

**FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA DE PELÍCULAS
DELGADAS DE DIÓXIDO DE VANADIO VO₂**

CÉSAR AUGUSTO QUINAYÁS BURGOS

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO FÍSICA
INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2005**

**FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN MAGNETICA DE PELÍCULAS
DELGADAS DE DIÓXIDO DE VANADIO VO₂**

CÉSAR AUGUSTO QUINAYÁS BURGOS

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de:
INGENIERO FÍSICO

Director
Doctor Gilberto Bolaños Pantoja

UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO FÍSICA
INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2005

Nota de Aceptación

Director

Dr. Gilberto Bolaños Pantoja

Jurado

Ing. Juan Fernando Florez

Jurado

Dr. Francisco Racedo

Fecha de sustentación: Popayán, Mayo 10 de 2005

Gracias a Dios por darme la vida para poder trascender con su ayuda en el complicado conocimiento.

Este trabajo esta dedicado a mi familia, al grupo FISBATEM, al grupo ATI, y en especial, a Lucy Aracelly, por permitirme construir a su lado mis sueños.

CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN	13
INTRODUCCIÓN	14
2. CONCEPTOS TEÓRICOS	22
2.1 DEPENDENCIA DE LA ELECTROCONDUCTIVIDAD RESPECTO DE LA TEMPERATURA	22
2.2 EL FENÓMENO DE LA MAGNETORESISTENCIA	25
2.3 LOCALIZACIÓN DÉBIL E INTERACCIÓN DE ELECTRONES EN SISTEMAS DESORDENADOS	28
2.4 EFECTOS DE LOCALIZACIÓN	29
2.5 EFECTO HALL	31
3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES	36
3.1 FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE VO ₂ USANDO UN SISTEMA DE MAGNETRÓN SPUTTERING RF	36

3.1.1	Método de pulverización catódica.	39
3.1.2	Sistema magnetrón Sputtering RF.	40
3.1.3	Esquema del proceso de fabricación.	41
3.1.4	Propiedades del substrato.	43
3.1.5	Presión parcial de oxígeno.	44
3.1.6	Temperatura del proceso de crecimiento.	45
3.2	ANÁLISIS MORFOLÓGICO DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE VO₂	45
3.3	SISTEMA DE CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA	49
3.3.1	Sistemas experimentales.	50
3.3.2	Sistemas de medición.	54
3.3.3	Sistema de adquisición de datos.	56
3.4	SISTEMA DE CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA (HASTA 400 GAUSS)	59
3.4.1	Control PD FUZZY de una fuente de voltaje variable.	61
3.5	SISTEMA DE CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA (HASTA 2 TESLAS)	76
3.6	MEDIDA DEL EFECTO HALL	80

4	CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA Y MAGNÉTICA	83
4.1	CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA	83
4.1.1	Películas delgadas de VO ₂ crecidas en sustratos de vidrio.	83
4.1.2	Películas delgadas de VO ₂ crecidas en sustratos de SrTiO ₃ .	86
4.2	CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA	90
5	CONCLUSIONES	96
	ANEXOS	98

LISTA DE TABLAS

	Pag.
Tabla1. Salto de la conductividad en óxidos de vanadio.	15
Tabla 2. Matriz de reglas	69
Tabla 3. Condiciones de fabricación de VO ₂ sobre vidrio.	84
Tabla 4. Condiciones de fabricación de VO ₂ sobre SrTiO ₃	87

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema del efecto Hall	32
Figura 2. Sistema de crecimiento de películas delgadas	38
Figura 3. Sistema de Sputtering RF	41
Figura 4. Película delgada de VO ₂	43
Figura 5. Imágenes de Microscopia de fuerza atómica de las superficies de una película delgada de VO ₂ crecida sobre un substrato de Silicio	47
Figura 6. Tamaño de grano	48
Figura 7. Superficie en 3D de la película delgada de VO ₂	49
Figura 8. Sonda y cámara de vacío	50
Figura 9. (A) Sonda inmersa en el dewar. (B) Dewar con nitrógeno líquido	51
Figura 10. (A) Diseño del horno. (B) Horno instalado en la sonda	52

Figura 11. (A) Sistema de enfriamiento (cilindro de helio gaseoso, bomba mecánica de vacío, medidor de presión). (B) Sistema de válvulas	54
Figura 12. Geometría de las cuatro puntas	55
Figura 13. Equipos de medición (controlador de temperatura y fuente programable de corriente)	56
Figura 14. Interfaz de usuario del programa de caracterización eléctrica.	58
Figura 15. Sistema de caracterización eléctrica	59
Figura 16. Control PD Fuzzy y fuente de voltaje	60
Figura 17. Sistema Difuso	62
Figura 18. Sistema de Control Difuso	64
Figura 19. Error	66
Figura 20. Δ Error	67
Figura 21. No pasos (salida del sistema)	68
Figura 22. Diagrama de Flujo del programa principal	70
Figura 23. Campo magnético en función del voltaje aplicado	73
Figura 24. Programa de magnetorresistencia (400 Gauss)	76

Figura 25. (A) Tarjeta de control de la fuente del electroimán (B) Controlador de la fuente operando de forma remota	77
Figura 26. Programa principal de magnetoresistencia (hasta 2 T)	79
Figura 27. Sistema de caracterización magnética para campos medianamente intensos de hasta 2 Teslas	80
Figura 28. Geometría para medir el efecto Hall	81
Figura 29. Cambio en la resistencia eléctrica en función de la temperatura de una película de VO ₂ crecida en un sustrato de vidrio.	86
Figura 30. Dependencia de la resistencia eléctrica con la temperatura medida en una película epitaxial de VO ₂ crecida en un sustrato de SrTiO ₃ .	88
Figura 31. Dependencia de la corriente en la transición semiconductor-metal de las películas delgadas de VO ₂ crecida en sustratos de SrTiO ₃ .	89
Figura 32. Magnetoresistencia de una película delgada de VO ₂ . El campo magnético es perpendicular al plano de la película	92
Figura 33. Dependencia de la \sqrt{H} en la magnetoresistencia a temperatura ambiente	93
Figura 34. Numero de portadores en función de la temperatura	94
Figura 35: Ejemplo de configuración de un sistema GPIB	99

Figura36: cable de conexión GPIB: aspecto físico y distribución de señales	100
Figura 37. Circuito electrónico del control PD Fuzzy	102
Figura 38. Método para determinar el grado de membresía de las entradas	104
Figura 39. Fuente regulada (15V, -15V y 5V)	107
Figura 40. Circuito de control	108

RESUMEN

En este trabajo se ha investigado las propiedades eléctricas y magnéticas de películas delgadas epitaxiales con 100nm de espesor del sistema VO₂ (dióxido de vanadio). Las películas fueron crecidas sobre sustratos de vidrio y Titanato de Estroncio (SrTiO₃) a partir de un target de Vanadio metálico en una atmósfera de Argon y Oxígeno, utilizando un sistema Magnetron Sputtering RF a 13.56 MHz.

Las propiedades eléctricas como resistencia en función de la temperatura mostraron una transición abrupta de primer orden semiconductor-metal a una temperatura alrededor de 67°C.

Las propiedades magnéticas como cambio en la resistencia en función del campo magnético (Magnetoresistencia) y voltaje Hall en función de la temperatura, mostraron una dependencia de la magnetoresistencia con la raíz cuadrada del campo magnético aplicado, y con las medidas de efecto Hall se obtuvo una densidad de portadores del orden de 10¹⁷ en la temperatura de transición semiconductor-metal.

INTRODUCCIÓN

El vanadio es un elemento metálico con número atómico 23 en la tabla periódica y pertenece a los elementos de transición del sistema periódico. Es un metal que debido a su dureza y resistencia a la tracción se utiliza en muchas aleaciones, como el ferro-vanadio, el níquel-vanadio y el cromo-vanadio. Las aleaciones de titanio-vanadio se usan para vainas de proyectiles, bastidores de motores a reacción y componentes de reactores nucleares. Ocupa el lugar 19 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre, nunca se encuentra en estado puro, sino que existe combinado en varios minerales, carbones y petróleos, sobre todo los petróleos de México y Venezuela.

El vanadio al pertenecer a los elementos de transición del grupo cinco forma muchos compuestos que con frecuencia son complejos por su valencia variable. El vanadio puede formar óxidos con cuatro estados de oxidación, +2, +3, +4 y +5. De estos óxidos por lo menos ocho exhiben una transición semiconductor-metal de primer orden. En la tabla 1 se presentan los óxidos que puede formar el vanadio con los diferentes estados de oxidación, la temperatura de transición de fase si la presenta y el salto en la conductividad.

Tabla1. Salto de la conductividad en óxidos de vanadio.

Valencia	Compuesto	Temperatura de transición de fase (°C)	Salto en la conductividad
+2	VO	Metal	
+3	V ₂ O ₃	-105	10 ¹⁰
	V ₃ O ₅	155	10 ²
	V ₄ O ₇	-13	10 ³
V _n O _{2n-1}	V ₅ O ₉	-138	10 ⁶
	V ₆ O ₁₁	-103	10 ⁴
	V ₇ O ₁₃	Metal	
	V ₈ O ₁₅	-205	10 ¹
	V ₉ O ₁₇	-193	10
+4	VO ₂	67	10 ⁵
	V ₃ O ₇	Aislante	
	V ₄ O ₉		
+5	V ₆ O ₁₆	-123	10 ⁵
V _n O _{2n+1}	V ₂ O ₅	Semiconductor	

La transición de fase semiconductor-metal en materiales cristalinos ha sido estudiada por muchos años y corresponde a una transformación entre estados de un dieléctrico (semiconductor) y un tipo metálico conductor. Esta transición ocurre bajo la influencia de ciertos parámetros externos como son la temperatura, la presión y la variación de la composición del material.

Entre los mejores materiales que presentan la transición de fase de primer orden semiconductor-metal están los óxidos de vanadio, en especial el dióxido de vanadio VO_2 que presenta su transición de fase estructural cerca de los 67°C acompañada por un cambio en la conductividad eléctrica de 5 órdenes de magnitud [1], [2], grandes cambios en sus propiedades magnéticas y constantes ópticas en la región del infrarrojo medio [3]. En su estado semiconductor a baja temperatura presenta una estructura cristalina monoclinica y en su estado metálico de alta temperatura presenta una estructura cristalina tetragonal rutilo [4].

La naturaleza de la transición metal aislante en los óxidos de VO_2 y V_2O_3 no se ha entendido muy bien. Posibles mecanismos de discusión se encuentran en la teoría de Mott-Hubbard y de Peierls [5]. Una profunda dificultad de la teoría es la falta de una buena explicación del notable hecho de que el gap electrónico en la fase dieléctrica de este material es mucho más grande que $k_B T_c$. Esta fase a bajas temperaturas se comporta como un buen aislante eléctrico. Por otro lado, la concentración de electrones en la fase metálica del VO_2 y V_2O_3 es típicamente la de un metal, aproximadamente 10^{21}cm^{-3} [6].

El dióxido de vanadio VO_2 es de particular interés para aplicaciones tecnológicas por que su transición de fase ocurre cerca de la temperatura ambiente y además esta temperatura crítica es posible bajarla en un amplio rango dopándolo con impurezas como el tungsteno o volframio [7].

Las películas delgadas de dióxido de vanadio han sido fabricadas por numerosos métodos de deposición incluyendo el Sputtering, evaporación, técnicas de reacción química por oxidación y reducción controlada. Las propiedades eléctricas y ópticas de las películas tienen una fuerte dependencia de la estequiometría y la microestructura, así como los niveles de stress residual causado por la técnica de deposición y la interacción con el sustrato [8].

El crecimiento de películas epitaxiales, monocristales, multicapas y sistemas nanoscópicos, ha sido de gran aporte en la industria de la microelectrónica y optoelectrónica, permitiendo el desarrollo de nuevas tecnologías a escala nanométrica y conmutadores ópticos y eléctricos ultra-rápidos.

En la actualidad existe gran interés en el estudio de películas delgadas de VO_2 , debido a su transición semiconductor-metal, la cual está acompañada de cambios abruptos en la resistencia eléctrica, en la transmitancia a una temperatura aproximada de 67°C . Es de particular interés para aplicaciones tecnológicas por que su transición de fase estructural ocurre cerca de la temperatura ambiente.

Entre las aplicaciones de las películas delgadas de VO_2 se encuentran las siguientes:

- Dispositivos de switcheo basados en la transición de primer-orden semiconductor-metal inducidos por un campo eléctrico externo, donde se observa un salto abrupto de la corriente cuando un campo eléctrico es aplicado a un dispositivo de dos terminales fabricado en una película epitaxial de VO_2 [9], [10].

- Switch basado en la transición de primer-orden metal-aislante controlado por un campo eléctrico, donde se obtuvo un tiempo de switcheo del orden de los picosegundos [5].
- Conmutadores ópticos ultra-rápidos donde la transición semiconductor-metal se encuentra en el orden de los femtosegundos [11].
- Recubrimientos termocrómicos [12].
- Dispositivos electrocrómicos [7].

Otro campo poco explorado en los óxidos de vanadio es la magnetoresistencia, fenómeno físico de mucha importancia que hace parte de la investigación del presente trabajo.

La variación de la resistencia eléctrica en un campo magnético es de gran interés en muchas áreas tecnológicas. Más allá de la investigación fundamental, los sistemas de magnetoresistencia gigante GMR han atraído su atención a posibles aplicaciones tecnológicas como sensores magnéticos, cabezas lectores y dispositivos de almacenamiento de datos.

El objetivo de este trabajo es el estudio del sistema VO₂, incluye el crecimiento de películas epitaxiales de VO₂, el análisis estructural y morfológico y la caracterización eléctrica y magnética.

En el capítulo 2 se encuentra consignado un soporte teórico de la transición Mott, la magnetorresistencia y efecto Hall.

Las técnicas experimentales de crecimiento de películas delgadas, microscopia de fuerza atómica (AFM), y sistemas de caracterización eléctrica y magnética se presentan en el capítulo 3.

En el capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos del análisis morfológico, las propiedades eléctricas y magnética del sistema VO₂.

En el capítulo 5 se presentan las conclusiones del trabajo realizado.

Referencias

- [1] B. G. Chae, D .H. Youn, H. T. Kim, “ Fabrication and electrical properties of pure VO₂ phase films”, Basic Reserch Laboratory, Republic of Korea, 2003.
- [2] K. D. Rogers, J. A. Coath, M. C. Lovell, “Characterization of epitaxially grown films of vanadium oxides”, Cranfield Institute of Tecnology (RMCS), 1991.
- [3] H. S. Choi, J. S. Ahn, J. H. Jung, T. W. Noh, “Mid-infrared properties of a VO₂ film near the metal-insulator transition”, Department of Physics and Condensed Matter Research Institute, Korea, 1996.
- [5] S. Biermann, A. Poteryaev, A. I, Lichtenstein, A. Georges, “Dynamical singlets and correlation-assisted Peierls transition in VO₂”, Centre de Physique Théorique, france, 2004.
- [4] V. Eyert, “The metal-insulator transitions of VO₂: A band theoretical approach”, Institut f`ur Physik, Universit`at Augsburg, Germany, 2002.
- [6] F. Chudnovskiy, S. Luryi, B. Spivak, “Switching device based on first-order metal-insulator transition induced by external electric field”, NY State Center for Advanced Sensor Technology,2002.
- [7] T. Richardson, K. von Rottkay, J. Slack, “Tungsten-Vanadium oxide sputtered films for electrochromic devices”, Ernest Orlando Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, USA.

- [8] J. F. De Natale, P. J. Hood, A. B. Harker, "Formation and characterization of grain-oriented thin films" , Rockwell International Science center, California, 1989.
- [9] H. T. Kim, B. G. Chae, D. H. Youn, "Temperature dependence and control of the Mott in VO₂ based devices", Telecom, Basic Research Lab, Korea, 2003.
- [10] Y. S. Lim, H. T. Kim, B. G. Chae, "Observation of First-Order Metal-Insulator without Structural phase Transition in VO₂", Department of Applied Physics, Korea, 2004.
- [11] M. F. Becker, A. Bruce, R. M. Wasler, "Femtosecond laser excitation of the semiconductor-metal phase transition in VO₂", Laboratory for Smart Materials and Devices, Texas, 1994.
- [12] P. Jin, K. Yoshimura, K. Igarashi, S. Tanemura, "Thermochromic V_{1-x}M_xO₂ (M=W, Mo) films for advanced window glazing", National Industrial Research Institute of Nagoya, Japan.

2. CONCEPTOS TEÓRICOS

El objetivo de este capítulo es presentar teorías que se han desarrollado para tratar de explicar la transición semiconductor-metal (teoría de Mott) y la positiva magnetoresistencia. Fenómenos físicos que hasta el momento no han sido explicados de forma suficiente.

2.1 DEPENDENCIA DE LA ELECTROCONDUCTIVIDAD RESPECTO DE LA TEMPERATURA

La conducción está relacionada con los portadores que saltan entre los estados localizados cerca del nivel de Fermi. Este proceso es análogo a la conducción a saltos por impurezas en los semiconductores extrínsecos (fuertemente aleados) compensados. En la región de los estados localizados un electrón con energía dada no puede alejarse a bastante distancia de su centro de localización. Aunque puede existir superposición de las funciones de onda de algunos estados, correspondiente a pozos de potencial bastante próximos, ésta es insuficiente para que la conductividad del sistema $T=0$ K sea distinta de cero. En la región de los estados localizados el transporte de carga estacionario sólo puede realizarse por saltos de los portadores de carga entre estados con distintas energías.

Para saltar a un estado de energía más alta, el electrón debe recibir energía de un fonón. Está claro que los fonones sólo desempeñan papel cuando las temperaturas son distintas de cero. Si el nivel de Fermi se encuentra en la banda de los estados localizados y $T \rightarrow 0$ K, la conducción de corriente se anula. Esto

ocurre porque los saltos a un nivel de energía inferior a E no son posibles (en virtud del principio de Pauli), y los saltos a un nivel $E > E_F$ requieren gastos de energía. De este modo, en las regiones de energía ocupadas por los estados localizados ($E_v < E < E_c$), cuando $T = 0$ K, la electroconductividad también se anula.

Es evidente que en la conducción por saltos participan solamente los electrones cuya energía se encuentra en un intervalo de orden $K_B T$ próximo al nivel de Fermi. El número de estos electrones es

$$n = N(E_F) K_B T \quad (2.1)$$

Siendo $N(E_F)$ la densidad de estados cerca del nivel de Fermi. La probabilidad de que un electrón salte de un estado localizado a otro con mayor energía es proporcional al factor de Boltzmann $\exp[-\Delta E/K_B T]$, en que ΔE es la diferencia de energías entre ambos estados y depende de la superposición de las funciones de onda. Teniendo esto en cuenta, Mott obtuvo que la conducción a saltos por los estados localizados cerca del nivel de Fermi se determina por la expresión

$$\sigma = e^2 p R^2 N(E_F) \quad (2.2)$$

Aquí la probabilidad de salto es

$$p = v_f \exp\left(-2\alpha R - \frac{\Delta E}{K_B T}\right) \quad (2.3)$$

R, la distancia a la cual se efectúa el salto; α , un coeficiente que depende del grado de recubrimiento de las funciones de onda (cuando el recubrimiento es grande, el factor dependiente de éste en [2.3] es nulo); ν_f , un factor dependiente del espectro de los fonones. Los valores de ν_f pueden variar dentro de un amplio intervalo. Para muchos semiconductores amorfos se puede tomar $\nu_f \approx (10^{12} \dots 10^{13}) \text{ s}^{-1}$.

La energía media de activación de los saltos ΔE es tanto menor cuando mayor sea la densidad de estados. Cuando existe una fuerte localización, el electrón sólo salta a los estados más próximos. De esta forma,

$$\Delta E = \frac{1}{R^3 N(E_F)} \quad (2.4)$$

En la región de temperaturas bajas resulta que ΔE no es constante. Aquí los electrones pueden con mayor probabilidad saltar a estados más lejanos entre los cuales la diferencia puede ser menor que para los estados más próximos. En este caso la conducción se determina por la expresión

$$\sigma = \sigma_2 \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right) \quad (2.5)$$

Llamada **Ley de Mott**. Los parámetros σ_2 y T_0 dependen de la densidad de estados cerca de E_F y del radio de localización de las funciones de onda.

2.2 EL FENÓMENO DE LA MAGNETORESISTENCIA

La magnetoresistencia es un fenómeno físico importante relacionado con la magnetoelectrónica, y consiste en la capacidad de algunos materiales de cambiar su resistencia eléctrica al someterse a un campo magnético. Este fenómeno puede originarse por varios motivos, que dan lugar a varios tipos de magnetoresistencia:

- Magnetoresistencia ordinaria (OMR): Es la magnetoresistencia típica de los metales, en los que los electrones de conducción se ven sometidos a la componente magnética de la ley de Lorentz, perpendicular a su velocidad. Esto produce un alargamiento de su trayectoria, incrementando la resistencia eléctrica. Esta magnetoresistencia es positiva y muy pequeña, típicamente inferior al 1%.
- Magnetoresistencia anisotrópica (AMR): Este tipo de magnetoresistencia, junto con la OMR, fueron observadas por primera vez a mediados del siglo XIX por Lord Kelvin en el hierro metálico. Mayor en magnitud que la OMR, y presente solo en ferromagnetos, puede llegar a un incremento en la resistencia hasta de un 20% y se observa al cambiar la dirección del campo aplicado de perpendicular, respecto a la dirección de la corriente, a paralelo. Tiene su origen en la variación de la sección eficaz de dispersión de los electrones de conducción, relacionada con la interacción espín-orbita de los mismos.
- Magnetoresistencia colosal (CMR): En la década de los noventa se descubrieron ciertos óxidos ferromagnéticos binarios y ternarios que presentaban un tipo de magnetoresistencia no vista hasta el momento a la que se le llamo colosal debido a la gran magnitud que puede alcanzar,

hasta de un 105%. Este tipo de magnetoresistencia está relacionada con una fuerte correlación entre los electrones de conducción y el estado de la red cristalográfica, presentándose generalmente acompañada de transiciones de fase metal-aislante. El origen de este fenómeno no es completamente comprendido y es objeto de una intensa investigación.

Lamentablemente el fenómeno de la CMR se manifiesta con altos campos magnéticos, del orden de varios teslas y solo cerca de la T_c , por lo que queda fuera del alcance de la mayoría de aplicaciones tecnológicas.

- Magnetoresistencia gigante (GMR): Este tipo de magnetoresistencia fue observado por primera vez en sistemas multicapas metálicas, en los que capas ferromagnéticas se alternan con capas no ferromagnéticas. Estos sistemas se diseñaron para que unas capas ferromagnéticas tengan una coercitividad distinta que las vecinas ($H_{c1} < H_{c2}$), de manera que al cambiar el campo magnético aplicado las capas ferromagnéticas se ordenen primero antiparalelamente ($H_{c1} < H < H_{c2}$) y luego paralelamente ($H_{c1} < H_{c2} < H$).

En 1988 se comprobó que la resistencia del sistema depende fuertemente del tipo de ordenamiento entre las capas ferromagnéticas. La GMR puede llegar hasta un 200% a bajas temperaturas y presentar valores considerables a temperatura ambiente. Es por ello que tiene una gran importancia tecnológica para el diseño de sensores magnetorresistivos y válvulas de espín.

- Magnetoresistencia túnel (TMR): El proceso tecnológico en el campo de crecimiento de películas delgadas durante la década de los noventa hizo posible el crecimiento de capas de un espesor del orden de los angstroms. Esta escala permitió aplicar la física cuántica a los dispositivos de multicapas y explotar el efecto túnel en el campo de las válvulas de espín.

Las uniones túnel son sistemas compuestos de capas ferromagnéticas separadas por delgadas capas aislantes en las que la conducción se divide en dos canales de polarización de espín distinto y está fuertemente ligado al estado magnético de las capas ferromagnéticas. Si las capas ferromagnéticas tienen los momentos magnéticos paralelos se puede producir transferencia de electrones de conducción a través de la barrera aislante por efecto túnel. El rendimiento de la unión decrece rápidamente cuando la diferencia de orientación de los momentos de las capas ferromagnéticas aumenta, alcanzando un mínimo cuando son antiparalelos. El rendimiento de la unión se optimiza si las capas ferromagnéticas son semimetales, es decir, si solo existe un canal de conducción totalmente polarizado.

La magnetoresistencia gigante (GMR) fue descubierta al aplicar un campo magnético a una multicapa de Fe/Cr obteniendo una reducción considerable de la resistencia eléctrica de la multicapa [1]. Este efecto encontrado fue mayor a los que se presentan en la magnetorresistencia ordinaria o anisotrópica, y por consiguiente, se le llamó "magnetorresistencia gigante" o GMR. Un similar pero disminuido efecto se descubrió simultáneamente en tricapas de Fe/Cu/Fe [2]. Más tarde se descubrieron valores altos de magnetorresistencia en multicapas de Co/Cu. Además de estos tipos de magnetorresistencia existe la magnetorresistencia colosal (CMR) que se encontró al dopar perovskites de manganitas con $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [3]. El efecto de la magnetorresistencia colosal origina la transición de fase metal-aislante en la vecindad de la temperatura de Curie y requiere campos magnéticos del orden de varios Teslas.

En el sistema VO_x con $x=0.85$ crecido sobre substratos de SrTiO_3 se observó una magnetoresistencia positiva de un 70% en un campo magnético de 5T a bajas temperaturas [4].

Este inusual comportamiento en el sistema VO_x es explicado por la interacción fuerte electrón-electrón en presencia de un sistema altamente desordenado.

2.3 LOCALIZACIÓN DÉBIL E INTERACCIÓN DE ELECTRONES EN SISTEMAS DESORDENADOS

El desorden en compuestos de estado sólido existe en varios grados, desde impurezas y defectos de baja densidad (cristal ordenado) a materiales altamente desordenados (aleaciones y vidrios). El límite del desorden débil es tradicionalmente descrito por el esparcimiento de las ondas de Bloch debido a impurezas. En un metal esto conlleva a la ecuación de transporte de Boltzmann para cuasipartículas. Si el desorden es fuerte, alguna periodicidad promedio es considerada a menudo en el tratamiento teórico, que normalmente permite el uso de conceptos aplicados a sistemas ordenados. Se ha comprendido, sin embargo, que ciertas propiedades físicas no pueden ser explicadas utilizando este método, pero se puede tener un acercamiento diferente cuando el desorden es tratado explícitamente.

La teoría clásica de mecanismos transporte presenta fallas para explicar a bajas temperaturas el comportamiento de la conductividad para varios materiales que presentan un alto grado de desorden. Ejemplos bien conocidos son el Pd [5],

semimetales como el Bi [6], semiconductores fuertemente dopados con n-InSb [7] y aleaciones de metales amorfos como el Cu₅₀Ti₅₀ [8]. La inusual dependencia de la temperatura con la conductividad en los sistemas mencionados ha despertado un profundo interés. Las teorías desarrolladas por Atshuler y Aronov [9] y Fukuyama [10] predicen el comportamiento de la conductividad a bajas temperaturas, por otro lado, las predicciones de la magnetoresistencia y el efecto Hall son muy diferentes, se puede distinguir las contribuciones debido a la localización de los efectos de las interacciones de los electrones medidas en un campo externo.

2.4 EFECTOS DE LOCALIZACIÓN

A baja temperaturas la resistencia residual de un material es determinado por el esparcimiento elástico de los electrones debido a impurezas y defectos de la red. En un “buen” conductor la longitud de onda de los electrones λ es mucho mas pequeña que el camino libre medio y en este caso, entre colisiones, el electrón se mueve como una partícula libre. Clásicamente la conductividad puede ser descrita por la expresión de Drude como:

$$\sigma = \frac{e^2 \tau}{m} N = \frac{e^2 l}{m v_F} N \quad (2.6)$$

Donde N es la densidad de electrones, m es la masa del electrón, τ es el tiempo entre colisiones (tiempo libre medio), e es la carga del electrón, l es el camino libre medio ($l = v_F \tau$) y v_F es la velocidad del electrón en la superficie de Fermi.

Si la concentración de defectos en un material normal se incrementa, el camino libre medio será más grande que la longitud de onda. Los electrones se localizan y no contribuyen a la conducción. Esta transición de estados deslocalizados a estados localizados es usualmente referenciada por la transición de Anderson [11].

La teoría de localización desarrollada por Attshuler y Aronov [12] y Fukuyama [10] en el límite del desorden débil trata la perturbación de partículas no interactuantes. Esta teoría predice en el caso de dos dimensiones, para campo magnético cero y bajas temperaturas, una dependencia del logaritmo de la temperatura con la conductividad, expresada de la siguiente forma:

$$\sigma(T) = \sigma(T_0) + \frac{p}{2} \frac{e^2}{\hbar\pi^2} \text{Ln} \left[\frac{T}{T_0} \right] \quad (2.7)$$

En el caso de tres dimensiones (3D) la conductividad despliega a bajas temperaturas una dependencia con la \sqrt{T} .

Acerca de la influencia de un campo magnético externo, Attshuler [12], predice que la dependencia de la temperatura con la resistividad a bajas temperaturas se suprime aun para campos magnéticos pequeños. El campo magnético destruye la interferencia, reduciendo la probabilidad de que una partícula vuelva a un punto dado. La dependencia de la conductividad con el campo magnético esta expresado en la ref. [9] como:

Para el caso de 2D

$$\sigma(H) - \sigma(0) \approx \frac{p}{\hbar} L n \frac{eHD\tau_{in}}{\hbar c} \quad (2.8)$$

Donde τ_{in} es el tiempo de esparcimiento elástico y D es la constante de difusión.

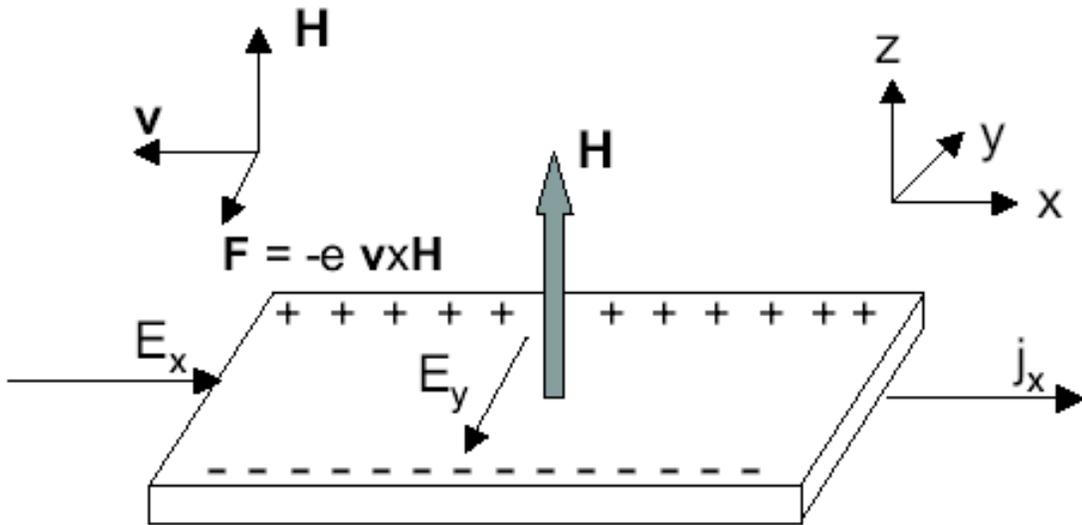
Para el caso 3D

$$\sigma(H) - \sigma(0) \approx \frac{e^2}{\hbar} \sqrt{\frac{eH}{\hbar c}} \quad (2.9)$$

2.5 EFECTO HALL

El efecto Hall es el más importante de los efectos galvanomagnéticos, y consiste en lo siguiente: al circular una corriente I en una lamina metálica o semiconductor de espesor d , a la que se le aplica un campo magnético B perpendicular al plano, aparece una diferencia de potencial U_H entre los extremos de la lamina, como se indica en la figura 28 [13]. Este fenómeno se debe al efecto que produce el campo magnético sobre las trayectorias de los electrones en movimiento en el interior de la lámina.

Figura 1. Esquema del efecto Hall.



La fuerza de Lorentz que actúa sobre un portador de carga es:

$$F = q (v \times B) \quad (2.10)$$

Esta fuerza produce una acumulación de carga en los laterales de la lámina, dando lugar a un campo eléctrico E_y , y queda compensada cuando se cumple que $F = q \cdot E_y$.

Este campo eléctrico da lugar a una diferencia de potencial, U_H , entre los laterales de la lámina que depende, de manera proporcional, del campo aplicado y de la corriente:

$$U_H = \frac{R_H \cdot B \cdot I}{d} \quad (2.11)$$

d es el espesor de la lamina.

R_H se denomina coeficiente Hall y guarda relación con la densidad, n , de portadores de carga eléctrica que hay presentes en el material. Esta relación se expresa en la fórmula siguiente:

$$R_H = -\frac{1}{ne} \quad (2.12)$$

Siendo e el valor absoluto de la carga del electrón. Combinando las relaciones [2] y [3] se puede obtener n a partir de medidas $U_H - B$ ó $U_H - I$.

$$n = \frac{B \cdot I}{U_H \cdot d \cdot e} \quad (2.13)$$

Por otro lado, a partir del signo del voltaje Hall y de la dirección de la corriente y del campo magnético, se puede determinar el signo de los portadores de carga.

Referencias

- [1] M.N.Baibich, J.M.Broto, A.Fert, F.Nguyen Van Dau, F.Petroff, P.Eitenne, G.Greuzet, A.Friederich, and J.Chazelas, Phys.Rev.Lett. **61**, 2472 (1988).
- [2] G.Binash, P.Grünberg, F.Saurenbach, and W.Zinn, Phys.Rev.B **39**, 4828 (1989).
- [3] A. V. Samoilov, G. Beach, C. C. Fu, N. C. Yeh, "Giant spontaneous Hall effect and magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$)", California Institute of Technology, 1998.
- [4] A. D. Rata, "Strain-Induced Properties of Epitaxial VO_x Thin Films" Thesis doctoral, Inorganic Thin Films Group of the Materials Science Centre (MSC), Netherlands, 2004.
- [5] G. Bergmann, Phys. Rev. Lett. **43**, 1357 (1979).
- [6] Yu. F. Komnik, E. I. Bukhshtab, A. V. Butenko, and V. V. Andrievsky, Solid State Commun. **44**, 865 (1982).
- [7] S. Morita, Y. Isawa, T. Fukase, S. Ishida, Y. Koike, Y. Takeuti and N. Mikoshiba, Phys. Rev. B **25**, 5570 (1982).
- [8] M. A. Howson and D. Greig, J. Phys. F **13**, L155 (1983).
- [9] B. L. Altshuler and A. G. Aronov, in *Modern Problems in Condensed Matter Sciences*, edited by M. Pollak and A. L. Efros, North-Holland, Amsterdam, 1985, p. 1–153.

[10] H. Fukuyama, in *Modern Problems in Condensed Matter Sciences*, edited by

[11] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* 109, 1492 (1958).

[12] B. L. Altshuler, D. Khmel'nitzkii, A. I. Larkin, and P. A. Lee, *Phys. Rev. B* 22, 5142 (1980).

[13] J. P. Mckelvey, "Física del estado sólido y de semiconductores" Limusa, México, 1966.

3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este capítulo se presenta el crecimiento epitaxial de películas delgadas de VO₂ sobre sustratos de vidrio y sustratos monocristalinos de Titanato de Estroncio utilizando la técnica de pulverización catódica. La caracterización morfológica de las superficies de las películas delgadas de VO₂ fue analizada con Microscopia de Fuerza Atómica (AFM). Para el estudio de las propiedades eléctricas y magnéticas se implementó sistemas de adquisición automática de datos.

3.1 FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE VO₂ USANDO UN SISTEMA DE MAGNETRÓN SPUTTERING RF

El crecimiento de películas delgadas de VO₂ requiere de una atmósfera reductora y altas temperaturas, lo que obliga a utilizar un horno en una atmósfera controlada. La alta sensibilidad de sus propiedades a la presencia de oxígeno obliga a tener un control de la temperatura y de las presiones parciales de los gases.

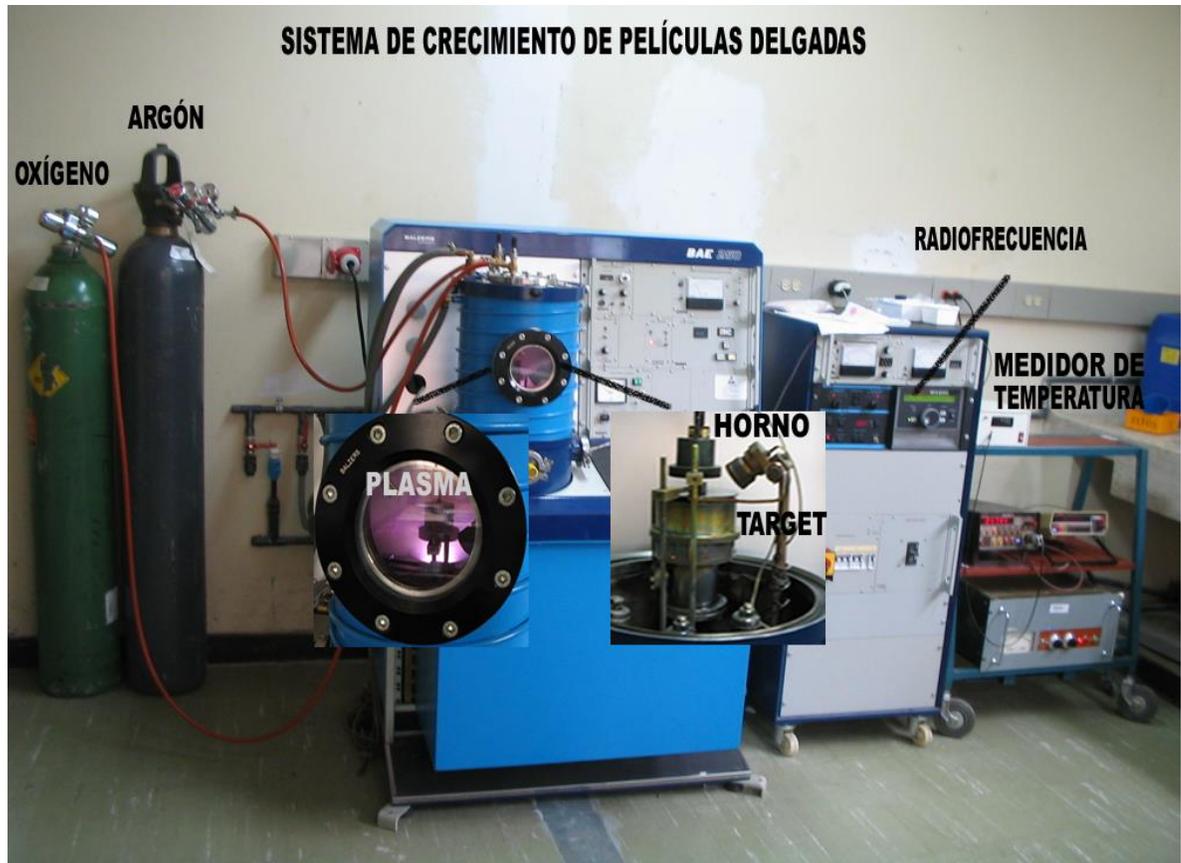
En la actualidad presenta gran interés el estudio de diferentes materiales en película delgada por su gran aplicación en recubrimientos duros, microelectrónica, optoelectrónica, biotecnología entre otras.

Nuestro interés es el estudio de películas delgadas de dióxido de vanadio debido a que presenta una transición de fase semiconductor-metal, acompañada de cambios abruptos en la resistividad y transmitancia a una temperatura de 67 ° C,

sin embargo crecer películas delgadas de dióxido de vanadio en un sistema de magnetron sputtering RF es complicado por que su estequiometría es muy sensible a parámetros como: la temperatura de deposición, las presiones parciales de oxígeno y argón, tiempo de crecimiento y potencia de la radiofrecuencia.

Para poder fabricar las películas de VO₂ se comenzó con el adecuamiento e instalación del sistema BALZER, al cual fue necesario adicionarle una válvula micrométrica para introducir oxígeno a la cámara de vacío, un horno que permita calentar el sustrato y un medidor de temperatura. El sistema se muestra en la figura 2.

Figura 2. Sistema de crecimiento de películas delgadas.



Del sistema de crecimiento de películas delgadas se puede mencionar las siguientes partes:

- Cilindros de Oxígeno y Argón.
- Cámara de vacío.
- Bomba mecánica y bomba turbomolecular.
- Horno porta sustrato (se encuentra dentro de la cámara de vacío).
- Fuente de radiofrecuencia (13.6Mhz, 600A).
- Sintonizador del circuito LC de acople.

- Medidor de temperatura.
- Fuente de corriente.

Internamente en el sistema de sputtering lo que ocurre es un proceso de pulverización catódica en el blanco (target) a partir de los iones de un gas, en el cual se encuentran inmersos sustrato y blanco, el desprendimiento de átomos o moléculas del blanco se logra con el constante bombardeo de iones polarizados en una descarga luminosa autosostenida (plasma). El plasma se logra por la polarización de un gas inerte (Argon).

En el crecimiento de las películas es requerido que la cámara se encuentra a un gran vacío, para ello el sistema utiliza una bomba mecánica y una bomba turbomolecular trabajando en serie para obtener una presión en la cámara de 1×10^{-2} mbar.

3.1.1 Método de pulverización catódica. La pulverización catódica se basa en el bombardeo de un cátodo con iones positivos de un gas o plasma ionizado por un campo eléctrico. Los átomos del gas cargados positivamente inciden sobre el blanco, provocando que los átomos que constituyen el material sean proyectados fuera de él, moviéndose hacia el sustrato donde se depositan. El campo eléctrico generado por el magnetrón desvía los electrones, confinándolos en la proximidad de la superficie del blanco, dando lugar a dos efectos importantes: disminución del calentamiento del sustrato debido a los electrones y aumento considerable de la ionización del gas en la superficie del cátodo, con el resultado de un incremento de la velocidad de pulverización.

Cuando el proceso transcurre en presencia de un gas inerte (pulverización no reactiva), los depósitos que se obtienen son del mismo material que compone el blanco, mientras que si se trabaja con un gas reactivo -oxígeno, nitrógeno, carbono- se pueden depositar óxidos, nitruros y carburos sobre el sustrato.

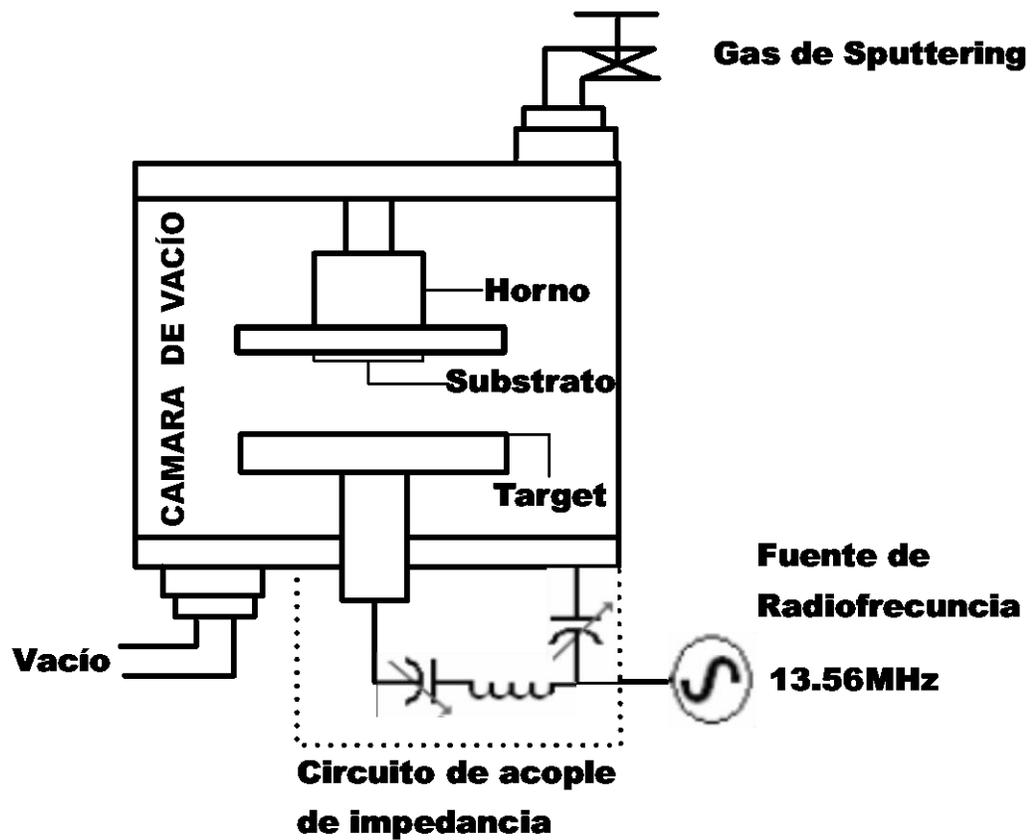
3.1.2 Sistema magnetrón Sputtering RF. La deposición mediante bombardeo catódico "Sputtering" hace parte de las técnicas de deposición física por vapor (PVD) donde se parte de un material sólido que se pretende depositar para convertirlo en vapor mediante calentamiento (evaporación) o bombardeo con iones energéticos [1].

Este sistema de magnetrón sputtering rf consta de una cámara con atmósfera controlada y de un blanco (target) del material a depositar. Se emplea una fuente de voltaje a una frecuencia de 13.56MHz la cual proporciona la potencia necesaria para dar ignición al plasma en la cámara de alto vacío. Esta potencia es transmitida al target a través de una red de acople de impedancia compuesta de inductores y capacitores variables, evitando pérdidas en la potencia y potencias reflejadas que pueden dañar la fuente de radiofrecuencia. El target es bombardeado por iones y electrones presentes en el plasma, provocando el desprendimiento de átomos, estos átomos desprendidos se adhieren al sustrato de una forma periódica y ordenada, debido a condiciones adecuadas de presión, temperatura y potencia, formando una película epitaxial.

Una característica importante en la deposición son los parámetros de presión, temperatura, tipo de gas utilizado en la atmósfera de la cámara y potencia

suministrada por la fuente de radiofrecuencia. En la figura 3 se muestra el esquema del sistema de Sputtering RF.

Figura 3. Sistema de Sputtering RF.



3.1.3 Esquema del proceso de fabricación. Una vez puesto a punto el sistema de crecimiento de películas delgadas se dio inicio al proceso de fabricación con el fin de obtener los parámetros óptimos para crecer de forma epitaxial películas delgadas de VO₂ en diferentes sustratos.

Fue necesario descontaminar la cámara de vacío antes de crecer películas, para ello se realizó una limpieza con acetona de las paredes y de todas las partes que se encuentran dentro de la cámara y después se realizó vacío en la cámara (pre-sputtering) por un periodo de 3 días.

Los substratos se mantuvieron en una solución diluida de ácido clorhídrico (HCL) y agua destilada durante 15 segundos, terminando el proceso de limpieza en una solución de acetona.

El esquema general del proceso de crecimiento de las películas delgadas de VO₂ es el siguiente:

1. Se utilizó un target de vanadio metálico de una pureza del 99.9%
2. se utilizó substratos de vidrio por su reducido coste para obtener los parámetros ideales de fabricación, una vez estandarizado el proceso se utilizaron substratos de silicio y titanato de estroncio.
3. los substratos fueron calentados durante el proceso de fabricación a temperaturas en el rango de 450 a 500°C, con el fin de que la vibración en la red cristalina sea mayor y los átomos desprendidos del target se depositen de una forma más uniforme.
4. La distancia del target al substrato fue de 2.54 cm.
5. Se conservó una atmósfera de argón de 1×10^{-2} mbar durante el proceso de fabricación.
6. La potencia de la radiofrecuencia durante el proceso de crecimiento fue de 25W.
7. El tiempo de crecimiento fue de 2 horas.

8. Una vez cumplidas las 2 horas de crecimiento se realizó un recocido *in situ* a una temperatura de 480°C, en una atmósfera de argón y oxígeno con presiones parciales de 80% y 20% respectivamente durante 2 horas.

Después de un proceso de fabricación de aproximadamente 5 horas, donde se han tenido en cuenta las anteriores consideraciones se obtienen películas delgadas de un espesor de 100nm como la que se muestra en la figura 4.

Figura 4. Película delgada de VO₂.



3.1.4 Propiedades del sustrato. En la deposición de películas delgadas, la elección del sustrato tiene en cuenta las propiedades cristalinas del material a depositar. Entre las características consideradas, están el parámetro de red y el coeficiente de dilatación térmica de la celda.

Como los procesos de deposición *in-situ* requieren generalmente de altas temperaturas, es importante que la expansión térmica de la película y el sustrato sean similares

Generalmente el tipo de sustrato se obtiene comercialmente con orientación cristalográfica $\langle 100 \rangle$. Los sustratos son preparados con una pureza de 99.99% y sus dimensiones son de 10mmX10mmX3mm. La rugosidad es inferior a 10 Ångstroms y la orientación tiene una tolerancia de 0.5°.

El sustrato juega un papel fundamental en las propiedades morfológicas de las películas depositadas. El principal efecto del sustrato sobre la película es el de determinar una orientación predefinida de crecimiento cristalino. Esta forma de crecimiento es llamada "epitaxial". El sustrato no solo juega un papel importante en el ordenamiento cristalino de la película sino que también puede ser la causa de los defectos cristalinos dentro de una descripción de posibles defectos cristalinos.

3.1.5 Presión parcial de oxígeno. Uno de los mayores inconvenientes en la transición de fase de películas delgadas de óxidos metálicos crecidos en estructuras cristalinas es la estequiometría de la proporción de oxígeno. Especialmente cuando la transición depende de varios estados de oxidación, caso que ocurre con el vanadio que puede formar óxidos con diferentes estados de oxidación y se puede formar un complejo sistema de fases. La proporción de oxígeno influye directamente en la transición de fase semiconductor-metal del sistema VO_2 .

Por lo tanto para la fabricación es indispensable tener un control de las presiones parciales de oxígeno y de argón, proceso que se ha logrado hasta el momento de forma manual con válvulas micrométricas obteniendo buenos resultados en las

películas fabricadas. El proceso se puede optimizar instalando un fluxometro en el sistema.

3.1.6 Temperatura del proceso de crecimiento. Otro parámetro importante en la fabricación de las películas es la temperatura a la cual se realiza el crecimiento. Dependiendo de la temperatura la película se torna de un color azul, marrón o café e influye en la transición de fase que presentan las películas. Es recomendable realizar un control de la temperatura del sustrato; en el momento se cuenta con una fuente de corriente que alimenta el horno dentro de la cámara de vacío y constantemente se esta monitoreando la temperatura entregada por una termocupla tipo J que se encuentra en el horno.

3.2 ANÁLISIS MORFOLÓGICO DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE VO₂

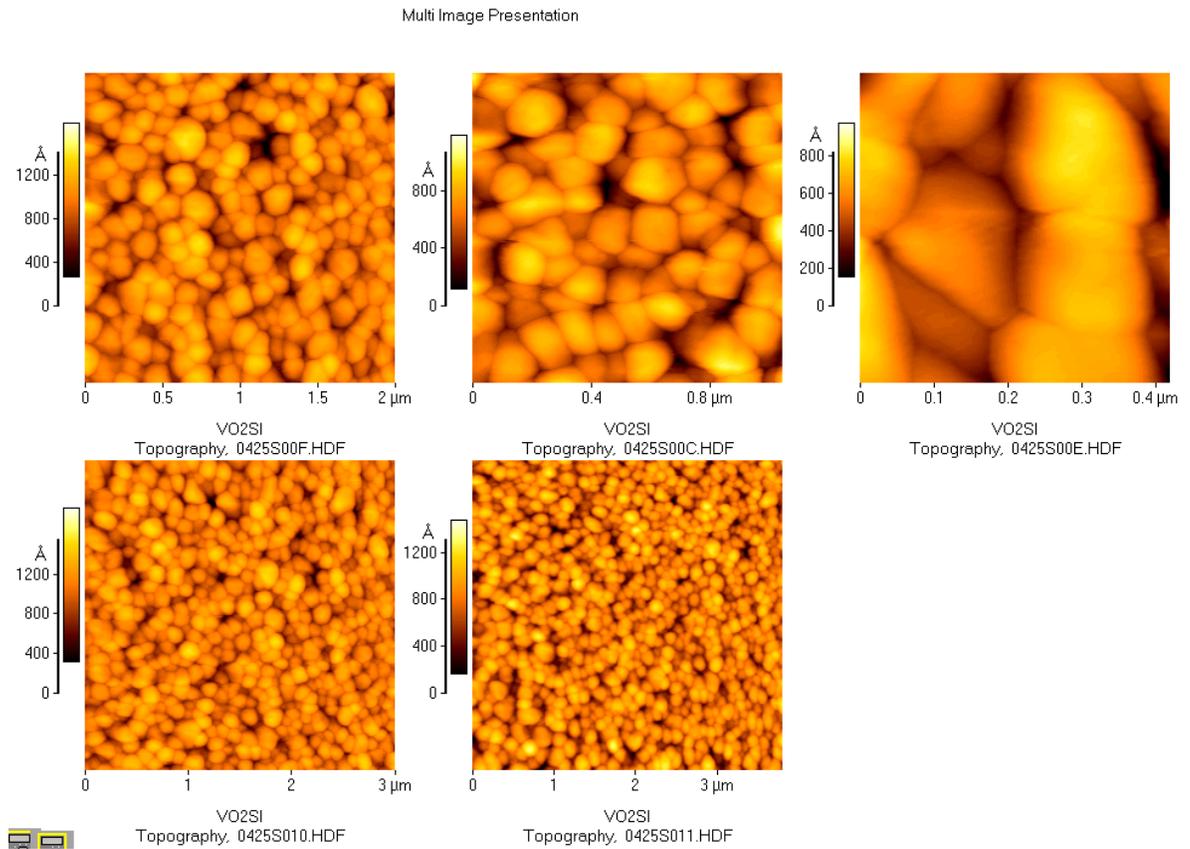
La morfología de la superficie de las películas fue medida por Microscopía de Fuerza Atómica (Atomic Force Microscopy, AFM), utilizando un sistema de la firma Park Scientific Instruments. Las imágenes AFM se obtuvieron en el modo contacto seleccionando fuerzas de punta entre 1 y 10nN, y no fue necesario realizar ninguna preparación especial de la superficie de las muestras.

La Microscopia de Fuerzas Atómicas (AFM) permite visualizar los materiales y muchas de sus propiedades con una extraordinaria resolución espacial. Su funcionamiento se basa en la detección de las minúsculas fuerzas atómicas o moleculares de interacción entre una punta y la superficie del material a estudiar. Explicado de forma sencilla, se trata de una aguja minúscula (apenas 5

nanómetros) soportada en el extremo de un cantilever que va recorriendo a cierta distancia la superficie de un material y midiendo las fuerzas de atracción o repulsión de las interacciones moleculares y atómicas normales a la superficie del material. La técnica es muy versátil y permite medir fuerzas de diverso origen que informan sobre propiedades funcionales tales como la conductividad eléctrica, el magnetismo o la respuesta de un material a un campo eléctrico.

En la figura 5 se presentan las imágenes de la superficie en 2D de una película delgada de VO₂ depositada sobre un substrato de Silicio tomadas en superficies de 0.4μm x 0.4μm, 0.8μm x 0.8μm, 2μm x 2μm y 3μm x 3μm de la película. Se observa una estructura de granos de formas alargadas o circulares distribuida en toda la superficie indicando un crecimiento ordenado de la película.

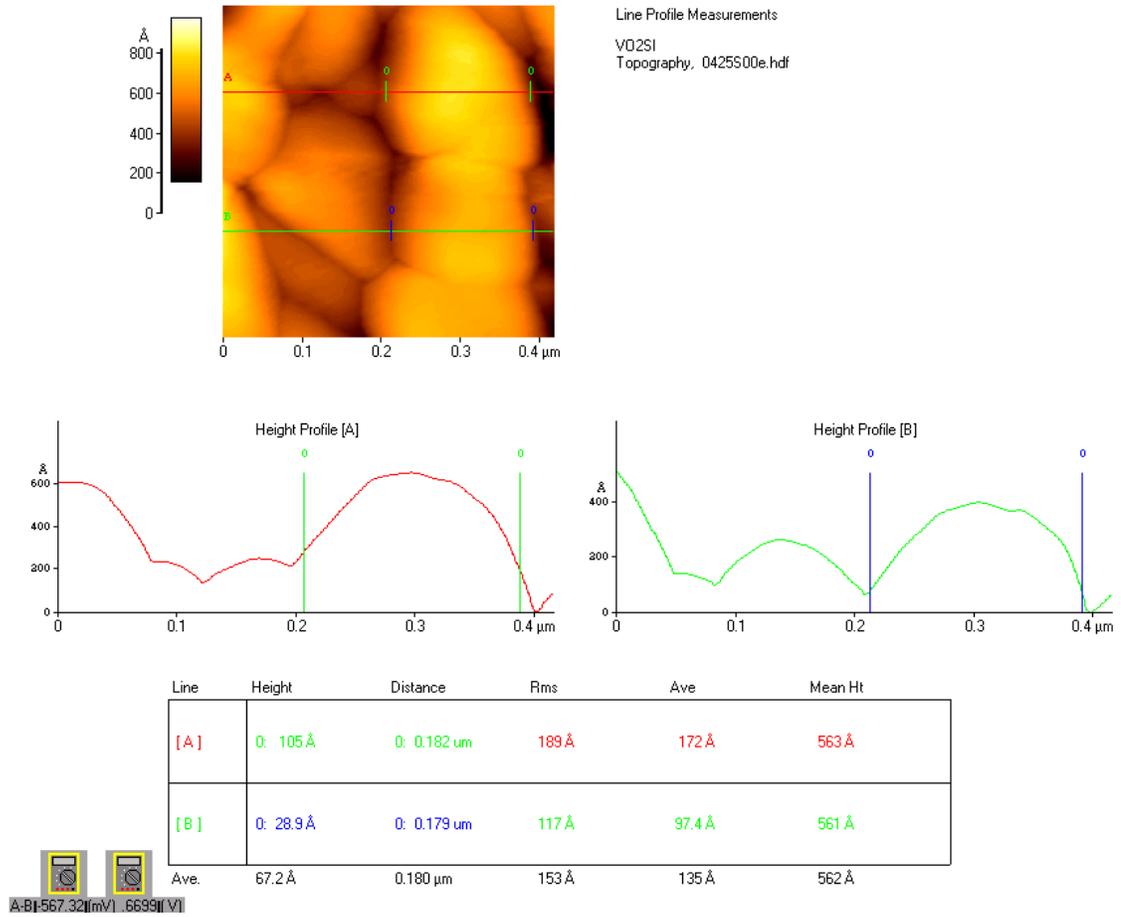
Figura 5. Imágenes de Microscopia de fuerza atómica de las superficies de una película delgada de VO₂ crecida sobre un sustrato de Silicio



El tamaño del grano promedio medido para dos tamaños diferentes presentes en la película es de aproximadamente 180nm, este calculo se obtiene realizando dos perfiles de línea en la imagen que se muestran en la figura 6.

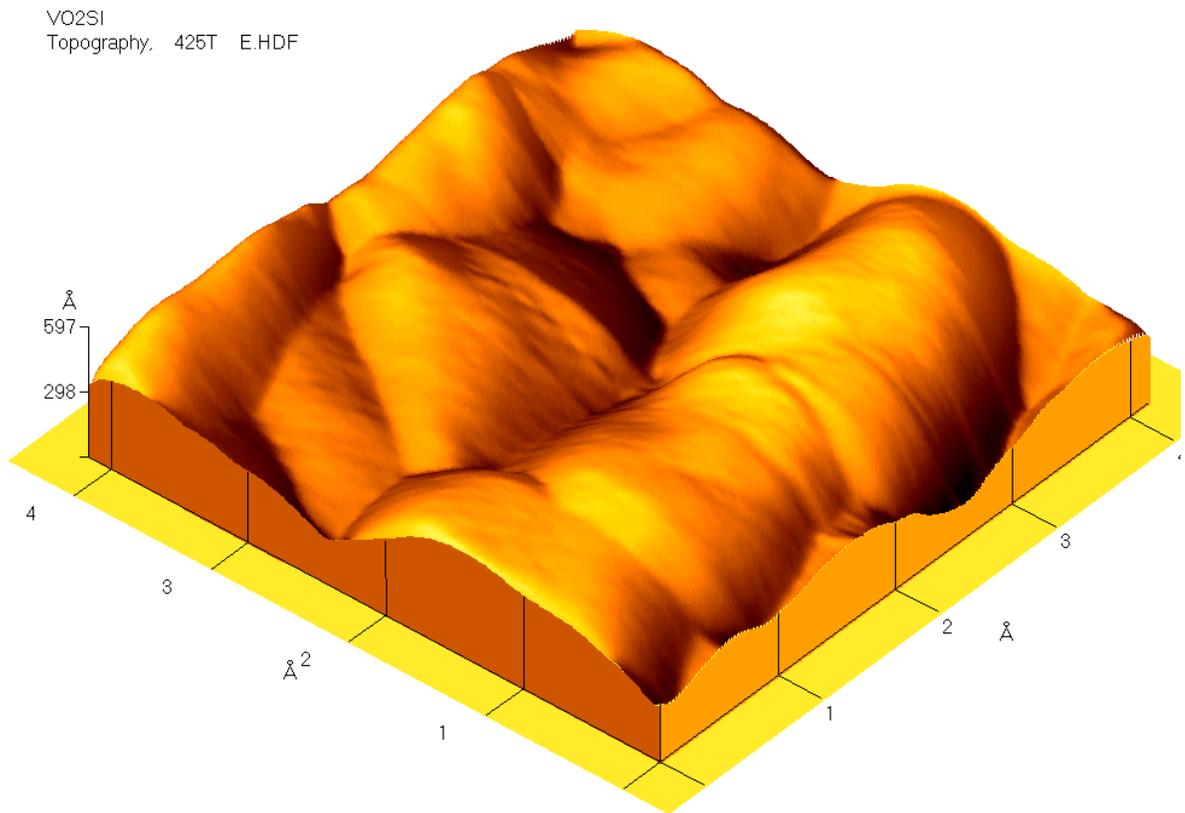
La rugosidad rms promedio en una superficie de 0.4μm x 0.4μm en la película es de 15.3 Å.

Figura 6. Tamaño de grano.



La imagen en tres 3D de la superficie de la película delgada de VO₂ se muestra en figura 7.

Figura 7. Superficie en 3D de la película delgada de VO₂.



3.3 SISTEMA DE CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

Para poder medir el cambio de la resistencia de las películas delgadas de VO₂ al incrementar la temperatura y observar la transición de fase de estado semiconductor a estado metálico a una temperatura crítica cerca de los 68°C fue necesario implementar un sistema de caracterización eléctrica donde se pueda incrementar la temperatura y medir el cambio en la resistencia. El sistema esta conformado de las siguientes partes:

3.3.1 Sistemas experimentales. Equipos de laboratorio necesarios para poder bajar la temperatura y permitir un calentamiento gradual.

Sonda: en su parte superior cuenta con una caja de conexiones, las cuales se adaptaron para poder suministrar la corriente a la película delgada, medir el voltaje y realizar las conexiones para alimentar un sensor de temperatura (DT470). En la parte inferior de la sonda se encuentra un horno calefactor y una pequeña cámara de acero extraíble. La cámara nos permite realizar vacío por medio de una bomba mecánica para luego ser llenada con un gas de acople (He gaseoso).

Figura 8. Sonda y cámara de vacío.



Dewar: recipiente con paredes adiabáticas que permite mantener el calor dentro del recipiente e impide la transferencia de calor con el medio que lo rodea. En el dewar se introduce la sonda para ser enfriada con nitrógeno líquido o hielo.

Figura 9. (A) Sonda inmersa en el dewar. (B) Dewar con nitrógeno líquido.



(A)



(B)

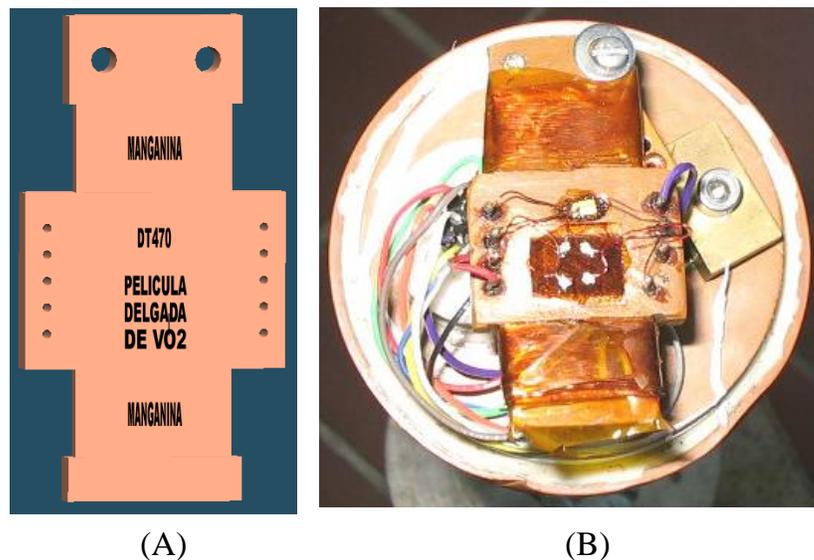
Horno de cobre: núcleo de cobre donde se encuentran ubicados la película delgada de VO_2 para ser calentada y un sensor de temperatura (diodo de silicio DT470) para sensar la temperatura.

Como material refractario en el diseño del horno se utilizó un núcleo de cobre por que presenta una alta conductividad térmica; la resistencia calefactora se implemento con 14Ω de cable aislado de manganina (aleación de magnesio,

cromo y níquel), el cual al aplicarle una corriente de 1 Amperio se logra calentar el núcleo de cobre hasta 150°C por transferencia de calor disipada por el cable de manganina (14W). La película delgada de VO₂ adherida a la superficie del cobre se calienta por conducción.

En el horno se ubicó un diodo de silicio de referencia DT470 que permite sensar temperaturas en el rango de 4K a 500K, este sensor se encuentra muy cerca de la película delgada de VO₂ con el propósito de que no se presente variación de la temperatura sensada por el diodo con la temperatura que experimenta la película y la lectura sea más confiable. En la Figura 10(A) se muestra el diseño del horno realizado en Solid Edge y en la Figura 10(B) se presenta el horno instalado en la sonda con las respectivas conexiones, el diodo sensor y la película delgada.

Figura 10. (A) Diseño del horno. (B) Horno instalado en la sonda.



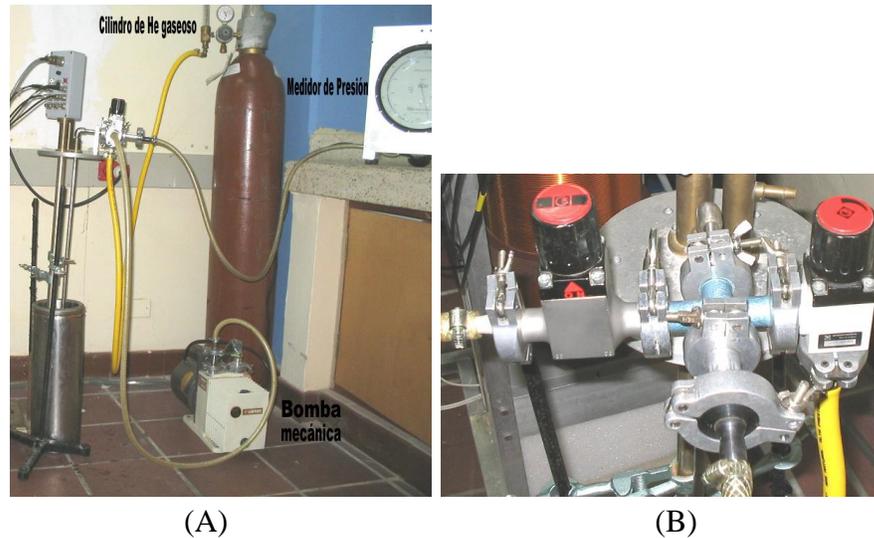
El cable de manganina se enrolló en los extremos del núcleo de cobre con el fin de formar dos focos térmicos para que se presente una mayor transferencia de calor en el centro del núcleo de la pieza donde está ubicada la película y el sensor de temperatura.

La película delgada de VO₂ se unió al horno con el epoxico GID31 el cual se adhiere muy bien a bajas temperaturas y soporta altas temperaturas de hasta 400°C.

Sistema de válvulas, vacío y gas de acople: para enfriar la película delgada de VO₂ fue necesario hacer vacío en la cámara (Figura 8) e introducir un gas de acople (helio gaseoso) para permitir la transferencia de calor desde el dewar, lleno con nitrógeno líquido o hielo, hacia la película delgada de VO₂ ubicada en el horno dentro de la cámara.

Fue necesario un sistema de válvulas que permita de forma manual primero abrir una válvula para hacer vacío con una bomba mecánica, una vez se obtiene un buen vacío cerrarla y abrir otra válvula para llenar la cámara de helio gaseoso.

Figura 11. (A) Sistema de enfriamiento (cilindro de helio gaseoso, bomba mecánica de vacío, medidor de presión). (B) Sistema de válvulas.



3.3.2 Sistemas de medición. Equipos de alta precisión y sensibilidad utilizados para medir variables físicas como la temperatura y la resistencia.

Para medir la resistencia se utilizó el método estándar de las cuatro puntas, que consiste en fijar una corriente que será suministrada a la película en dos puntos y medir el voltaje en los otros dos puntos al extremo de la película. Los contactos se realizan difundiendo cuatro puntos de Indio. La geometría de las cuatro puntas se muestra en la figura 12.

Figura 12. Geometría de las cuatro puntas



La resistencia se midió con una fuente programable Keithley 2400 configurada para operar con el método de las cuatro puntas

Fuente programable de corriente Keithley 2400: equipo que puede ser operado como medidor (corriente, voltaje o resistencia) o fuente (corriente o voltaje). Presenta una interfaz GPIB y una interfaz serial para comunicación remota. Esta fuente se configuró desde un programa en Labview para realizar las siguientes operaciones:

- Fijar la corriente suministrada a la película delgada de VO_2 .
- Sensor voltaje.
- Con los valores de corriente y voltaje calcular el valor de la resistencia.
- Enviar el dato de resistencia por medio del bus GPIB.

El cambio de la temperatura fue sensada con el controlador de temperatura Lakeshore 330.

Controlador de temperatura Lakeshore: control PID auto Tuning de temperatura con rampa de calentamiento. Tiene entrada para sensores de silicio, PT100 y termocuplas.

Se configuró desde un programa en Labview lo siguiente:

- El setpoint.
- La rata de calentamiento.
- El rango de calentamiento (alto, medio o bajo).

Este equipo se utilizó para realizar un calentamiento controlado y para medir la temperatura sensada por el diodo de silicio DT470. Los equipos de medición se muestran en la Figura 13.

Figura 13. Equipos de medición (controlador de temperatura y fuente programable de corriente).



3.3.3 Sistema de adquisición de datos. Para la adquisición automática de datos se utilizó una tarjeta PCI-GPIB de la National Instrument, que permite comunicarse hasta con 15 equipos incluyendo el computador que porta la tarjeta, y utiliza como protocolo de comunicación la norma ANSI/IEEE 488.2-1987.

A la tarjeta GPIB se conectó la fuente programable de corriente Keithley 2400, el controlador de temperatura Lakeshore y el nanovoltmetro Keithley 182.

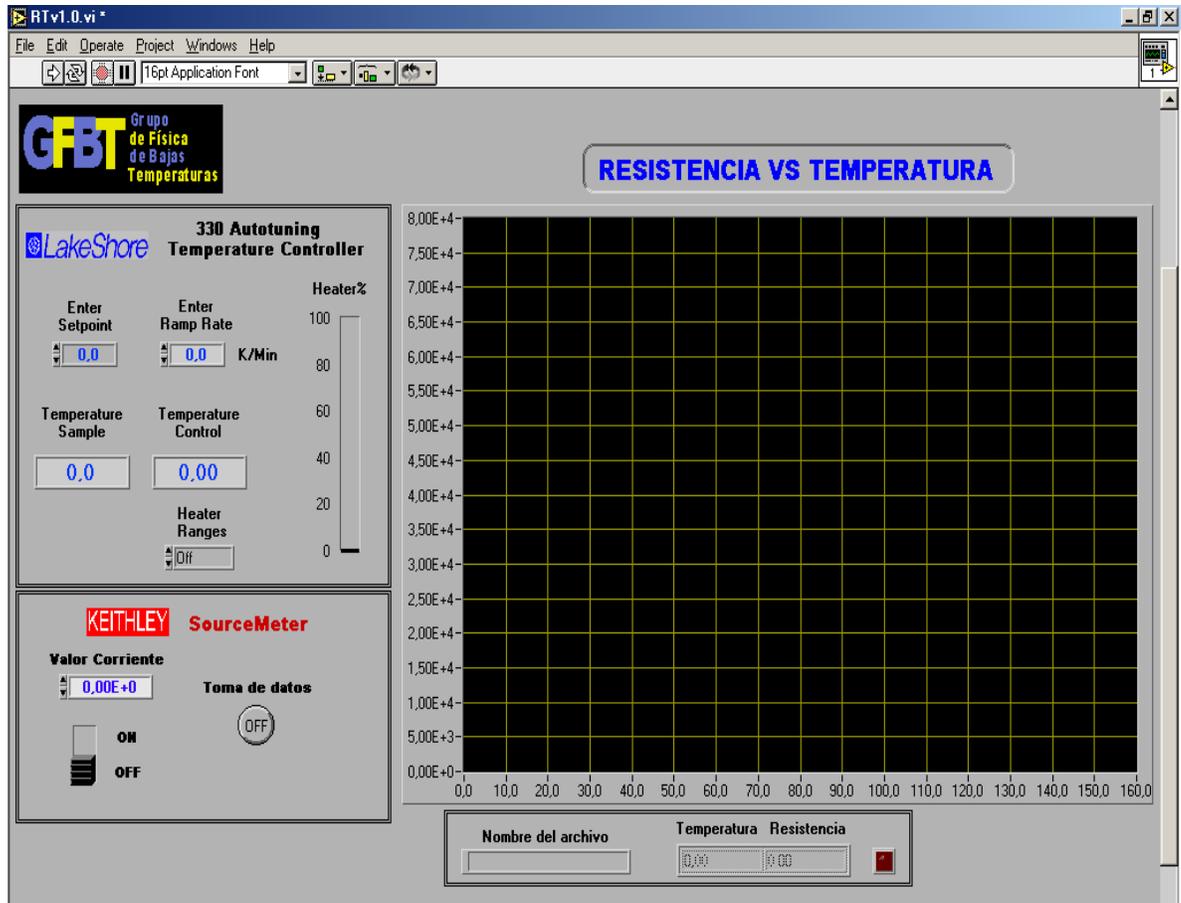
Estos equipos están operando tanto de modo Talkers como Listeners, “hablando” o “escuchan”, y son controlados por el computador desde diferentes programas realizados en Labview.

Para la toma automática de los datos se realizó un programa en Labview con las siguientes capacidades:

- Configuración de la fuente programable de corriente Keithley 2400 y el controlador de temperatura Lakeshore.
- Adquisición de los datos de resistencia y temperatura por medio de una interfaz GPIB.
- Visualización en pantalla de la curva de resistencia en función de la temperatura.
- Almacenamiento de los datos de resistencia y temperatura en un archivo determinado por el usuario.

La interfaz de usuario del panel frontal del programa se muestra en la figura 14.

Figura 14. Interfaz de usuario del programa de caracterización eléctrica.



Al unir las partes anteriormente mencionadas se logró obtener un sistema de caracterización eléctrica de cualquier tipo de material fabricado en película delgada, con la capacidad de bajar la temperatura a -196°C y realizar un calentamiento controlado hasta 200°C . El sistema de caracterización eléctrica en conjunto se muestra en la figura 15.

Figura 15. Sistema de caracterización eléctrica.



3.4 SISTEMA DE CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA (HASTA 400 GAUSS)

Para poder experimentar la magnetoresistencia de las películas delgadas de dióxido de vanadio fue necesario hacer uso del sistema de caracterización eléctrica con los siguientes equipos adicionales:

Bobina: bobina de núcleo de aire que puede generar un campo magnético de 400Gauss, en su interior tiene dos dewars de vidrio recubiertos con plata que permiten bajar la temperatura.

Fuente de voltaje variable (32V/40A): fuente alimentada por un transformador elevador trifásico de 440V. Presenta una salida de voltaje de 0 a 32V con una corriente máxima de 40A para polarizar la bobina.

Figura 16. Control PD Fuzzy y fuente de voltaje.



Para poder realizar un barrido controlado del campo magnético y observar el cambio de la resistencia que experimenta la película delgada de VO_2 fue necesario implementar un controlador para la fuente de voltaje (equipo que se muestra en la parte izquierda de la figura 16).

En la siguiente parte se brinda una pequeña descripción del control difuso y la implementación del controlador.

4.1.1 Control PD FUZZY de una fuente de voltaje variable. La planta del proceso a controlar es una bobina, que esta alimentada por una fuente de voltaje (actuador). Los incrementos de voltajes suministrados a la bobina se realizaban mediante la variación de la resistencia de un potenciómetro de forma manual, para realizar incrementos de voltaje de forma automática fue necesario acoplar al dial del potenciómetro un sistema mecánico (motor bipolar), e implementar un sistema de control que permita mantener un voltaje fijo en la bobina. La técnica de control utilizada fue Lógica Difusa, que hace parte de las técnicas de control inteligentes.

El control difuso es una técnica que permite controlar sistemas utilizando variables lingüísticas, esto disminuye la complejidad del desarrollo de un controlador haciéndolo especialmente útil para sistemas no lineales, para los cuales el desarrollo matemático es demasiado complejo.

Recientemente se han implementado algoritmos de control inteligente (fuzzy, neurofuzzy, redes neuronales, etc.) con muy buenos resultados en diferentes campos, lo cual ha desviado la mirada hacia esta “nueva” alternativa de control. A diferencia de los PID, los controladores inteligentes no necesitan de sintonización y obtienen resultados similares o tal vez mejores que los PID.

Con este trabajo se implementó un algoritmo fuzzy tipo PD (Proporcional-Derivativo) que pueda ser embebido en un microcontrolador PIC18f452, que sea

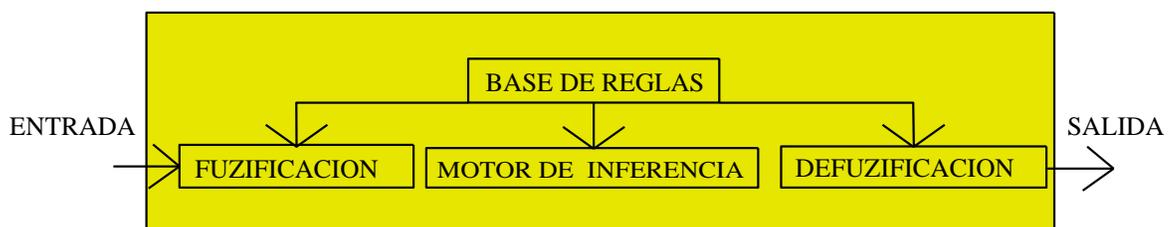
reutilizable en diversos problemas y que permita además integrar la medición de las variables físicas de entrada, la máquina de inferencia difusa y la conversión a una magnitud física para la salida.

La lógica difusa (Fuzzy Logic) surgió con Lotfi Zadeh en los 60 como un recurso para modelar la incertidumbre del lenguaje natural. La lógica difusa es entonces definida como un sistema matemático que modela funciones no lineales, que convierte unas entradas en salidas acordes con los planteamientos lógicos que usan el razonamiento aproximado [2].

DESCRIPCION DE UN SISTEMA DIFUSO

En la figura 17 se presenta el diagrama general de un sistema difuso. Básicamente esta formado por las entradas y salidas del sistema, la etapa de fuzificación, la base de reglas, el motor de inferencia y la defuzificación

Figura 17. Sistema Difuso.



a. Etapa de Fuzificación. Es la etapa inicial del controlador difuso. Se encarga de transformar las variables controladas entregadas por el proceso (entradas tipo crisp), en variables de tipo lingüísticas.

Como resultado de la fuzificación se obtienen valores de pertenencia (grado de membresía) de los conjuntos difusos para los valores medidos.

b. Base de conocimiento (Reglas). Está formada por la base de datos y base de reglas del controlador difuso. Los conceptos asociados con la base de datos son usados para caracterizar las reglas del controlador difuso. Estos conceptos se definen con base a expertos en el proceso a controlar.

Las reglas de control consisten en estructuras de la forma:

Si < x es A > entonces < y es B >.

Donde A y B son valores lingüísticos definidos por los conjuntos difusos en los rangos X y Y (universos de discursos). La parte **Si** de la regla “x es B” es llamada antecedente o premisa, y la parte **entonces** de la regla “y es B” es llamada consecuente o conclusión.

c. Maquina de inferencia. Es el conjunto de procedimientos destinados a la toma de las acciones del control difuso, por medio del uso de implicación y reglas

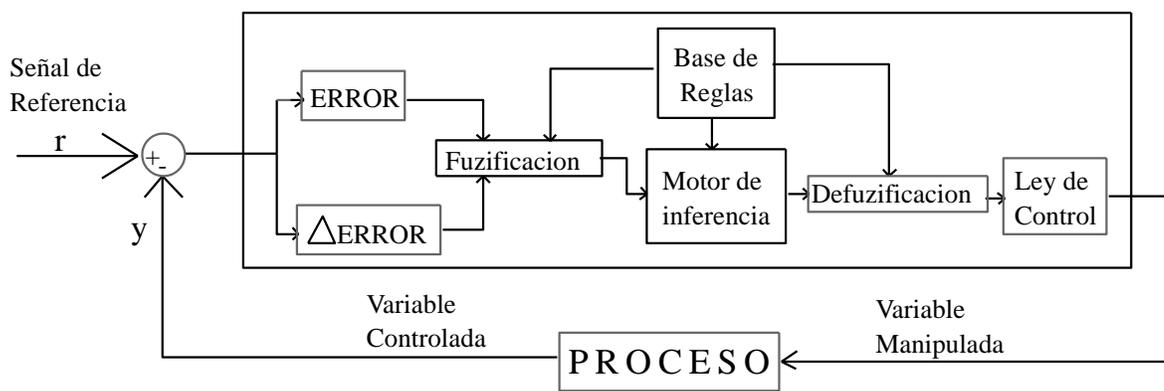
lingüísticas de control. Se toma como patrón a seguir el conjunto de reglas de la base de conocimientos.

d. Defuzificación. Como resultado de las etapas anteriores se obtienen las acciones necesarias para el control de algunas variables en particular. El objetivo de la defuzificación es la transformación de las acciones de control tipo difuso (obtenidas de la máquina de inferencia), a acciones de control tipo cuantitativo o determinístico, que permiten un adecuado funcionamiento del ó los actuadores del sistema de control, que evidentemente, forman parte del mundo real y no del universo difuso.

ESTRUCTURA DEL SISTEMA DE CONTROL FUZZY

El sistema difuso esta implementado para dos entradas y una salida y se describe en forma general en la figura 18.

Figura 18. Sistema de Control Difuso



Específicamente lo que hace el controlador es mantener un voltaje fijo suministrado a una bobina que genera un campo magnético constante entre 0 y 400 Gauss.

Las entradas al sistema son:

e: Variable correspondiente al error de la señal de voltaje realimentado.

Δe : Variable correspondiente a la diferencia del error de la señal de voltaje.

El sistema de control soporta conjuntos difusos de forma triangular y trapezoidal, cuyos parámetros son configurados por el usuario dependiendo de la experiencia adquirida del proceso o la planta a controlar.

Para el sistema se implemento siete conjuntos difusos para cada variable de entrada a controlar, los conjuntos son los siguientes:

NB: negativo_grande.

NM: negativo_medio

NS: negativo_pequeño.

Z: zero.

PS: positivo_pequeño.

PM: positivo_medio.

PB: positivo_grande.

El universo de discurso de cada variable lingüística esta dada en el rango [-1023 1023] que corresponde a la resolución del conversor de 10 bits del microcontrolador PIC18f452.

Las variables lingüísticas son: error y Δ error.

Los conjuntos difusos se escogieron con un ancho lo suficientemente grande para permitir el ruido presente en la medida y con un traslape del 50% entre los conjuntos.

En la figura 19 y 20 se esquematiza los diferentes conjuntos difusos de las variables lingüísticas de entrada al controlador difuso.

Figura 19. Error.

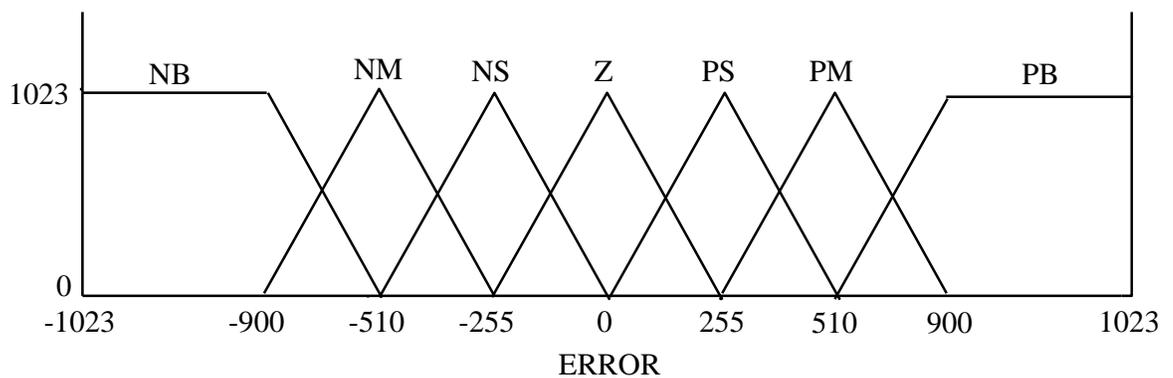
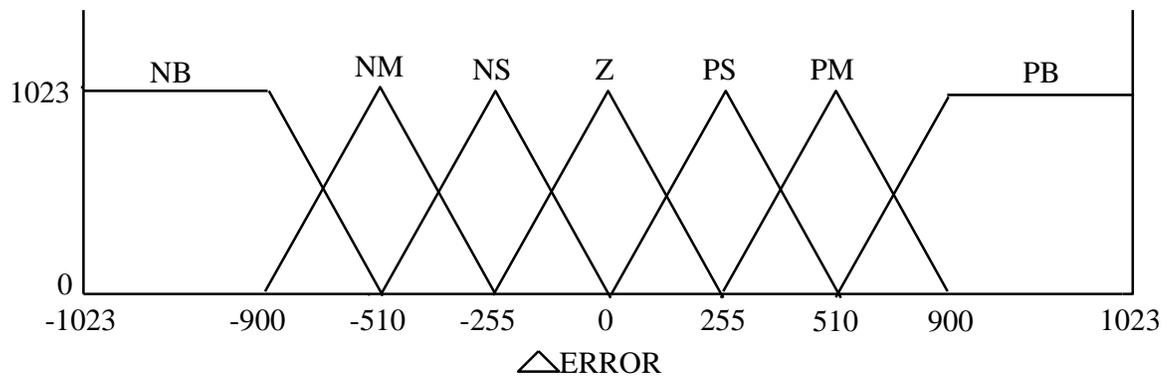


Figura 20. Δ Error.



La salida del controlador es el número de pasos que debe dar el motor paso a paso bipolar acoplado al potenciómetro electromecánico para alcanzar el valor de referencia deseado. La salida (figura 21) está definida por siete conjuntos difusos, los cuales para la aplicación serán singletons (valores constantes), los conjuntos son los siguientes:

Z: cero.

I1: incremento 1.

I2: incremento 2.

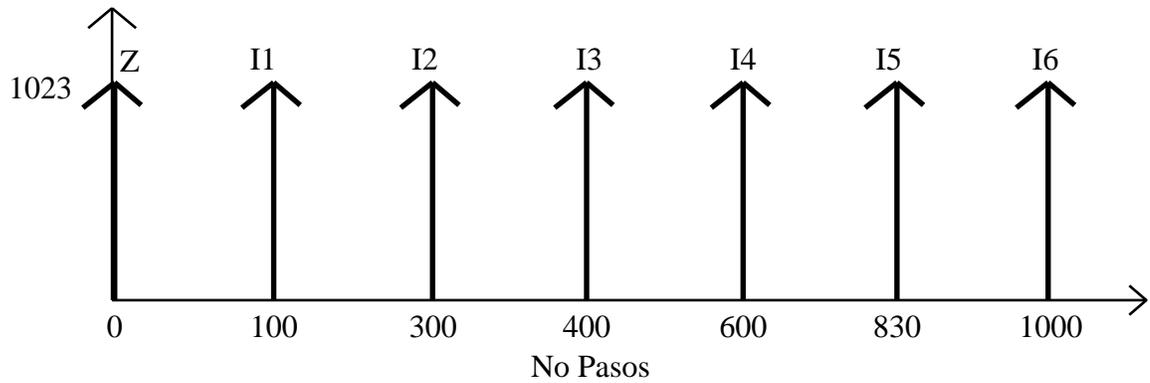
I3: incremento 3.

I4: incremento 4.

I5: incremento 5.

I6: incremento 6.

Figura 21. No pasos (salida del sistema).



El tipo de control implementado fue el de Takagi-Sugeno, en el cual los conjuntos difusos para la variable de salida generalmente son conjuntos difusos normales o de tipo singleton [2].

La base de reglas esta compuesta por 49 reglas que fueron seleccionadas a partir de la base de datos obtenida de la caracterización de la planta o proceso a controlar. La matriz de reglas (tabla 2) se presenta con un formato lingüístico tabular donde las variables de entrada se ubican a lo largo de los ejes y la salida está dentro de la matriz.

Las reglas están dadas de la forma:

Si **error** es < > y Δ **error** es < > entonces **No Pasos** es < >

Tabla 2 Matriz de Reglas.

Δ error error	NB	NM	NS	Z	PS	PM	PB
NB	I6	I6	I6	I6	I5	I5	I5
NM	I5	I4	I4	I4	I4	I3	I3
NS	I3	I3	I2	I2	I2	I2	I1
Z	I1	I1	I1	Z	I1	I1	I1
PS	I1	I2	I2	I2	I2	I3	I3
PM	I3	I3	I4	I4	I4	I4	I5
PB	I5	I5	I5	I6	I6	I6	I6

El método de defuzificación implementado fue el de centro de gravedad para singletons (COGS) y esta dado por la siguiente ecuación [3]:

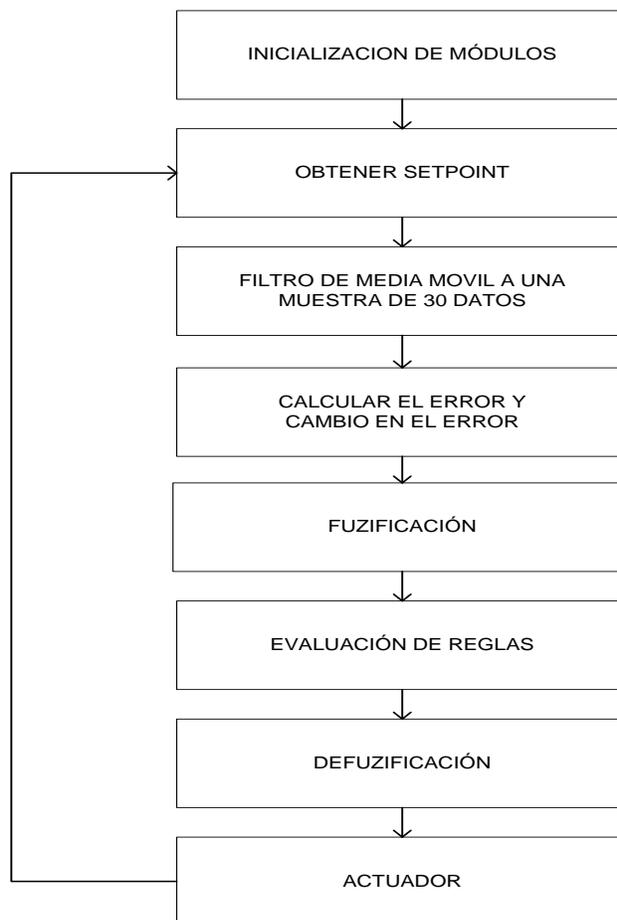
$$u = \frac{\sum_i \mu(S_i) \cdot S_i}{\sum_i \mu(S_i)} \quad [3.1]$$

Donde S_i es la posición del i-ésimo singleton en el universo y $\mu(S_i)$ es igual a la fuerza de disparo α_i de i-ésima regla.

Diagrama de flujo del programa principal

En la Figura 22 se puede observar el diagrama de flujo del programa principal. El sistema de inferencia difuso trabaja con datos de entrada de 10 bits provenientes del conversor A/D, para los procesos de fuzificación, evaluación de reglas y defuzificación utiliza variables de tipo real, y en la parte del actuador se convierte los datos de salida a tipo entero.

Figura 22. Diagrama de Flujo del programa principal.



Descripción general del Hardware

Para controlar el motor paso a paso bipolar es necesario un circuito de potencia que permita suministrarle la corriente necesaria y cambiar la dirección de giro. Esto se implemento utilizando un circuito denominado puente H de referencia LB1649.

El motor a su vez esta acoplado al potenciómetro de la fuente de voltaje. La fuente esta alimentada por tres fases de 440V que son suministradas por un Transformador elevador. La fuente proporcionando una salida de voltaje entre 6 y 32V y una salida de corriente hasta 40A.

La fuente alimenta una bobina de Helmontz que tiene una resistencia de 0.7Ω . Esta bobina esta diseñada de tal forma que la intensidad de campo magnético sea uniforme en el interior de bobina, impidiendo que las líneas de campo magnético salgan y por consiguiente el campo magnético en el exterior sea muy pequeño.

Para cerrar el lazo de control se realimenta con el voltaje suministrado por la fuente a la bobina, como el voltaje esta en el rango de 6 a 32V fue necesario adecuarlo a los voltajes de entrada del microcontrolador realizando un divisor de tensión de 0 a 5V.

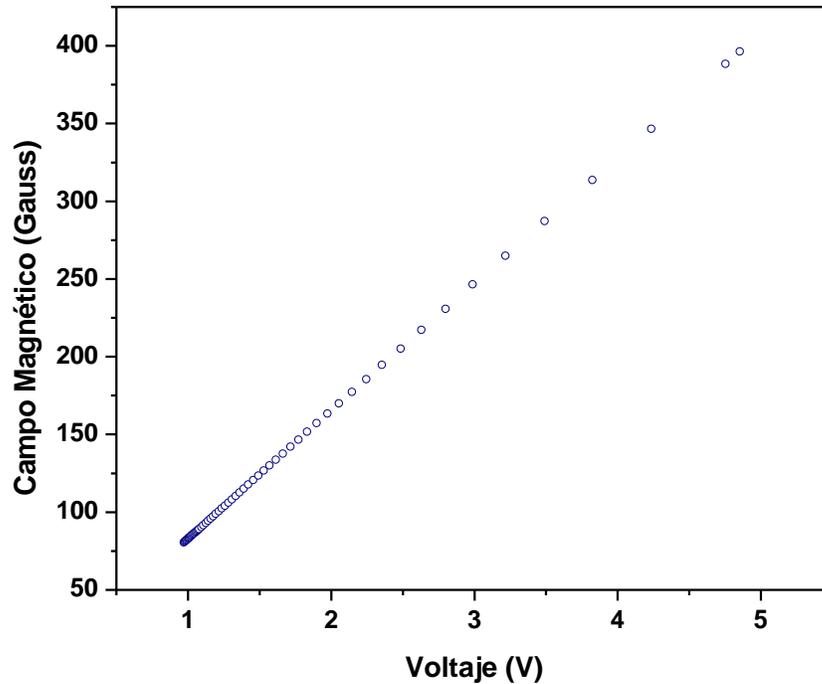
El controlador esta embebido en un microcontrolador PIC18F452 de MICROCHIP el cual esta trabajando a una frecuencia de 4MHz, y tiene un conversor de 10bits.

El setpoint (referencia) es enviado al controlador a través de una comunicación serial RS232 desde un programa en Labview.

El setpoint (valor de campo magnético deseado) y el valor de campo magnético actual son visualizados a través de una pantalla de cristal líquido (LCD) controlada por el PIC18F452.

Para definir los conjuntos difusos y la base de reglas se realizó la caracterización del campo magnético generado por la bobina en función del voltaje suministrado por la fuente y el número de pasos que tiene que rotar el motor paso a paso bipolar, obteniendo las siguientes curvas de calibración:

Figura 23. Campo magnético en función del voltaje aplicado.



En la figura 23 se observa que el campo magnético generado por la bobina es proporcional al voltaje aplicado, lo que indica que el comportamiento de la planta (bobina) es lineal.

Descripción general del Software implementado en el microcontrolador.

El algoritmo de control se implementó en MPLAB C18, y básicamente consta de las siguientes partes:

- **Inicialización de módulos:** se configuran los puertos a utilizar, el conversor A/D y el módulo USART.

- **Obtener setpoint:** se obtiene el valor de referencia enviado por el computador por medio de una interfaz RS232 desde un programa en Labview.
- **Filtro de media móvil:** se realiza un muestreo de 30 datos, los cuales son promediados, con el fin de eliminar ruido eléctrico.
- **Calculo de las variables de entrada al control fuzzy:** con el valor obtenido del filtro de media móvil y el setpoint se determina el error y con la diferencia de errores consecutivos se determina el cambio en el error.

$$\text{ERROR} = \text{SETPOINT} - \text{DATOMUESTREO.}$$

$$\Delta\text{ERROR} = \text{ERROR} - \text{ERRORANTERIOR.}$$

- **Fuzificación:** con el valor del **error** y Δerror (entradas crisp) se determina los conjuntos difusos implicados y se calcula su valor de membresía. Los conjuntos difusos pueden ser Triangulares o Trapezoidales.
- **Evaluación de Reglas:** con los valores de membresía que me entrega la fuzificación y los conjuntos difusos implicados se determina el nivel de certeza de la premisa de cada regla activa. El contenido de la regla es un índice que direcciona el grado de pertenencia de la salida, a los cuales se le aplicó como método de inferencia la composición **MAX-MIN** que esta determinado de la siguiente forma [4]:

$$\text{MAX}(\mu_{\text{out}} \text{ MIN}(\mu_{\text{antec1}}, \mu_{\text{antec2}}).$$

Donde μ significa valor de pertenencia.

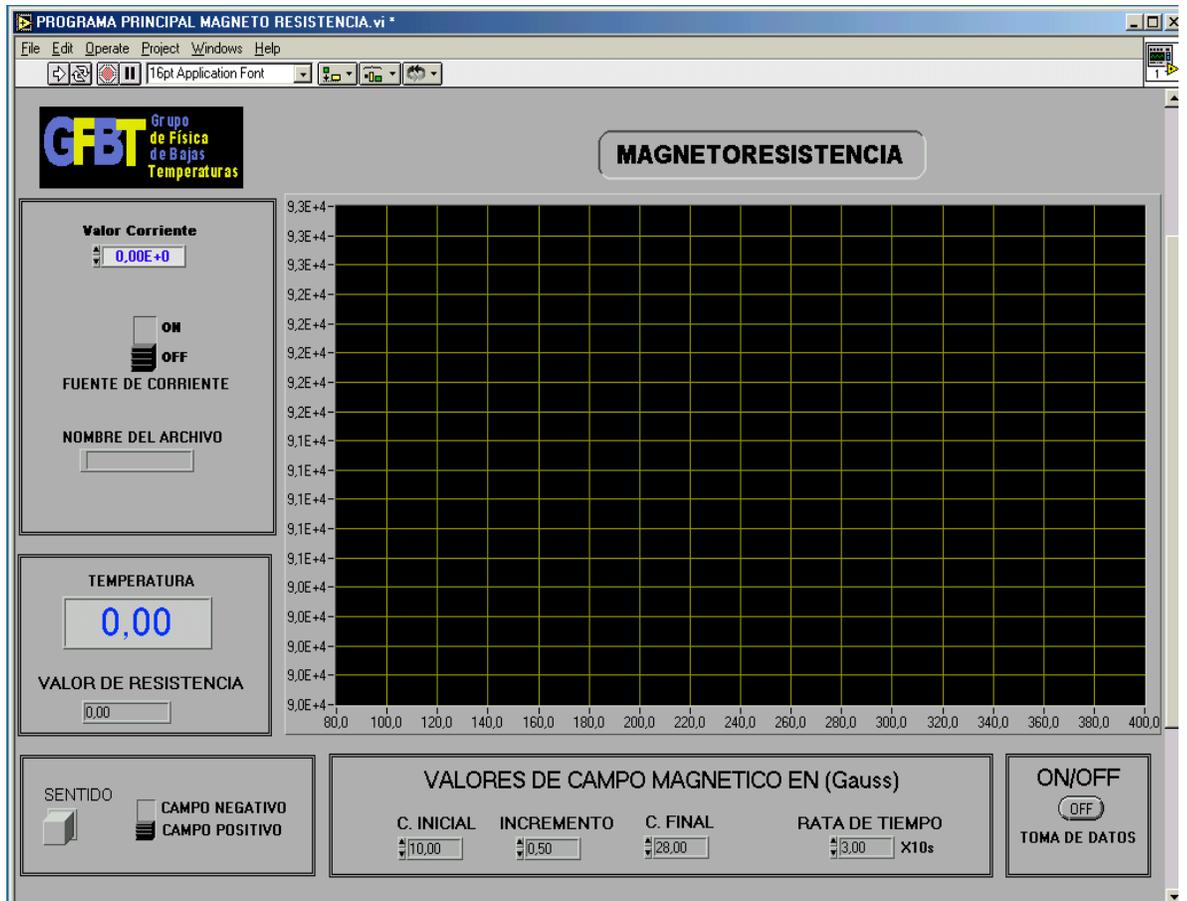
- **Defuzificación:** se implemento el centro de gravedad para singletones.
- **Actuador:** función encargada de polarizar las bobinas del motor a paso completo para moverlo a la derecha o izquierda el número de pasos entregados por la defuzificación. El sentido del motor se determina con el error; si es positivo se debe mover hacia la derecha y si es negativo hacia la izquierda.

Para la adquisición de datos se elaboró un programa en Labview que permite lo siguiente:

- Configurar la fuente programable de corriente Keithley 2400 para medir resistencia.
- Registrar la temperatura a la cual se realiza la caracterización.
- Configurar el valor de campo inicial, el incremento y valor de campo final para realizar un barrido controlado.
- Fijar la rata de tiempo para la toma de datos, siendo el valor por defecto 10 segundos que es el tiempo necesario para que la planta se estabilice.
- Visualizar la curva de resistencia en función del campo magnético y guardar los datos en un archivo determinado por el usuario.
- Permite barridos de campo magnético realizando incrementos hasta el valor final y devolverse decrementandose hasta llegar al valor inicial para obtener una curva de Histéresis.

El programa principal se muestra en la figura 25.

Figura 24. Programa de magnetoresistencia (400 Gauss)



3.5 SISTEMA DE CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA (HASTA 2 TESLAS)

En vista de que la bobina proporciona un campo magnético máximo de 400 Gauss, fue necesario un sistema que genere un campo magnético más intenso para poder observar el fenómeno de la magnetorresistencia gigante.

Con este propósito fue necesario poner a punto un electroimán que tiene un embobinado de 3Ω , una fuente de 60 Amperios y un controlador de la fuente donados por la Universidad de Lausanne.

El controlador de la fuente (Fig.26 (B)) se recibió sin las tarjetas de control y comunicación remota, presentándose un inconveniente que era realizar incrementos de campo magnético de forma manual, variando la resistencia de un sistema de 3 décadas y un potenciómetro. Como una de las mejoras en el presente trabajo es la operación automática del controlador, lo cual fue necesario diseñar una tarjeta que permita realizar una comunicación serial RS232 y variar voltaje en el rango de 0 a 1.5V, que es enviado a la fuente, a través de un conversor digital análogo de 12 bits implementado con dos conversores de 8 bits de referencia DAC0808.

El circuito de la tarjeta se realizó en Eagle y por medio de un método casero se fabricó el impreso. La tarjeta terminada se muestra en la figura 26(A).

Figura 25. (A) Tarjeta de control de la fuente del electroimán. (B) Controlador de la fuente con la operación remota.



(A)



(B)

Con la implementación de esta tarjeta se le dio una mayor funcionalidad al controlador con la opción de operar de forma manual o de forma remota solo con cambiar la posición de switch.

Para ubicar la película delgada de VO₂ en el electroimán se utilizó la sonda de enfriamiento del sistema de caracterización eléctrica figura 8, que permite fijar la muestra de forma perpendicular o tangencial al campo magnético y con la posibilidad de realizar calentamiento controlado en presencia de campo magnético y bajar la temperatura a -196°C haciendo uso del sistema de enfriamiento figura 11.

Para la lectura del campo magnético se utilizó el Gaussmeter F.W.Bell con una sonda de efecto Hall tangencial 1X que mide en el rango de 0 a 30KGauss.

La resistencia fue medida por el método de las cuatro puntas utilizando la fuente de corriente Keithley 2400.

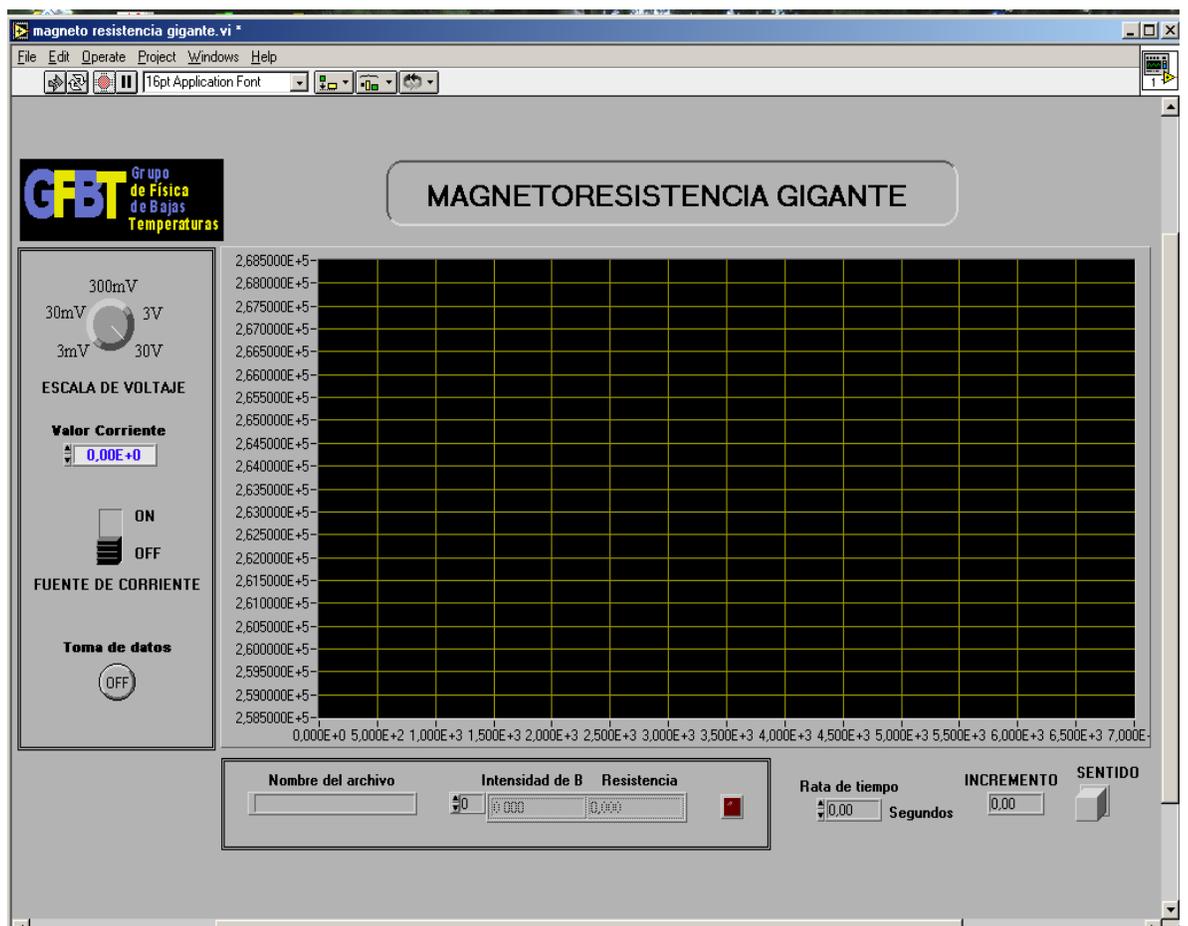
Finalmente se realizó un programa en Labview que permite lo siguiente:

- Configurar la fuente programable de corriente Keithley 2400 para medir resistencia.
- Realizar incrementos para ser enviados por medio de una comunicación serial RS232 a un microcontrolador PIC16F877 que tiene la función de sacar el dato de 12 bits de forma digital al DAC.
- Adquisición de los datos de resistencia y campo magnético por medio de una interfaz GPIB.

- Visualizar en pantalla la curva de resistencia en función del campo magnético.
- Guardar los datos de resistencia y campo magnético en un archivo determinado por el usuario.

La interfaz de usuario se muestra en la figura 27.

Figura 26. Programa principal de magnetoresistencia (hasta 2 T).



El sistema de caracterización magnética para campos medianamente intensos, hasta 2 Teslas, se muestra en la figura 28.

Figura 27. Sistema de caracterización magnética para campos medianamente intensos de hasta 2 Teslas

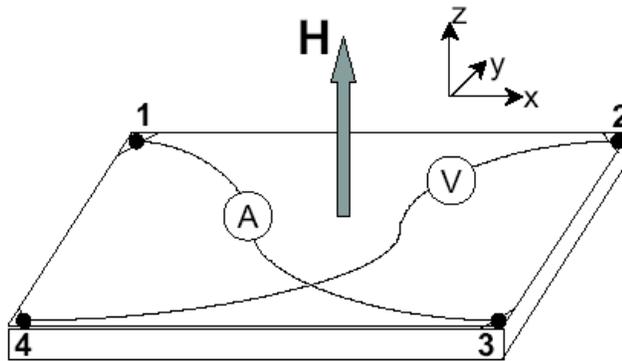


3.6 MEDIDA DEL EFECTO HALL

Utilizando el sistema de caracterización magnética fue posible medir el voltaje Hall que experimenta una película delgada al variar la temperatura, manteniendo un campo constante.

La geometría de los contactos realizados en la película delgada para medir el efecto Hall se muestra en la figura 28. En los puntos 1 y 3 se aplicó una corriente fija y en los puntos 2 y 4 se midió el voltaje Hall.

Figura 28. Geometría para medir el efecto Hall.



Referencias

[1] B. Chapman."Glow Discharge Processes", John Wiley & Sons, Inc,Canada,1980.

[2] J.-S. Roger Jang, "Fuzzy Logic Toolbox", Matlab.

[3] J. Roger Jan, C. Tsai Sun, "Neuro Fuzzy and Soft Computing", Prentice hall, The MathWorks, Natick, Massachusetts, USA.

[4] René Jager, "Fuzzy logic in control", Technische Universiteit Delft, 1995.

4. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA Y MAGNÉTICA

El objetivo de este capítulo es presentar los resultados obtenidos experimentalmente de la caracterización eléctrica y magnética del sistema VO₂.

4.1 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

La caracterización eléctrica nos suministra una importante información de la estructura electrónica de las películas delgadas de VO₂. También permite observar la transición de fase semiconductor-metal que presenta este material.

A continuación se presenta el estudio de las propiedades eléctricas de las películas delgadas de dióxido de vanadio crecidas sobre sustratos de vidrio y titanato de estroncio SrTiO₃.

4.1.1 Películas delgadas de VO₂ crecidas en sustratos de vidrio. Se comenzó creciendo películas delgadas de VO₂ sobre sustratos de vidrio los cuales no presentan una estructura cristalina definida (amorfo). La película fue crecida durante 2 horas en una atmósfera de argón a una temperatura aproximada de 480°C, terminado el tiempo de fabricación se apaga el plasma y se realiza un recocido in situ a una temperatura de 480°C, en una atmósfera de oxígeno y argón a presiones parciales de 20% y 80% respectivamente durante un periodo de 30 minutos, el recocido se realizó para que haya difusión de átomos de oxígeno en la

estructura cristalina formada de vanadio y permitir la oxidación del metal. Las condiciones de fabricación se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Condiciones de fabricación de VO₂ sobre vidrio.

Hora	Agua	Plasma	Potencia (w)	Potencia Reflejada (W)	Potencia Transmitida (W)	Presión (mbar)	Temperatura (°C)
10:12am	si	si	25	0	24	1x10 ⁻²	447
10:21am	si	si	25	0	24	1x10 ⁻²	467
10:47am	si	si	25	0	24	1x10 ⁻²	474
11:12am	si	si	25	0	24	1x10 ⁻²	480
11:30am	si	si	25	0	24	1x10 ⁻²	480
11:40am	si	si	25	0	24	1x10 ⁻²	480
11:54am	si	si	25	0	24	1x10 ⁻²	482
12:12m	si	si	25	0	24	1x10 ⁻²	480
RECOCIDO DE 30 MINUTOS							

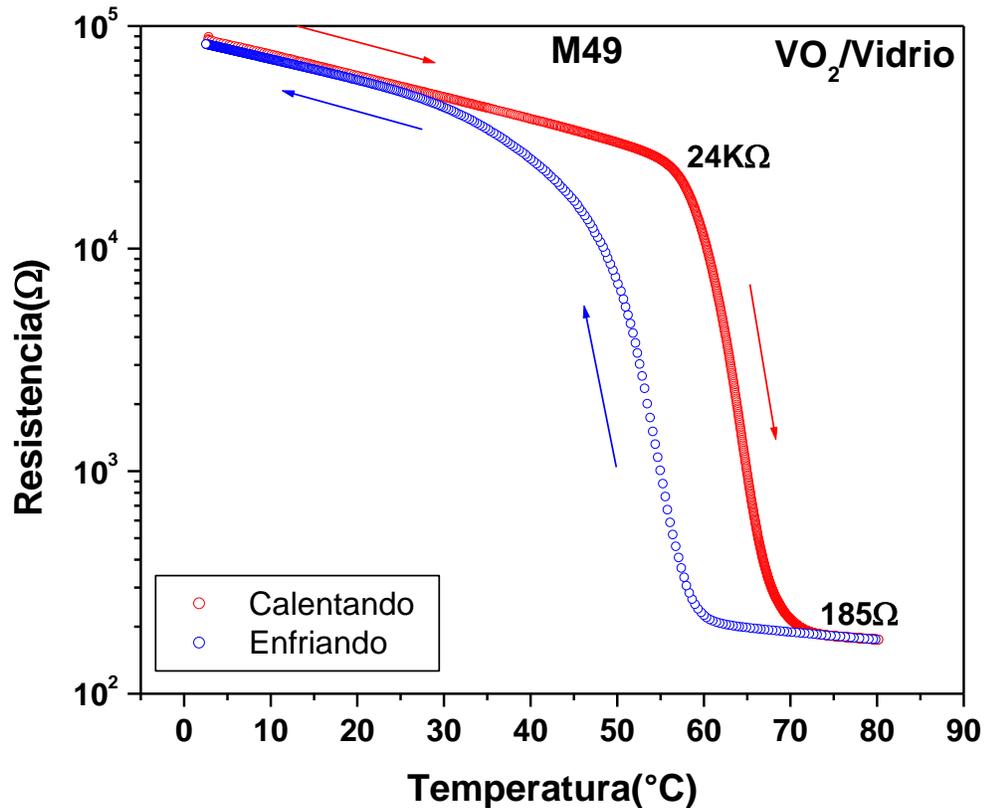
Obtenida la película delgada se realizó la caracterización eléctrica, este tipo de caracterización es muy importante por que permite observar uno de los fenómenos de la naturaleza de mucho interés y estudio, la transición de fase semiconductor-metal, que en el dióxido de vanadio se presenta cerca de los 67°C.

La dependencia de la resistencia eléctrica con la temperatura medida en la película epitaxial de VO₂ se muestra en la figura 29. Un abrupto cambio de la resistencia, de 24KΩ a 185Ω, cerca de la temperatura de transición, T_c = 67°C, es observada, lo que indica en principio la formación de la fase de VO₂.

La grafica nos sugiere en principio, intuir la existencia de dos fases en el material, una fase semiconductor con estructura cristalina monoclinica a bajas temperatura en donde la resistencia cae de forma exponencial al incrementar la temperatura, el cambio abrupto de la resistencia y finalmente una fase metálica con estructura tetragonal rutilo a altas temperaturas donde la resistencia permanece casi constante con el cambio de temperatura.

Al enfriar la muestra (puntos azules) se puede observar el mismo comportamiento solo que presenta una histéresis de aproximadamente 10°C, siendo una de las posibles causas que el substrato no presenta una orientación cristalográfica y por lo tanto el dióxido de vanadio no se ha depositado de una forma periódica.

Figura 29. Cambio en la resistencia eléctrica en función de la temperatura de una película de VO₂ crecida en un sustrato de vidrio.



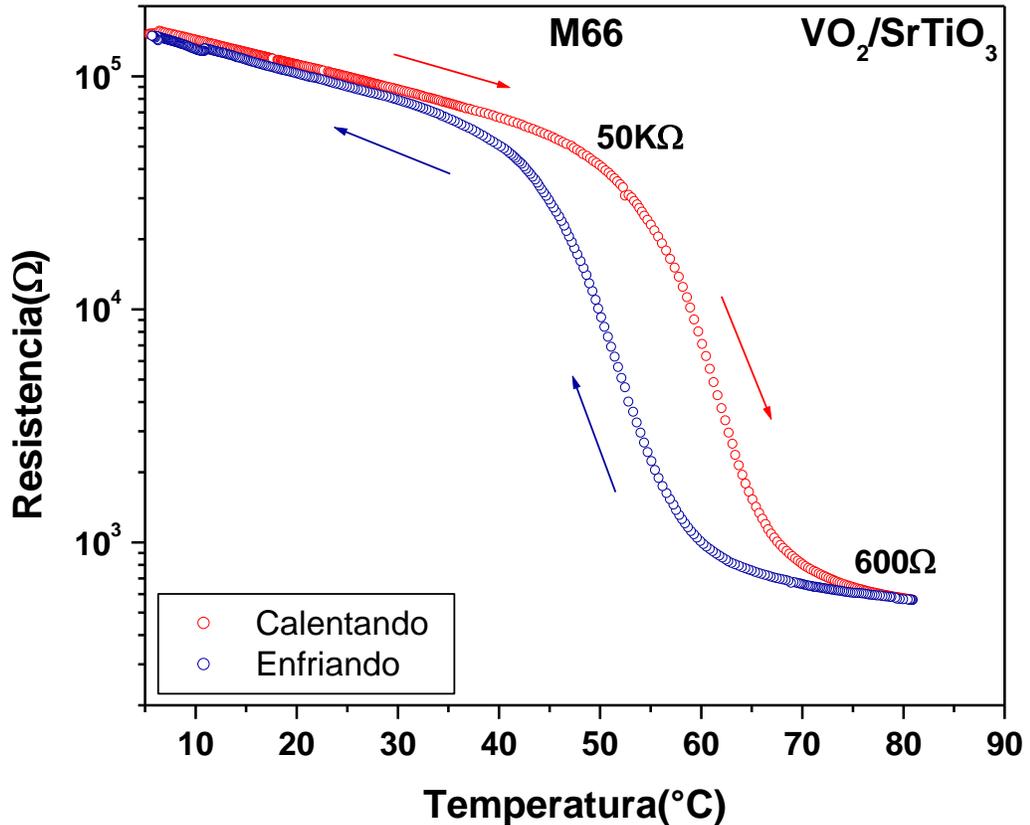
4.1.2 Películas delgadas de VO₂ crecidas en sustratos de SrTiO₃. Se crecieron películas delgadas de VO₂ sobre sustratos de SrTiO₃. La película fue crecida durante 2 horas en una atmósfera de argón a una temperatura aproximada de 480°C, terminado el tiempo de fabricación se apaga el plasma y se realiza un recocido in situ a una temperatura de 480°C, en una atmósfera de oxígeno y argón a presiones parciales de 20% y 80% respectivamente durante un periodo de 30 minutos. . Las condiciones de fabricación se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Condiciones de fabricación de VO₂ sobre SrTiO₃.

Hora	Agua	Plasma	Potencia (w)	Potencia Reflejada (W)	Potencia Transmitida (W)	Presión (mbar)	Temperatura (°C)
10:12am	si	si	25	0	24	1x10 ⁻²	447
10:21am	si	si	25	0	24	1x10 ⁻²	467
10:47am	si	si	25	0	24	1x10 ⁻²	474
11:12am	si	si	25	0	24	1x10 ⁻²	480
11:30am	si	si	25	0	24	1x10 ⁻²	480
11:40am	si	si	25	0	24	1x10 ⁻²	480
11:54am	si	si	25	0	24	1x10 ⁻²	482
12:12m	si	si	25	0	24	1x10 ⁻²	480
RECOCIDO DE 30 MINUTOS							

En la figura 30 se muestra el comportamiento de la película delgada de VO₂ crecida en un sustrato de SrTiO₃ al incrementar la temperatura, se puede observar una caída abrupta de la resistencia, de 50KΩ a 600Ω, cerca de la temperatura crítica de transición de 67°C. También se observa al enfriar la película una notoria disminución de la histéresis (6°C) que probablemente se debe a que el sustrato presenta una orientación cristalina y la película se deposita de una forma más ordenada en comparación con lo obtenido en sustratos de vidrio.

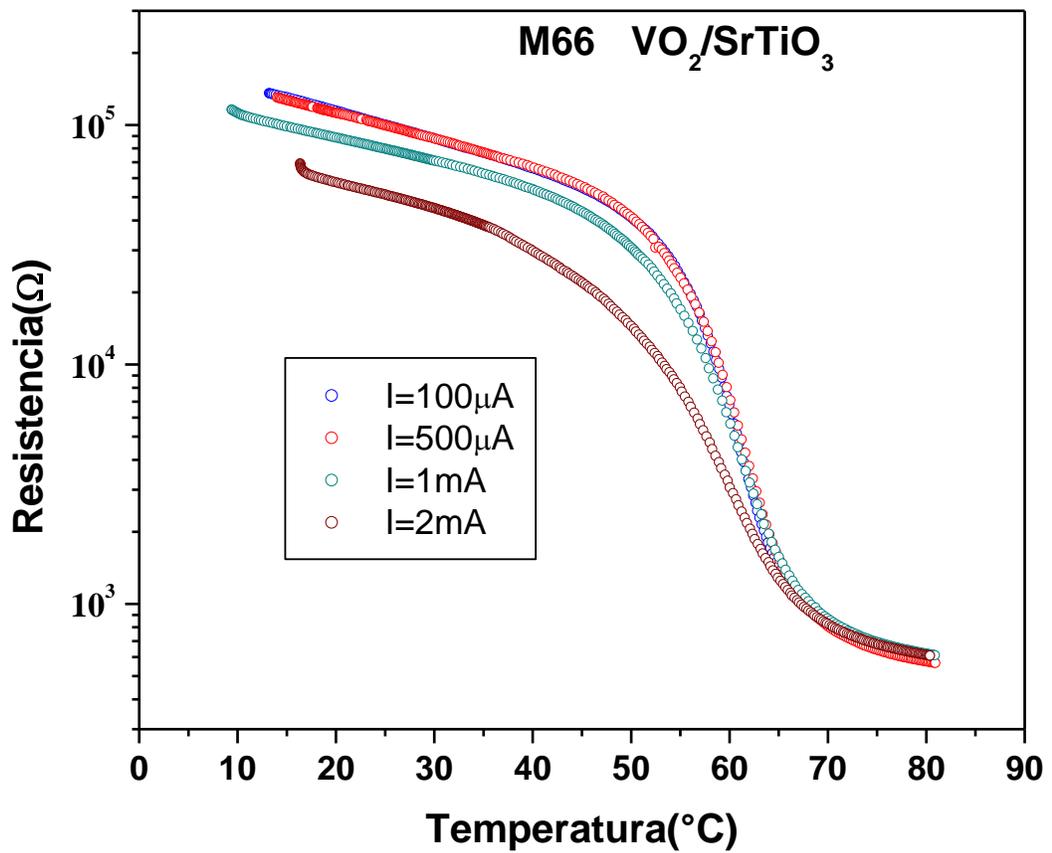
Figura 30. Dependencia de la resistencia eléctrica con la temperatura medida en una película epitaxial de VO₂ crecida en un substrato de SrTiO₃.



Otro estudio realizado en las películas delgadas de VO₂ crecidas sobre sustratos de SrTiO₃ fue la caracterización eléctrica para diferentes valores de corriente aplicada a la muestra (figura 31). Se observó una fuerte dependencia de la transición semiconductor-metal a corrientes superiores a 0.5mA, afectando en la caída abrupta de la resistencia. Este comportamiento se debe probablemente que al aplicar corrientes superiores a 0.5mA se presenta un mayor flujo de electrones que pueden interactuar con fonones presentes por la excitación en la red cristalina

al ser perturbada por cambios de temperatura. Lo que trae como consecuencia una menor conductividad.

Figura 31. Dependencia de la corriente en la transición semiconductor-metal de las películas delgadas de VO₂ crecida en substratos de SrTiO₃.



CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

En esta sección se presenta un análisis del efecto de la positiva magnetorresistencia observada en películas delgadas de VO₂ a temperatura ambiente. El signo positivo de la magnetorresistencia, i.e., incremento de la resistencia en un campo magnético externo, implica un mecanismo físico diferente comparado con la magnetorresistencia gigante de multicapas metálicas o la magnetorresistencia colosal en perovskites de manganitas, donde, como regla, la resistencia disminuye con el campo al cuadrado.

El efecto de la positiva magnetoresistencia fue observado en películas delgadas epitaxiales crecidas en sustratos de SrTiO₃. El efecto de la magnetorresistencia depende fuertemente de la temperatura y el contenido de oxígeno y es anisotrópico. A temperatura ambiente la magnitud alcanza un 39% en un campo magnético de 0.7 T. La interacción fuerte electrón-electrón en presencia de un sistema desordenado pueden explicar cualitativamente los resultados.

La positiva magnetoresistencia es usualmente expresada como una relación en porcentaje dada por [1]:

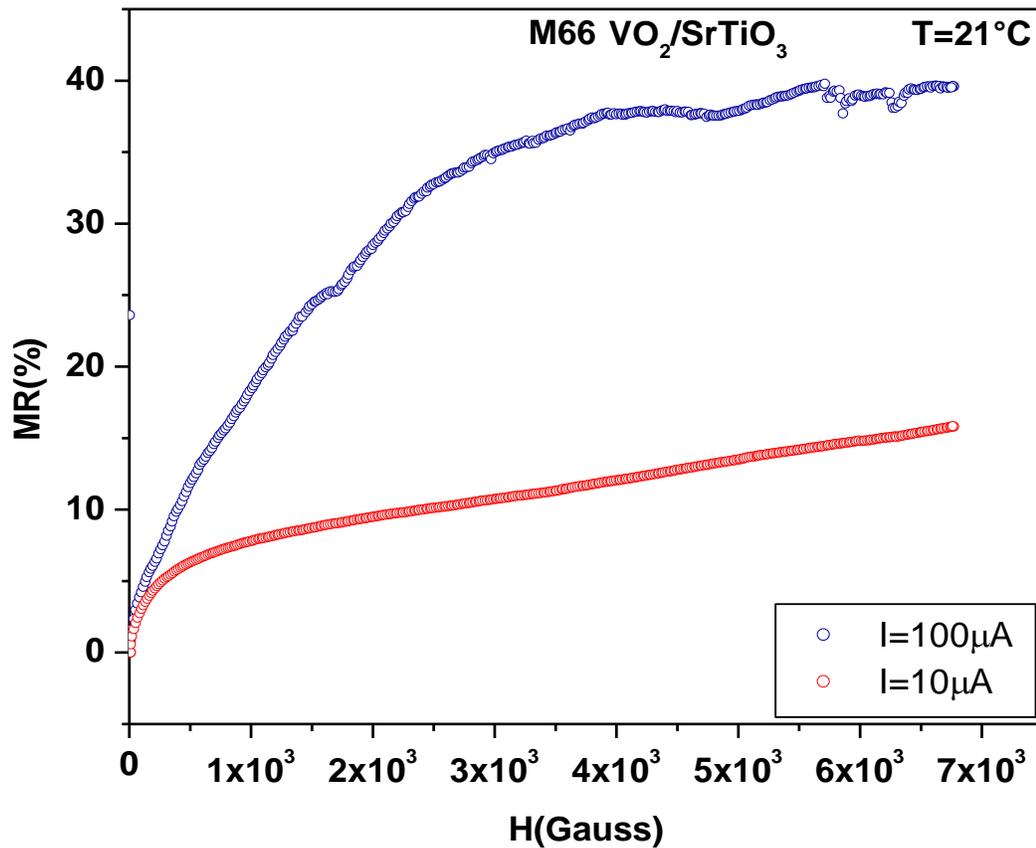
$$MR = \frac{\Delta R}{R} = \frac{R(H) - R(H=0)}{R(H=0)} \quad (4.1)$$

Donde R(H) es la resistencia en presencia de un campo magnético y R(H=0) es la resistencia en ausencia de campo magnético.

A una película delgada de VO₂ crecida sobre un substrato de SrTiO₃ a una temperatura de 21°C, se le aplicó un campo magnético de 0 a 0.7 T y se midió la resistencia por el método de las cuatro puntas para corrientes de 10μA y 0.1mA.

Las curvas obtenidas en la figura 32 muestran un incremento del porcentaje de la magnetoresistencia al incrementar el campo magnético aplicado. También se observa una fuerte dependencia de la magnetoresistencia al cambiar la corriente aplicada a la película delgada de VO₂, obteniendo un 39% en el aumento de la resistencia para una corriente de 0.1mA y un 13% en el aumento en la resistencia para una corriente de 10μA.

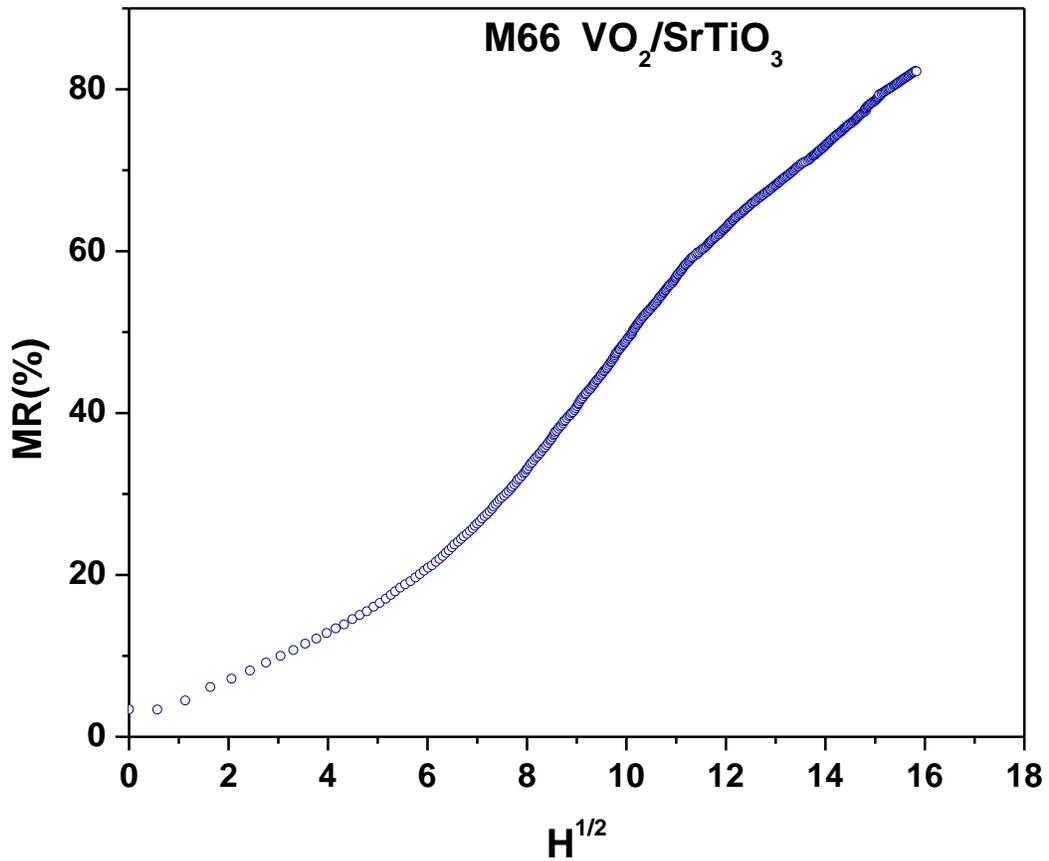
Figura 32. Magnetoresistencia de una película delgada de VO₂. El campo magnético es perpendicular al plano de la película.



El signo de la magnetoresistencia es positivo, este resultado esta en fuerte contraste con la negativa magnetoresistencia colosal observada en manganitas [2].

La magnetoresistencia es proporcional a la raíz cuadrada del campo magnético a temperatura ambiente. Este comportamiento se muestra en la figura 33. Y esta en acuerdo con la teoría propuesta por Altshuler y Aronov [3].

Figura 33. Dependencia de la \sqrt{H} en la magnetoresistencia a temperatura ambiente.



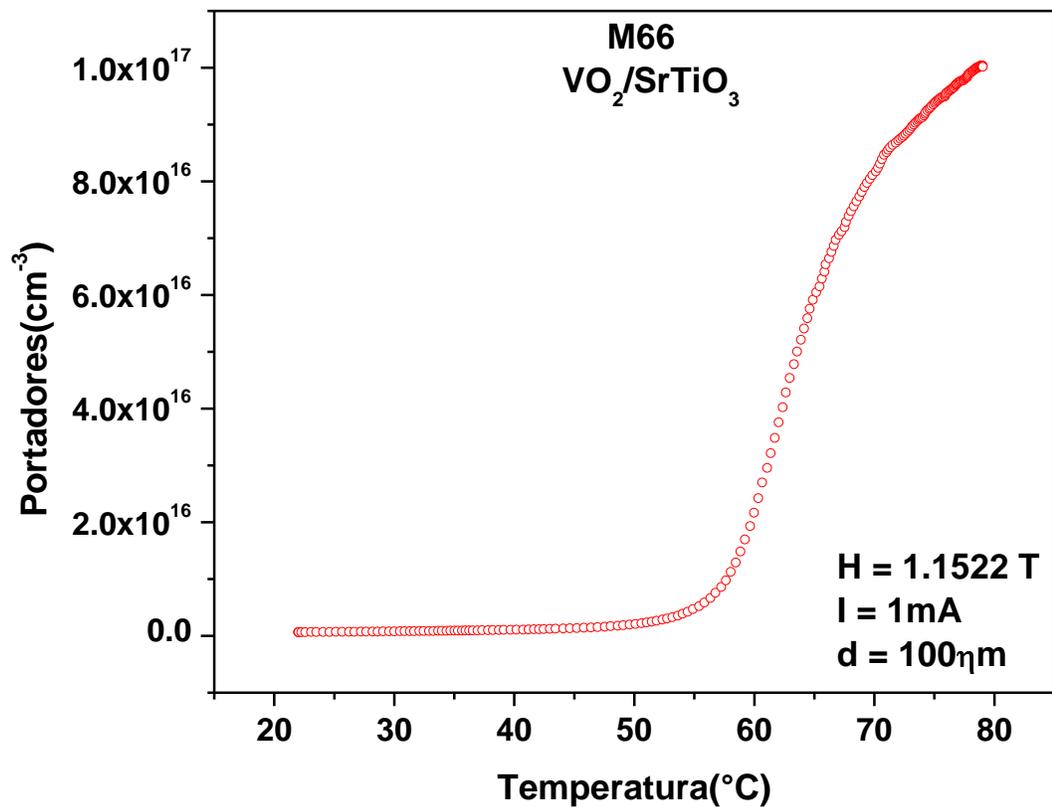
4.1.1 Efecto Hall. A una película delgada de VO_2 crecida sobre un sustrato de SrTiO_3 con un espesor de 100nm , por la cual circula una corriente fija de 1mA en sus extremos se le aplicó un campo magnético constante de 1.1522 T y se midió el voltaje Hall al calentar la muestra hasta 80°C .

La figura 34 muestra el número de portadores en función de la temperatura. Se observa un incremento del número de portadores cuando se presenta la transición

fase semiconductor-metal. En estado semiconductor presenta una densidad de portadores del orden de 10^{14} y después de la transición de fase se obtiene una densidad de portadores desorden de 10^{17} .

Como el signo del voltaje Hall es positivo se concluye que los portadores mayoritarios son electrones.

Figura 34. Numero de portadores en función de la temperatura.



Referencias

[1] A. D. C. Viegas, J. Geshev, L. S. Dorneles, J. E. Schmidt, "Correlation between magnetic interactions and giant magnetoresistance in melt-spun $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ granular alloys", Universidade do Rio Grande do Sul, Brazil, 1997.

[2] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* 75, 3336 (1995).

[3] B. L. Altshuler, D. Khmel'nitzkii, A. I. Larkin, and P. A. Lee, *Phys. Rev. B* 22, 5142 (1980).

CONCLUSIONES

Se creció de forma reproducible películas epitaxiales de dióxido de vanadio VO₂ en substratos de vidrio y SrTiO₃ por medio de un sistema de magnetron sputtering rf, manteniendo una atmósfera de argon y oxígeno en una cámara de alto vacío y a una temperatura de 480 C.

Por medio del sistema implementado de caracterización eléctrica fue posible observar la transición de fase semiconductor-metal cerca de los 67C que solo se presenta en el sistema VO₂.

Las películas delgadas de VO₂ presentaron una magnetorresistencia positiva del 39% a temperatura ambiente. Esta importante propiedad de transporte fue posible medirlo gracias a la implementación del sistema de caracterización magnética.

Con la medida del efecto Hall se obtuvo una densidad de portadores del orden de 10¹⁷ en la temperatura de transición. Los portadores mayoritarios presentes en la conducción son electrones.

De acuerdo a la referencia consultada, se puede afirmar que los resultados obtenidos están acordes con los obtenidos en grupos de desarrollo tecnológico a nivel mundial.

El uso de dispositivos programables como los microcontroladores permite la reducción de hardware y la implementación de algoritmos de control con gran facilidad y confiabilidad. El bajo costo de estos dispositivos lo hace ideal para ser implementados en sistemas de control y monitoreo de variables físicas, que es muy importante en la investigación científica.

La utilización de un lenguaje estructurado como el PICC 18 basado en ANSI C para la programación de microcontroladores, permite la modularización del programa, ahorro de la memoria de datos y tiempo de desarrollo, facilita implementación de funciones matemáticas y el uso de punto flotante.

El control difuso es una técnica que permite controlar sistemas utilizando variables lingüísticas, esto disminuye la complejidad del desarrollo de un controlador haciéndolo especialmente útil para sistemas no lineales, para los cuales el desarrollo matemático es demasiado complejo.

La implementación de sistemas GPIB permite la comunicación con equipos de medición de alta precisión y sensibilidad supervisados desde un computador.

La instrumentación científica es indispensable en el desarrollo de física experimental.

Anexo A Conexión de instrumentos de medición con el bus GPIB

GPIB es un bus y un protocolo estándar para el control y comunicación con instrumentos de medición, como fuentes programables de corriente, multímetros digitales, osciloscopios, etc, que permite configurar sistemas automáticos en el laboratorio y en la industria con gran flexibilidad y potencia.

Descripción del bus GPIB

GPIB es un estándar de conexión que permite la comunicación de un ordenador con instrumentos electrónicos de medida, como pueden ser generadores de funciones, osciloscopios, etc. Las siglas corresponden a General Purpose Interface Bus, pero a pesar de este nombre, fue diseñado específicamente para la conexión de instrumentos de medida. Fue creado en 1965 por la compañía Hewlett-Packard, que lo denominó originalmente HP-IB, y se popularizó con rapidez, debido a sus altas tasas de transferencia de datos (8 Mbytes/s). Para evitar la dispersión de características, los principales fabricantes acordaron la estandarización del GPIB en 1975 (IEEE 488.1), centrándose en las características eléctricas y mecánicas del bus. Una segunda estandarización (IEEE 488.2 de 1987) delimitó de forma más concreta la programación del GPIB, definiendo comandos de aparatos, formato de mensajes y estado de los instrumentos. El siguiente paso de importancia fue la adopción del formato de comandos SCPI, que estructura las órdenes a los aparatos de forma coherente, permitiendo (hasta cierto punto), la sustitución de instrumentos de distintos fabricantes con mínimos cambios.

Estructura de un sistema GPIB

Un sistema GPIB consiste en una serie de instrumentos de medida conectados a un bus, y controlados, normalmente, por un PC dotado de una tarjeta GPIB. Existe bastante libertad en la configuración topológica del bus, que, en general, es una combinación de disposiciones lineales y en estrella, como se muestra en la figura 35.

Figura 35: Ejemplo de configuración de un sistema GPIB.



El dispositivo controlador (normalmente un PC dotado de una tarjeta GPIB) gestiona el flujo de datos y comandos a los diferentes elementos del sistema.

Características eléctricas del GPIB

El bus de transmisión de datos de GPIB es de 8 bits en paralelo, y lógica negativa con niveles TTL estándar (cierto si el voltaje es ≤ 0.8 V y falso si el voltaje es ≥ 2.0 V). Los cables y conectores tienen el aspecto típico mostrado en la figura 36:

Figura 36. Cable de conexión GPIB: aspecto físico y distribución de señales.



El bus consta de 24 pines, repartidos de la siguiente forma:

- 8 líneas de transmisión de datos (DIO1-DIO8)
- 3 líneas para el control asíncrono de la comunicación (NRFD, NDAC y NRDAV). Mediante estas líneas se verifica la correcta transmisión de los datos, que es una de las fortalezas del GPIB.
- 5 líneas que gestionan la transmisión de comandos (ATN, IFC, REN, SRQ y EOI).
- El resto componen las tierras de las diferentes líneas.

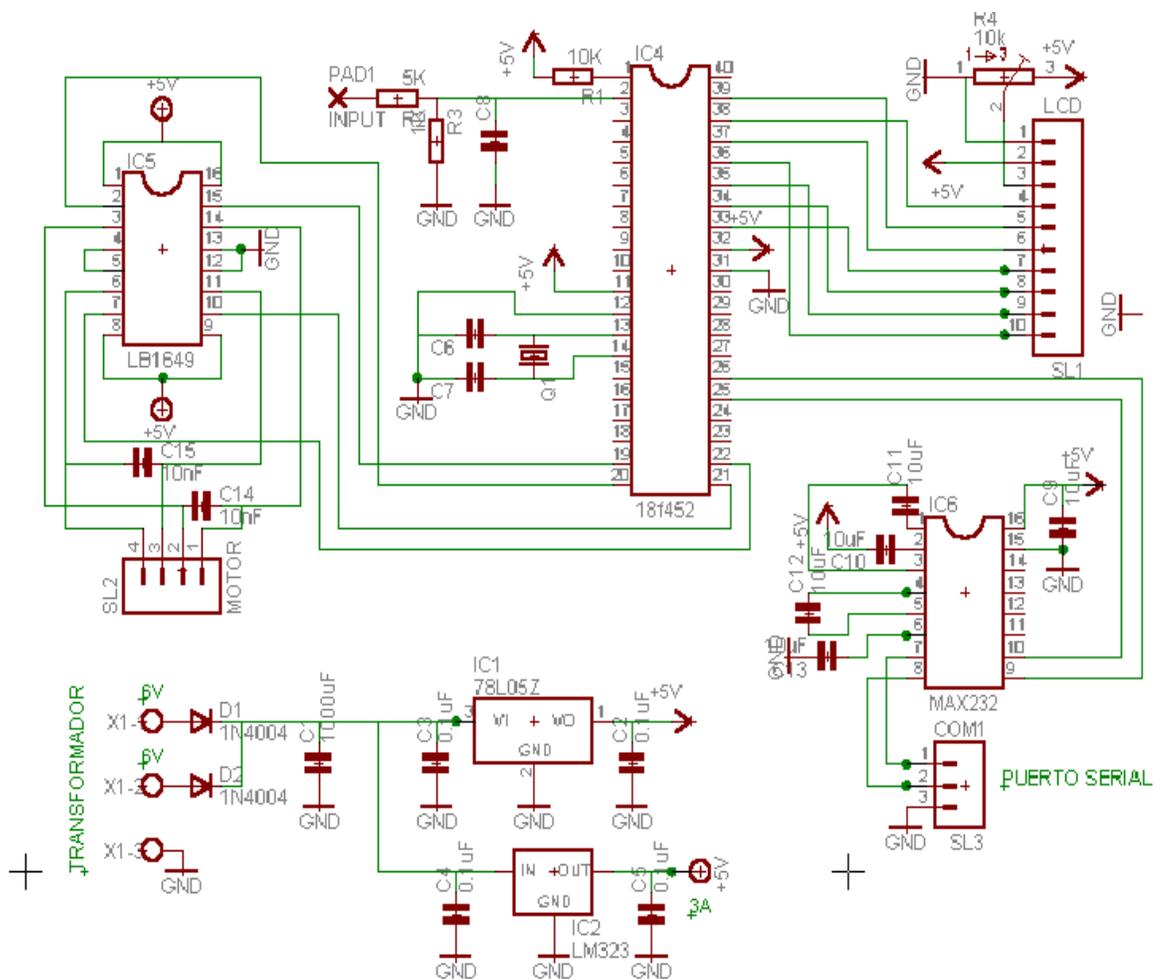
Para que el bus GPIB alcance la velocidad de transmisión para el que fue diseñado (hasta 8 Mbytes/s), deben cumplirse los siguientes **requisitos**:

- Puede haber un máximo de 15 dispositivos conectados al bus, y al menos dos tercios de ellos deben estar encendidos.
- La separación máxima entre dos dispositivos es 4 m, y la separación promedio en toda la red debe ser menor de 2 m.
- La longitud total de la red no debe exceder los 20 m.

Anexo B Circuito electrónico del control PD Fuzzy

El circuito electrónico del control PD Fuzzy esta formado por un PIC18F452 en donde se encuentra embebido el algoritmo difuzo, un puente H LB1649, una interfaz serial MAX232, una pantalla de cristal liquido LCD y la fuente para alimentar el puente H de 5V/3A y la fuente de 5V/1A para alimentar el resto de circuitos integrados. El circuito electrónico se muestra en la figura 37.

Figura 37. Circuito electrónico del control PD Fuzzy.



Anexo C Algoritmo PD Fuzzy en Mplab C18

Los conjuntos difusos de entrada y salida al controlador se definieron en tres arreglos de la siguiente forma:

```
static int POINTS_INPUT1[NUMBER_OF_POINTS_INPUT1]={-900,-510,-255,0,255,510,900,1023};
```

```
static int POINTS_INPUT2[NUMBER_OF_POINTS_INPUT2]={-900,-510,-255,0,255,510,900,1023};
```

```
static int points_output1[MF_OUTPUT1]={0,100,300,400,600,830,1000};
```

Para determinar el tipo de conjunto difuso (Trapezoidales o Triangulares) se definieron dos arreglos para cada conjunto de entrada:

```
Static unsigned char SLOPES_INPUT1[NUMBER_OF_SLOPES_INPUT1]={0,1,1,1,1,1,1,0};
```

```
static unsigned char SLOPES_INPUT2[NUMBER_OF_SLOPES_INPUT2]={0,1,1,1,1,1,1,0};
```

Donde: 0 indica conjuntos Trapezoidales y 1 conjuntos Triangulares.

Las reglas de definieron en un arreglo de consecuentes

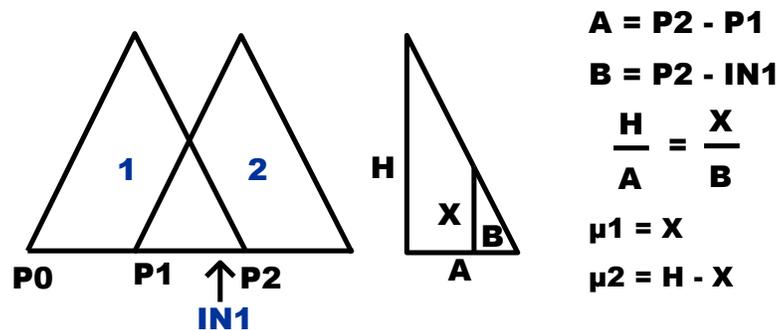
```

static int rules[MF_INPUT1*MF_INPUT2]={
RULE0,RULE1, RULE2, RULE3, RULE4, RULE5, RULE6, RULE7, RULE8, RULE9, RULE10,
RULE11, RULE12, RULE13, RULE14, RULE15, RULE16, RULE17, RULE18, RULE19, RULE20,
RULE21, RULE22, RULE23, RULE24, RULE25, RULE26, RULE27, RULE28, RULE29, RULE30,
RULE31, RULE32, RULE33, RULE34, RULE35, RULE36, RULE37, RULE38, RULE39, RULE40,
RULE41, RULE42, RULE43, RULE44, RULE45, RULE46, RULE47, RULE48};

```

En la defuzificación se determinó los conjuntos difuzos implicados y el grado de pertenencia de cada entrada al controlador utilizando la siguiente relación de triángulos rectángulos.

Figura 38. Método para determinar el grado de membresía de las entradas.



La función de la defuzificación se muestra en las siguientes líneas de código.

```

void fuzzification(void){
    unsigned char    i, j, TrapCount;
    int              in, Point,Pointant,num,den;
    int              * PtPoints;
    unsigned char    *PtSlopes;
    unsigned char    Slope;
    float            *Ptdegree,div;
    int              *PtFuzzyset;

    for(i=0; i<NUMBER_OF_INPUTS; i++){        // Evalua cada una de las entradas
        in = entradas[i];                      // Obtiene el valor actual de las entradas al sistema
        PtPoints = *(points_inputs + i );      // Apunta a la dirección de memoria del puntero points_inputs
        PtSlopes = *(slopes_inputs + i );      // Apunta a la dirección de memoria del puntero slopes_inputs
        Ptdegree = *(degrees + i);            // Apunta a la dirección de memoria del puntero degrees
        PtFuzzyset = *(fuzzysets +i);         // Apunta a la dirección de memoria del fuzzysets
        TrapCount=0;                          // Cuenta el segmento donde se encuentra Trapmf
        for(j=0; j <= NumberPoints[i] ; j++){ // Compara la entrada actual con los puntos de los conjuntos difuzos
            Point = *(PtPoints + j);          // Obtiene los puntos de cada conjunto de entrada
            Slope = *(PtSlopes+j);           // Obtiene las pendientes de cada conjunto de entrada
            if(in <= Point){                 // Si la entrada actual es menor al punto encuentra el segmento al pe
            if(Slope){                        // Evalua si la pendiente es diferente de cero
                Pointant = *(PtPoints + (j-1));
                num = Point-in;
                den = Point-Pointant;
                div = (float)numerador/deniminador;
                *Ptdegree = MEMBERSHIP_VALUE_MAX*division; //Calcula el grado de membresia de la entrada
                *(Ptdegree +1) = MEMBERSHIP_VALUE_MAX - *Ptdegree; //Calcula el grado de membresia para
                *PtFuzzyset = j-TrapCount; //Ubica el segmento
                *(PtFuzzyset + 1) = j-TrapCount+1; //donde se encuentra la entrada
                //Si la pendiente es cero  $\mu(\text{input})=1$  */
            }else{
                *Ptdegree = MEMBERSHIP_VALUE_MAX;
                *(Ptdegree+1) = 0;
                *PtFuzzyset = j-TrapCount;
                *(PtFuzzyset + 1) = *PtFuzzyset;
            }
            break;
        }
        if(!Slope)TrapCount++; // Si la pendiente es cero se incrementa el contador
    }
}
}

```

En la evaluación de reglas se determina el nivel de certeza de la premisa de cada regla activa con los valores de membresía entregados por la fuzificación. El número de reglas activas se calcula con la expresión 2^n donde n es el número de entradas.

Se aplicó al grado de membresía de las entradas y la salida de las reglas activas el método de inferencia Máx.-Min.

```

void rule_evaluation(void){
    unsigned char  i, n_rule,a,b,index;
    float          result_rule;
    float          out_rule;

    for(i=0; i< MF_OUTPUT1; i++)          //Inicializacion de los grados de membresia de la salida
        degrees_output1[i]=0;

    for(i=0; i< ACTIVE_RULES; i++){        //Evalua solo las reglas activas
        /*Calculo de la regla activa dependiendo de los antecedentes */
        n_rule = MF_INPUT2 * fuzzzsets_input1[(i>>1)&0x01] + fuzzzsets_input2[i&0x01];
        /*Obtiene el index del conjunto difuzo de salida */
        index = rules[n_rule];
        /*Método MAX.MIN*/
        result_rule=min(degrees_input1[(i>>1)&0x01],degrees_input2[i&0x01]);
        degrees_output1[index] = max(result_rule,degrees_output1[index]);
    }

    float min(float Uantec1,float Uantec2){ //Metodo AND: min(minimo)
        if(Uantec1<Uantec2)
            return Uantec1;
        else
            return Uantec2;
    }

    float max(float Uout,float min){      //Metodo OR:max(máximo)
        if(Uout>min)
            return Uout;
        else
            return min;
    }
}

```

En la defuzzificación se determina la salida al actuador, aplicando como método de defuzzificación el centro de gravedad para singletones.

```

void defuzzification(void){
    unsigned char  i;
    float          num;
    float          den;
    num = 0;
    den = 0;
    for(i=0; i< MF_OUTPUT1; i++){ /*Acumulacion del numerador y denominador */
        num += points_output1[i] * degrees_output1[i];
        den += degrees_output1[i];
    }
    out_fuzzy = (num / den);
}

```


- Circuito de control.

Figura 39. Circuito de control.

