

**FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DEL SISTEMA V-O Y ESTUDIO DE
SUS PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y MAGNÉTICAS**

ALEJANDRA ISABEL GUERRERO DUYMOVIC

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POPAYÁN
2007**

**FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DEL SISTEMA V-O Y ESTUDIO
DE SUS PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y MAGNÉTICAS**

ALEJANDRA ISABEL GUERRERO DUYSOVIC

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Ingeniera Física**

Director

GILBERTO BOLAÑOS PANTOJA
Profesor del departamento de física

UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POPAYÁN
2007

Nota de aceptación

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



Jurado
Mg. Wilmer Saldarriaga
Departamento de Física
Universidad del Cauca

Jurado
Dr. Carlos Rincón
Departamento de Física
Universidad del Cauca

Fecha de sustentación: Popayán, Agosto 13 de 2007

AGRADECIMIENTOS

El autor expresa sus agradecimientos a:

El profesor Gilberto Bolaños Pantoja, director de la investigación por sus valiosas observaciones y aportes, y por darme la oportunidad de realizar este interesante trabajo en el laboratorio de Física de Bajas Temperaturas.

La profesora Sonia Gaona por sus comentarios, sugerencias y por las largas horas de estudio y productivas discusiones entorno a las propiedades magnéticas del sistema V-O.

El Dr. Jesús Heiras, del Centro de la Materia Condensada de la Universidad Nacional Autónoma de México, por su ayuda con las medidas de rayos X.

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

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. OXIDOS DE VANADIO	21
Referencias	28
2. PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y MAGNÉTICAS DE MATERIALES	30
2.1 RESISTIVIDAD ELÉCTRICA	30
2.1.1 Resistividad eléctrica en los metales	31
2.2 MAGNETORRESISTENCIA	33
2.2.1 Magnetorresistencia Ordinaria	34
2.2.2 Magnetorresistencia Anisotrópica	35
2.2.3 Magnetorresistencia Gigante	37
2.2.4 Magnetorresistencia Colosal	40
2.2.5 Magnetorresistencia Positiva	43

2.2.6	Aplicaciones	45
2.2.6.1	Anisotropía de intercambio	45
2.2.6.2	Modelo de la anisotropía de intercambio	47
2.2.6.3	Válvulas de espín	49
2.2.6.4	Válvulas de espín y su aplicación a cabezas lectoras de disco duro	50
	Referencias	52
3.	TÉCNICAS DE CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS	54
3.1	TÉCNICAS DE CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS	54
3.1.1.	Técnica de pulverización catódica	55
3.1.1.1	Características generales de la técnica	55
3.1.1.2	Fundamentos físicos	57
3.1.1.3	Sistema magnetrón sputtering RF	59
3.1.2	Formación de películas delgadas	60
3.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	62

3.2.1	Difracción de rayos X (DRX)	62
	Referencias	64
4.	MÉTODO EXPERIMENTAL	66
4.1	FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS	66
4.1.1	La cámara de vacío	66
4.1.2	Sustrato	67
4.1.3	El horno	68
4.1.4	Deposición	68
4.2	CHARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA Y MAGNÉTICA	71
4.2.1	Sistema de vacío	72
4.2.2	Sistema de enfriamiento	73
4.2.3	Sistema de adquisición	73
4.2.4	Medición	73
	Referencias	76
5.	RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS	77

5.1	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE PELÍCULAS DELGADAS DEL SISTEMA V-O	77
5.1.1	Difracción de rayos X	77
5.2	CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE PELÍCULAS DELGADAS DEL SISTEMA V-O	80
5.2.1	Efecto del contenido de oxígeno	80
5.3	CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA DE PELÍCULAS DELGADAS DEL SISTEMA V-O	84
5.3.1	Efecto del contenido de oxígeno en presencia de un campo magnético externo	84
5.3.2	Efecto de la temperatura	86
5.4	ANÁLISIS DE RESULTADOS	87
	Referencias	92
6.	CONCLUSIONES	93

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Propiedades básicas de óxidos de vanadio V_2O_5 , V_6O_{13} , VO_2 , V_2O_3 y VO_x	27
Tabla 2. Salto en la conductividad y temperatura de transición en óxidos de vanadio	27
Tabla 3. Parámetros de crecimiento de las películas delgadas del sistema V-O	71
Tabla 4. Valores de resistencia eléctrica para muestras conductoras	83
Tabla 5. Porcentajes de Magnetorresistencia	86
Tabla 6. Comportamiento eléctrico de las muestras fabricadas	88
Tabla 7. Comportamiento magnetorresistivo de las muestras fabricadas	89

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructura cristalina del V_6O_{13} para la fase metálica	23
Figura 2. Los dos tipos de estructuras elementales que pueden distinguirse en V_6O_{13}	24
Figura 3. Estructura cristalina del VO_2 Rutilo	25
Figura 4. Movimiento de los electrones en un metal	31
Figura 5. Las dos posibles orientaciones del campo magnético con respecto a la dirección de la corriente	34
Figura 6: El efecto de la MR ordinaria	35
Figura 7. Efecto de la magnetorresistencia anisotrópica	36
Figura 8. MR longitudinal y transversal a temperatura ambiente para una multicapa de composición $(Ni_xCo_y)_{40}$ con $x=25 \text{ \AA}$ y $y=50 \text{ \AA}$	37
Figura 9. Observaciones originales de películas delgadas multicapas de $(Fe/Cr)_n$ por Baibich	39

Figura 10. Explicación de la GMR por dispersión diferencial de espín	39
Figura 11. Magnetorresistencia Colosal en manganitas	41
Figura 12. Magnetización, resistividad y magnetorresistencia para diferentes campos magnéticos aplicados en $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$	42
Figura 13. Magnetorresistencia de películas delgadas de VO_x de 100 Å de espesor a $T = 5\text{K}$ para diferentes valores de x	44
Figura 14. Comparación de la MR transversal y longitudinal en películas delgadas de VO_x para $x=0.8$ a 5K.	45
Figura 15. El ciclo de histéresis para un ferromagneto	46
Figura 16. Ciclo de histéresis para un sistema con anisotropía de Intercambio	46
Figura 17. Un modelo cualitativo de la anisotropía de intercambio	48
Figura 18. Esquema de una válvula de espín	50
Figura 19. Un esquema de una cabeza lectora con válvula de espín	51
Figura 20. Esquema de un sistema de pulverización catódica	56
Figura 21. Esquema de colisión de las partículas con el blanco en los diferentes rangos de energía	59

Figura 22: Formación de una película delgada	62
Figura 23. Difracción de los rayos X en los planos cristalinos de un sólido	64
Figura 24. Cámara de vacío	67
Figura 25. Horno calefactor	68
Figura 26. Sistema magnetron sputtering R.F.	69
Figura 27. Geometría de las cuatro puntas	72
Figura 28. Medición de películas delgadas	74
Figura 29. Esquema de aplicación del método de las cuatro puntas	75
Figura 30. Patrones de difracción de rayos X para películas delgadas de óxido de vanadio crecidas sobre sustratos de vidrio y con diferentes contenidos de O ₂	79
Figura 31. Caracterización eléctrica para películas de V-O, crecidas sobre sustratos de vidrio, con 0.6, 0.5, 0.4 y 0.3sccm de O ₂	81
Figura 32. Caracterización eléctrica para películas de V-O, crecidas sobre sustratos de vidrio, con 0.8 y 0.7sccm de O ₂	82
Figura 33. Magnetorresistencia de películas delgadas con diferente concentración de oxígeno a 50K. El campo magnético es longitudinal	85

Figura 34. Magnetorresistencia de una película de V-O con 0.3sccm de O₂ para diferentes temperaturas. El campo magnético aplicado es longitudinal

87

Figura 35. Dependencia de la magnetorresistencia con \sqrt{H} . El campo magnético aplicado es longitudinal

91

RESUMEN

En este trabajo se fabricaron películas delgadas del sistema V-O, sobre sustratos de vidrio, mediante la técnica de Magnetron Sputtering R.F. a 13.56 MHz, en una atmósfera de argón y oxígeno, utilizando un target (blanco) de vanadio metálico.

Se estudió la estructura de las películas fabricadas, mediante análisis de difracción de rayos X (DRX), además se realizó caracterización eléctrica a partir de medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura, y caracterización magnética, mediante medidas de resistencia eléctrica en función del campo magnético aplicado.

Se analizó el efecto de la cantidad de oxígeno en las propiedades eléctricas y magnéticas de las películas delgadas del sistema V-O fabricadas. A partir de este análisis se descubrió que el contenido de oxígeno es un parámetro fuertemente influyente tanto en las propiedades eléctricas como en las propiedades magnéticas, ya que para bajos contenidos de oxígeno, entre 0.6 y 0.3 sccm (centímetro cúbico estándar por minuto), las muestras presentan un comportamiento conductor y el fenómeno de magnetorresistencia positiva, mientras que para mayores contenidos (0.7 y 0.8sccm) las muestras tienen una respuesta eléctrica aislante y no presentan magnetorresistencia.

INTRODUCCIÓN

Estudios realizados en los últimos años sobre el comportamiento magnético de diferentes materiales han revelado que muchos de estos cambian su resistencia eléctrica en la presencia de campos magnéticos. Este fenómeno, conocido como magnetorresistencia, y su potencial aplicación tecnológica han llevado a que el estudio e investigación alrededor de óxidos metálicos haya adquirido importancia relevante, ya que estos presentan esta propiedad entre otras poco comunes. Por otro lado, varios fenómenos físicos presentados por diferentes transiciones de fase de estos óxidos metálicos, entre las que se cuenta la transición metal – aislante, la superconductividad a alta temperatura y la magnetorresistencia colosal, unida al hecho de que pequeños cambios en parámetros tales como composición química y temperatura pueden modificar dramáticamente las propiedades físicas de éstos compuestos, hace vigente su estudio e investigación.

Un tipo de óxido metálico que presenta diferentes propiedades inusuales, así como cambios drásticos en ellas por cambios en los parámetros mencionados, es la familia de los óxidos de vanadio. Por citar un ejemplo, se ha encontrado que una pequeña variación en la cantidad de oxígeno en el VO_2 , para el cual se han detectado efectos de Magnetorresistencia, dispara los efectos en sus propiedades eléctricas y magnéticas. Muchos compuestos se pueden formar dentro del sistema vanadio – oxígeno, tales como VO , V_2O_5 , V_6O_{13} , V_2O_3 , VO_2 , $\text{V}_{2n}\text{O}_{5n-2}$ (conocida como la fase de Wadsley) y $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ (conocida como la fase de Magnéli), pues el vanadio tiene múltiples valencias

Un detalle experimental reconocido es que estos efectos se optimizan cuando la muestra en estudio es del tipo película delgada epitaxial, debido a que este tipo de películas presenta un crecimiento más ordenado del material en comparación con materiales sinterizados en bloque, en los cuales la gran cantidad de fronteras de grano afecta las propiedades de transporte.

En el momento son muy pocos los reportes que se tienen de magnetorresistencia en películas delgadas de V-O y los modelos teóricos que tratan de explicar este fenómeno son aún muy aproximados, lo cual dificulta una posible aplicación tecnológica eficiente.

Existen diversos métodos para fabricar películas delgadas, los cuales pueden involucrar procesos de carácter físico, químico o físico-químico. En este proyecto de investigación se utilizó la técnica física pulverización catódica, más conocida como sputtering.

El objetivo general del trabajo fue la fabricación de películas delgadas del sistema V-O sobre sustratos de vidrio utilizando la técnica de pulverización catódica RF, para el estudio de sus propiedades eléctricas y magnéticas. Para ello fue necesario optimizar los parámetros de deposición tales como presión y temperatura. Posteriormente se varió la cantidad de oxígeno para estudiar su incidencia en las propiedades de las películas obtenidas. Finalmente, se realizó la caracterización estructural, eléctrica y magnética, esto es difracción de rayos X, medida de la resistencia eléctrica en función de la temperatura y medida de la resistencia en función del campo magnético utilizando un sistema de adquisición de datos automático, respectivamente.

El presente documento contiene 6 capítulos que llevan una secuencia lógica de acuerdo con los conocimientos que hay que tener para entender los procesos y resultados del trabajo.

En el capítulo 1 se muestran las características estructurales de los principales óxidos de vanadio, que son la muestra en estudio, tales como V_2O_5 , V_6O_{13} , VO_2 , V_2O_3 y VO_x .

En el capítulo 2 se enfatiza sobre las propiedades que se estudiarán en los materiales fabricados, así, se presentan los fundamentos de la conducción en metales, la definición de la magnetorresistencia y los tipos más importantes de ésta.

En el capítulo 3 se abordan las técnicas de crecimiento y caracterización de las películas delgadas, esto es, se muestra el principio físico de la deposición de películas delgadas mediante la técnica de pulverización catódica, así como el modo de operación del sistema magnetrón sputtering RF y se mencionan las diferentes etapas en el crecimiento de una película delgada sobre el sustrato. Por último, se explica brevemente en que consiste la técnica de caracterización estructural utilizada, a saber, difracción de rayos X (DRX).

En el capítulo 4 se presenta el proceso seguido en el laboratorio de Física de Bajas Temperaturas de la Universidad del Cauca para la fabricación de películas delgadas y para la caracterización eléctrica y magnética de las mismas, también se describe brevemente el funcionamiento de los equipos utilizados en cada procedimiento.

En el capítulo 5 se presentan los resultados de la caracterización eléctrica, magnética y estructural de las películas delgadas del sistema V-O crecidas sobre vidrio. Finalmente, en el capítulo 6 se presentan las conclusiones de la investigación realizada.

1. OXIDOS DE VANADIO

El vanadio es un metal de transición con configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^34s^2$ que presenta estados de oxidación +2, +3, +4 y +5; fue descubierto en México, por Andrés Manuel del Río en 1801, pero se pensó que era una forma de cromo. En 1830, el químico sueco Nils Gabriel Sefström lo reconoció como un nuevo elemento. Puede pulirse fácilmente y es uno de los metales más duros. Tiene un punto de fusión de 1.890°C , un punto de ebullición de 3.380°C y una densidad relativa de 5,96. Su masa atómica es $50,941\text{g/mol}$ y su número atómico 23.

Debido a su dureza y gran resistencia a la tracción, este metal se utiliza en muchas aleaciones, como el ferrovanadio, el níquel-vanadio y el cromo-vanadio. Los aceros de cromo-vanadio se utilizan para fabricar muelles, en mecanismos de transmisión y otras piezas de los motores. Las aleaciones de titanio-vanadio se usan para vainas de proyectiles, bastidores de motores a reacción y componentes de reactores nucleares. Como catalizador, el vanadio ha sustituido en gran medida al platino en la fabricación de ácido sulfúrico y se utiliza a menudo como revelador fotográfico, como agente reductor y como agente desecante en varias pinturas.

Además de estas aleaciones, muchos compuestos se pueden formar dentro del sistema vanadio – oxígeno, tales como VO , V_2O_5 , V_6O_{13} , V_2O_3 , VO_2 , $\text{V}_{2n}\text{O}_{5n-2}$ (conocida como la fase de Wadsley) y $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ (conocida como la fase de Magnéli), pues como ya fue mencionado el vanadio tiene múltiples valencias. Por otro lado, el oxígeno tiene una configuración electrónica $1s^22s^22p^4$ y estado de oxidación -2.

Los principales óxidos de vanadio tienen un solo estado de oxidación de V^{2+} a V^{5+} , como lo son el VO , V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5 . Sin embargo existen óxidos de vanadio que

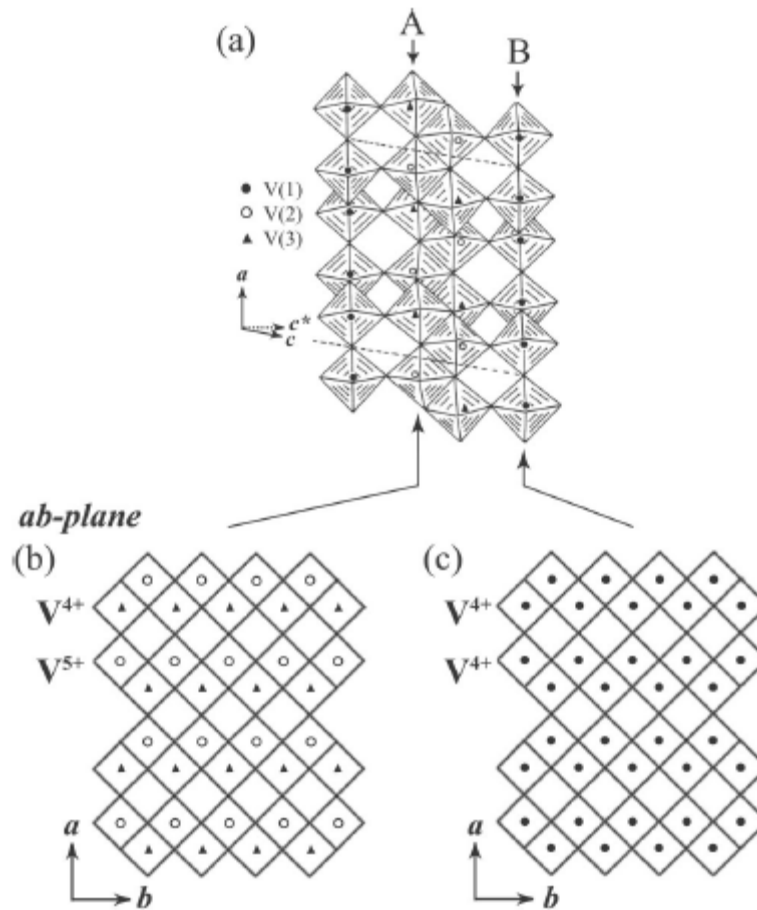
presentan una valencia mixta como el caso del V_6O_{13} con estados de oxidación +5 y +4 [1, 2].

Los óxidos de vanadio son interesantes porque presentan una amplia variedad de propiedades físicas, por ejemplo presentan una transición metal – aislante (alrededor de cierta temperatura crítica) la cuál va acompañada de una serie de cambios en la estructura y comportamiento eléctrico, magnético y óptico.

Las características principales de estos óxidos de Vanadio, según lo reportado en la literatura, pueden reunirse así:

- El V_2O_5 tiene una estructura separada en capas, no tiene electrones 3d, y es un aislante con una banda gap de cerca de 2eV [1].
- El V_6O_{13} consiste de una red monoclinica [3] cuya estructura comprende tres simetrías únicas (posiciones no equivalentes) de átomos de vanadio V(1), V(2) y V(3), cada uno rodeado por octaedros de oxígeno distorsionados, los cuales forman dos tipos de láminas paralelas al plano a-b (A y B en la Figura 1), según se muestra en la Figura 1.

Figura 1. Estructura cristalina del V_6O_{13} *[2,4].



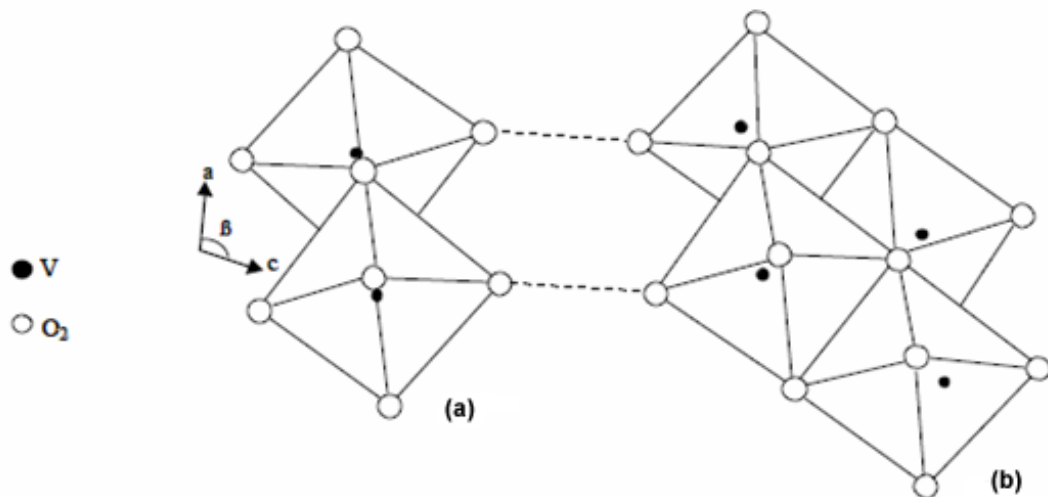
El octaedro $V(1)O_6$ está unido por bordes conectados entre si, formando cuerdas en zig-zag siguiendo la dirección b (Figura 2a). Los octaedros $V(2)O_6$ y $V(3)O_6$ también forman cuerdas en zig-zag con bordes compartidos a lo largo de la dirección b , y compartiendo además bordes a lo largo del plano ac de modo que forman dobles líneas en zig-zag a lo largo del eje b (Figura 2b).

* (a) para la fase metálica, proyectada en el plano (010). (b) y (c) dos tipos de planos a - b , A y B, comprende zigzag enlazados a lo largo del eje b con sitios mixtos V^{+4} y V^{+5} , y con sitios únicos V^{+4} , respectivamente.

El vanadio en V_6O_{13} tiene valencia mixta con una configuración de electrones: $2V^{4+}(d^1)$ y $V^{5+}(d^0)$. Los dos tipos de cadenas en zig-zag a lo largo del eje b están determinados por V^{4+} y los mezclados determinados por V^{4+} y V^{5+} , presenta una conductividad metálica por encima de $T_c=145K$ y se transforma en aislante por debajo de T_c , con un cambio en la resistividad de un orden de 10^4 a lo largo de todos los ejes del cristal.

Este material presenta un comportamiento magnético, tal que a $T=150K$ muestra una transición de metal paramagnético a semiconductor paramagnético. A una temperatura aún más baja se establece un ordenamiento antiferromagnético ($T_N=55K$).

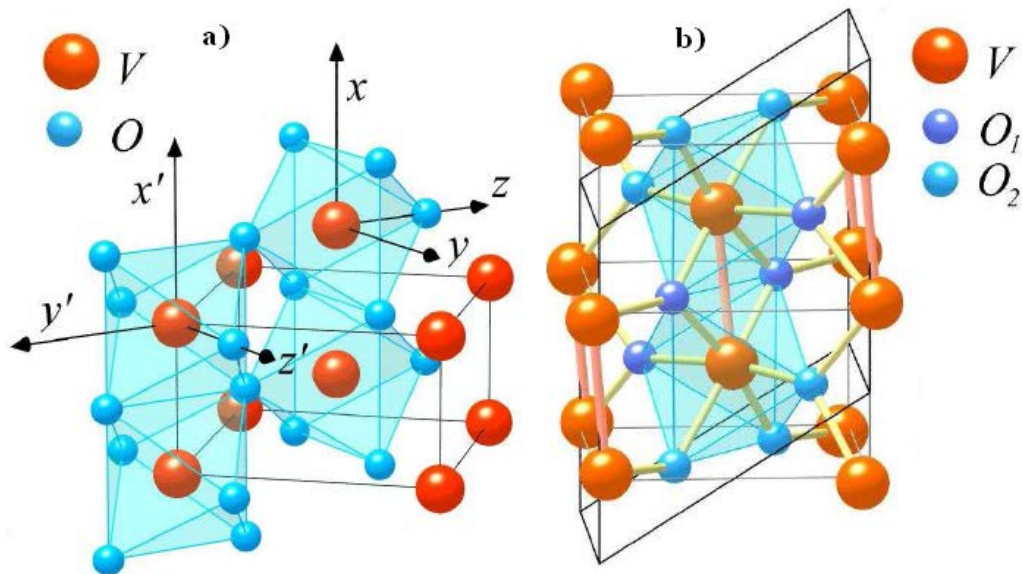
Figura 2. Los dos tipos de estructuras elementales que pueden distinguirse en V_6O_{13} . La dirección del eje b es saliendo de la página [3].



- El VO_2 tiene una configuración electrónica $V^{4+}(d^1)$. En la fase metálica por encima de $T_c=340K$, tiene una estructura cristalina tipo TiO_2 (tetragonal).

Cada ion de vanadio está situado en el centro de un octaedro de oxígenos con parámetros de red $a=b=4.55\text{\AA}$ y $c=2.88\text{\AA}$ (Véase la Figura 3).

Figura 3. Estructura cristalina del VO_2 : a) Rutilo b) monoclinica M1 [6].



En la fase aislante por debajo de T_c , el VO_2 tiene una estructura cristalina monoclinica con parámetros de red $a=4.56\text{\AA}$, $b=5.38\text{\AA}$, $c=5.75\text{\AA}$ y $\beta = 122.6^\circ$. La transición estructural ultrarrápida, del orden de los femtosegundos, está acompañada por cambios abruptos en la resistividad eléctrica de cinco órdenes de magnitud.

- El V_2O_3 tiene una configuración electrónica $\text{V}^{3+}(d^2)$ y presenta una transición metal-aislante a 168K . En la fase metálica por encima de $T_c=168\text{K}$, tiene una estructura cristalina romboédrica, y una estructura monoclinica en la fase aislante por debajo de T_c . Esta transición también

está acompañada por un cambio de un estado paramagnético a un estado antiferromagnético [5,6].

- El **VO** tiene muchas propiedades interesantes que están relacionadas con su estequiometría, es un buen ejemplo de un óxido no estequiométrico. Al igual que el TiO, el VO puede designarse correctamente como VO_x donde $0.8 < x < 1.3$, ya que para estos valores de x, el monóxido de vanadio en bloque cristaliza en una estructura cúbica roca de sal y es estable bajo este rango estequiométrico [7].

Banus estudió las propiedades físicas del VO_x, y encontró que éste presenta una transición gradual desde un comportamiento metálico a semiconductor para $x \approx 1$ [7]. Ha reportado que el parámetro de red de muestras de VO_x con $0.75 \leq x \leq 1.30$ aumenta con incrementos del contenido de oxígeno, y su densidad es inversamente proporcional a x. La concentración de vacancias, también fue estudiada por estos autores, y completamente inusual es la presencia de un gran número de vacancias catión y anión aún para $x \approx 1$, en cuyo caso las concentraciones son tan altas como el 15% [7]. Por esto el parámetro de red del VO_x puede variar en un amplio rango como función del contenido de oxígeno.

Las propiedades físicas de éstos óxidos se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades básicas de óxidos de vanadio V_2O_5 , V_6O_{13} , VO_2 , V_2O_3 y VO_x [1,2].

Óxido	Valencia (Número de electrones 3d)	T_c (K)	Estructura cristalina		Estructura Magnética ($T < T_c$)
			$T > T_c$ Fase metálica	$T < T_c$ Fase aislante	
V_2O_5	$V^{5+}(3d^0)$	-	Ortorrómico (layered)		Diamagnética
V_6O_{13}	$2V^{5+} + 4V^{4+}$ ($3d^{0.66} \dots$)	145	Monoclínica (layered)		Antiferromagnético $T_N=55K$
VO_2	$V^{4+}(3d^1)$	340	Tetragonal	Monoclínica	No magnético
V_2O_3	$V^{3+}(3d^2)$	168	Romboédrica	Monoclínica	Antiferromagnético $T_N=168K$
VO_x	$V^{2+}(3d^3)$	-	Cúbica (roca de sal)		

Mientras algunos autores reportan una transición Metal-Aislante [1, 2, 5] para los óxidos de vanadio, como se ilustró en la Tabla 1, otros autores mencionan una transición Metal-Semiconductor, como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Salto en la conductividad y temperatura de transición en óxidos de vanadio [8, 9,10].

Óxido	Valencia	Temperatura de transición de fase ($^{\circ}C$)	Salto en la conductividad	
VO	+2	Metal		
V_2O_3	+3	-105	10^{10}	
V_3O_5		155	10^2	
V_4O_7		-13	10^3	
V_5O_9		V_nO_{2n-1}	-138	10^6
V_6O_{11}	-103		10^4	
V_7O_{13}	Metal			
V_8O_{15}	-205		10^1	
V_9O_{17}	-193		10	
VO_2	+4		68	10^5
V_3O_7			Aislante	
V_4O_9		-		
V_6O_{16}	+5	-123	10^5	
V_2O_5	V_nO_{2n+1}	Semiconductor		

Referencias

- [1] SHIN, S. et al. Vacuum-ultraviolet reflectance and photoemission study of the metal-insulator phase transition in VO_2 , V_6O_{13} , and V_2O_3 . En : Physical Review B. Vol. 41, No. 8 (1990); p. 4993-5009.
- [2] SURNEV, S.; RAMSEY, M.G.; y NETZER, F.P. Vanadium oxide surface studies. En : Surface Science. Vol. 73 (2003); p. 117–165.
- [3] WILHELMI, K.A.; WALTERSSON, K. y KIHNBORG, L. A refinement of the crystal structure of V_6O_{13} . En : Acta Chem.Scand. Vol. 25(1971); p. 2675-2687.
- [4] EGUCHI, R. et al. Angle-resolved photoemission study of the mixed valence oxide V_6O_{13} : Quasi-one-dimensional electronic structure and its change across the metal-insulator transition. En : Physical Review B. Vol. 65; p. 205124.
- [5] SCHWINGENSCHLÖGL, U.; EYERT, V. y ECKERN, U. From VO_2 to V_2O_3 : The Metal-Insulator Transition of the Magnéli Phase V_6O_{11} . En : Europhys. Lett. Vol. 61, No. 3 (2003); p. 361.
- [6] SCHWINGENSCHLÖGL, U. y EYERT, V. The vanadium Magnéli phases $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$. En : Annalen der Physik. Vol. 13, No. 9 (2004); p. 475-510.
- [7] BANUS, M. D.; REED, T. B. y STRAUSS, A. J. Electrical and magnetic properties of TiO y VO . En : Physical review B. Vol. 5, No. 8 (1972); p. 2775-2784.
- [8]. THANH, D.H. et al. Structural formation and raman scattering spectrum of vanadium oxide thin films made by electron beam deposition. En : Communications in physics. Vol. 8, No. 3 (1998); p.152-153.

[9] GOLAN, G. et al. Investigation of phase transition mechanism in vanadium oxide thin films. En : Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. Vol. 6, No. 1 (2004); p. 189 – 195.

[10] MORIN, F. J. Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature. En : Phys. Rev. Lett. Vol. 3, No. 34 (1959).

2 PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y MAGNÉTICAS

El estudio de las propiedades eléctricas y magnéticas en películas delgadas del sistema V-O, es del interés de este trabajo, por tanto a continuación se presenta una revisión bibliográfica con los aspectos más relevantes en cuanto a estos temas se refiere.

2.1 RESISTIVIDAD ELÉCTRICA

La resistividad es una característica física fundamental de los materiales, la cual determina el comportamiento eléctrico y las aplicaciones en que se puede emplear un material. En términos generales la determinación de la resistividad se puede obtener de la relación existente entre el campo eléctrico \vec{E} aplicado a un material y la densidad de corriente \vec{J} que se origina en el interior de dicho material. Esta relación se conoce como la ley de Ohm:

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (1)$$

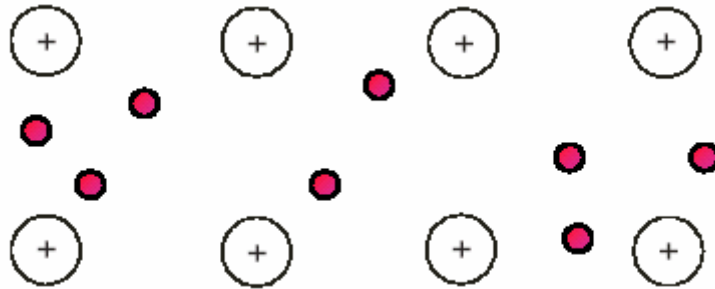
La constante de proporcionalidad σ en la ecuación (1) es llamada conductividad eléctrica, que es un escalar en materiales isótropos y un tensor en materiales anisotrópicos y depende del material y de su estado termodinámico. Se debe aclarar que la relación (1) sólo se satisface para algunos materiales, denominados materiales ohmicos, principalmente conductores.

Ya que las medidas realizadas están en términos de resistividad, esta se define como el inverso de la conductividad:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (2)$$

2.1.1 Resistividad eléctrica en los metales: A principios del siglo XX Drude desarrolló una teoría para explicar la resistividad eléctrica en los metales. En esta teoría, los electrones se consideran como partículas que se mueven libremente a través del metal obedeciendo las leyes de movimiento de Newton y la estadística Maxwell-Boltzmann [1], es decir, se analiza el metal como si fuera un gas de electrones encerrados en el interior del volumen del mismo, como se muestra en la figura 4.

Figura 4. Movimiento de los electrones en un metal.



Cuando un campo eléctrico se aplica al metal, la fuerza que actúa sobre un electrón es

$$\begin{aligned} \vec{F} &= -e\vec{E} \\ m \frac{d\vec{v}}{dt} &= -e\vec{E} \end{aligned} \quad (3)$$

Por lo tanto la velocidad de los electrones es de la forma

$$\vec{v}(t) = \vec{v}_0 - \frac{e}{m} \vec{E}t \quad (4)$$

Al modelo no le interesa el comportamiento de los electrones individuales, sino sólo el promedio sobre un número muy grande de electrones, por este motivo la cantidad de interés es el promedio de la velocidad. Se hace entonces las siguientes hipótesis sobre el movimiento del conjunto de electrones:

- Los electrones se mueven libremente entre colisiones, las que son principalmente con los iones.
- Luego de cada colisión, los electrones ceden toda su energía a los iones.
- El tiempo promedio entre colisiones es τ .
- La velocidad media de un conjunto de electrones es aleatoria.

De esta manera, la velocidad media de los electrones es

$$\langle \vec{v} \rangle = \langle \vec{v}_0 \rangle - \frac{e\vec{E}}{m} \langle t \rangle \quad (5)$$

en donde el promedio, $\langle \vec{v}_0 \rangle = 0$ por la hipótesis de movimiento aleatorio de los electrones, y $\langle t \rangle = \tau$, entonces

$$\langle \vec{v} \rangle = -\frac{e\vec{E}}{m} \tau = -\mu\vec{E}$$

$$\mu = \frac{e\tau}{m} \quad (6)$$

donde μ es la movilidad del electrón.

De esta manera se puede determinar la corriente eléctrica

$$\mathbf{J} = -ne\vec{v} = \frac{ne^2\vec{E}\tau}{m} \quad (7)$$

y como $\vec{J} = \sigma\vec{E}$

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad \text{y} \quad \rho = \frac{m}{ne^2\tau} \quad (8)$$

A pesar de la simplicidad del modelo de Drude, sus resultados son una buena aproximación para las propiedades de transporte cuando se obtienen predicciones precisas del tiempo de relajación a través de modelos de procesos de dispersión electrónica.

2.2 MAGNETORRESISTENCIA

La magnetorresistencia se define como el cambio en la resistencia eléctrica de un material en presencia de un campo magnético, y generalmente se mide en porcentaje de magnetorresistencia [2], calculado de la siguiente forma

$$MR = \frac{R(H) - R_0}{R_0} = \frac{\Delta\rho}{\rho} \quad (13)$$

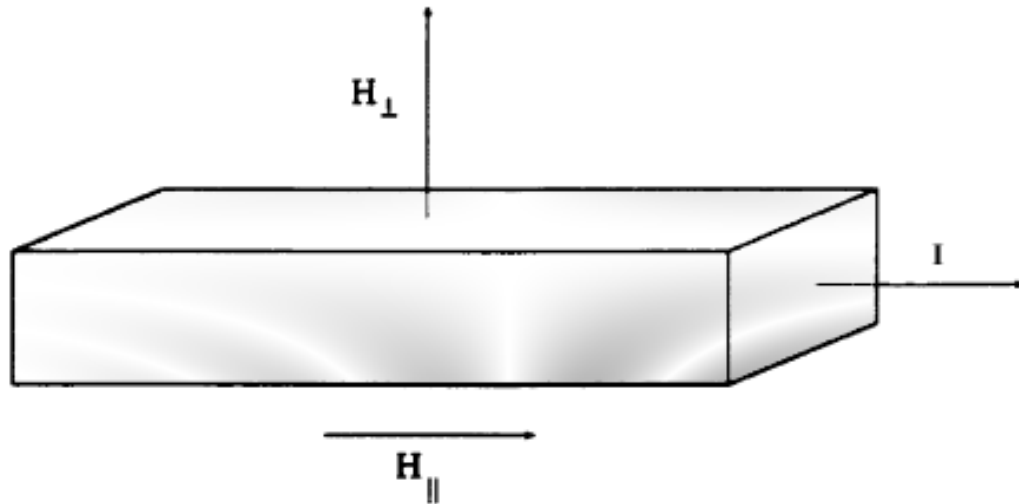
donde:

$R(H)$: Resistencia en presencia de campo magnético.

R_0 : Resistencia a campo cero.

Cuando se habla de la magnetorresistencia positiva o negativa, se refiere al incremento o decremento de la resistencia con el campo magnético, pero la MR no solo depende de la intensidad del campo magnético, sino también, de su orientación con respecto a la corriente, y así el campo magnético puede ser aplicado en dos direcciones independientes: paralelo o perpendicular al plano de la corriente que corresponden a medidas de magnetorresistencia transversal y longitudinal, como se muestra en la figura 5.

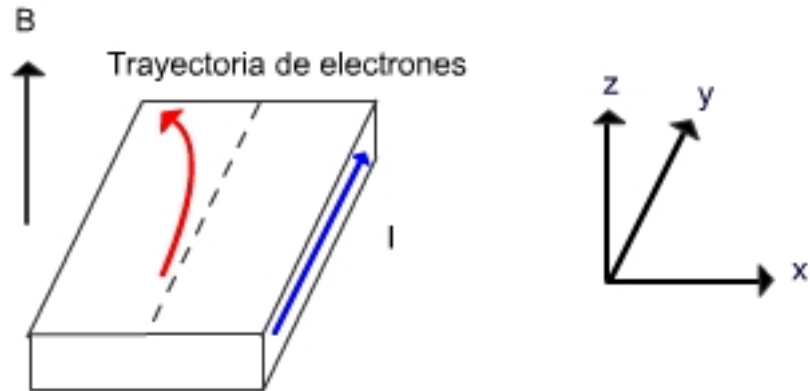
Figura 5. Las dos posibles orientaciones del campo magnético con respecto a la dirección de la corriente.



Este fenómeno puede originarse por varios motivos que dan lugar a varios tipos de magnetorresistencia, entre los que se cuentan la magnetorresistencia ordinaria, anisotrópica, gigante, colosal y positiva, tal como se presenta a continuación.

2.2.1 Magnetorresistencia ordinaria: Este efecto fue inicialmente observado en metales no magnéticos que presentaban solo un incremento de alrededor de 1% en la resistencia con aumentos del campo [3]. Se consideró que este pequeño aumento se debía a que los electrones de conducción, al estar en presencia de un campo magnético externo, sentían la acción de una fuerza perpendicular a su velocidad (fuerza de Lorentz) y esta hacía que se desviarán de su trayectoria inicial teniendo que recorrer una mayor distancia dentro del material, por lo que aumentaba la resistencia (ver figura 6). Tanto la MR transversal como la longitudinal son positivas.

Figura 6: El efecto de la MR ordinaria.



Se ha encontrado una gran magnetorresistencia positiva de 250% a temperatura ambiente en un campo de 5T en películas delgadas de Bi [4]. Este efecto magnetorresistivo en Bi ha sido llamado magnetorresistencia ordinaria, causado por la desviación de las trayectorias de los portadores en un campo magnético.

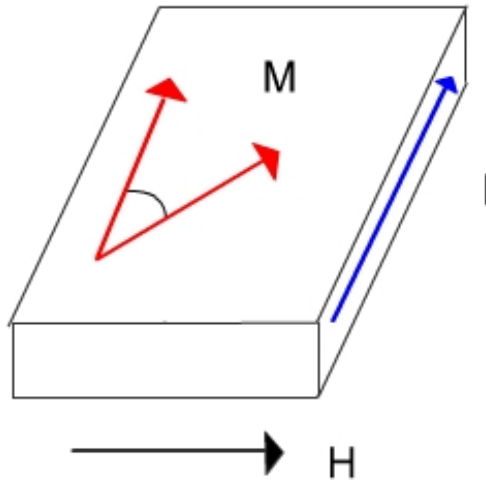
2.2.2 Magnetorresistencia Anisotrópica: Los materiales ferromagnéticos presentan una resistencia que varía con la dirección entre la corriente y la magnetización en el material. Este fenómeno se conoce como *Anisotropic Magneto Resistance* (AMR) [5] y su forma exacta depende de muchas propiedades del material (figura 7). En la mayoría de los casos, una red de cristales regulares presenta una anisotropía uniaxial, dada por

$$R = R_0 + \Delta R \cos\theta \quad (13)$$

ΔR : Es el cambio de resistencia debido a AMR.

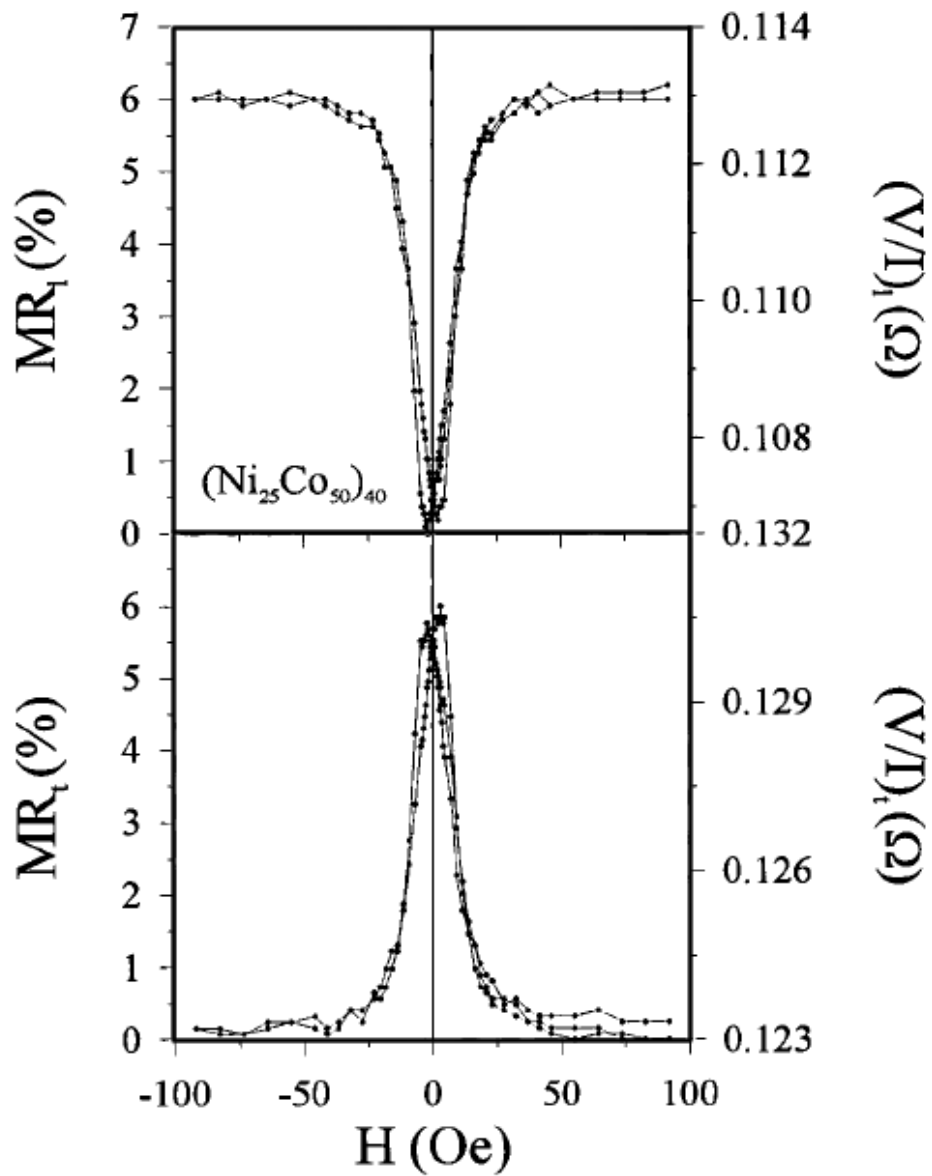
θ : Ángulo entre la corriente y el campo magnético.

Figura 7. Efecto de la magnetorresistencia anisotrópica.



Los efectos de AMR varían desde efectos casi insignificantes, como en el Potasio, a efectos muy grandes, de alrededor de un 600%, encontrados en un solo cristal de hierro. La longitudinal suele ser positiva y la transversal negativa (ver figura 8).

Figura 8. MR longitudinal y transversal a temperatura ambiente para una multicapa de composición $(\text{Ni}_x\text{Co}_y)_{40}$ con $x=25 \text{ \AA}$ y $y=50 \text{ \AA}$.



2.2.3 Magnetorresistencia Gigante: En 1988 Baibich [6] encontró que un sistema multicapa de material magnético-no magnético, $(\text{Fe}/\text{Cr})_n$, con capas de espesores desde $5 \text{ a } 30 \text{ \AA}$, disminuía su resistencia al aumentar la intensidad del

campo magnético aplicado hasta que este llegaba a un valor de saturación para el cual la resistencia permanecía constante. Como se ve en la Figura 9, la magnetorresistencia disminuye cuando el espesor del Cr aumenta. Al mismo tiempo, un aumento del espesor de Cr debilita el acople AF y el campo de saturación H_s disminuye. Además, la magnetorresistencia y H_s disminuyen a medida que la temperatura aumenta. El cambio en la resistencia era de un poco más del 50%, por lo que se conoció como *Giant Magneto Resistance* (GMR). La interpretación de Baibich, fue que las magnetizaciones de las capas magnéticas, se alineaban antiferromagnéticamente en campo cero. Este fenómeno se debe a la interacción RKKY (Rudermann, Kittel, Kasuya y Yosida), en la cual electrones de conducción interactúan con momentos magnéticos generando interacción efectiva entre átomos vecinos. Además, sugirió que este fenómeno podría ser explicado por la dispersión (scattering) diferencial de espín, así en campo cero, tanto los espines con orientación arriba como con orientación abajo tendrán una tasa alta de dispersión, un camino libre medio corto y la resistencia será alta (Figura 10a), en cambio, al aplicar un campo magnético, todas las capas se alinearán en su dirección y aquellos electrones cuyo espín tenga la misma orientación que el campo, tendrán un camino libre medio mayor y una menor tasa de dispersión, por tanto la resistencia disminuye (Figura 10b).

La MR transversal y longitudinal son negativas.

Figura 9. Observaciones originales de películas delgadas multicapas de $(\text{Fe}/\text{Cr})_n$ por Baibich [6].

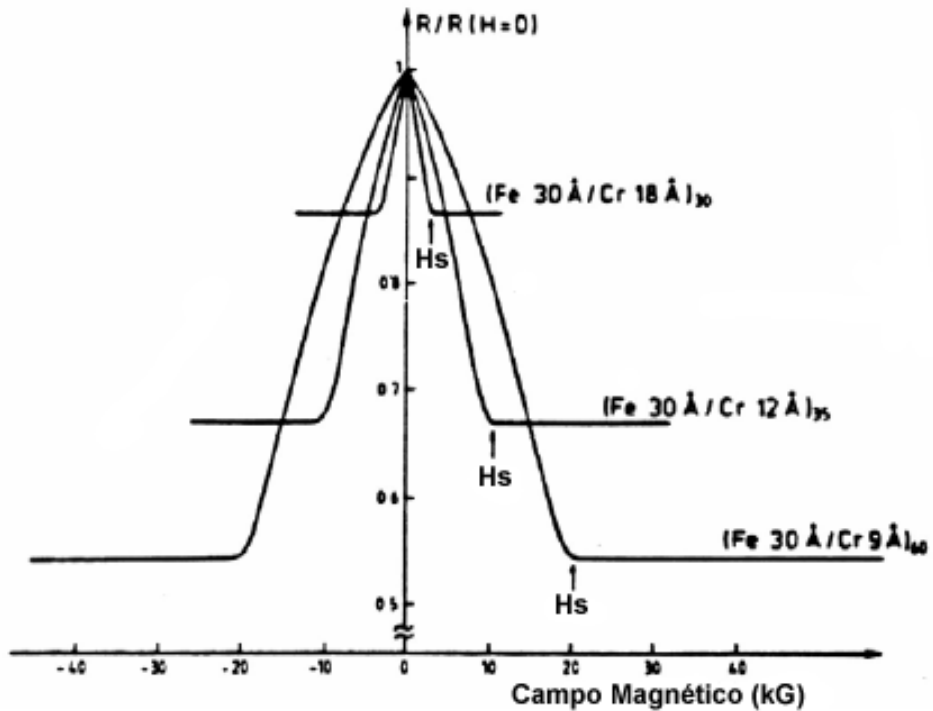
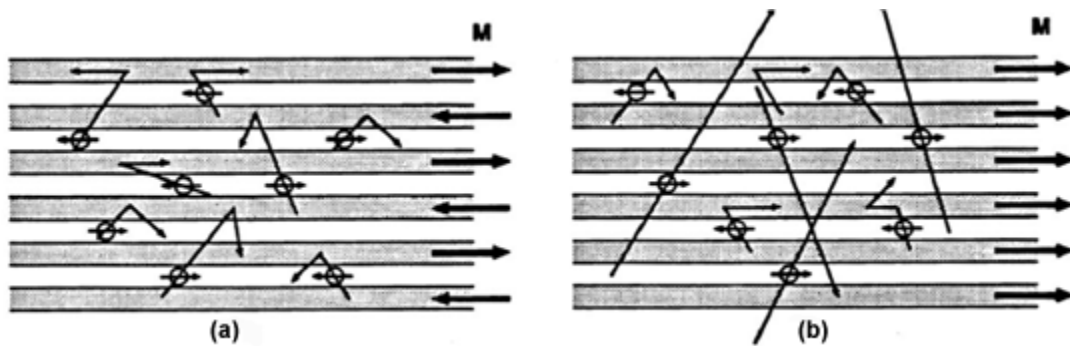


Figura 10. La explicación de la GMR por dispersión diferencial de espín *.



* (a) Las capas están acopladas antiferromagnéticamente resultando en una máxima dispersión magnética. (b) Las capas son forzadas a alinear sus magnetizaciones, resultando en una dispersión magnética baja y baja resistencia [6].

En 1991 Edwards [7] propuso la teoría de densidad de estados que lleva su nombre, para explicar el mecanismo de dispersión diferencial de espín.

En 1992, Xiao [8] encontró que la GMR no era propia de sistemas multicapas y que se presentaba en medios magnéticamente inhomogéneos.

2.2.4 Magnetorresistencia Colosal: En la década de los noventa se descubrieron ciertos óxidos ferromagnéticos binarios y ternarios, como los óxidos de manganitas, que presentaban un tipo de magnetorresistencia no vista hasta el momento, como el de la GMR pero mucho mayor, a la que se le llamó *Colosal Magneto Resistance* (CMR) [9], debido a la gran magnitud que puede alcanzar, hasta de un 105%.

Este tipo de magnetorresistencia es máxima cerca a la transición ferro-paramagnético y está generalmente acompañada de transiciones de fase metal-aislante.

La forma general de la magnetización y la resistividad de materiales CMR se muestra en la Figura 11 y 12. Como se muestra allí, la transición magnética es acompañada por un cambio en el comportamiento de la resistividad con la temperatura: el sistema es metálico por debajo de la temperatura magnética crítica T_c (a saber, $dp/dT > 0$, T siendo la temperatura) y aislante en la región paramagnética ($dp/dT < 0$). T_c se extiende desde 15K para EuB_6 hasta más de 500K para las dobles perovskitas. En particular, las manganitas cubren un amplio rango de T_c : 100 - 400K.

Aproximándose a T_c desde abajo, la resistividad aumenta dramáticamente – algunas veces por varios órdenes de magnitud. El pico de la resistividad disminuye mucho cuando se aplica un campo magnético, conduciendo a CMR.

Figura 11. Magnetorresistencia Colosal en manganitas [9].

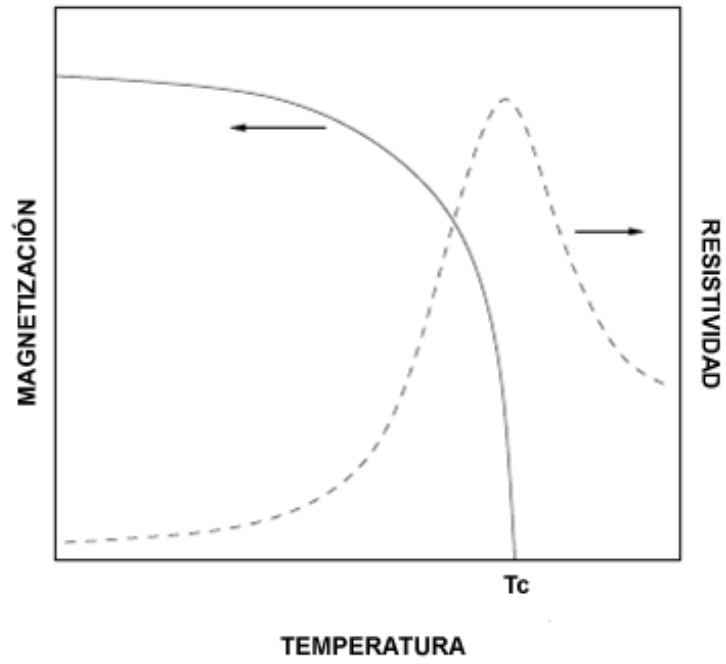
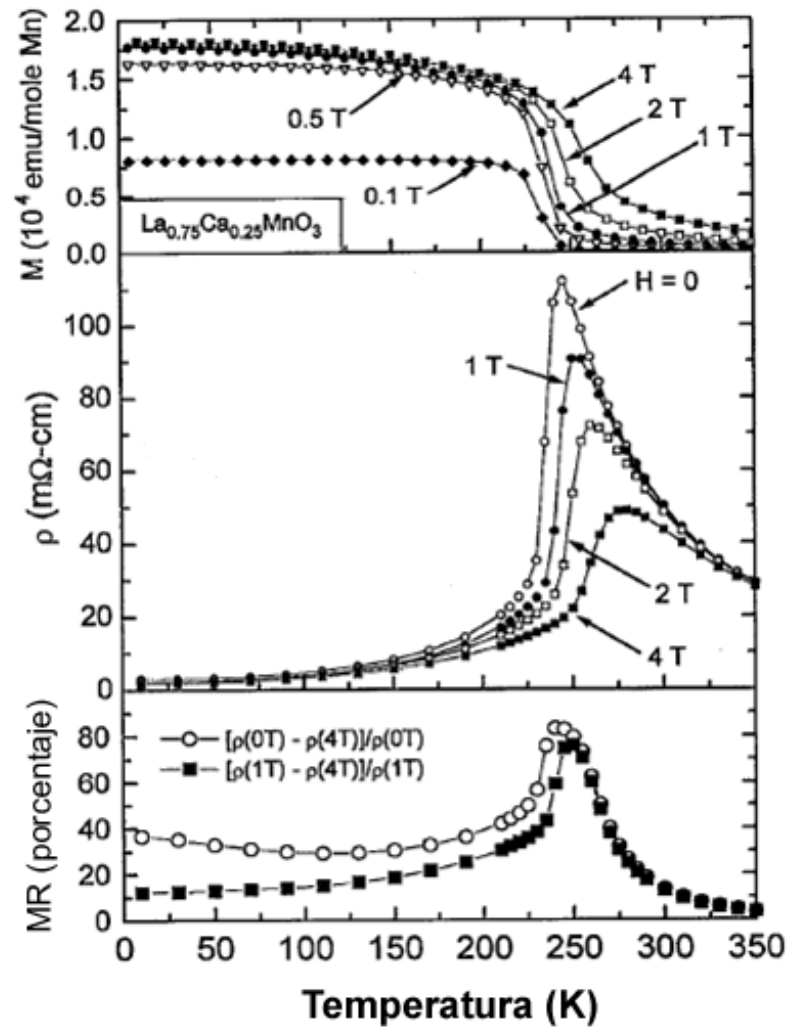


Figura 12. Magnetización, resistividad y magnetorresistencia para diferentes campos magnéticos aplicados en $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$. [9].



El origen de este fenómeno no es completamente comprendido y es objeto de una intensa investigación.

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

2.2.5 Magnetorresistencia Positiva: En los últimos años se ha encontrado que muchos materiales incrementan su resistencia con aumentos de campo magnético (de la misma magnitud que la GMR), efecto que se le ha llamado *Positive Magneto Resistance* (PMR).

Ejemplos de PMR son las calcogenidas de plata no estequiométricas Ag_2Se y Ag_2Te [10], algunos semiconductores inhomogéneos con un estrecho gap como $Hg_{1-x}Cd_xTe$ [11] y películas delgadas epitaxiales de VO_x [2].

Las calcogenidas de plata son una clase interesante de materiales no magnéticos. En estos sistemas una pequeña cantidad de exceso de Ag o Se/Te pueden inducir cambios en la resistividad eléctrica tan grandes como 400% en campos de unos pocos tesla. Otra característica de estos sistemas es la dependencia lineal con el campo. La naturaleza del efecto de la magnetorresistencia lineal en calcogenidas de plata ha sido investigada por algunos autores [12], sin embargo la física de estos sistemas es pobremente entendida.

Semiconductores inhomogéneos con un estrecho gap como el $Hg_{1-x}Cd_xTe$ [11], presentan una gran PMR a temperatura ambiente, debida a la presencia de inhomogeneidades [13].

Una PMR fue observada en películas delgadas epitaxiales de VO_x crecidas en sustratos de $SrTiO_3$. El efecto de magnetorresistencia depende fuertemente de la temperatura, el contenido de oxígeno y de la dirección de aplicación del campo magnético. A bajas temperaturas su magnitud alcanza un valor de 70% en un

campo magnético transversal de 5T para la muestra con menor contenido de oxígeno (véase Figura 13). La MR transversal es siempre mayor que la MR longitudinal (véase Figura 14). Hasta el momento, se han utilizado correcciones cuánticas en el cálculo de la conductividad en función del campo, teniendo en cuenta la teoría de localización y los efectos de interacción electrón – electrón [2] para explicar este fenómeno, aunque la teoría predice un efecto mucho menor al observado. Una hipótesis alternativa relacionada a una susceptibilidad magnética inhomogénea y la proximidad del sistema a una inestabilidad magnética fueron propuestas por los autores.

Figura 13. Magnetorresistencia de películas delgadas de VOx de 100Å de espesor a T = 5K para diferentes valores de x. El campo magnético es perpendicular a la corriente [2].

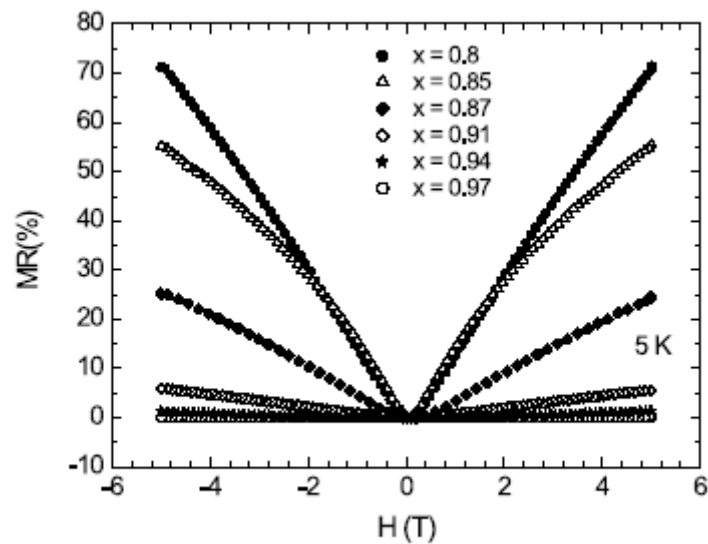
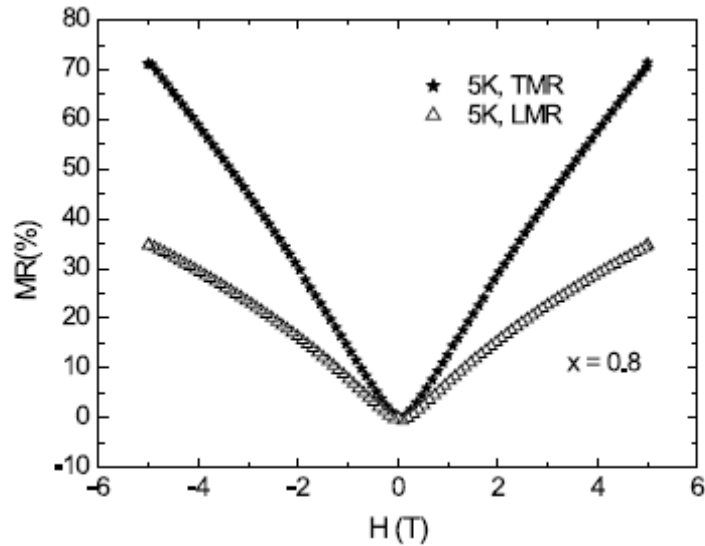


Figura 14. Comparación de la MR transversal y longitudinal en películas delgadas de VOx para x=0.8 a 5K [2].



2.2.6 Aplicaciones. Una aplicación del efecto GMR es la construcción de los llamados válvulas de espín (*spin valves*), dispositivos integrados de alta sensibilidad a los campos magnéticos que funcionan bajo el principio de la anisotropía de intercambio que se describe brevemente a continuación.

2.2.6.1 Anisotropía de intercambio. Un material ferromagnético (FM) presenta una magnetización interna que varía con el campo magnético aplicado, de acuerdo con el ciclo de histéresis mostrado en la figura 15. Por otro lado, un material antiferromagnético (AFM) no presente magnetización.

La anisotropía de intercambio o *Exchange bias* se manifiesta cuando tiene lugar un acople entre un material AFM y otro FM. Este acople da como resultado cambios significativos en el ciclo de histéresis estándar del ferromagneto, tal como

se muestra en la figura 16. El centro del ciclo de histéresis del ferromagneto cambia de un campo cero a una cantidad conocida como campo *Exchange bias* Hex. Además, la anisotropía de intercambio usualmente aumenta la coercitividad del material.

Figura 15. El ciclo de histéresis para un ferromagneto.

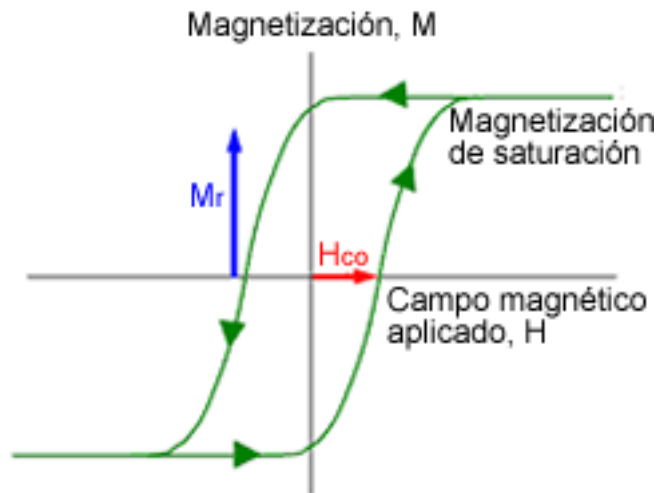


Figura 16. Ciclo de histéresis para un sistema con anisotropía de intercambio.

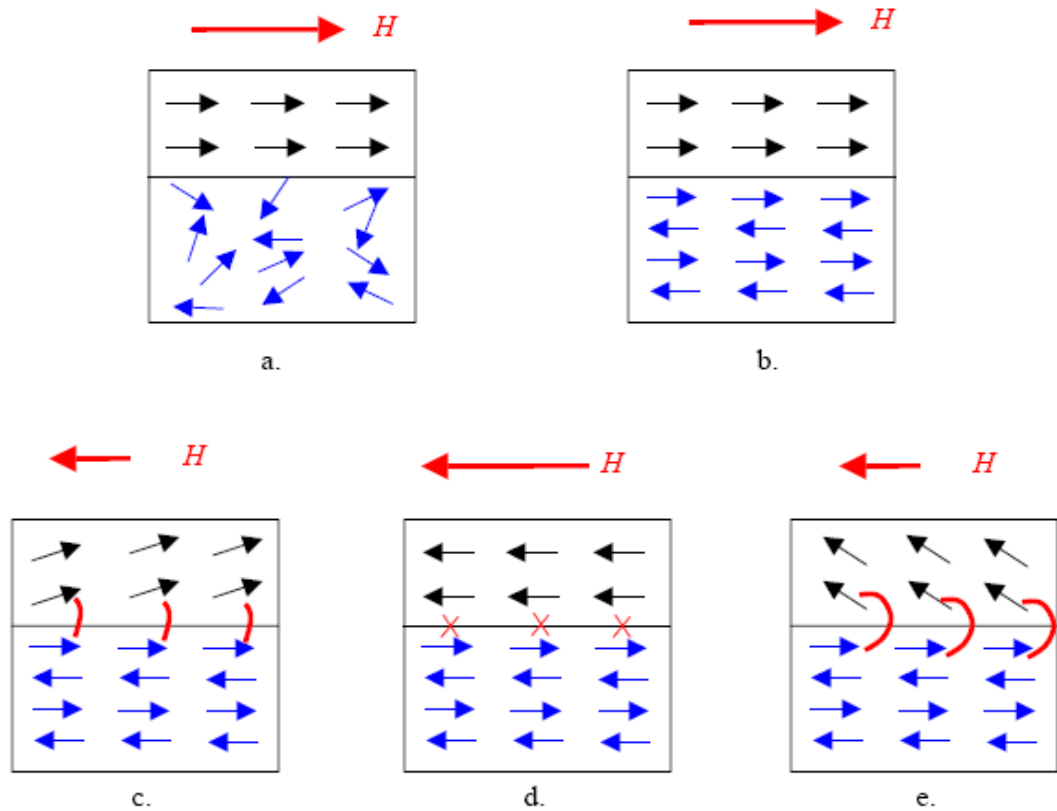


2.2.6.2 Modelo de la anisotropía de intercambio. El modelo intuitivo de la anisotropía de intercambio dado en la Figura 17 explica la presencia del campo Exchange bias.

Cuando se aplica un campo magnético a una interfase AFM-FM a una temperatura $T_N < T < T_C$, los dominios del ferromagneto se alinean a lo largo de la dirección del campo mientras que el antiferromagneto permanece en un estado desordenado.

Si el sistema es enfriado por debajo de T_N , entonces el AFM se ordena. Cerca a la interfase, hay una interacción ferromagnética de intercambio (véase Anisotropía de Intercambio) que alinea la primera capa AFM en la dirección del campo. La siguiente capa se alinea opuesta a la primera capa porque es un antiferromagnético. La inversión del campo causa que los dominios FM comiencen a invertirse, mientras los dominios AFM no son afectados. En la interfase, sin embargo, esto es energéticamente desfavorable para la primera capa FM que debe permanecer alineada con la capa AFM. Los dominios FM resisten el campo aplicado, prefiriendo su dirección original. Así, se observa una anisotropía unidireccional causada por la interacción de intercambio, dando lugar al nombre de anisotropía de intercambio. Si el campo aplicado es lo suficientemente grande, los dominios FM rompen el acople con la capa AFM y viceversa.

Figura 17. Un modelo cualitativo de la anisotropía de intercambio*.



La reducción del campo causa que las capas FM regresen a su estado original sin requerir de un campo negativo, la interfase AFM-FM intenta restablecer su

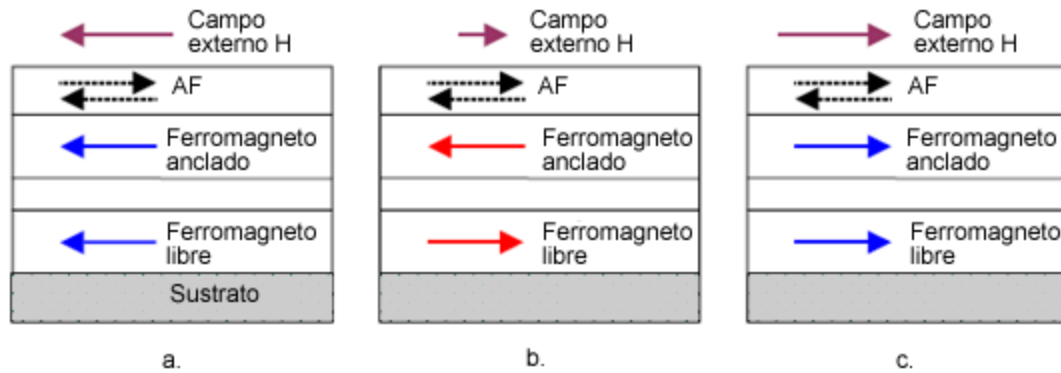
* Las flechas negras representan la capa FM y las flechas azules representan los momentos AFM. (a) Los espines AFM están alineados aleatoriamente y los espines FM están alineados con el campo aplicado. (b) Por debajo de la temperatura de Neel, los espines AFM se ordenan. La capa interfacial se ordena ferromagnéticamente con la capa FM. (c) Cuando se invierte H, los dominios FM comienzan a rotar, pero son retenidos por la interacción ferromagnética de intercambio. (d) Si H es lo suficientemente grande la anisotropía de intercambio es afectada y los dominios FM rotan. Las X's rojas representan una interfase energéticamente desfavorable. (e) E es reducido y la interacción de intercambio rota a los dominios FM de nuevo el campo aplicado vuelve a su estado alineado.

alineación original. Este es el origen del campo Exchange bias, Hex, del ciclo de histéresis.

2.2.6.3 Válvulas de espín: Una estructura básica consiste de cuatro capas: una capa antiferromagnética de "fijación" (pinning) y dos capas magnéticas separadas por un espaciador no magnético. La capa FM superior tiene su magnetización fija en una orientación (por el acople de intercambio con la capa de pinning), mientras que la capa FM inferior (capa sensora) se deja libre para alinearse paralela o antiparalela en la presencia de campos magnéticos externos. La delgadez de la capa sensora la hace sensible a campos de valor muy bajo. Por otra parte, el espesor de la capa espaciadora no magnética es suficientemente grande para hacer despreciable el acoplamiento entre las dos películas magnéticas.

Cuando un campo magnético es aplicado a lo largo de la capa anclada, la capa libre y la anclada se alinean. En la presencia de un campo de por lo menos 10-50 Oe antiparalelo a la dirección de de anclaje, la magnetización de la capa FM libre rota antiparalela a la capa anclada siguiendo el ciclo de histéresis de un FM estándar mientras la capa anclada no puede rotar por el Exchange bias. Esto establece las condiciones necesarias para GMR, aumentando la resistencia de la válvula de espín hasta un 15%. La resistencia cae de nuevo si el campo excede el campo de saturación para el Exchange biasing (ver figura 18).

Figura 18. Esquema de una válvula de espín*.



2.2.6.4 Válvulas de espín y su aplicación a cabezas lectoras de disco

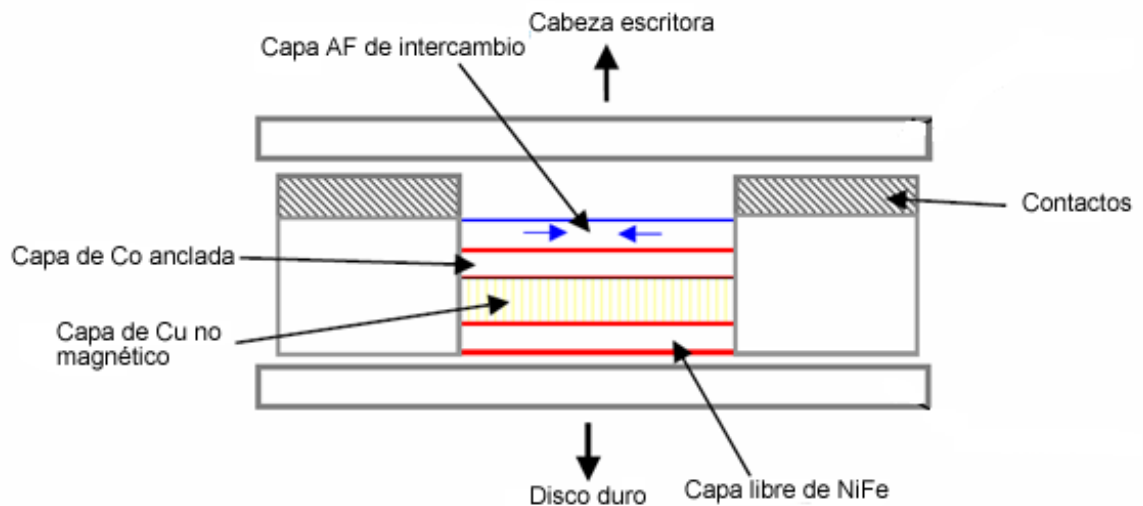
duro: Inicialmente, las cabezas lectoras de los discos duros incluían otro tipo de estructuras, que presentan magnetorresistencia gigante o GMR. Se trata de multicapas formadas por capas FM acopladas entre sí antiferromagnéticamente y separadas por capas no magnéticas. Ejemplos de estas estructuras son las del tipo Co/Au/Co o las del tipo Fe/Cr. Aunque estas estructuras presentan valores de GMR incluso del 200% [6], los campos para los que se produce el efecto están en torno a 20 kOe. En el caso de las *spin valves* aunque las máximas variaciones encontradas están en torno al 10%, la mayor ventaja que presentan es su bajo valor del campo de saturación, es decir, el campo para el que se produce la máxima variación de resistencia. Este factor ha sido decisivo para que se hayan ido sustituyendo las multicapas GMR por estructuras tipo *spin valve*, a medida que

* La alineación relativa de orientaciones ferromagnéticas en capas de válvula de espín produce efectos GMR (a) Las capas están alineadas en la dirección de anclaje, resultando en una baja resistencia. (b) Un campo magnético aplicado menor que el campo de saturación rota la capa FM libre pero deja la capa anclada en su orientación original debido al Exchange bias. La resistencia es un máximo debido a GMR. (c) el campo aplicado es mayor que un campo de saturación, rompiendo el Exchange biasing de la capa anclada y alineando ambas capas FM. La resistencia vuelve a su valor mínimo.

se han ido aumentando las densidades de almacenamiento de memoria en los discos duros.

Como se muestra en la figura 19, en un disco duro GMR, la válvula de espín se sitúa dentro de la cabeza lectora, debajo de la cabeza de escritura inductiva y sobre el disco duro. A medida que el disco duro rota debajo de la cabeza lectora, la válvula de espín responde a la presencia de un campo magnético causando un salto en la resistencia. La válvula de espín en una cabeza lectora es una válvula de espín típica de capas de Co incrustadas, capas libres de NiFe y el antiferromagnético es usualmente FeMn.

Figura 19. Un esquema de una cabeza lectora con válvula de espín. La válvula de espín está conectada al circuito electrónico a través de dos contactos.



Referencias

- [1] GAO, Wei; SAMES, Nigel. AN introduction to electronic and ionic materials. 1 ed. Singapore : World Scientific Publishing, 1999.
- [2] RATA, A. D. et al. Giant positive magnetoresistance in metallic VO_x thin films. En : Physical Review B. Vol. 68 (2003); p. 220403(R).
- [3] HERNÁNDEZ, José. Síntesis y caracterización de óxidos magnetorresistivos del tipo A_xSr_{2-x}FeMoO₆ y su aplicación a un potenciómetro sin contactos. Barcelona, 2003, 190 p. Tesis doctoral (Doctor en física). Universidad Autónoma de Barcelona. Departamento de física.
- [4] YANG, F. Y. En : Science. Vol. 284 (1999); p. 1335. Citado por : XUE, Q. Z. y ZHANG X. Positive magnetoresistance in micro-sized granular Ni_x-C_{1-x} composites. En : Physics Letters A. Vol. 313 (2003); p. 461-466.
- [5] STERN, Nathaniel. Exchange Anisotropy and Giant Magnetoresistance in Thin Film Spin Valves containing Ultra-thin IrMn Antiferromagnetic Layers, 2003, 84 p. Tesis doctoral (Doctor en física). Harvey Mudd College.
- [6] BAIBICH, M. N. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. En : Physical Review Letters. Vol. 61, No. 21 (1988); p. 2472-2475.
- [7] EDWARDS, D. M.; MATHON J. y BECHARA R. A Resistor Network Theory of the Giant Magnetoresistance in Magnetic superlattices. En : IEEE Transactions on magnetics. Vol. 27, No. 4 (1991); p. 3548-3552.

[8] XIAO, J. Q.; JIANG, J. S. y CHIEN, C. L. Giant magnetoresistance in nonmultilayer magnetic systems. En : Phys. Rev. Lett. Vol. 68 (1992); p. 3749 – 3752.

[9] CALDERÓN PRIETO, María José. Magnetic and electric properties of systems with colossal magnetoresistance. Madrid, 2001, 210 p. Tesis (Doctor en ciencias físicas). Universidad Autónoma de Madrid.

[10] BECK, G. et al. The magnetoresistance of homogeneous and heterogeneous silver-rich silver selenide. En : Journal of Applied Physics. Vol. 96, No. 10 (2004); p. 5619-5624.

[11] T. Thio, S. A. Solin, D. R. Hines, J. W. Bennett, Phys. Rev. B 57, 12239 (1998).

[12] M. M. Parish and P. B. Littlewood, Nature 426, 162 (2003).

[13] A. Y. Shik, *Properties of Inhomogeneous Semiconductors*, Gordon and Breach, Amsterdam, 1995.

3 TÉCNICAS DE CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

El objetivo de este capítulo es presentar brevemente los tipos de técnicas utilizadas para el crecimiento de películas delgadas y al mismo tiempo explicar los fundamentos físicos de las técnicas de caracterización estructural empleada en este trabajo de investigación.

3.1 CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS

Existen diversos métodos para fabricar películas delgadas, los cuales pueden involucrar procesos de carácter físico, químico o físico-químico [1, 2].

Entre las técnicas físicas más comunes se encuentran:

- Evaporación. Se calienta un material hasta su evaporación y se condensa sobre un sustrato refrigerado. No necesita de elevados valores de vacío.
- Epitaxia de haces moleculares (mbe). Es una variedad de la evaporación en la que el material se calienta en vacío mediante una resistencia, dentro de pequeños compartimentos (células de Knudsen), lo que da lugar a un haz de átomos que es eyectado por un orificio. Se consiguen ritmos de crecimiento muy lentos (del orden del Å por minuto) que posibilitan un control muy elevado de la de la película depositada
- Deposición por haz de iones. Se genera un haz de iones del material que se desea depositar, y se deposita a baja energía (alrededor de 100eV), directamente sobre un sustrato.
- Deposición catódica (Sputtering). La extracción de material se realiza mediante un proceso mecánico, al ser bombardeado el material con los

iones acelerados de un plasma gaseoso mantenido a baja presión. La naturaleza del campo eléctrico utilizado en la aceleración de los iones caracteriza las diferentes modalidades de esta técnica.

- Deposición catódica mediante haz de iones. Es un proceso mezcla de los dos anteriores, en el que se produce un haz de iones que se acelera contra el blanco para producir la extracción del material.
- Ablación láser. La extracción de material se realiza comunicando energía mediante un haz láser de alta potencia.

Entre las técnicas químicas más comunes se encuentran:

- Deposición química en fase húmeda. Se deposita un material sobre un sustrato a través de una reacción química o electroquímica.
- Deposición química en fase de vapor (CVD). Los compuestos de una fase gaseosa reaccionan para formar una película sólida sobre un sustrato.

Entre las técnicas físico-químicas más comunes se encuentran:

Es una variedad de la deposición química en fase de vapor, en la que la reacción química es asistida mediante algún proceso físico. Así se distinguen CVD asistida por plasma, foto-CVD, láser-CVD, etc.

En este proyecto de investigación se utilizó la técnica física pulverización catódica, de la que se dará información detallada a continuación.

3.1.1 Técnica de pulverización catódica

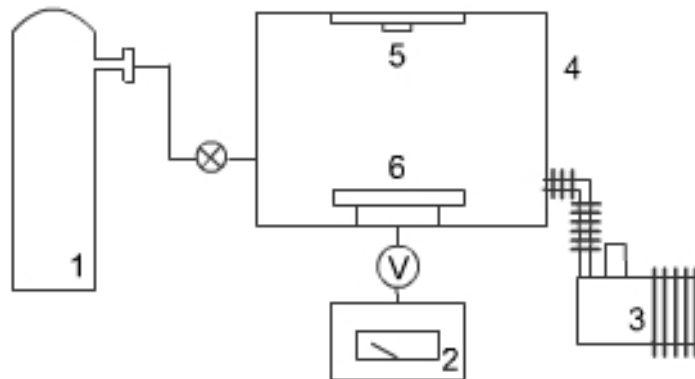
3.1.1.1 Características generales de la técnica: La pulverización catódica consiste en la extracción de átomos de un blanco por el choque con iones de un gas que son acelerados mediante un campo electromagnético [3]. Con la colisión, además de los átomos que se depositan y forman la película, son arrancados electrones que ionizan nuevos átomos del gas que colisionan contra el blanco dando lugar a una descarga luminiscente (plasma auto mantenido). Mediante

sputtering se pueden depositar todo tipo de materiales conductores o aislantes, ferromagnéticos o no, compuestos u homogéneos sobre cualquier tipo de sustrato teniendo en cuenta que el proceso tiene lugar en vacío y que debido a las colisiones se libera energía que provoca que la temperatura durante la deposición supere los 50° C en el interior de la cámara.

En la figura 20 se muestra un esquema simplificado de una estación de pulverización catódica típica.

1. Gas de descarga, en general Ar.
2. Conjunto de fuentes de alta tensión que polariza el blanco. Permite la aplicación de voltajes negativos continuos o de radiofrecuencia en función del tipo de deposición que se quiera llevar a cabo. También se pueden emplear para polarizar el sustrato.

Figura 20. Esquema de un sistema de pulverización catódica.



3. Sistema de bombeo. El proceso de *sputtering* se realiza en alto vacío previo (presión inferior a 10^{-5} mbar), de hecho el nombre proviene de *sputter*, onomatopeya inglesa que se refiere al ruido que hacen las bombas al evacuar.

Generalmente el sistema de vacío consta de dos bombas. Una primera rotatoria que permite llegar hasta los 10^{-2} mbar, presión a partir de la cual puede comenzar a funcionar la secundaria: una bomba turbomolecular o una iónica.

4. Cámara de vacío. Dependiendo del diseño y tecnología empleada se pueden construir cámaras de alto o ultra-alto vacío. Alto vacío se considera hasta 10^{-7} mbar. Las cámaras de ultra-alto vacío se construyen en acero y se cierran mediante juntas de Cu. La cámara cuenta también con un obturador gracias al cual se puede proteger al sustrato.

5. El blanco debe ser un material de gran pureza ya que de la composición del mismo depende la de la película. El blanco se fija sobre un electrodo (cátodo) que debe estar refrigerado ya que la colisión de los iones libera mucho calor. Se estima que sólo un 1% de la energía incidente se invierte en la eyección de material, un 75% se pierde en forma de calor y el resto es disipado por electrones secundarios. Es primordial el aislamiento eléctrico del blanco respecto del resto de la cámara (que suele estar conectada a tierra), pues de otra forma los iones del gas de descarga se acelerarían y colisionarían contra la misma.

6. Sustratos. El sustrato es el material sobre el que se deposita la película y se coloca en una lámina metálica enfrentada a los blancos. En condiciones normales se encuentra conectado al ánodo del circuito que forman blanco, plasma y resto de cámara, aunque también puede ser polarizado. Sus principales características deben ser la planitud y la limpieza, para garantizar un crecimiento ordenado y que mantenga la estructura a lo largo de toda la muestra.

3.1.1.2 Fundamentos físicos: El fenómeno de sputtering se produce en una cámara que debe estar en condiciones de llegar a un buen vacío. A la cámara se inyecta un gas inerte (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) cuyos átomos o partículas se

harán incidir sobre el blanco. Por lo general se usa argón por su fácil acceso y bajo precio.

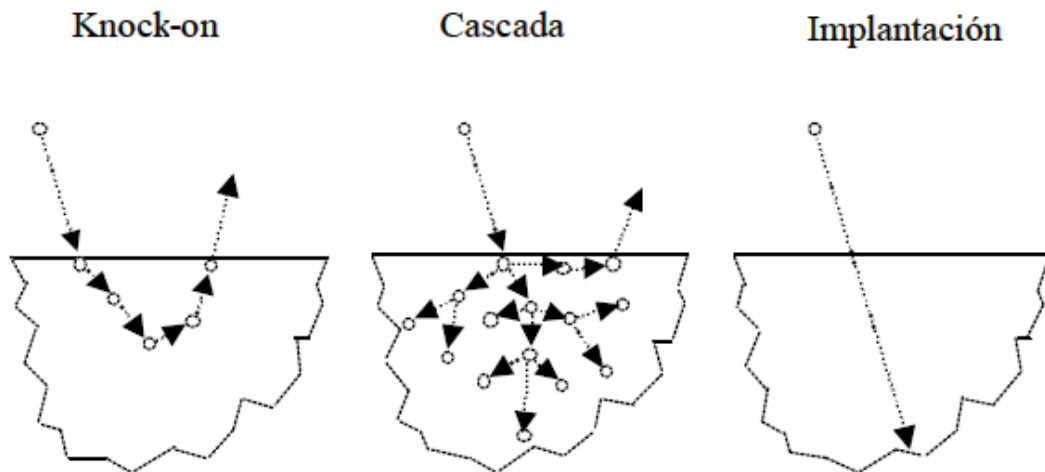
La presión de fondo que se maneja en la cámara debe ser tal que permita el proceso de ionización de las partículas extraídas y la formación del plasma.

En general las partículas (ya sean iones, átomos, moléculas) deben tener energía suficiente para remover los átomos del blanco. Por lo tanto es de interés conocer el rango de energía que deben tener estas partículas. Diversos estudios teóricos y experimentales establecen el concepto de umbral de Sputtering, el cual es calculado para predecir la mínima energía con que deben incidir las partículas en el blanco para que se produzca la emisión de átomos.

Existen tres rangos de energía interesantes en el proceso de Sputtering (Figura 21) [4]. En la región entre 100 y 1000eV el momentum es transferido a los átomos en la región cercana a la superficie del material, y la región está caracterizada por la secuencia de las colisiones cerca al punto de impacto. En esta región el proceso es llamado “colisional” o “knock-on”. Como algunas partículas rebotan, los átomos cerca de la superficie pueden ser golpeados y extraídos ya que la transferencia de energía se difunde y es suficiente para vencer la energía de enlace de los átomos. Aquí la sección transversal de dispersión es pequeña y las partículas incidentes alcanzan una profundidad de penetración de algunas décimas de monocapa.

Cuando las partículas tienen energía superior a 1000eV, se aumenta la sección transversal de dispersión y rápidamente se transfiere esta energía a toda la región, y los enlaces de un gran número de átomos cercanos al punto de impacto se rompen simultáneamente. En esta región el proceso se conoce como de “cascada” y puede causar reordenamiento de los átomos y daño del material. Para efectos de deposición esta región debe evitarse.

Figura 21. Esquema de colisión de las partículas con el blanco en los diferentes rangos de energía [4].



Dentro del rango de los KeV la sección transversal de dispersión se hace mas pequeña, la “cascada” de colisión sólo ocurre muy por debajo de la superficie y las partículas incidentes pierden suficiente energía de tal suerte que se implanta en el material y el flujo de sputtering decae significativamente. En esta región el proceso se conoce como “implantación”.

3.1.1.3 Sistema magnetrón 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 RF), 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 General de comunicaciones y es la frecuencia más utilizada [5]. Para transmitir la potencia generada por la fuente es necesaria 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. La presencia de un sistema magnetrón 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. El magnetrón del sistema empleado en esta investigación es circular.

3.1.2 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 22). 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”.

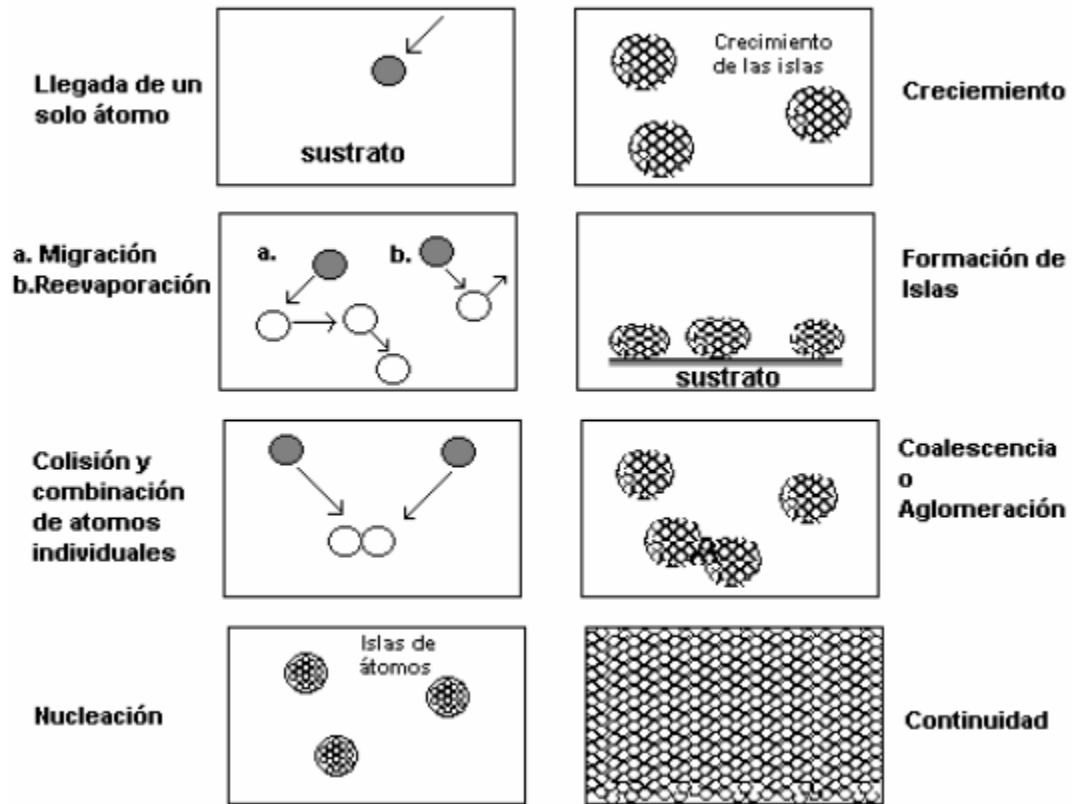
Después de un cierto tiempo el átomo puede evaporarse de la superficie o puede unirse con otro átomo que se difunda, para formar un doblete el cual tiene menor movilidad pero es más estable que un solo átomo. La posibilidad de formar pares atómicos dependerá de la densidad electrónica del átomo. Los dobletes se unirán a otros átomos para formar tripletes, cuádrupletes, 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 amstrongs 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 [5].

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.

Figura 22: Formación de una película delgada.



3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La técnica usada para la caracterización estructural de las muestras del sistema V-O, fue DRX. En esta sección se describe ésta técnica.

3.2.1 Difracción de rayos X (XRD): La difracción de rayos X (XRD), es usada ampliamente para realizar caracterización estructural [6]. 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.

La difracción es un fenómeno ondulatorio basado en la interferencia de las ondas que son dispersadas por los átomos del material. Para observar la difracción en los sólidos se deben utilizar ondas cuya longitud de onda sea menor que el espaciado entre los átomos del material. La separación entre átomos en una red cristalina así como las dimensiones de los átomos son del orden de ángstrom (Å), de ahí que se tengan que utilizar rayos X para estudiar los materiales.

Al iluminar un material cristalino con rayos X, éstos experimentan una reflexión en cada plano cristalino, como se muestra en la figura 23. Las ondas que se reflejan en el segundo plano cristalino, recorren una distancia mayor que las reflejadas en el primer plano.

Si las ondas incidentes están en fase, cuando esta distancia adicional sea un número entero de veces la longitud de onda se tendrá que las ondas reflejadas también lo están, con lo cual se produce interferencia constructiva y por lo tanto un pico de intensidad. Este es el fenómeno conocido como difracción que se resume en ley de Bragg:

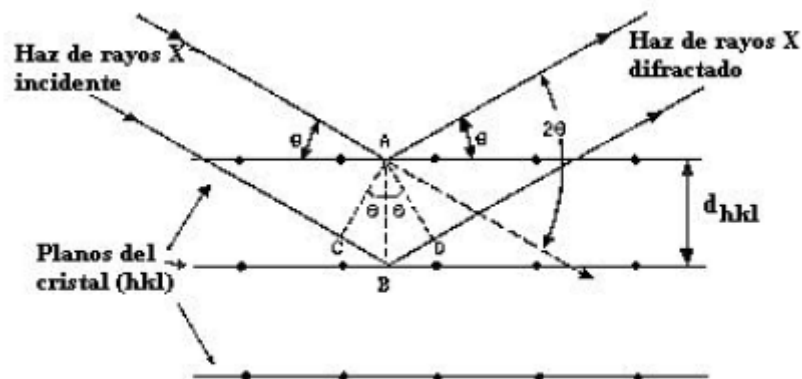
$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta \quad (1)$$

donde n es un número entero que hace referencia al orden de difracción, λ es la longitud de onda del haz incidente, d es la distancia entre planos atómicos y θ es el ángulo de incidencia de la radiación.

La ecuación (3) es la ley de Bragg en su forma simplificada, es decir, sin tener en cuenta la variación en la dirección de propagación de la onda cuando esta pasa de un medio (aire) a otro (lámina), lo cual hace que el espacio que realmente recorre sea un poco diferente de $2d \cdot \text{sen}\theta$.

En las medidas de rayos X se hacen barridos de la intensidad del haz difractado frente al ángulo de incidencia del haz con la muestra. Los máximos de intensidad de estos diagramas permiten identificar el material que se tiene y su estructura cristalina, puesto que un máximo de intensidad a un ángulo dado corresponde a una distancia característica entre átomos del material.

Figura 23. Difracción de los rayos X en los planos cristalinos de un sólido.



Referencias

[1]. YOUN, D. et al. Growth optimization and electrical characteristics of VO₂ films on amorphous SiO₂/Si substrates. En : J. Appl. Phys. Vol. 95, No. 3 (2004); p.1407-1411.

[2]. BOREK, M. et al. Pulsed laser deposition of oriented VO₂ thin films on R-cut sapphire. En : Appl. Phys. Lett. Vol. 63, No. 24 (1993); p. 3288-3290.

[3] SALCEDO, Álvaro. Correlación entre las propiedades de relajación magnética, la estructura y la morfología en multicapas de Co-Ni. Madrid, 2002, 214 p. Tesis (Doctor en Ciencias Físicas). Universidad Complutense de Madrid. Facultad de ciencias físicas. Departamento de física de los materiales.

[4]. FANG, G.J. et al. Synthesis and structural, electrochromic characterization of pulsed laser deposited vanadium oxide thin films. En : J. Vac. Sci. Technol. A. Vol. 19 (2001); p. 887.

[5]. SAHANA, M.B.; SUBBANNA, G.N. y SHIVASHANKAR S.A. Phase transformation and semiconductor-metal transition in thin films of VO₂ deposited by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition. En : Journal of Applied Physics. Vol. 92, No. 11 (2002); p. 6495 - 6504.

[6]. LAIDLER, K.J. y MEISER J.H. Fisicoquímica. 1 ed. México : Compañía editorial continental, 1997.

4 MÉTODO EXPERIMENTAL

Este capítulo tiene por objetivo hacer una descripción de los métodos experimentales seguidos para el crecimiento como para la caracterización eléctrica y magnética de las películas delgadas del sistema V-O.

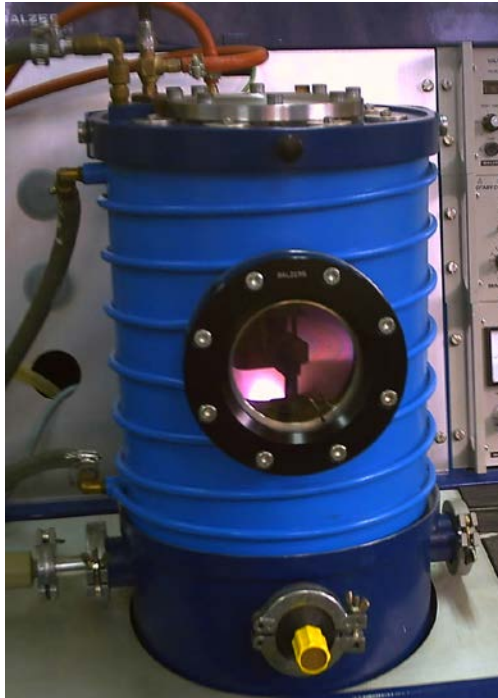
4.1 FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

Las películas delgadas del sistema V-O se fabricaron mediante la técnica Magnetron Sputtering R.F. la cuál se explicó en el numeral 3.1.1.3, utilizando un equipo BAE250, de la marca Balzers. A continuación se describe el procedimiento seguido para la fabricación de las películas delgadas y las condiciones bajo las cuales fueron crecidas.

4.1.1 La cámara de vacío: Se utilizó una cámara de vacío en forma de campana. El sistema de vacío consta de dos bombas, una mecánica (ALCATEL 2005SD) que alcanza un vacío máximo de 10^{-2} mbar.y una bomba turbomolecular (Balzers) de alto vacío, Figura 24. A la cámara se encuentra conectado un manómetro Pirani que mide la presión en la cámara.

El flujo de oxígeno utilizados en el crecimiento de las películas pasa por un fluxómetro de marca MKS de 20sccm (centímetro cúbico estándar por minuto), controlado por un dispositivo digital MKS tipo 247 de cuatro canales.

Figura 24. Cámara de vacío.



4.1.2 Sustrato: Las películas se crecieron sobre sustratos de vidrio, de dimensiones 1cm x 1cm y espesor de 0.5mm.

Antes de ubicar los sustratos en la cámara de vacío, estos deben pasar por un proceso de limpieza para eliminar impurezas, para lo cual se les da un baño de ultrasonido en:

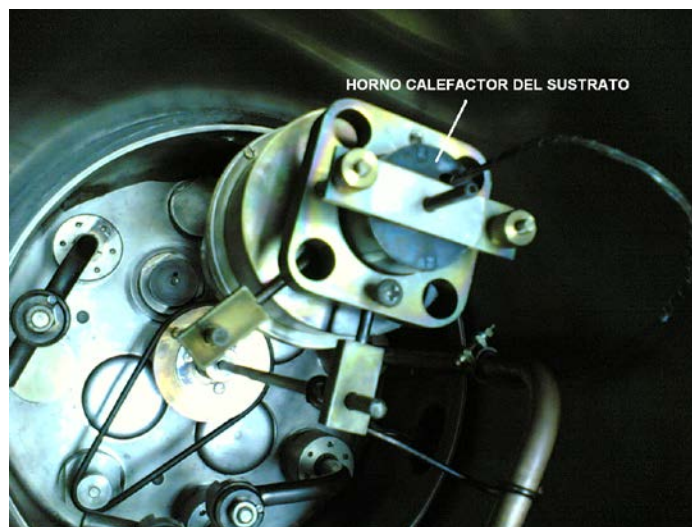
1. Una mezcla de agua destilada y ácido clorhídrico, en una relación 20:1 (20ml agua + 1mlHCl) durante 10 minutos.
2. Acetona por 10 minutos.

A seguir, se fijan los sustratos al portasustratos que está ubicado dentro de la cámara de vacío.

4.1.3 El horno: El horno utilizado para calentar el sustrato y facilitar el ordenamiento de los átomos en el mismo, es un horno fabricado en el laboratorio de Bajas Temperaturas – Edgar Holguín - de la Universidad del Cauca, que alcanza temperaturas cercanas a los 1000°C.

Debajo del horno van adheridos los sustratos. Para garantizar que la temperatura sea uniforme y el crecimiento de la película también lo sea, se emplea una pieza en aluminio que permite sostener el horno y al mismo tiempo el sustrato encima del target, Figura 25.

Figura 25. Horno calefactor.



4.1.4 Deposición: La deposición se hace en una atmósfera de argón y oxígeno, bajo condiciones de presión y temperatura controladas. El blanco utilizado es de vanadio metálico de 99.99% de pureza, de 2" de diámetro y 0.5cm de espesor.

Para la ignición del plasma, se utilizó un generador de frecuencia Advanced Energy, en conjunto con un acople de impedancias, el cual permite concentrar la potencia del generador mediante el movimiento de condensadores variables. El generador R.F. permite visualizar la potencia de trabajo, la transmitida y la reflejada; una vez se logra el acople de impedancias, la potencia reflejada es 0W. El esquema del sistema magnetrón sputtering R.F. se muestra en la Figura 26.

La potencia de operación en el crecimiento de las películas fue de 55W.

Para una determinada presión de Ar y potencia del generador R.F. se produce la ignición del plasma.

Figura 26. Sistema magnetrón sputtering R.F.



Antes de iniciar el crecimiento de las películas se hizo un “pre-sputtering” durante 20 minutos en una atmósfera de argón, con el fin de limpiar el blanco de impurezas depositadas en la superficie. El “pre-sputtering” se logra cubriendo el sustrato con una barrera metálica (“shuter”), de tal forma que los átomos o partículas desprendidos no lleguen al sustrato.

Una vez iniciada la fase de “pre-sputtering”, se calienta el sustrato a la temperatura deseada, suministrando corriente al horno; esta temperatura se mantiene a lo largo de todo el proceso de crecimiento.

Después del “pre-sputtering”, se suministró el flujo de oxígeno, se giró el “shuter” de tal forma que el blanco quedara descubierto y pudieran llegar las partículas extraídas hasta el sustrato, dando inicio a la deposición.

La deposición se hizo durante 60 minutos, a una presión de 9×10^{-3} mbar y a una temperatura de 470°C , al cabo de los cuales se detuvo la fuente de potencia, se cortó el flujo de oxígeno y argón, y la corriente que alimenta al horno, dejándolo enfriar por 60 minutos.

Con el fin de estudiar el efecto de la variación de la cantidad de oxígeno en las propiedades eléctricas y magnéticas del sistema V-O, se fabricaron 6 películas delgadas, con las condiciones anteriormente descritas, variando la cantidad de oxígeno en la deposición, desde 0.8 sccm (centímetro cúbico estándar por minuto) hasta 0.3 sccm, a una presión de la cámara de 9×10^{-3} mbar. La tabla No. 3 muestra los parámetros de crecimiento de éstas películas.

Tabla 3. Parámetros de crecimiento de las películas delgadas del sistema V-O.

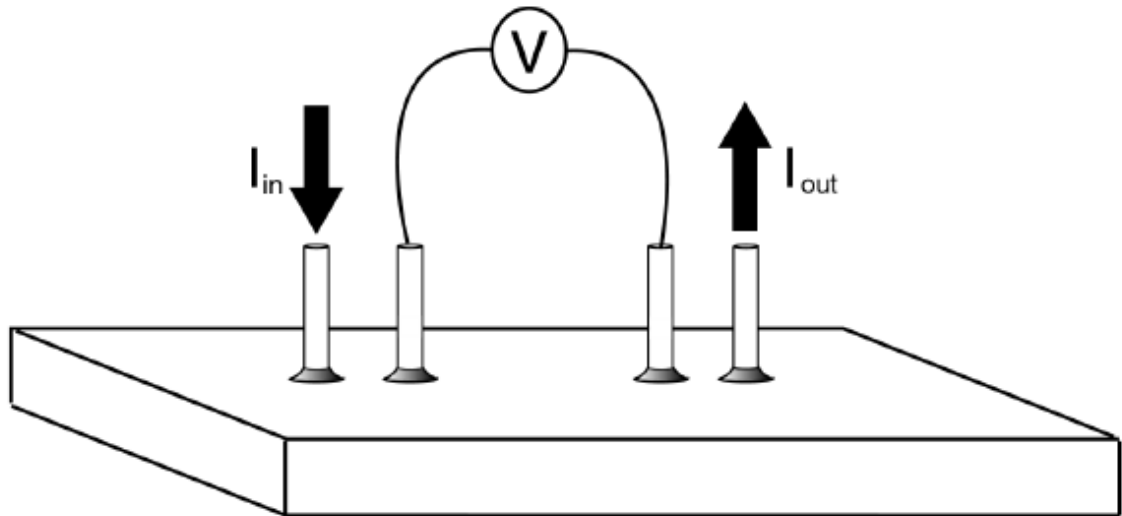
Target	Sustrato	Distancia target-sustrato (cm)	Temperatura del sustrato (°C)	Tiempo de fabricación (h)	Contenido de oxígeno (sccm)
V	Vidrio	2.8	470	1	0.8
V	Vidrio	2.8	470	1	0.7
V	Vidrio	2.8	470	1	0.6
V	Vidrio	2.8	470	1	0.5
V	Vidrio	2.8	470	1	0.4
V	Vidrio	2.8	470	1	0.3

4.2 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA Y MAGNÉTICA

La caracterización eléctrica y magnética realizada, consiste en obtener curvas de resistencia eléctrica en función de la temperatura y curvas de resistencia eléctrica en función del campo magnético aplicado, en películas delgadas del sistema V-O. Para esto se utilizó un sistema de adquisición automático, que permite incrementar la temperatura desde 50 hasta 360K, el campo magnético desde 0 hasta 1.2T y medir el cambio en la resistencia eléctrica por el método estándar de las cuatro puntas [1].

El método estándar de las cuatro puntas, consiste en fijar una corriente que será suministrada a la película en dos puntos y medir el voltaje en los otros dos puntos al extremo de la película. La geometría de las cuatro puntas se muestra en la Figura 27.

Figura 27. Geometría de las cuatro puntas.



El sistema de caracterización consta de un sistema de vacío, un sistema de enfriamiento y un sistema de adquisición, los cuales se describen brevemente a continuación.

4.2.1 Sistema de vacío: Con el fin de alcanzar las bajas temperaturas necesarias para las caracterizaciones, se requiere de la reducción de humedad e impurezas que existen en la columna de aluminio que transporta la muestra (ver la figura 28). Para ello, se hace uso de un sistema de vacío que se compone de una bomba mecánica VARIAN modelo DS102 de la compañía VARIAN VACUUM TECHNOLOGIES.

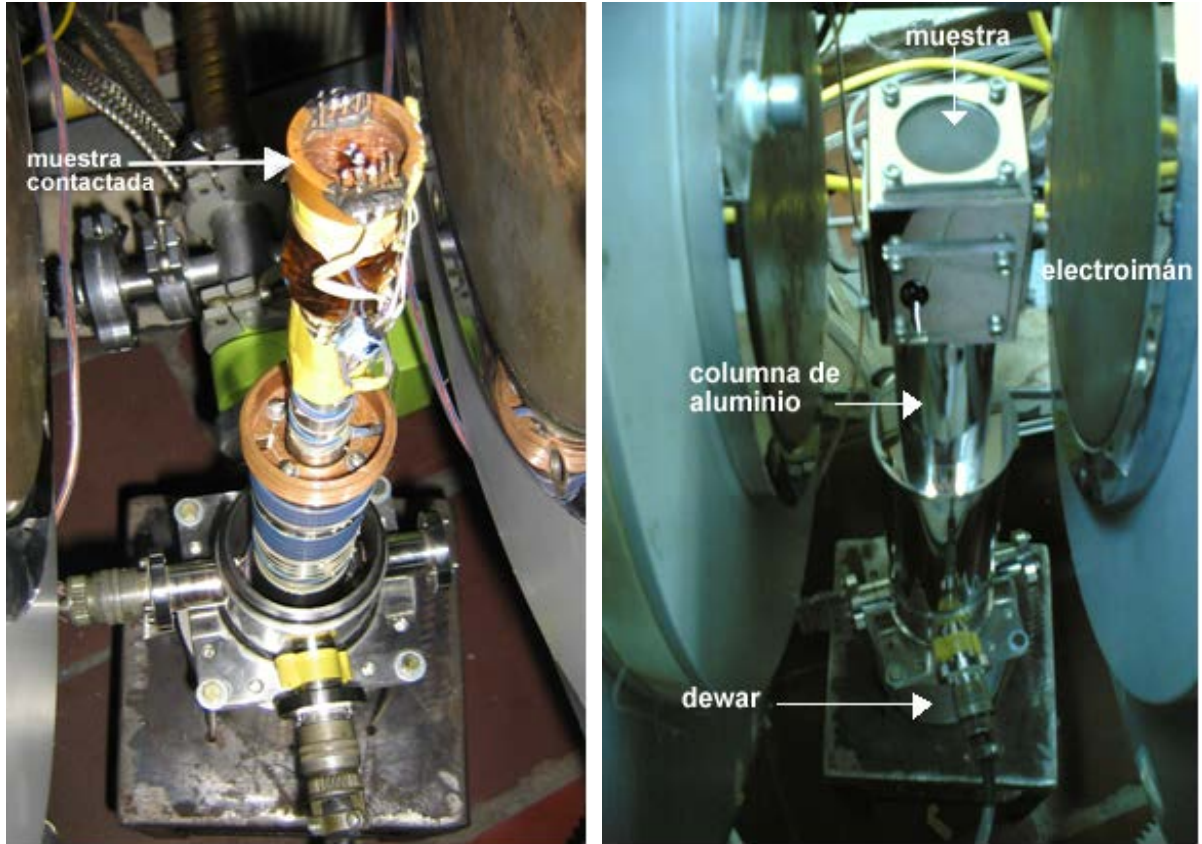
4.2.2 Sistema de enfriamiento: El enfriamiento se lleva a cabo una vez se ha hecho el vacío necesario, por una unidad de compresión modelo HC-2 de la compañía APD CRYOGENICS ING.

De la unidad de compresión circula el gas de acople, (Helio gaseoso), para permitir la transferencia de calor desde el dewar (recipiente con paredes adiabáticas que permite mantener el calor dentro del recipiente e impide la transferencia de calor con el medio que lo rodea), hacia la película delgada ubicada dentro de la columna de aluminio.

4.2.3 Sistema de adquisición: Permite visualizar en pantalla las curvas de resistencia en función de la temperatura y el campo magnético mediante un programa en LabView.

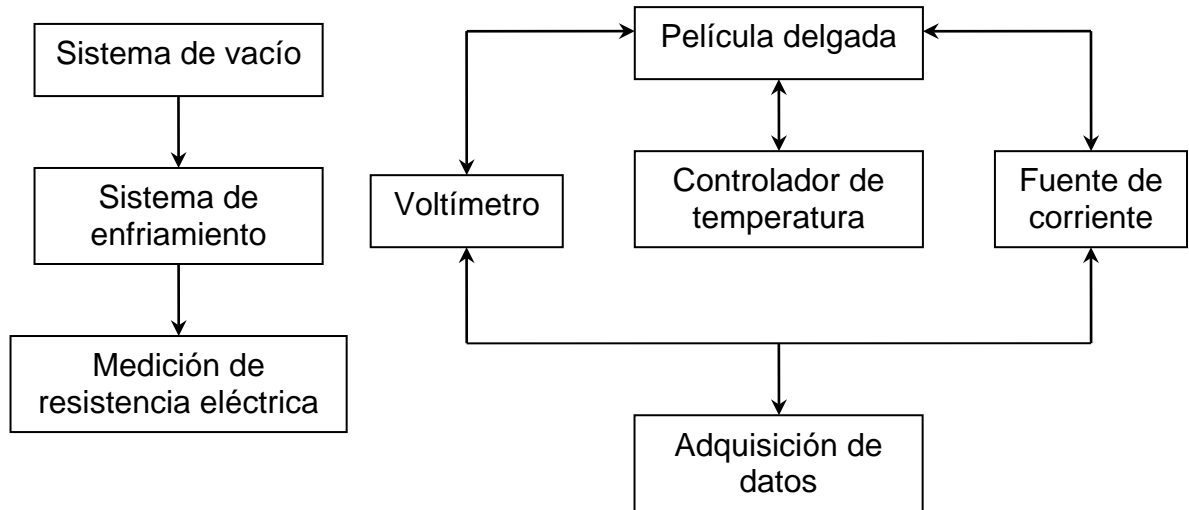
4.2.4 Medición : Cada película delgada fue llevada al portamuestras, en donde se le hizo cuatro contactos con indio, soldando cuatro hilos de cobre que unían a la muestra con los puntos eléctricos que vienen de la fuente de voltaje y corriente del KEITHLEY 2400, Figura 28a. Se introdujo la muestra en el interior de la columna de aluminio y se hizo el vacío requerido para el posterior enfriamiento, Figura 28b.

Figura 28. Medición de películas delgadas: a) muestra contactada, b). columna de aluminio.



La técnica usada para medir la resistencia eléctrica fue la de las cuatro puntas, cuyo esquema de aplicación se indica en la Figura 29.

Figura 29. Esquema de aplicación del método de las cuatro puntas.



Constantemente se supervisaba la señal eléctrica para verificar que los contactos no se desoldaran. El enfriamiento de la muestra se inicia desde la temperatura ambiente y llega hasta un mínimo de 50K. A medida que se enfría la muestra, se toman los datos de resistencia vs temperatura, a una corriente fija con un programa en LabView.

Con el fin de subir la temperatura de la muestra, se hace uso del controlador LAKESHORE 330.

Se tomaron cuatro temperaturas de referencia para medir la magnetorresistencia de las películas del sistema V-O empezando desde los 50K hasta los 292K. En cada temperatura, y a una corriente fija aplicada, se hicieron medidas con el programa de LabView de la resistencia versus campo magnético, empleando un

electroimán que tiene un embobinado de 3Ω , una fuente de 60 Amperios y que alcanza un campo magnético máximo de 2T. Para la lectura del campo magnético se utilizó el Gaussmeter F.W.Bell con una sonda de efecto Hall tangencial 1X que mide en el rango de 0 a 30KGauss.

Con los resultados obtenidos se calculó la magnetorresistencia longitudinal, ya que la muestra se ubicó de tal forma que su plano fue siempre longitudinal a la dirección del campo magnético. Para invertir la dirección del campo, fue necesario cambiar la polaridad de la fuente que alimenta al electroimán.

Las muestras conductoras, es decir aquellas cuyo contenido de oxígeno es de 0.6 hasta 0.3sccm, fueron medidas con una corriente de 100mA, mientras aquellas muestras aislantes se midieron con una corriente de $0.01\mu A$. La fuente de corriente utilizada tiene una sensibilidad de hasta 10nA y el voltímetro de hasta 10nV. Ya que la resistencia se midió indirectamente a partir de los valores de la fuente de corriente y voltaje, según la ley de Ohm, su incertidumbre se calculó teniendo en cuenta las incertidumbres en las medidas de corriente y voltaje (derivadas parciales).

Referencias

[1]. VAN der PAW, L.J. A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellar of arbitrary shape. En : Philips Res.Repts. Vol. 13, No. 1 (1958); p. 1-9.

5 RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización estructural de películas delgadas del sistema V-O, realizada mediante la técnica DRX, de la que se habló en la sección 3.2. Además, se muestra un análisis del comportamiento eléctrico y magnético de dichas muestras, cuyo fundamento teórico se discutió previamente en el capítulo 2.

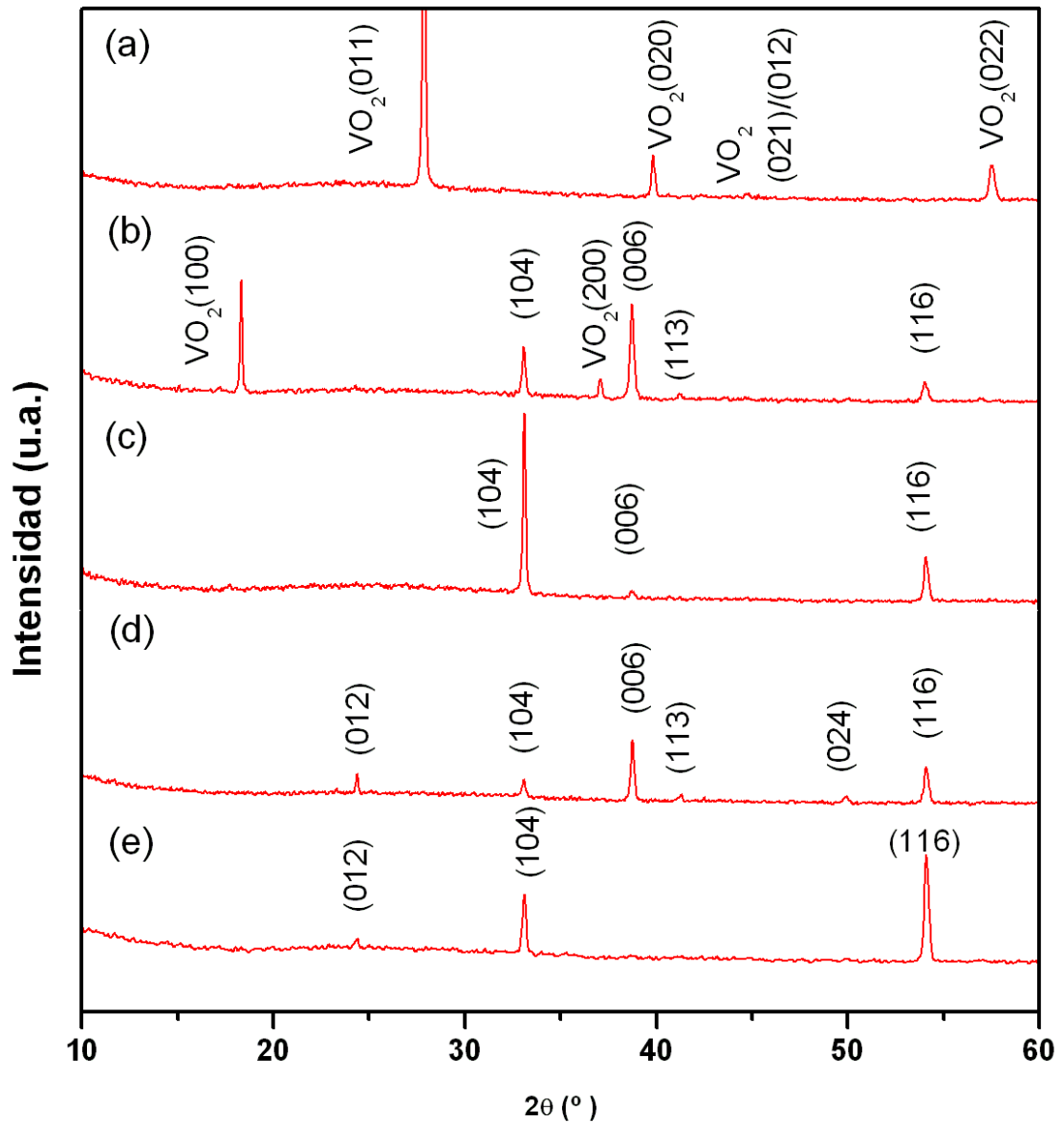
5.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE PELÍCULAS DELGADAS DEL SISTEMA V-O

5.1.1 Difracción de Rayos X: Se analizaron los espectros de rayos X para las muestras del sistema V-O fabricadas con diferentes contenidos de oxígeno, comparando los datos obtenidos con los dados por el centro internacional para patrones de rayos X JCPDS [1], y se encontró la presencia de óxidos de vanadio, tales como VO_2 , V_2O_3 . Estas medidas se realizaron en el Centro de la Materia Condensada de la Universidad Nacional Autónoma de México.

En la figura 30 se muestran los patrones de difracción para los óxidos de vanadio depositados con diferentes contenidos de oxígeno. La película con mayor contenido de oxígeno, 0.7sccm de O_2 (ver figura 30a), presenta cuatro picos correspondientes a las reflexiones de los planos (011), (020), (021)/(012) y (022) del VO_2 . Por otro lado, a medida que el contenido de oxígeno disminuye en la fabricación de las muestras, se observa la aparición de picos de difracción característicos del V_2O_3 en su fase romboédrica (es decir, los correspondientes a

los planos (012), (104), (006), (113), (024) y (116)), estando los picos (104) y (116) siempre presentes. Cuando el contenido de oxígeno en la fabricación de las muestras es 0.6sccm de O₂, se deposita V₂O₃ (figura 30b) cuyos picos de Bragg aparecen en los planos (104), (006), (113) y (116), además de presentarse algunas reflexiones propias del VO₂ ((100) y (200)). Para la muestra con 0.5sccm de O₂ (figura 30c), los picos (104), (006) y (116) del V₂O₃ se mantienen, aunque desaparecen los del VO₂ y el pico (113) del V₂O₃. En la muestra con 0.4sccm de O₂ (figura 30d), aparecen dos nuevos picos correspondientes a las reflexiones de los planos (012), (024) del V₂O₃, y reaparece el pico (113) presente en la muestra con 0.6sccm de O₂. En el caso de la muestra con 0.3sccm de O₂ (figura 30e) las reflexiones en los planos (012), (104) y (116) siguen presentes, aunque estos picos son menos intensos que en la muestra anterior, mientras los picos (006), (113) y (024) del V₂O₃ desaparecen.

Figura 30. Patrones de difracción de rayos X para películas delgadas de óxido de vanadio crecidas sobre sustratos de vidrio y con diferentes contenidos de O₂ *.



De acuerdo con la figura 30, las películas delgadas fabricadas, aunque fueron crecidas sobre sustratos de vidrio, son semi-cristalinas y a medida que se

* (a) 0.7sccm de O₂, (b) 0.6sccm de O₂, (c) 0.5sccm de O₂, (d) 0.4sccm de O₂ y (e) 0.3sccm de O₂. Los picos de Bragg que no aparecen indexados corresponden a reflexiones del V₂O₃.

disminuye su contenido de oxígeno desde 0.7sccm hasta 0.5sccm de O₂, se presenta un cambio en su composición de VO₂ -> VO₂+V₂O₃ -> V₂O₃. En las muestras con 0.5, 0.4 y 0.3sccm de O₂ solo se observa la presencia de V₂O₃, cuyo pico más intenso se presenta en los planos (104), (006) y (116) respectivamente.

5.2 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE PELÍCULAS DELGADAS DEL SISTEMA V-O

5.2.1 Efecto del contenido de oxígeno: Según la información consignada en la literatura [2], el contenido de oxígeno es un parámetro determinante en la respuesta tanto eléctrica como magnética de las películas delgadas del sistema V-O, por tal motivo, en los resultados que se reportan a continuación se inicia con la incidencia de este parámetro en las propiedades eléctricas.

Las películas delgadas del sistema V-O se fabricaron a una presión total en la cámara de 9×10^{-3} mbar, el sustrato se mantuvo a una temperatura de 470°C durante una hora de crecimiento, variando la cantidad de oxígeno en la cámara de 0.8sccm (centímetro cúbico estándar por minuto), a 0.3sccm.

Las figuras 31 y 32 muestran curvas de resistencia eléctrica en función de la temperatura, para películas de V-O sobre vidrio, preparadas con las condiciones anteriores, para 0.6, 0.5, 0.4 y 0.3 sccm (figura 31) y para 0.8 y 0.7sccm de oxígeno (figura 32).

Figura 31. Caracterización eléctrica para películas de V-O, crecidas sobre sustratos de vidrio, con 0.6, 0.5, 0.4 y 0.3sccm de O₂.

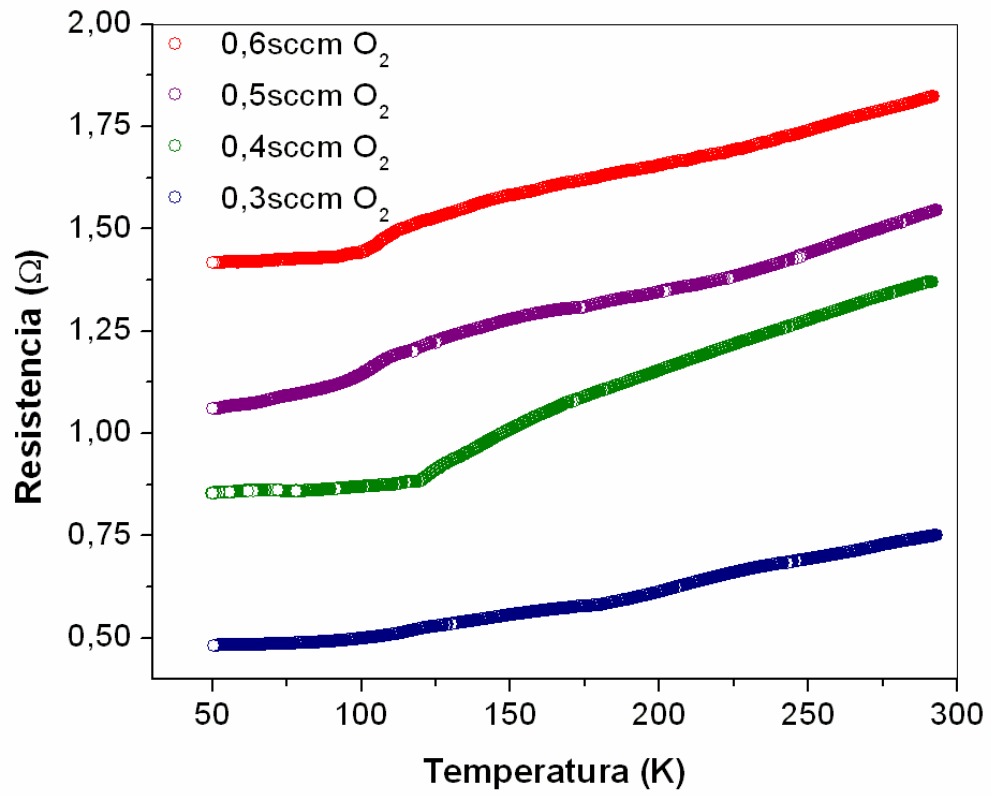
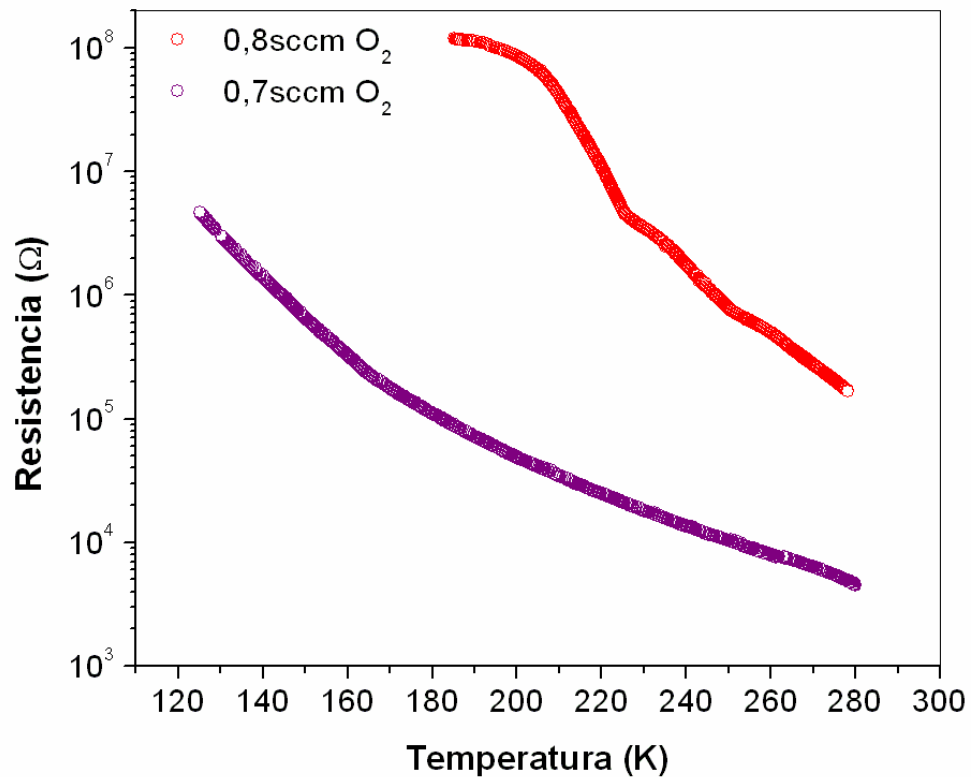


Figura 32. Caracterización eléctrica para películas de V-O, crecidas sobre sustratos de vidrio, con 0.8 y 0.7sccm de O₂.



Como puede observarse en las figuras 31 y 32, el efecto del contenido de oxígeno debe analizarse por intervalos ya que hay dos hechos a resaltar: para ciertos contenidos el comportamiento es conductor, mientras que para otros es aislante.

Aquellas muestras cuyo contenido de oxígeno está entre 0.3 y 0.6sccm presentan un comportamiento conductor, es decir, su resistencia aumenta con aumentos en la temperatura, aunque por debajo de los 125K la resistencia eléctrica de las muestras permanece casi constante (ver figura 31). La muestra con mayor contenido de oxígeno presenta una mayor resistencia, de alrededor 1.8 Ω a 292K,

y aquella con menor contenido de oxígeno presenta la menor resistencia de 0.7Ω a 292K. La tabla 4 muestra los valores de resistencia eléctrica para estas muestras; la incertidumbre calculada para estas medidas de resistencia es del orden de $10^{-7} \Omega$. En el rango de temperaturas medidas (50K-292K), no se observó ninguna transición metal - aislante.

Tabla 4. Valores de resistencia eléctrica para muestras conductoras.

Contenido de O₂ (sccm)	R_{292K}(Ω)	R_{50K}(Ω)
0.3	0.7502	0.4823
0.4	1.3711	0.8535
0.5	1.5435	1.0606
0.6	1.8224	1.4168

Ahora, para aquellas muestras cuyo contenido de oxígeno es 0.7 y 0.8 sccm la resistencia aumenta a medida que la temperatura disminuye, exhibiendo un comportamiento aislante. La muestra con 0.7sccm de O₂, tiene una resistencia de $4,520K\Omega$ a 280K y $4685,232K\Omega$ a 125K. Aquella con 0.8 sccm de O₂, tiene una resistencia de $166,400 K\Omega$ a 280K y $119624,300 K\Omega$ a 185K. La resistencia eléctrica para estas dos muestras, no se midió hasta 50K pues su alto valor, no era sentido por el equipo utilizado, y la incertidumbre en su medida es de 1Ω . De acuerdo con esto, se puede afirmar que las muestras presentan una transición desde un estado conductor a un estado aislante de la muestra con 0.6sccm a la muestra con 0.7sccm de O₂.

Estos resultados concuerdan con los reportados por la referencia [2], en cuyo caso estudiaron el comportamiento eléctrico de películas delgadas de VO_x para $0.8 \leq x \leq 1.22$ de 100\AA de espesor, crecidas sobre sustratos de SrTiO₃, y encontraron que el sistema presenta una transición gradual de un comportamiento

metálico a semiconductor cerca de $x = 0.94$ a medida que aumenta la cantidad de oxígeno.

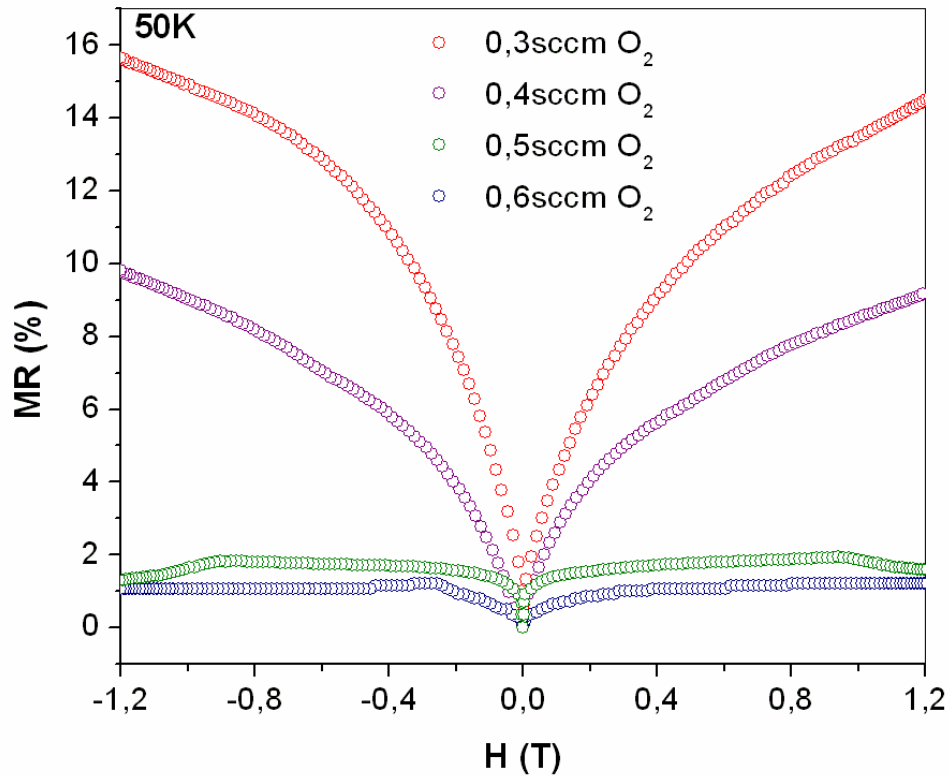
5.3 CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA DE PELÍCULAS DELGADAS DEL SISTEMA V-O

Para el caso de las propiedades magnéticas, tanto el contenido de oxígeno como la temperatura a la que se realizan estas medidas, son parámetros determinantes, por lo que se analizarán cada una por separado.

5.3.1 Efecto del contenido de oxígeno en la presencia de un campo magnético externo: Comparando la figura 33 con la figura 13, se concluye que las películas de V-O obtenidas en este trabajo, tienen un comportamiento magnetorresistivo y el tipo de magnetorresistencia que presentan es positiva. Estas curvas se obtuvieron aumentando el campo magnético desde 0 hasta 1.2T y desde 0 hasta -1.2T.

La magnetorresistencia de las películas delgadas fabricadas presenta una fuerte dependencia con el contenido de oxígeno de las muestras, siendo mayor su efecto en la muestra con menor contenido de oxígeno (0.3sccm de O_2), la cuál alcanza un valor de magnetorresistencia de hasta 16% a una temperatura de 50K y un campo magnético longitudinal aplicado de 1,2T. Para las muestras con mayor contenido de oxígeno, la magnetorresistencia va disminuyendo, alcanzando un valor de 1,2% para películas delgadas con 0.6sccm de O_2 y es casi inobservable para aquellas con 0.7 y 0.8sccm de O_2 . La referencia [2] reporta un comportamiento similar en películas delgadas de VO_x para $0.8 \leq x \leq 1.22$ de 100Å de espesor, crecidas sobre sustratos de $SrTiO_3$ con un porcentaje de magnetorresistencia de cerca de un 70% en $VO_{0.8}$ e imperceptible para $x > 0.94$, para un campo aplicado transversal de 5T y a 5K.

Figura 33. Magnetorresistencia de películas delgadas con diferente concentración de oxígeno a 50K. El campo magnético es longitudinal.



En todas las medidas realizadas se encontró un comportamiento casi simétrico de la magnetorresistencia con el sentido del campo magnético cuando este se aplicó de 0 a 1.2T y desde 0 a -1.2T, tal como se ve en la figura 33. La tabla 5 muestra los porcentajes de magnetorresistencia medidos a 1.2 y -1.2T.

Tabla 5. Porcentajes de Magnetorresistencia.

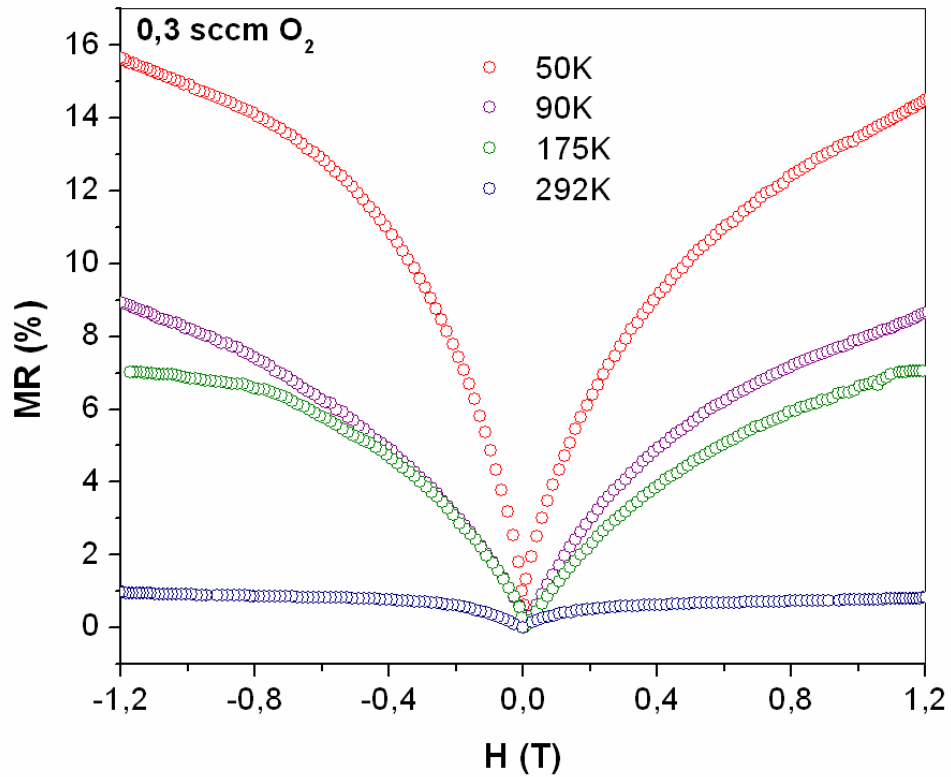
Contenido de O ₂ (sccm)	MR _{-1.2T} (%) 50K	MR _{1.2T} (%) 50K
0.3	15.6230	14.6177
0.4	9.8238	9.1575
0.5	1.2962	1.5779
0.6	1.0737	1.2169

Todas estas medidas se realizaron a 90, 175 y 292K, encontrando un comportamiento de la MR con el campo, similar al mostrado en la figura 33, en donde las medidas se hicieron a 50K.

Pese a que las películas delgadas se fabricaron sobre vidrio, que es un material amorfo, se obtuvieron buenos resultados, sin embargo, se esperaría que las propiedades magnéticas de las películas delgadas se optimizaran al utilizar un sustrato cristalino, que permitiera un mejor ordenamiento del material, tal como se menciona en las referencias [3,4] donde películas delgadas de VO₂ crecidas sobre sustratos cristalinos con constante de red similar a la del VO₂, presentan un mejor comportamiento eléctrico.

5.3.2 Efecto de la temperatura: Para estudiar el efecto de la temperatura en las propiedades magnéticas de las muestras de V-O, se hicieron medidas de respuesta magnética cuando la muestra es sometida a diferentes temperaturas. A medida que la temperatura disminuye, el porcentaje de magnetorresistencia aumenta, como se ve en las curvas de magnetorresistencia a 50, 90, 175 y 292K de la figura 34, para una muestra con 0.3sccm de O₂ y un campo longitudinal máximo de 1.2T.

Figura 34. Magnetorresistencia de una película de V-O con 0.3sccm de O₂ para diferentes temperaturas. El campo magnético aplicado es longitudinal.



Estas medidas también se realizaron en las muestras con 0.4, 0.5 y 0.6sccm de O₂ y se encontró que seguían el mismo comportamiento de la muestra con 0.3sccm de O₂.

5.4 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Con el objetivo de hacer un análisis estructurado de los diferentes resultados obtenidos, en las tablas 6 y 7 se presentan los datos correspondientes tanto al

comportamiento eléctrico (tabla 6) como al magnético (tabla 7) de las diferentes películas delgadas fabricadas en este trabajo.

Tabla 6. Comportamiento eléctrico de las muestras fabricadas.

Contenido de O₂ (sccm)	Comportamiento eléctrico	R_{292K}(Ω)
0.8	Aislante	166400 \pm 1a 280K
0.7	Aislante	4520 \pm 1a 280K
0.6	Conductor	1.8224
0.5	Conductor	1.5435
0.4	Conductor	1.3711
0.3	Conductor	0.7502

A medida que disminuye el contenido de oxígeno en la fabricación de las muestras su resistencia eléctrica también disminuye, esto es, se hacen cada vez más conductoras; una primera explicación para este fenómeno es el que, debido a la disminución de oxígeno en las muestras su número de vacancias está aumentando, incrementando a su vez el camino libre medio para los electrones, lo que se traduce en una mayor movilidad de estos.

En la tabla 7, que presenta el comportamiento magnetorresistivo de las muestras a medida que el contenido de oxígeno disminuye, nuevamente se observa que la disminución en el contenido de oxígeno está acompañada por un aumento en el porcentaje de magnetorresistencia y está asociado a aquellas muestras conductoras. Para explicar este fenómeno se puede continuar con la línea de análisis seguida en el párrafo anterior, ya que una mayor movilidad de los electrones los hace más susceptibles a sufrir el efecto de un campo magnético externo. Este comportamiento concuerda con los resultados obtenidos a partir de la caracterización estructural, pues la muestra con mayor contenido de oxígeno corresponde al VO₂, que como bien se sabe es un material no magnético y no

presenta magnetorresistencia, por tanto, a medida que disminuye el contenido de oxígeno se logra inducir propiedades magnetorresistivas en este material.

Tabla 7. Comportamiento magnetorresistivo de las muestras fabricadas.

Contenido de O₂ (sccm)	Comportamiento eléctrico	MR_{1.2T} (%) 50K
0.8	Aislante	0
0.7	Aislante	0
0.6	Conductor	1.2169
0.5	Conductor	1.5779
0.4	Conductor	9.1575
0.3	Conductor	14.6177

Por otro lado, como se vio en el capítulo anterior, el porcentaje de magnetorresistencia se ve fuertemente influenciado por la temperatura, a medida que ésta disminuye el efecto magnetorresistivo aumenta. Una posible interpretación a este fenómeno sostiene que los espines de los electrones están más ordenados a bajas temperaturas, de tal forma que al aplicar el campo magnético, éstos serán colectivamente mas afectados por este y por tanto el efecto magnetorresistivo será mayor.

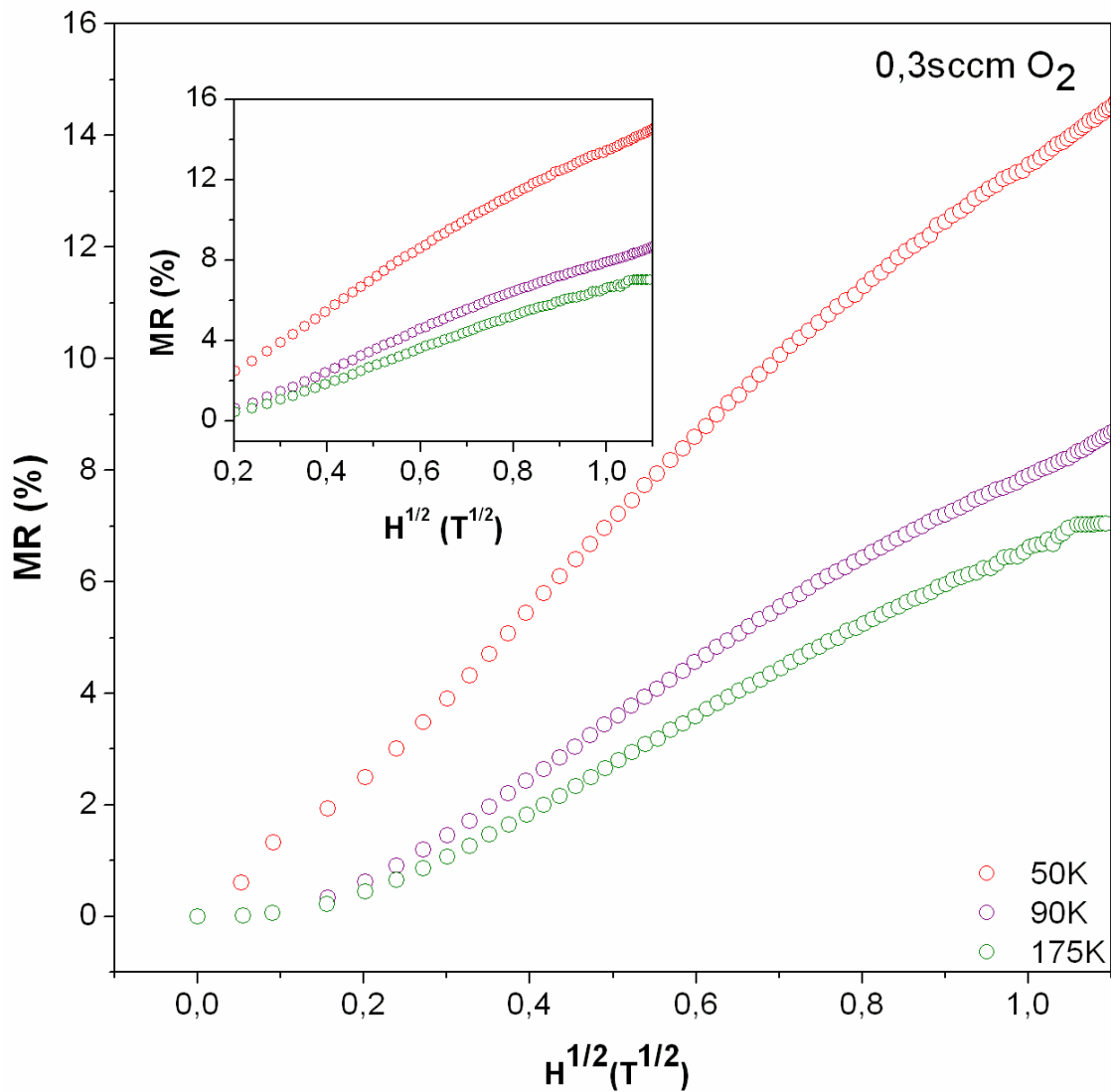
Con la finalidad de hacer un análisis teórico del comportamiento magnetorresistivo de las muestras fabricadas, y compararlo con lo encontrado en la literatura*, se halló a partir de los datos experimentales la dependencia de la magnetorresistencia positiva con el campo magnético. Según lo expresado en la literatura, para películas delgadas de VO_{0.85} crecidas sobre SrTiO₃, la magnetorresistencia presenta un comportamiento cuadrático con el campo magnético aplicado para temperaturas de 50 y 170K, un comportamiento lineal

* Consultar páginas 75 y 84 de la referencia 1.

para 20K y un comportamiento \sqrt{H} para 5 y 2K, cuando el campo aplicado es perpendicular a la corriente. De acuerdo con lo reportado por la teoría **, se espera este tipo de comportamiento: \sqrt{H} ($g\mu_B H \ll k_B T$ para altos campos o bajas temperaturas), y H^2 ($g\mu_B H \gg k_B T$ para bajos campos o altas temperaturas), que es atribuido a interacciones débiles electrón – electrón en presencia de desorden débil. Para los datos obtenidos en este trabajo, el campo magnético se aplicó de forma paralela a la corriente y se encontró que la magnetorresistencia es proporcional a \sqrt{H} para las temperaturas estudiadas (50, 90 y 175K), excepto para campos muy pequeños (menores que 0.04T), de acuerdo con la figura 35, para una muestra fabricada con 0.3sccm de O₂.

** Ibid., p.70 y 71.

Figura 35. Dependencia de la magnetorresistencia con \sqrt{H} . El campo magnético aplicado es longitudinal.*



* El inset de la figura 36 muestra la dependencia de la magnetorresistencia con el campo aplicado para campos mayores que 0.04T.

Referencias

[1] JCPDS Powder diffraction File (JCPDS Internacional Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1998).

[2] RATA, Aurora. Strain-Induced Properties of Epitaxial VO_x Thin Films. The Netherlands, 2004, 122 p. PhD Tesis (Post doctor en ciencias físicas).

[3] MORALES, Juan. Efecto del sustrato sobre las propiedades eléctricas de películas delgadas de dióxido de vanadio (VO₂). Popayán, 2007, 98 p. Trabajo de grado (Ingeniero Físico). Universidad del Cauca. Facultad de Ciencias naturales, exactas y de la educación.

[4] ARIAS, Janier y GARCÉS, Jaime. Efecto de la temperatura del sustrato sobre las propiedades eléctricas de películas delgadas de dióxido de vanadio (VO₂) crecidas por magnetron sputtering R.F. Popayán, 2007, 110 p. Trabajo de grado (Ingeniero Físico). Universidad del Cauca. Facultad de Ciencias naturales, exactas y de la educación.

6. CONCLUSIONES

Se fabricaron películas delgadas del sistema V-O sobre sustratos de vidrio, en una atmósfera de argón y oxígeno a una presión de cámara de 9×10^{-3} mbar, una potencia R.F. de 55 Watts, una temperatura del sustrato de 470°C durante el crecimiento, variando el contenido de oxígeno en la cámara desde 0.8 hasta 0.3sccm de O₂, con el fin de estudiar el efecto del contenido de oxígeno en las propiedades eléctricas y magnéticas del sistema V-O.

Se encontró que aquellas muestras cuyo contenido de oxígeno en su fabricación está entre 0.3 y 0.6sccm presentan un comportamiento conductor. Por el contrario, las muestras fabricadas con 0.7 y 0.8sccm de oxígeno exhiben un comportamiento aislante. De acuerdo con esto, se puede afirmar que las muestras presentan una transición desde un estado conductor a un estado aislante de la muestra con 0.6sccm a la muestra con 0.7sccm de O₂.

Para las muestras fabricadas, se observó que a medida que disminuye el contenido de oxígeno en su crecimiento su resistencia eléctrica también disminuye, esto es, se hacen cada vez más conductoras; una primera explicación para este fenómeno es el que, debido a la disminución de oxígeno en las muestras su número de vacancias está aumentando, incrementando a su vez el camino libre medio para los electrones, lo que se traduce en una mayor movilidad de estos.

Se observó que las muestras obtenidas presentan el fenómeno de magnetorresistencia positiva, cuyo porcentaje se incrementa con la disminución

del contenido de oxígeno en la fabricación de las películas delgadas, es decir, este fenómeno está asociado con aquellas muestras conductoras, siendo máxima para la muestra con menor contenido de oxígeno (0.3sccm de O₂), de alrededor del 16% e inobservable para las muestras con 0.7 y 0.8sccm de O₂, para un campo longitudinal aplicado de 1.2T y una temperatura de 50K. Una posible explicación de este fenómeno es que al disminuir el contenido de oxígeno, los electrones tendrán una mayor movilidad que los hará más susceptibles a sufrir el efecto de un campo magnético externo, lo que se traduce en una mayor magnetorresistencia positiva.

Las medidas de magnetorresistencia realizadas a diferentes temperaturas muestran que a medida que se disminuye la temperatura, el porcentaje de magnetorresistencia aumenta; lo cual es consistente con lo reportado por la literatura, ya que se espera que los espines de los electrones estén mas ordenados a bajas temperaturas, de tal forma que al aplicar el campo magnético, éstos serán colectivamente mas afectados por este y por tanto el efecto magnetorresistivo será mayor.

Para los datos obtenidos en este trabajo, se encontró que la magnetorresistencia es proporcional a \sqrt{H} para las temperaturas estudiadas (50, 90 y 175K), excepto para campos muy pequeños (menores que 0.04T), cuando el campo magnético es aplicado en el mismo plano que la corriente. Estos resultados concuerdan con lo reportado por la teoría, en donde películas delgadas de VO_{0.85} crecidas sobre SrTiO₃, presentan una magnetorresistencia positiva que tiene un comportamiento cuadrático con el campo magnético aplicado para temperaturas de 50 y 170K, un comportamiento lineal para 20K y un comportamiento \sqrt{H} para 5 y 2K, cuando el campo aplicado es perpendicular al plano de la corriente. De acuerdo con lo

reportado por estos autores, se espera este tipo de comportamiento: \sqrt{H} ($g\mu_B H \ll k_B T$ para altos campos o bajas temperaturas), y H^2 ($g\mu_B H \gg k_B T$ para bajos campos o altas temperaturas), que es atribuido a interacciones débiles electrón – electrón en presencia de desorden débil.

Los resultados arrojados por la técnica de Difracción de rayos X muestran que las películas delgadas fabricadas, aunque fueron crecidas sobre sustratos de vidrio, son cristalinas y a medida que disminuye el contenido de oxígeno en su fabricación desde 0.7sccm hasta 0.5sccm de O_2 , se presenta un cambio en su composición de VO_2 a V_2O_3 . En las muestras con 0.5, 0.4 y 0.3sccm de O_2 solo se observó la presencia de V_2O_3 .

A pesar de que el sustrato utilizado es altamente amorfo, los resultados obtenidos tanto a partir de la caracterización estructural como las eléctricas y magnéticas, son comparables con los resultados obtenidos para películas crecidas en sustratos cristalinos, tales como $SrTiO_3$.