

**Efectos del espesor en las propiedades eléctricas
de películas delgadas de VO₂ fabricadas por la
técnica sputtering DC.**

**Harrison Javier Moreno C.
Hellmunt Peña Vega**

Universidad del Cauca
Facultad De Ciencias Naturales Exactas Y De La Educación,
Departamento De Física
Popayán, Colombia
2015.

Efectos del espesor en las propiedades eléctricas de películas delgadas de VO₂ fabricadas por la técnica sputtering DC

Harrison Javier Moreno C.

Helmunt Peña Vega

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

INGENIERO FÍSICO

Director

Doctor Gilberto Bolaños Pantoja

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO FÍSICA
INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2015**

Nota de Aceptación

Director

Dr. Gilberto Bolaños Pantoja

Jurado

César Augusto Quinayas Burgos

Jurado

Willfrand Perez Urbano

Fecha de sustentación: Popayán, Noviembre __ de 2015

Agradecimientos

A Dios por brindarnos salud, por mantenernos fuertes ante las adversidades y a la amistad que nos permitió cumplir a cabalidad con los objetivos propuestos en este trabajo de investigación.

Un saludo muy especial a nuestra familia, es un hecho que este logro no sería posible sin cada uno de nuestros seres queridos, gracias por su amor y apoyo en todo lo que nos hemos propuesto; nos brindan siempre esa motivación necesaria para seguir adelante en búsqueda de esa superación personal y profesional que anhelamos.

A nuestro director de trabajo de grado Dr. Gilberto Bolaños Pantoja por su amistad, la confianza depositada, las orientaciones y sugerencias durante el desarrollo de este trabajo de investigación que nos permitieron culminar satisfactoriamente. A los compañeros que forman parte del grupo de física de bajas temperaturas de la universidad del Cauca por sus aportes y disposición que desinteresadamente nos han brindado.

Al Dr. Federico Sequeda director del laboratorio de recubrimientos duros y aplicaciones industriales (RDAI) de la Universidad del Valle por su colaboración en la realización de las medidas de perfilometría, medidas importantes para este trabajo de investigación.

Al Dr. German Bacca por su amistad y colaboración, siempre dispuesto a cooperar y aportar de manera positiva al desarrollo de este trabajo de investigación.

A nuestros amigos por compartir tantos momentos.

Contenido

Lista de figuras.....	VIII
Lista de tablas.....	XIII
Resumen.....	1
Introducción.....	3
Capítulo I.....	7
1.1 Estequiometrias de los óxidos de vanadio.....	7
1.2 Estructuras cristalinas del VO ₂	8
1.3 Propiedades básicas de películas delgadas de dióxido de vanadio (VO ₂).....	12
1.4 Introducción a epitaxia.....	14
1.4.1 Mecanismos clásicos de epitaxia.....	16
1.5 Mecanismo de transición de fase.....	17
1.6 Termodinámica e histéresis.....	20
1.7 Técnica de deposición de películas.....	22
1.7.1 Deposición por sputtering.....	23
1.8 Técnicas de caracterización estructural de películas delgadas.....	26
1.8.1 Difracción de rayos-X.....	26
Capítulo II. Procedimiento Experimental.....	29
2.1 Método de deposición por pulverización catódica.....	29
2.1.1 Ventajas de la técnica de sputtering.....	31
2.2 Sistema Sputtering DC.....	31
2.3 Parámetros y fabricación de películas delgadas de VO ₂	35
2.3.1 Blanco.....	35
2.3.2 Pre Sputtering.....	36
2.3.3 Substrato.....	37
2.3.4 Presión en la cámara de vacío.....	38
2.3.5 Potencia.....	39
2.3.6 Temperatura del sustrato.....	39
2.3.7 Tiempo de fabricación.....	39
2.3.8 Tiempo de recocido.....	40
2.4 Procedimiento para crecimiento de películas delgadas de VO ₂	40
2.5 Método para la caracterización eléctrica de películas delgadas de VO ₂	41
Capítulo III. Resultados Experimentales.....	43
3.1 Caracterización eléctrica y estructural de películas delgadas de VO ₂	43
3.1.1 Películas delgadas crecidas en una atmosfera argón con recocido en una atmosfera argón - oxígeno.....	43
3.1.2 Análisis del sustrato para el crecimiento de películas delgadas de VO ₂	45
3.1.3 Tiempo de recocido para el crecimiento de películas delgadas de VO ₂	49
3.1.4 Respuesta eléctrica de películas delgadas de VO ₂ con tiempo de crecimiento de 30 minutos y tiempo de recocido de 20 minutos.....	52
3.1.5 Películas delgadas de VO ₂ sobre sustratos de zafiro crecidas con diferentes espesores.....	56

3.1.6	Análisis de espesores de películas delgadas de VO ₂ crecidas sobre sustratos de zafiro con diferentes espesores.	64
3.1.7	Análisis comparativo de las propiedades eléctricas de películas delgadas de VO ₂ con diferentes espesores.	70
3.2	Estudio de líquidos orgánicos sobre películas delgadas de VO ₂	74
3.2.1	Estudio de líquidos orgánicos derivados del petróleo sobre películas delgadas de VO ₂	74
3.2.2	Estudio de petróleo crudo sobre películas delgadas de VO ₂	77
	Conclusiones.....	79
	Bibliografía	83
	Anexo A: Sistema para medidas de resistencia en función de la temperatura.....	85
1.	Especificaciones técnicas	85
2.	Esquema general del sistema	85
3.	Diseño hardware	86
a.	Esquema general del sistema de control.....	88
4.	Diseño software	90
5.	Implementación hardware	92
a.	Lista de elementos	92
b.	Estructura externa.....	93
c.	Esquema eléctrico.....	95
d.	Porta muestras.....	96
e.	Adquisición de datos	98
6.	Implementación software	99
7.	Integración hardware y software	101
a.	Configuración Eurotherm	101
b.	Configuración del Eurotherm 810 para control de temperatura y emisión de datos (ABCD)	101
c.	Fuente de corriente y medidor de voltaje.	103
8.	Verificación del controlador de temperatura	104
a.	Calentamiento por rampa.....	104
b.	Calentamiento por configuración manual.	106

Lista de figuras

.....	Pág.
Figura 1-1: a) Proyección de la estructura de VO ₂ (R) a lo largo de la dirección (001). b) Proyección a lo largo de (011). (Leroux & Nihoul, 1958)	10
Figura 1-2: Proyección de la estructura VO ₂ en la dirección (010). (Leroux & Nihoul, 1958).....	10
Figura 1-3: Proyección de la estructura de VO ₂ (B) a lo largo de la dirección (010) (Leroux & Nihoul, 1958).	11
Figura 1-4: Proyección de la estructura de VO ₂ (A) a lo largo de (001) (Leroux & Nihoul, 1958)	11
Figura 1-5: (a) Resistencia Vs Temperatura en películas delgadas de VO ₂ . (b)Transmitancia en el infrarrojo Vs Temperatura en películas delgadas de VO ₂ . (c)Transmitancia Vs Longitud de onda en películas delgadas de VO ₂ (WU, NASHIYAMA, & NARAMOTO, 1998).....	14
Figura 1-6: Ejemplos de arreglos atómicos interfaciales en sistemas epitaxiales de película - sustrato de diferente simetría cristalográfica. Los puntos negros representan átomos de sustrato mientras que los círculos vacíos representan átomos del crecimiento. (Herman, Richter, & Sitter, 2004)	15
Figura 1-7: Ilustración esquemática de capas tensas y relajadas epitaxiales de una red con estructura coincidente, al igual que celdas unitarias tensas y relajadas. (Herman, Richter, & Sitter, 2004).....	17
Figura 1-8: Niveles energéticos del VO ₂	18
Figura 1-9: Estructura de bandas en el modelo Mott-Hubbard.	20
Figura 1-10: Bosquejo de la entalpia.	21
Figura 1-10: Bosquejo de la entalpia.	25
Figura 1-11: Representación esquemática del proceso de pulverización catódica.	26
Figura 2-1: Etapas del proceso de sputtering	30
Figura 2-2: Esquema del proceso de bombardeo en un equipo de deposición mediante pulverización catódica (Sputtering).	30

Figura 2-3: Fuente de voltaje Heinzinger PNC.	31
Figura 2-4: Componentes del sistema sputtering DC.	33
Figura 2-5: Sistema de vacío(a) sistema de bombas. (b) sensor PIRANI-COLD CATHODE. (c) sensor OERLIKON PENNING VAC- PRT90 LEYBOLD VACUUM. (d) Sistema Bypass.....	34
Figura 2-6: Control de temperatura.....	35
Figura 2-7: a) Target, porta target y pegante. b) Target pegado al porta target. c) Disposición final del target.	36
Figura 2-8: Pre-sputtering.	37
Figura 2-9: Método de cuatro puntos para medida de resistencia eléctrica.	41
Figura 3-1: Resistencia en función de la temperatura de película delgada de VO ₂ crecida sobre substrato de vidrio.	45
Figura 3-2: Resistencia en función de la temperatura de película delgada de VO ₂ crecida sobre diferentes sustratos.	46
Figura 3-3: Respuesta de la resistencia al cambio de temperatura según el substrato.	47
Figura 3-4: Resistencia en función de la temperatura de películas delgadas de VO ₂ crecidas sobre sustratos de zafiro durante 30 minutos con diferentes tiempos de recocido.	49
Figura 3-5: Resistencia en función de la temperatura de película delgada de VO ₂ crecidas sobre sustratos de zafiro durante 30 minutos con diferentes tiempos de recocido.	50
Figura 3-6: Patrón de difracción de rayos x, de películas delgadas de VO ₂ con 20 minutos 25 minutos y 30 minutos de recocido.	51
Figura 3-7: Resistencia en función de la temperatura a una película delgada de VO ₂ crecida sobre zafiro con 30 minutos de crecimiento y 20 minutos de recocido.	52
Figura 3-8: Derivada del logaritmo natural de la resistencia en función de la temperatura para la etapa de calentamiento para una película delgada de VO ₂ crecida sobre zafiro con 30 minutos de crecimiento y 20 minutos de recocido.	53
Figura 3-9: Patrón de difracción de rayos x la película delgada de VO ₂ crecida sobre substrato de zafiro con 30 minutos de crecimiento y 20 minutos de recocido.	54

Figura 3-10: Voltaje en función de la corriente a una temperatura de 20°C, 40°C, 60°C y 80°C para película delgada de VO ₂ con 30 minutos de crecimiento y 20 minutos de recocido sobre sustrato de zafiro.....	55
Figura 3-11: Voltaje en función de la corriente a temperaturas de 64°C, 66°C, 68°C, 70°C y 72°C para película delgada de VO ₂ con 30 minutos de crecimiento y 20 minutos de recocido.....	56
Figura 3-12: (a) Resistencia en función de la temperatura de una película delgada de VO ₂ sobre sustratos de Al ₂ O ₃ (0001) crecida con 7 minutos, (b) derivada del logaritmo natural de la resistencia en función de la temperatura para películas delgadas de VO ₂ sobre sustratos de Al ₂ O ₃ (0001) crecida con 7 minutos.	58
Figura 3-13: (a) Resistencia en función de la temperatura, (b) derivada del logaritmo natural de la resistencia en función de la temperatura para películas delgadas de VO ₂ sobre sustratos de Al ₂ O ₃ (0001) crecida con 15 minutos.....	59
Figura 3-14: (a) Resistencia en función de la temperatura, (b) derivada del logaritmo natural de la resistencia en función de la temperatura para películas delgadas de VO ₂ sobre sustratos de Al ₂ O ₃ (0001) crecida con 30 minutos.....	61
Figura 3-15: (a) Resistencia en función de la temperatura, (b) derivada del logaritmo natural de la resistencia en función de la temperatura para Películas Delgadas de VO ₂ Sobre sustratos de Al ₂ O ₃ (0001) crecida con 45 minutos.....	62
Figura 3-16: (a) Resistencia en función de la temperatura, (b) derivada del logaritmo natural de la resistencia en función de la temperatura para Películas Delgadas de VO ₂ Sobre sustratos de Al ₂ O ₃ (0001) crecida con 60 minutos.....	63
Figura 3-17: Medida del espesor para una película delgada de VO ₂ crecida sobre sustratos de zafiro durante un tiempo de 15 minutos con tiempo de recocido de 10 minutos.	64
Figura 3-18: Medida del espesor para una película delgada de VO ₂ crecida sobre sustratos de zafiro durante un tiempo de 30 minutos y un tiempo de recocido de 20 minutos.	65
Figura 3-19: Medida del espesor para una película delgada de VO ₂ crecida sobre sustratos de zafiro durante un tiempo de 45 minutos y un tiempo de recocido de 30 minutos.	66
Figura 3-20: Medida del espesor para una película delgada de VO ₂ crecida sobre sustratos de zafiro durante un tiempo de 60 minutos y un tiempo de recocido de 40 minutos.	66

Figura 3-21: grafica en 3D de una película delgada de VO ₂ crecida sobre sustrato de zafiro durante 60 minutos con tiempo de recocido de 40 minutos, con espesor de 80.8 nm.....	67
Figura 3-22: linealización de los espesores de películas delgadas de VO ₂ crecidas sobre sustratos de zafiro.....	69
Figura 3-23: Resistividad en función de la temperatura de películas delgadas de VO ₂ crecidas sobre sustratos de zafiro.	70
Figura 3-24: Ancho de histéresis en función del espesor de películas delgadas de VO ₂ crecidas sobre sustratos de zafiro.	72
Figura 3-25: Temperatura crítica en el calentamiento en función del espesor de películas delgadas de VO ₂ crecidas sobre sustratos de zafiro.	73
Figura 3-26: Disposición de la muestra orgánica sobre la película delgada de VO ₂	75
Figura 3-27: Curvas corriente voltaje para muestras de alcohol etílico, acetona, gasolina corriente y varsol.	76
Figura 3-28: Curvas corriente voltaje para muestras de petróleos.....	77
Figura A1- 1: Esquema del sistema de Control De Temperatura.	86
Figura A1- 2: Pirámide de automatización para el sistema de control HiTem628..	89
Figura A1- 3: Diagrama de flujo del proceso para la adquisición de datos y funcionamiento del sistema de control.....	91
Figura A1- 4: Estructura rígida.....	93
Figura A1- 5: Panel de control sistema HiTem628.....	94
Figura A1- 6: Parte posterior del sistema HiTem628 con los elementos principales de control del sistema.	95
Figura A1- 7: Circuito eléctrico del control de temperatura del horno resistivo.	96
Figura A1- 8: Plano para el diseño del porta muestras de aluminio.....	97
Figura A1- 9: Sistema CNC para el diseño del porta muestrade aluminio	98
Figura A1- 10: Interfaz de usuario del sistema controlador de temperatura HiTem628.	100
Figura A1- 11: Diagrama de bloques diseñado en labVIEW para el sistema controlador de temperatura HiTem628.	100

Figura A1- 12: Curva característica para rampa de calentamiento.	102
Figura A1- 13: Fuente de corriente y medidor de voltaje Keithley 2400.....	104
Figura A1- 14: Configuración de la rampa del controlador de temperatura. (Eurotherm Controls, 818)	104
Figura A1- 15: Respuesta rampa según el manual del controlador Eurotherm 810.	106
Figura A1- 16: Configuración manual del controlador de temperatura. (Eurotherm Controls, 818)	106
Figura A1- 17: Caracterización de una resistencia eléctrica desde la interface de usuario del sistema HiTem628.....	107

Lista de tablas

Pág.

Tabla 1-1: Temperatura de transición y salto en la conductividad eléctrica de los óxidos de vanadio. (Thanh, Long, Bich, & Dinh, 1998)	8
Tabla 1-2: Estructuras que presenta el VO ₂ . (Leroux & Nihoul, 1958)	9
Tabla 2-1: Especificaciones técnicas Fuente Heinzinger PNC.	32
Tabla 3-1 : Parámetros de crecimiento	44
Tabla 3-2: Características de la transición de fase para películas crecidas en diferentes sustratos.....	48
Tabla 3-3: Parámetros de crecimiento	57
Tabla 3-4: Resultados experimentales de la caracterización eléctrica de una película delgada de VO ₂ sobre sustratos de Al ₂ O ₃ (0001) crecida con 7 minutos.	59
Tabla 3-5 : Resultados experimentales de la caracterización eléctrica de una película delgada de VO ₂ sobre sustratos de Al ₂ O ₃ (0001) crecida con 15 minutos.	60
Tabla 3-6: Resultados experimentales de la caracterización eléctrica de una película delgada de VO ₂ sobre sustratos de Al ₂ O ₃ (0001) crecida con 30 minutos.	61
Tabla 3-7: Resultados experimentales de la caracterización eléctrica de una película delgada de VO ₂ sobre sustratos de Al ₂ O ₃ (0001) crecida con 45 minutos.	62
Tabla 3-8: Resultados experimentales de la caracterización eléctrica de una película delgada de VO ₂ sobre sustratos de Al ₂ O ₃ (0001) crecida con 30 minutos.	63
Tabla 3-9: Resultados de la caracterización eléctrica.....	71
Tabla A1- 1: Elementos.	92
Tabla A1- 2: Valores para la Configuración del Eurotherm 810.....	102

Tabla A1- 3: Keithley 2400 parámetros como fuente de corriente y medidor de voltaje. (Keithley Instrument, 2011).....103

En el presente trabajo se muestra el diseño e implementación de un sistema que permite caracterizar eléctricamente muestras en función de la temperatura mediante el método de Van Der Paw (método de las cuatro puntas). Debido a la variedad de fases que presenta la oxidación del vanadio, es relevante determinar si el compuesto que se está obteniendo es el adecuado, gracias a las curvas de resistencia en función de la temperatura y teniendo en cuenta que la fase de VO_2 tiene una temperatura de transición a los 340 K (68 °C).

Se fabricaron películas delgadas de dióxido de vanadio sobre sustratos de vidrio, inicialmente se debe tener en cuenta que la complejidad del crecimiento está dada por la variedad de parámetros físicos intervienen en el proceso. Una vez determinados los parámetros más relevantes tales como la temperatura de crecimiento, la presión de gas en la cámara de vacío, la potencia de la fuente de alimentación, la distancia entre el blanco y el sustrato, se fabrican películas delgadas de VO_2 sobre sustratos de vidrio para minimizar los costos de la investigación durante un tiempo de doce semanas.

Después de determinar los parámetros de crecimiento se logra obtener una película delgada de VO_2 . Como la respuesta eléctrica tiene un comportamiento aceptable según los resultados que se han obtenido en trabajos anteriores realizados en el laboratorio de bajas temperaturas de la Universidad del Cauca, se realiza un estudio sobre el tipo de sustrato que se debe emplear, se crecen películas delgadas de VO_2 sobre sustratos de silicio, titanato de estroncio y zafiro. Se analizan los resultados y según la caracterización eléctrica, se determina que el sustrato de zafiro con orientación c (0001) presenta un mayor cambio en la resistencia. Se realizan diferentes pruebas para determinar si la respuesta eléctrica de la muestra se ve alterada por cambios en el tiempo de recocido. Se pudo evidenciar que es uno de los parámetros más relevantes dado que los resultados obtenidos demuestran que puede determinar el tipo de fases de óxidos que se crecen en la película delgada, así como también se ve un cambio en los valores de la resistencia tanto en el estado semiconductor como en el estado metálico de las películas delgadas de VO_2 .

Se fabrican películas con diferentes tiempos de crecimiento con el fin de determinar el efecto del espesor en las propiedades eléctricas del dióxido de vanadio.

Capítulo I

1.1 Estequiometrias de los óxidos de vanadio

El vanadio (V) es un elemento químico de número atómico 23 [Ar 3d³4s²] con estructura cristalina cúbica. Es un metal suave, dúctil con gran resistencia a la corrosión, de coloración gris plateado, perteneciente al grupo de los metales de transición que tiene una gran variedad de estados de valencia.

Fue descubierto en 1801 por el mineralogista mexicano A. M. del Río. No se encuentra en estado elemental por lo que la materia prima empleada hoy en día para su obtención incluye unos 65 minerales diferentes entre los que destacan como fuentes importantes del metal camotita (K₂(UO₂)₂(VO₄)₂ 31-120) roscoelita (K(Al V)₂[AlSi₃O₁₀](OH F)₂) vanadita (Pb₅(VO₄)₃Cl) y patronita (VS₄) (Lide 2005). También puede encontrarse en rocas fosfáticas y ciertos minerales de hierro. Debido a la gran complejidad en sus estados de valencia (2+ 3+ 4+ y 5+) el ion vanadio puede formar una amplia gama de óxidos cuando se combina con el oxígeno, identificados generalmente como VO que van desde VO (V+2) de coloración verde hasta V₂O₅ (V+5) de coloración amarillo pasando por otras fases como V₂O₃ (V+3) de coloración negro y V₂O (V+4) de coloración azul para las formas cristalinas o polvos de estos compuestos según es reportado en CRC Handbook of Chemistry and Physics (Lide 2005). Sin embargo cuando estos óxidos se presentan en forma de películas delgadas tanto la coloración como las propiedades resultantes dependerán de la pureza de la fase obtenida, lo que complica el proceso para la obtención de mono fases de VO ya que el mismo es fuertemente influenciado por la multiplicidad de valencias adquiridas por el ion vanadio al combinarse con el oxígeno y de las condiciones establecidas para su

producción. Las películas de óxido de vanadio (VO) pueden presentarse en más de diez fases con estequiometrias distintas. (Alan S. Tracey, 2007)

Tabla 0-1: Temperatura de transición y salto en la conductividad eléctrica de los óxidos de vanadio. (Thanh, Long, Bich, & Dinh, 1998)

Valencia	Compuesto	Temperatura Crítica de transición de fase Tc (°C)	Salto en la conductividad
+2	VO [♦]	Metal	
+3	V ₂ O ₃	-105	1010
	V ₃ O ₅	155	102
V _n O _{2n-1} (n=3-9)	V ₄ O ₇	-13	103
	V ₅ O ₉	-138	106
	V ₆ O ₁₁	-103	104
	V ₇ O ₁₃ [♦]	Metal	
	V ₈ O ₁₅	-205	101
	V ₉ O ₁₇	-193	10
+4	VO₂	68	105
+5	V ₆ O ₁₆	-123	105
V _{2n+1}	V ₂ O ₅ [♦]	Semiconductor	

1.2 Estructuras cristalinas del VO₂

El VO₂ puede adoptar cuatro estructuras diferentes, tal como podemos ver en la Tabla 1.1. Estas estructuras que están basadas en redes formadas por octaedros de oxígeno y vanadio, pueden separarse en dos grupos dependiendo de la orientación de los cuatro ejes del octaedro de oxígeno. Cada octaedro puede estar alineado a lo largo de dos direcciones perpendiculares, que es el caso de la estructura de rutilo VO₂ (R) y de la monoclinica deformada VO₂ (M), o pueden estar alineados mayormente a lo largo de una sola dirección que es el caso de

VO₂ (B) y VO₂ (A). Podemos notar que en la Tabla 1.1, estos dos grupos tienen diferentes valores para la densidad

Tabla 0-2: Estructuras que presenta el VO₂. (Leroux & Nihoul, 1958)

	Estructura	Densidad (gr/cm³)
VO ₂ (M)	Monoclínica	4.67
VO ₂ (R)	Tetragonal	4.67
VO ₂ (B)	Monoclínica	4.031
VO ₂ (A)	Tetragonal	4.035

De las estructuras del VO₂ la del rutilo es estable a temperaturas entre 68°C a 1540°C. Para el VO₂ (R) la celda tetragonal tiene parámetros $a = b = 4.55\text{Å}$, $c = 2.88\text{ Å}$ y pertenece al grupo espacial P42/mmm (grupo # 136). Los átomos de vanadio están en el centro de los octaedros regulares, con dos enlaces V–O de 0.1933nm de largo y los otros cuatro de 0.1922nm, con los cuatro ejes alineados alternativamente a lo largo de [110] y [1 1 0] (Figura 1-1 (a)).

Los diferentes lados compartidos del octaedro forman cadenas de la estructura a lo largo del eje c (Figura 1-1 (b)). El cambio de estructura de rutilo a monoclínico, que ocurre a una temperatura aproximada de 68°C, está relacionado con un supuesto apareamiento entre dos iones V⁴⁺ a lo largo de c_R (Leroux & Nihoul, 1958).

La distorsión inducida reduce la simetría. Los parámetros de la celda monoclínica en relación con los de la rutilo son: $a_M = 2c_R$, $b_M = a_R$, y $c_M = b_R - c_R$. VO₂ (M). En la estructura VO₂ (M) se presentan patrones de octaedros alineados a lo largo de dos direcciones perpendiculares pero, a diferencia de la estructura de rutilo, los octaedros no presentan longitudes regulares y los átomos de vanadio ya no están en el centro de los octaedros (Figura 1-2) y se ubican a dos distancias diferentes a lo largo del eje c_R: a 0.215 y 0.3162 nm, en lugar de 0.2851nm como en la estructura de rutilo.

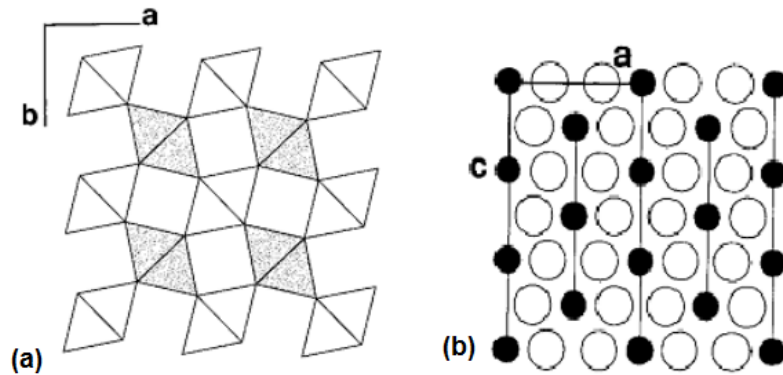


Figura 0-1: a) Proyección de la estructura de VO₂ (R) a lo largo de la dirección (001). b) Proyección a lo largo de (011). (Leroux & Nihoul, 1958)

Las otras dos estructuras tienen mucho en común con la fase de rutilo. Una estructura monoclinica fue propuesta por Théobald, Cabala, y Bernhard (Leroux & Nihoul, 1958) con parámetros de celda $a_B = 12.03 \text{ \AA}$, $b_B = 3.693 \text{ \AA}$, $b_C = 6.42 \text{ \AA}$, y $\beta = 106.6^\circ$, $Z = 8$ y su grupo espacial es C2/m (grupo #12).

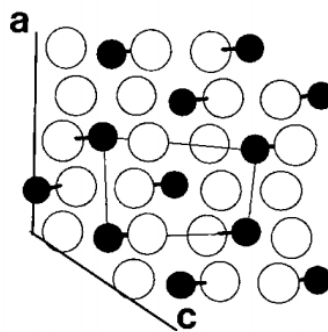


Figura 0-2: Proyección de la estructura VO₂ en la dirección (010). (Leroux & Nihoul, 1958).

La estructura VO₂ (B) puede ser considerada como formada por dos capas idénticas de átomos alineados a lo largo del eje b. En la Figura 1-3 se muestran los octaedros arreglados en el plano (010). En esta estructura los octaedros de

oxígeno están deformados y los átomos de vanadio no están centrados en ellos.

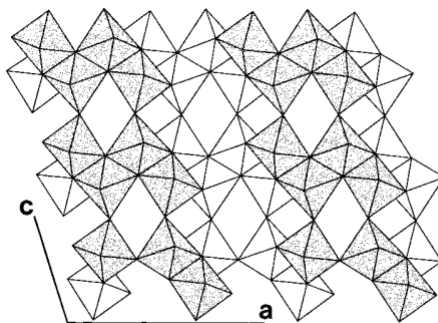


Figura 0-3: Proyección de la estructura de VO₂ (B) a lo largo de la dirección (010) (Leroux & Nihoul, 1958).

La otra fase meta estable del dióxido de vanadio, llamada VO₂ (A), fue reportada por primera vez por Theobald (Leroux & Nihoul, 1958) como una fase intermedia en la transformación VO₂ (B) → VO₂ (R). VO₂ (A) es tetragonal con parámetro de celda $a = b = 8.44\text{Å}$, y $c = 7.68\text{Å}$, y corresponde al grupo espacial P42/nmc (grupo #138). En la figura 1-4 se muestra la proyección a lo largo de [001], la estructura consiste de cuatro capas de octaedros de oxígeno perpendiculares al eje c.

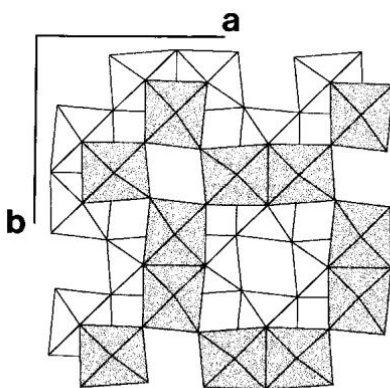


Figura 0-4: Proyección de la estructura de VO₂ (A) a lo largo de (001) (Leroux & Nihoul, 1958).

El VO₂ (A) se asemeja al VO₂ (B) en que los ejes del octaedro del oxígeno están alineados a lo largo de una sola dirección, en este caso la del eje c de la estructura tetragonal.

1.3 Propiedades básicas de películas delgadas de dióxido de vanadio (VO₂)

En los diferentes óxidos de vanadio, el VO₂ resulta de más interés tecnológico, gracias a que presenta ciertas propiedades que lo hacen útil en aplicaciones optoelectrónicas. Este compuesto presenta una transición de fase de semiconductor a metálico (MIT), descubierta por Morín en 1959 (Morin, 1959), a una temperatura de alrededor de 68 °C, coincidiendo con el cambio en la estructura cristalográfica explicado en la sección anterior.

La transición semiconductor – metal (MIT) del Dióxido de Vanadio que se da de forma inmediata, ocurre a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, además se puede inducir térmicamente, por la incidencia de un láser, aplicando un voltaje. Haciendo de esta transición muy atractiva para la tecnología. Las películas delgadas de VO₂ han sido investigados para aplicaciones donde se requiere conmutación óptica y eléctrica. Se han utilizado diversas técnicas de deposición de películas delgadas de VO₂, incluyendo Sputtering, evaporación reactiva, deposición por láser pulsado y métodos químicos, sobre diferentes sustratos. El dióxido de Vanadio es utilizado como: material para formar interferómetros a base de películas, ventanas inteligentes, limitadores ópticos o como elementos sensibles a la temperatura, dispositivos de conmutación fibra-ópticos, micro bolómetros, sistemas de entrenamiento de misiles, conmutadores ópticos y eléctricos ultra-rápidos, sensores ópticos no lineales, músculos artificiales, entre otras (Morales, y otros, 2009).

La producción de revestimientos de dióxido de vanadio en forma de películas delgadas con estequiometría única VO₂, está lejos de ser trivial, en cambio es todo un desafío ya que al combinarse el oxígeno con el vanadio puede generar una familia de óxidos con diferentes estequiometrías. Esto se debe principalmente

al estrecho rango de estabilidad de algunas fases del vanadio, por lo cual es muy importante tener un estricto control de los parámetros de crecimiento (presión, potencia, temperatura del sustrato, porcentajes de Oxígeno, distancia blanco-sustrato) puesto que se ha encontrado que afectan directamente la estequiometría y la cristalinidad de las películas de VO₂.

Sin embargo la literatura sugiere algunos procedimientos generales que permiten ajustar la composición y obtener una fase específica en películas delgadas de dióxido de vanadio. Entre estos métodos se destacan la realización de tratamiento térmico posterior a la síntesis ya sea en una atmósfera inerte oxidante o reductora, otro de ellos es el crecimiento de las películas empleando una mezcla de gas usando una mezcla de Argón - oxígeno con una proporción aproximada de 80%- 20% (la misma técnica utilizada en el desarrollo de esta tesis).

Las propiedades en películas delgadas de VO₂ se deben a la transición de fase antes mencionada, la cual viene acompañada de un cambio en sus propiedades eléctricas y ópticas. Generalmente, el fenómeno de tipo MIT tiene lugar a una temperatura crítica (T_c) aproximada de 68 °C. Los valores de la relación entre la resistividad de la fase semiconductor a la fase metálica (RR) y la anchura del ciclo de histéresis (HW) son 10⁵ y 0,1°C, respectivamente (WU, NASHIYAMA, & NARAMOTO, 1998). Para las películas de VO₂ los valores de RR y HW son muy sensibles a la estequiometría de la estructura cristalina, que produce dispersiones debido a las diferentes estructuras obtenidas por diferentes laboratorios.

Los valores de T_c, RR y HW para películas con un alto grado de orientación preparadas por métodos diferentes están en los intervalos 65-68°C, (2-4)*10⁴ y 2-4°C respectivamente (WU, NASHIYAMA, & NARAMOTO, 1998). La transmitancia en el infrarrojo cambia desde 50 al 80% durante el efecto MIT en el caso de películas de un espesor aproximado de 200 nm. Algunos autores toman estos parámetros como indicadores de la calidad de la película, generalmente las

características de las películas delgadas son inferiores a las de los materiales masivos de mono-cristales. Las curvas típicas que se obtienen bajo un ciclo térmico se presentan a continuación.

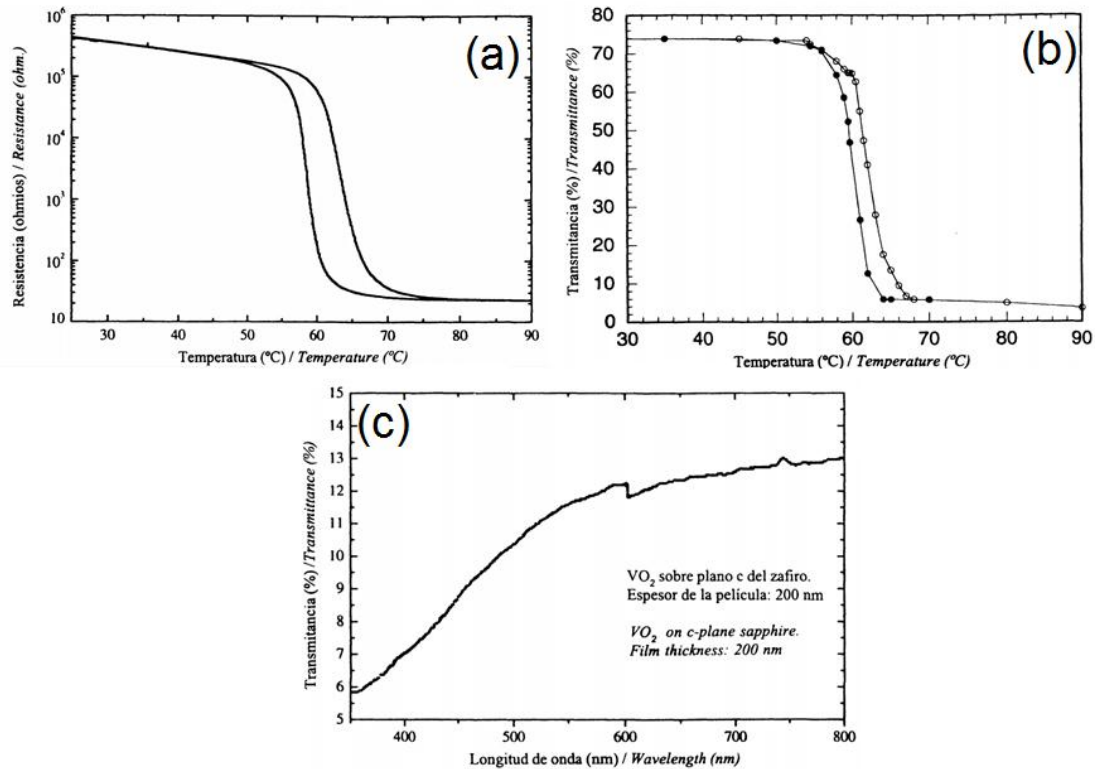


Figura 0-5: (a) Resistencia Vs Temperatura en películas delgadas de VO₂. (b) Transmittancia en el infrarrojo Vs Temperatura en películas delgadas de VO₂. (c) Transmittancia Vs Longitud de onda en películas delgadas de VO₂ (WU, NASHIYAMA, & NARAMOTO, 1998).

1.4 Introducción a epitaxia

El termino epitaxia proviene (Griego epi= sobre y taxis= de forma ordenada) describe un crecimiento ordenado sobre un substrato cristalino. Las películas epitaxiales pueden ser crecidas por medio de precursores gaseosos o líquidos. Debido a cómo actúa el tamaño de grano cristalino, la película depositada adquiere la estructura reticular y la orientación idéntica a la del substrato. Esto

difiere con los métodos de deposición de película delgada, los cuales depositan películas poli cristalinas o amorfas incluso en sustratos cristalinos. Si una película es depositada sobre un sustrato de la misma composición el proceso se conoce como homoepitaxial; de otra manera es llamado heteroepitaxial. La homoepitaxial es usada para crecimiento de una película cristalina sobre un sustrato grande y también para la fabricación de capas con diferentes niveles de dopaje.

Heteroepitaxial es una especie de epitaxia realizada con materiales que tienen cada uno diferente forma. En heteroepitaxial una película cristalina crece sobre un sustrato cristalino o película de otro material. Esta tecnología es muy importante en ciencia de materiales y el campo de semiconductores en película delgada porque a menudo es aplicado para el crecimiento de películas cristalinas de materiales de los cuales se pueden obtener cristales simples y para la fabricación de integrados de capas cristalinas de diferentes materiales. La figura 1-6 muestra los sistemas heteroepitaxiales en película-sustrato con diferentes simetrías cristalográficas.

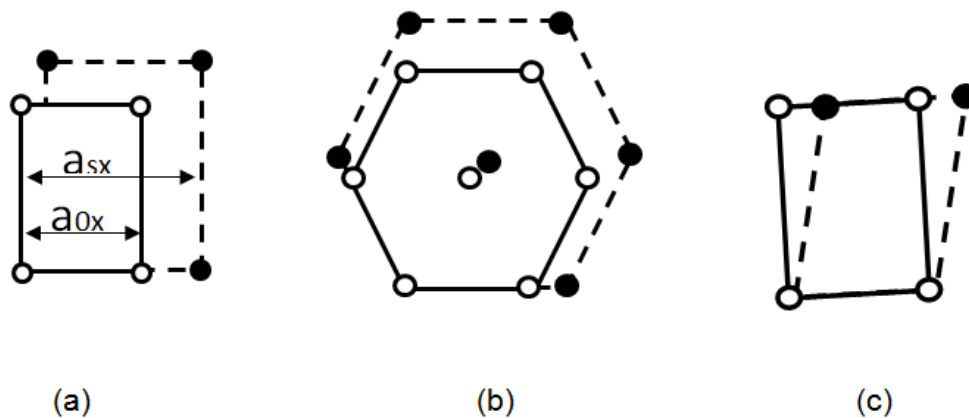


Figura 0-6: Ejemplos de arreglos atómicos interfaciales en sistemas epitaxiales de película - sustrato de diferente simetría cristalográfica. Los puntos negros representan átomos de sustrato mientras que los círculos vacíos representan átomos del crecimiento. (Herman, Richter, & Sitter, 2004)

1.4.1 Mecanismos clásicos de epitaxia

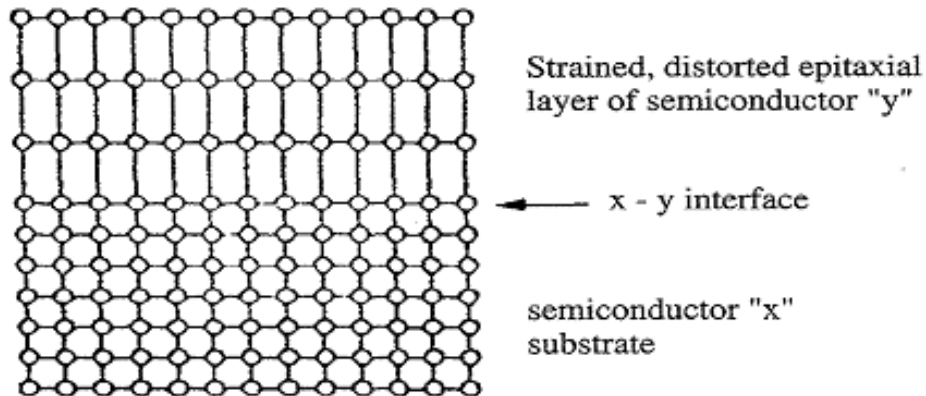
La epitaxia ocurre solo cuando la red de planos de la película y del sustrato tiene redes idénticas o forma casi idéntica y de separaciones muy similares. Datos experimentales indican que la epitaxia ocurre si el desajuste reticular, definido como constante de red en el sustrato y en la película respectivamente no es mayor a 15%. (Herman, Richter, & Sitter, 2004)

Durante la epitaxia, para unas pocas capas de película depositada, el periodo de la red de la película cambia para asegurar que coincida completamente con el de la interfaz (pseudomorfismo). Para películas más gruesas el periodo de la red física se mantiene epitaxial (conmensurado) y la diferencia entre los periodos son compensados por la aparición de dislocaciones de desajuste. Ya sea que esto pase dependiendo de la topografía y la simetría de los sustratos y de los parámetros de deposición.

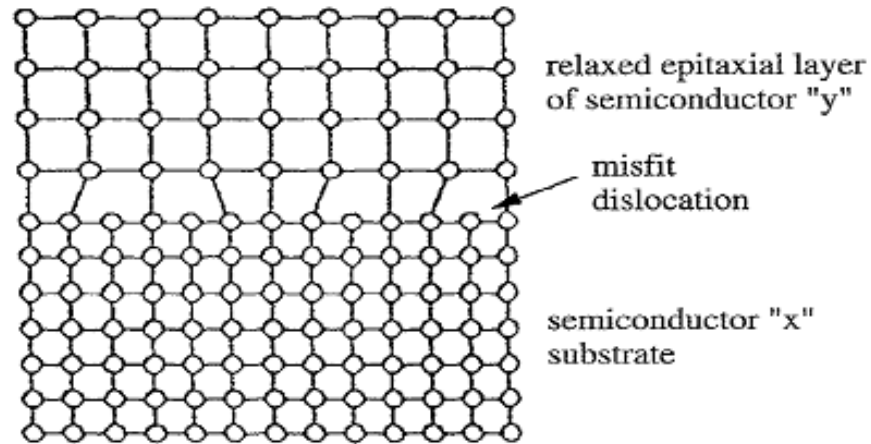
El proceso de crecimiento de películas delgadas es esencialmente el mismo que el de cristales en masa, excepto por la influencia del sustrato en las etapas iniciales. Esta influencia está dada por el desajuste y el estrés térmico, de los defectos que aparecen en la interfaz cristal-película y de las interacciones químicas entre la película y el sustrato incluyendo la segregación de los elementos del sustrato hacia la superficie de la película, se muestra en la figura 1-7 para una representación esquemática de crecimiento heteroepitaxial tensa y relajada en un sustrato elegido. Cinco modos posibles de crecimiento de los cristales se distinguen comúnmente en epitaxia. Son:

- Modo Volmer-Weber (VW-mode).
- Modo Frank-van der Merwe (FM-mode).
- Modo Stranski-Krastanov (SK-mode).
- Modo de crecimiento en columnas (CG-mode).

- Modo de flujo de paso (SF-mode).



(a)



(b)

(c)

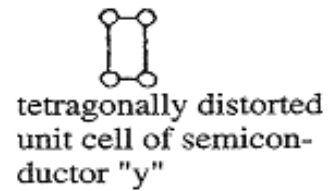
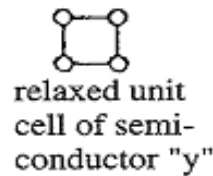
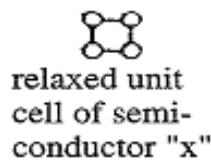


Figura 0-7: Ilustración esquemática de capas tensas y relajadas epitaxiales de una red con estructura coincidente, al igual que celdas unitarias tensas y relajadas. **(Herman, Richter, & Sitter, 2004)**

1.5 Mecanismo de transición de fase

Por la configuración del catión V^{4+} solo permite que sea compartido un electrón por las bandas $3d_{II}$ y $3d_{\pi}$ Figura 1-8. Debido a que tienen diferente ancho y anisotropía, se espera que estas bandas respondan de manera diferente cada una a las interacciones electrón-electrón o a la distancia de la red. Dentro del

modelo fenomenológico de Goodenough, la distorsión de la red (inclinación) en la fase M₁ del VO₂ eleva la banda antienlazante 3d_π por encima del nivel de Fermi y deja medio llena la banda 3d_{||}. El punto de controversia en lo que respecta al mecanismo de transición del VO₂ se origina a partir del mecanismo de Peierls, que implica una división de la banda 3d_{||} de los enlaces V-V y la duplicación de la celda unitaria o del mecanismo Mott-Hubbard que implica una apertura de la brecha debido a la ubicación del portador.

El mecanismo Peierls se refiere a una inestabilidad en la superficie normal de Fermi en un metal unidireccional, por lo cual se abre una brecha de energía en la superficie de Fermi debido a la deformación periódica de la red que cambia la periodicidad de la estructura cristalina. La apertura de una banda prohibida en el nivel de Fermi disminuye los niveles de energía por debajo de la brecha y de este modo permite una cierta estabilización de los estados electrónicos ocupados. Resulta que en un sistema unidireccional, una perturbación Peierls de los niveles electrónicos siempre prevalece sobre la oposición de las fuerzas elásticas de corto alcance y destruye el estado metálico fundamental.

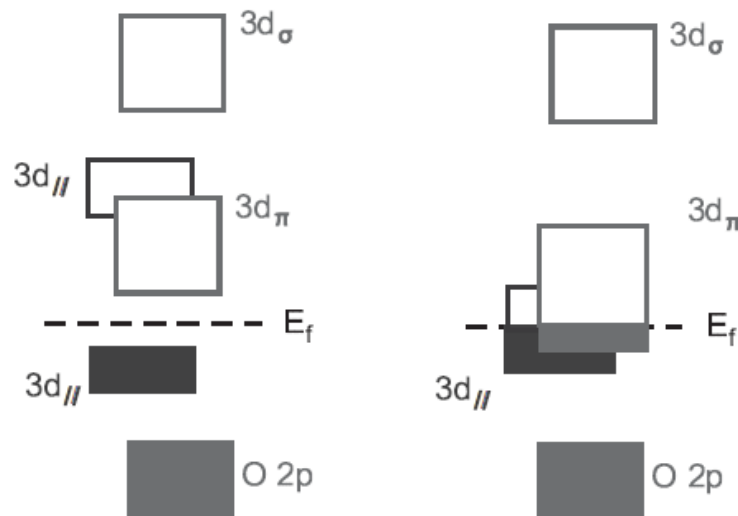


Figura 0-8: Niveles energéticos del VO₂.

Para el VO_2 la mitad de una banda está llena en una dimensión, considerando la formación de dímeros metal-metal, la multiplicación de la celda unitaria monoclinica y el carácter cuasi-unidireccional de la banda $3d_{||}$ parece lógico atribuir la transición de fase del VO_2 a la inestabilidad de la superficie de Fermi tipo Peierls.

Mott señaló desde el principio que si las interacciones de Coulomb entre los electrones son suficientemente fuerte en comparación con la energía de la banda de las cuasi-partículas, entonces, los electrones en un sólido tendrían que localizarse en los átomos, con un electrón por átomo. Este cambio cualitativo en la naturaleza de un solo estado electrónico de propagarse libremente similar a un átomo constituye una transición metal-aislante conocida como la transición de Mott.

En un aislante Mott, con una vacancia, es decir sin electrones que ocupen un hueco, actuara como una vacancia móvil y es por esto que ocurre el transporte de carga vía saltos de electrones a través de dichos estados vacantes. De acuerdo al modelo que desarrolla Hubbard, la transición metal-aislante ocurre cuando la fuerte interacción entre los electrones caracterizado por la magnitud U como la repulsión interatómica de Coulomb, se incrementa y llega a ser comparable con la energía de la banda por partícula. En el punto crítico la banda original de los estados de una partícula se divide en dos mitades y el sistema se convierte en un aislante como se observa en la figura 1-9.

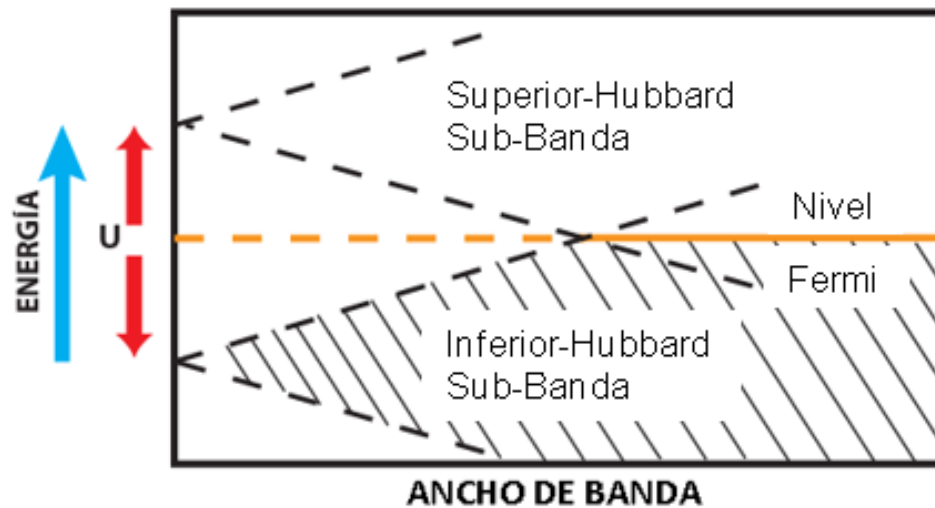


Figura 0-9: Estructura de bandas en el modelo Mott-Hubbard.

Paquett y Leroux concluyeron que “cualquier teoría que intente explicar las características de la transición, es decir simetría de ruptura, ensanchamiento de la brecha, propiedades magnéticas y para dar un análisis termodinámico cuantitativo se debe incorporar los mecanismos de Peierls y Mott-Hubbard” como base. (Cox, 2009)

1.6 Termodinámica e histéresis

La transformación de fase el VO₂ puede estar clasificada termodinámicamente de acuerdo con la relación que existe entre las cantidades termodinámicas discontinuas y de la energía libre. Por tanto, el VO₂ presenta una transición de primer orden dado que el volumen V y la entropía S cambian de estar discontinuas al equilibrio en la temperatura de transición T_c , con esas dos cantidades se puede definir la energía libre de Gibbs con las primeras derivadas.

$$G \equiv H - TS \equiv U + PV - TS$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

Donde H es la entalpía, U la energía interna, P la presión y los subíndices indican cuales cantidades se mantienen constantes. La figura 1-10 muestra un sistema de dos fases experimentando una transición de primer orden en función de la temperatura con un cambio discontinuo en la entropía ΔS , y de ahí un calor latente de transformación $\Delta H = T_C \Delta S$. Por debajo de T_C fase II es estable porque $G_{II} < G_I$ mientras en la fase I se vuelve inestable por $T > T_C$. Teniendo en cuenta que para cada fase se tiene que:

$$G_1 = U + PV_1 - T_1 S_1$$

$$G_2 = U + PV_2 - T_2 S_2$$

Luego,

$$\Delta S = |S_2 - S_1|$$

$$\Delta H = T_C \Delta S$$

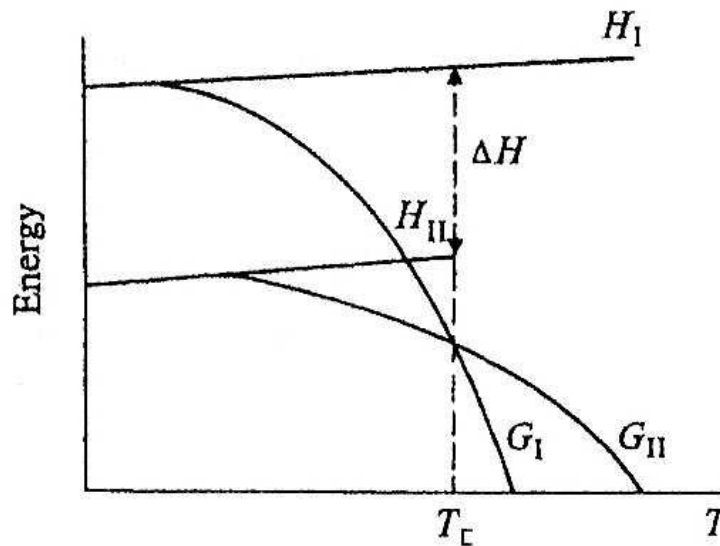


Figura 0-10: Bosquejo de la entalpía.

Experimentalmente, la histéresis térmica se manifiesta con una diferencia de las temperaturas de transición para el calentamiento (T_{c1}) y el enfriamiento (T_{c2}) a través de T_C .

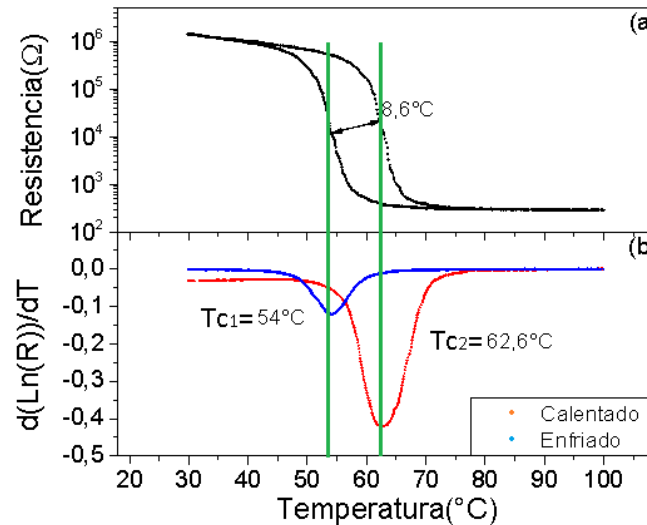


Figura 0-11: (a) Ciclo de histéresis en la respuesta eléctrica de películas delgadas VO₂. (b) temperatura crítica para el proceso de calentamiento y enfriamiento.

Indicando que la transformación no ocurre en el punto donde la energía libre de las dos fases es exactamente igual. La respuesta del sistema y la conducción externa son dependientes de la historia de la transformación previa y la disipación de energía. (Rao & Rao, 1992).

Una pendiente más aguda y más estrecha indica mejores características de la transición semiconductor metal y por lo tanto una mejor calidad en los cristales de la película delgada. La relación entre la histéresis y la resistencia está dada por la conductividad térmica debido a que las vibraciones de la red son las responsables del transporte del calor a través del cristal. En cristales metálicos se tiene una contribución importante de los electrones libres que es el mecanismo principal para la conducción térmica y eléctrica. (Youn, y otros, 2004)

1.7 Técnica de deposición de películas

Los óxidos de vanadio pueden existir en varias fases debido a su carácter polivalente, lo cual hace difícil controlar con precisión el estado de oxidación y las propiedades de las películas de estos materiales crecidas por distintas técnicas. Es necesario encontrar en cada caso parámetros de control durante la deposición que permitan obtener la composición deseada. La deposición de películas delgadas de VO_2 se realizó en este trabajo mediante el método de “sputtering” con una fuente de alimentación DC.

1.7.1 Deposición por sputtering

La pulverización catódica (sputtering) es una de las técnicas de condensación física en vacío con mayor éxito, ya que permite la deposición en forma de lámina delgada de todo tipo de materiales, ya sean elementos simples o compuestos, conductores o aislantes, sobre todo sustrato que pueda permanecer en condiciones de vacío.

Esta técnica consiste en el bombardeo, mediante iones creados en un plasma, del blanco que se quiere pulverizar. Los iones del plasma, que se genera al aplicar un campo eléctrico entre dos electrodos en el seno de un gas inerte a baja presión, son acelerados hacia el cátodo (en donde se encuentra el blanco), colisionando con él y logrando arrancar átomos de su superficie; dicho material extraído como consecuencia de la pulverización del blanco se recoge sobre un sustrato cercano con objeto de formar la película delgada. El rendimiento de la pulverización catódica se define como el número de átomos arrancados por ion incidente, valor que depende de la masa de los iones, de su energía y del material bombardeado.

Existen diversos tipos de sistemas de pulverización catódica; entre ellos, el sistema de pulverización tipo diodo; el cual presenta la geometría más sencilla, ya que consiste en dos electrodos entre los que se produce la descarga, caracterizándose por una eficiencia media baja.

La técnica de pulverización tipo magnetrón supone una gran mejora respecto a la anterior, pues con ella se pueden alcanzar ritmos de deposición más elevados. Este incremento es consecuencia de la presencia de un campo magnético (50-100 Oe) que es perpendicular al campo eléctrico en el cátodo, con lo que el movimiento de los electrones y el plasma se confinan en sus cercanías, incrementándose la eficiencia de la ionización. De esta manera, se puede mantener el plasma a más bajas presiones y menores diferencias de potencial. Por otra parte, en la pulverización con radiofrecuencia, la ionización del gas se consigue con radiación electromagnética con una frecuencia del orden de MHz; este método se emplea para la pulverización de materiales aislantes ya que con él se consigue evitar la acumulación de carga positiva en la superficie del blanco. (Carbajo, 1995)

Para realizar el proceso de “sputtering” es necesario formar un plasma que tenga las características apropiadas y que los iones positivos del plasma sean acelerados a velocidades altas hacia un blanco. Este método puede describirse en cuatro etapas.

- Se generan iones que se aceleran hacia un blanco.
- Estos iones extraen átomos del blanco.
- Los átomos extraídos se dirigen hacia el sustrato.
- Cuando los átomos se depositan en el sustrato forman la película delgada.

En el siguiente esquema se puede observar un sistema de “sputtering” así como los elementos utilizados para llevar a cabo la deposición.

Donde H es la entalpía, U la energía interna, P la presión y los subíndices indican cuales cantidades se mantienen constantes. La figura 1-10 muestra un sistema de dos fases experimentando una transición de primer orden en función de la temperatura con un cambio discontinuo en la entropía ΔS , y de ahí un calor latente de transformación $\Delta H = T_C \Delta S$. Por debajo de T_C fase II es estable porque $G_{II} < G_I$ mientras en la fase I se vuelve inestable por $T > T_C$. Teniendo en cuenta que para cada fase se tiene que:

$$G_I = U + PV_I - T_1 S_1$$

$$G_{II} = U + PV_{II} - T_2 S_2$$

Luego,

$$\Delta S = |S_2 - S_1|$$

$$\Delta H = T_C \Delta S$$

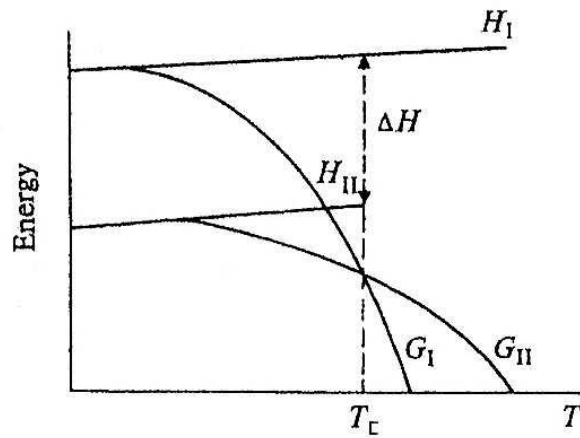


Figura 0-11: Bosquejo de la entalpía.

Experimentalmente, la histéresis térmica se manifiesta con una diferencia de las temperaturas de transición para el calentamiento (T_{c1}) y el enfriamiento (T_{c2}) a través de T_C .

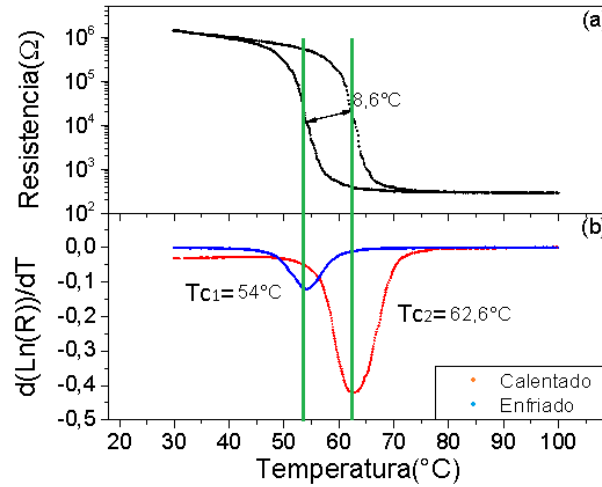


Figura 0-11: (a) Ciclo de histéresis en la respuesta eléctrica de películas delgadas VO_2 . (b) temperatura crítica para el proceso de calentamiento y enfriamiento.

Indicando que la transformación no ocurre en el punto donde la energía libre de las dos fases es exactamente igual. La respuesta del sistema y la conducción externa son dependientes de la historia de la transformación previa y la disipación de energía. (Rao & Rao, 1992).

Una pendiente más aguda y más estrecha indica mejores características de la transición semiconductor metal y por lo tanto una mejor calidad en los cristales de la película delgada. La relación entre la histéresis y la resistencia está dada por la conductividad térmica debido a que las vibraciones de la red son las responsables del transporte del calor a través del cristal. En cristales metálicos se tiene una contribución importante de los electrones libres que es el mecanismo principal para la conducción térmica y eléctrica.

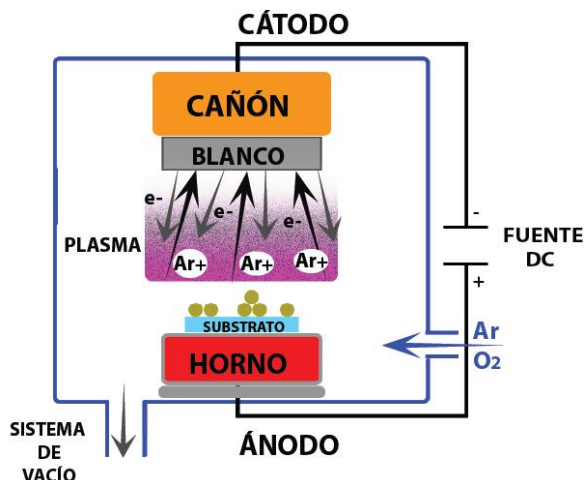


Figura 0-12: Representación esquemática del proceso de pulverización catódica.

1.8 Técnicas de caracterización estructural de películas delgadas.

1.8.1 Difracción de rayos-X.

Cuando un haz de rayos X monocromáticos atraviesa un cristal, tiene lugar cierta dispersión del haz como resultado de su interacción con los electrones de los átomos o iones del cristal. Esta dispersión se puede analizar para reconocer los diferentes planos de átomos o iones que se forman como resultado del carácter repetitivo de la estructura del cristal. Cada plano de átomos puede dispersar solamente una pequeña parte del haz de rayos X. Si las capas de átomos en el cristal no tuviesen un espaciado del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X, podrían producirse nada más que simples reflexiones y dispersión de los rayos X, pero el hecho es que la reflexión no es tan sencilla y aparece considerablemente perturbada por superponerse la interferencia de los rayos X difractados en las diferentes capas.

Los rayos dispersados en las sucesivas capas de partículas del cristal pueden presentar ondas que estén más o menos fuera de fase con las ondas dispersadas en las otras capas, para determinadas direcciones. Cuando esto ocurre y la combinación de las ondas tiende a anularlas unas con otras, se dice que se produce interferencia destructiva. Tan sólo si todas estas ondas dispersadas

están en concordancia de fase, podrá ocurrir su combinación aditiva que dará lugar a que aparezca un haz difractado efectivo. Esta interferencia constructiva se presentará siempre que las distintas ondas dispersadas por las sucesivas capas están desplazadas un múltiplo entero de longitudes de onda. (Barrow, 1976)

Los rayos-X son una sonda ideal para estudiar las estructuras de los materiales, ya que su longitud de onda es comparable a las distancias entre átomos en la red cristalina, consecuentemente, da lugar a fenómenos de difracción; además tienen un carácter no destructivo. La interferencia constructiva de la radiación difractada sucede de acuerdo con las condiciones predichas por la ley de Bragg.

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Donde d es el espaciado entre los planos de difracción, θ es el ángulo de incidencia, λ es la longitud de onda de los rayos-X y n es un entero que representa el orden de difracción.

El difractograma de una muestra polifásica es la superposición de los difractogramas de las fases cristalinas presentes. Contrastando las posiciones e intensidades de los máximos de difracción con los patrones estándar de la base de datos del International Centre for Diffraction Data se pueden identificar las fases cristalinas presentes y a partir del área bajo los picos se estima la proporción entre ellas.

Capítulo II. Procedimiento Experimental

El vanadio presenta múltiples estados de valencia, de ahí la importancia del procedimiento experimental para la obtención de VO_2 ; ya que la estequiometría influye en las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y electrónicas de la película delgada. Cada una de estas propiedades es influenciada por la concentración de oxígeno, la temperatura del sustrato durante la deposición, la presión en la cámara, el tiempo de crecimiento y el tipo de sustrato, tiempo de recocido, así como la técnica usada para el crecimiento de las películas. Este capítulo se describe el proceso de fabricación de películas delgadas de VO_2 , limpieza de los sustratos, el sistema utilizado para el crecimiento de las películas delgadas y las técnicas para caracterización estructural y eléctrica.

2. 1 Método de deposición por pulverización catódica

El método utilizado para el crecimiento de las películas delgadas en nuestro trabajo fue el método de pulverización catódica (sputtering) que debe seguir un proceso rítoro descrito en la figura 2-1. Este método consiste en tener un electrodo superior conectado a una terminal negativa de la fuente de alimentación, el cual actúa como cátodo de la descarga eléctrica y está formado por el material. Este cátodo, también denominado blanco de sputtering, está sometido al bombardeo intenso de iones positivos de la descarga una vez que son acelerados desde el plasma como consecuencia de la caída de potencial asociada a la funda del plasma. El esquema de la descarga eléctrica en un sistema de sputtering se muestra en la figura 2-2.

El bombardeo de los iones produce, no solo el efecto de sputtering o pulverización del blanco, sino además la emisión de electrones secundarios que son acelerados hacia el plasma. Una vez en el plasma estos electrones tienen energía suficiente para producir nuevos iones mediante procesos de ionización en cascada por impacto con los átomos del gas, compensando así la pérdida de carga producida por colisiones de las especies cargadas en las paredes de la

cámara de vacío y en los electrodos. Se dice entonces que la descarga es “auto mantenida”.

El gas de descarga suele ser un gas inerte de masa elevada con objeto de aumentar la transferencia de momento cinético a los átomos del blanco. (Abella Martín, 2003)

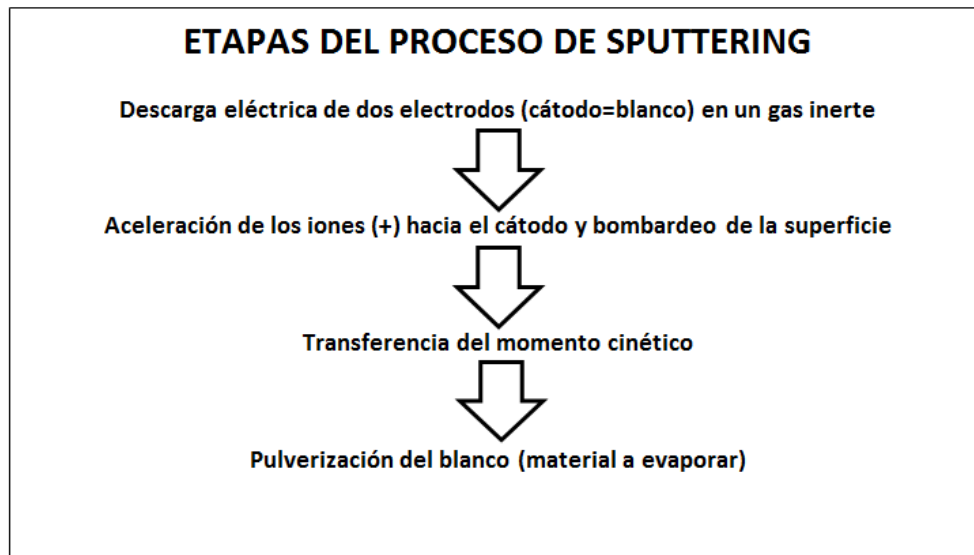


Figura 0-1: Etapas del proceso de sputtering

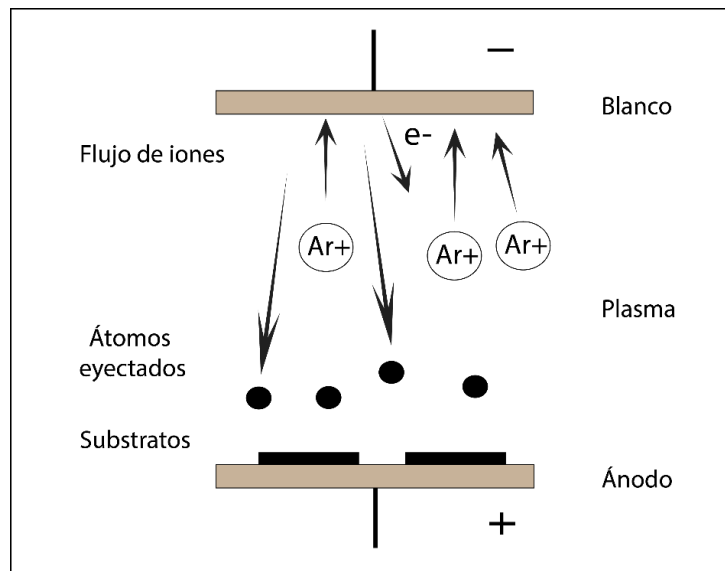


Figura 0-2: Esquema del proceso de bombardeo en un equipo de deposición mediante pulverización catódica (Sputtering).

2.1.1 Ventajas de la técnica de sputtering

- Deposición a temperaturas bajas. Es necesario refrigerar el cátodo para dispersar la energía producida por el bombardeo iónico.
- Versatilidad para evaporar materiales de diversa naturaleza incluso los materiales de alto punto de fusión.
- Deposición de mezclas y aleaciones manteniendo la composición del blanco.
- Buena adherencia de la película deposita ya que la energía de llegada de los átomos pulverizados a la superficie del substrato puede alcanzar varias unidades de eV.
- Fácil control de la velocidad de erosión del blanco, y por tanto la velocidad de deposición, fundamentalmente a través de la potencia aplicada en la descarga.

2.2 Sistema Sputtering DC

El laboratorio de bajas temperaturas de la universidad del Cauca cuenta con un sistema de pulverización de 3 blancos, de los cuales dos de ellos permiten trabajar con el método de pulverización catódica (DC) y por el método de radio frecuencia (RF) el sistema se describe en la figura 2-4. Para pulverización catódica se cuenta con una fuente Heinzinger PNC 600-300 Neg (figura 2-3). Las especificaciones técnicas se muestran en la tabla 2-1. Se genera de esta forma una descarga eléctrica que ioniza el gas inerte presente en la cámara de vacío.



Figura 0-3: Fuente de voltaje Heinzinger PNC.

Tabla 2-1: Especificaciones técnicas Fuente Heinzinger PNC.

Technical description	
General	
Function	switch mode power supply
Input voltage	230V ±10% other on request
Input frequency	47 ... 63Hz
Input current	type-dependent (max. 10A)
Ambient temperature	0°C ... 40°C
Displays	
Output voltage	3,5-digit digital display
Output current	3,5-digit digital display
Voltage control (CV-mode)	LED
Current control (CC-mode)	LED
HV-ON	signal lamp
Output	
Discharge time (with unloaded output)	<60s (type-dependent)
Output voltage	positive or negative (reversal polarity as option) electronic common connected to earth
Output socket	Heinzinger HV-socket, passed through to the output voltage
Analog interface for remote control	
Voltage adjustment	0...10V
Current adjustment	0...10V
Voltage monitor	0...10V
Current monitor	0...10V
Output on/off	contact NO = on
Connector	15-pin Sub-D-socket
Enclosure	
Universal enclosure for use as 19"-chassis or as bench case version (12U units as 19"-rack) Width 19"(443mm), height & depth type dependent Customized versions (e.g. 2U) on request	
Voltage stabilization	
Setting range	approx. 0,5% to 100% U _{nom}
Setting accuracy (manual operation)	≤0,02% U _{nom}
Reproducibility	≤0,1% U _{nom}
Line regulation (at ±10% mains voltage change)	<±0,01% U _{nom}
Load regulation (on load step from 0 to 100%)	≤0,05% U _{nom}
Response time (on load current change from 0 to 100%)	<5ms to 0,1% U _{nom} deviation
Stability (under constant conditions)	≤0,01% U _{nom} over 8h
Temperature coefficient	≤0,01% U _{nom} /K
Ripple	≤0,01% pp U _{nom} ±50mV
Current stabilization	
Setting range	approx. 0,5% to 100% I _{nom}
Setting accuracy (manual operation)	≤0,02% I _{nom}
Reproducibility	≤0,1% I _{nom}
Line regulation (at ±10% mains voltage change)	<±0,01% I _{nom}
Load regulation (on output voltage change of around ±10% due to load change)	<0,1% I _{nom}
Response time (on output voltage change of around ±10% due to load change)	<5ms
Stability (under constant conditions)	≤0,05% I _{nom} over 8h
Temperature coefficient	≤0,01% I _{nom} /K
Ripple	≤0,02% pp I _{nom} ±500µA
Scope of supply	
<ul style="list-style-type: none"> • Heinzinger PNC unit according to type description • Heinzinger HV-cable with HV-connector, length 3m • 19" rack adapter set (units up to 9U) • Power cable 1,5m, with connector (CEE7, Schuko) • Plug for analog interface • User manual (German/English) 	



Figura 0-4: Componentes del sistema sputtering DC.

Para lograr un vacío adecuado, se han dispuesto dos bombas conectadas en serie ver figura 2-5(a); una bomba mecánica ALCATEL V2008 y la bomba turbo molecular con fuente TURBO-V 81-M que permiten alcanzar hasta 1×10^{-4} mbar. Se cuenta dos medidores de presión, el primero por medio del sensor de presión PIRANI que cuenta con un indicador PIRANI – COLD CATHODE ver 2-5(b) y el segundo utiliza un sensor OERLIKON PENNING VAC tipo PTR 90 con un rango de operación de 1000 mbar hasta 1×10^{-9} mbar con indicador OERLIKON LEYBOLD VACUUM ver 2-5(c). La presión de gas en la cámara es uno de los parámetros más relevantes para el crecimiento de películas delgadas, es por ello

que se ha dispuesto de un sistema de bypass que facilita suministrar argón (Ar) de manera controlada para la generación de plasma ver 2-5(d).



Figura 0-5: Sistema de vacío(a) sistema de bombas. (b) sensor PIRANI-COLD CATHODE. (c) sensor OERLIKON PENNING VAC- PRT90 LEYBOLD VACUUM. (d) Sistema Bypass.

El sistema de refrigeración se realiza con flujo constante de agua que es controlada mediante la manipulación de una válvula tipo bola a los cañones, tapa superior de la cámara de vacío y Horno. Se debe mantener el sistema refrigerado ya que durante el proceso de fabricación de películas delgadas se alcanzan altas temperaturas y se corren riesgos de daño del sistema.

Para controlar la temperatura del sustrato que se encuentra en contacto directo con el horno, se cuenta con un sistema de control que consta de un controlador EURO THERM (2404), el cual garantiza un valor estable o una rampa de calentamiento constante. El controlador energiza a un Tiristor (TE10A), que permite el flujo o no de corriente hacia el transformador reductor de voltaje que a su vez suministra la corriente necesaria al horno. Para la etapa de control, el horno dispone de una termocupla tipo K ver figura 2-6.



Figura 0-6: Control de temperatura.

El sustrato es calentado por el horno de tipo resistivo que se calienta cuando circula una corriente. El valor de la temperatura del horno se asume como el valor de la temperatura del sustrato.

2.3 Parámetros y fabricación de películas delgadas de VO₂

Para la fabricación de las películas delgadas de dióxido de vanadio se realiza una limpieza con el fin de descontaminar la cámara, para ello se desmontan las tapas, se bajan los cañones; se lijan las partes y finalmente se limpian con acetona incluso hasta las paredes de la cámara.

Una vez se tiene el equipo en condiciones apropiadas para trabajar, se procede a encontrar las condiciones adecuadas de crecimiento para obtener películas delgadas de dióxido de vanadio sobre sustratos de vidrio. Para la deposición del VO₂ se utiliza la técnica de pulverización catódica, es decir la evaporación del blanco metálico en una atmósfera de argón. Además la deposición se realiza con una adecuada temperatura en el sustrato, con presión constante en la cámara, una distancia blanco sustrato y una potencia de deposición que garanticen el crecimiento del material. Los parámetros de crecimiento se describen a continuación.

2.3.1 Blanco

Para el crecimiento de las películas de dióxido de vanadio se trabaja con un blanco de vanadio (V) metálico de alta pureza (99.5%), el cual cuenta con un diámetro de 34mm y un espesor de 3.2mm.

Para el proceso de crecimiento de películas delgadas es necesario adecuar el blanco al porta blanco de cobre cuyo diámetro es de 33mm y tiene un espesor de

5mm. El proceso de pegado se realiza con un pegante epóxico conductivo siguiendo las siguientes instrucciones:

- Limpiar las superficies que se desean pegar.
- Mezclar cantidades iguales de los componentes del pegante durante dos minutos, a los cinco minutos se aplica a la superficie del blanco y del porta target.
- Se somete a un proceso térmico durante diez minutos a una temperatura de entre 66°C y 90°C.
- Se deja a temperatura ambiente por un tiempo de treinta minutos.
- Se eliminan los residuos e impurezas.

En la figura 3-7 se ilustra el proceso de adecuación del blanco de vanadio metálico que se utiliza para la fabricación de películas delgadas de VO₂.

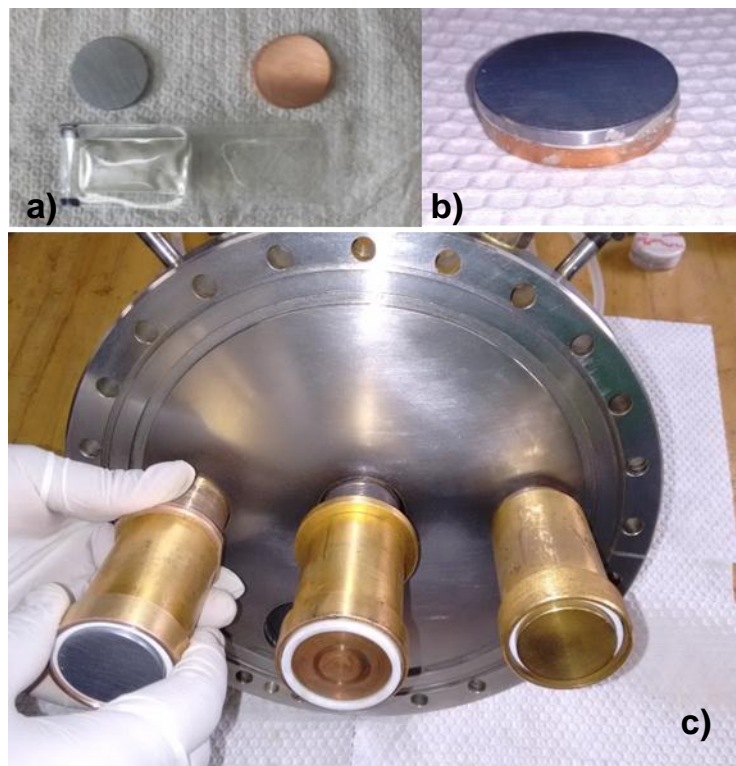


Figura 0-7: a) Target, porta target y pegante. b) Target pegado al porta target. c) Disposición final del target.

2.3.2 Pre Sputtering

Se dispone el blanco de vanadio metálico en uno de los cañones del sistema y se enciende el plasma en una atmosfera de argón a una presión de 1 mbar, se

suministra un voltaje en un rango 300 V y 560 V; con valores de corriente desde 10 mA hasta 60 mA con incrementos progresivos de 5 mA cada treinta minutos; para un tiempo total de pre-sputtering de cinco horas. Este proceso se realiza para eliminar los residuos e impurezas adquiridas durante el proceso de pegado del target.

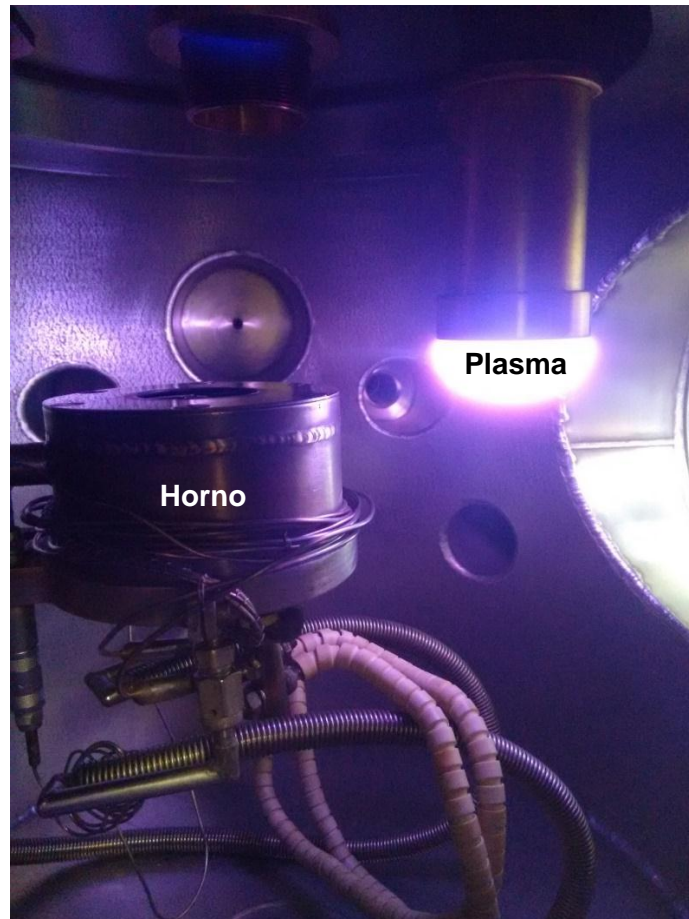


Figura 0-8: Pre-sputtering.

2.3.3 Substrato

Para el crecimiento y análisis de las muestras se utilizan cuatro tipos de sustratos: vidrio con estructura amorfa, silicio (Si) con orientación (100), zafiro (Al_2O_3) con orientación (0001) y Titanato de estroncio (SrTiO_2) cuya orientación es (100). Los sustratos pasan por un proceso de limpieza para eliminar residuos, para ello se sumergen en una solución de ácido clorhídrico (HCL) con una concentración del 20% durante cinco minutos. Finalmente se sumergen en acetona y se someten a una limpieza por ultrasonido.

2.3.4 Presión en la cámara de vacío

Puesto que el vanadio es un material muy sensible a la oxidación, es necesario tener un control preciso de los gases al interior de la cámara en el proceso de crecimiento de las películas delgadas de VO₂, esto se logra por el uso de válvulas milimétricas para mantener una presión constante de la cantidad de gas presente en la cámara. Mediante el uso del sensor OERLIKON PENNING VAC tipo PTR 90 y su correspondiente indicador se obtiene una medida de presión de gran sensibilidad.

El laboratorio de bajas temperaturas cuenta con una fuente de voltaje Heinzinger PNC que permite voltajes de 0V - 600V. Con esta fuente no es posible realizar crecimiento de películas delgadas con un blanco de vanadio metálico a presiones menores de 5×10^{-1} mbar.

Al no existir reportes en la literatura de crecimiento de películas delgadas de VO₂ a altas presiones se decide inicialmente crecer sobre sustratos de vidrio usando una atmosfera de argón – oxígeno, el argón usado tiene una pureza del 99.99% y el oxígeno una pureza del 99.69%, a una presión de 9×10^{-1} mbar y con una relación 80%-20% respectivamente. No se obtienen los resultados esperados.

Se realizan pruebas a diferentes valores de presión con la misma concentración de argón – oxígeno, los valores de presión se varían en un rango que va desde 1 mbar hasta 2 mbar con incrementos de 0.05 mbar, sin obtener los resultados esperados.

Posteriormente se hace un estudio de las concentraciones de argón – oxígeno. Se varían las concentraciones desde 99% - 1%, realizando cambios de 5% hasta llegar a una concentración de gases de 70% – 30% respectivamente, manteniendo una presión en la cámara entre 1 mbar hasta 2 mbar con incrementos de 0.05 mbar.

Debido a los resultados obtenidos, se cambia el método experimental, se lleva a cabo el crecimiento en una atmosfera de argón a diferentes presiones con oscilaciones de 0.05 mbar desde 1 mbar hasta 2 mbar sin presencia de oxígeno. Para realizar la oxidación se hace un proceso de recocido de las películas suministrando oxígeno en la cámara de vacío, por medio de un fluxómetro; al mismo tiempo se reduce la cantidad de argón en la cámara y así se obtiene una relación de presiones parciales donde el 80% de la presión es de gas argón y un 20 % de la presión es oxígeno, estas presiones se mantienen por un periodo de tiempo que esta entre 10 minutos y 90 minutos.

2.3.5 Potencia

La potencia es uno de los parámetros más influyentes en el proceso de fabricación de películas delgadas, en la fase de experimentación se realiza el crecimiento de películas delgadas sobre sustratos de vidrio con diferentes valores de potencia.

De acuerdo a la presión y el tipo de gases presentes en la cámara de vacío se puede alcanzar ciertos valores de potencia, según el trabajo experimental, con la presencia de la mezcla argón-oxígeno se logró una potencia máxima de 35 vatios. Como se menciona anteriormente, el cambio experimental en el método de crecimiento, posibilita alcanzar una potencia máxima de 75 vatios.

2.3.6 Temperatura del sustrato

Es necesario realizar un calentamiento del sustrato, esto permite que las moléculas del sustrato vibren y se produzca un mejor acoplamiento con el material pulverizado.

Para encontrar el parámetro de la temperatura del sustrato se realiza un estudio de acuerdo con reportes encontrados en la literatura, en los cuales se observa que la temperatura de crecimiento y de recocido oscilan entre 350°C y 500°C para películas delgadas de VO₂ crecidas sobre sustratos de zafiro.

Se realiza un barrido de temperaturas con oscilaciones de 20°C, con las diferentes presiones y valores de potencia para encontrar la temperatura adecuada para el crecimiento.

En la etapa de oxidación es fundamental mantener la película a una temperatura igual o superior a la temperatura de crecimiento. Se realiza un estudio de la temperatura de recocido partiendo de la temperatura de deposición con incrementos de 10°C hasta alcanzar una temperatura de 500°C.

2.3.7 Tiempo de fabricación

El tiempo de crecimiento está directamente relacionado con el espesor de la película. Al no conocer la tasa de deposición del equipo que está relacionada con el tipo de material, se fabrican películas delgadas con tiempo de crecimiento de 30 minutos lo cual aumenta la cantidad de películas fabricadas. Posteriormente se fabrican películas delgadas con tiempos de crecimiento de 7 minutos, 15 minutos, 45 minutos, 60 minutos y 90 minutos para realizar el estudio específico de este trabajo.

2.3.8 Tiempo de recocido

Está directamente relacionado con la cantidad de óxido formado en la película. Este estudio se realiza sobre las películas fabricadas con un tiempo de crecimiento de 30 minutos, variando el tiempo de recocido, con tiempos de 15, 20, 30, 35, 45 y 60 minutos.

2.4 Procedimiento para crecimiento de películas delgadas de VO₂

Para el crecimiento de las películas delgadas de VO₂ sobre los substratos de Zafiro con orientación cristalográfica c (0001) se trabaja previamente sobre substratos de vidrio donde se determinan los parámetros de crecimiento. El proceso se describe a continuación:

1. Mediante el sistema de bombas de vacío conectadas en serie (mecánica y turbo molecular) se alcanza un vacío de 2×10^{-3} mbar en el interior de la cámara.
2. Por medio de una llave milimétrica de flujo de gas, se introduce argón a la cámara hasta lograr una presión de 1 mbar.
3. Se pone en funcionamiento el sistema de refrigeración por agua.
4. Se realiza el proceso de pre-sputtering, variando la potencia desde 10 vatios hasta alcanzar 40 vatios.
5. Se enciende el sistema controlador del horno para alcanzar una temperatura de 450 °C durante el crecimiento.
6. Se incrementa la presión de gas argón en la cámara hasta 1.7 mbar.
7. La potencia necesaria para el crecimiento de películas delgadas de VO₂ es de 70 vatios.
8. El espesor de crecimiento depende del tiempo de deposición.
9. Se apaga el plasma.
10. Para el proceso de oxidación se realiza un recocido a una temperatura más elevada, durante un tiempo de 20 minutos teniendo en cuenta que se introduce a la cámara 20 % de oxígeno.

11. Se apaga el horno y se deja enfriar.

12. Las películas fueron retiradas a una temperatura de sustrato de 30 °C.

2.5 Método para la caracterización eléctrica de películas delgadas de VO₂.

La caracterización eléctrica en un material consiste en la descripción del comportamiento de sus propiedades eléctricas en función de parámetros de control externos al sistema, tales como presión, temperatura, etc.

En este caso se estudia el comportamiento de la resistencia eléctrica de las películas delgadas de VO₂ en función de la temperatura. La adquisición de datos se realiza de forma automática controlada mediante un ordenador. Para realizar las mediciones se utiliza el sistema controlador de temperatura denominado HiTem 628 descrito en el anexo 1. Mediante el método de las cuatro puntas, que consiste en poner cuatro contactos metálicos sobre la película (en este caso se utilizaron contactos de plata (Ag)), la disposición de los contactos se observa en la figura 3-12. Para encontrar el comportamiento de la resistencia del material, se suministra una corriente constante y se censa los cambios en el voltaje, es necesario variar la temperatura de la muestra mientras se realiza la medida, el sistema entrega una gráfica de resistencia en función de la temperatura que permite visualizar cambios de fase cristalina, inducida térmicamente.

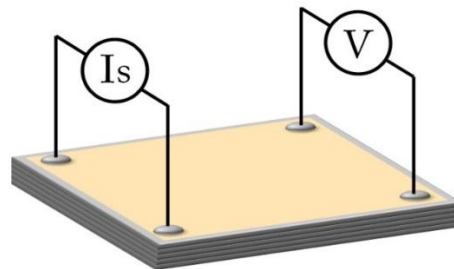


Figura 0-9: Método de cuatro puntas para medida de resistencia eléctrica.

Capítulo III. Resultados Experimentales.

En este capítulo se presentan los resultados de los diferentes procesos de fabricación realizados para la obtención de las películas delgadas de VO₂, así como también, la caracterización eléctrica, estructural y morfológica.

3.1 Caracterización eléctrica y estructural de películas delgadas de VO₂

Mediante el sistema HiTem628 (Anexo 1) se lleva a cabo la caracterización eléctrica de las películas delgadas de VO₂.

3.1.1 Películas delgadas crecidas en una atmósfera argón con recocido en una atmósfera argón - oxígeno.

Se fabricaron de manera reproducible películas delgadas de dióxido de vanadio sobre sustratos de vidrio, de manera experimental se logró identificar que el crecimiento se realiza sobre una atmósfera argón a una presión de 1.7 mbar, una potencia en la fuente de 72 Watts y una temperatura del sustrato de 450°C. Para la oxidación de las muestras se realiza un proceso de recocido a una temperatura de 470°C, el recocido se realiza en una atmósfera de argón-oxígeno con un porcentaje de 80-20% correspondientemente a una presión de 1.5mbar.

Las condiciones de crecimiento se muestran en la tabla 3-1.

Tabla 0-1 : Parámetros de crecimiento

Parámetro	Valor
Substrato	Vidrio
Distancia blanco-substrato	0.90cm
Presión Argón	1.70 mbar
Presión total	1.70 mbar
Temperatura del substrato	450°C
Potencia	72 watts
Tiempo de fabricación	30 Minutos
Presión argón en el recocido	1.20 mbar
Presión de oxígeno en el recocido	0.30 mbar
Presión total en el recocido	1.50 mbar
Temperatura del substrato en el recocido	470 °C
Tiempo de recocido	30 Minutos

Después de fabricar las muestras, se realiza una caracterización eléctrica para determinar el comportamiento de la resistencia en función de la temperatura de las películas delgadas de VO₂ crecidas sobre substratos de vidrio. En la figura 3-1 se observa una curva de resistencia en función de la temperatura lo que indica la presencia de la fase VO₂ en la muestra.

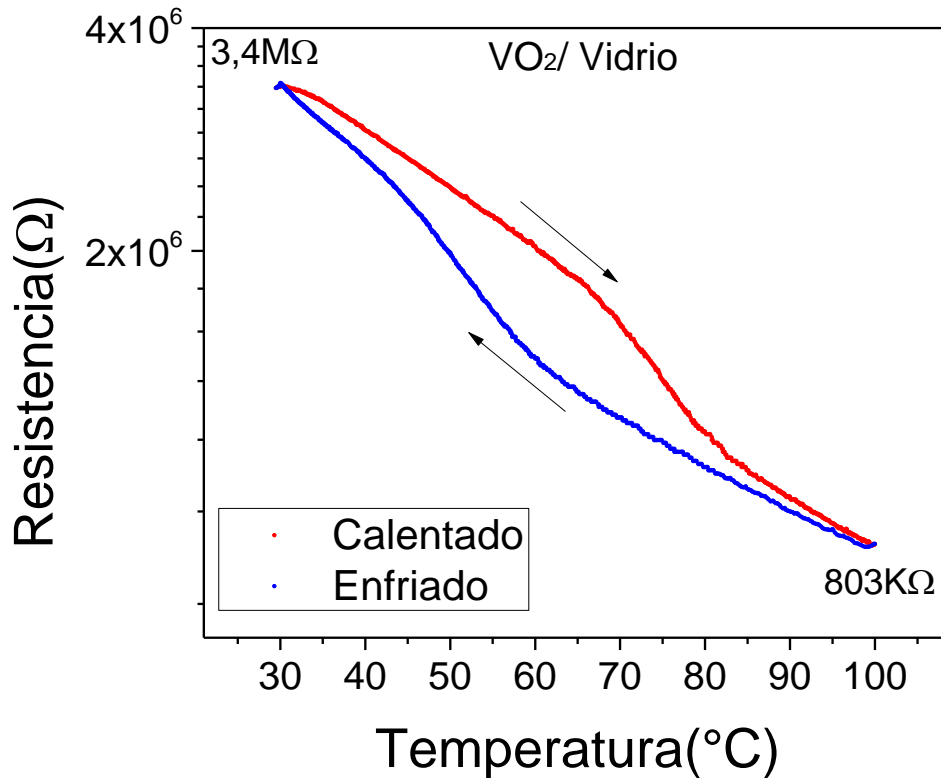


Figura 0-1: Resistencia en función de la temperatura de película delgada de VO₂ crecida sobre sustrato de vidrio.

Se observa una transición semiconductor-metal y un ciclo de histéresis. La caída en la resistencia es de un orden de magnitud lo cual se debe al tipo de sustrato usado.

3.1.2 Análisis del sustrato para el crecimiento de películas delgadas de VO₂

Después de un arduo trabajo para establecer las condiciones para la deposición de VO₂ sobre sustratos de vidrio, en las cuales se observa un comportamiento eléctrico similar al reportado en la literatura, se procede a emplear sustratos de Al₂O₃ con orientación (0001), Si (100) y SrTiO₃ (001). La figura 3-2 muestra el comportamiento de la resistencia en función de la temperatura (calentando y enfriando) para las películas delgadas crecidas sobre dichos sustratos.

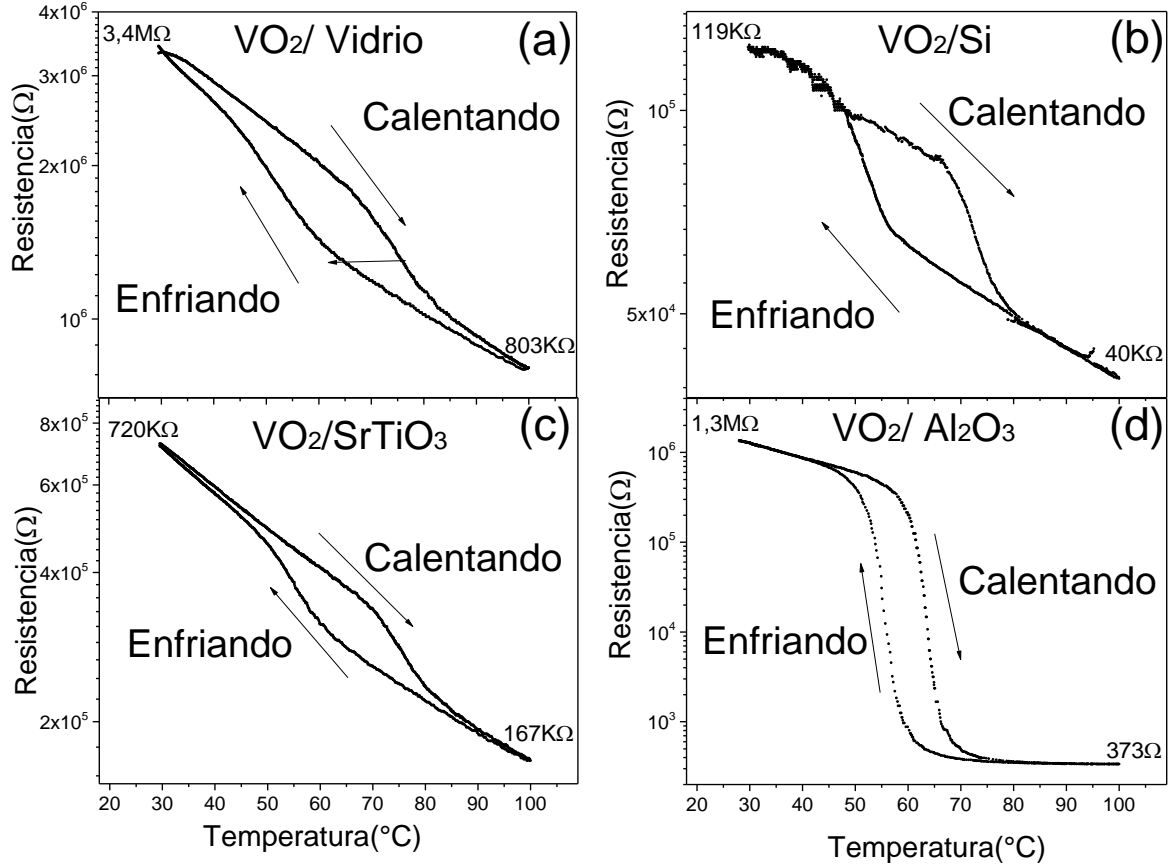


Figura 0-2: Resistencia en función de la temperatura de película delgada de VO₂ crecida sobre diferentes sustratos.

En la figura 3-2 (a) se observa una transición semiconductor metal a una temperatura alrededor de 74.4°C calentando y 56.1°C enfriando, el cambio neto en la resistencia eléctrica de 2.59MΩ y una variación relativa de un orden de magnitud, partiendo de 3.4MΩ en estado semiconductor hasta 803kΩ en estado metálico, obteniéndose así un valor para el ancho de histéresis de 18.7°C.

En la figura 3-2 (b) Se observa un transición semiconductor metal a una temperatura de 72.1°C en el calentamiento y una temperatura de 52.9°C en enfriamiento, el cambio neto en la resistencia eléctrica en esta muestra durante la transición es de 79kΩ, con una variación de un orden de magnitud, partiendo

119k Ω de en estado semiconductor hasta 40k Ω en estado metálico, valor para el ancho de histéresis de 19.2 °C.

En la figura 3-2 (c) Se observa una transición en el calentamiento a una temperatura 72.3°C, en el enfriamiento a una temperatura 55.5°C, presentando un ancho de histéresis de 16.8 °C, el cambio en la resistencia es de tan solo 553k Ω , el comportamiento indica que permanece en el mismo orden de magnitud.

En la figura 3-2 (d). Se observa un transición abrupta semiconductor metal a una temperatura alrededor de 63.4°C calentando y 55.4°C enfriando, con una ancho de histéresis de 8°C, el cambio neto en la resistencia eléctrica para esta muestra durante la transición es 1'359.627 Ω , con una variación de cuatro órdenes de magnitud, pasando de 1.3M Ω en estado semiconductor a 373 Ω en estado metálico.

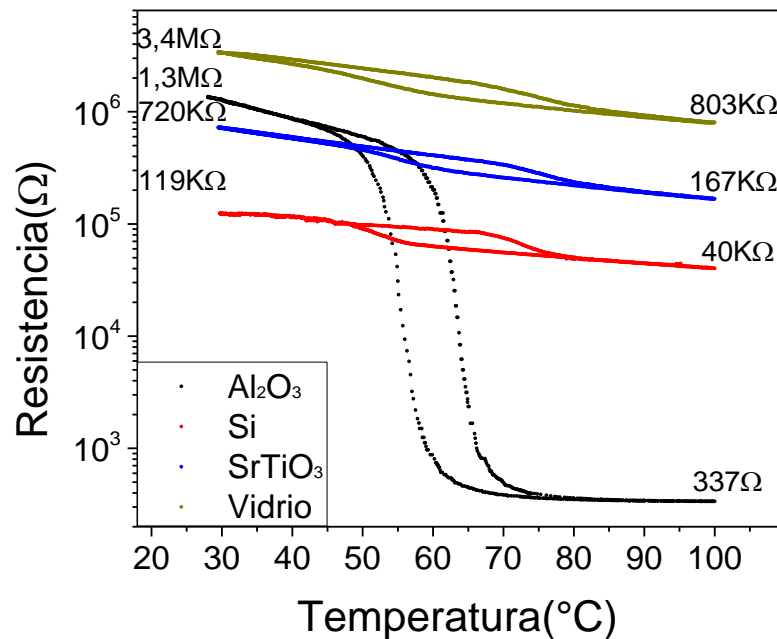


Figura 0-3: Respuesta de la resistencia al cambio de temperatura según el sustrato.

En la figura 3-3 se muestra una comparación entre curvas de resistencia eléctrica en función de la temperatura (calentando y enfriando) para películas delgadas de dióxido de vanadio crecidas sobre los diferentes sustratos. Se observa que las películas experimentan cambios en la resistencia eléctrica pasando de un estado semiconductor a un estado metálico cerca de una temperatura de 60°C. Además se puede notar la diferencia del ancho de histéresis, el porcentaje de cambio en la resistencia y las temperaturas críticas para cada muestra; los datos obtenidos se presentan en la tabla 3-2.

Tabla 0-2: Características de la transición de fase para películas crecidas en diferentes sustratos

Substrato	vidrio	silicio	zafiro	SrTiO₃
Ancho de histéresis(°C)	18.7	19.2	8	16.8
Porcentaje de cambio en la resistencia(Ω)	75.91%	67.66%	99.97%	77.02%
T _c calentando (°C)	74.4	72.1	63.4	72.3
T _c enfriando (°C)	52.9	52.9	55.4	55.5

De acuerdo a los resultados experimentales presentados en la tabla 4.3 las películas delgadas de dióxido de vanadio depositadas sobre sustratos de zafiro son las más atractivas para estudios experimentales y el posible desarrollo de dispositivos para nuevas aplicaciones tecnológicas.

Para determinar el porcentaje de cambio en la resistencia se utiliza la relación:

$$\text{Porcentaje de Cambio} = 100\% - \frac{R_M \times 100\%}{R_S}$$

Donde R_M es el valor de la resistencia en el estado metálico y R_S es el valor de la resistencia en el estado semiconductor.

3.1.3 Tiempo de recocido para el crecimiento de películas delgadas de VO₂.

Para observar el efecto del tiempo de recocido en las películas delgadas es necesario mantener constantes los parámetros de crecimiento, se debe realizar el recocido en una atmósfera de gas-argón constante. Se realiza el crecimiento de películas delgadas de VO₂ sobre substratos de zafiro a una temperatura de recocido de 470°C, variando los tiempos de recocido desde 15 minutos hasta 60 minutos con incrementos de 15 minutos; se realiza la caracterización eléctrica y los resultados obtenidos se muestran en la figura 3-4.

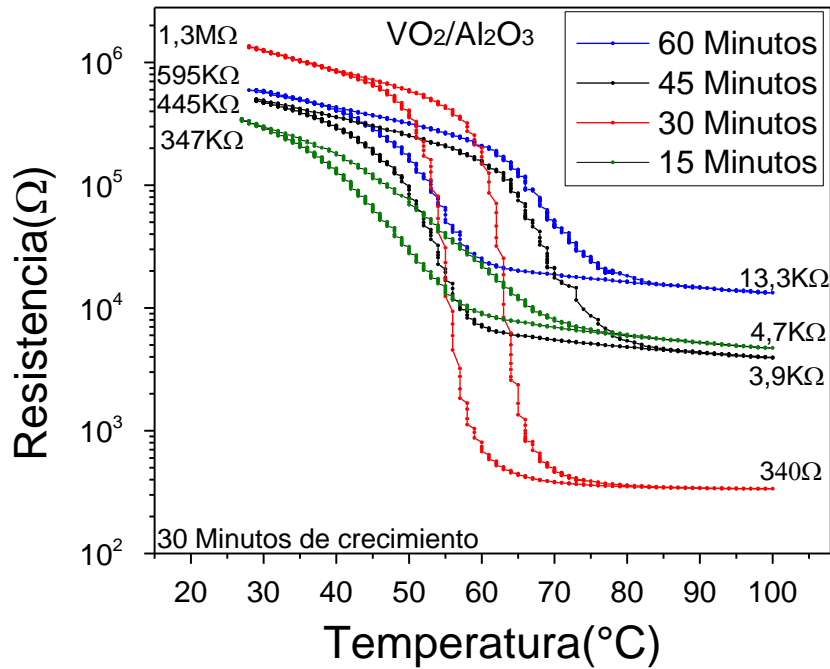


Figura 0-4: Resistencia en función de la temperatura de películas delgadas de VO₂ crecidas sobre substratos de zafiro durante 30 minutos con diferentes tiempos de recocido.

En la grafica se observa que las muestras presentan resistencia electrica similar en el estado semiconductor; con un alto cambio en la resistencia electrica para la muestra con recocido a 30 minutos, por lo que se decide enfocar el estudio de este trabajo con peliculas delgadas de VO_2 crecidas sobre substratos de zafiro, con tiempos de crecimiento de 30 minutos y 30 minutos de recocido.

Se realiza un estudio mas detallado del efecto del tiempo de recocido, para el cual se decide llevar a cabo recocido con tiempos de 20, 25, 30 y 35 minutos obteniendo el comportamiento observado en la figura 3-5.

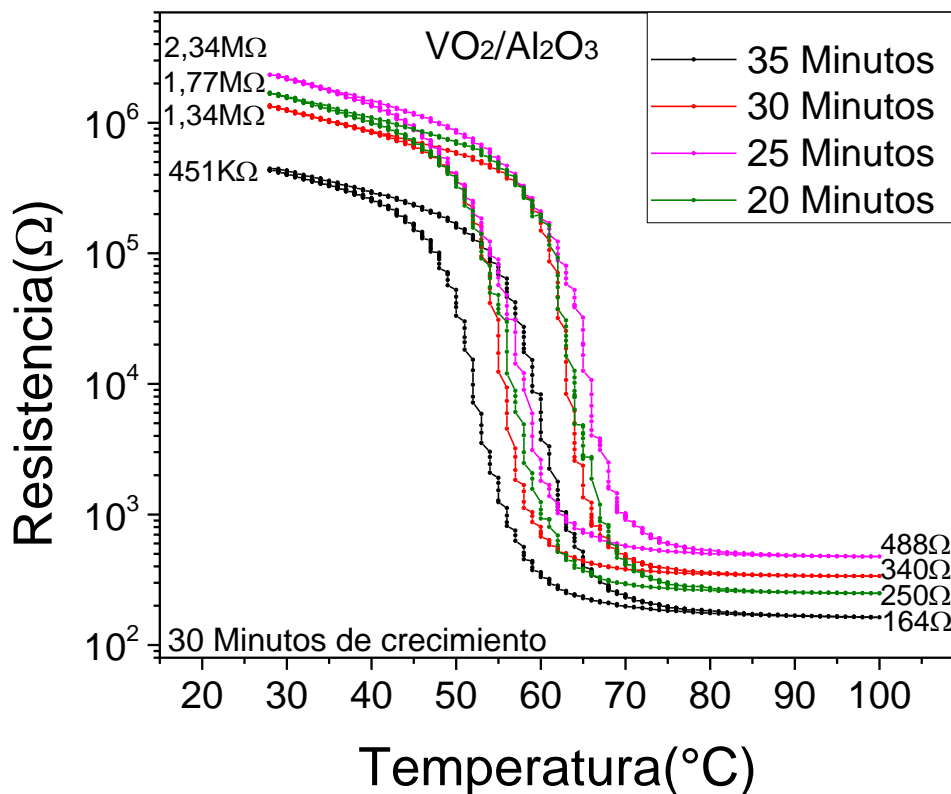


Figura 0-5: Resistencia en función de la temperatura de película delgada de VO_2 crecidas sobre substratos de zafiro durante 30 minutos con diferentes tiempos de recocido.

En las películas a las que se les realiza recocido de 20, 25 y 30 minutos la variación de resistencia es de cuatro órdenes de magnitud mientras que en la película de 35 minutos solo es de tres órdenes. Debido a los cambios en la respuesta de las películas se lleva a cabo un análisis más preciso por medio de un estudio estructural de las películas mediante el uso de patrones de difracción de rayos X. En la figura 3-6 se presentan los patrones de difracción de rayos X de las películas delgadas de 20, 25 y 30 minutos de recocido.

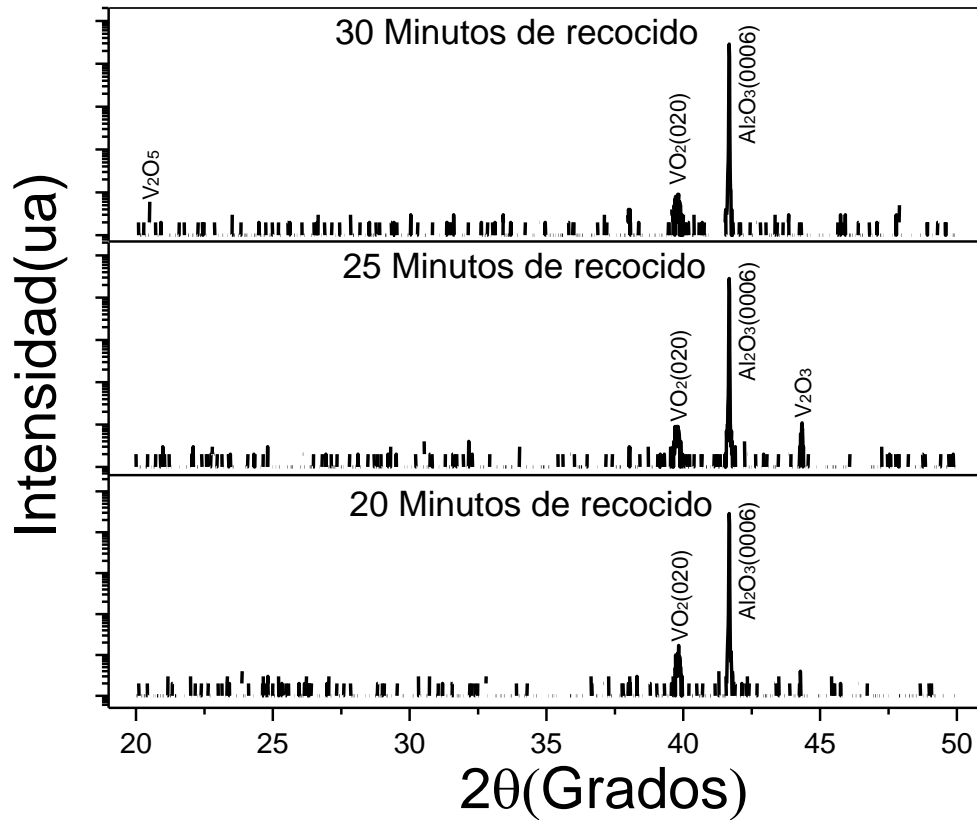


Figura 0-6: Patrón de difracción de rayos x, de películas delgadas de VO₂ con 20 minutos 25 minutos y 30 minutos de recocido.

En los patrones de difracción de rayos X, DRX se observa que en un ángulo de 41.6° hay un pico correspondiente a la reflexión (0006) del zafiro. Estas son las

reflexiones esperadas para el zafiro en corte c, que significa que la superficie es paralela a la familia de planos (0001) de este cristal.

A partir de los resultados obtenidos se puede determinar que las muestras presentan picos correspondientes a la fase VO₂ para películas delgadas con recocido de 20, 25 y 30 minutos.

3.1.4 Respuesta eléctrica de películas delgadas de VO₂ con tiempo de crecimiento de 30 minutos y tiempo de recocido de 20 minutos.

En la Figura 3-7 se presenta la curva de Resistencia en función de la temperatura, para una película delgada de VO₂ crecida sobre un sustrato de zafiro, con un tiempo de crecimiento de 30 minutos y recocido durante 20 minutos.

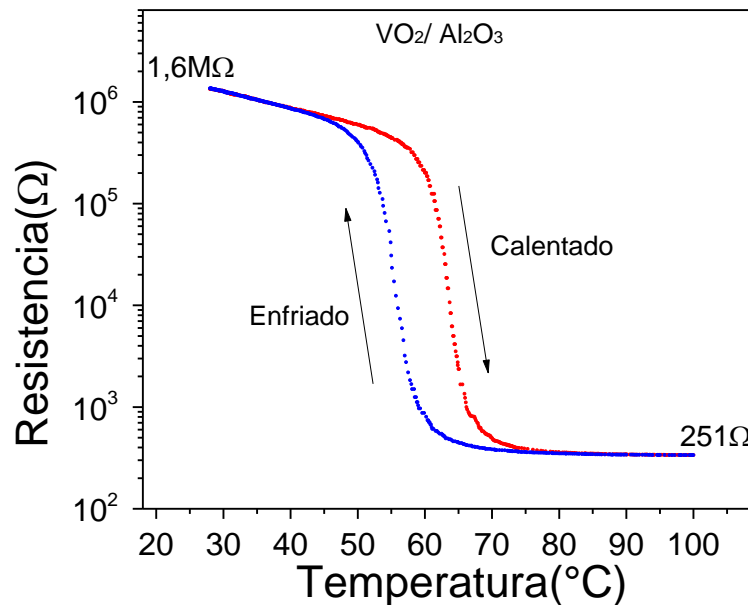


Figura 0-7: Resistencia en función de la temperatura a una película delgada de VO₂ crecida sobre zafiro con 30 minutos de crecimiento y 20 minutos de recocido.

Para una película delgada de VO₂ crecida sobre zafiro con 30 minutos de crecimiento y 20 minutos de recocido, el ancho de histeresis se calcula a partir de

la caracterización eléctrica, mediante el cálculo de la derivada del logaritmo natural de la resistencia en función de la temperatura se determina que para el calentamiento la temperatura crítica tiene un valor de 62.6°C y el de enfriamiento de 54.5°C por lo tanto el ancho de histéresis es de 8.1 °C.

La medida de la resistencia eléctrica en función de la temperatura muestra un cambio abrupto de la resistencia con un porcentaje de cambio de 99.98% entre 50 y 70 °C. Este cambio en la resistencia se debe a la transición de primer orden de semiconductor a metal para el VO₂ (WU, NASHIYAMA, & NARAMOTO, 1998).

Para investigar cuantitativamente la temperatura de transición semiconductor-metal en cada una de las muestras; mediante la aproximación de la derivada del logaritmo natural de R(T) con respecto a la temperatura definida como la posición del pico de la curva de la derivada. En la figura 3-8 se muestra el valor de la temperatura crítica de calentamiento de 62,6 °C para una película delgada de VO₂.

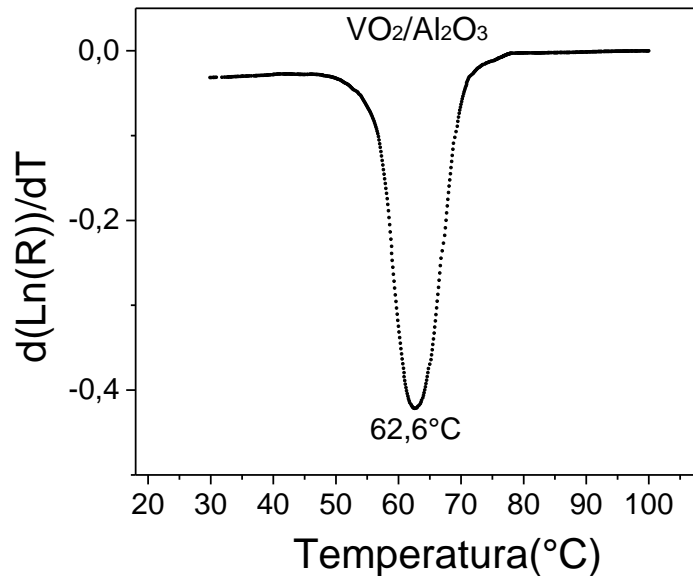


Figura 0-8: Derivada del logaritmo natural de la resistencia en función de la temperatura para la etapa de calentamiento para una película delgada de VO₂ crecida sobre zafiro con 30 minutos de crecimiento y 20 minutos de recocido.

La figura 3-9 presenta el difractograma de rayos X para una película delgada de VO_2 crecida sobre zafiro c (0001). Se observan dos picos con mayor intensidad (0006) y (00012) correspondientes al zafiro con orientación c (0001). Picos de menor intensidad (020) y (040) correspondientes a la orientación (010) del VO_2 monoclinico, la cual es paralela a los planos (0001) del zafiro. Los resultados de DRX indican el alto grado de orientación en el crecimiento de las películas.

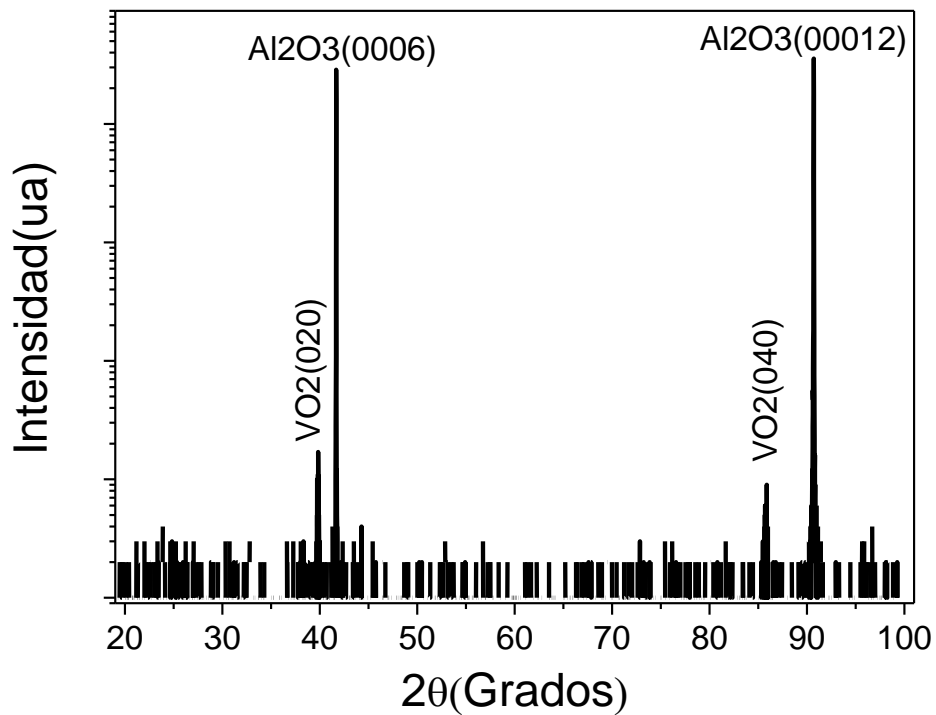


Figura 0-9: Patrón de difracción de rayos x la película delgada de VO_2 crecida sobre sustrato de zafiro con 30 minutos de crecimiento y 20 minutos de recocido.

Se realizaron medidas de voltaje en función de la corriente eléctrica, a diferentes temperaturas para observar el cambio de la pendiente de las curvas debido al efecto de la temperatura.

En la figura 3-10 y 3-11 se muestra el cambio del voltaje en función de la corriente eléctrica a diferentes temperaturas.

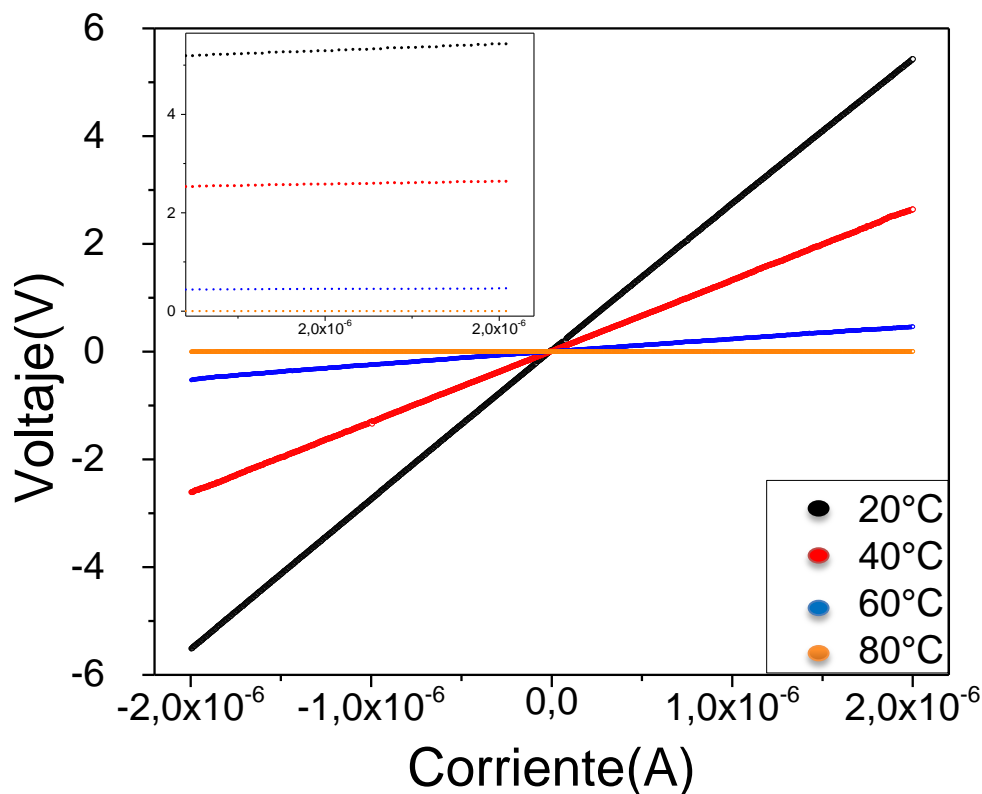


Figura 0-10: Voltaje en función de la corriente a una temperatura de 20°C, 40°C, 60°C y 80°C para película delgada de VO₂ con 30 minutos de crecimiento y 20 minutos de recocido sobre sustrato de zafiro.

Las curvas corriente voltaje a diferentes temperaturas presentan un comportamiento óhmico, debido a que las medidas se realizaron en un rango de corriente eléctrica entre 0 y 2 μ A cambiando el sentido de la corriente eléctrica. La curva corriente - voltaje a temperatura ambiente cambia significativamente.

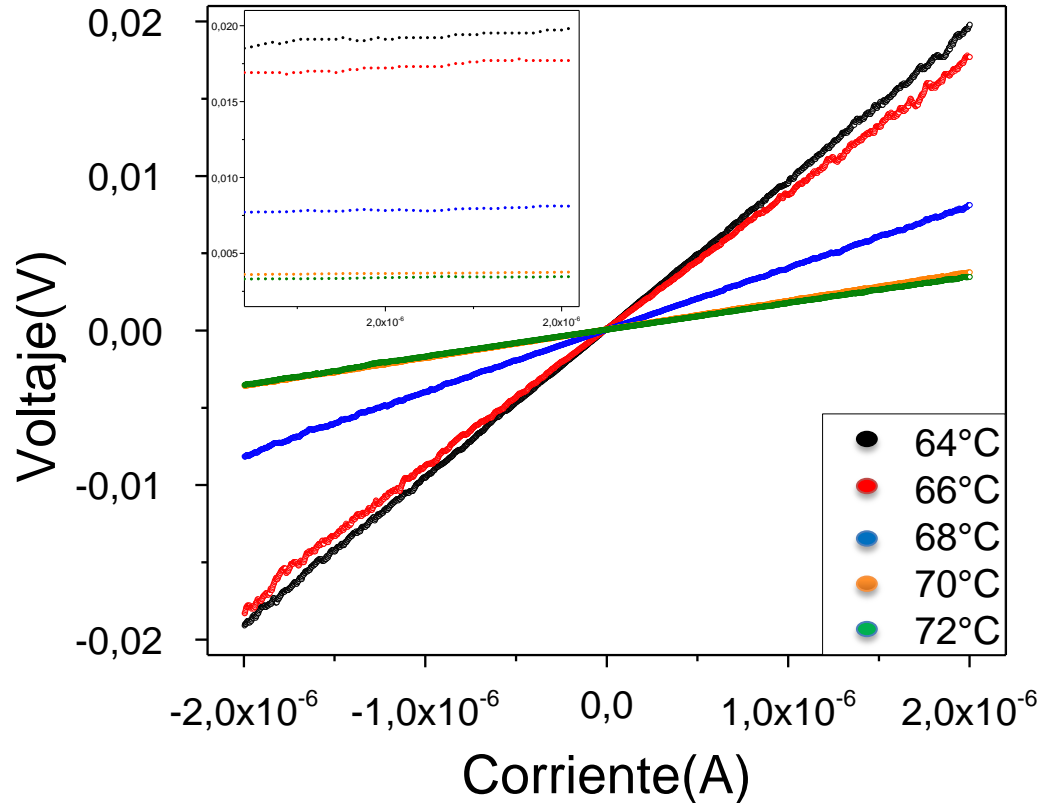


Figura 0-11: Voltaje en función de la corriente a temperaturas de 64°C, 66°C, 68°C, 70°C y 72°C para película delgada de VO₂ con 30 minutos de crecimiento y 20 minutos de recocido.

Se realiza un análisis más detallado con valores de temperatura cercanos a la temperatura de transición, en la figura 3-11 se observa la disminución en la pendiente de la curva lo que sugiere que la resistencia eléctrica disminuye.

3.1.5 Películas delgadas de VO₂ sobre sustratos de zafiro crecidas con diferentes espesores.

Se crecieron películas delgadas de VO₂ sobre sustratos de zafiro, con diferentes tiempos de fabricación lo cual implica diferentes espesores en las películas delgadas, con el fin de observar cual es el efecto del espesor en las propiedades

eléctricas mediante medidas de resistencia en función de la temperatura. Los parámetros de crecimiento para cada película delgada se muestran en la tabla 3-2.

Mediante el trabajo experimental se determinó que para cada tiempo de crecimiento existe un tiempo

Tabla 0-3: Parámetros de crecimiento

Tiempo de fabricación (Min)	7	15	30	45	60
Distancia blanco-substrato	0.90cm	0.90cm	0.90cm	0.90cm	0.90cm
Presión Argón	1.70 mbar	1.70 mbar	1.70 mbar	1.70 mbar	1.70 mbar
Presión total	1.70 mbar	1.70 mbar	1.70 mbar	1.70 mbar	1.70 mbar
Temperatura del substrato	450°C	450°C	450°C	450°C	450°C
Potencia	72 watts	72 watts	72 watts	72 watts	72 watts
Presión argón en el recocido	1.20 mbar	1.20 mbar	1.20 mbar	1.20 mbar	1.20 mbar
Presión de oxígeno en el recocido	0.30 mbar	0.30 mbar	0.30 mbar	0.30 mbar	0.30 mbar
Presión total en el recocido	1.50 mbar	1.50 mbar	1.50 mbar	1.50 mbar	1.50 mbar
Temperatura del substrato en el recocido	470 °C	470 °C	470 °C	470 °C	470 °C
Tiempo de recocido	5	10	20	30	40

Nota: para calcular los tiempos de recocido de las películas delgadas de VO_2 crecidas sobre substratos de zafiro con diferentes tiempos de crecimiento, se realizó un proceso similar al realizado con la película delgada de VO_2 crecidas sobre substratos de zafiro con un tiempo 30 minutos. Con este proceso se encontró que el tiempo de recocido es equivalente en un porcentaje de 66.7% del tiempo de crecimiento.

En la figura 3-12 (a) se muestra la curva de resistencia en función de la temperatura para una película delgada de VO_2 crecida sobre un substrato de zafiro durante 7 minutos. En la figura 3-12 (b) se presenta la derivada del logaritmo natural de la resistencia en función de la temperatura.

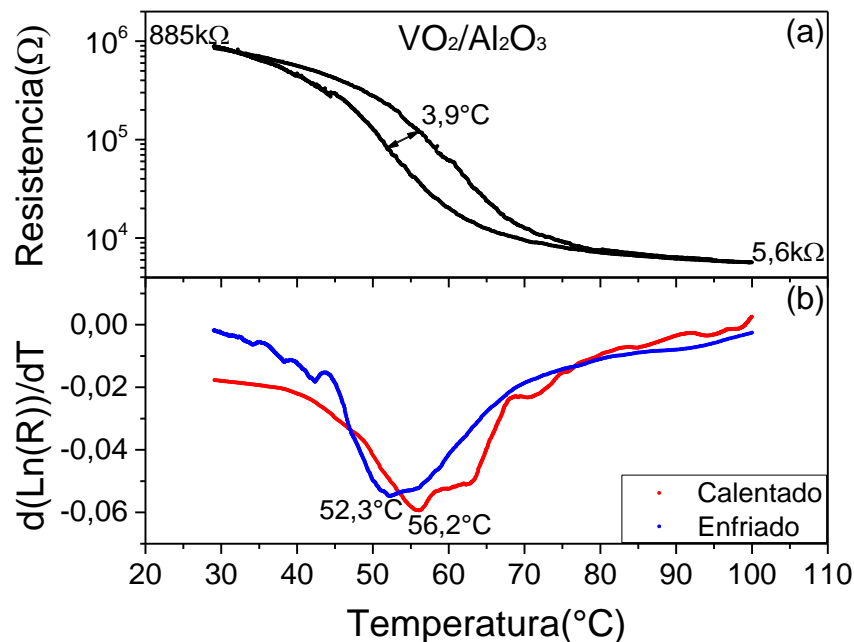


Figura 0-12: (a) Resistencia en función de la temperatura de una película delgada de VO_2 sobre substratos de Al_2O_3 (0001) crecida con 7 minutos, (b) derivada del logaritmo natural de la resistencia en función de la temperatura para películas delgadas de VO_2 sobre substratos de Al_2O_3 (0001) crecida con 7 minutos.

Se observa que el porcentaje de cambio en la resistencia eléctrica para esta muestra es de 99.36%, mostrando una variación de dos órdenes de magnitud. La

información obtenida a partir de la caracterización eléctrica se consigna en la siguiente tabla 4-5.

Tabla 0-4: Resultados experimentales de la caracterización eléctrica de una película delgada de VO₂ sobre sustratos de Al₂O₃ (0001) crecida con 7 minutos.

Parámetros	Valor
Ancho de Histéresis (°C)	3.9
Porcentaje de Cambio	99.36%
Temperatura critica de calentamiento	56.2 °C
Temperatura critica de enfriamiento	52.3 °C

En la figura 3-13 (a) se muestra la curva de resistencia en función de la temperatura para una película delgada de VO₂ crecida sobre un sustrato de zafiro durante 15 minutos. En la figura 3-13 (b) se presenta la derivada del logaritmo natural de la resistencia en función de la temperatura.

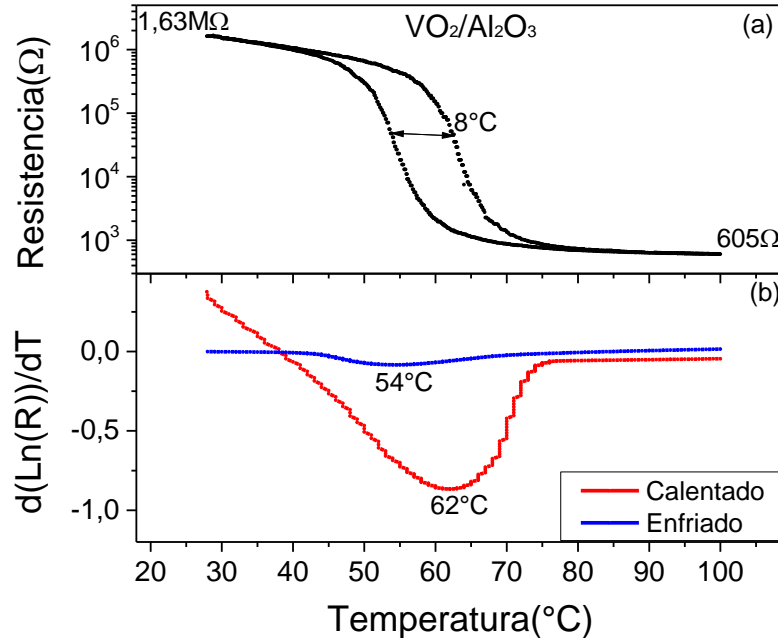


Figura 0-13: (a) Resistencia en función de la temperatura, (b) derivada del logaritmo natural de la resistencia en función de la temperatura para películas delgadas de VO₂ sobre sustratos de Al₂O₃ (0001) crecida con 15 minutos.

Se observa que el porcentaje de cambio en la resistencia eléctrica para esta muestra es de 99.95%, mostrando una variación de cuatro órdenes de magnitud. La información obtenida a partir de la caracterización eléctrica se consigna en la siguiente tabla 4-6.

Tabla 0-5 : Resultados experimentales de la caracterización eléctrica de una película delgada de VO₂ sobre substratos de Al₂O₃ (0001) crecida con 15 minutos.

Parámetros	Valor
Ancho de Histéresis (°C)	8
Porcentaje de Cambio	99.95%
Temperatura critica de calentamiento	62 °C
Temperatura critica de enfriamiento	54 °C

En la figura 3-14 (a) se muestra la curva de resistencia en función de la temperatura para una película delgada de VO₂ crecida sobre un sustrato de zafiro durante 30 minutos. En la figura 3-14 (b) se presenta la derivada del logaritmo natural de la resistencia de la en función de la temperatura.

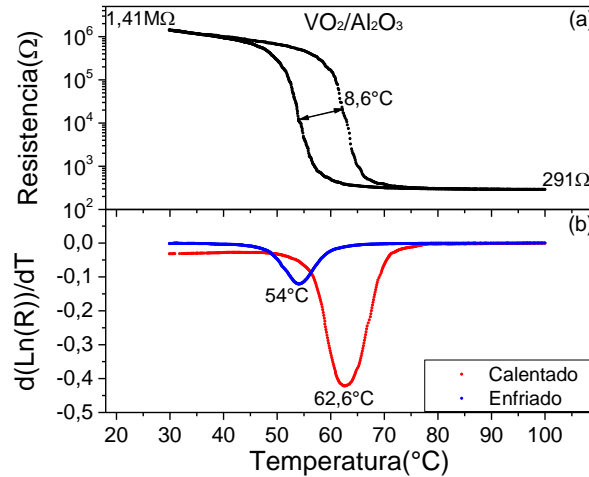


Figura 0-14: (a) Resistencia en función de la temperatura, (b) derivada del logaritmo natural de la resistencia en función de la temperatura para películas delgadas de VO₂ sobre sustratos de Al₂O₃ (0001) crecida con 30 minutos.

Se observa que el porcentaje de cambio en la resistencia eléctrica para esta muestra es de 99.97%, mostrando una variación de cuatro órdenes de magnitud. La información obtenida a partir de la caracterización eléctrica se consigna en la siguiente tabla 4-7.

Tabla 0-6: Resultados experimentales de la caracterización eléctrica de una película delgada de VO₂ sobre sustratos de Al₂O₃ (0001) crecida con 30 minutos.

Parámetros	Valor
Ancho de Histéresis (°C)	8.6
Porcentaje de Cambio	99.97%
Temperatura critica de calentamiento	62.2 °C
Temperatura critica de enfriamiento	54 °C

El comportamiento eléctrico de una película delgada de VO₂ crecida sobre un sustrato de zafiro con orientación en el plano c (0001), con un tiempo de crecimiento de 45 minutos se presenta en la figura 3-15.

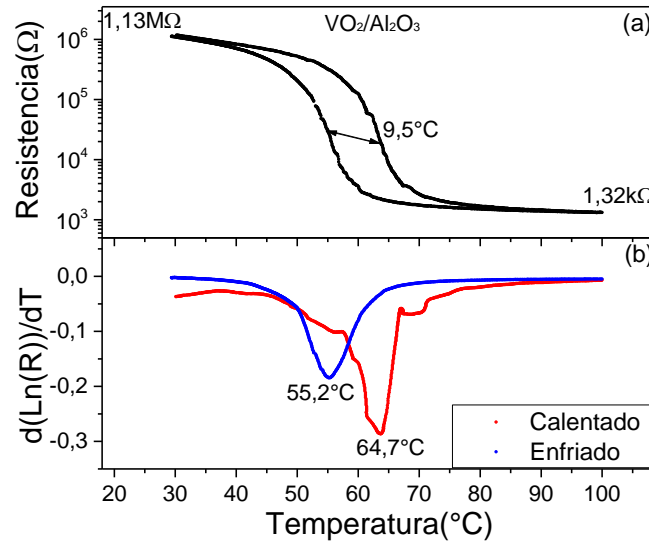


Figura 0-15: (a) Resistencia en función de la temperatura, (b) derivada del logaritmo natural de la resistencia en función de la temperatura para Películas Delgadas de VO₂ Sobre sustratos de Al₂O₃ (0001) crecida con 45 minutos.

Se observa que el porcentaje de cambio en la resistencia eléctrica para esta muestra es de 99.88%, mostrando una variación de cuatro órdenes de magnitud. La información obtenida a partir de la caracterización eléctrica se consigna en la siguiente tabla 4-8.

Tabla 0-7: Resultados experimentales de la caracterización eléctrica de una película delgada de VO₂ sobre sustratos de Al₂O₃ (0001) crecida con 45 minutos.

Parámetros	Valor
Ancho de Histéresis (°C)	9.5
Porcentaje de Cambio	99.88%
Temperatura critica de calentamiento	63.7 °C
Temperatura critica de enfriamiento	55.2°C

En la figura 3-16 se presenta el comportamiento de resistencia eléctrica en función de la temperatura y la derivada de la resistencia para una muestra crecida con un tiempo de 60 minutos.

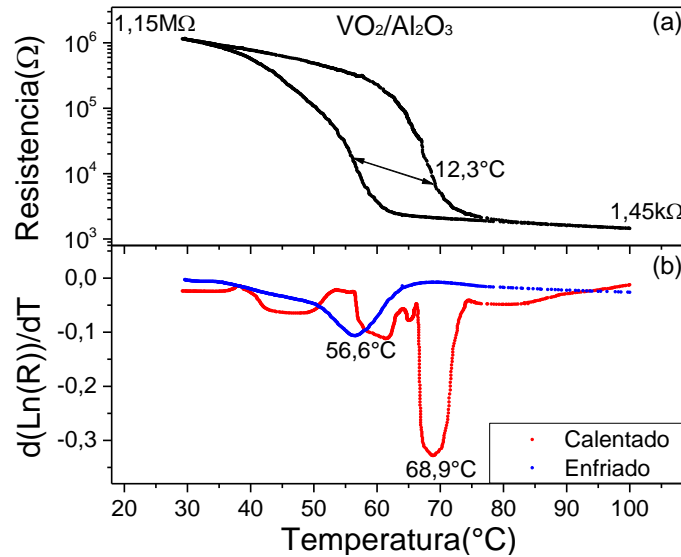


Figura 0-16: (a) Resistencia en función de la temperatura, (b) derivada del logaritmo natural de la resistencia en función de la temperatura para Películas Delgadas de VO₂ Sobre substratos de Al₂O₃ (0001) crecida con 60 minutos.

Se observa que el porcentaje de cambio en la resistencia eléctrica para esta muestra es de 99.88%, mostrando una variación de cuatro órdenes de magnitud. La información obtenida a partir de la caracterización eléctrica se consigna en la siguiente tabla 4-9.

Tabla 0-8: Resultados experimentales de la caracterización eléctrica de una película delgada de VO₂ sobre substratos de Al₂O₃ (0001) crecida con 30 minutos.

Parámetros	Valor
Ancho de Histéresis (°C)	12.3
Porcentaje de Cambio	99.88%
Temperatura critica de calentamiento	68.9°C
Temperatura critica de enfriamiento	56.6 °C

3.1.6 Análisis de espesores de películas delgadas de VO₂ crecidas sobre substratos de zafiro con diferentes espesores.

El espesor de las películas fue medido con un perfilómetro modelo KLA tencor D-120 con la colaboración del laboratorio de recubrimientos duros y aplicaciones industriales (RDAI) de la Universidad del Valle bajo la dirección del doctor Federico Sequeda. Para cada muestra se realizaron cinco barridos el perfilómetro. Para obtener un valor de cada espesor, se obtuvieron los siguientes resultados.

Para analizar la relación entre el tiempo de crecimiento de las películas delgadas de VO₂ y el espesor se realizaron medidas de perfiles a las películas delgadas de VO₂ crecidas sobre substratos de zafiro con diferentes tiempos desde 15, 30, 45 y 60 minutos. A continuación se presentan las figuras de perfiles correspondientes a cada uno de los crecimientos.

La figura 3-17 muestra el espesor de una película delgada de VO₂ crecida sobre substrato de zafiro durante un tiempo de 15 minutos con un tiempo de recocido de 10 minutos.

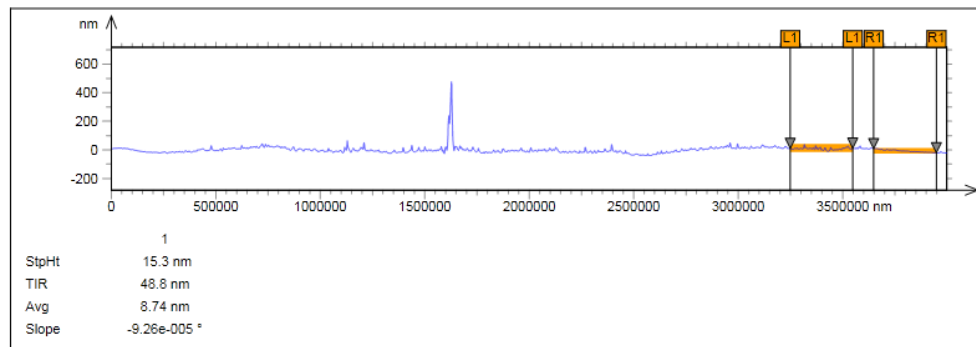


Figura 0-17: Medida del espesor para una película delgada de VO₂ crecida sobre substratos de zafiro durante un tiempo de 15 minutos con tiempo de recocido de 10 minutos.

A partir de los resultados obtenidos de la perfilometría se determina que el valor del espesor de la película delgada de VO₂ crecida sobre substrato de zafiro

durante un tiempo de 15 minutos con un tiempo de recocido de 10 minutos es de 15.3 nanómetros.

La figura 3-18 se me muestra el espesor de una película crecida sobre un sustrato de zafiro durante un tiempo de 30 minutos con un tiempo de recocido de 20 minutos.

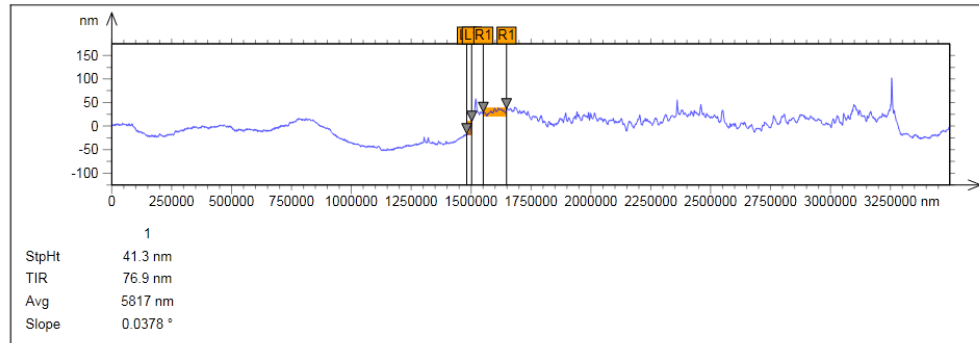


Figura 0-18: Medida del espesor para una película delgada de VO_2 crecida sobre sustratos de zafiro durante un tiempo de 30 minutos y un tiempo de recocido de 20 minutos.

A partir de los resultados obtenidos de la perfilometría se logra determina que el valor del espesor de la película delgada de VO_2 crecida sobre sustrato de zafiro durante un tiempo de 30 minutos con un tiempo de recocido de 20 minutos es de 41.3 nanómetros.

La figura 3-19 muestra el espesor de una película delgada de VO_2 crecida durante un tiempo de 45 minutos con un tiempo de recocido de 30 minutos.

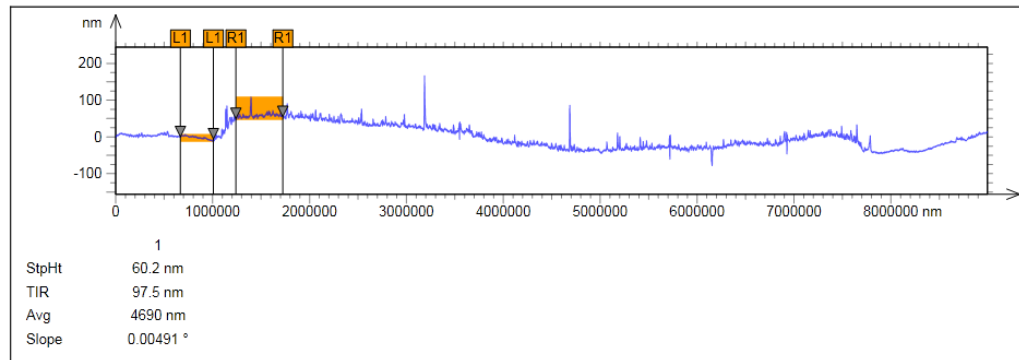


Figura 0-19: Medida del espesor para una película delgada de VO₂ crecida sobre substratos de zafiro durante un tiempo de 45 minutos y un tiempo de recocido de 30 minutos.

A partir de los resultados obtenidos de la perfilometría, se determina que el valor del espesor de la película delgada de VO₂ crecida sobre substrato de zafiro durante un tiempo de 45 minutos con un tiempo de recocido de 30 minutos es de 60.2 nanómetros.

La figura 3-20 se presenta el espesor de una película crecida durante un tiempo de 60 minutos con un tiempo de recocido de 40 minutos.

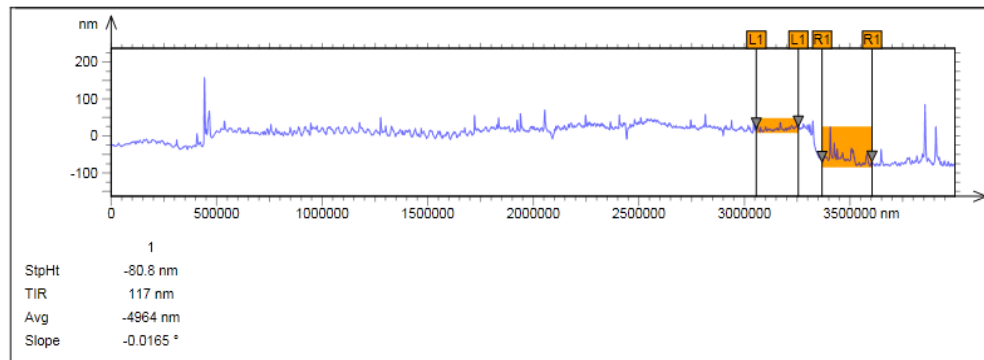


Figura 0-20: Medida del espesor para una película delgada de VO₂ crecida sobre substratos de zafiro durante un tiempo de 60 minutos y un tiempo de recocido de 40 minutos.

A partir de los resultados obtenidos de la perfilometría el cual determina que el valor del espesor de la película delgada de VO₂ crecida sobre substrato de zafiro

durante un tiempo de 60 minutos con un tiempo de recocido de 40 minutos es de 80.8 nanómetros.

La figura 3-21 presenta un esquema 3D realizado a partir de 5 trazas tomadas en el perfilómetro para una películas delgadas de VO_2 crecida sobre un sustrato de zafiro con un tiempo de crecimiento 60 minutos con un recocido de 40 minutos, este esquema permite observar de una forma detallada el escalón realizado en las películas mediante el cual se pudo verificar que el espesor corresponde a 80.8 nanómetros.

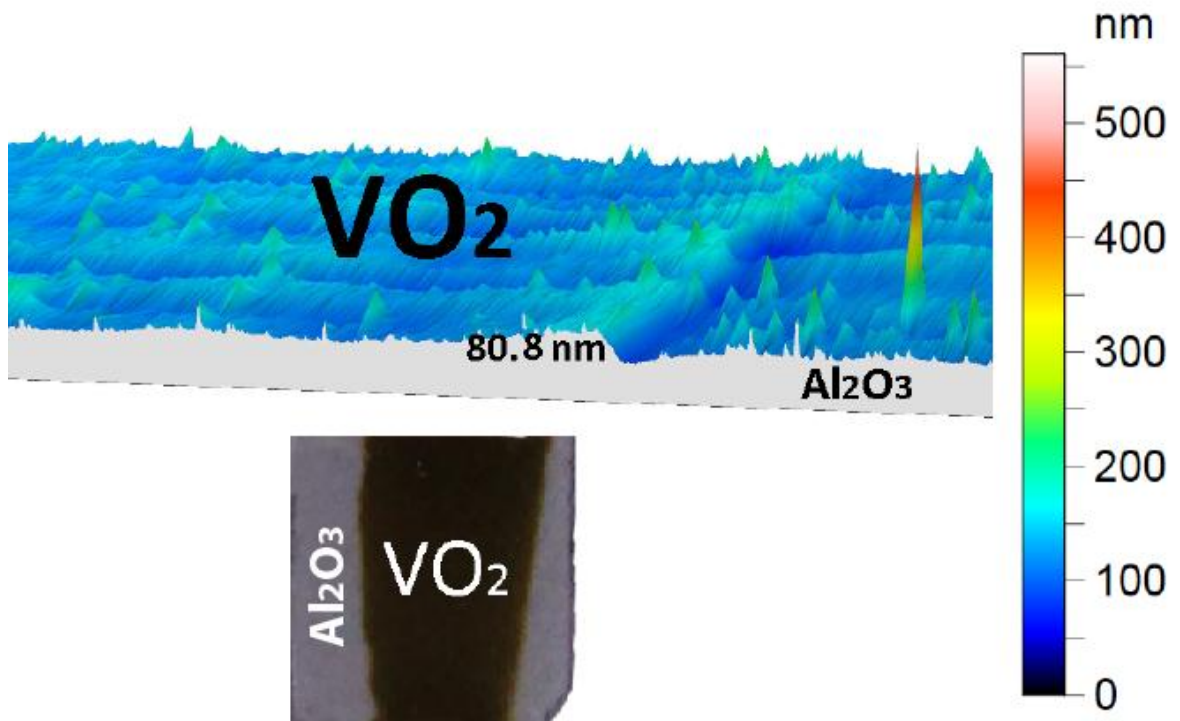


Figura 0-21: grafica en 3D de una película delgada de VO_2 crecida sobre sustrato de zafiro durante 60 minutos con tiempo de recocido de 40 minutos, con espesor de 80.8 nm.

Debido a la complejidad que se presenta al intentar realizar la medida de una película delgada de VO_2 crecida sobre zafiro durante de 7 minutos mediante el

método de perfilometría, se realizó una extrapolación de los datos para determinar el valor del espesor.

Por lo tanto se calcula el valor del espesor de una muestra crecida durante 7 minutos mediante:

$$f(x) = y = mx + n$$

El valor del y corresponde al espesor de la película, m el valor de la pendiente de la recta, x representa el valor del tiempo de crecimiento de las muestras y n el punto de corte.

$$m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

Tomando los valores de las muestras crecidas durante tiempos de 60 y 45 minutos se obtiene:

$$m = 1.37$$

Para una muestra de 7 minutos se obtiene la relación:

$$y_1 = y_2 - m(x_2 - x_1)$$

El valor del espesor para una película delgada de VO₂ crecida durante 7 minutos es de 8.8 nanómetros.

En la figura 3-22 se realiza una curva de ajuste según los datos experimentales obtenidos de los espesores.

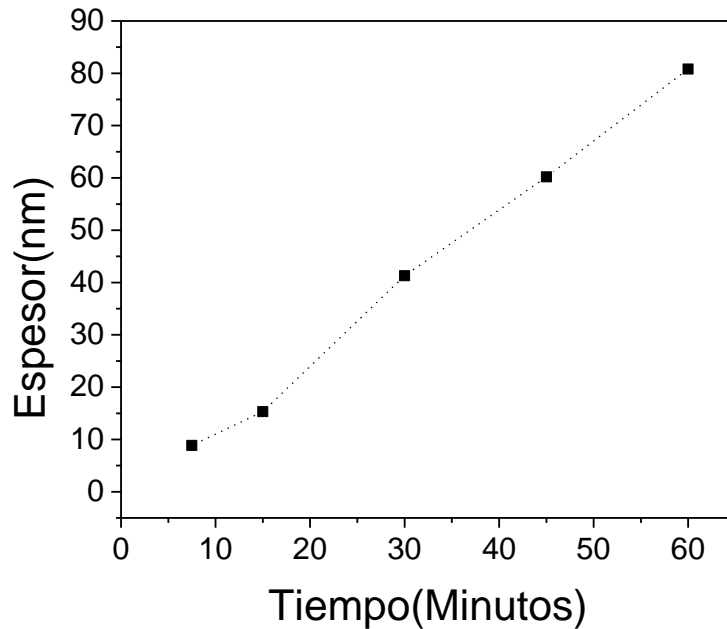


Figura 0-22: linealización de los espesores de películas delgadas de VO₂ crecidas sobre substratos de zafiro.

Se puede verificar que el comportamiento de la tasa de deposición del sistema de sputtering DC del laboratorio de bajas temperaturas de la Universidad del Cauca, es de tipo lineal a partir de un tiempo aproximado de 30 minutos para la fabricación de películas delgadas de VO₂ mediante el uso de un blanco de vanadio metálico, con un valor para la tasa de deposición aproximada de 40nm por cada 30 minutos. Para la medida del perfil de una película de 7 minutos de crecimiento mediante la técnica de perfilometría es difícil determinar una diferencia cuantitativa entre la rugosidad que presenta el substrato y el espesor de la película.

De acuerdo con la información mencionada anteriormente, se observa una dependencia entre el espesor de las películas delgadas de VO₂ crecidas sobre substratos de zafiro y el tiempo de crecimiento; la cantidad de celdas unitarias depositadas sobre el substrato para la obtención de la película delgada de VO₂ depende del tiempo de exposición al plasma y determina el comportamiento de la red; se presenta una evolución de la tensión del plano que inicia en un estado totalmente tenso a un estado parcialmente tenso y finalmente un estado de

relajación debido a la cantidad de celdas unitarias depositadas. A menor cantidad de celdas unitarias, se presenta mayor tensión. (Fan, y otros, 2014)

3.1.7 Análisis comparativo de las propiedades eléctricas de películas delgadas de VO₂ con diferentes espesores.

En la figura 3-23 se presenta una comparación curvas de resistividad eléctrica en función de la temperatura de películas delgadas de dióxido de vanadio crecidas sobre substratos de Zafiro c (0001) con diferentes tiempos de crecimiento. Se observa que las películas experimentan un cambio en la resistencia eléctrica pasando de un estado semiconductor a un estado metálico. El ancho de histéresis, el cambio en la resistencia y la temperatura de transición tanto del enfriamiento como del calentamiento de cada una de las muestras se presentan en la tabla 4-10.

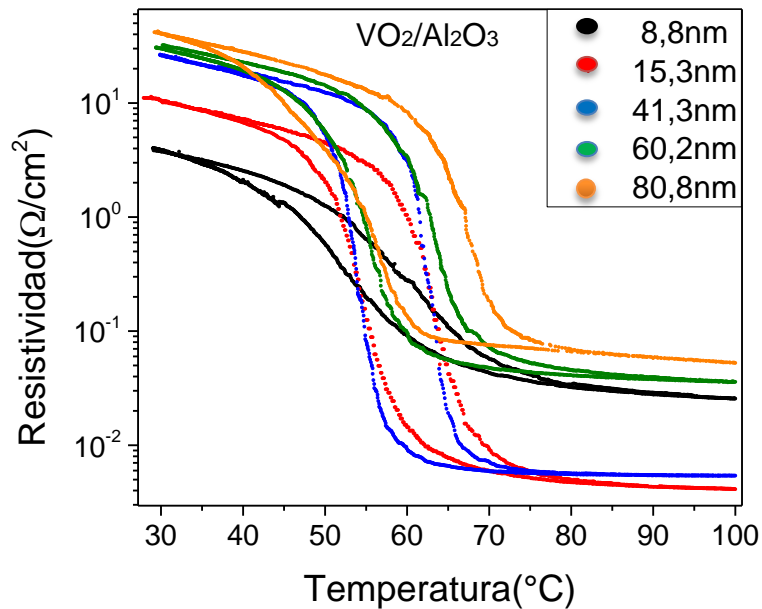


Figura 0-23: Resistividad en función de la temperatura de películas delgadas de VO₂ crecidas sobre substratos de zafiro.

A partir de los resultados obtenidos en la figura 3-23, se determina que la resistividad está ligada a la tensión que presenta la red según el espesor de la película delgada de VO₂, se observa que a mayor tensión aumenta la conductividad lo que implica la disminución en la resistividad del material.

Tabla 0-9: Resultados de la caracterización eléctrica.

Tiempo de crecimiento	7 Minutos	15 Minutos	30 Minutos	45 Minutos	60 Minutos
Porcentaje de cambio en la resistencia (%)	99.36	99.95	99.97	99.88	99.88
Ancho de histéresis (°C)	3.9	8.0	8.6	9.5	12.3
Temperatura crítica (°C)	56.2	62.0	62.6	64.7	68.9
Espesor (nm)	8.8	15.3	41.3	60.2	80.8

A partir de la experimentación se logra obtener los resultados consignados en la tabla 4-10 con los cuales se realiza un estudio comparativo del efecto del espesor en el ciclo de histéresis que presenta la transición semiconductor-metal del VO₂. En la figura 3-24 muestra el comportamiento que presenta el ancho del ciclo de histéresis respecto al espesor de la película delgada VO₂ crecida sobre sustrato de zafiro.

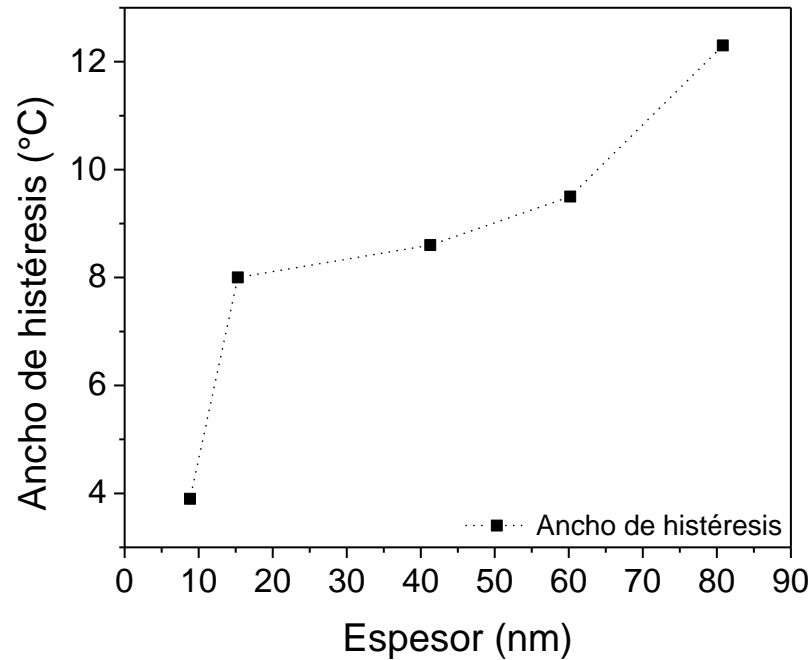


Figura 0-24: Ancho de histéresis en función del espesor de películas delgadas de VO₂ crecidas sobre substratos de zafiro.

Con los resultados obtenidos se determina que debido al espesor de la película delgada de VO₂ crecida sobre substrato de zafiro se generan cambios significativos en el ancho del ciclo de histéresis, que se debe a la cantidad de material depositado sobre las muestras. Como las propiedades físicas de los materiales dependen del tipo de estructura, en el caso particular, se presenta un cambio en el ciclo de histéresis cuando la temperatura de equilibrio de fase en los granos de la película y el tamaño de grano varían.

A demás, se realiza un análisis del efecto del espesor en el cambio de la temperatura crítica (T_c). En la figura 3-25 se representa el comportamiento de la temperatura crítica en función del espesor.

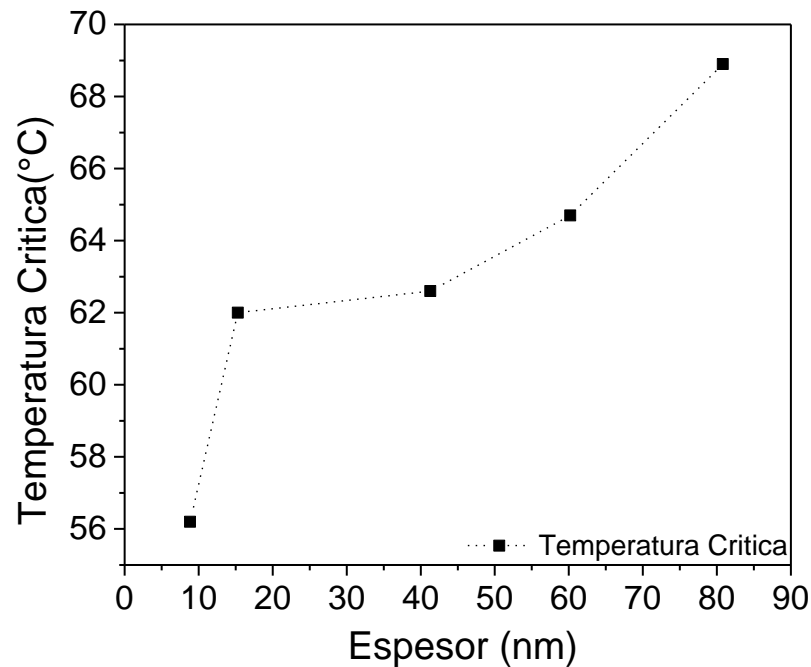


Figura 0-25: Temperatura crítica en el calentamiento en función del espesor de películas delgadas de VO_2 crecidas sobre substratos de zafiro.

En la figura 3-25 se puede observar una dependencia de la temperatura crítica con respecto al espesor, se logra bajar la temperatura crítica de transición de las películas delgadas de VO_2 desde 68.9°C a 56.2°C por efecto del espesor. Se asume que el efecto se genera por las interacciones eléctricas entre las fronteras de grano, debido a que la concentración de granos es menor. Según los datos obtenidos respecto a la temperatura crítica, la energía térmica necesaria para lograr la transición de fase semiconductor metal es proporcional al espesor de la película delgada de VO_2 por la presencia de las tensiones en la red cristalina. (Fan, y otros, 2014).

3.2 Estudio de líquidos orgánicos sobre películas delgadas de VO₂

En búsqueda de nuevos dispositivos para aplicaciones tecnológicas se realizó un análisis del cambio en las propiedades eléctricas de películas delgadas de VO₂ crecidas sobre sustratos de zafiro en presencia de líquidos orgánicos, por lo cual se realizan medidas de corriente voltaje a películas delgadas de VO₂ crecidas sobre sustratos de zafiro con un espesor 40.1 nanómetros.

3.2.1 Estudio de líquidos orgánicos derivados del petróleo sobre películas delgadas de VO₂

La configuración de las muestras se observa en la Figura 3-26, donde se conecta dos contactos por los cuales se introduce la corriente a la muestra, en los otros dos contactos se registra el cambio de voltaje que tiene la muestra, los electrodos se realizan con plata. Utilizando una jeringa, se pone de manera superficial una gota de líquido orgánico en el centro de la superficie de la película delgada de VO₂. El líquido orgánico es puesto en el centro de la película delgada VO₂ teniendo el cuidado que no entren en contacto con los dos electrodos, para evitar cualquier posible interacción entre el líquido y los electrodos, después de realizar la medida se limpia la muestra.

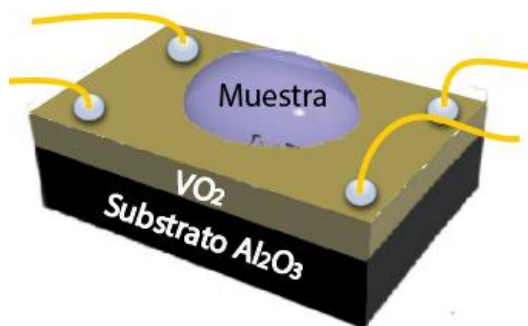
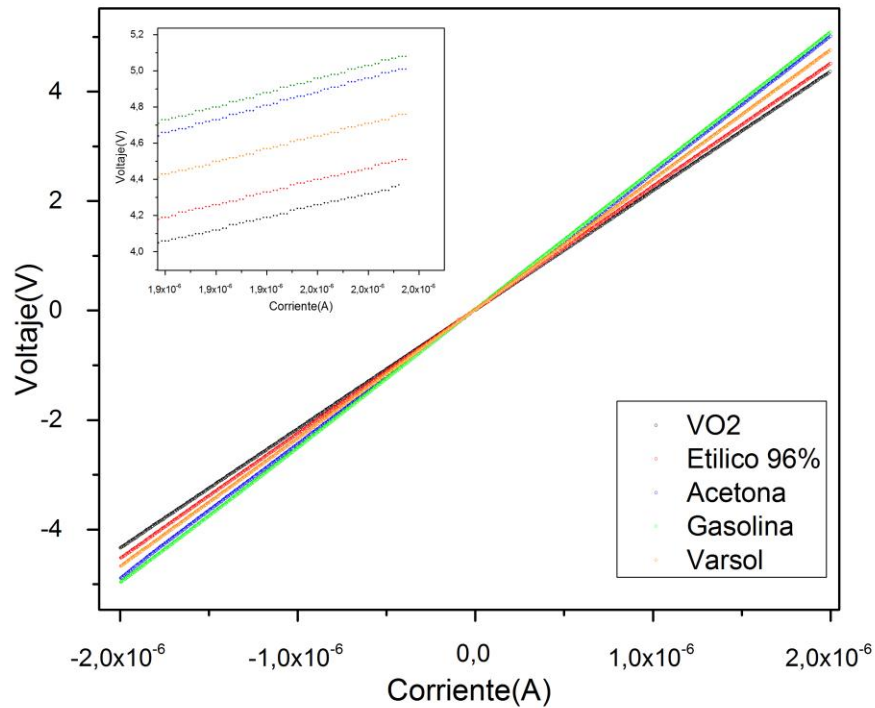


Figura 0-26: Disposición de la muestra orgánica sobre la película delgada de VO₂

Se realizan las primeras pruebas con líquidos orgánicos de uso cotidiano presentes en el laboratorio, en este caso alcohol etílico con una concentración del 96%, acetona, gasolina corriente y varsol. La figura 3-27 muestra el comportamiento de la película delgada de VO_2 con cada uno de estos líquidos en



curvas de corriente-voltaje.

Figura 0-27: Curvas corriente voltaje para muestras de alcohol etílico, acetona, gasolina corriente y varsol.

En todos los casos, con y sin ningún tipo de líquido, las curvas corriente voltaje exhibieron un comportamiento óhmico. Cuando se depositan los diferentes líquidos se observan cambios en la pendiente de la curva, es decir aumenta o disminuye el valor de la pendiente según el tipo de líquido que se depositan sobre la película delgada de VO_2 , se observa un mayor cambio con las muestras de acetona y de gasolina corriente.

3.2.2 Estudio de petróleo crudo sobre películas delgadas de VO₂

El estudio se realiza con muestras de petróleos con diferentes composiciones de hidrocarburos cuyas moléculas están compuestas de carbono e hidrogeno y un porcentaje pequeño de otros elementos; conformando estructuras complejas como compuestos heterocíclicos de hidrogeno, oxígeno y azufre, así como también compuestos órgano metálicos además de agua y sedimentos inorgánicos. Según la clasificación de la American Petroleum Institute (API) se puede clasificar el petróleo crudo; como crudo liviano o ligero con una gravedad mayor a 31,1°API, crudo medio o mediano con una gravedad entre 22,3 y 31,1 °API, crudo pesado con una gravedad entre 10 y 22,3 °API y finalmente en crudo extra pesado con gravedades menores a 10 °API. Se busca encontrar una relación entre el grado API con la variación en la resistencia de la película delgada de VO₂ tomando varias muestras se obtienen los resultados que muestra la figura 3-28.

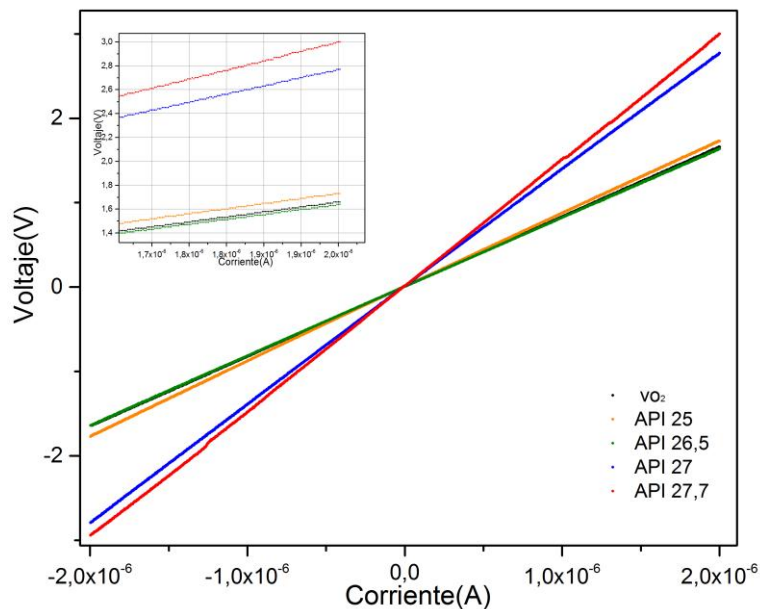


Figura 0-28: Curvas corriente voltaje para muestras de petróleos.

Conclusiones

Se diseñó e implementó el equipo HiTem628 que permite realizar caracterizaciones eléctricas en función de la temperatura, facilitando el desarrollo de esta investigación ya que se pueden caracterizar eléctricamente películas delgadas de VO_2 crecidas sobre substratos de zafiro para determinar su comportamiento.

Se lograron establecer condiciones para el crecimiento de películas delgadas de dióxido de vanadio sobre substratos de vidrio, silicio, Titanato de estroncio y zafiro mediante la técnica de sputtering DC, en una atmósfera de Argón de 1.7mbar, una potencia de la fuente de 72 Watts; con una temperatura del substrato de 450°C durante el crecimiento. Para el recocido el horno se mantuvo constante a una temperatura de 470°C y una atmosfera de argón-oxígeno con una presión parcial 80-20% respectivamente, a presión de 1.5mbar en la cámara.

Se encontró que las muestras depositadas sobre substratos zafiro presentan un mejor crecimiento de acuerdo con la respuesta eléctrica, lo que las hace más atractivas para su estudio, debido a que el ancho de histéresis cambia según el espesor de la película delgada de VO_2 . Se presenta un cambio de la resistencia eléctrica de cuatro órdenes de magnitud en la transición semiconductor metal.

De los resultados de la comparación de la respuesta eléctrica de películas delgadas de VO_2 crecidas sobre zafiro con diferentes tiempos de recocido se puede establecer que en la transición semiconductor metal el cambio en la caída de la resistencia eléctrica es dependiente del tiempo de recocido de las películas

delgadas de VO₂. Se observa un mejor resultado en las películas crecidas con un tiempo de recocido de entre 20 y 30 minutos.

Se logró fabricar películas delgadas de VO₂ crecidas sobre zafiro con tiempo de crecimiento de 30 minutos. A partir de los resultados de difracción de rayos X se establece que el tiempo de recocido para dicha película es de 20 minutos ya que en las muestras de 25 y 30 minutos hay presencia de otras fases diferentes a las de VO₂.

Se realizó un análisis de la película delgada de VO₂ crecida sobre un sustrato de zafiro con un tiempo de crecimiento de 30 minutos y un tiempo de recocido de 20 minutos. El difractograma de rayos X muestra un crecimiento epitaxial de la película delgada de VO₂ con dos picos paralelos correspondientes al dióxido de vanadio (VO₂) con un ángulo de $\theta=39.8$ y $\theta=85.8$ con orientación (020) y (040) respectivamente.

Se logró fabricar películas delgadas de VO₂ crecidas sobre substratos de zafiro a diferentes espesores en un rango de 8.8 - 80.8 nanómetros.

Se observó el cambio en el ancho del ciclo de histéresis mediante el análisis de las curvas obtenidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura debido al espesor de las películas delgadas de VO₂ crecidas sobre substratos de zafiro con diferentes espesores.

Se observó un cambio en la temperatura de transición de las películas delgadas de VO₂ crecidas sobre substratos de zafiro debido al espesor; el comportamiento indica que a menor espesor, menor es la temperatura crítica para la transición de fase.

Con el fin de encontrar una nueva aplicación para las películas delgadas de VO₂ crecidas sobre substratos de zafiro se realizó un análisis de líquidos, donde se logró observar que la respuesta eléctrica del material cambia según el líquido.

Bibliografía

- Abella Martin, J. (2003). Láminas delgadas y recubrimiento. *CSIC*.
- Alan S. Tracey, G. R. (2007). Vanadium: Chemistry, Biochemistry, Pharmacology and Practical Applications. En G. R. Alan S. Tracey, *Vanadium: Chemistry, Biochemistry, Pharmacology and Practical Applications* (págs. 1-2). illustrated.
- Barrow, G. (1976). Química física para las ciencias de la vida. En G. Barrow, *Química física para las ciencias de la vida*. (págs. 57-58).
- Carbajo, J. I. (1995). Estudio Experimental Del Estado Mixto En Superredes y Películas Superconductoras De Alta TC. *Universidad Complutense De Madrid, España*.
- Ch jet, C. (2011). Influence of Defects on Structural and Electncal Properties of VO₂. *Journal of Applied Physics*.
- Cox, P. A. (2009). Transition metal oxides: An introduction to their electronic structure and. *Clarendon Press*.
- Eurotherm Controls. (818). *Manual de usuario controlador Eurotherm 810*.
- Fan, L. L., Chen, S., Luo, Z. L., Liu, Q. H., Wu, Y. F., Song, L., . . . Gao, C. (2014). Strain Dynamics of Ultrathin VO₂ Film Grown on TiO₂ (001) and the Associated Phase Transition Modulation. *Nano letters*.
- García, M. A., Antón, J. C., Rodríguez, J. C., Martín, F. J., & Ortega, G. J. (2010). Instrumentación Electrónica. *Universidad de Oviedo*.
- Herman, M., Richter, W., & Sitter, H. (2004). Epitaxy. *Materials Science (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg)*.
- Keithley Instrument, I. (2011). *User´s Manual Keithley 2400* .
- LA, L., & W, P. (1969). Optical and Transport Properties of High Quality Crystais of V₂O₄ Near the Metallic Transition Temperature. *Solid State Communications An International Journal*.
- Leroux , C., & Nihoul, G. (1958). Theoretical structures of VO₂ polymorphs and in situ electron microscopy. *Physical Review B*.

- Morales, J., Arias, J., Garcés, J., Guerrero, A., Salazar, L., & Bolaños, G. (2009). Efecto del Substrato en las Propiedades Eléctricas de Películas Delgadas de Dióxido de Vanadio Crecidas por Magnetron Sputtering R.F. *Revista Colombiana de Física*.
- Morin, F. J. (1959). Oxides which show a metal to insulator transition at the Neel temperature. *Physical Review Letters* 3.
- Rao, C. N., & Rao, K. J. (1992). Phase transitions in solids: an approach to the study of the chemistry and physics of solids. *Oxford University Press*.
- S. Shin, S. S. (1990). Vacuum-ultraviolet reflectance and photoemission study of the metalinsulator phase transition in VO₂, V₆O₁₃, and V₂O₃. *Physical Review B* 41.
- Thanh, D. H., Long, P. D., Bich, V. T., & Dinh, N. Y. (1998). Structural formation And Raman scattering spectrum of Vanadium oxide thin films made by electron beam deposition. *Institute of Materials Science-NCST of Vietnam*.
- WU, Z., NASHIYAMA, I., & NARAMOTO, H. (1998). Fundamentals of vanadium dioxide thin films as possible components of intelligent window. *Atomic Energy Research Institute*.
- Youn, D. H., Lee, J. W., Chae, B. G., Kim, H. T., Maeng, S. L., & Kang, K. Y. (2004). *Journal of Applied Physics* 95.

Anexo A: Sistema para medidas de resistencia en función de la temperatura

El sistema permite caracterizar eléctricamente materiales mediante curvas de resistencia en función de la temperatura. El horno eléctrico de tipo resistivo. En la parte superior del horno se encuentra un porta muestras, el cual permite depositar muestras de hasta 1cm^2 , aplicando el método de las cuatro puntas y el método de Van Der Pauw se determina el valor de la resistencia. Utilizando el dispositivo Keithley 2400 que funciona como fuente y medidor, se realiza la adquisición de datos por medio de una interfaz implementada en LabVIEW utilizando un puerto RS232 dispuesto en el sistema de calentamiento del horno y un puerto GPIB para el Keithley 2400. Una vez implementado el sistema de control de temperatura se le asigna el nombre de HiTem628.

1. Especificaciones técnicas

En la actualidad existen diversos métodos para la obtención del parámetro de resistividad eléctrica, de los cuales se destacan tres por su aplicabilidad, el método de dos puntos, el de cuatro puntos y el de Van der Pauw. Se requiere de un equipo que permita caracterizar eléctricamente diferentes materiales dispuestos en forma de película delgada o en material en bloque dentro de un rango de temperaturas desde temperatura ambiente hasta una temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$.

2. Esquema general del sistema

El esquema general del montaje es un diagrama simplificado del sistema de control continuo en lazo cerrado de temperatura del horno. El sistema está

constituido por un controlador de temperatura, un tiristor, una etapa de potencia y amplificación realizada por medio de un transformador, un horno de resistencia eléctrica y un sensor de temperatura tipo K con el que cuenta el horno. En la Figura A1-1 se ilustra el esquema general del nuevo sistema de control de temperatura en lazo cerrado.

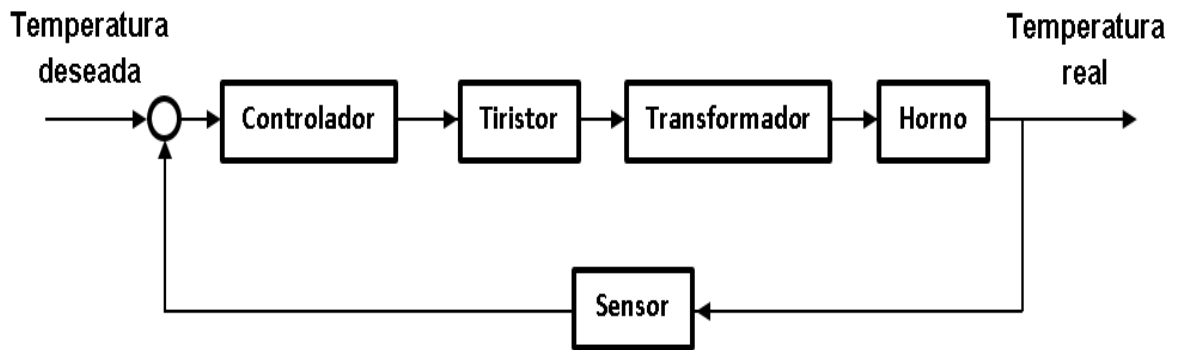


Figura A1- 1: Esquema del sistema de Control De Temperatura.

3. Diseño hardware

A partir de los elementos con los que se dispone en el laboratorio de bajas temperaturas de la Universidad del Cauca y teniendo en cuenta las especificaciones técnicas, se diseña un circuito eléctrico que va a controlar los cambios de temperatura. A continuación se describen los elementos para el sistema HiTem628.

Horno

El horno con el que cuenta el laboratorio de baja temperaturas de la Universidad del Cauca para el desarrollo del proyecto cuenta con las siguientes características:

- Tipo resistivo.
- Cilíndrico de 3 cm de diámetro.

- Temperatura máxima de 900°C.
- 2 termocuplas.

Controlador.

En el mercado existe una gran variedad de marcas y tipos de controladores de temperatura, estos controladores cuentan con una serie funciones, ventajas y características, de acuerdo con las necesidades específicas del cliente, como son la versatilidad para manejar varios tipos de termopares, mayor rango de corriente, y algunos de ellos cuentan con su propia interfaz de acceso por computador, todos ellos orientados a mantener la temperatura en un valor estable.

El laboratorio de baja temperaturas de la Universidad del Cauca cuenta con un controlador de temperatura que cumple con las características necesarias para la implementación del sistema, a continuación se muestran las características fundamentales del controlador:

- Controlador de temperatura Eurotherm 810 Microprocessor Based.
- Microprocesador programable.
- Dimensiones 96 x 96 x 200 mm.
- Tipos de termopares: S, B, R, K, E, J, W, N, Cu o PT100.
- Alimentación 100/110/120V o 200/220/240 VAC.
- 2 salida de alarma relé.

Tiristor

Para regular la energía entregada a las resistencias, se recurre al uso de un tiristor el cual realizar un control sobre el paso de la corriente a la resistencia. El

laboratorio de baja temperaturas de la Universidad del Cauca cuenta con un tiristor que cumple con las siguientes características:

- Eurotherm 425/426
- Alimentación 240V 198-264V rms.
- Dimensiones 125 x 96 x 94mm.
- Entrada Analógica 0-5 V / 0-20mA.

Transformador

El transformador es un dispositivo activo que permite variar una función como el voltaje o la intensidad de corriente, por lo tanto se utiliza un transformador de tipo reductor de voltaje que permite alcanzar corrientes hasta de 54.5 amperios.

El laboratorio de baja temperaturas de la Universidad del Cauca cuenta con un transformador que tiene las siguientes características:

- MARX 5560Wittlich
- Primario 220 V
- Secundario 55V
- Frecuencia 50/60Hz
- Conmutación 14.3 A – 54.5A

a. Esquema general del sistema de control

El diseño de este sistema se sintetiza en la pirámide de automatización, en cuya base se sitúan los dispositivos de control más elementales como sensores y actuadores. Para la implementación del sistema se tienen en cuenta los siguientes niveles:

Nivel de control supervisor.

Nivel de control básico.

Nivel de instrumentación y actuadores.

En la figura A1-2 se realiza la pirámide de automatización para el sistema de control teniendo en cuenta los parámetros antes mencionados.

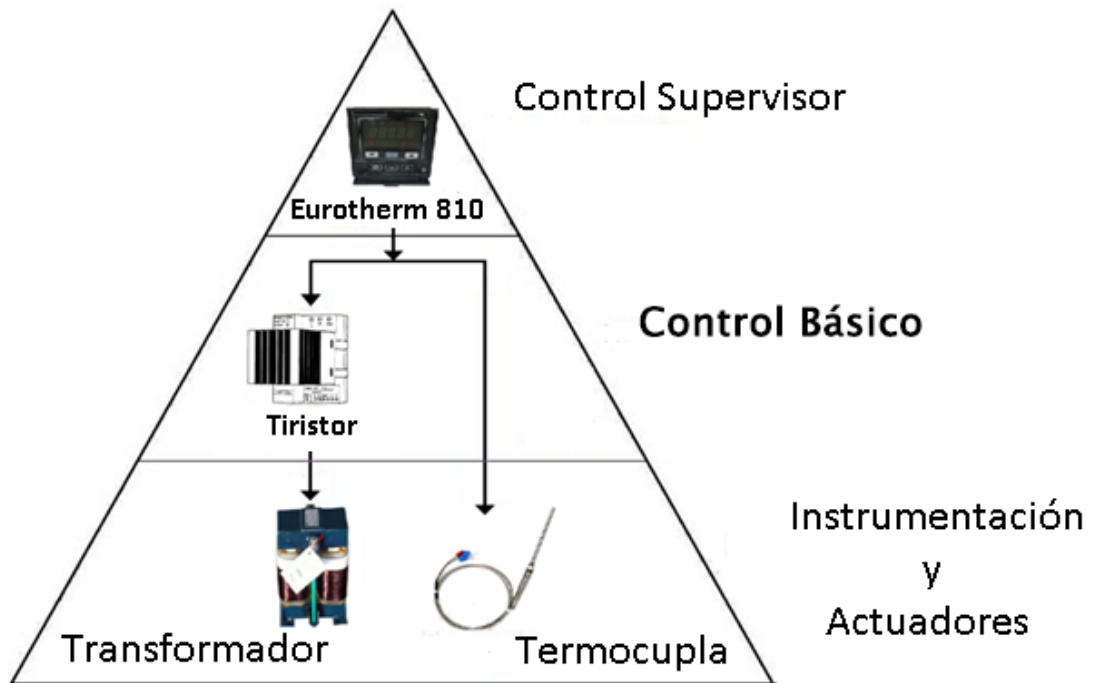


Figura A1- 2: Pirámide de automatización para el sistema de control HiTem628.

Instrumentación y Actuadores: En esta etapa se ubica la termocupla tipo K interna del horno. Además se encuentran los distintos actuadores entre los cuales se destacan el transformador encargado de suministrar la potencia al horno, el interruptor ON-OFF de 220 V, las luces piloto y los elementos de protección como los fusibles.

Control Básico: el tiristor controla el flujo de corriente al transformador, siempre y cuando exista un pulso en la puerta (gate) del tiristor.

Control y Supervisión: La supervisión de este proyecto se realiza a través de la interface hombre-máquina. El sistema de control incorpora una estación para la visualización, monitoreo del proceso y de las variables involucradas en el mismo (Temperatura, Velocidad de Calentamiento y Tiempo de permanencia) mediante el controlador de temperatura.

4. Diseño software

Se realiza el diagrama de flujo para representar el proceso de adquisición de datos.

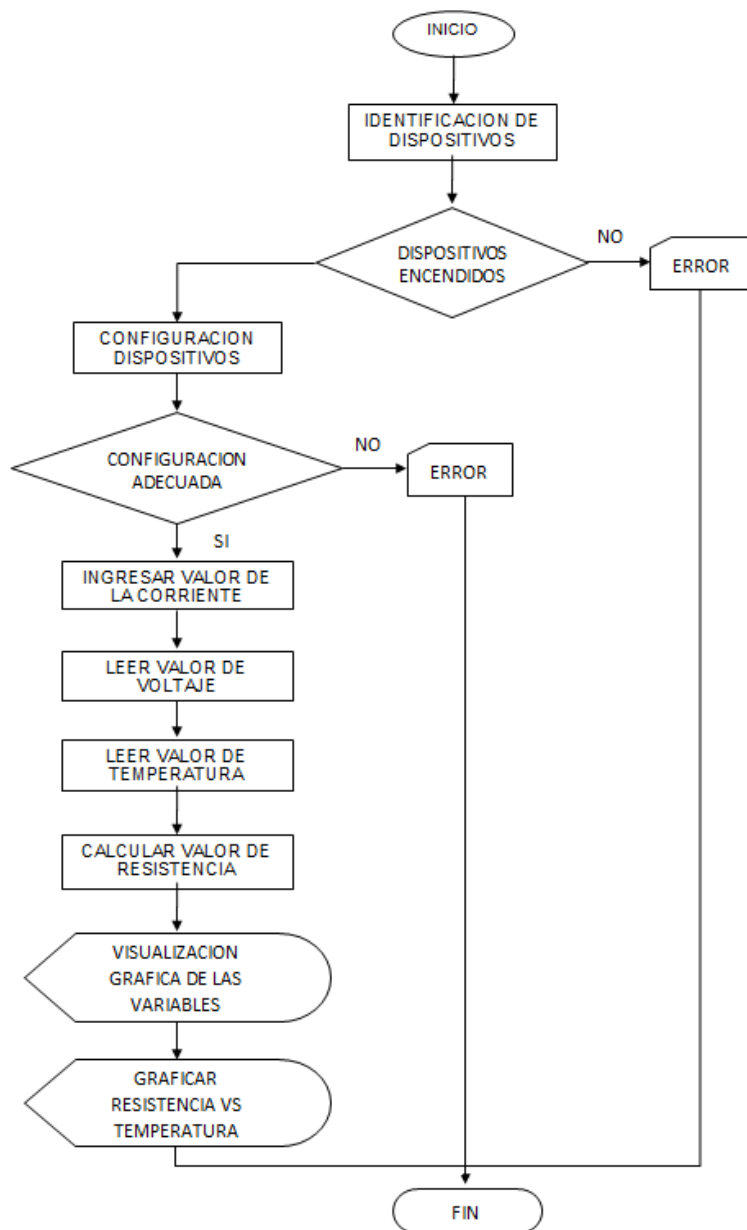


Figura A1- 3: Diagrama de flujo del proceso para la adquisición de datos y funcionamiento del sistema de control.

El sistema para caracterización eléctrica de materiales en función de la temperatura se comunica a través de puerto serial RS232 con el controlador Eurotherm 810 para la lectura de la temperatura, mientras que para el dispositivo

Keithely 2400 se comunica por puerto GPIB con dirección 24; en caso de que los dispositivos no se encuentren encendidos, el programa muestra en pantalla un mensaje de error. El programa se encarga de verificar el modo de operación, configura al dispositivo Keithely 2400 en modo de fuente de corriente y en modo de medidor de voltaje.

5. Implementación hardware

En el proceso de implementación se acoplan los elementos de manera ordenada con el fin de realizar un montaje robusto, eficiente y fácil de manejar. El hitem 628 incorpora los elementos necesarios que permiten realizar la caracterización eléctrica de materiales en función de cambios de temperatura en un rango que puede variar desde ambiente hasta 900 °C.

a. Lista de elementos

En la tabla A1-1 se muestran los elementos necesarios para el desarrollo e implementación del sistema.

Tabla A1- 1: Elementos.

Elemento	Cantidad	Elemento	Cantidad
Horno	1	Porta Fusible 32 A	1
Controlador	1	Porta Fusible 1.5 A	2
Tiristor	1	Selector On/Off	2
Transformador	1	Luz piloto verde	1
Fusible 32 A.	1	Cable calibre 14	8 m
Fusible 1.5 A	2	Bornera	6

b. Estructura externa

El sistema de control de temperatura del horno resistivo se soporta sobre una estructura metálica modificada, la estructura se adquirió de segunda mano, se realizaron modificaciones necesarias tales como reforzar y adaptar partes metálicas adicionales para soportar los elementos.

Se construye la tapa frontal y posterior con lámina galvanizada calibre 22 para la estructura, con el fin de mantener el sistema aislado. Las tapas laterales de material de acrílico de 2 mm el sistema se observa en la figura 2-4.

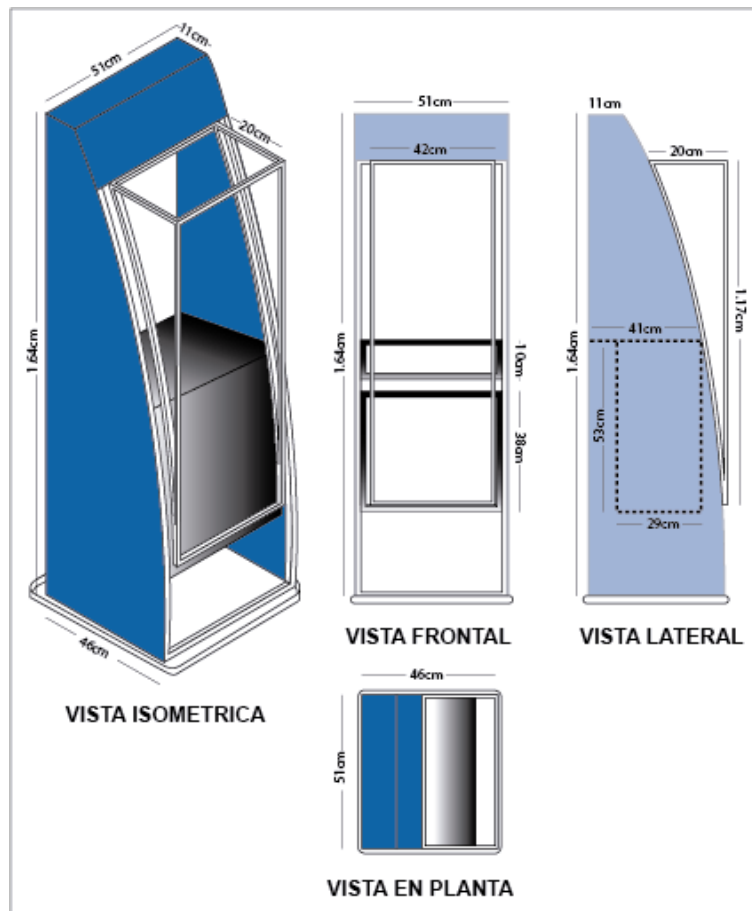


Figura A1- 4: Estructura rígida.

Se diseña un tablero de control de acrílico de 4mm de espesor para la parte frontal del sistema figura A1-5.



Figura A1- 5: Panel de control sistema HiTem628.

En la figura A1-6 se muestra la distribución de los elementos del sistema de acuerdo con su distribución en la pirámide de control.

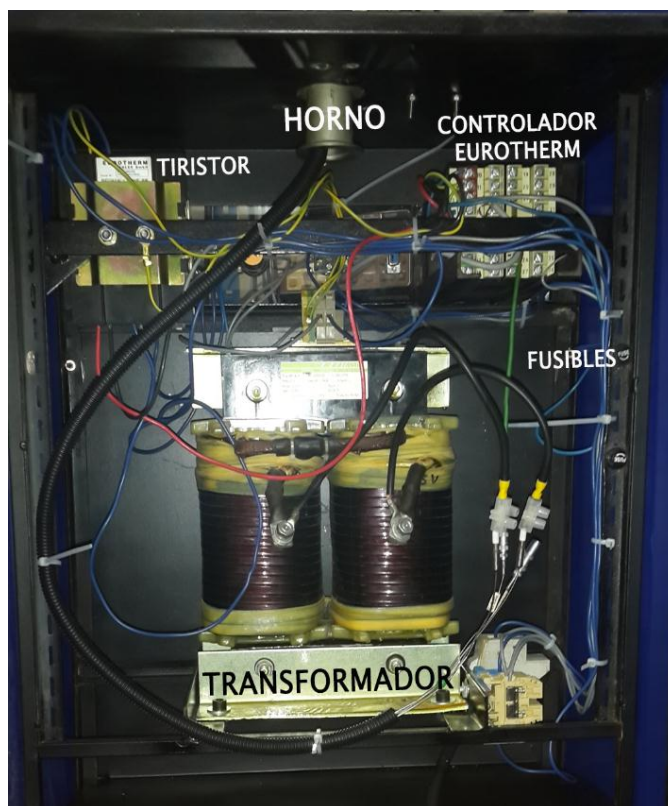


Figura A1- 6: Parte posterior del sistema HiTem628 con los elementos principales de control del sistema.

c. Esquema eléctrico

En la figura A1-7 se aprecia la etapa de potencia que controla el encendido o apagado de la resistencia del horno, dependiendo del valor digital que arroje la etapa de control y permita o no la conmutación del tiristor.

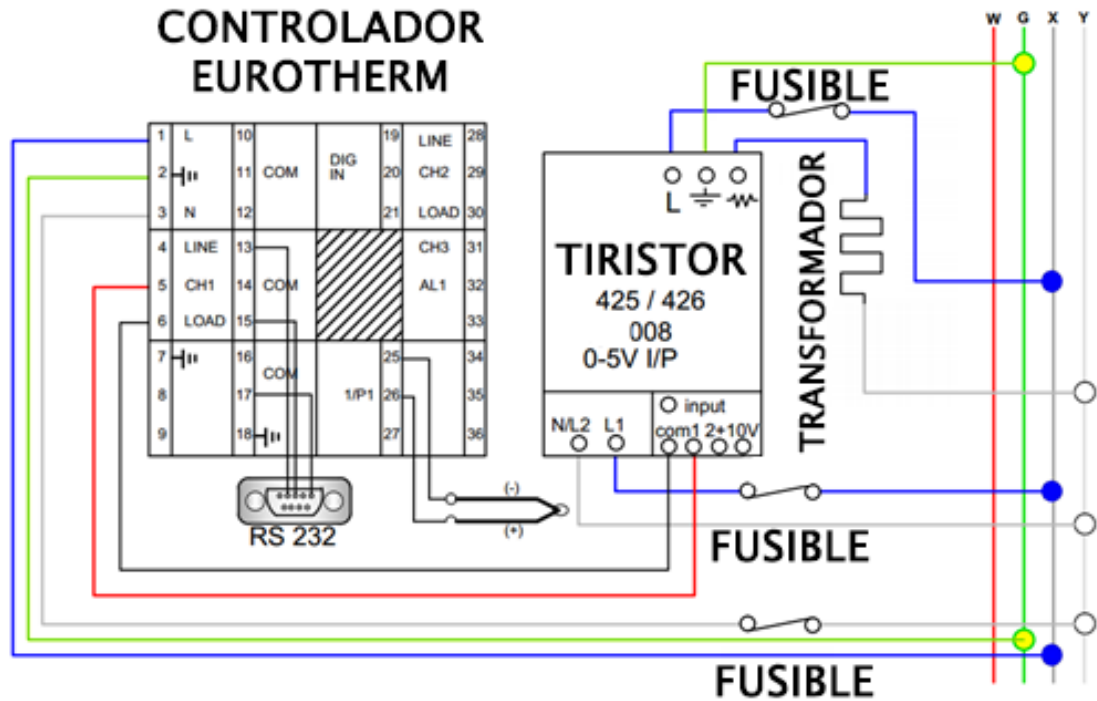


Figura A1- 7: Circuito eléctrico del control de temperatura del horno resistivo.

d. Porta muestras

Para el desarrollo del proyecto, se necesita de un porta muestras que permita una buena conducción térmica para depositar la película de dióxido de vanadio y así caracterizar las propiedades eléctricas mediante medidas de resistividad en función de la temperatura. Se diseña el plano para el porta muestras que se fabrica en aluminio y se lleva a la fresadora CNC para su construcción.

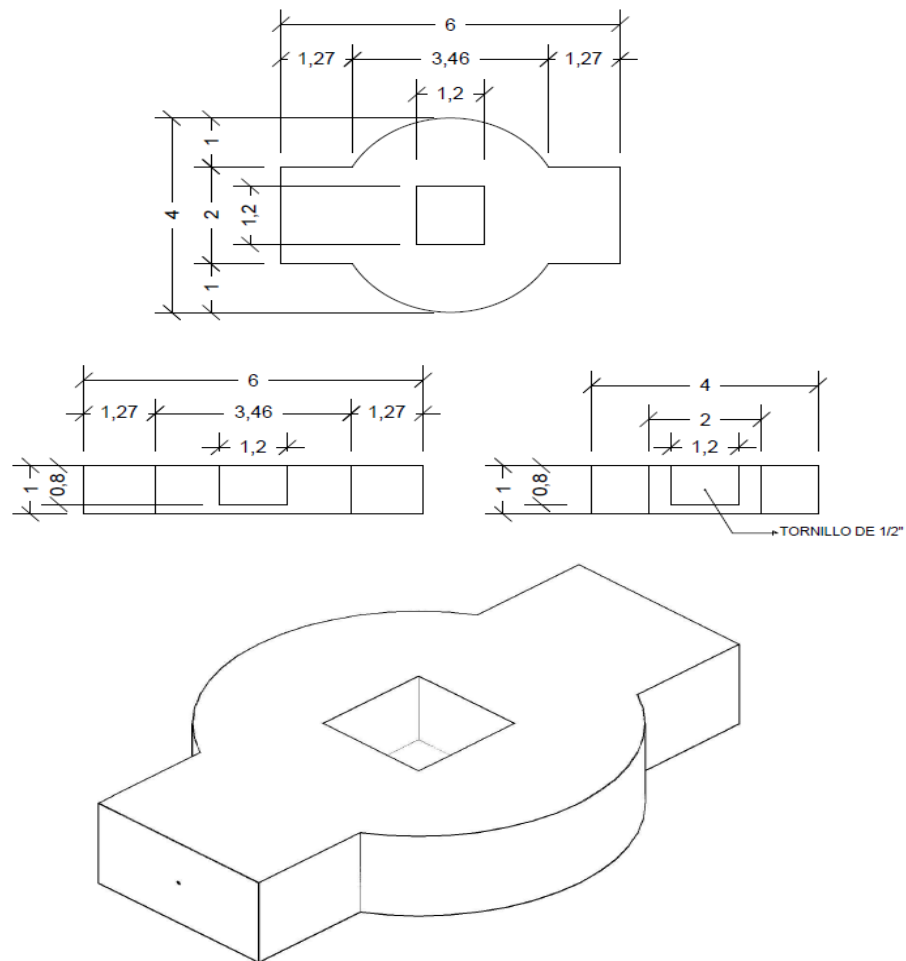


Figura A1- 8: Plano para el diseño del porta muestras de aluminio.



Figura A1- 9: Sistema CNC para el diseño del porta muestrade aluminio

e. Adquisición de datos

El sistema se comunica mediante dos puertos dispuestos de la siguiente manera.

Puerto serial RS 232

El protocolo RS-232 es un estándar mundial que rige los parámetros de uno de los modos de comunicación serial. Por medio de este protocolo se estandarizan las velocidades de transferencia de datos, la forma de control que utiliza dicha transferencia, los niveles de voltajes utilizados, el tipo de cable permitido, las distancias entre equipos, los conectores, etc. Además de las líneas de transmisión (Tx) y recepción (Rx), las comunicaciones seriales poseen otras líneas de control de flujo (Hands-hake), donde su uso es opcional dependiendo del dispositivo a conectar.

Puerto GPIB 488

IEEE488 (GPIB) es un estándar de conexión que permite la comunicación de una computadora con instrumentos electrónicos de medida como pueden ser generadores de funciones, osciloscopios, medidores, etc. Las siglas GPIB corresponden a General Purpose Interface Bus, pero está diseñado específicamente para la conexión con instrumentos de medida.

Existen múltiples plataformas de software que permiten la conexión de los instrumentos de medida, cuyas librerías están equipadas con las funciones más comunes que el usuario pueda llegar a necesitar sin tener que realizar códigos de programación. En este proyecto se trabaja con la interface LabVIEW de National Instruments orientado a la programación grafica en lugar de desarrollo de código, manteniendo la compatibilidad con otros compiladores de propósito general a través de su producto Measurement Studio. (García, Antón, Rodríguez, Martín, & Ortega, 2010)

6. Implementación software

La versatilidad de un sistema de adquisición de datos está marcada por la digitalización de las señales. Incluir la interfaz con el usuario, permite entre otras cosas; el procesamiento, visualización, almacenamiento y control de las variables físicas que intervienen en el proceso. A continuación se describen las etapas del diagrama de bloques de la interfaz para un instrumento virtual (VI) diseñado para la adquisición de datos del equipo HiTem 628.

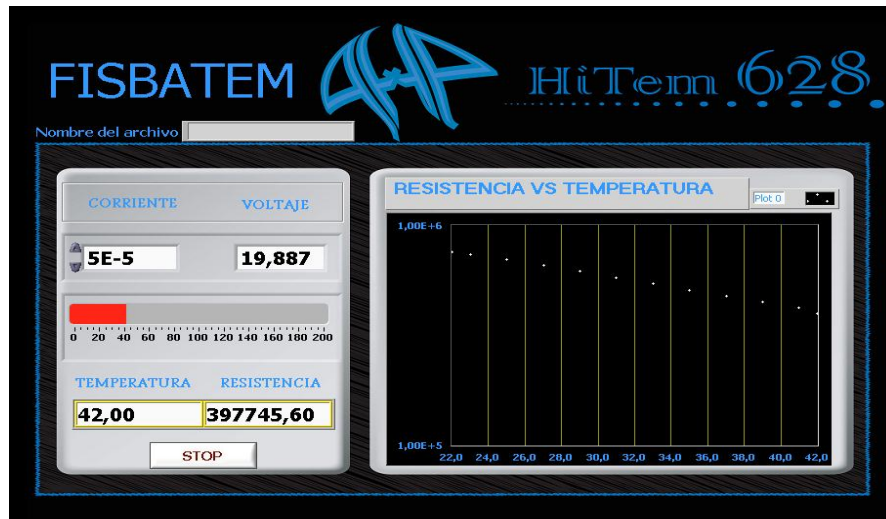


Figura A1- 10: Interfaz de usuario del sistema controlador de temperatura HiTem628.



Figura A1- 11: Diagrama de bloques diseñado en labVIEW para el sistema controlador de temperatura HiTem628.

En la interface de usuario se encuentra una ventana que contiene la información de la dirección de comunicación del controlador eurotherm 810. Se puede ingresar el valor de la corriente que debe suministrar la fuente Keithley 2400, en pantalla se muestra el valor de la temperatura censada por la termocupla tipo K, el

valor de la resistencia y por último la gráfica de resistencia en relación con la temperatura.

7. Integración hardware y software

a. Configuración Eurotherm

El controlador eurotherm 810 está compuesto por un microprocesador y por lo tanto la mayoría de los cambios en las entradas, salidas, alarmas entre otros se llevan a cabo en el software (configuración). Los cambios en la configuración se realizan al habilitar en el hardware el switch CONFIG.

Al iniciar la configuración se observa en la pantalla del controlador la palabra CONF, se debe mantener presionado el botón de desplazamiento y aparecerá en la pantalla el mnemotécnico C1, para observar el valor numérico se puede presionar el botón arriba o abajo y así poder modificar los valores .

La configuración se describe detalladamente en el anexo I.

b. Configuración del Eurtherm 810 para control de temperatura y emisión de datos (ABCD)

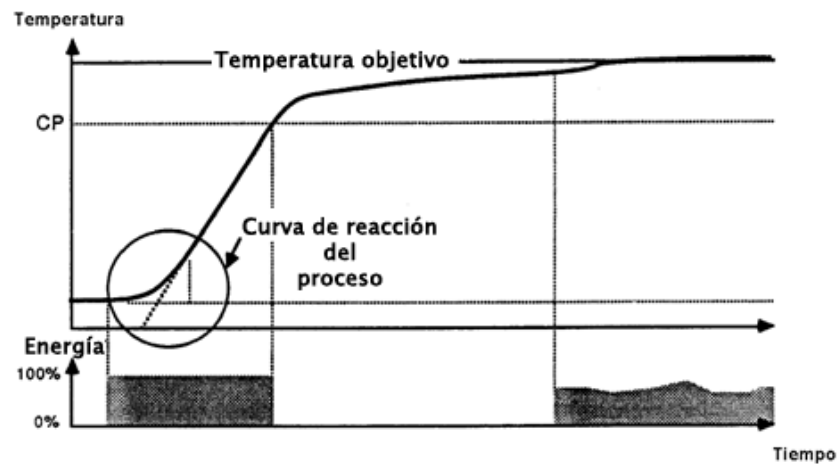
Para el correcto funcionamiento del equipo Hitem 628 se debe realizar una configuración adecuada del controlador eurotherm 810, teniendo en cuenta que a cada variable (ABCD) le corresponde un valor.

Teniendo en cuenta las especificaciones del manual del usuario para el controlador eurotherm 810 y la necesidad del sistema, se realiza la configuración que se observa en la tabla A1-2.

Tabla A1- 2: Valores para la Configuración del Eurotherm 810.

NEMOTECNICO	A	B	C	D
C1	0	0	0	2
C2	0	0	0	0
C3	0	0	0	0
C4	0	1	7	3
C5	0	1	2	0
C6	0	1	0	0
C7	0	1	0	0
C8	1	0	0	2

En la figura A1-12 se observa la curva del proceso de calentamiento en función del tiempo según el manual de usuario del controlador eurotherm 810.

**Figura A1- 12:** Curva característica para rampa de calentamiento.

c. Fuente de corriente y medidor de voltaje.

Para llevar a cabo el método de las cuatro puntas es necesario tener una fuente de corriente y un medidor de voltaje; en el laboratorio de bajas temperaturas de la Universidad del Cauca contamos con un dispositivo Keithley 2400 que se comporta como fuente y medidor, su rango de operación se describe en la tabla A1-3.

Tabla A1- 3: Keithley 2400 parámetros como fuente de corriente y medidor de voltaje. (Keithley Instrument, 2011)

Programación exacta para la corriente			
Rango	Resolución Programación	23°C±5°C	Pico a pico
1.00000 μA	50 pA	0.035% + 600pA	5 pA
10.0000 μA	500 pA	0.033% + 2nA	50 pA
100.000 μA	5 nA	0.031% + 20nA	500 pA
1.00000 mA	50 nA	0.034% + 200nA	5 nA
10.0000 mA	500 nA	0.045% + 2 μA	
100.000 mA	5 μA	0.066% + 20 μA	
1.00000 A ²	50 μA	0.27 % + 900 μA	

Medición de voltaje			
Rango	Max. Resolución	Resistencia entrada	Exactitud (23°C±5°C)
200.000 mV	1 μV	>10G Ω	0.012% + 300 μV
2.00000 V	10 μV	>10G Ω	0.012% + 300 μV
20.0000 V	100 μV	>10G Ω	0.015% + 1.5 mV
200.000 V	1 mV	>10G Ω	0.015% + 10 mV



Figura A1- 13: Fuente de corriente y medidor de voltaje Keithley 2400.

8. Verificación del controlador de temperatura

a. Calentamiento por rampa

Las pruebas en este caso son regidas por la programación en el controlador de temperatura eurotherm 810, se realiza un calentamiento por rampa en 3 etapas.

Primera etapa: se realiza el calentamiento del horno, el controlador incrementa la corriente para aumentar la temperatura desde ambiente hasta 100°C en un tiempo de 30 minutos.

Segunda etapa: se mantiene la temperatura constante en un valor de 100°C durante 3 segundos.

Tercera etapa: el enfriamiento se realiza por radiación, se presenta la disminución de temperatura desde 100°C hasta la temperatura ambiente en un lapso de 40 minutos.

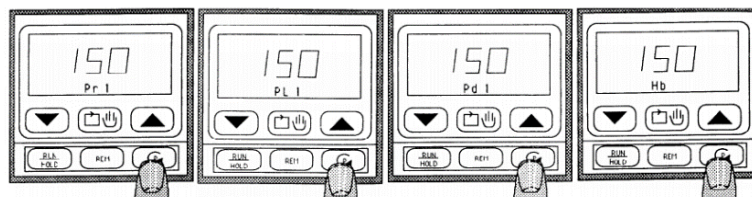



Figura A1- 14: Configuración de la rampa del controlador de temperatura. (Eurotherm Controls, 818)

Para programar la rampa de calentamiento, se debe seguir el siguiente protocolo:

1. Encender el sistema HiTem628
2. Para ingresar los valores de la rampa se debe mantener el botón  sostenido por 5 segundos.
3. El primer parámetro a programar es la rata de calentamiento (Pr1), se ingresa el valor deseado utilizando los botones arriba y abajo del panel frontal.
4. Para ingresar el parámetro de la temperatura que se desea mantener estable, se presiona el botón de desplazamiento hasta lograr el código PL1.
5. En el parámetro Pd se ingresa el tiempo que se mantiene la temperatura estable, teniendo en cuenta que los tiempos que maneja el controlador están en segundos.
6. El parámetro Hb controla la potencia de trabajo del controlador, se aconseja mantener el valor hasta en un 70% de potencia.
7. Finalmente se debe finalizar la rampa, el siguiente parámetro es el Pr2 en el cual para una sola rampa se debe ingresar el valor de cogido END. Cabe anotar que el controlador eurotherm 810 ofrece la posibilidad de realizar hasta 8 rampas, es decir que va desde Pr1 hasta Pd8.
8. El enfriamiento se hace por inercia térmica.

Se realiza una gráfica de temperatura en función del tiempo con el uso de una interfaz de prueba en LabVIEW, La respuesta obtenida del proceso de calibración se muestra en la figura A1-15.

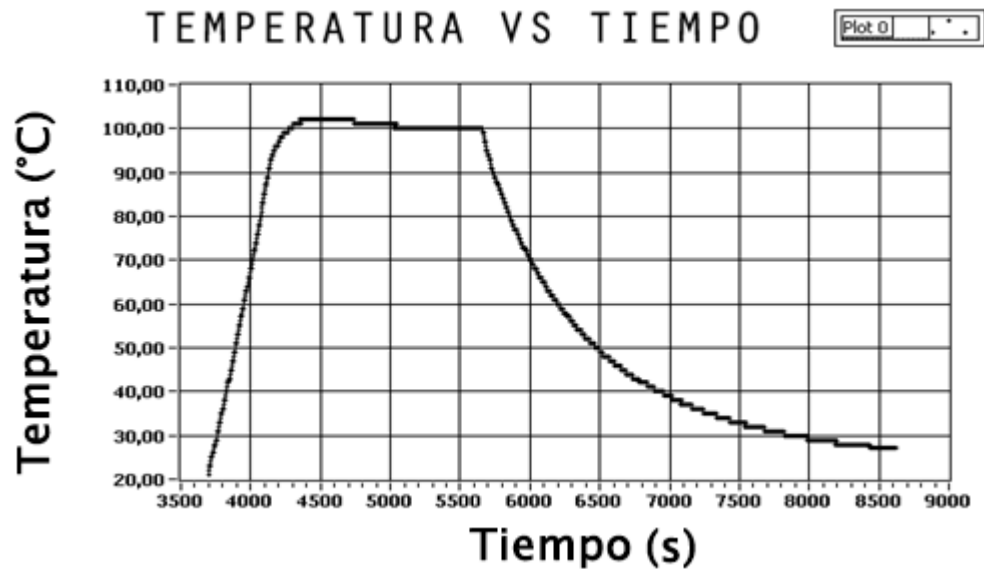


Figura A1- 15: Respuesta rampa según el manual del controlador Eurotherm 810.

b. Calentamiento por configuración manual.

En este caso el calentamiento ya no se basa en una rampa programada, se ingresa el valor máximo de temperatura que debe alcanzar el horno (Set point) a demás se ingresa la potencia de trabajo; el máximo de temperatura fue hasta 100 °C y la potencia con un valor del 50%. Para que el controlador inicie se presiona el botón de manual.

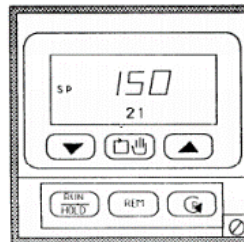


Figura A1- 16: Configuración manual del controlador de temperatura. (Eurotherm Controls, 818)

Pruebas sobre una resistencia

Se realiza una caracterización eléctrica a una resistencia de 17 K Ω para verificar el funcionamiento del sistema HiTem 628 y se obtienen los siguientes resultados confinados en la figura A1- 17.

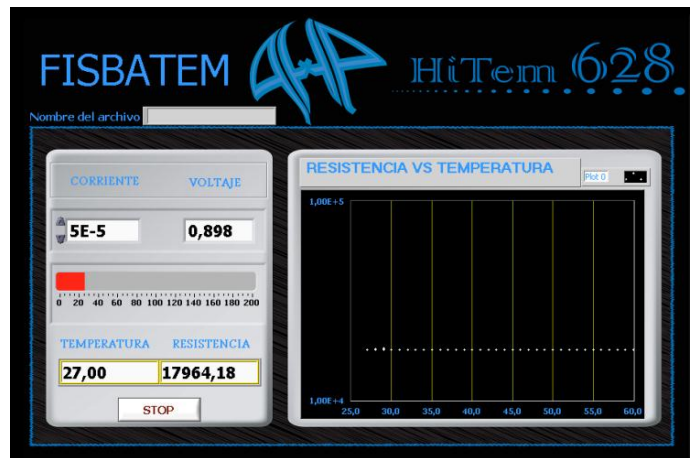


Figura A1- 17: Caracterización de una resistencia eléctrica desde la interface de usuario del sistema HiTem628.