

**FABRICACIÓN, CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA Y ÓPTICA DE PELÍCULAS
DELGADAS DE DIÓXIDO DE VANADIO (VO₂) PARA SU APLICACIÓN EN
VENTANAS INTELIGENTES**

**MARÍA FERNANDA CÓRDOBA ERAZO
HORACIO COY DIAZ**

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

**FABRICACIÓN, CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA Y ÓPTICA DE PELÍCULAS
DELGADAS DE DIÓXIDO DE VANADIO (VO₂) PARA SU APLICACIÓN EN
VENTANAS INTELIGENTES**

**MARÍA FERNANDA CÓRDOBA ERAZO
HORACIO COY DIAZ**

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniera Física e Ingeniero Físico

**Director
GILBERTO BOLAÑOS PANTOJA Ph.D
PROFESOR DEL DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

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

Nota de aceptación

Director
Dr. Gilberto Bolaños Pantoja
Departamento de Física
Universidad del Cauca

Jurado
Dra. Sonia Gaona Jurado
Departamento de Física
Universidad del Cauca

Jurado
Msc. Luis Fernando Echeverri
Departamento de Física
Universidad del Cauca

Fecha de sustentación: Popayán ,Septiembre 1 de 2005.

A la memoria de mi amadísima Madre *Gloria*,

María Fernanda Córdoba Erazo

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a:

El profesor Gilberto Bolaños Pantoja, director de la investigación por sus valiosas observaciones y aportes.

A los compañeros y profesores del grupo de Física de Bajas Temperaturas “Edgar Holguín”, por acoger y apoyar este trabajo.

A los profesores del departamento de física, por su colaboración en nuestra formación profesional.

Al grupo de Películas delgadas de la Universidad del Valle por su ayuda en la realización de la caracterización morfológica.

A Colciencias por financiar económicamente este proyecto.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	20
1. EL DIÓXIDO DE VANADIO (VO ₂)	23
1.1 PELÍCULAS DELGADAS DE DIÓXIDO DE VANADIO (VO ₂)	23
1.2. TRANSICIÓN SEMICONDUCTOR-METAL	32
1.2.1 Criterio de Mott	34
1.2.2 Modelo de Hubbard	37
2. FABRICACIÓN DE PELICULAS DELGADAS DE VO ₂	40
2.1 PROCESO DE DEPOSICIÓN POR PULVERIZACIÓN CATÓDICA (SPUTTERING)	40
2.1.1 Sistema Magnetron Sputtering R.F.	43
2.1.2 Formación de películas delgadas	44
2.2 ADECUACIÓN DEL SISTEMA MAGNETRÓN SPUTTERING R.F. DEL LABORATORIO DE FÍSICA DE BAJAS TEMPERATURAS.	46
2.2.1 Instalación y adecuación de un horno calefactor en la cámara de vacío del sistema Magnetron Sputtering R.F.	47

2.2.2 Instalación de válvula milimétrica para suministro de gases a la cámara de vacío	55
2.3. FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE VO ₂ POR MAGNETRÓN SPUTTERING R.F.	56
2.3.1 Elección de parámetros críticos en el proceso de la fabricación de las películas delgadas de VO ₂	59
2.3.1.1 Elección del target	59
2.3.1.2 Elección del sustrato	60
2.3.1.3 Presión de los gases argón y oxígeno	60
2.3.1.4 Temperatura del sustrato	61
2.3.1.5 Tiempo de Fabricación	61
3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	62
3.1 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA	62
3.1.1 Caracterización óptica usando luz visible	63
3.1.2 Caracterización óptica utilizando láser infrarrojo	69
3.2 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA	74
3.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	75
3.3.1 Difracción de Rayos X (XRD)	75

3.4 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA	77
3.4.1 Microscopía de Fuerza atómica (AFM)	77
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES	79
4.1 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE PELÍCULAS DELGADAS DE VO ₂	79
4.1.1 Películas delgadas de VO ₂ , partir de un target de VO ₂ .	79
4.1.2 Películas delgadas de VO ₂ sobre sustratos de vidrio, partir de un target de V metálico.	81
4.1.2.1 Efecto del porcentaje de oxígeno y tiempo de recocido.	82
4.1.2.2 Efecto de la temperatura del sustrato durante el recocido.	88
4.1.3 Películas delgadas de VO ₂ sobre sustratos de Si(100), partir de un target de V metálico.	89
4.2. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE PELÍCULAS DELGADAS DE VO ₂	91
4.2.1. Caracterización óptica con láser de $\lambda=650\text{nm}$	91
4.2.2. Caracterización óptica con láser de $\lambda=1550\text{nm}$	93
4.3 ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE VO ₂ POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X	94

4.7 ANÁLISIS MORFOLÓGICO DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE VO ₂ , POR MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)	97
5. CONCLUSIONES	103
BIBLIOGRAFÍA	105
ANEXOS	111

LISTA DE CUADROS

	Pág.
Cuadro1. Salto en la conductividad y temperatura de transición en óxidos de vanadio.	24
Cuadro 2. Propiedades de los óxidos de metales de transición que presentan estructura tipo rutilo.	33
Cuadro3. Coeficientes polinomiales para el polinomio de conversión de voltaje (μV) a temperatura, para el termopar tipo J.	53
Cuadro 4. Características Láser rojo.	64
Cuadro 5. Características del fotodiodo de Silicio.	65
Cuadro 6. Características del Diodo láser (Pigtailed).	69
Cuadro 7. Características del fotodiodo de $\lambda=1550\text{nm}$.	70
Cuadro 8. Condiciones de fabricación de las películas de VO_2 .	79
Cuadro 9. Condiciones de fabricación de las películas de VO_2 .	82
Cuadro 10. Parámetros adecuados de presión parcial de O_2 , y tiempo de recocido.	88
Cuadro 11. Parámetro adecuado de temperatura de recocido.	89

Cuadro 12. Condiciones de fabricación de una película de VO₂, sobre un sustrato de Si(100). 94

Cuadro 13. Condiciones de fabricación de una película de VO₂, sobre un sustrato de Si(100). 96

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1a. Estructura monoclinica ($T < T_c$)	25
Figura 1b. Estructura tetragonal ($T > T_c$).	25
Figura 2. Sección transversal de un píxel de un microbolómetro.	28
Figura 3. Diagrama esquemático de un arreglo experimental.	29
Figura 4. Switch de tres terminales con un canal formado por una película de dióxido de vanadio y una estructura de compuerta dieléctrica.	30
Figura 5.a Esquemático de un píxel de un arreglo de un modulador de luz a base de VO_2	32
Figura 5b Micrografía del arreglo de píxeles, que conforma el modulador de luz.	32
Figura. 6. Movimiento de un electrón en una banda superior de Hubbard.	37
Figura.7. Movimiento de un hueco, marcado por un cuadro, en una banda inferior de Hubbard.	38
Figura 8. Interacciones de iones con una superficie.	41
Figura 9. Esquema de un sistema de pulverización catódica (DC).	42
Figura. 10. Esquema de un sistema magnetron sputtering R.F.	44

Figura 11. Formación de una película delgada (Leaver and Chapman 1970).	46
Figura 12 Horno calefactor.	48
Figura 13 Pieza porta-sustratos.	48
Figura 14a .Pasa muros instalado.	50
Figura 14b.Sistema Horno, portasustrato y pasamuros.	50
Figura 15. Esquema de medida de voltaje en un termopar.	51
Figura 16. Equipo de lectura y presentación de la temperatura del horno instalado.	55
Figura 17. Válvula milimétrica <i>Hoke</i> instalada en la cámara de vacío.	55
Figura 18. Equipo de Pulverización catódica <i>Balzers (BAE250)</i>	56
Figura. 19 Lector de presión del manómetro pirani en el sistema <i>BAE250</i> .	57
Figura. 20. Generador de R.F.	58
Figura. 21. Sintonizador ó Red de acople de impedancias	58
Figura 22 Espectro de transmitancia y reflectancia en una película de VO_2 , en función de la longitud de onda.	63
Figura.23 Láser rojo.	64
Figura.24 Fotodiodo de silicio y su Curva de respuesta espectral.	65

Figura.25. Esquema del circuito de polarización inversa al fotodiodo de silicio.	66
Figura 26. Esquema del montaje de caracterización óptica con $\lambda=650\text{nm}$.	66
Figura 27. Fotografía del montaje de caracterización óptica con $\lambda=650\text{nm}$.	68
Figura .28 Diodo láser pigtailed de 1550nm.	69
Figura.29 Fotodiodo Láser de 1550nm.	70
Figura.30 Esquema del montaje realizado para la caracterización óptica a 1550nm.	71
Figura. 31 Horno calefactor.	72
Figura 32. Fotografía del montaje de caracterización óptica con $\lambda=1550\text{nm}$.	73
Figura 33 Ilustración esquemática del sistema de medición automática de resistencia eléctrica.	74
Figura.34 Horno calefactor para la caracterización eléctrica de películas delgadas de VO_2 .	75
Figura 35. Geometría de las medidas de difracción de rayos X.	76
Figura.36. Esquema del principio de funcionamiento de AFM.	77
Figura.37 Caracterización eléctrica de una película de VO_2 , crecida sobre un sustrato de vidrio fabricada a partir de un target de VO_2 .	80

Figura.38 Caracterización eléctrica de una película de VO ₂ sobre un sustrato de Si(100) fabricada a partir de un target de VO ₂ .	80
Figura 39 Caracterización eléctrica para una película de VO ₂ , crecida sobre un sustrato de vidrio, con un contenido de 10% de O ₂ , en un recocido de 10 minutos.	83
Figura.40 Caracterización eléctrica para una película de VO ₂ , crecida sobre un sustrato de vidrio, con un contenido de 20% de O ₂ , en un recocido de 10 minutos.	84
Figura 41. Caracterización eléctrica para una película de VO ₂ , crecida sobre un sustrato de vidrio, con un contenido de 20% de O ₂ , en un recocido de 30 minutos.	85
Figura .42 Caracterización eléctrica para una película de VO ₂ , crecida sobre un sustrato vidrio, con un contenido de 20% de O ₂ , en un recocido de 1 hora.	86
Figura .43 Caracterización eléctrica para una película de VO ₂ , crecida sobre un sustrato vidrio, con un contenido de 20% de O ₂ , en un recocido de 2 horas.	87
Figura.44 Caracterización eléctrica para dos películas de VO ₂ , crecidas sobre sustratos de vidrio, con un contenido de 20% de O ₂ , en un recocido de 1 hora, a 480°C y 450°C.	88
Figura.45 Caracterización eléctrica para dos películas de VO ₂ , crecida sobre un sustrato de Si(100), con un contenido de 20% de O ₂ , a 450°C, en un recocido de 1 y 2 horas.	90

Figura. 46 Curva de caracterización óptica para una película delgada de VO ₂ crecida sobre un sustrato de vidrio, con un tiempo de recocido de 1 hora.	92
Figura. 47 Curva de caracterización óptica para una película delgada de VO ₂ crecida sobre un sustrato de vidrio, con un tiempo de recocido de 1 hora.	93
Figura. 48. Patrón de difracción de rayos X de una película de VO ₂ , sobre un sustrato de Si(100), con recocido de 2 horas.	95
Figura. 49. Patrón de difracción de rayos X, de una película de VO ₂ , sobre un sustrato de Si(100), con recocido de 1 hora.	96
Figura. 50. Imagen AFM de la morfología de la superficie de una película de VO ₂ sobre una superficie de 2x2 μm, depositada sobre un sustrato de Si(100) con un tiempo de recocido de 2 horas.	98
Figura 51. Medidas de perfil de línea para un película de VO ₂ crecida sobre sustrato de Si(100), con un tiempo de recocido de 2 horas.	99
Figura. 52. Imagen AFM de la morfología de la superficie de una película de VO ₂ sobre una superficie de 2x2 μm, depositada sobre un sustrato de Si(100), con un tiempo de recocido de 1 hora.	100
Figura 53. Medidas de perfil de línea para un película de VO ₂ crecida sobre sustrato de Si(100), con un tiempo de recocido de 1 hora.	101

LISTA DE ANEXOS

	Pág
ANEXO 1, Circuito electrónico de compensación de temperatura.	111
ANEXO 2, Circuito electrónico de dispositivo de almacenamiento y despliegue de temperatura en °C.	112
ANEXO 3, Publicación en revistas nacionales.	113
ANEXO 4, Participación en eventos nacionales.	114
ANEXO 5, Trabajo a presentar en evento internacional.	116
ANEXO 6, Reconocimiento.	117

RESUMEN

En este trabajo se fabricaron películas delgadas de VO₂, sobre sustratos de Si(100) y vidrio, en una atmósfera de Argón, utilizando un target (blanco) de vanadio metálico, mediante la técnica de Magnetron Sputtering R.F. a 13.56 MHz. Posteriormente se realizó un recocido "in situ" de las películas, en una atmósfera de Argón y Oxígeno.

Se estudió la morfología y estructura de las películas de VO₂, fabricadas sobre Si(100), mediante análisis de Microscopía de Fuerza atómica (AFM), y difracción de rayos X, además se realizó caracterización eléctrica y óptica, mediante medidas de resistencia eléctrica y transmitancia en función de la temperatura.

Las películas de VO₂, crecidas sobre sustratos de Si(100) y vidrio mostraron cambios abruptos en la resistencia de dos ordenes de magnitud alrededor de 68°C

Las películas delgadas de VO₂ fabricadas sobre vidrio mostraron una disminución abrupta de 35% en la transmitancia alrededor de 68°C, al ser irradiadas con un láser de $\lambda=1550\text{nm}$, propiedad que es utilizada para la fabricación de ventanas inteligentes.

INTRODUCCIÓN

Los materiales inteligentes tienen propiedades que combinan funciones tanto de sensores como de actuadores, tal es el caso del dióxido de vanadio que experimenta la transición semiconductor-metal, con cambios en la conductividad eléctrica de 6 órdenes de magnitud, a una temperatura de 68°C [1]. La combinación resultante de funciones de sensor y actuador que presenta el VO₂, puede ser explotada en una amplia variedad de aplicaciones tecnológicas como: recubrimientos termocrómicos [2], almacenamiento de sistemas ópticos y holográficos [3], sistemas de entrenamientos de misiles [4], dispositivos de conmutación fibro-ópticos [5] y conmutación óptica ultra-rápida [6].

La transición semiconductor a metal (S-M), observada en el dióxido de vanadio VO₂, ha despertado especial atención por su transición de fase estructural a una temperatura de aproximada de 68°C, acompañada por grandes cambios en sus propiedades ópticas en la región tecnológicamente crítica del infrarrojo medio [7].

Desde el descubrimiento de la transición de fase semiconductor-metal para el VO₂, por Morín en 1959 [8], el VO₂, ha estado sujeto a numerosos estudios teóricos y experimentales. En la transición de fase de primer orden, el VO₂ pasa de una estructura tetragonal-rutilo, en la fase de alta temperatura (T>68°C), a una estructura monoclinica a bajas temperaturas (T<68°C). Estas características estructurales llevaron a Goodenough a proponer un modelo de la estructura electrónica, basado en teoría de campo molecular para explicar algunas

propiedades del VO_2 en la fase metálica y semiconductor [9]; sin embargo este modelo ha experimentado mejoras al considerar interacciones electrón- fonón y correlación electrón-electrón [10] no obstante, ni los detalles de la transición de fase estructural, para el VO_2 , ni la dinámica de ésta, están completamente explicados.

En películas delgadas de VO_2 , las propiedades de la transición de fase dependen fuertemente de la naturaleza de la estructura cristalina, la estequiometría, la orientación de la película; en particular la presión parcial del oxígeno es un parámetro muy importante para el crecimiento de fases puras de VO_2 , no obstante controlar todos los parámetros de fabricación es una tarea difícil, debido a la gran sensibilidad del vanadio al oxígeno.

Las películas delgadas son la base de la industria microelectrónica y opto electrónica, que entre otras, son los más fuertes impulsores de la economía mundial, interés que se ha manifestado en el crecimiento masivo en comunicaciones, procesamiento y almacenamiento de la información. Las nuevas tecnologías basadas en películas delgadas de dióxido de vanadio no están ajenas a este hecho, por tal razón institutos de investigación, en todo el mundo, están dedicando grandes esfuerzos para su desarrollo, razón por la que crecer películas delgadas de dióxido de vanadio en el laboratorio de Físicas de Bajas Temperaturas de la Universidad del Cauca es un aporte en esta área poco desarrollada en el país.

Existen varios métodos para la deposición de películas delgadas de dióxido de vanadio VO_2 , como: deposición química por vapor [11], ablación láser [12] y magnetron sputtering R.F.[13]. En este documento se describe de manera

detallada la obtención de películas delgadas de dióxido de vanadio VO_2 , crecidas sobre sustratos de vidrio y Si (100), utilizando el método de magnetrón sputtering R.F. Las películas de dióxido de vanadio VO_2 son estudiadas por medio de observaciones de la estructura cristalina, su morfología, y cambio de la resistencia y transmitancia con la temperatura.

En el capítulo 1, se presenta la descripción, propiedades y aplicaciones del material dióxido de vanadio, VO_2 , así como la teoría de Mott y Hubbard, que intentan explicar la naturaleza de su comportamiento.

En el capítulo 2, se presenta el proceso de fabricación de películas delgadas de VO_2 , crecidas sobre sustratos de Si(100) y vidrio. por el método de pulverización catódica (Sputtering) R.F.

En el capítulo 3, se presentan las técnicas de caracterización estructural y morfológica, así como los montajes experimentales realizados para caracterizar eléctrica y ópticamente las películas de VO_2 , crecidas sobre sustratos de Si(100) y vidrio.

En el capítulo 4, se presentan los resultados obtenidos a partir de la caracterización estructural, morfológica, eléctrica y óptica de películas delgadas de VO_2 , crecidas sobre sustratos de Si(100) y vidrio.

El capítulo 5, se presentan las conclusiones del trabajo realizado.

1. EL DIÓXIDO DE VANADIO (VO₂)

1.1 PELÍCULAS DELGADAS DE DIÓXIDO DE VANADIO (VO₂)

Películas delgadas basadas en óxidos metálicos de transición (**W, Mn, La y V**), exhiben grandes cambios en sus propiedades cristalográficas, eléctricas y ópticas en respuesta a estímulos externos como campo eléctrico y señales ópticas. Sin embargo los óxidos **VO_n**, experimentan variaciones más significativas en las propiedades eléctricas y ópticas, esto se debe a que experimentan una transición conocida como ***Transición semiconductor-metal***.

El Vanadio puede formar 14 óxidos [14], puesto que, es un metal de transición y tiene múltiples valencias (2, 3,4 y 5) (Véase el cuadro 1). De todos estos óxidos únicamente el **dióxido de vanadio (VO₂)** experimenta la transición semiconductor-metal a una temperatura de 68°C (**T_c=68°C**), adecuada para aplicaciones tecnológicas por su cercanía a la temperatura ambiente.

Cuadro1. Salto en la conductividad y temperatura de transición 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	VO₂	68	10⁵
	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	

Para temperaturas $T > T_c$, el dióxido de vanadio presenta una estructura *tetragonal* y exhibe propiedades metálicas. Cada ion de vanadio está situado en el centro de un octaedro de oxígenos con parámetros de red $a=b=4.55\text{Å}$ y $c=2.88\text{Å}$. (Véase la Figura 1b). Para temperaturas $T < T_c$, el dióxido de vanadio tiene una estructura *monoclínica*, con parámetros de red $a=4.56\text{Å}$, $b=5.38\text{Å}$, $c=5.75\text{Å}$ y $\beta=122.6^\circ$ (Véase la Figura 1a). La transición estructural ultrarrápida del orden de los *femtosegundos*, está acompañada por cambios abruptos en la *resistividad eléctrica* de cinco ordenes de magnitud y en la *transmitancia*, hasta de un 80% en la región del infrarrojo ($\lambda=10^{-6}$ a $\lambda=10^{-3}$ metros).

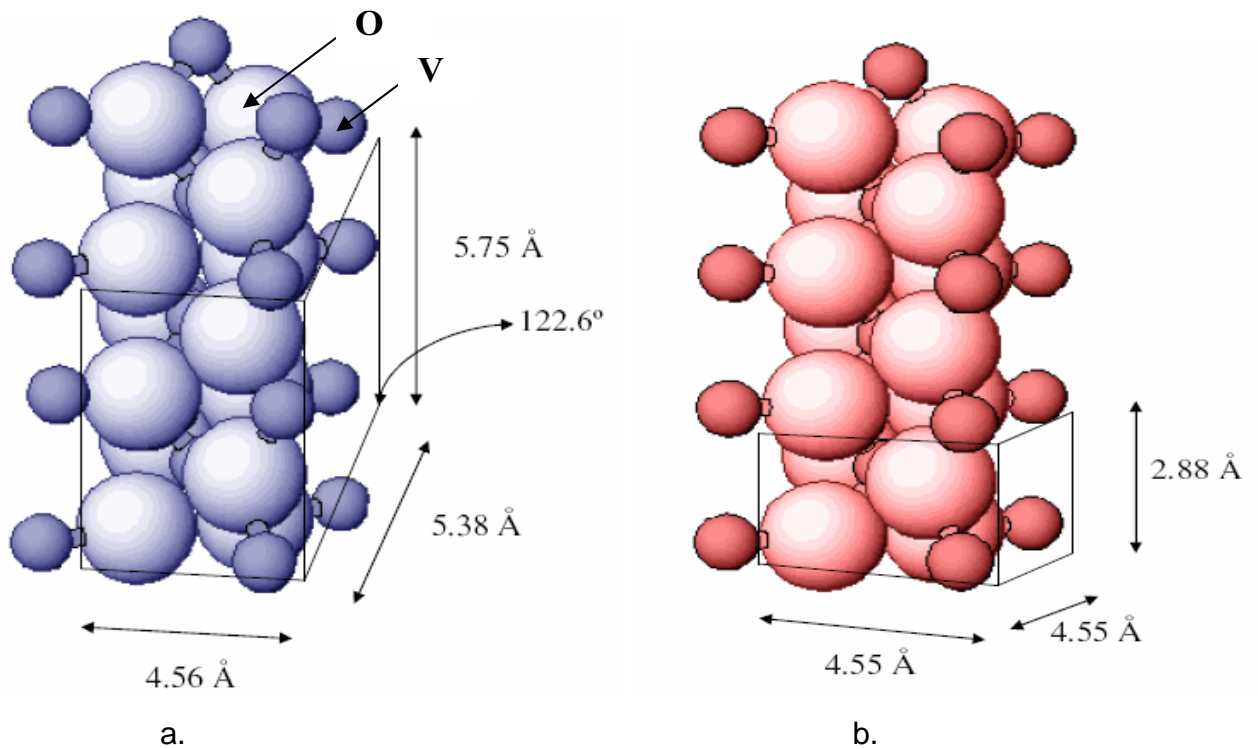


Figura 1. a. Estructura monoclinica ($T < T_c$) , b. Estructura tetragonal($T > T_c$).

Estos cambios abruptos en la resistividad eléctrica y en la transmitancia hacen que este material sea atractivo para aplicaciones tecnológicas tales como:

Recubrimientos termocrómicos: Los materiales termocrómicos cambian sus propiedades ópticas en función de la temperatura. Los recubrimientos termocrómicos basados en películas delgadas de VO_2 permiten obtener ventanas inteligentes termocrómicas, en las que es posible cambiar automáticamente su transparencia controlando la cantidad de luz y energía solar transmitida consiguiendo ahorro energético en aire acondicionado.

Haciendo uso de dopantes como el W o Mo, Nb , es posible reducir la temperatura de transición semiconductor-metal hasta los 29°C [15], permitido que a temperaturas menores de 29°C, el recubrimiento a base de *dióxido de vanadio* permita el paso de la radiación solar, sin embargo una vez se aumenta la temperatura por encima de 29°C, su estructura atómica cambia y este recubrimiento comienza a reflejar el calor.



“Smart windows block heat not light” (Revista nature), Agosto, 2004[3]

Recubrimientos electrocrómicos: Un material electrocrómico presenta la propiedad de cambiar su espectro de absorción y generalmente el color, por la aplicación de una diferencia de potencial [16].

El dióxido de vanadio es un material electrocrómico; la transición semiconductor-metal que experimenta y por consiguiente el cambio drástico en sus propiedades eléctricas y ópticas, puede ser inducido por la aplicación de un campo eléctrico [17]. Esta característica hace del dióxido de vanadio un material apropiado para la fabricación de recubrimientos electrocrómicos. Una ventana electrocrómica puede ser oscurecida o aclarada mediante pequeñas variaciones en el potencial o voltaje al cual está sometida, permitiendo el control automático de la cantidad de luz y calor que pasa a través de la misma.

Los dispositivos electrocrómicos son la base de varias aplicaciones industriales, como: espejos antirreflectivos, control del sobrecalentamiento de edificios, ventanas inteligentes, protectores oculares, indicadores de la temperatura para sistemas de seguridad y filtros ópticos, así como en pantallas o despliegues para telecomunicaciones. Actualmente se fabrican una gran cantidad de espejos retrovisores antirreflectantes para la industria automotriz basados en dispositivos electrocrómicos.

Fabricación de microbolómetros: Los detectores térmicos pueden ser divididos en tres tipos: (1) bolómetros, (2) termopilas y (3) detector piroeléctrico [18]. El bolómetro y la termopila son los detectores más usados, pues son los más sensibles a la radiación infrarroja.

Un bolómetro convierte la radiación infrarroja absorbida en calor, el cual a su vez cambia la resistencia de su capa de absorción. El bolómetro puede ser modelado como un elemento sensible a la radiación infrarroja. Debido a que los bolómetros son sometidos a radiación infrarroja y por consiguiente al calor, es necesario en algunos de ellos adaptar sistemas de enfriamiento, lo que los hace costosos. Sin embargo, existe un tipo de bolómetro que no necesita refrigeración, lo que permite que sea ligero y económico, pues evita gastos de mantenimiento. Su principal desventaja era la baja sensibilidad y lenta respuesta en el tiempo, pues no se lograba un correcto aislamiento de las partes que lo componen, pero este inconveniente ya se superó haciendo uso de la tecnología de micromáquinas en superficie (MEMS), que permite lograr la fabricación del bolómetro a escala micrométrica con buen aislamiento térmico en las estructuras.

El dióxido de vanadio es un material apropiado para la fabricación de microbolómetros debido a su variación de resistencia eléctrica en respuesta a los cambios de temperatura, así como a su alta sensibilidad a la radiación infrarroja.

La figura 2, muestra un esquema de una estructura de un píxel de un microbolómetro [19]. El píxel está dividido en dos partes, en la parte baja se encuentra un integrado de silicio en el que está suspendido un micro puente localizado en la capa superior. El micropuente esta compuesto de un diafragma y dos vigas, de tal forma que el diafragma se encuentra soportado por ellas permitiendo el aislamiento del circuito de silicio que es el sumidero de calor. La película delgada de VO_x , se deposita sobre el circuito de silicio y actúa como elemento activo del bolómetro.

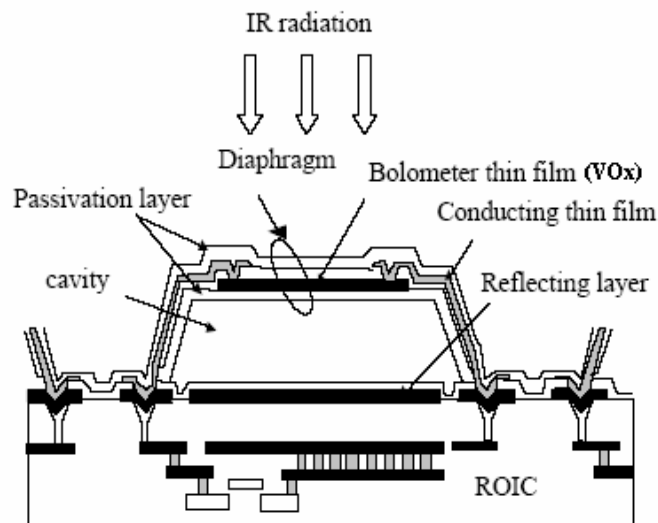


Figura 2. Sección transversal de un píxel de un microbolómetro

Switches eléctricos y ópticos ultra-rápidos: Las películas delgadas de VO_2 son empleadas para la construcción de dispositivos de switcheo eléctrico, debido a que la transición semiconductor-metal en el VO_2 se induce por la aplicación de un

voltaje y el tiempo en que ocurre dicha transición es del orden de los femtosegundos [20].

El campo eléctrico penetra de forma muy diferente en la fase semiconductor que en la fase metálica [21] (Véase la Figura 3.).

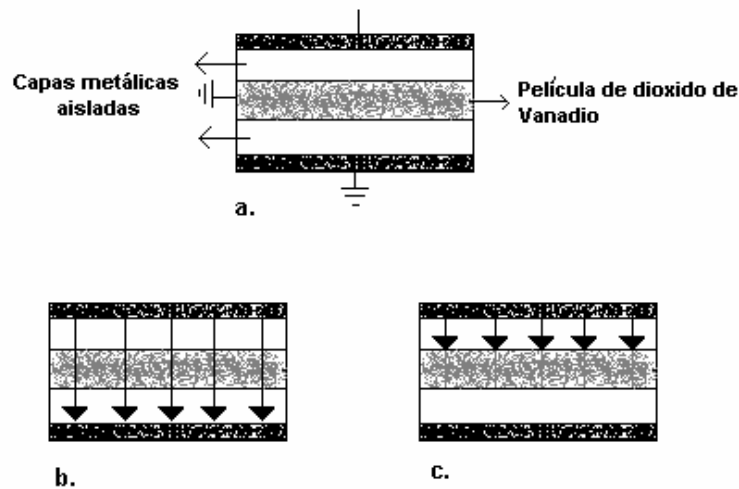


Figura 3. Diagrama esquemático de un arreglo experimental. a) la película delgada de óxido de vanadio se encuentra entre dos capas metálicas aisladas. b) Cuando la película está en estado semiconductor, las líneas de campo penetran a través de la película y terminan en el fondo de la capa metálica. c) Cuando la película está en estado metálico, las líneas de campo terminan sobre la superficie de la película.

Un esquema simple de un switch de VO_2 se muestra en la Figura 4. En él se encuentra una película de VO_2 , una compuerta (Gate), con dos contactos “fuente/drenador” (source/drain), implementados como regiones de VO_2 que están dopadas para que sean metálicas en un régimen de temperatura completo. Se asume que la temperatura está por encima, pero cercana a la temperatura de transición T_c , tal que en ausencia de un voltaje aplicado la película entera se

encuentra en estado metálico. A un voltaje $\pm V_G$, tal que $|V_G| = U_G$ (U_G es la energía interna), las películas pasaran a un estado semiconductor. Así mismo, comenzando en un estado semiconductor a un $|V_G| > U_G$, es posible que la película pase a un estado metálico, disminuyendo la magnitud del voltaje aplicado.

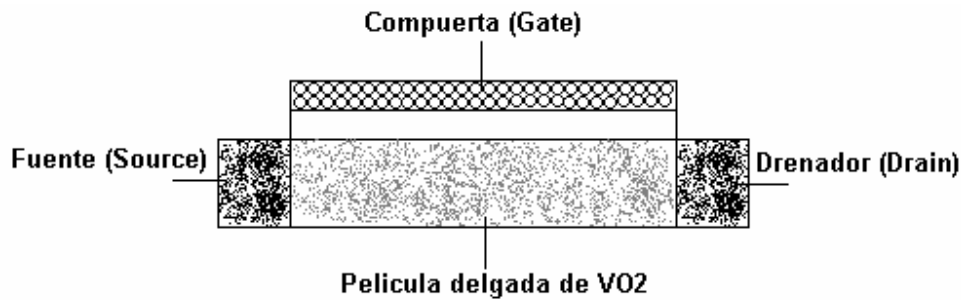


Figura 4. Switch de tres terminales con un canal formado por una película de dióxido de vanadio y una estructura de compuerta dieléctrica. A la temperatura de operación, en ausencia de un voltaje aplicado en la compuerta, el canal se encuentra en estado metálico. Los contactos fuente/drenador son del mismo material que el canal, pero en fase metálica, por efectos de dopantes. La aplicación de un campo en la compuerta a un voltaje $|V_G| = U_G$ hace que el canal pase a un estado semiconductor.

El switch ultra-rápido puede ser usado en electrónica y en circuitos ópticos. Las aplicaciones ópticas se basan en el cambio abrupto (femtosegundos), tanto en la transmitancia como en la reflectancia de la luz, cuando ocurre la transición semiconductor-metal.

Moduladores de luz:

Hoy en día existe gran variedad de moduladores de luz micro maquinados, que se basan en los efectos de reflexión, transmisión, interferencia o difracción. La mayoría de ellos cuenta con actuadores mecánicos, lo cual es un desafío en términos de complejidad en la fabricación, así como en confiabilidad.

Ópticamente, en el estado semiconductor las películas delgadas de dióxido de vanadio son transparentes y altamente reflectivas en el estado metálico, lo que las convierte en buenas candidatas para aplicaciones como moduladores de luz.

En la Figura 5a se muestra un píxel de un modulador de luz, basado en VO_2 y en la Figura 5b se presenta un arreglo construido de 64×64 píxeles, usando la tecnología de micromáquinas (MEMS) [22]. Cada píxel se encuentra aislado de los píxeles adyacentes. La modulación de la luz en el arreglo, se debe a la variación de la reflectancia ó transmitancia óptica de la película delgada de VO_2 . Inicialmente en el estado de baja temperatura $T < T_c$, el arreglo se encuentra estable. Momentáneamente se suministra calor en el píxel, lo que conlleva a que pase a estado metálico, produciendo un contraste óptico entre los píxeles que se encuentran a diferentes temperaturas.

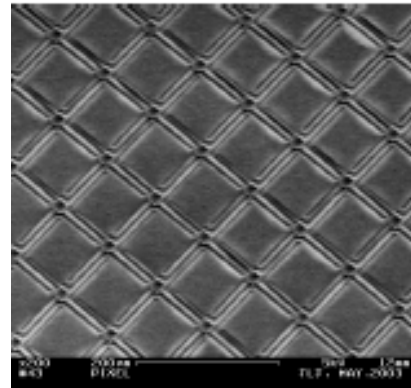
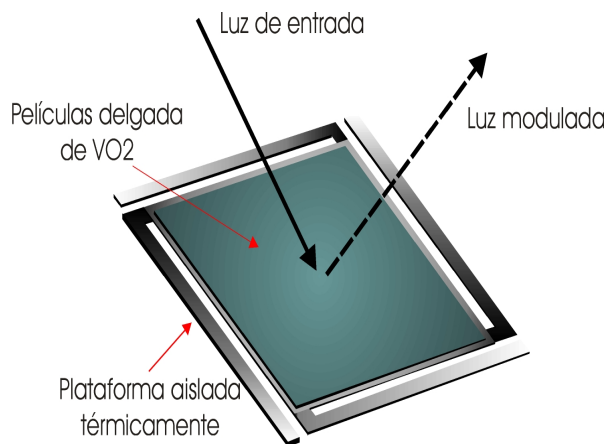


Figura 5. a) Esquemático de un píxel de un arreglo de un modulador de luz a base de VO₂.

b) Micrografía del arreglo de píxeles, que conforma el modulador de luz.

1.2. TRANSICIÓN SEMICONDUCTOR-METAL

Muchos de los metales de transición, tales como Nb, W, La y V, se caracterizan por tener orbitales *d* parcialmente llenos, lo que contribuye a un acoplamiento metálico y a una conducción eléctrica. Algunos de estos elementos forman dióxidos que presentan estructura tipo rutilo, como es el caso de los dióxidos presentados en el cuadro 2, los cuales poseen electrones libres en los niveles 3d. Sin embargo aunque estos dióxidos compartan características similares (como la ubicación en la serie 3d y estructura), su comportamiento es muy diferente: por un lado el TiO₂ es un semiconductor con un gran gap, el CrO₂ es un semi-metal ferromagnético, el MnO₂ es un semiconductor antiferromagnético y el VO₂, es un material que experimenta transición semiconductor-metal, acompañado con cambios en su estructura.

El dióxido de Niobio NbO_2 es otro dióxido que experimenta la transición semiconductor-metal, pero a diferencia del VO_2 , se encuentra en la serie 4d, y sus propiedades eléctricas son diferentes. Goodenough [23] intentó dar una explicación a las diferentes tendencias en estos dióxidos, sin embargo una teoría que explique al mismo tiempo las similitudes estructurales que presentan estos dióxidos, así como sus diferencias en las propiedades eléctricas, no está disponible hasta la fecha.

Cuadro 2. Propiedades de los óxidos de metales de transición que presentan estructura tipo rutilo.

	d_0	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
3d	TiO_2 (S)	VO_2 (S-M)	CrO_2 (F-M)	MnO_2 (AF-S)			
4d		NbO_2 (S-M)	MoO_2 (M)	TcO_2 (M)	RuO_2 (M)	RhO_2 (M)	
5d			WO_2 (M)	ReO_2 (M)	OsO_2 (M)	IrO_2 (M)	PtO_2 (M)

Donde: S=Semiconductor, M= metal, AF=Antiferromagnético, F=Ferromagnético.

En el Dióxido de Vanadio VO_2 , Morin [24] fue el primero en observar la transición S-M por influencia de la temperatura. La dificultad para encontrar una explicación para esta transición estructural radica en la naturaleza misma de la transición, pues es considerada por algunas teorías como una transición abrupta (criterio de Mott), lo que constituye una transición de primer orden, o una transición de segundo orden, continua (Modelo de Hubbard). Así mismo existen dudas si la transición se debe a efectos de correlación electrón-electrón ó de interacción electrón-fonón (Pierls).

1.2.1 Criterio de Mott: Mott [25], describe la transición semiconductor –metal o aislante-metal, imaginando un arreglo cristalino de átomos de hidrógeno con una constante de red a , que puede variarse. En esta hipótesis, una red cúbica simple de átomos de hidrogeno, al cero absoluto será un **metal** solamente si la constante de red es menor que un valor critico de a_c .

$$a_c \cong 4.5a_0 \quad (1)$$

Donde

$$a_0 = \frac{\epsilon \hbar^2}{me^2} \quad (2)$$

a_0 es el radio de la primera orbita de Bohr de un átomo de hidrogeno en un medio de constante dieléctrica ϵ . Para valores más grande que la constante de red ($a > a_c$), el cristal es un **aislante**.

Desde otro punto de vista, partiendo del estado metálico y expandiendo la red de átomos de hidrogeno el sólido se convertirá en aislante, asumiendo que el cambio de estado comienza cuando un electrón de conducción del metal puede formar un estado de acoplamiento con un ion, esto involucra un apantallamiento de la interacción Coulombiana por los electrones de conducción: a bajas densidades electrónicas se forma un estado acoplado y el metal se convierte en aislante.

La energía potencial de apantallamiento de un par electrón-hueco, o de un par electrón-protón, esta dada por:

$$U(r) = -\frac{e^2}{r} e^{-\lambda r} \quad (3)$$

Donde λ , es una constante de apantallamiento:

$$\lambda^2 = \frac{6\pi n_0 e^2}{\varepsilon_F} = \frac{4me^2 n_0^{1/3}}{\hbar^2} * \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \cong \frac{4n_0^{1/3}}{a_0} \quad (4)$$

Con

$$\varepsilon_F = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) (3\pi^2 n_0)^{2/3} \quad (5)$$

La transición metal-aislante puede ocurrir cuando el potencial de apantallamiento, alrededor de una carga positiva se acerca al potencial dado por (3). Según Mott, la transición debería ser discontinua, desde un estado en el que todos los electrones están atrapados, a un estado en el que todos están libres, esto podría ocurrir cuando:

$$n^{1/3} a_0 = 0.2 \quad (6)$$

Donde n , es el número de electrones por unidad de volumen o densidad crítica de electrones y a_0 es el radio de Bohr. La transición de Mott ha sido observada en ciertos óxidos metálicos que comienzan a conducir sobre cierto valor de temperatura. Esta teoría puede ser aplicada también a centros de impurezas en los semiconductores, multiplicando a_0 por la constante dieléctrica del material.

Específicamente la transición semiconductor-metal se presenta en el dióxido de vanadio VO₂ alrededor de 68°C manifestando cambios en su estructura y en sus

propiedades eléctricas y ópticas. Teniendo en cuenta la ecuación (7), es posible modificar la temperatura de transición, adicionando impurezas que actúan como donadores (N_d), tal es el caso del Mo ó W, que permiten a ciertas concentraciones obtener temperaturas de transición cerca de los 30°C. Al adicionar dopantes que actúan como receptores (N_a), la temperatura de transición puede superar los 70°C; un ejemplo de este tipo de donantes es el titanio. Por otro lado se ha observado que la transición se puede inducir mediante la aplicación de un campo eléctrico $n(V)$ [20] o mediante excitación láser N_{PH} [26], lo que ha motivado la investigación de este material para el desarrollo de switches eléctricos, específicamente transistores de efecto de campo, así como dispositivos de switcheo ópticos ultrarrápidos.

Es posible afectar el valor de la densidad de portadores crítica n , de tal forma que se produzca la transición metal-aislante. Así [27]:

$$n = n(T) + (N_d - N_a) + N_{PH} + n(V) \quad (7)$$

Donde,

$n(T)$, que constituye la generación de portadores por efectos térmicos.

N_d y N_a , constituyen dopantes (donadores y receptores), que aumentan o disminuyen la densidad de portadores.

N_{PH} , es el aumento de la densidad de portadores, a causa por la interacción con láser.

$n(V)$, aumenta la densidad de portadores debido a la aplicación de un voltaje o campo eléctrico.

1.2.2 Modelo de Hubbard: Suponiendo que existe una distancia grande entre átomos en un material, los espines forman un arreglo antiferromagnético de manera que el material sea aislante [28], si además un electrón adicional es introducido, éste puede localizarse en uno de los átomos llamados i , como se muestra en la Figura.6. Se denota por ψ_i a la función de onda de los electrones con un electrón extra sobre el átomo i , entonces un estado en el cual el electrón se mueve con un número de onda k , puede ser descrito por la siguiente sumatoria de funciones de onda:

$$\sum_i e^{ika_i} \psi_i \quad (8)$$

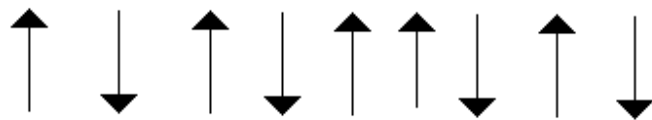


Figura. 6. Movimiento de un electrón en una banda superior de Hubbard.

Donde a_i denota el sitio de red i . Estos estados forman una banda de energía, usualmente llamada **Banda superior de Hubbard**, el ancho de esta banda se denota por B_1 . De la misma forma que el caso anterior, si un electrón es removido de un átomo i (Véase la Figura .7), las funciones de onda para este sistema son:

$$\sum_i e^{ika_i} \psi'_i \quad (9)$$

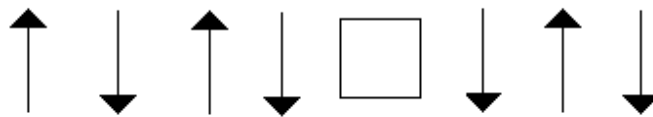


Figura.7. Movimiento de un hueco, marcado por un cuadro, en una banda inferior de Hubbard.

Las funciones de onda descritas en (9) representan el movimiento de este “hueco”. Su banda de energías es conocida como **Banda inferior de Hubbard**, y su ancho se denota por B_2 .

Rechazando la interacción electrón-hueco, la transición semiconductor-metal ocurriría cuando las dos bandas mencionadas se traslapen. Para valores finitos de a , la energía de separación entre las dos bandas, debería ser la energía de Hubbard interna dada por (11), de tal forma que la transición ocurre cuando:

$$\frac{1}{2}(B_1 + B_2) = U \quad (10)$$

$$U = \left\langle \frac{e^2}{r_{12}} \right\rangle \quad (11)$$

Donde $\langle \rangle$ denota un promedio sobre un solo sitio.

Hubbard plantea un modelo en el cual la interacción entre los electrones es incluida solamente cuando ellos se encuentran en el mismo átomo, así mismo el modelo de Hubbard no incluye fuerzas de largo alcance ni un cambio discontinuo en el número de portadores.

2. FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE VO₂

Existen diversos métodos para fabricar películas delgadas de VO₂, como: Ablación láser [29], Deposición química por vapor (CVD) [30], Deposición por Láser pulsado [31] y Sputtering R.F. [32]. En el presente trabajo se utilizó un sistema de Magnetron Sputtering R.F a 13.56MHz, utilizando un blanco (target) de vanadio metálico y sustratos de Si(100) y vidrio.

2.1 PROCESO DE DEPOSICIÓN POR PULVERIZACIÓN CATÓDICA (SPUTTERING)

El proceso de pulverización catódica (sputtering), se lleva a cabo cuando iones se aproximan a la superficie de un sólido, usualmente llamado *target*, de modo que se producen los siguientes fenómenos [33]: (Véase la Figura 8).

- El ion puede ser reflejado. Esta reflexión es la base de la técnica conocida como *Espectroscopia de dispersión de iones*, que permite caracterizar la superficie de un material.
- El impacto del ion en el target puede causar que el target expulse un electrón, llamado usualmente *electrón secundario*.
- El ion puede terminar incrustado en el target. Este fenómeno es conocido como *Implantación de iones* y es usado ampliamente en la tecnología de circuitos integrados para dopar selectivamente con impurezas específicas.
- El impacto del ion puede ser también responsable de reordenamientos estructurales en el material que constituye el target.

- El impacto del ion puede generar una serie de colisiones entre átomos del target, produciendo la expulsión de uno de éstos átomos. Este proceso de expulsión es conocido como **Pulverización catódica** ó **Sputtering**.

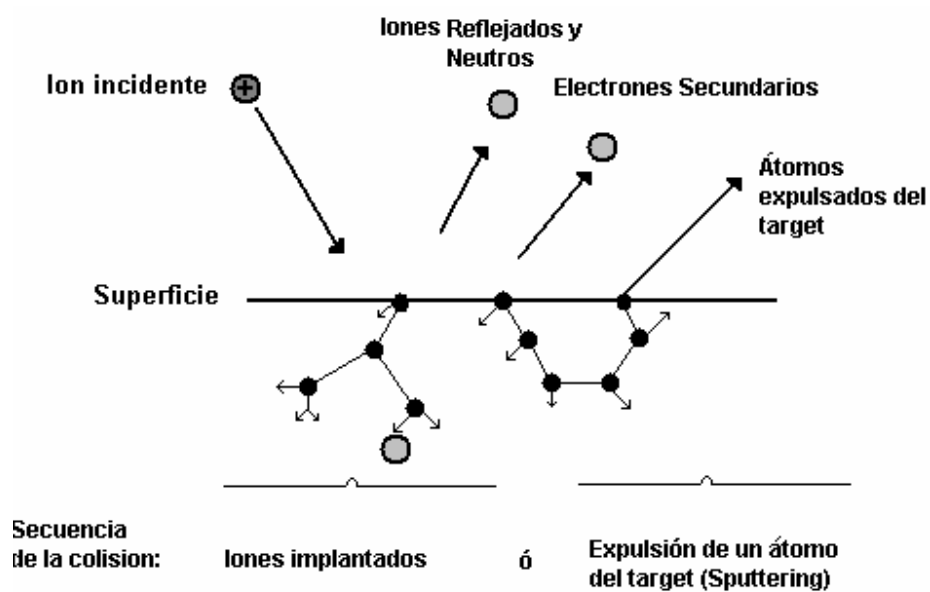


Figura 8. Interacciones de iones con una superficie.

En el proceso de **pulverización catódica**, los átomos desprendidos del *target* (blanco), son trasladados hacia un material receptor llamado *sustrato*. En el sustrato el material recibido se organiza de acuerdo con sus propiedades cristalográficas y procesos de difusión.

Tanto el target como el sustrato se encuentran en una cámara a la que se le realiza vacío a una presión de 1×10^{-6} mbar, aproximadamente. Posteriormente se introduce en la cámara de vacío gas inerte, usualmente argón, a una presión

específica. La acción de un campo eléctrico (**Sputtering DC**), o de un voltaje alterno a frecuencias alrededor de 10MHz (**Sputtering RF**), aceleran a los electrones, que colisionan con los átomos de argón, convirtiendo a algunos de ellos en iones de argón y en más electrones para producir una descarga (Véase la Figura 9), repitiendo este proceso una y otra vez es posible construir un recubrimiento de muchas capas atómicas o moleculares del material target, en el sustrato. Un recubrimiento tal que su espesor sea menor que $1\mu\text{m}$, es llamado **película delgada** [34].

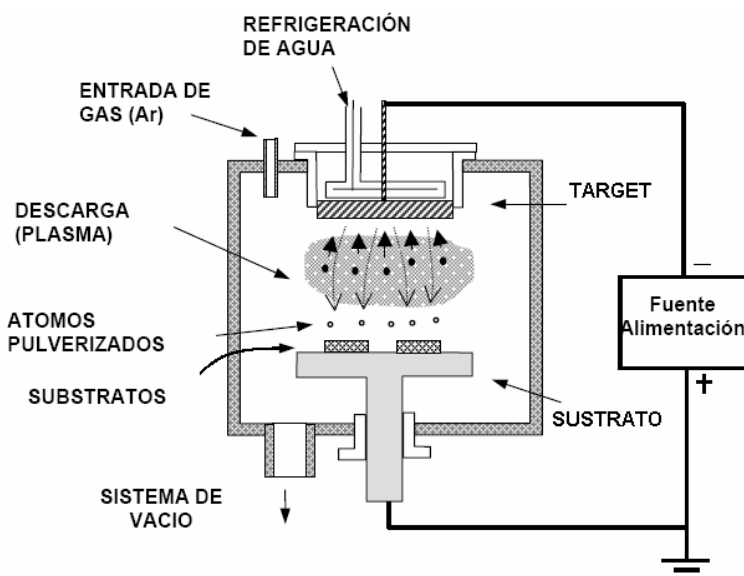


Figura 9. Esquema de un sistema de pulverización catódica (DC).

En los sistemas de sputtering DC es necesario que el target sea conductor. Es desventajoso utilizar target no metálicos en este sistema, pues se producen problemas de tensión causados por el calentamiento resistivo.

2.1.1 Sistema Magnetron Sputtering R.F.: La técnica de Sputtering R.F es utilizada para crecer películas delgadas a partir de un target, que puede ser no metálico. Emplea una fuente de voltaje alterno (**Generador de R.F**), a frecuencias alrededor de 10 MHz y proporciona la potencia necesaria para la ignición y sostenimiento del plasma generado en la cámara de alto vacío. La frecuencia de 13.56 MHz ha sido reservada para procesos de plasma, dada por la *Comisión Federal de Comunicaciones* y es la frecuencia mas utilizada [34]. Para transmitir la potencia generada por la fuente es necesario una **red de acople de impedancias**. Disponer de un sistema de acople de impedancias permite incrementar la disipación de potencia en la descarga, además protege al generador de R.F. La red está compuesta por inductores y/o capacitores variables que se ajustan de tal forma que su impedancia sea igual a la impedancia de la carga, es decir que se produzca un acople de impedancias.

El target es bombardeado alternamente por iones y electrones presentes en la atmósfera de la cámara de vacío, provocándole desprendimiento de átomos que posteriormente se depositan en el sustrato (Véase la Figura.10). La presencia de un sistema **magnetron** en un Sputtering R.F permite atrapar electrones cerca del target incrementando la eficiencia de la ionización, también permite confinar el plasma de modo que los átomos pulverizados se encuentren menos dispersos en la cámara de vacío, de este modo el crecimiento es más eficiente, aumentando las velocidades de deposición de 1 a 3 nm/min y reduciendo las presiones de operación ($\approx 1\text{mTorr}$). Esto se logra con campos eléctricos y magnéticos que son generalmente perpendiculares entre si. Existen magnetrones cilíndricos, circulares y planares.

La aplicación de campos magnéticos para mejorar la ionización data de 1936 [34], pero su uso efectivo en sistemas sputtering es más reciente. Los magnetrones

originalmente eran dispositivos válvula que amplificaban señales de alta frecuencia, pero el nombre también se aplica actualmente en sistemas sputtering y utiliza el mismo principio de campos eléctricos y magnéticos cruzados.

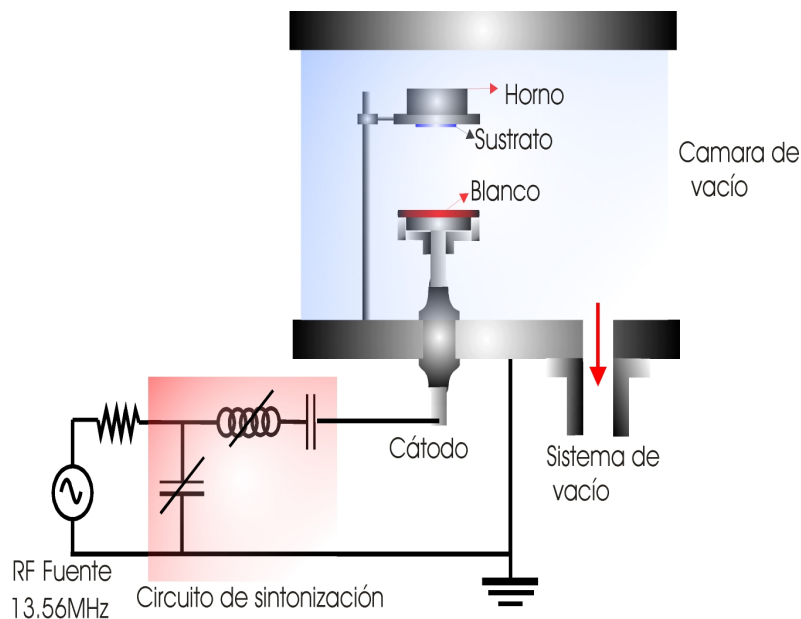


Figura. 10. Esquema de un sistema magnetrón sputtering R.F.

2.1.2 Formación de películas delgadas: En el proceso de deposición por pulverización catódica como en otros procesos de deposición al vacío, el material llega al sustrato principalmente en forma atómica o molecular (Véase la Figura .11). Los átomos se difunden sobre el sustrato con un movimiento determinado por su energía de acoplamiento al sustrato, por su naturaleza, y por la temperatura a la cual se encuentre el sustrato. Energéticamente, la superficie del sustrato es como un cartón de huevos, donde cada una de las depresiones constituye un punto de descanso o *sitio de adsorción* para los átomos que se depositan y difunden. En cada salto, el átomo saltará sobre la barrera a un sitio adyacente,

incluso podría saltar fuera del “cartón de huevos”. Después de un cierto tiempo el átomo puede evaporarse de la superficie o puede unirse con otro átomo que se difunda, para formar un **doblete**, el cual tiene menor movilidad pero es más estable que un solo átomo. La posibilidad de formar pares atómicos dependerá de la densidad electrónica del átomo. Los *dobletes* se unirán a otros átomos para formar **tripletes**, **cuadrupletes**, etc. Esta etapa en el proceso de crecimiento se llama **nucleación**, llevando a la formación de **islas** cuasiestables; cada una contiene cientos de átomos y tiene típicamente densidades de $10^{10}/\text{cm}^2$. En la etapa de crecimiento de las islas, estas crecen hasta el punto de tocarse. El fenómeno es conocido como etapa de **aglomeración** o **coalescencia**.

A partir de observaciones realizadas usando microscopía electrónica de transmisión, en la etapa de coalescencia pareciera que las islas mostrarán un comportamiento similar al de los líquidos, así como reorientaciones cristalográficas, resultado de la competencia entre las estructuras de las islas que se están aglomerando. El proceso de coalescencia continúa hasta que la película alcanza una **continuidad**, sin embargo esto no ocurre en ciertos casos sino hasta que la película haya alcanzado algunos cientos de Åmstrongs de espesor.

Durante la etapa de coalescencia, la película consiste de valles y crestas. Durante la etapa de formación de islas, cada isla contiene sólo unos pocos cristales. En un sustrato policristalino, la orientación de las islas será aleatoria, de tal forma que la película que se formará será **policristalina**. En un sustrato monocristalino, la orientación de las islas puede estar determinada por la estructura del sustrato de tal forma que el crecimiento y la coalescencia conduzcan a la formación de una película monocristalina. Este fenómeno es conocido como **epitaxialidad** [34].

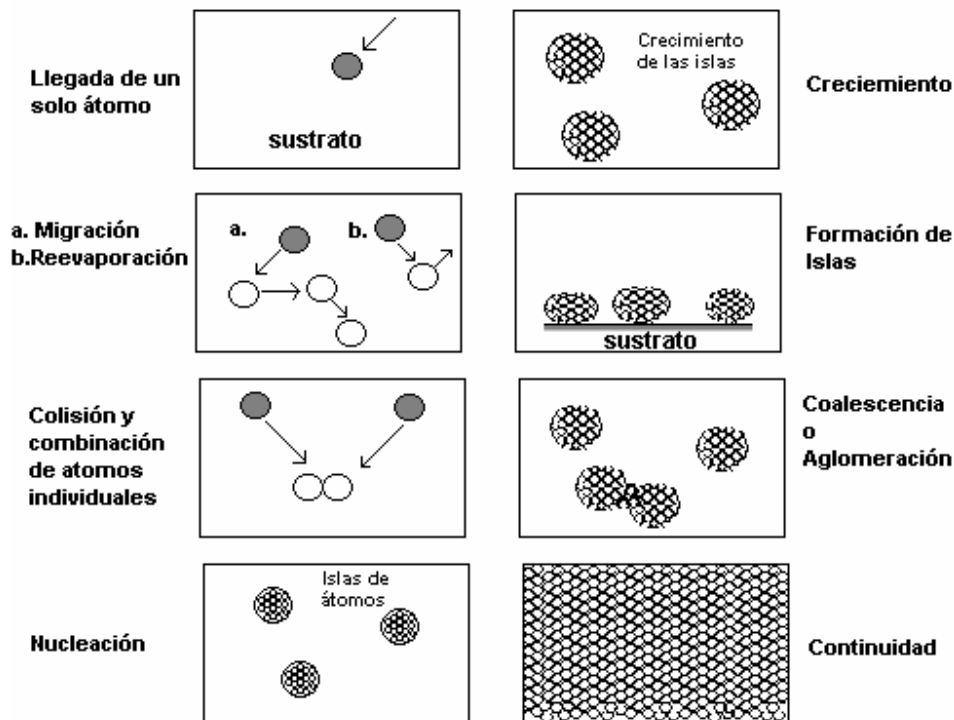


Figura 11. Formación de una película delgada (Leaver and Chapman 1970).

La epitaxialidad es quizás el fenómeno más importante en la tecnología de dispositivos semiconductores en película delgada y tiene importantes aplicaciones en la óptica, recubrimientos duros y de protección, películas usadas para almacenamiento de información y despliegue de información.

2.2 ADECUACIÓN DEL SISTEMA MAGNETRÓN SPUTTERING R.F. DEL LABORATORIO DE FÍSICA DE BAJAS TEMPERATURAS.

El crecimiento de películas delgadas de cualquier material es un mecanismo complejo, en el cual suceden una serie de etapas a nivel microscópico como:

llegadas del átomo a la superficie, adsorción y posterior difusión superficial, formación de capas nuevas, etc. Cada una de estas etapas depende de la etapa previa y al mismo tiempo de los parámetros del proceso de deposición como: presión, temperatura, naturaleza del material a depositar. El conjunto de todas estas etapas determina el proceso de crecimiento y finalmente la morfología y propiedades eléctricas, ópticas mecánicas, magnéticas, de la película depositada.

Sumado a la dificultad de obtener películas delgadas, obtener películas delgadas de VO₂, específicamente, es más complicado, pues este material es altamente sensible a la estequiometría, de modo que hay que garantizar un adecuado suministro de los gases y manejo de la temperatura de fabricación. En el crecimiento de películas delgadas de VO₂, están involucrados parámetros críticos como: presión de oxígeno y argón en la cámara de vacío, temperatura del sustrato, distancia comprendida entre el target y el sustrato, tiempo de crecimiento, potencia suministrada y naturaleza del material a ser usado como sustrato. Para regular la entrada de oxígeno a la cámara de vacío y calentar el sustrato, se instaló una válvula milimétrica y un horno calefactor respectivamente.

2.2.1 Instalación y adecuación de un horno calefactor en la cámara de vacío del sistema Magnetron Sputtering R.F.: Para alcanzar las temperaturas requeridas para la fabricación de películas delgadas de VO₂, se instaló un horno que alcanza temperaturas cercanas a los 1000°C., en él que se encuentran acoplados 2 termopares tipo J (hierro-constantan) (Véase la Figura.12).

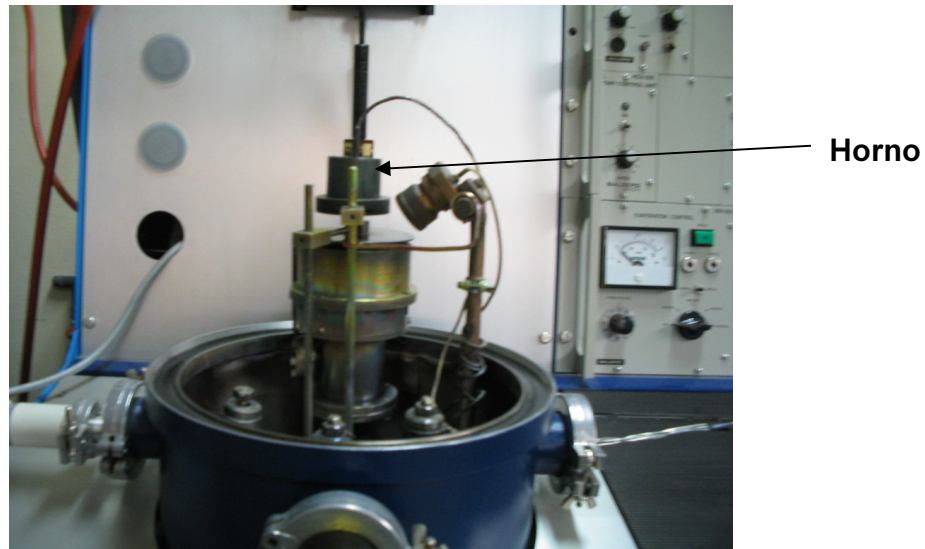


Figura 12 Horno calefactor.

Sobre el horno van adheridos los sustratos. Para garantizar que la temperatura sea uniforme y el crecimiento de la película también lo sea, se fabricó una pieza en aluminio que permite sostener el horno y al mismo tiempo el sustrato encima del target (Véase la Figura 13). Se utilizó aluminio pues soporta las temperaturas de crecimiento ($<600^{\circ}\text{C}$) y presenta alta conductividad térmica.

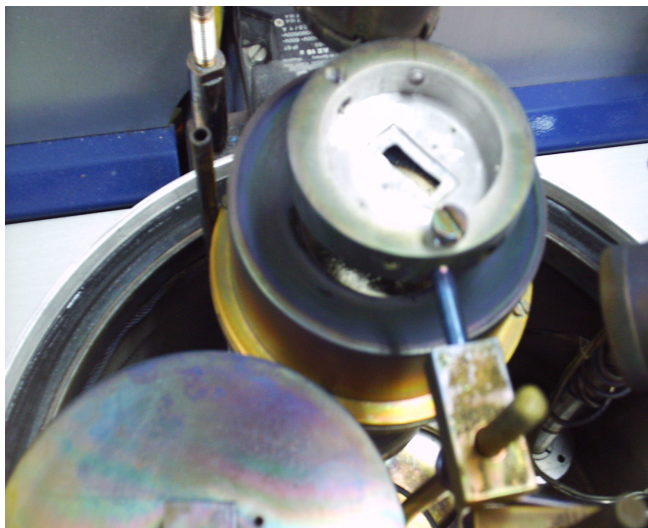
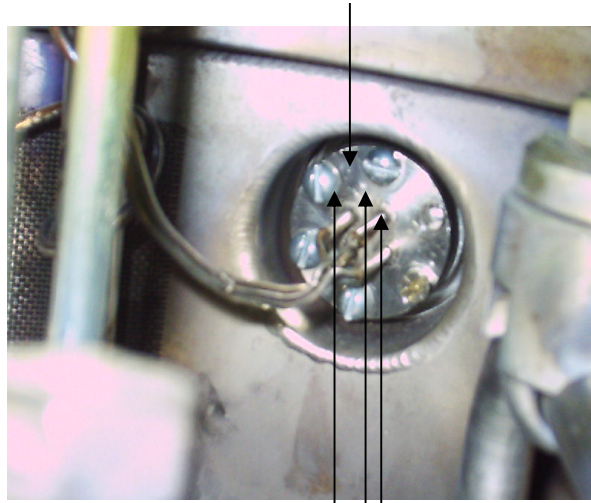


Figura 13 Pieza porta-sustratos.

Para sostener el sustrato se utilizan dos láminas de bronce, aseguradas por medio de tornillos a la pieza, de tal forma que el sustrato queda adherido al horno mecánicamente, evitando utilizar pegantes de altas temperaturas que podrían contaminar la película. Las dimensiones de la pieza se basaron en las dimensiones del horno y de los sustratos. La pieza que soporta el horno, así como las láminas para ajustar los sustratos, se acoplaron al soporte existente para el porta-sustratos.

Por otro lado, para que el horno caliente, es necesario suministrarle corriente por dos terminales que posee para este fin. Otras dos terminales corresponden a las salidas de voltaje que proporcionan los termopares. Esto indica que los conectores del horno debe estar en contacto con el exterior, es decir fuera de la cámara de vacío, sin producir fugas, pues una pequeña fuga impide el cierre hermético de la cámara y por consiguiente la fabricación de las películas. Para permitir el acople del horno entre el exterior y la cámara de vacío, se diseñó un pasamuros en aluminio (Véase la Figura 14a y 14b), por el que pasan los cables thermocoax® (cables con recubrimiento cerámico que permite su aislamiento), por los que se suministrará la corriente, así como los cables thermocoax® que provienen de los termopares, de tal forma que no existan fugas. El pasamuros fue acoplado a una de las salidas de la cámara de vacío, que se usa normalmente para el suministro de gases.

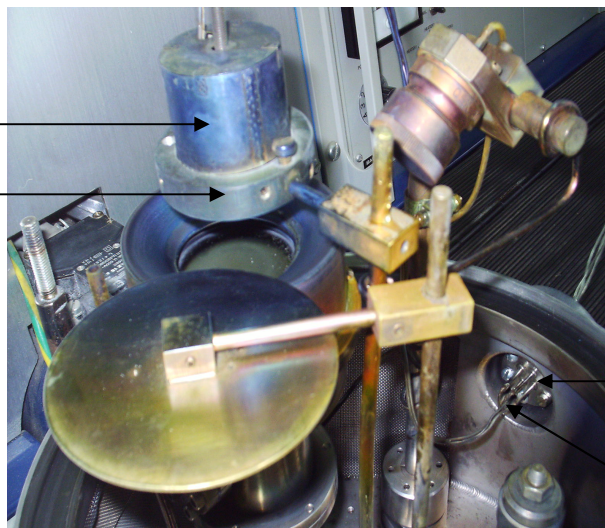
Pasamuros



Cables de salida de voltaje-termopar y suministro de corriente

Figura 14a . Pasa muros instalado.

Horno
Porta sustrato



Pasamuros

Cables de salida de voltaje-termopar y suministro de corriente

Figura 14b.Sistema Horno, portasustrato y pasamuros.

Posterior a la instalación del horno se verificó que no existiesen fugas, haciendo vacío a la cámara. La fuente de corriente de marca *Drusch*, utilizada para calentar el horno tiene un rango de voltaje de 0V a 75V y un rango de corriente de 0A a 20A.

Para obtener el valor de temperatura que se registra con los termopares, se mide el voltaje disponible en las terminales de los termopares ubicados en el horno, la relación voltaje – temperatura, se obtuvo de una tabla estándar de termopares tipo J [35].

La salida de voltaje de los termopares depende tanto de la temperatura en la unión de los cables del termopar, como de la temperatura en la junta de referencia [36] (Véase la Figura 15). Se construyó un circuito de compensación que elimine el voltaje generado en la unión de referencia, que se encuentra a temperatura ambiente y no cause medidas erróneas en la lectura de voltaje del termopar.

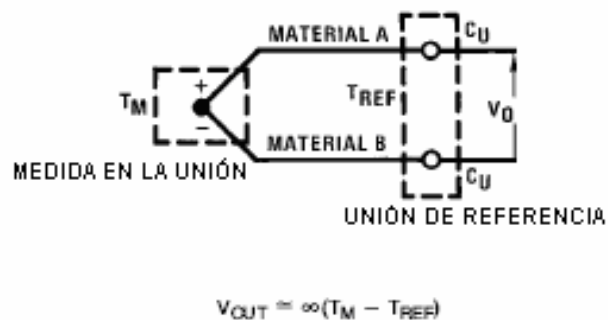


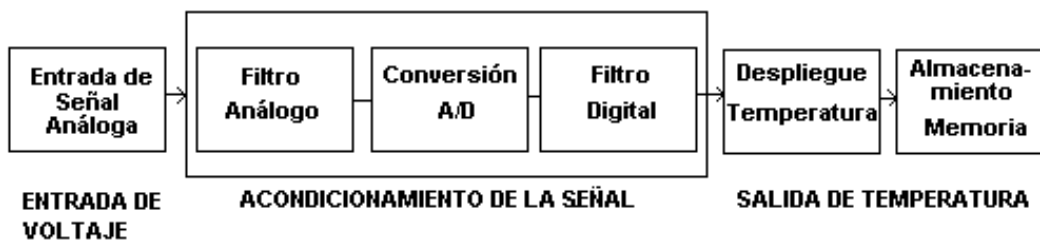
Figura 15. Esquema de medida de voltaje en un termopar.

Para realizar la compensación de temperatura, se construyó un circuito eléctrico (Anexo 1), que adicionara un valor de voltaje de compensación al valor de salida del termopar, de tal forma que la temperatura en la unión de referencia parezca

0°C, independiente de la temperatura a la que se encuentre, es decir aunque existan cambios en la temperatura ambiente, no influirán en el valor medido por el termopar.

Para evitar obtener los valores de temperatura por medio de tablas, se diseñó un circuito eléctrico que permite monitorear los valores de temperatura directamente en grados centígrados, así como el almacenamiento de los mismos cada 2 minutos, de este modo se obtiene un registro de temperatura a lo largo del proceso de crecimiento de la película delgada de VO₂.

En el diseño del circuito se tuvo en cuenta 3 etapas básicas: adquisición de la señal, acondicionamiento de la señal, despliegue y almacenamiento. A continuación se muestra un esquema en el que se presenta el contenido de cada una de las etapas.



En la primera etapa, la señal de voltaje compensada se recibe de los terminales de salida del termopar tipo J, y se transmite hacia un voltímetro Keithley, que tiene salida de voltaje análogo.

En la segunda etapa, la señal que se recibe del voltímetro es filtrada por un filtro análogo que corresponde a un filtro Bessel de tercer orden, con una frecuencia de

corte de 8 Hz, posteriormente la señal que proviene del filtro es amplificada por un amplificador de instrumentación INA128 y digitalizada por un microcontrolador PIC 18F452, que posee un conversor de 10 bits. A los datos convertidos se les aplicó un filtro digital de promedio móvil [37] (Moving Average) que también se realizó en el microcontrolador mencionado anteriormente, mediante programación en código C, donde se utilizaron técnicas de sobremuestreo y promedio, para reducir el ruido causado durante la etapa de conversión A/D . Se utilizó una pila de 40 datos de frecuencia para la realización del filtro.

En la tercera etapa, los datos de voltaje digitalizados se convierten a valores de temperatura, implementando el polinomio del cuadro 3 [38], en el microcontrolador PIC 18F452.

$$T = a_0 + a_1v + a_2v^2 + a_3v^3 + \dots + a_nv^n$$

Cuadro3. Coeficientes polinomiales para el polinomio de conversión de voltaje (μV) a temperatura, para el termopar tipo J.

Rango	Termopar tipo J
	0°C a 760°C
a_0	0
a_1	1.978425E -2
a_2	-2.001204E -7
a_3	1.036969E -11

a_4	-2.549687E -16
a_5	3.585153E -21
a_6	-5.344285E -26
a_7	5.099890E -31
Error	$\pm 0.05^\circ\text{C}$

Los valores de temperatura se despliegan por medio de una pantalla LCD.

Para disponer de un registro de temperatura durante el proceso de fabricación de las películas delgadas de VO_2 , se utilizó la memoria EEPROM del microcontrolador y se realizó el registro de temperatura cada 2 minutos, pues de acuerdo a las condiciones de fabricación estipuladas para el dióxido de vanadio, la temperatura no cambiará significativamente en un rango menor a éste.

El usuario puede en cualquier momento acceder a los datos almacenados, conectándose vía RS-232, con un PC, para esto se realizó un programa en LabView en el que el usuario obtiene los valores de temperatura registrados y puede además guardarlos en un archivo externo al programa que puede ser leído por cualquier programa editor de texto o por uno estadístico como Origin®.



Figura 16. Equipo de lectura y presentación de la temperatura del horno instalado.

2.2.2 Instalación de válvula milimétrica para suministro de gases a la cámara de vacío: Para realizar el suministro de los dos gases requeridos, se instaló una válvula milimétrica *Hoke 1600 serie Cv 0008*, con una máxima presión de operación de 24.2 MPa, a 21°C (Véase la Figura 17). Para la instalación de la válvula se diseñó un pasamuros en la tapa de la cámara de vacío, que posibilita que la válvula quede en contacto con el interior de la cámara de tal forma que no ocasione fugas.

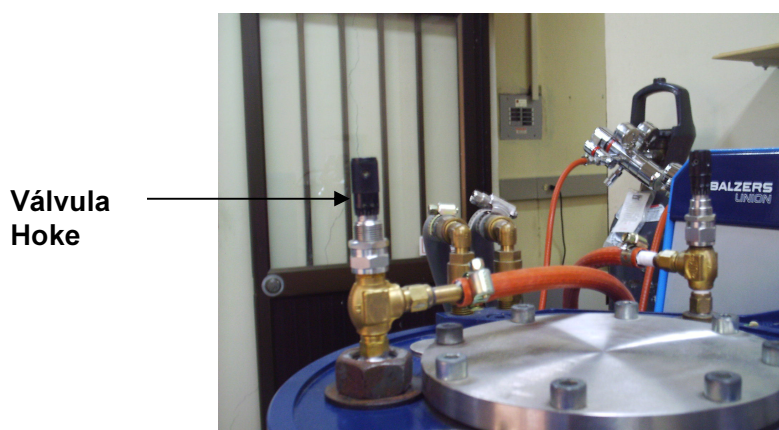


Figura 17. Válvula milimétrica *Hoke* instalada en la cámara de vacío.

El suministro de los gases se realizó por medio del manejo de presiones (mbar) parciales en la cámara. Los valores de presión se miden por medio de dos manómetros Pirani que se encuentra en la cámara de vacío.

2.3. FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE VO₂ POR MAGNETRÓN SPUTTERING R.F.

Las películas delgadas de VO₂ se fabricaron mediante la técnica de Magnetron Sputtering R.F., descrita en el numeral 2.1.1, haciendo uso del equipo de la marca *Balzers*, BAE250 (Véase la Figura 18), el cual es muy versátil pues permite realizar pulverización catódica DC, usando una fuente de alto voltaje, pulverización catódica R.F., usando un generador de R.F, y evaporaciones.

Entrada de gases Ar y O₂



Cámara de vacío

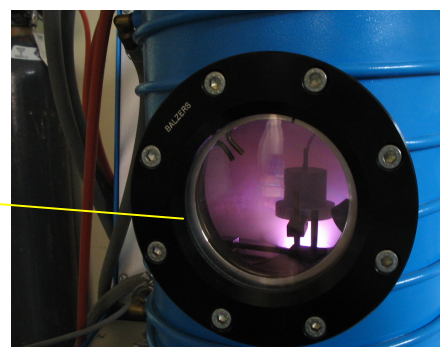


Figura 18. Equipo de Pulverización catódica *Balzers* (BAE250)

Como primera etapa del proceso se ubica el sustrato en el portasustrato que se encuentra en la cámara de vacío y que está en contacto con el horno. Luego se realiza vacío en la cámara, por medio de dos bombas, inicialmente por una bomba mecánica que alcanza un vacío máximo de 1×10^{-2} mbar, seguido por una bomba turbomolecular de alto vacío (1×10^{-5} mbar).

La presión en la cámara se sensa con dos manómetros pirani (Véase la Figura 19). Cuando la cámara alcanza una presión de 1×10^{-5} mbar, se calienta el sustrato a una temperatura determinada por los parámetros de crecimiento encontrados para las películas de VO_2 . El calentamiento se logra suministrando corriente al horno y se lleva a cabo durante todo el proceso de crecimiento., así como el suministro de argón de 99.99% de pureza.



**Lector de presión del
Manómetro Pirani**

Figura. 19 Lector de presión del manómetro pirani en el sistema BAE250.

Como fuente de ignición del plasma se utilizó un generador de radiofrecuencia de Advanced Energy, con una potencia máxima de 600W (Véase la Figura 20). Para concentrar la potencia del generador en el target de vanadio y desprender la mayor cantidad de átomos de él, se utilizó un sintonizador o red de acople de

impedancias de Advanced Energy, que consiste de servomotores que mueven un conjunto de capacitores variables (Véase la Figura 21), el ajuste de los servomotores es manual. El generador de R.F, dispone de un despliegue que permite verificar la potencia suministrada, potencia reflejada y potencia transmitida. En el momento en que se alcanza el acople de impedancias, la potencia reflejada es cero Watts y la potencia generada se transmite totalmente al target logrando una mayor incidencia de iones de argón sobre él, esto conduce a un máximo desprendimiento de material del target.



Figura. 20. Generador de R.F

Ajuste de servomotores



Figura. 21. Sintonizador ó Red de acople de impedancias

A un valor determinado de presión de argón, que se gradúa utilizando una válvula milimétrica y a una potencia del generador de R.F reflejada de 0W, ocurre la ignición del plasma, en este momento se comienza a depositar material del target de vanadio en el sustrato. En estas condiciones se mantiene el equipo por un tiempo determinado, para posteriormente apagar el generador de R.F.

Para la obtención de películas de VO_2 , se reporta suministro de oxígeno a la cámara de vacío, durante la etapa de fabricación [39], sin embargo en este trabajo no se suministró oxígeno durante el crecimiento, ya que las cantidades de oxígeno requeridas para la obtención de VO_2 , deben ser muy pequeñas y sobre todo precisas. Para producir la oxidación del material y obtener dióxido de vanadio se hace un recocido a la película de vanadio, "in situ", en una atmósfera de oxígeno y argón, manteniendo la temperatura en el mismo valor que en la etapa de fabricación.

2.3.1 Elección de parámetros críticos en el proceso de fabricación de las películas delgadas de VO_2 . En el capítulo 1 se mencionó la dificultad de fabricar películas delgadas de VO_2 , ya que en el proceso de fabricación se encuentran involucrados parámetros críticos como:

2.3.1.1 Elección del target: Existen diversos reportes científicos, en los que el target utilizado es V_2O_3 [40], V_2O_5 [41] y V [42] metálico, sin embargo en cada uno de los casos se requiere un suministro preciso de oxígeno, pues el vanadio se oxida fácilmente.

Inicialmente se utilizó un target de VO_2 , con las siguientes dimensiones, partiendo del supuesto que no sería necesario introducir oxígeno en la cámara; en su lugar solo se suministró argón.

2" de diámetro

0.5cm de espesor

Posteriormente se utilizó un target de **vanadio metálico de 99.99%** de pureza, con iguales dimensiones del target de VO₂.

2.3.1.2 Elección del sustrato: El sustrato debe tener características cristalinas similares al material a depositar, como parámetro de red y coeficiente de dilatación térmica, así mismo el sustrato debe ser cristalino y su orientación determinará la orientación del material que sobre él se crezca. Los sustratos elegidos son silicio (100) y vidrio. Los sustratos de silicio tiene una estructura cúbica, con parámetro de red 5.43Å (los parámetros de red del VO₂, son a=4.56 Å, b=5.38 Å y c=5.47 Å para T<T_c), lo que asegura un buen acoplamiento entre el sustrato y la película de VO₂. Las dimensiones de los sustratos son de 1cmx1cm y espesor de 0.5mm. En el caso del vidrio, es claro que no tiene estructura cristalina, pero las propiedades eléctricas y ópticas de las películas delgadas de VO₂ crecidas sobre él presentan buenos resultados [43].

2.3.1.3 Presión de los gases argón y oxígeno: Debido a la gran sensibilidad que tiene el vanadio a oxidarse, es necesario suministrar cantidades precisas de oxígeno a la cámara de vacío en el proceso de fabricación para obtener VO₂. Para este propósito se utilizaron dos válvulas milimétricas.

Inicialmente se fabrican películas delgadas en un ambiente de argón de 99.99% de pureza a una presión de **1x10⁻²mbar**, sin suministro de oxígeno. Para realizar la oxidación se hace un recocido de las películas introduciendo oxígeno de 99.99% de pureza en la cámara de vacío, por medio de una válvula milimétrica, al mismo tiempo se reduce la presión de argón de tal forma que por medio de presiones parciales, en la cámara de vacío se encuentre:

$$20\% \text{ Presión (O}_2\text{)} + 80\% \text{ Presión (Ar)} = \text{Presión Total cámara} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$$

Estas presiones se mantienen por un tiempo que oscila entre una y dos horas.

2.3.1.4 Temperatura del sustrato: Es necesario en la etapa de fabricación y en la etapa de oxidación, que el sustrato se mantenga a altas temperaturas ($>300^\circ\text{C}$). En la etapa de crecimiento la temperatura se mantiene estable en un valor de 450°C , lo que permite que microscópicamente el sustrato vibre y se produzca un mejor acoplamiento con el material a depositar.

En la etapa de oxidación es fundamental mantener la temperatura a 450°C , una o dos horas, lo que permite que la película crecida absorba oxígeno y se oxide.

2.3.1.5 Tiempo de Fabricación: El tiempo de fabricación está relacionado directamente con el espesor de la película. Para un tiempo de crecimiento de dos horas el espesor es de aproximadamente de 100nm, esto se determinó por medio del análisis de espesor para una película de VO_2 , crecida en un tiempo de dos horas. El espesor se midió usando un perfilómetro Philips, en el laboratorio de recubrimientos duros de la Universidad del Valle.

El tiempo de fabricación de dos horas se estableció como el ideal puesto que proporciona un espesor favorable para realizar la caracterización eléctrica, en la que es necesario contactar la película con puntos de soldadura de indio (In), para aplicar corriente eléctrica a través de la película. Este espesor también proporciona buenos resultados en la caracterización óptica cuando se realizan medidas de transmitancia [44].

3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

En este capítulo se presentan las técnicas de caracterización utilizadas en las películas delgadas de VO₂, fabricadas sobre sustratos de Si(100) y vidrio. Inicialmente se presentan los montajes experimentales realizados para la caracterización óptica y eléctrica. La caracterización estructural se realizó utilizando la técnica de difracción de rayos X y la caracterización morfológica por medio de microscopía de fuerza atómica, utilizando un difractómetro de rayos x de la Universidad de San Diego (California) y un microscopio de fuerza atómica Park Scientific Instruments, en el laboratorio de Películas delgadas de la Universidad del Valle, respectivamente.

3.1 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

Las películas delgadas de VO₂ experimentan cambios significativos en las propiedades ópticas a temperaturas cercanas a los 68°C. Para temperaturas menores de 68°C, las películas son transparentes a la radiación en longitudes de onda que se encuentren en el infrarrojo. Para temperaturas superiores a los 68°C, las películas comienzan a reflejar esta radiación. Este cambio en la transmitancia o reflectancia puede llegar a ser de un **75%**, si las películas son irradiadas con longitudes de onda localizadas en la región del infrarrojo medio [44]. Sin embargo, si se irradia a las películas de VO₂, con longitudes de onda menores, como luz visible (635nm, 650nm), el cambio en la transmitancia es menor, cercano a un **40%**. Es posible verificar la dependencia de la transmitancia de las películas

delgadas de VO₂, en relación con la longitud de onda en el siguiente espectro de transmitancia y reflectancia (Véase la Figura 22).

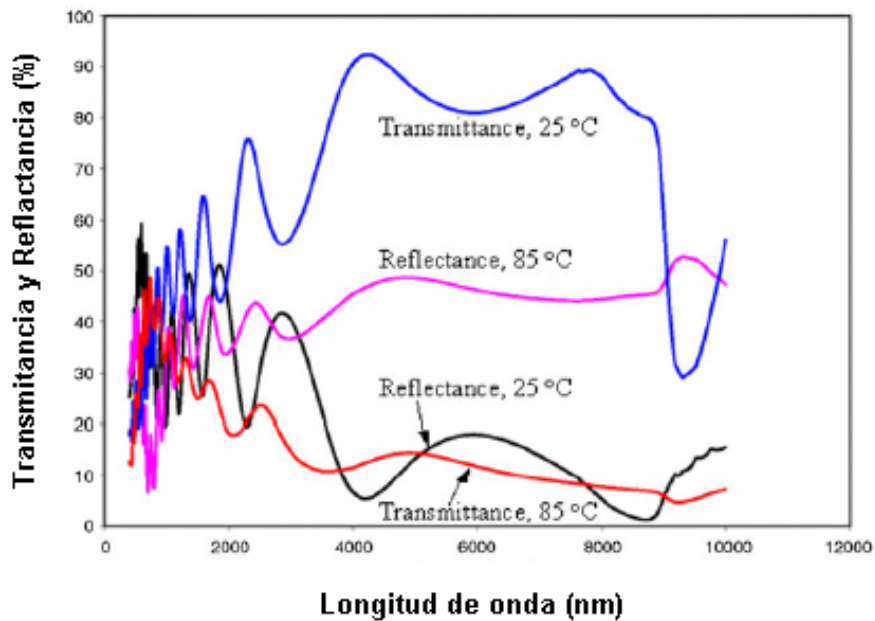


Figura 22 Espectro de transmitancia y reflectancia en una película de VO₂, en función de la longitud de onda [45].

Para caracterizar ópticamente las películas delgadas de VO₂ obtenidas, se realizó dos montajes, que permiten medir transmitancia en función de la temperatura, irradiando con longitudes de onda visible e infrarrojo.

3.1.1 Caracterización óptica usando luz visible.: La caracterización óptica consiste en obtener la variación de la transmitancia de las películas delgadas de VO₂ a partir de la incidencia de luz visible, a medida que se varía la temperatura alrededor de la temperatura de transición semiconductor-metal de 68°C.

Como fuente de luz, se escogió un láser rojo (Véase la Figura.23) con las siguientes características (Véase el cuadro 4):

Cuadro 4. Características Láser rojo

Característica	Valor
Longitud de onda (λ)	650nm
Potencia de salida	2.5mW
Voltaje de Polarización	3V
Corriente de Polarización	20mA



Figura.23 Láser rojo.

El láser se polarizó con una fuente de voltaje de precisión Keithley 220, con el fin de garantizar estabilidad en el haz emitido. Como elemento sensor de la luz transmitida se utilizó un fotodiodo de silicio (Véase la Figura.24) de respuesta rápida con las siguientes características (Véase el cuadro 5):

Cuadro 5. Características del fotodiodo de Silicio

Característica	Valor
Respuesta espectral	200-1100nm
Área activa	0.8mm ²
Tiempo de crecimiento de respuesta con un voltaje de polarización (bias) de 20V	<1ns
Tiempo de decrecimiento de respuesta con un voltaje de polarización (bias) de 20V	<1ns

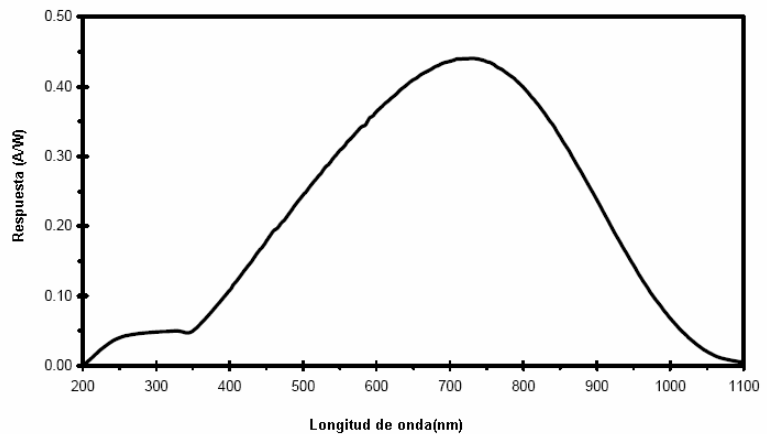


Figura.24 Fotodiodo de silicio y su Curva de respuesta espectral.

El fotodiodo se polarizó de manera inversa por medio un circuito eléctrico (Véase la Figura.25), la polarización le permite al fotodiodo una respuesta más rápida y precisa. Para garantizar la precisión en el suministro de voltaje a este circuito, se empleó un voltaje de polarización (bias) de 10V, que se reguló por medio de un

regulador de precisión AD584 de Analog Devices. La resistencia en la carga es de 50 ohmios.

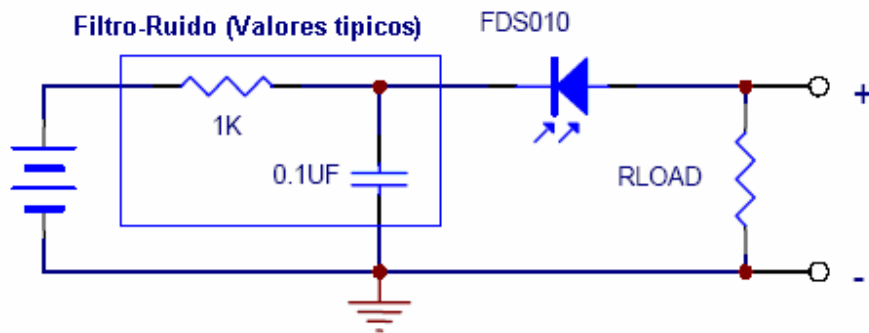


Figura.25. Esquema del circuito de polarización inversa al fotodiodo de silicio.

El esquema del montaje utilizado para realizar la caracterización óptica, usando un láser de 650nm se muestra en la figura 26:

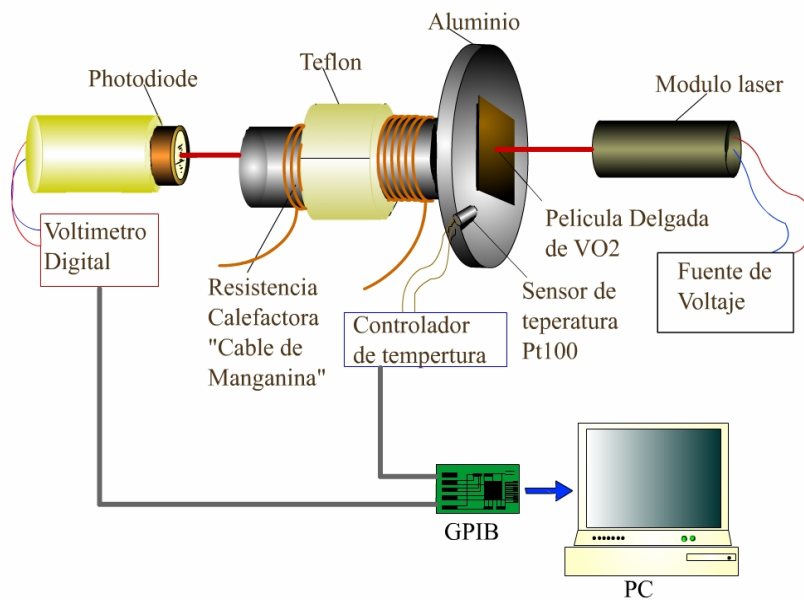


Figura 26. Esquema del montaje de caracterización óptica con $\lambda=650\text{nm}$

Para obtener la variación de la transmitancia en función de la temperatura, la película delgada de VO_2 , se colocó sobre una pieza de aluminio calefactora, diseñada de tal forma que en su interior tiene un orificio de 2mm de diámetro, por el que pasa la luz transmitida por la película delgada, al irradiarla con el láser rojo. Como se observa en la figura 5, el fotodiodo de silicio recibe la luz transmitida por la película delgada, variando el voltaje de salida en función de la intensidad de luz que recibe. El fotodiodo se encuentra conectado a un voltímetro digital Keithley, el cual se encuentra interfazado a un PC, por medio de una tarjeta de adquisición de datos GPIB y el protocolo ANSI/IEEE 488.2-1987.

Se utilizó aluminio como materia prima para la realización de la pieza calefactora, pues posee buena conductividad térmica. Para calentar la pieza de aluminio, se utilizó cable de *manganina*, que es una aleación de cobre, níquel y magnesio, utilizado en la fabricación de hornos y posee grandes valores de resistividad en pocos centímetros. El valor de resistencia enrollado fue de 5Ω , suficientes para alcanzar 100°C , necesarios para la caracterización. Sobre el cable de manganina, se colocó una pieza de teflón que permite mantener la mayoría de la disipación de calor suministrada por los cables de manganina, sobre la película delgada y no sobre el ambiente.

Para sensar la temperatura de la película durante la caracterización se utilizó una resistencia de platino PT100 que fue colocada cerca de la película para garantizar certeza en las mediciones. Este sensor se encuentra conectado a un controlador de temperatura *Lake Shore 330*, que también se encuentra interfazado a un PC, lo que permite obtener automáticamente los valores de voltaje en respuesta a la luz transmitida, así como los valores de temperatura a la cual se encuentra la película, obteniendo, por medio de un programa realizado en el software LabView® , curvas de voltaje del fotodiodo en función de la temperatura.

Para obtener directamente curvas de la variación de la transmitancia de las películas delgadas de VO₂, en función de la temperatura, en lugar de voltaje en función de la temperatura, se empleó la siguiente ecuación [46]:

$$T = \frac{I}{I_0} * 100 \quad (1)$$

Donde I₀ es el voltaje que entrega el fotodiodo al irradiarlo con el láser directamente, I son los valores de voltaje suministrados por el fotodiodo durante la caracterización.

En la figura 27 se muestra una fotografía del montaje funcionando.

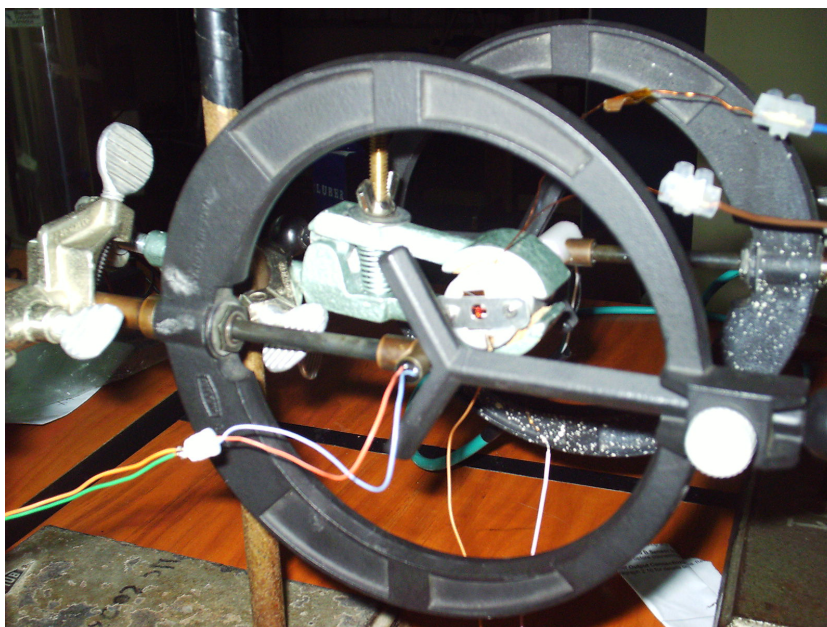


Figura 27. Fotografía del montaje de caracterización óptica con $\lambda=650\text{nm}$

3.1.2 Caracterización óptica utilizando láser infrarrojo.: Para realizar la caracterización óptica de las películas delgadas de VO₂ en la región del infrarrojo, se utilizó un módulo que consiste de un diodo láser emisor y un receptor, los cuales tienen una longitud de onda de operación centrada en **1550 nm**, evitando ruido en las medidas.

El Diodo láser utilizado en el módulo se encuentra acoplado a una fibra óptica y recibe el nombre de *Pigtailed* (Véase la Figura.28), las características principales del láser se enlistan en el cuadro 6.

Cuadro 6. Características del Diodo láser (Pigtailed)

Parámetro	Valor
Corriente de polarización máxima	85 mA
Potencia de salida	1.5 mW
Voltaje de operación típico	1.1 Voltios
Centrado en una longitud de onda de	1550nm



Figura .28 Diodo láser pigtailed de 1550nm

El fotodiodo empleado (*Receptacle*) (Véase la Figura .29), está centrado en una longitud de onda de 1550 nm, las características principales del fotodiodo se presentan en el cuadro 7

Cuadro 7. Características del fotodiodo de $\lambda=1550\text{nm}$

Parámetro	Valor
Corriente de polarización máxima	2mA
Voltaje de reversa máxima	20V
Potencia	1.5 mW
Centrado en una longitud de onda de	1550nm



Figura.29 Fotodiodo Láser de 1550nm

La caracterización óptica de las películas de VO_2 en la región del infrarrojo, donde la respuesta obtenida corresponde a curvas de transmitancia en función de la temperatura, se realizó por medio de un montaje similar al utilizado para la caracterización óptica con el láser visible de 650nm, sin embargo en este montaje se requirió mas precisión en el alineamiento del modulo láser-receptor (Véase la Figura. 30), pues la longitud de onda del láser es invisible al ojo humano.

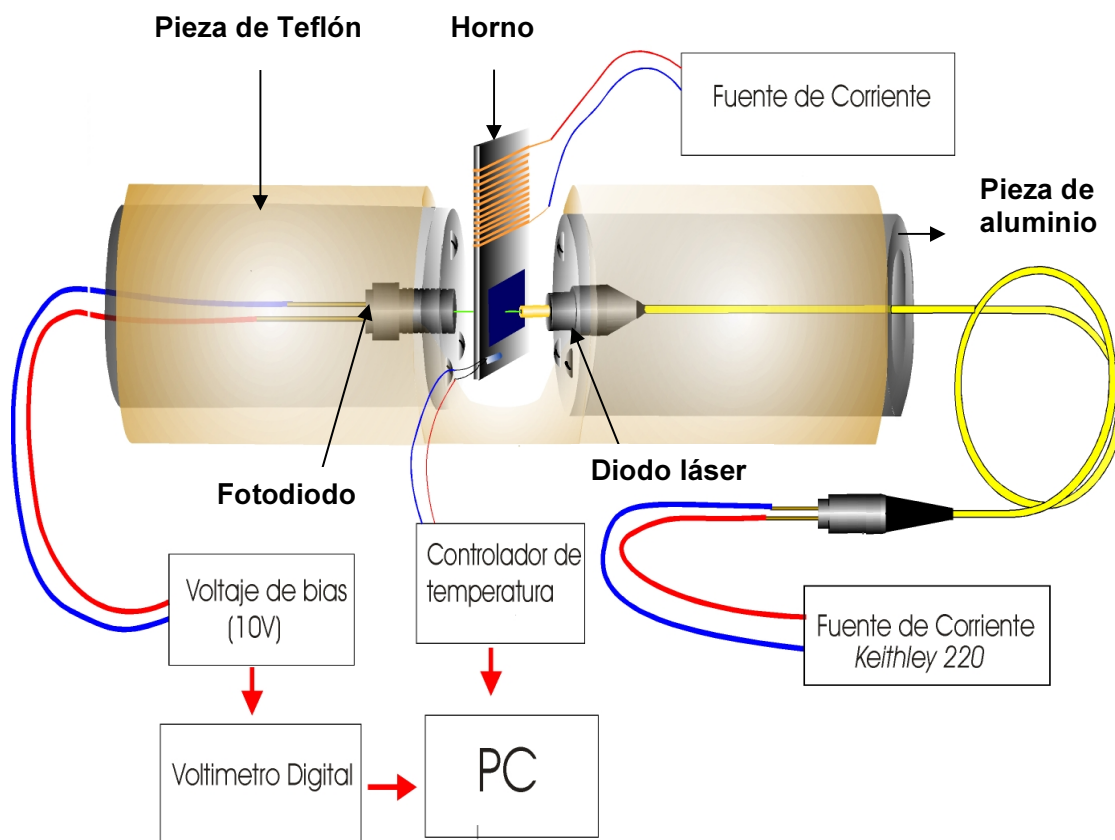


Figura.30 Esquema del montaje realizado para la caracterización óptica a 1550nm.

El horno calefactor se diseñó con un espesor de 2mm (Véase la Figura 31), pues se requería que la separación entre el diodo láser y el fotodiodo fuese menor de 1cm, ya que la alineación a distancias más grandes es complicada, debido al tamaño micrométrico del orificio de salida de la fibra óptica acoplada al modulo láser, así como la baja potencia del láser y del fotodiodo. El material empleado para la construcción del horno es aluminio y cuenta con un pequeño orificio de 3mm de diámetro por el que pasa la luz transmitida por la película delgada de VO₂ al irradiarla con el diodo láser. La película delgada se encuentra fija sobre el horno, por medio de una lámina y tornillos, evitando utilizar pegantes que puedan

despegarse. Alrededor del horno se enrolló cable de manganina con una resistencia de 5 ohmios, lo que permite el calentamiento de las películas delgadas hasta 100°C, suficientes para realizar la caracterización.

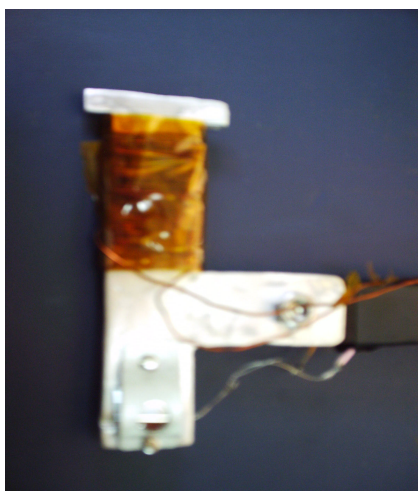


Figura. 31 Horno calefactor.

Para sensar la temperatura de la película, se colocó cerca de ella un sensor de temperatura PT100, que se conectó a un controlador de temperatura *Lake Shore 330*, que a su vez se encuentra interfazado a un PC por medio de una tarjeta de adquisición de datos GPIB.

Para conseguir una alineación precisa entre el diodo láser y el fotodiodo, se diseñó para cada uno una pieza cilíndrica de aluminio, fijándolos a ellas mecánicamente, es decir por medio de laminas y tornillos. Las piezas de aluminio se introdujeron en un cilindro de teflón (Véase las Figuras 30 y 32), de tal forma que entran por fricción al cilindro y quedan alineadas, dejando alineados a su vez al módulo láser y al fotodiodo. El fotodiodo, se polarizó con un voltaje de polarización inversa (bias) de 10 V y se empleó el mismo circuito de polarización inversa mencionado anteriormente. En este caso la resistencia de carga R_{LOAD} , fue de $1K\Omega$, pues el

fotodiodo tiene un límite de corriente menor al fotodiodo de silicio empleado anteriormente.

El Diodo láser se conectó a una fuente de corriente *Keithley 220*, de alta estabilidad, con una corriente de 20mA y un voltaje de 1.2 Voltios; el fotodiodo se conectó a un voltímetro digital *Keithley 182*, que se encuentra interfazado a un PC, por medio de una tarjeta de adquisición de datos GPIB y el protocolo ANSI/IEEE 488.2-1987. Por medio del programa realizado en LabView, se obtuvo curvas de caracterización de variación de voltaje del fotodiodo, al irradiarlo con el diodo láser de 1550nm, en función de la temperatura de la película delgada. Posteriormente se convierten los datos de la variación del voltaje, en variación en porcentaje de la transmitancia, de acuerdo con la ecuación 1.

La fotografía de la figura 32 corresponde al sistema de caracterización óptica en la región del infrarrojo:

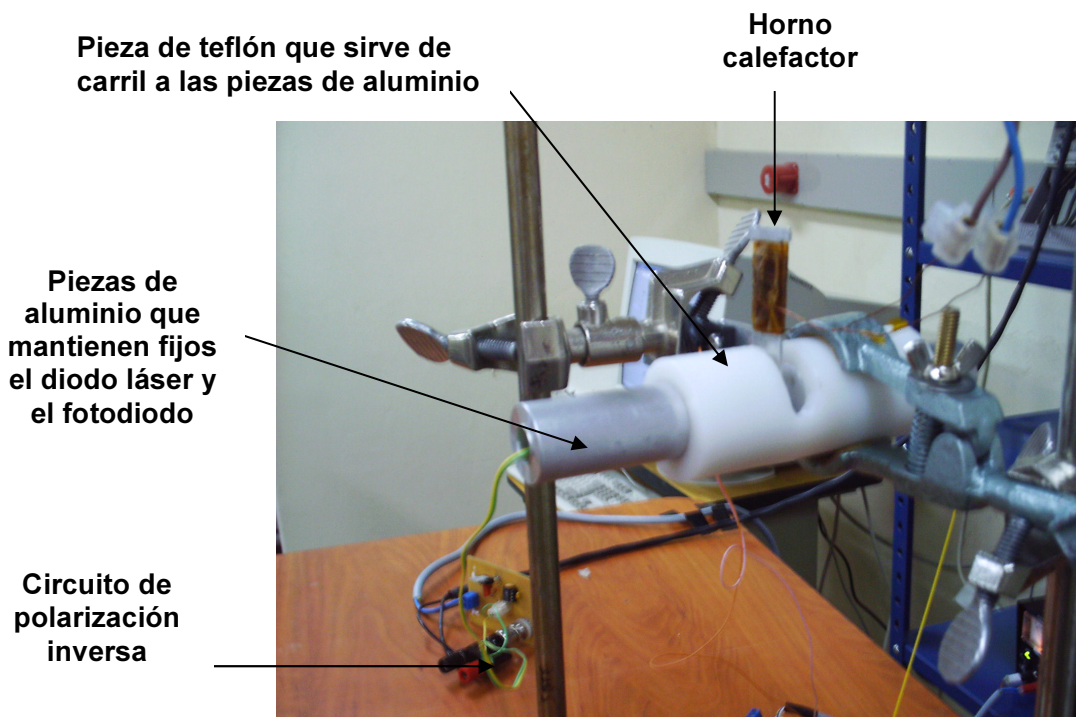


Figura 32. Fotografía del montaje de caracterización óptica con $\lambda=1550\text{nm}$

3.2 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

La caracterización eléctrica consiste en obtener curvas de resistencia eléctrica en función de la temperatura, en películas delgadas de VO₂. Para esto se utilizó un sistema (Véase la Figura 33), que permite incrementar la temperatura desde 0°C hasta 100°C, y al mismo tiempo medir el cambio en la resistencia por el método estándar de las cuatro puntas [47].

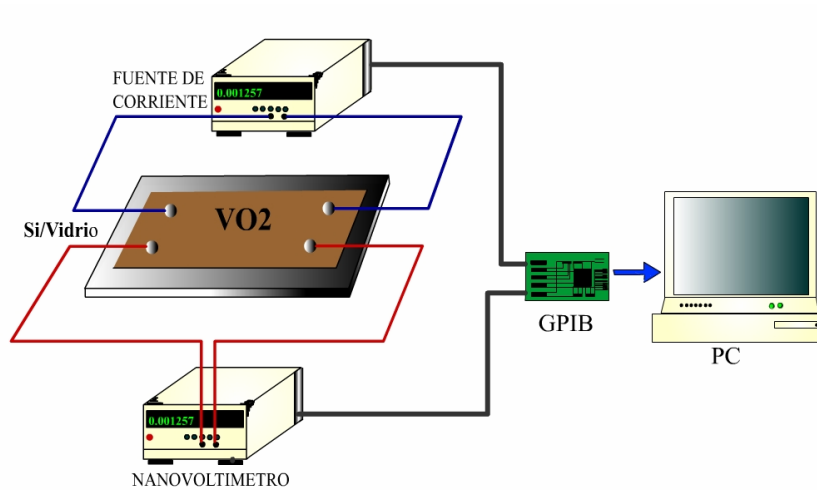


Figura 33 Ilustración esquemática del sistema de medición automática de resistencia eléctrica.

Las curvas de caracterización se obtienen al registrar la resistencia eléctrica de la película delgada por el método de las cuatro puntas usando de un voltímetro digital Keithley 182 y una fuente de corriente Keithley 2400. Los valores de temperatura se obtienen, colocando las películas delgadas de VO₂ en un horno calefactor de cobre, que tiene un enrollamiento de 25Ω de cable de manganina y un diodo de silicio DT470 como sensor de temperatura. El cable y el sensor están

conectados al controlador de temperatura LakeShore 330 (Véase la Figura.34). La fuente de corriente, el nanovoltímetro y el controlador de temperatura están interfazados a un PC, por medio de una tarjeta de adquisición de datos GPIB y el protocolo ANSI/IEEE 488.2-1987. Mediante un programa realizado en LabView, se obtienen curvas de resistencia en función de la temperatura, automáticamente.

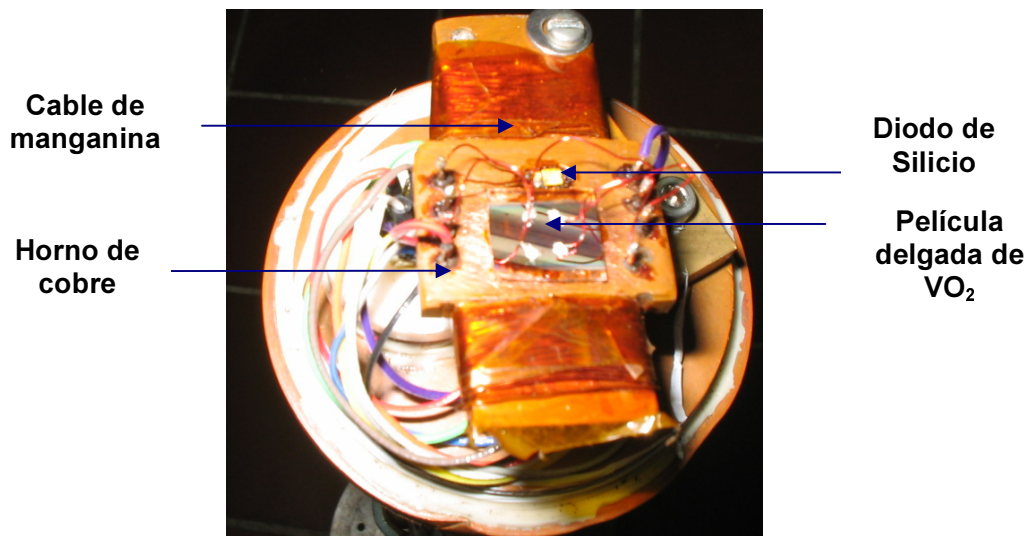


Figura.34 Horno calefactor para la caracterización eléctrica de películas delgadas de VO₂.

3.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

3.3.1 Difracción de Rayos X (XRD): La difracción de rayos X (XRD), es usada ampliamente para realizar caracterización estructural [48]. Las medidas de XRD, proveen información acerca del ordenamiento cristalino en un amplio rango en la muestra y es utilizada para el reconocimiento de materiales cristalinos.

Cuando el rayo X incidente es reflejado especularmente por una familia de planos en la red, a un ángulo determinado (*ángulo de Bragg*), (Véase la Figura 35), la intensidad del rayo reflejado tiene un pico máximo. La distancia interplanar puede ser determinada por la ley de Bragg (ecuación 2), conociendo el ángulo de dispersión θ .

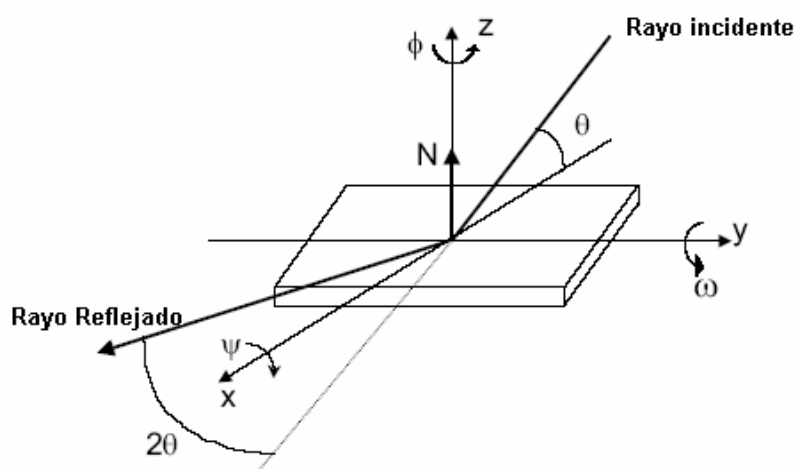


Figura 35. Geometría de las medidas de difracción de rayos X

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2)$$

Donde d , es el espaciado interplanar en el cristal y λ es la longitud de onda del cátodo.

Este tipo de barrido sobre la película permite identificar los elementos presentes en ella, así como los parámetros de red en dirección perpendicular a la superficie.

Para esta caracterización se utilizó un difractómetro de rayos X con cátodo de Cu y longitud de onda de 1.54051 \AA , perteneciente al Instituto de Superconductividad y Bajas Temperaturas de la Universidad de San Diego, California.

3.4 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

3.4.1 Microscopía de Fuerza atómica (AFM): El objetivo básico de operación de la microscopía de fuerza atómica (Véase la figura. 36) es la medida de fuerzas de atracción y repulsión (a nivel atómico), entre una punta de prueba que se encuentra sujeta a un cantilever y la superficie de la muestra [49]. Las imágenes se obtienen al realizar un barrido a la muestra con la punta de prueba, midiendo la deflexión del cantilever.

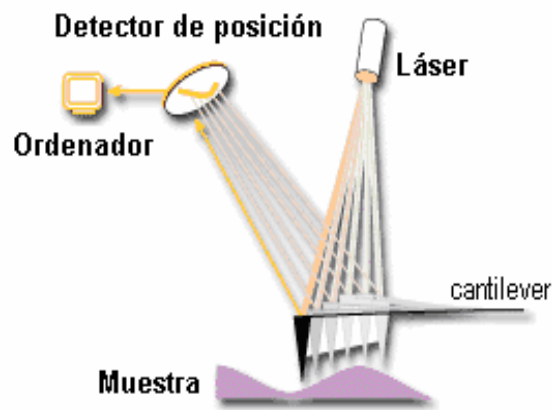


Figura.36. Esquema del principio de funcionamiento de AFM.

En un caso ideal, la punta de prueba termina en un solo átomo, lo cual permite que el contacto directo de la punta de prueba con la superficie de la muestra esté confinado a un área muy pequeña. Las fuerzas típicas entre la punta de prueba y la muestra van desde $10 \times 10^{-11} \text{ N}$ a $10 \times 10^{-6} \text{ N}$.

Los componentes básicos de un sistema A.F.M, son:

- Punta de prueba ubicada en un cantiliver.
- Sistema de detección de la deflexión del cantilever.

- Transductor piezoeléctrico.
- Sistema de control retroalimentado que mantiene la deflexión del cantilever constante, por ajuste de peso de la punta de prueba.
- Sistema de adquisición y visualización de datos.

Para esta caracterización se utilizó un microscopio de fuerza atómica Park Scientific Instruments del laboratorio de Películas delgadas de la Universidad del Valle.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización estructural, morfológica, eléctrica y óptica de películas delgadas de VO₂.

4.1 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE PELÍCULAS DELGADAS DE VO₂:

4.1.1 Películas delgadas de VO₂, partir de un target de VO₂: En la figura 37, se muestra la curva de resistencia en función de la temperatura, para una película delgada de VO₂, crecida sobre un sustrato de vidrio, a partir de un target de VO₂. Las condiciones de fabricación se muestran en el cuadro 8.

Cuadro 8. Condiciones de fabricación de las películas de VO₂.

Target	Sustrato	Distancia Target-sustrato	Atmósfera de fabricación	Temperatura del Sustrato	Tiempo de fabricación
VO ₂	Vidrio	2.20cm	Ar a una presión de 9×10^{-3} mbar	400 °C	Hora y media.
VO ₂	Si(100)	2.20cm	Ar a una presión de 9×10^{-3} mbar	420°C	Hora y media.

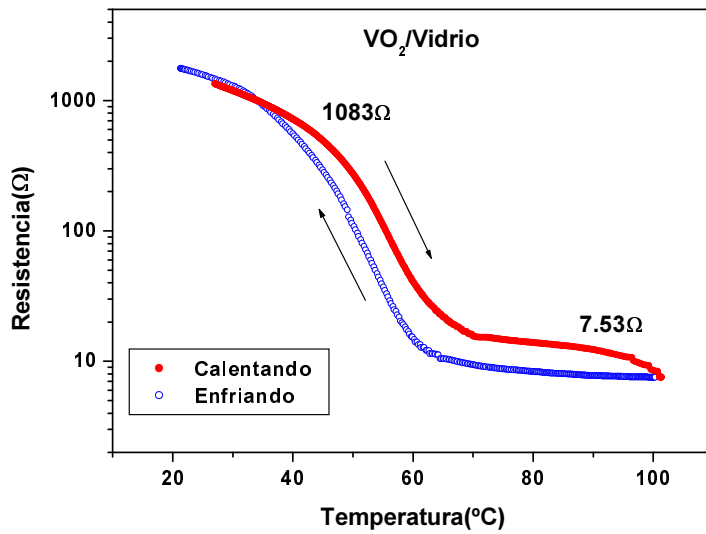


Figura.37 Caracterización eléctrica de una película de VO₂, crecida sobre un sustrato de vidrio fabricada a partir de un target de VO₂

En la figura 38, se muestra la curva de resistencia en función de la temperatura, para una película delgada de VO₂, crecida sobre un sustrato de Si(100).

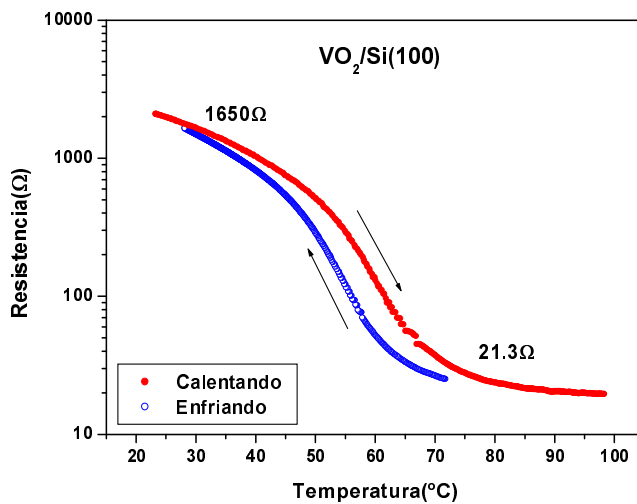


Figura.38 Caracterización eléctrica de una película de VO₂ sobre un sustrato de Si(100) fabricada a partir de un target de VO₂.

Las películas de VO₂ crecidas sobre sustratos de vidrio muestran un cambio en la resistencia eléctrica de 1075Ω, entre 20°C y 70°C aproximadamente. Las películas de VO₂, crecidas sobre Si (100) presentan un cambio de 1628Ω, en la resistencia eléctrica entre un intervalo de temperaturas de 20°C a 70°C. A partir de estos resultados se observa un comportamiento eléctrico similar en películas de VO₂ crecidas sobre diferentes sustratos (Si(100) y vidrio) y con condiciones semejantes, lo que permite realizar la búsqueda de parámetros adecuados de crecimiento usando sustratos de vidrio útiles para aplicaciones en ventanas inteligentes. Para análisis morfológicos y estructurales se utilizó los sustratos de Si(100).

Por otro lado, aunque el cambio en la resistencia no es abrupto, es significativo, teniendo en cuenta que en la literatura no existen reportes de la fabricación de películas delgadas de VO₂ partiendo de un target de VO₂. Una posible causa del salto poco abrupto en la resistividad en las películas, es que no se realizó un tratamiento térmico posterior a la fabricación. Esta conclusión se soporta en lo afirmado en [50], donde el recocido en películas delgadas de VO₂, beneficia su crecimiento, específicamente evita la formación de óxidos adicionales que no presentan la transición semiconductor-metal.

Debido a los resultados encontrados en la caracterización eléctrica de las películas de VO₂ fabricadas a partir de un target de VO₂, se decidió cambiarlo por uno de vanadio metálico.

4.1.2 Películas delgadas de VO₂ sobre sustratos de vidrio, partir de un target de V metálico: Las películas delgadas de VO₂ se fabricaron a partir de un target de vanadio, sobre sustratos vidrio, en una atmósfera de Argón de 99.99% de

pureza. Posterior a la fabricación se realizó un tratamiento térmico “in situ” a las películas obtenidas, en una atmósfera de argón y oxígeno, por medio del manejo de presiones parciales.

Con el fin de encontrar los parámetros adecuados para fabricar películas delgadas VO₂, sobre sustratos de vidrio que presentan cambios abruptos en las propiedades eléctricas y ópticas, se varió *la estequiometría (% de oxígeno), la temperatura y el tiempo de recocido*, manteniendo constante los siguientes parámetros:

Cuadro 9. Condiciones de fabricación de las películas de VO₂.

Target	Distancia Target-sustrato	Atmósfera de fabricación	Temperatura de fabricación	Tiempo de fabricación	Potencia RF
Vanadio	2.5cm	Ar a una presión de 1×10^{-2} mbar	450°C	2 horas	25W

4.1.2.1 Efecto del porcentaje de oxígeno y tiempo de recocido: Para elegir la cantidad adecuada de porcentaje de oxígeno, argón y tiempo durante el recocido “in situ”, se suministró inicialmente 10%O₂+90%Ar, a una presión total en la cámara de 1×10^{-2} mbar por 10 minutos a una temperatura de 450°C, esperando que la película delgada adquiriera la cantidad de oxígeno adecuada para obtener un cambio abrupto en la resistencia eléctrica cerca a 68°C. La elección del porcentaje de oxígeno y argón se basó en los reportes científicos, en los cuales suministran estos gases durante la etapa de fabricación en una proporción menor de oxígeno (5 sccm) que de argón (100sccm), por medio de controladores de flujo másico, pero al no contar con este tipo de controladores, se sospechó que era

posible oxidar el vanadio durante la etapa de recocido, suministrando presiones parciales de oxígeno menores a la de argón.

La figura 39. muestra una curva de resistencia en función de la temperatura, para una película de VO₂ sobre vidrio, preparada con las condiciones anteriores.

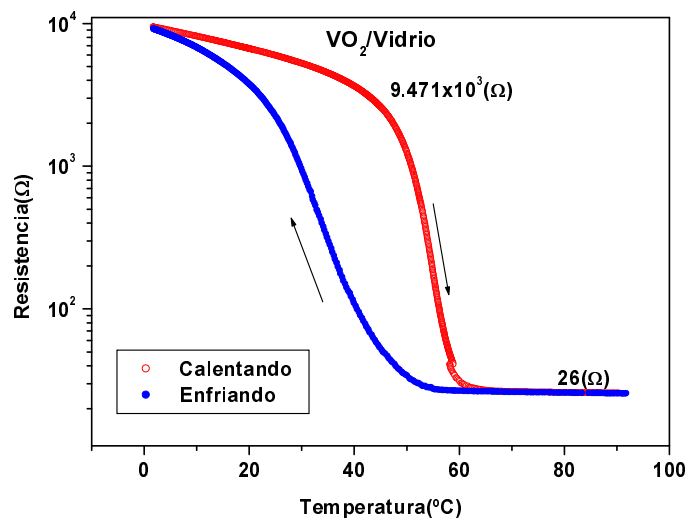


Figura 39 Caracterización eléctrica para una película de VO₂, crecida sobre un sustrato de vidrio, con un contenido de 10% de O₂, en un recocido de 10 minutos.

En la grafica se observa un salto abrupto en la resistencia eléctrica, desde 9.7KΩ a 26Ω, alrededor de 60°C, mejorando considerablemente la respuesta eléctrica en comparación con las películas realizadas a partir del target de VO₂. Buscando mejorar la respuesta eléctrica y obtener una menor histéresis (<20°C), se incrementó la presión parcial de oxigeno en el recocido a 20%, por 10 minutos.

La figura 40, muestra una curva de resistencia en función de la temperatura para una película de VO₂, crecida sobre un sustrato de vidrio, con presión parcial de O₂ de 20% durante 10 minutos.

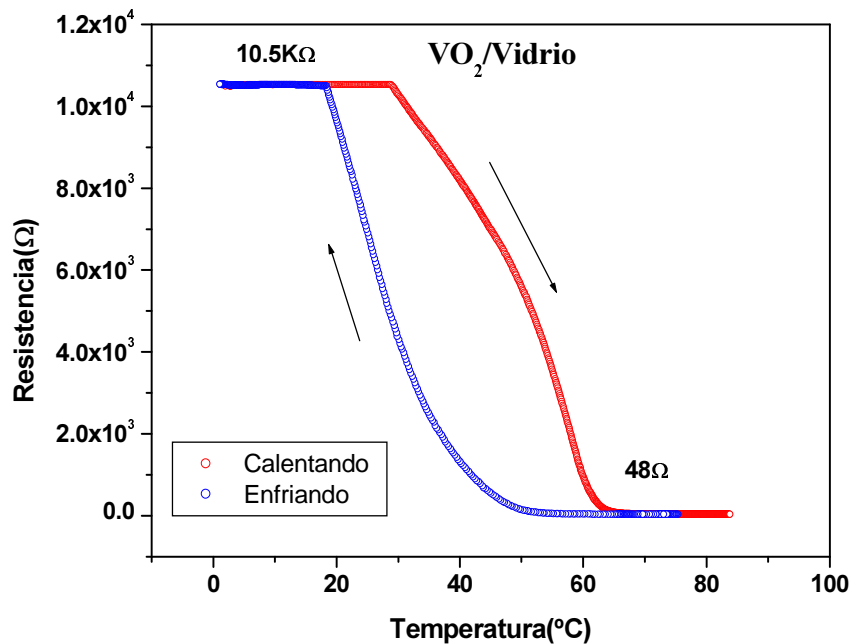


Figura.40 Caracterización eléctrica para una película de VO₂, crecida sobre un sustrato de vidrio, con un contenido de 20% de O₂, en un recocido de 10 minutos.

Al aumentar la presión parcial de oxígeno en el recocido se obtuvo un aumento en la resistencia en la fase semiconductor, a 10.5 KΩ y por consiguiente un salto mayor en la resistencia eléctrica, sin embargo, la temperatura alrededor de la cual la película presenta la transición se alteró, disminuyendo a 40°C, aproximadamente, y no se encontró un mejoramiento en la histéresis, por lo que se aumentó el tiempo de recocido a 30 minutos, dejando la presión de O₂ a un 20%.

La figura 41 muestra una curva de resistencia en función de la temperatura para una película de VO₂, crecida sobre vidrio, con iguales condiciones de las películas anteriores, pero con un tiempo de recocido de 30 minutos.

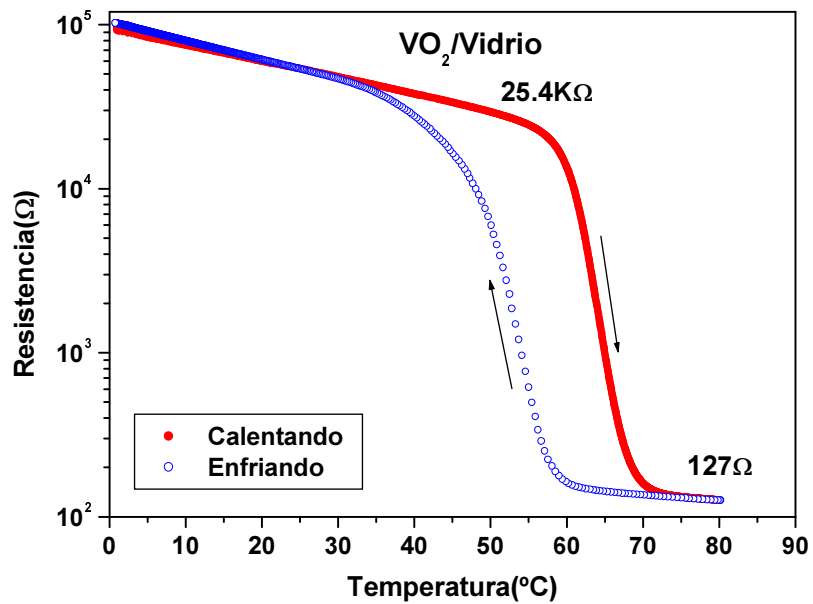


Figura 41. Caracterización eléctrica para una película de VO₂, crecida sobre un sustrato de vidrio, con un contenido de 20% de O₂, en un recocido de 30 minutos.

En la figura anterior, se observa que al aumentar el tiempo de recocido a 30 minutos, la caída en la resistencia eléctrica es notoriamente más abrupta y mayor a la observada anteriormente en donde la caída era de 10KΩ. La temperatura de transición es aproximadamente 68°C y la histéresis disminuyó a 10°C.

En la Figura 42, se muestra la respuesta eléctrica de una película de VO₂, con un tiempo de recocido de 1 hora.

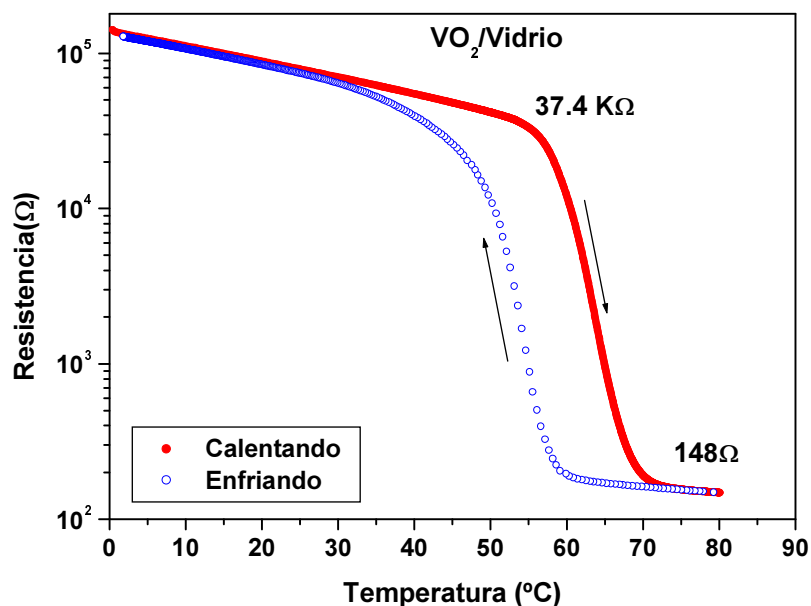


Figura .42 Caracterización eléctrica para una película de VO₂, crecida sobre un sustrato vidrio, con un contenido de 20% de O₂, en un recocido de 1 hora.

Al incrementar el tiempo de recocido a una hora, se incrementó el valor de la caída de resistencia eléctrica en función de la temperatura, desde 37.4 KΩ a 158Ω, manteniendo la temperatura de transición de 68°C aproximadamente. Sin embargo, la histéresis no disminuye de 10°C, esto posiblemente se debe al sustrato de vidrio, que al no ser un material cristalino, no permite un crecimiento cristalino en la película de VO₂.

Para observar el efecto del tiempo de recocido en las propiedades eléctricas de las películas, se incrementó a 2 horas.

En la Figura 43. se muestra una gráfica de Resistencia en función de la temperatura, para una película de VO₂, crecida sobre un sustrato de vidrio, con un contenido de oxígeno de 20%, por un tiempo de dos horas.

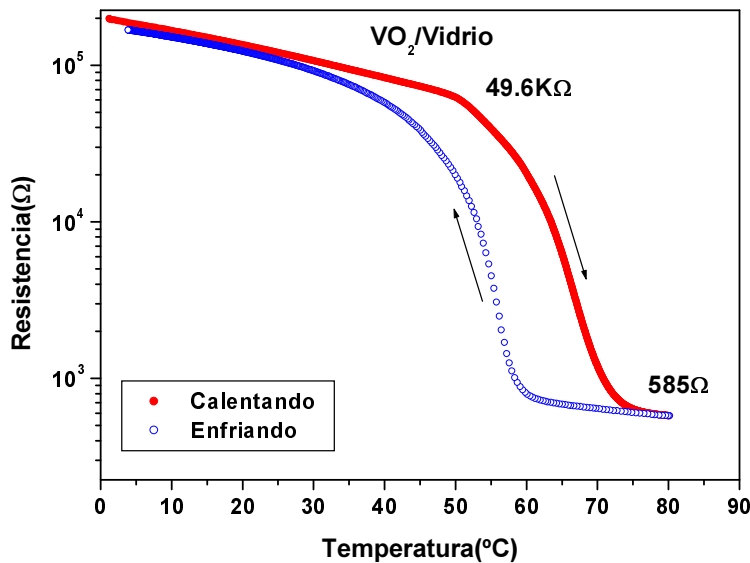


Figura .43 Caracterización eléctrica para una película de VO₂, crecida sobre un sustrato vidrio, con un contenido de 20% de O₂, en un recocido de 2 horas.

La resistencia eléctrica en la fase semiconductor aumentó al igual que la de la fase metálica, pero el salto en la resistencia eléctrica no es tan abrupto como en las películas fabricadas con un recocido de 1 hora como, además la histéresis aumento en 2 grados aproximadamente, por lo que no se continuó aumentando el tiempo de recocido.

En este orden de ideas es posible determinar los parámetros adecuados de presión parcial de oxígeno y tiempo durante la etapa de recocido (Véase cuadro 10), para la obtención de películas delgadas de VO₂ sobre vidrio, a partir de un target de vanadio:

Cuadro 10. Parámetros adecuados de presión parcial de O₂, y tiempo de recocido.

Atmósfera de recocido.	Tiempo de recocido
20%O ₂ +80%Ar	1 a 2 horas

4.1.2.2 Efecto de la temperatura del sustrato durante el recocido: Para observar el efecto de la temperatura de recocido, se mantienen constantes la atmosfera y tiempo de recocido en 20%O₂+80%Ar y 1 a 2 horas, respectivamente.

En la figura 44, se presentan dos curvas de resistencia en función de la temperatura para películas delgadas de VO₂, crecidas sobre sustratos de vidrio, con temperaturas de recocido de 450°C y 480°C.

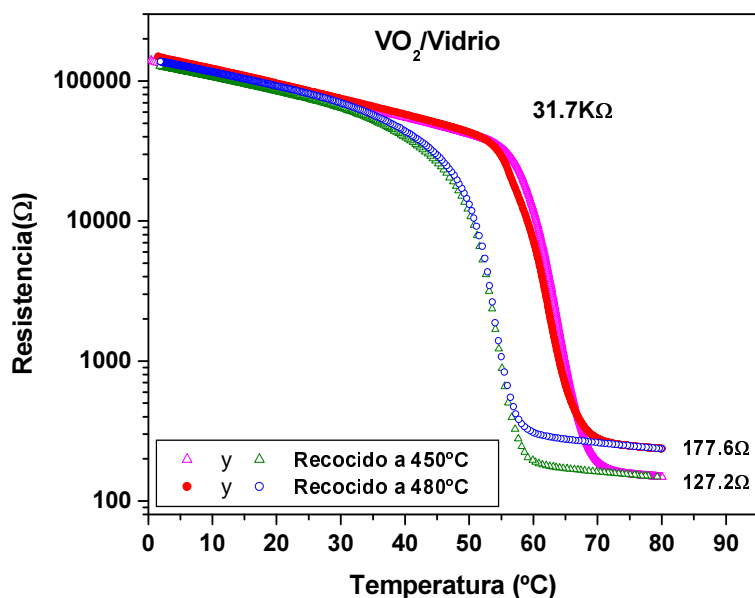


Figura.44 Caracterización eléctrica para dos películas de VO₂, crecidas sobre sustratos de vidrio, con un contenido de 20% de O₂, en un recocido de 1 hora, a 480°C y 450°C.

Las dos películas presentan una resistencia eléctrica similar en el estado semiconductor. La caída es abrupta en los dos casos, sin embargo la película con recocido a 480°C, tiene una resistencia mayor en el estado metálico tendiendo a estabilizarse en (177.6Ω); a diferencia de la película con recocido a 450°C (Véase la Figura 44).

Debido a que las películas delgadas de VO₂, no presentan cambios significativos en su respuesta eléctrica al realizar un recocido a una temperatura mayor de 450°C, se estableció esta temperatura como una temperatura adecuada para la fabricación de las películas, además al continuar elevando la temperatura del vidrio es posible que se presenten fisuras en el sustrato.

Cuadro 11. Parámetro adecuado de temperatura de recocido

Temperatura de recocido
450°C

4.1.3 Películas delgadas de VO₂ sobre sustratos de Si(100), partir de un target de V metálico: Los parámetros encontrados para obtener películas delgadas de VO₂ sobre vidrio, con una respuesta eléctrica satisfactoria (cuadros 9,10 y 11), se utilizaron para crecer películas de VO₂, sobre sustratos de Si(100).

En la Figura 45. se presenta una curva de caracterización eléctrica para dos películas de VO₂, crecidos sobre sustratos de Si(100), con tiempos de recocido de 1 y 2 horas.

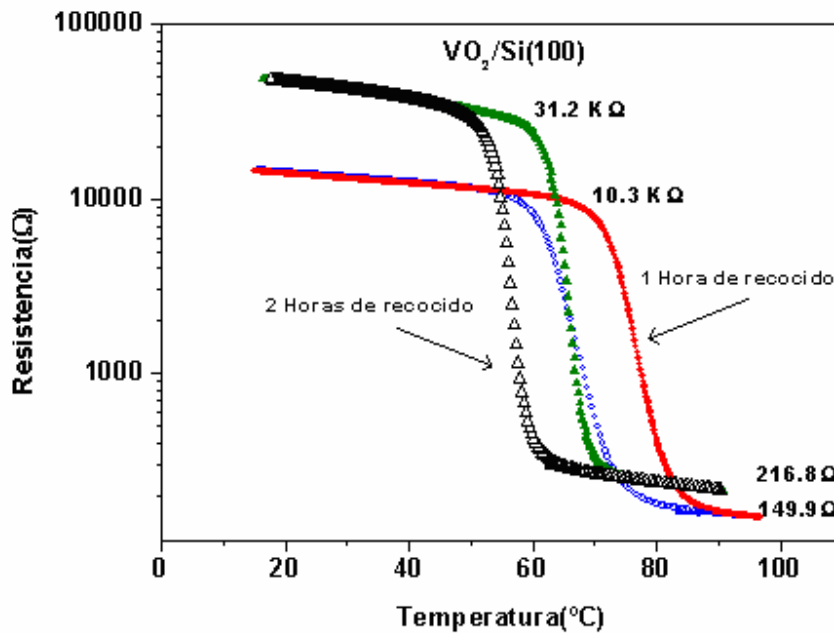


Figura.45 Caracterización eléctrica para dos películas de VO₂, crecida sobre un sustrato de Si(100), con un contenido de 20% de O₂, a 450°C, en un recocido de 1 y 2 horas.

En las dos curvas de caracterización se observa una caída abrupta en la resistencia eléctrica y una histéresis térmica menor a 10°C, lo cual indica que la cristalinidad del sustrato de Si(100), permite un mejor crecimiento de la película.

La película de VO₂, sobre Si(100), con un tiempo de recocido de 2 horas presenta un cambio mayor en la resistencia eléctrica ($\approx 31\text{K}\Omega$), a la temperatura de transición, que el cambio en la película con un tiempo de recocido de 1 hora ($\approx 10\text{K}\Omega$), esto está de acuerdo con los resultados encontrados para las películas de VO₂, sobre sustratos de vidrio.

A continuación se comparan los resultados encontrados a partir de la caracterización eléctrica para películas delgadas de VO₂, crecidas sobre sustratos de vidrio y Si(100), con las mismas condiciones de crecimiento y recocido.

Sustrato y tiempo de recocido	Salto aproximado en la Resistencia eléctrica (Ω)	Temperatura de transición ($^{\circ}\text{C}$)	Histéresis ($^{\circ}\text{C}$)
Vidrio (recocido 1 hora)	37252	68	10
Si(100) (recocido 1 hora)	10150	75	8
Vidrio (recocido 2 hora)	49015	60	12
Si(100) (recocido 2 hora)	30983	68	10

Como se observa en el cuadro anterior, se obtuvo un comportamiento eléctrico similar en las películas fabricadas sobre sustratos de Si(100) y vidrio.

4.2. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE PELÍCULAS DELGADAS DE VO₂

La caracterización óptica se realizó sobre películas delgadas de VO₂ crecidas sobre sustratos de vidrio, ya que este material permite el estudio de las propiedades ópticas del dióxido de vanadio en una aplicación específica como las ventanas inteligentes.

I

4.2.1. Caracterización óptica con láser de $\lambda=650\text{nm}$: En la Figura 46, se presenta una curva de porcentaje de transmitancia en función de la temperatura,

de una película delgada de VO₂ crecida sobre un sustrato de vidrio, irradiada con una longitud de onda visible ($\lambda=650\text{nm}$).

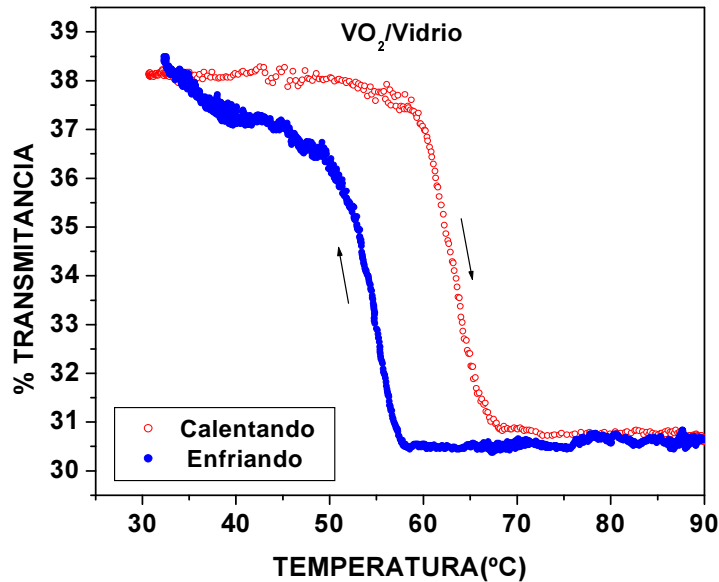


Figura. 46 Curva de caracterización óptica para una película delgada de VO₂ crecida sobre un sustrato de vidrio, con un tiempo de recocido de 1 hora.

En la gráfica se observa un cambio abrupto en el porcentaje de la transmitancia de aproximadamente 8%, alrededor de 65°C, al irradiar la película delgada de VO₂, con luz visible. Luego de 65°C, la película continúa con un valor de transmitancia estable.

El cambio en la transmitancia es reversible y presenta histéresis de 10°C, aproximadamente. Aunque el porcentaje de variación en la transmitancia es solamente del 8%, el cambio es significativo, teniendo en cuenta que el dióxido de vanadio es altamente sensible a la radiación infrarroja media y no a la visible,

4.2.2. Caracterización óptica con láser de $\lambda=1550\text{nm}$: La caracterización óptica en la región del infrarrojo, se realizó irradiando con un diodo láser de longitud de onda centrada en 1550nm, sobre una película delgada de VO_2 , crecida sobre un sustrato de vidrio y con un tiempo de recocido de una hora.

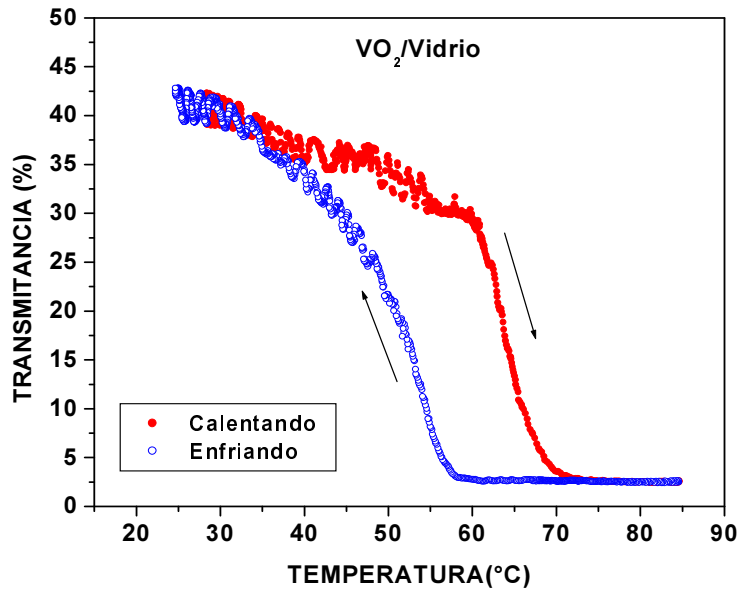


Figura. 47 Curva de caracterización óptica para una película delgada de VO_2 crecida sobre un sustrato de vidrio, con un tiempo de recocido de 1 hora.

En la gráfica se observa una caída abrupta en la transmitancia del 35%, alrededor de 68°C al irradiar una película de VO_2 crecida sobre un sustrato de vidrio, con un diodo láser de longitud de onda de 1550nm. El cambio es mucho mayor que el presentado por la misma película (8%), al irradiarla con un láser rojo, mientras la histéresis se mantuvo constante.

4.3 ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE VO₂ POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Para la caracterización estructural y morfológica se utilizaron las películas crecidas sobre Si(100), pues estas técnicas de caracterización son adecuadas para análisis de películas delgadas fabricadas sobre sustratos cristalinos. La caracterización estructural de las películas delgadas de VO₂, crecidas sobre sustratos de Si(100) se realizó mediante medidas de difracción de rayos X. La intensidad del rayo reflejado fue medido a un ángulo de 2θ, con respecto al rayo incidente.

En la Figura.48 se muestran los picos de difracción de rayos x de una película de VO₂, crecida sobre sustratos de Si(100), con un tiempo de recocido de 2 horas. Los parámetros de crecimiento se resumen en el cuadro 12. (el target utilizado fue de Vanadio metálico) :

Cuadro 12. Condiciones de fabricación de una película de VO₂, sobre un sustrato de Si(100)

Sustrato	Atmósfera de fabricación	Temperatura del sustrato	Distancia target-sustrato	Tiempo de Fabricación	Atmósfera de recocido	Tiempo de recocido
Silicio(100)	Argón a una presión de 1x10 ⁻² mbar	450°C	2.3cm	2 horas	20%O ₂ + 80%Ar. A una presión total de 1x10 ⁻² mbar	2 horas

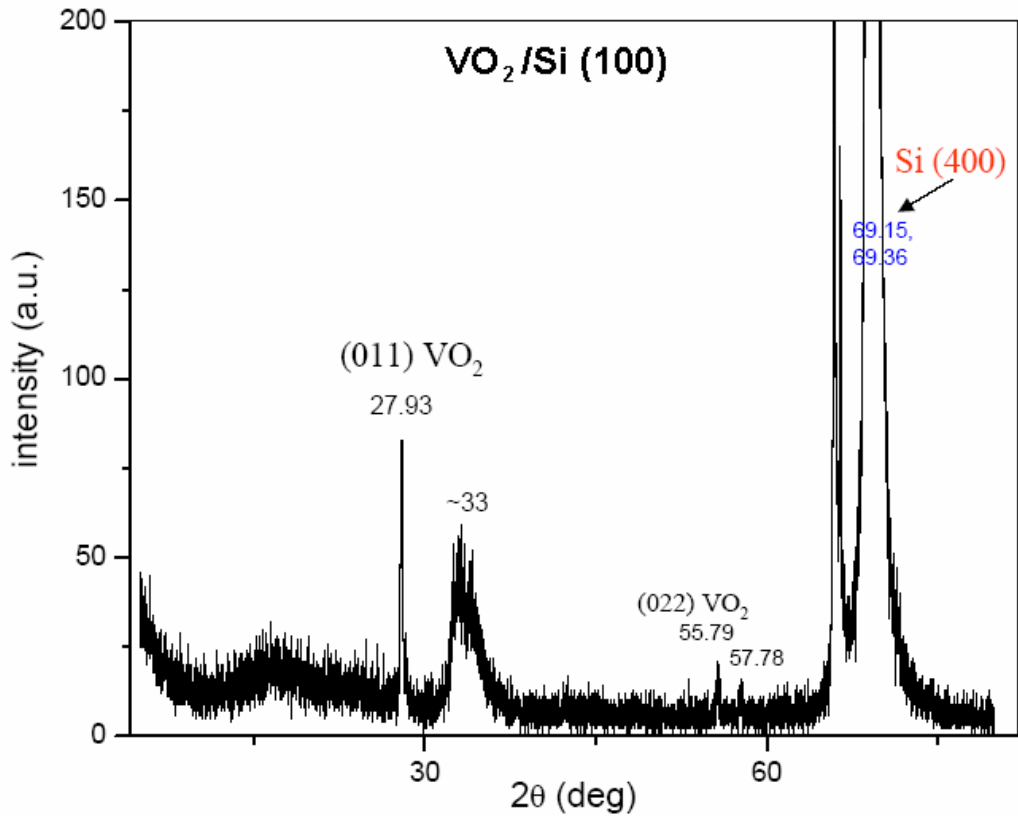


Figura. 48. Patrón de difracción de rayos X de una película de VO₂, sobre un sustrato de Si(100), con recocido de 2 horas.

A partir de los datos del centro internacional para patrones de rayos x, JCPDS[51], se confirmó que los picos de reflexión que se observan en la Figura 48, corresponden a la reflexión de los planos (011) y (022) a ángulos de $2\theta=27.9^\circ$ y $2\theta=55.7^\circ$, para el VO₂. También se confirmó que el pico de reflexión a $2\theta=69.36^\circ$ corresponde al sustrato de Silicio.

En la figura 49, se muestran los picos de difracción de rayos x de una película de VO₂, crecida sobre sustratos de Si(100), con un tiempo de recocido de 1 hora. Los parámetros de crecimiento se resumen en el cuadro 13. (el target utilizado fue de Vanadio metálico) :

Cuadro 13. Condiciones de fabricación de una película de VO₂, sobre un sustrato de Si(100)

Sustrato	Atmósfera de fabricación	Temperatura del sustrato	Distancia target-sustrato	Tiempo de Fabricación	Atmósfera de recocido	Tiempo de recocido
Silicio(100)	Argón a una presión de 1x10 ⁻² mbar	450°C	2.3cm	2 horas	20%O ₂ + 80%Ar. A una presión total de 1x10 ⁻² mbar	1 hora

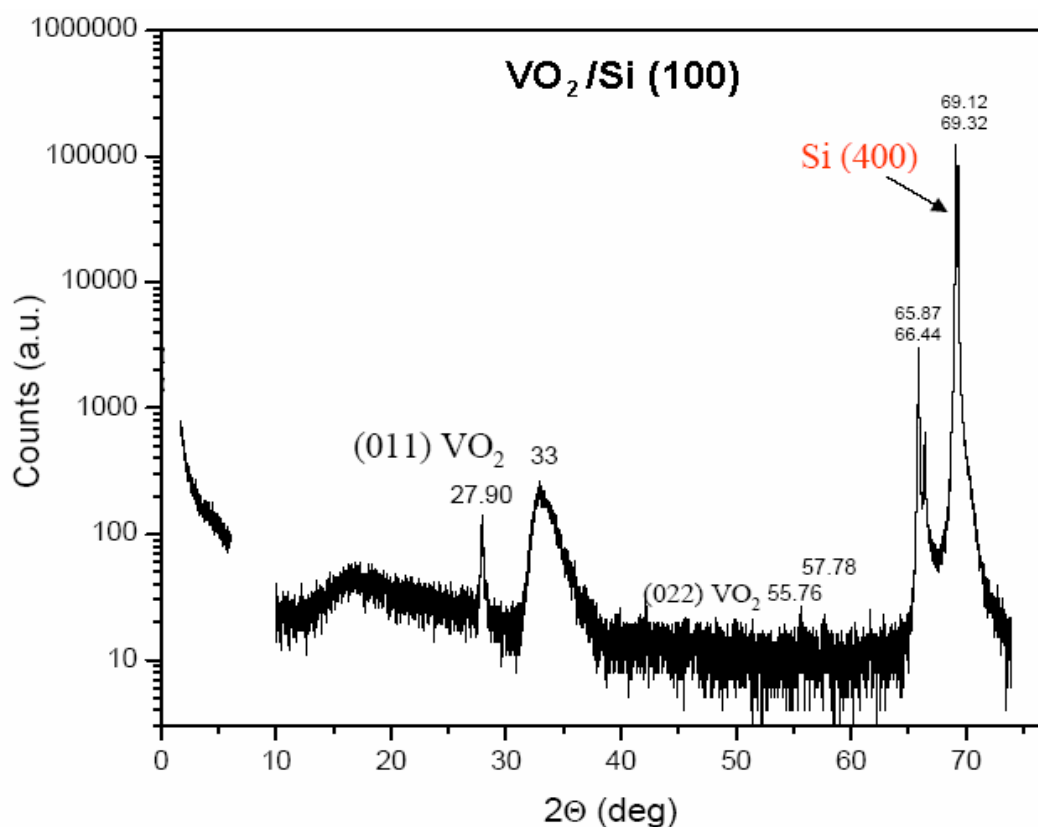


Figura. 49. Patrón de difracción de rayos X, de una película de VO₂, sobre un sustrato de Si(100), con recocido de 1 hora.

En la Figura. 49, se observan dos picos de difracción correspondientes a la reflexión de los planos (011) y (022) a ángulos de $2\theta=27.9^\circ$ y $2\theta=55.7^\circ$, respectivamente, para una película delgada de VO_2 , crecida sobre un sustrato de $\text{Si}(100)$, con un tiempo de recocido de 1 hora.

Al comparar los patrones de difracción de rayos x, para las películas fabricadas con un tiempo de recocido de 1 y 2 horas, se observa que no existen diferencias significativas entre ellos.

4.4 ANÁLISIS MORFOLÓGICO DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE VO_2 , POR MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM).

Las imágenes AFM se obtuvieron en el modo contacto seleccionando fuerzas de punta entre 1 y 10 nN, y no fue necesario realizar ninguna preparación especial de la superficie de las muestras.

En la Figura.50 se muestra una imagen AFM 2D, de una película de VO_2 , sobre silicio(100), con las condiciones de crecimiento del cuadro.12

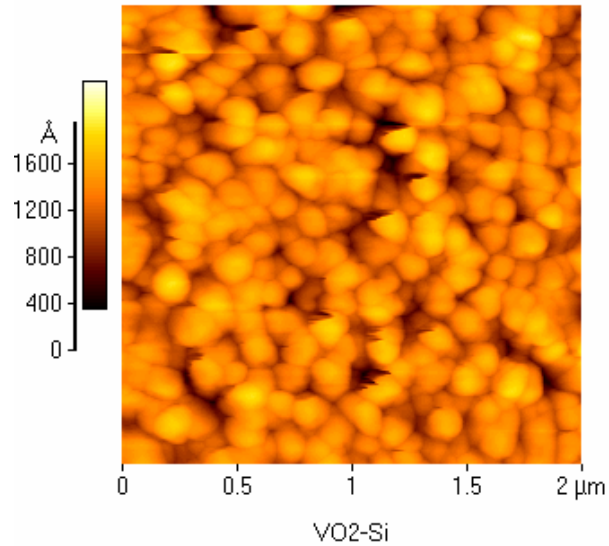


Figura. 50. Imagen AFM de la morfología de la superficie de una película de VO₂ sobre una superficie de 2x2 μm, depositada sobre un sustrato de Si(100) con un tiempo de recocido de 2 horas.

Se observa una estructura de granos de formas circulares con un tamaño de grano promedio alrededor de 190 nm y rugosidad promedio (rms) de 192Å, lo que indica un crecimiento homogéneo y ordenado de la película. En la figura 51 se presenta los valores obtenidos de tamaño de grano y rugosidad promedio (rms) para una imagen 2D, de 0.8μm x 0.8μm.

Figura 51. Medidas de perfil de línea para un película de VO₂ crecida sobre sustrato de Si(100), con un tiempo de recocido de 2 horas.

En la Figura. 52 se presenta una imagen AFM, para una película de VO₂, sobre Si(100), con las condiciones de crecimiento del cuadro 13.

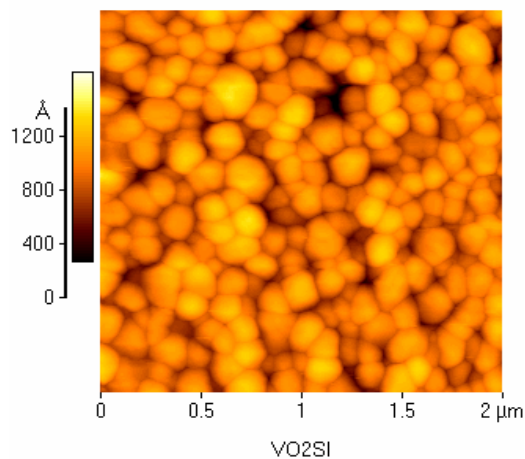


Figura. 52. Imagen AFM de la morfología de la superficie de una película de VO₂ sobre una superficie de 2x2 μm, depositada sobre un sustrato de Si(100), con un tiempo de recocido de 1 hora.

El tamaño de grano promedio para la película de VO₂ sobre Si(100) con un tiempo de recocido de 1 hora, obtenido a partir del análisis de una superficie de 0.4umx0.4um, se presenta la figura 53.

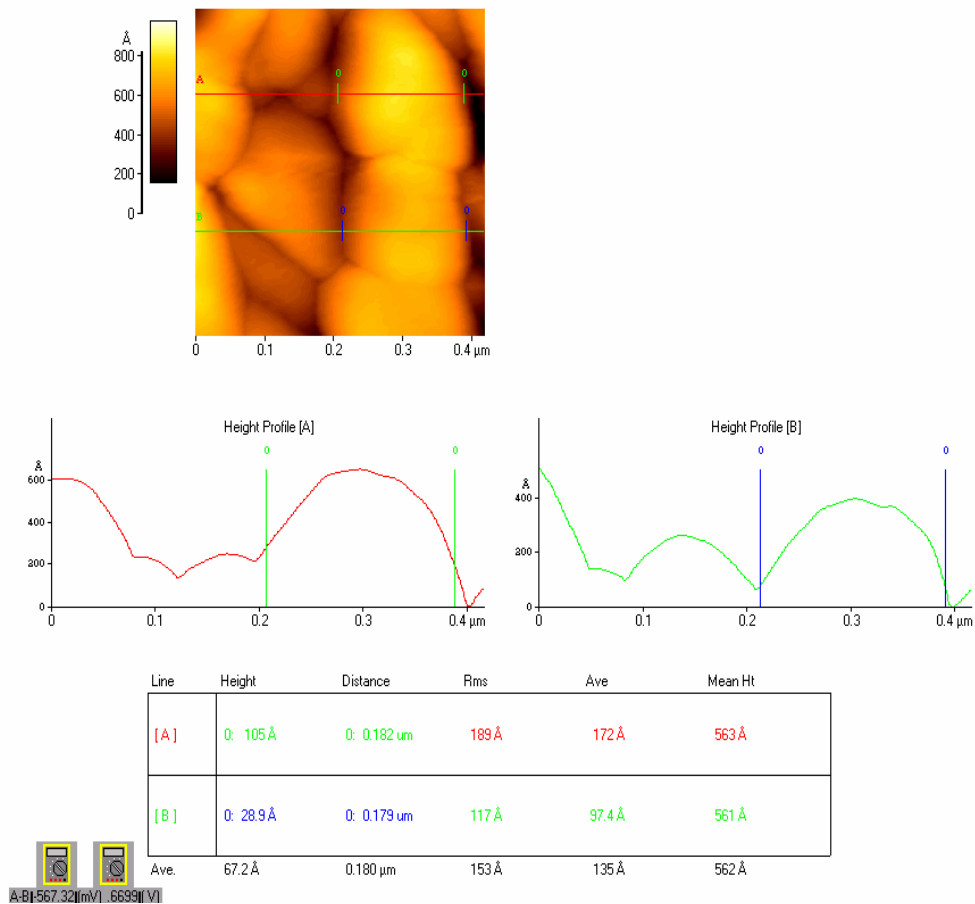


Figura 53. Medidas de perfil de línea para un película de VO₂ crecida sobre sustrato de Si(100), con un tiempo de recocido de 1 hora.

El tamaño de grano promedio y la la rugosidad promedio (rms), fueron de 180nm, 153 Å, respectivamente.

Los valores obtenidos de tamaño de grano y rugosidad promedio (rms), para las películas de VO₂, sobre Si(100), recocidas a diferentes temperaturas, no variaron de forma significativa, indicando posiblemente que el tiempo de recocido no influye notoriamente en la morfología de las películas delgadas. No existen reportes que

mencionen esta dependencia, pues la metodología y por consiguiente las condiciones de fabricación son diferentes a las utilizadas en este trabajo, sin embargo, en trabajos anteriores [52], se ha demostrado que la temperatura de fabricación es un parámetro que influye significativamente en la morfología de las películas.

5. CONCLUSIONES

Se fabricaron películas delgadas de VO₂, crecidas sobre sustratos de Si(100) y vidrio que experimentan la transición semiconductor-metal a una temperatura de 68°C, aproximadamente. Específicamente las películas crecidas sobre vidrio presentan características aplicables a un tipo de ventana inteligente que permite el paso de la luz y no del calor. De los resultados encontrados se tiene:

- 5.1 Se obtuvo por medio de análisis de difracción de rayos X, los picos de difracción correspondientes al dióxido de vanadio VO₂, a $2\theta=27.9$, para películas de VO₂, crecidas sobre sustratos de Si(100), mediante la técnica de Pulverización Catódica R.F, haciendo uso de los parámetros adecuados encontrados como: target, presión de argón, temperatura y tiempo crecimiento; así como: tiempo, temperatura, porcentaje de oxígeno y argón en la etapa de recocido.
- 5.2 La morfología de la superficie de las películas de VO₂ crecidas sobre Si(100) muestran una rugosidad rms de 153 Å y un tamaño de grano promedio de 180nm sobre una superficie de 2 x 2µm lo cual indica un crecimiento homogéneo de las películas obtenidas.
- 5.3 Se obtuvo un cambio abrupto en la resistencia eléctrica, de dos órdenes de magnitud alrededor de 68°C., en películas de VO₂ crecidas sobre sustratos de Si(100) y vidrio, en concordancia con los resultados reportados en la literatura.

5.4 Las películas delgadas de VO₂ fabricadas a partir de un target de vanadio, presentan un cambio abrupto en la resistencia eléctrica alrededor de 68°C, a diferencia de las películas fabricadas a partir de un target de VO₂, en las cuales el cambio no es tan abrupto.

5.5 Se observó un cambio de 8% en la transmitancia óptica, alrededor de 68°C, en películas delgadas de VO₂ crecidas sobre sustratos de vidrio e irradiadas con un láser rojo de longitud de onda $\lambda=650\text{nm}$.

5.6 Se observó un cambio de 35% en la transmitancia óptica, alrededor de 68°C, en las películas de VO₂ crecidas sobre sustratos de vidrio e irradiadas con un láser infrarrojo de longitud de onda $\lambda=1550\text{nm}$.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se concluye que el método de fabricación utilizado, así como los parámetros encontrados fueron adecuados para la obtención de películas delgadas de VO₂. Específicamente las películas delgadas de VO₂ crecidas sobre vidrio reflejan en mayor proporción la radiación infrarroja que la visible.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. R.Lopez, L.A. Boalner, and T.E.Haynes. "Enhanced hysteresis in the semiconductor-to-metal phase transition of VO₂ precipitates formed in SiO₂ by ion implantation", Appl. Phys.Lett . 79,19, 3161-3163(2001).
- [2]. C.G.Granqvist, Phys. Scr. 32,401 (1985).
- [3]. M. Fukuma, S.Zembutsu, and S.Miyazawa, Appl.Opt. 22,265 (1983).
- [4]. W.R.Roach, Appl. Phys.Lett. 19,453 (1971).
- [5]. C.E.Lee,R.A.atkins,W.N.Giler, and H.F.Taylor, Appl.Opt. 28 ,4511 (1989).
- [6]. J.S Chivian, W.E.Case, and D.H Rester, IEEE J.Quantum Electron. QE-15,1326(1979).
- [7]. R.Lopez, L.A. Boalner, and T.E.Haynes. "Enhanced hysteresis in the semiconductor-to-metal phase transition of VO₂ precipitates formed in SiO₂ by ion implantation",Appl. Phys.Lett . 79,19, 3161-3163(2001).
- [8]. F.J.Morin, Phys. Rev. Lett,3,34(1959).
- [9]. J.B.Goodenough, J.Solid State Chem, 3,490,(1971).
- [10]. D.Paquet y P:Leroux Hugon, Phys. Rev. B, 22,5284(1980).
- [11]. T.Yoshino, N.Baba y Y.Konda, J.Appl. Phys, 26,782 (1987).

- [12]. D.Youn, J. Lee, B. Chae, H. Kim, S. Maeng y K. Kang, "Growth optimization and electrical characteristics of VO₂ films on amorphous SiO₂/Si substrates", J.Appl.Phys, 95,3,1407-1411(2004).
- [13]. G.Micocci, A.Serra, A. Tepore y S. Capone, J. Vac. Sci. Technol. A15, 34-38 (1997).
- [14]. D.H.Thanh, P.D.Long, V.T,Bich y N.N.Dinh, "Structural formation and raman scattering spectrum of vanadium oxide thin films made by electrón beam deposition", Communications in physics . 8,3,152-153 (1998).
- [15]. T.D.Manning y I.P.Parkin, J.Mater .Chem, 14 (2004).
- [16]. CIDETEC (Centro de Investigación Tecnológica en Electroquímica) [online]. San Sebastián (España); junio 2003 . Disponible en internet: <http://www.cidetec.es/media/archivos/Boletin%20CIDETEC%203.pdf>
- [17]. P. Jin, K. Yoshimura, K. Igarashi y S. Tanemura, "Thermochromic V_{1-x}M_xO₂ (M=W, Mo) films for advanced window glazing", National Industrial Research Institute of Nagoya, Japan.
- [18]. K. Kuntae, P. Jong-Yeon, H.Yong-Hee, K.Ho-Kwan, S. Hyun-Joon, M. Sung y P. Jung-Ho, "3D-feed horn antenna-coupled microbolometer", Sensors and Actuators A, 110,196-205 (2004).
- [19]. N.Naohi, Y. Tanaka, Y.Sasaki, A. Ajisawa, A.Kawahara y S. Kurashina, "Performance of 320x240 Bolometer –Type uncooled infrared detector", NEC Res & Develop, 44,2,170-174(2003).

- [20] M. F.Becker, A.B.Buckman y R.M.Walser, "Femtosecond laser excitation of the semiconductor-metal phase transition in VO₂", Appl. Fis. Lett, 62,12,1507-1509 (1994).
- [21]. F. Chudnovskiy, S. Luryi y B. Spivak, "Switching device based on first-order metal-insulator transition induced by external electric field", Features trends in Microelectronics: the nano millenium, 148-155(2002).
- [22]. L. Jiang y W.N.Carr, "Design, fabrication and testing of a micromachined thermo-optical light modulator based on a vanadium dioxide array", Journal of Micromechanics and Microengineering, 14, 833-840 (2004).
- [23]. J.B.Goodenough, J.Solid State Chem, 3,490,(1971).
- [24]. F.J.Morin, Phys. Rev. Lett,3,34(1959).
- [25]. C.Kittel, "Introduction to solid state physics", Fourth edition, John Wiley & Sons, Inc, United States of America, (1971).
- [26]. M.Rini, A.Cavalleri, R.Schoenlein, R.Lopéz, L.Feldman, R.F.Haglund, L.A.Boatner y T.E.Haynes, "Photoinduced phase transition in VO₂ nanocrystals: ultrafast control of surface-plasmon resonance", Optics Letters, 30,5, 1-3(2005).
- [27] E.Haddad, R.V.Sruzelecky y W.Jamroz, "Dynamically-Variable thin film smart radiator device", 4th Round Table on Micro/Nano Technologies for Space, Quebec.
- [28]. N.F. Mott, "Metal-Insulator Transitions", Second Edition,Taylor & Francis, Londres (1990).

- [29]. D.Youn, J. Lee, B. Chae, H. Kim, S. Maeng y K. Kang, "Growth optimization and electrical characteristics of VO₂ films on amorphous SiO₂/Si substrates", J.Appl.Phys, 95,3,1407-1411(2004).
- [30]. T.Yoshino, N.Baba y Y.Konda, J.Appl. Phys, 26,782 (1987).
- [31]. M.Borek, F.Quian, V.Nagabushnam y R.K.Singh, "Pulsed laser deposition of oriented VO₂ thin films on R-cut sapphire", Appl. Phys. Lett, 63(24), 3288-3290 (1993).
- [32]. G.Micocci, A.Serra, A. Tepore y S. Capone, J. Vac. Sci. Technol. A15, 34-38 (1997).
- [33]. B. Chapman." Glow Discharge Processes", John Wiley & Sons, Inc,Canada,1980.
- [34]. M.B. Sahana,G.N.Subbanna, and S.A. Shivashankar. "Phase transformation and semiconductor-metal transition in thin films of VO₂ deposited by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition", Journal of Applied Physics,92,11, 6495-6504 (2002).
- [35]. A.Creus, "Instrumentación Industrial", Addison Wiley, Barcelona,2000.
- [36]. M.X.Maida,""IC temperature sensor provides thermocouple cold-junction compensation", Application Note 225, National Semiconductor.
- [37]. B.K.A. Ramu, "Implementing FIR and IIR Digital Filters using PIC18 Microcontrollers", AN582 Technical Note, Microchip Technology, Inc.

[38]. B. C. Baker, "Single Supply Temperature sensing with Thermocouples", Application Note AN684, Microchip Technology, Inc.

[39]. P. Jin, K. Yoshimura, K. Igarashi, S. Tanemura, "Thermochromic $V_{1-x}M_xO_2$ (M=W, Mo) films for advanced window glazing", National Industrial Research Institute of Nagoya, Japan.

[40]. D.H. Kim y H.S. Kwok, "Pulsed Laser deposition of VO_2 thin films", Appl. Phys. Lett., 65,25,3188-3190(1994).

[41]. Y. Park, N. Park, K. Ryu, S. Chang, S. Park, S. Yoon y D. Kim, "RF-sputtered vanadium oxide thin films: effect of oxygen partial pressure on structural and electrochemical properties", Bull. Korean. Chem. Soc, 22,9,1015-1018(2001).

[42]. G. Chae, D. H. Youn, H. T. Kim, "Fabrication and electrical properties of pure VO_2 phase films", arXiv:cond-mat/0311616 v2, 2003.

[43]. M.F. Becker, A.B. Buckman y R. M. Walser, "Femtosecond laser excitation of the semiconductor-metal phase transition in VO_2 ", Appl. Phys. Lett., 65,12,1507-1509(1994).

[44]. F. Guinneton, L. Sauques, L. Valmalette, F. Cros y J-R. Gavarrí, "Optimized infrared switching properties in thermochromic vanadium dioxide thin films: role of deposition process and microstructure", Thin solid films, 446,287-295(2004).

[45]. L. Jiang y W.N. Carr, "Design, fabrication and testing of a micromachined thermo-optical light modulator based on a vanadium dioxide array", Journal of Micromechanics and Microengineering, 14, 833-840 (2004).

[46]. E. Hecht y A. Zajac, "Óptica", Addison Wesley, Estados Unidos, 1974.

[47]. L.J. Van der Paw, "A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellar of arbitrary shape", Philips Res.Repts, 13, 1-9(1958), N°1.

[48]. K.J.Laidler, J.H.Meiser, "Fisicoquímica", Primera edición, Compañía editorial continental, S.A, Mexico, (1997).

[49]. E. Meyer, Prog. Surf. Sci. 41, 3-49, (1992).

[50]. D.H.Than, P.D.Long, V.T. Bich y N.N.Dinh, "Structural formation and raman scattering spectrum of vanadium oxide thin films made by electron beam deposition", Communications in Physics, 8,3,152-158 (1998).

[51]. JCPDS Powder diffraction File (JCPDS Internacional Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA,1992).

[52]. F.Guinneton, L.Sauques, L.Valmalette, F. Cros y J-R. Gavarri, "Optimized infrared switching properties in thermochromic vanadium dioxide thin films: role of deposition process and microestructure", Thin solid films,446,287-295(2004).

ANEXO 1, Circuito electrónico de compensación de temperatura.

En la figura A1, se muestra el circuito de compensación de temperatura, para un termopar tipo J , utilizado en la instalación del horno calefactor, en la cámara de vacío del sistema Magnetrón Sputtering R.F, BAE 250. Los valores de resistencias de encuentran en ohmios (Ω).

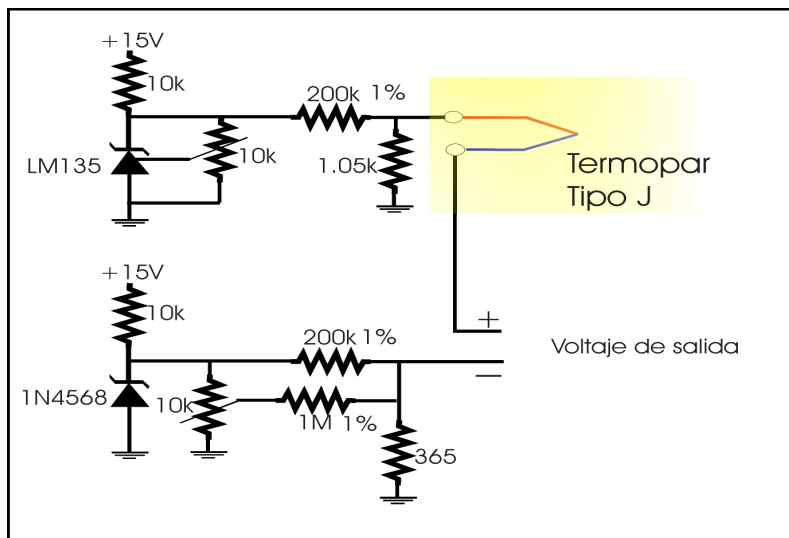


Figura A1, Circuito eléctrico de compensación para un termopar tipo J

ANEXO 2, Circuito electrónico de dispositivo de almacenamiento y despliegue de temperatura en °C.

En la Figura A2, se muestra el circuito eléctrico de despliegue y almacenamiento de temperatura en grados centígrados, del horno calefactor instalado en la cámara de vacío del sistema Magnetrón Sputtering R.F, BAE 250. (El valor de las resistencias están en ohmios (Ω)).

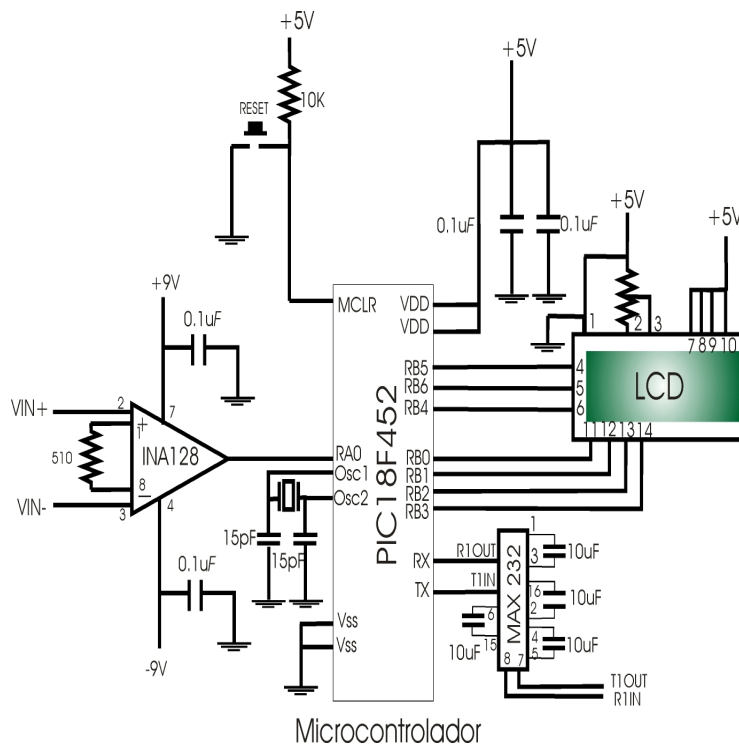


Figura A2, Circuito eléctrico de despliegue y almacenamiento de temperatura en grados centígrados.

ANEXO 3, Publicación en revistas nacionales

1. M. F. Córdoba, H. Coy, C. Quinayas, J. W. Coronel, K. Gross, W. Lopera, P. Prieto y G. Bolaños, "FABRICACION DE PELICULAS DELGADAS DE VO₂ POR SPUTTERING R.F.", Revista Colombiana de Física. Volumen 37, 181-184 (2005).

ANEXO 4, Participación en eventos nacionales

Ponencias Murales

1. M. F. Córdoba, H. Coy, C. Quinayas, J. W. Coronel, K. Gross, W. Lopera, P. Prieto y G. Bolaños, "FABRICACION DE PELICULAS DELGADAS DE VO₂ POR SPUTTERING R.F.", presentado en la VI Escuela Nacional de Física de la Materia Condensada, realizado por la Universidad de Antioquia del 27 al 29 de octubre de 2004.
2. M. F. Córdoba*, H. Coy, C. Quinayás, J. W. Coronel, A. Bastidas¹, C. Rincón y G. Bolaños,"FABRICACIÓN, CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA Y ÓPTICA DE PELÍCULAS DELGADAS DE VO₂ FABRICADAS POR SPUTTERING R.F", presentado en el II Encuentro Nacional de Computación e Informatica Cuantica, realizado por la Universidad del Cauca, del 25 al 27 de Mayo de 2005.

Ponencia Oral

1. M. F. Córdoba*, H. Coy, C. Quinayás, J. W. Coronel, A. Bastidas, C. Rincón, W. Lopera, J. G. Ramírez , P. Prieto y G. Bolaños: "FABRICACIÓN, CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA Y ÓPTICA DE PELÍCULAS DELGADAS DE VO₂ FABRICADAS POR SPUTTERING R.F", presentado en el IX Encuentro Nacional de Óptica, realizado por la Universidad EAFIT, Universidad Pontificia Bolivariana, Universidad Nacional de Colombia,

Universidad de Antioquia y la Red Colombiana de óptica, del. 13 al 17 de Junio de 2005.

ANEXO 5, Trabajo a presentar en evento internacional.

M.F.Córdoba, H. Coy, C. Quinayás, J.W. Coronel, C. Rincón, J. G. Ramirez¹, W. Lopera¹, P. Prieto¹ y G. Bolaños, “TRANSICIÓN SEMICONDUCTOR-METAL EN PELICULAS DELGADAS DE VO₂, FABRICADAS POR SPUTTERING R.F.”, a presentarse en el III Congreso Internacional de Materiales en modalidad de ponencia oral, a realizarse en Cartagena , Septiembre de 2005.

2.

ANEXO 6, Reconocimiento.

Primer Puesto en la modalidad de presentación oral de pregrado al trabajo: "FABRICACIÓN, CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA Y ÓPTICA DE PELÍCULAS DELGADAS DE VO₂ FABRICADAS POR SPUTTERING R.F", presentado en el IX ENCUENTRO NACIONAL DE ÓPTICA, Medellín 17 de Junio de 2005.