., Ko, C., Ramanathan, S., y Cahill, D. G. 2010. Thermal conductivity and dynamic heat capacity across the metal-insulator transition in thin film VO₂. *Applied Physics Letters*, 96(15), 151906.
- Pouget, J. P., Launois, H., D'haenens, J. P., Merenda, P., y Rice, T. M. 1975. Electron localization induced by uniaxial stress in pure VO₂. *Physical Review Letters*, 35(13), 873.
- Ramos Muñoz V. 2018. Síntesis de MoO_x por irradiación láser de femtosegundos: estructura, morfología, estequiometría y propiedades ópticas. Tesis de Maestría en Ciencias. Centro de Investigación Científica y Educación Superior de Ensenada. 71 pp.
- Ruiz Vila R. 2017. Síntesis y caracterización de nanopartículas de óxido de vanadio por descomposición térmica. Tesis de Licenciatura. Universidad de las Américas Puebla. 78 pp.
- Ruzmetov, D., Gopalakrishnan, G., Ko, C., Narayanamurti, V., y Ramanathan, S. 2010. Three-terminal field effect devices utilizing thin film vanadium oxide as the channel layer. *Journal of Applied Physics*, 107(11), 114516.
- Salazar, A. 2003. On thermal diffusivity. *European journal of physics*, 24(4), 351.
- Sánchez, C., Livage, J., y Lucazeau, G. (1982). Infrared and Raman study of amorphous V₂O₅. *Journal of Raman Spectroscopy*, 12(1), pp. 68-72.
- Shalaev, V. M. 1999. Nonlinear optics of random media: fractal composites and metal-dielectric films. *Springer Science & Business Media*, Heidelberg.
- Shvets, P., Dikaya, O., Maksimova, K., y Goikhman, A. 2019. A review of Raman spectroscopy of vanadium oxides. *Journal of Raman spectroscopy*, 50(8), pp. 1226-1244.
- Sihvola, A. H. 1999. Electromagnetic mixing formulas and applications. *The Institution of Electrical Engineers*, London.
- Stefanovich, G., Pergament, A., y Stefanovich, D. 2000. Electrical switching and Mott transition in VO₂. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(41), 8837. <https://doi.org/10.1088/09538984/12/41/310>
- Steen, W. M., y Mazumder, J. 2010. Laser material processing. 4.^a ed. *Springer Science & Business Media*, New York.
- Stuart, B. C., Feit, M. D., Herman, S., Rubenchik, A. M., Shore, B. W., y Perry, M. D. 1996. Optical ablation by high-power short-pulse lasers. *Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics*, 13(2), pp. 459-468.
- Thompson, K. H., McNeill, J. H., y Orvig, C. 1999. Vanadium compounds as insulin mimics. *Chemical reviews*, 99(9), pp. 2561-2572.
- UNAM (Universidad Nacional Autónoma de México). 2002. Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión. 2002. Ciudad de México.

- Ureña Begara, F., Crunteanu, A., y Raskin, J. P. 2017. Raman and XPS characterization of vanadium oxide thin films with temperature. *Applied Surface Science*, pp. 403, 717-727.
- Vermijs, G. 2012 Laser damage threshold of polycrystalline gold samples, Tesis de Licenciatura. Eindhoven University of Technology. 38 pp.
- Wang, N., Magdassi, S., Mandler, D., y Long, Y. 2013. Simple sol-gel process and one-step annealing of vanadium dioxide thin films: synthesis and thermochromic properties. *Thin Solid Films*, 534, pp. 594-598. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.01.074>.
- Wang, X., y Gao, H. 2015. Distinguishing the photothermal and photoinjection effects in vanadium dioxide nanowires. *Nano letters*, 15(10), pp. 7037-7042.
- Weckhuysen, B. M., & Keller, D. E. (2003). Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis. *Catalysis Today*, 78(1-4), pp. 25-46., [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00323-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00323-1).
- Yamanouchi, K., Becker, A., Li, R., y Chin, S. L. (Ed.). 2007. Progress in ultrafast intense laser science. *Springer*, Heidelberg.
- Yang, Z., Ko, C., Balakrishnan, V., Gopalakrishnan, G., y Ramanathan, S. 2010. Dielectric and carrier transport properties of vanadium dioxide thin films across the phase transition utilizing gated capacitor devices. *Physical Review B*, 82(20), 205101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.205101>.
- Yang, Z., Zhou, Y., & Ramanathan, S. (2012). Studies on room-temperature electric-field effect in ionic liquid gated VO₂ three-terminal devices. *Journal of Applied Physics*, 111(1), 014506. <https://doi.org/10.1063/1.3665399>
- Zhang, Y., Tzou, D. Y., y Chen, J. K. 2015. Micro-and nanoscale heat transfer in femtosecond laser processing of metals. *Computational Physics*, 1(45), pp. 794-806. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1511.03566>
- Zhou, Y., Chen, X., Ko, C., Yang, Z., Mouli, C., y Ramanathan, S. 2013. Voltage-triggered ultrafast phase transition in vanadium dioxide switches. *IEEE Electron Device Letters*, 34(2), pp. 220-222.
- Zimmers, A., Aigouy, L., Mortier, M., Sharoni, A., Wang, S., West, K. G., Ramirez, J. G., y Schuller, I. K. 2013. Role of thermal heating on the voltage induced insulator-metal transition in VO₂. *Physical review letters*, 110(5), 056601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.056601>.