

**EFFECTO DE LA TEMPERATURA DEL SUSTRATO SOBRE LAS
PROPIEDADES ELECTRICAS DE PELICULAS DELGADAS DE DIOXIDO DE
VANADIO (VO₂) CRECIDAS POR MAGNETRON SPUTTERING RF**

**JANIER ARIAS GARCIA
JAIME ANTONIO GARCES QUIJANO**

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

**EFFECTO DE LA TEMPERATURA DEL SUSTRATO SOBRE LAS
PROPIEDADES ELECTRICAS DE PELICULAS DELGADAS DE DIOXIDO DE
VANADIO (VO₂) CRECIDAS POR MAGNETRON SPUTTERING RF**

**JANIER ARIAS GARCIA
JAIME ANTONIO GARCES QUIJANO**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Ingeniero Físico**

**Director
GILBERTO BOLAÑOS PANTOJA
PROFESOR DEL DEPARTAMENTO DE FISICA**

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

POPAYÁN

2007

Nota de Aceptación

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

Jurado
M.Sc. Luís Fernando Echeverri
Departamento de Física
Universidad del Cauca

Jurado
M.Sc. Jorge Washington Coronel
Departamento de Física
Universidad del Cauca

Fecha de sustentación: Popayán, Febrero 8 de 2007

AGRADECIMIENTOS

El primer autor:

A mis padres, por su fuerza, su espíritu, su eterno amor, quienes me apoyaron durante el proceso, siendo más que amigos, siendo verdaderamente padres.

A mi amada y eterna novia por su incondicional ayuda y paciencia durante esta etapa.

A mis amigos por la unión y compañerismo que me brindaron.

Al Grupo de Física de Bajas Temperaturas por abrir sus puertas y permitirme el desarrollo de este trabajo.

A mis profesores, por su conocimiento y la amistad que me brindaron.

EL segundo autor:

A Dios quien fue y ha sido mi fuerza y el guía de cada uno de los pasos que he tomado en mi vida.

A mi amadísima madre quien con el esfuerzo que solo alguien como ella pudo hacer me dio la oportunidad de iniciar y terminar algo tan importante y es la gestora de todo esto.

A mis apreciados amigos quienes me acompañaron siempre y fueron el mejor apoyo en los mejores y peores momentos.

A mis no solo profesores, si no amigos, Gilberto Bolaños Pantoja, Jorge Washington Coronel, Carlos Rincón, Luís Fernando Echeverri, y demás profesores del departamento de física, que con su paciencia y dedicación me brindaron sus conocimientos y llevaron mi sueño a ser realidad.

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

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

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. ESTRUCTURA CRISTALINA DEL VO₂	19
1.1. POLIMORFOS DEL DIÓXIDO DE VANADIO VO ₂	19
1.2. TEORÍAS DE LA TRANSICIÓN SEMICONDUCTOR-METAL	24
1.2.1 Criterio de Mott	24
1.2.2 Modelo de Hubbard	26
2. DEPOSICIÓN DE PELICULAS DELGADAS DE VO₂	29
2.1 PRINCIPIO FÍSICO DEL SPUTTERING	29
2.1.1 Sistema Magnetron Sputtering RF	32
2.1.2 Fenómenos del crecimiento de películas delgadas	34
2.2 DESCRIPCION DEL SISTEMA MAGNETRÓN SPUTTERING RF	35
2.2.1 Medidor de flujo de gas	36
2.2.2 Adecuación de la nueva pieza porta sustrato	39
2.2.3 Horno Calefactor	40
2.2.4 Adecuación de fugas	41
2.3 FABRICACION DE PELICULAS DELGADAS DE DIOXIDO DE VANADIO CON EL SISTEMA MAGNETRÓN SPUTTERING	43
2.4 PARÁMETROS USADOS PARA EL CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS de VO ₂ .	47
2.4.1 Target	47
2.4.2 Elección de sustrato	47
2.4.3 Presión de los gases argón y oxígeno	47
2.4.4 Temperatura del sustrato	47

2.4.5	Tiempo de fabricación	48
2.4.6	Distancia Target sustrato.	48
3.	CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE DIÓXIDO DE VANADIO	49
3.1	CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA	49
3.2	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA.	51
3.2.1	Difracción de Rayos X (XRD).	51
3.2.1.1	Aplicaciones.	55
3.2.1	Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)	56
3.2.1.2	Modos de Trabajo en AFM	57
4.	RESULTADOS EXPERIMENTALES	61
4.1	CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE PELÍCULAS DELGADAS DE VO ₂	61
4.2	ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE VO ₂ POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).	71
4.3	ANÁLISIS MORFOLÓGICO DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE VO ₂ POR MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)	77
5.	CONCLUSIONES.	88
	BIBLIOGRAFIA	91

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Proyección de la estructura VO ₂ (M) en la dirección [010].	20
Figura 2. Proyección de la estructura VO ₂ (R) a lo largo de la dirección [010].	21
Figura 3. Proyección de la estructura VO ₂ (B) a lo largo de la dirección [010].	22
Figura 4. Proyección de la estructura VO ₂ (A) a lo largo de la dirección [001].	23
Figura 5. Movimiento de un electrón en una banda superior de Hubbard.	26
Figura 6. El cuadro muestra el movimiento de un hueco en una banda inferior de Hubbard.	27
Figura 7. Colisiones a diferentes rangos de energía	31
Figura 8. Esquema del sistema magnetrón sputtering RF.	32
Figura 9. Sistema Magnetrón Sputtering.	33

Figura 10.	Esquema de la trayectoria de confinamiento de los electrones en el cátodo de un sistema magnetrón sputtering circular planar.	34
Figura 11.	Etapas de formación de una película delgada.	35
Figura 12a.	Unidad de poder con set point.	38
Figura 12b.	Controladores de flujo de gas.	38
Figura 12c.	Cara opuesta de la unidad de poder con set point, potenciómetros de calibración.	39
Figura 13.	Porta sustratos, esquema elaborado en Solid Edge V17	40
Figura 14.	Horno Calefactor.	40
Figura 15.	Pasamuros.	41
Figura 16.	Conexiones a la cámara de Vacío.	42
Figura 17.	Equipo de pulverización Catódica.	43
Figura 18.	Cámara de vacío.	44
Figura 19.	Lector de presión del manómetro pirani.	45
Figura 20.	Generador de RF.	46
Figura 21.	Sintonizador de acople de impedancias.	46
Figura 22.	Sistema de caracterización eléctrica.	50

Figura 23. Horno calefactor del crióstato.	51
Figura 24. Geometría de las medidas de difracción de rayos X.	52
Figura 25. Representación matemática del vector de traslación.	53
Figura 26. Esquema del sistema AFM.	57
Figura 27a. Modo contacto	58
Figura 27b. Modo de altura constante	58
Figura 27c. Modo sin contacto	59
Figura 27d. Modo de dinámico.	59
Figura 28. Caracterización eléctrica de película delgada de VO ₂ sobre sustrato de silicio a 500°C.	62
Figura 29. Caracterización eléctrica de película delgada de VO ₂ sobre sustrato de silicio a 490°C.	63
Figura 30. Caracterización eléctrica de película delgada de VO ₂ sobre sustrato de silicio a 480°C.	64
Figura 31. Caracterización eléctrica de película delgada de VO ₂ sobre sustrato de silicio a 470°C.	66
Figura 32. Caracterización eléctrica de película delgada de VO ₂ sobre sustrato de silicio a 465°C.	67
Figura 33. Caracterización eléctrica de película delgada de VO ₂ sobre sustrato de silicio a 460°C.	68

Figura 34. Caracterización eléctrica de película delgada de VO ₂ sobre sustrato de silicio a 450°C.	69
Figura 35. Comparación de curvas de caracterización eléctrica de película delgada de VO ₂ a 465 y 480°C sobre sustrato de silicio.	70
Figura 36. Patrón de difracción de rayos x de película delgada de VO ₂ sobre sustrato de silicio a 450°C	72
Figura 37. Patrón de difracción de rayos x de película delgada de VO ₂ sobre sustrato de silicio a 460°C	74
Figura 38. Patrón de difracción de rayos x de película delgada de VO ₂ sobre sustrato de silicio a 465°C	75
Figura 39. Patrón de difracción de rayos x de película delgada de VO ₂ sobre sustrato de silicio a 480°C	76
Figura 40. Patrón de difracción de rayos x de película delgada de VO ₂ sobre sustrato de silicio a 500°C	77
Figura 41a. Imagen AFM en 2D de la morfología de la superficie de una película delgada de VO ₂ sobre una superficie de 1x1 μm crecida a 500 °C sobre un sustrato de silicio (100) con un tiempo de recocido de 15 minutos.	78
Figura 42. Imagen AFM en 3D de la morfología de la película crecida a 500°C con un recocido de 15 minutos sobre un sustrato de silicio(100).	80

Figura 43a. Imagen AFM en 2D de la morfología de la superficie de una película delgada de VO₂ sobre una superficie de 1x1 μm crecida a 480 °C sobre un sustrato de silicio (100) con un tiempo de recocido de 15 minutos. **81**

Figura 43b. Imagen AFM en 2D de la morfología de la superficie de una película delgada de VO₂ sobre una superficie de 1x1 μm crecida a 480 °C
Detalle en gris de los límites del borde de grano. **81**

Figura 44. Imagen AFM en 3D de la morfología de la película crecida a 480°C con un recocido de 15 minutos sobre un sustrato de silicio (100). **82**

Figura 45. Imagen AFM en 2D de la morfología de la superficie de una película delgada de VO₂ sobre una superficie de (2x2 μm para “a” y 3x3 μm para “b”) y crecida a 465 °C sobre un sustrato de silicio (100) con un tiempo de recocido de 15 minutos. **83**

Figura 46a. Imagen AFM en 3D de la morfología de la película crecida a 465°C con un recocido de 15 minutos sobre un sustrato de silicio (100).
(Superficie 2x2 μm). **84**

Figura 46b. Imagen AFM en 3D de la morfología de la película crecida a 465°C con un recocido de 15 minutos sobre un sustrato de silicio (100).
(Superficie 3x3 μm). **85**

Figura 47a. Imagen AFM en 2D de la morfología de la superficie de una película delgada de VO₂ crecida a 450 °C sobre un sustrato de silicio (100) con un tiempo de recocido de 15 minutos. **86**

Figura 47b. Imagen AFM en 2D de la morfología de la superficie de una película delgada de VO_2 crecida a $450\text{ }^\circ\text{C}$ Detalle en gris de los límites del borde de grano. **86**

Figura 48. Imagen AFM en 3D de la morfología de la película crecida a 450°C con un recocido de 15 minutos sobre un sustrato de silicio (100). **87**

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Estructuras del dióxido de vanadio.	23
Tabla 2. Parámetros para la fabricación de películas delgadas.	48
Tabla 3. Comparación de características eléctricas.	71
Tabla 4. Valores de rugosidad y tamaño de grano promedio de las muestras.	87

RESUMEN

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

Se estudio el efecto de la temperatura del sustrato sobre las propiedades eléctricas finales de las películas de VO₂ obtenidas.

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

Se analizo el efecto de la temperatura sobre la histéresis en películas de VO₂, fabricadas sobre sustratos de Silicio (100)

Las Películas de VO₂, crecidas a una temperatura de crecimiento 500°C sobre sustratos de silicio (100) mostraron cambios en la resistencia de 2300Ω de magnitud alrededor de 68°C.

Las Películas de VO₂, crecidas a una temperatura de crecimiento 490°C sobre sustratos de silicio (100) mostraron cambios en la resistencia de 1700Ω de magnitud alrededor de 68°C.

Las Películas de VO₂, crecidas a una temperatura de crecimiento 480°C sobre sustratos de silicio (100) mostraron cambios en la resistencia de 1700Ω de magnitud alrededor de 56°C.

Las Películas de VO₂, crecidas a una temperatura de crecimiento 470°C sobre sustratos de silicio (100) mostraron cambios en la resistencia de 2000Ω de magnitud alrededor de 68°C.

Las Películas de VO₂, crecidas a una temperatura de crecimiento 465°C sobre sustratos de silicio (100) mostraron cambios en la resistencia de 14800Ω de magnitud alrededor de 56°C.

Las Películas de VO₂, crecidas a una temperatura de crecimiento 460°C sobre sustratos de silicio (100) mostraron cambios en la resistencia de 4400Ω de magnitud alrededor de 68°C.

Las Películas de VO₂, crecidas a una temperatura de crecimiento 450°C sobre sustratos de silicio (100) no mostraron cambios en la resistencia.

INTRODUCCIÓN

El vanadio es un elemento perteneciente al grupo de los metales de transición, caracterizado por poseer varios números de valencia, en el caso del vanadio, éste, presenta estados de oxidación +2, +3, +4 y +5. Una de sus propiedades es la extraordinaria resistencia a la corrosión por lo que han sido usados como aditivo en la fabricación de instrumentación quirúrgica y diversidad de herramientas y maquinaria automotriz. El VO_2 , se encuentra dentro de los óxidos clasificados dentro de la llamada fase de Wadsley $\text{V}_2\text{nO}_{5\text{n}-2}$ o dentro de la fase de Magnéli $\text{VnO}_{2\text{n}-1}$, y presenta una fase de transición de semiconductor a metal alrededor de 68°C . [1] Esto hace que el dióxido de vanadio (VO_2) crecido en forma de película delgada sea uno de los más estudiados, por sus propiedades llamativas tanto para la investigación teórica, como para las aplicaciones tecnológicas.

La fabricación de películas delgadas de dióxido de vanadio VO_2 ha tomado entonces mucha importancia en los últimos tiempos, [2] por sus potenciales aplicaciones eléctricas y su potencial uso como interruptores ópticos. Sin embargo lo importante y decisivo es que cada uno de los parámetros de crecimiento hace que muchas veces sus muy especiales propiedades se manifiesten en mayor o menor intensidad, lo cual hace imprescindible tener cada vez más, un mayor control sobre dichos parámetros. La temperatura del sustrato es uno de los parámetros mas importantes ya que de éste depende en gran medida la cristalización de la película y la formación de granos. Es por eso que el presente trabajo se propone establecer el papel que juega la temperatura de crecimiento con respecto a las propiedades eléctricas de target de vanadio metálico e introduciendo oxígeno en la atmósfera de la cámara durante el proceso.

La oxidación fue controlada usando una mezcla de oxígeno y argón como gas de proceso. La estructura cristalina de las películas se estableció por difracción de rayos x, por medio de la cual verificamos la formación de dióxido de vanadio en fase pura, así como fases mezcladas (V_2O_5 , V_2O_3 y VO_2).

En el capítulo 1 se muestra de manera detallada las características estructurales del dióxido de vanadio a través del análisis de los polimorfos que este presenta y en especial de los dos más importantes dentro de la transición semiconductor-metal. Además se mostraran algunas de las teorías que tratan de explicar el origen y el por que de la transición.

En el capítulo 2 se muestra el principio físico que rige la deposición de películas delgadas a través del fenómeno de sputtering, así como el modo de operación del sistema magnetrón sputtering RF. También se mencionan las diferentes etapas en el crecimiento de una película delgada sobre el sustrato, así como una completa descripción del equipo usado para fabricar las películas.

En el capítulo 3 se muestra brevemente en que consiste cada una de las diferentes técnicas de caracterización usadas para determinar las propiedades eléctricas, así como de las características morfológicas y cristalográficas.

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

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

1. ESTRUCTURA CRISTALINA DEL VO₂

1.1 POLIMORFOS DEL DIÓXIDO DE VANADIO VO₂

Entre los óxidos de vanadio el más estudiado es quizás el dióxido de vanadio (VO₂). El vanadio presenta 14 formas de oxidación [4] pero solo el dióxido de vanadio VO₂, es el que presenta una transición de fase semiconductor-metal, donde los cambios en la conductividad eléctrica pueden llegar a 6 órdenes de magnitud, al llegar a una temperatura de 68°C. Esta transición es responsable de sus especiales propiedades y de su potencial utilidad en aplicaciones optoelectrónicas. Aunque el VO₂ puede presentar diferentes estructuras cristalinas basadas en redes bcc, con octaedros de oxígeno y vanadio, la estructura de rutilo es estable entre de 68°C a 1540°C. Es decir que se presenta en el momento de la transición. En efecto la estructura que inicialmente presenta una fase monoclinica VO₂(M) y se encuentra en estado semiconductor pasa a un estado metálico que presenta una fase Tetragonal Rutilo VO₂(R), esta transición Semiconductor-metal es la propiedad [5] más importante que presenta este material ya que se da en condiciones de temperatura favorables para su uso en diversas aplicaciones tecnológicas. En el estado semiconductor, a baja temperatura $T < T_c$, se presenta una estructura VO₂(M) monoclinica con parámetros de red $a = 4.56 \text{ \AA}$, $b = 5.38 \text{ \AA}$, $c = 5.75 \text{ \AA}$ y $\beta = 122^\circ$. En la estructura VO₂ (M) se observan 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 (Véase Fig.1), y se ubican a dos distancias diferentes: a 0.215 y 0.3162nm, en lugar de 0.2851nm como en la estructura de rutilo.

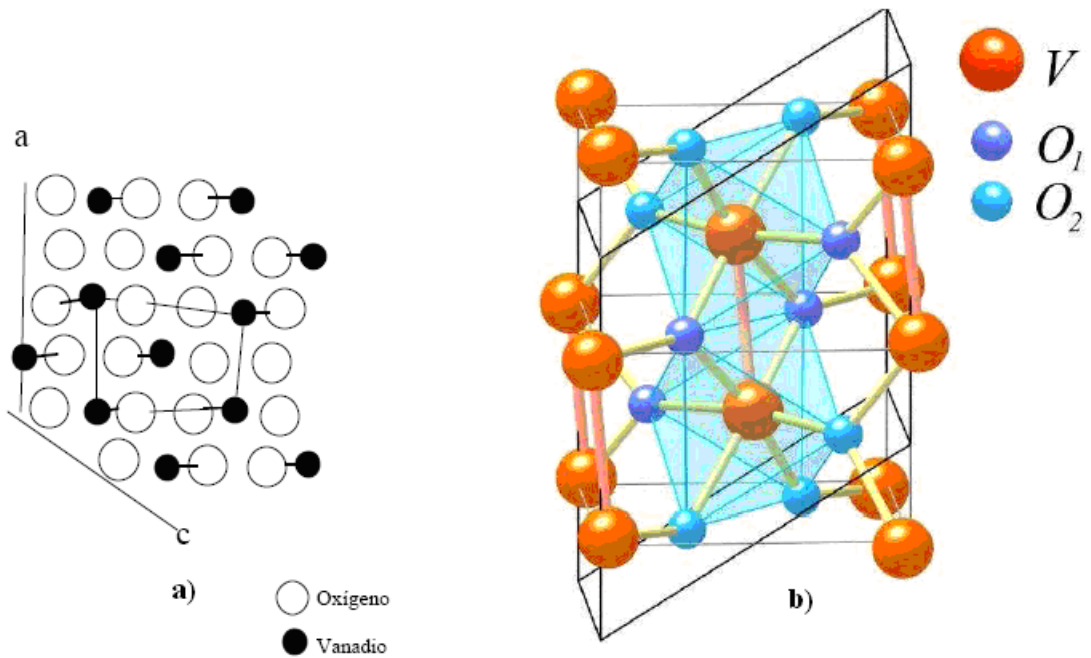


Figura.1 Proyección de la estructura del $\text{VO}_2(\text{M})$ en la dirección $[010]$.

Al llegar entonces a la temperatura crítica la estructura pasa a un estado metálico de alta temperatura $T > T_c$ y el VO_2 tiene ahora estructura tetragonal rutilo $\text{VO}_2(\text{R})$. En éste cada ion de vanadio (V^{+4}) se encuentran rodeado de un octaedro compuesto de oxígenos con parámetros de red $a=b=4.55 \text{ \AA}$ y $c=2.88 \text{ \AA}$ los dos enlaces $\text{V}-\text{O}$ de 0.1933 nm y los otros cuatro de 0.1922 nm , con los cuatro ejes alineados alternativamente a lo largo de $[110]$ y $[1 \bar{1} 0]$. Los diferentes lados compartidos del octaedro construyen cadenas de la estructura a lo largo del eje c , como puede apreciarse en la figura (figura 2) [6].

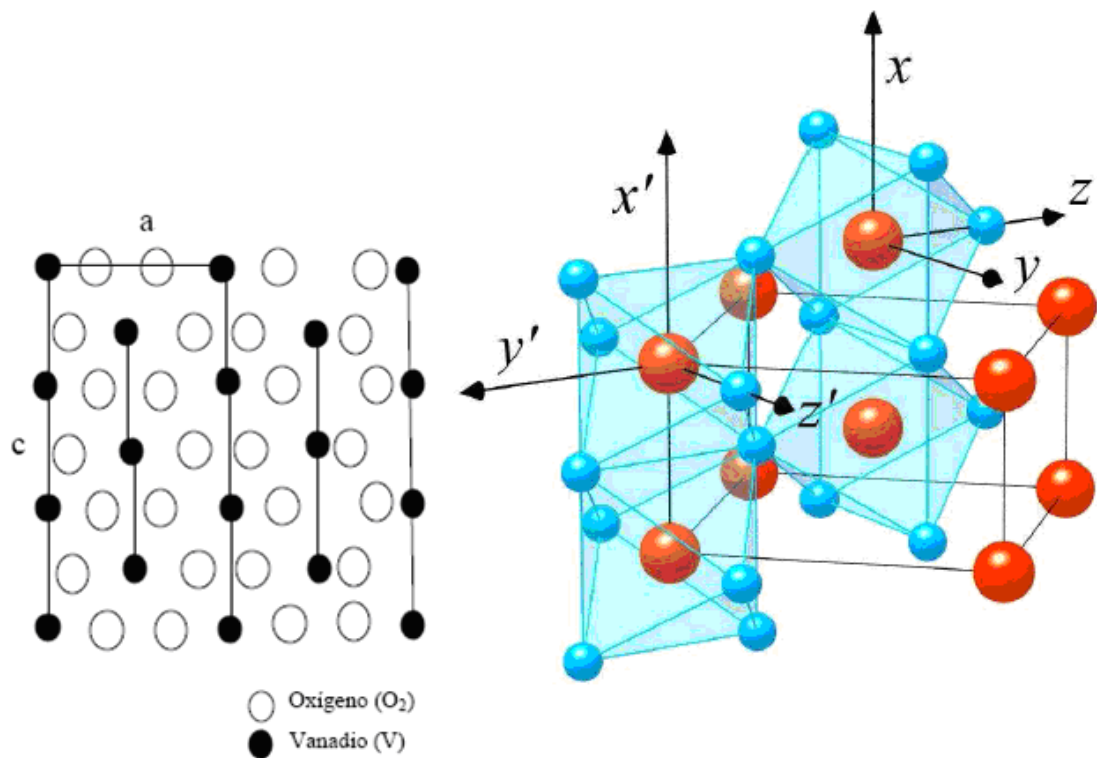


Figura.2 Proyección de la estructura del $\text{VO}_2(\text{R})$ en la dirección $[010]$.

Aunque el VO_2 tiene dos polimorfos más, designados por $\text{VO}_2(\text{A})$ y $\text{VO}_2(\text{B})$, estos se presentan en estados metaestables, y a diferencia de las dos anteriores en los que cada octaedro de oxígeno puede estar alineado a lo largo de dos direcciones perpendiculares, estos se encuentran alineados mayormente a lo largo de una sola dirección y no presentan transición semiconductor-metal [7].

Al observar la estructura $\text{VO}_2(\text{B})$ puede observarse que esta formada por dos capas iguales de átomos alineados a lo largo del eje b. En la figura 3, pueden verse los octaedros arreglados a lo largo del plano (010). La característica más evidente de este tipo de estructura es que los octaedros de oxígeno están deformados y los átomos de vanadio no están centrados en ellos [8].

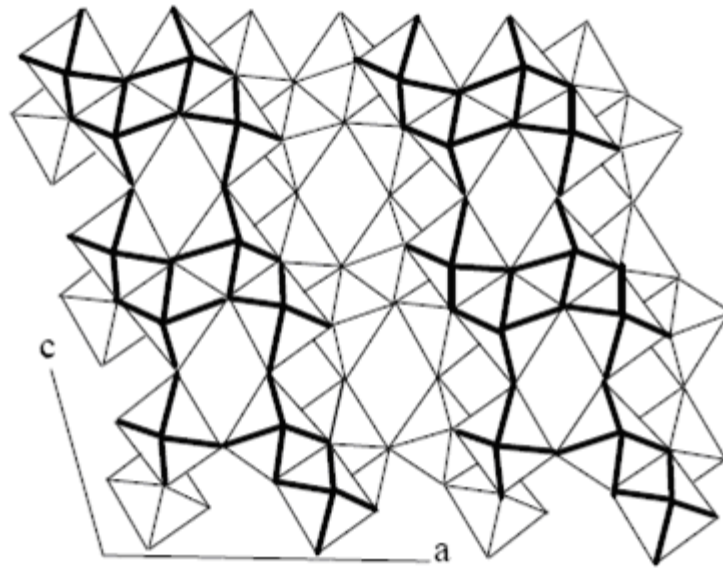


Figura 3. Proyección de la estructura $\text{VO}_2(\text{B})$ en la dirección $[010]$.

La fase $\text{VO}_2(\text{A})$ del dióxido de vanadio es considerada una fase intermedia en la transformación $\text{VO}_2(\text{B}) \rightarrow \text{VO}_2(\text{R})$ [9], y esta definida como una estructura tetragonal, con parámetros de red $a = b = 8.44\text{\AA}$, y $c = 7.68\text{\AA}$. En la figura 4 puede apreciarse la proyección a lo largo de $[001]$. La estructura consiste de cuatro capas de octaedros de oxígeno perpendiculares al eje c . También puede observarse que la estructura de $\text{VO}_2(\text{A})$ es similar a la de $\text{VO}_2(\text{B})$ en que los cuatro ejes doblados de los octaedros de oxígeno se encuentran alineados a lo largo de una sola dirección, en este caso en la dirección c de la estructura tetragonal [10].

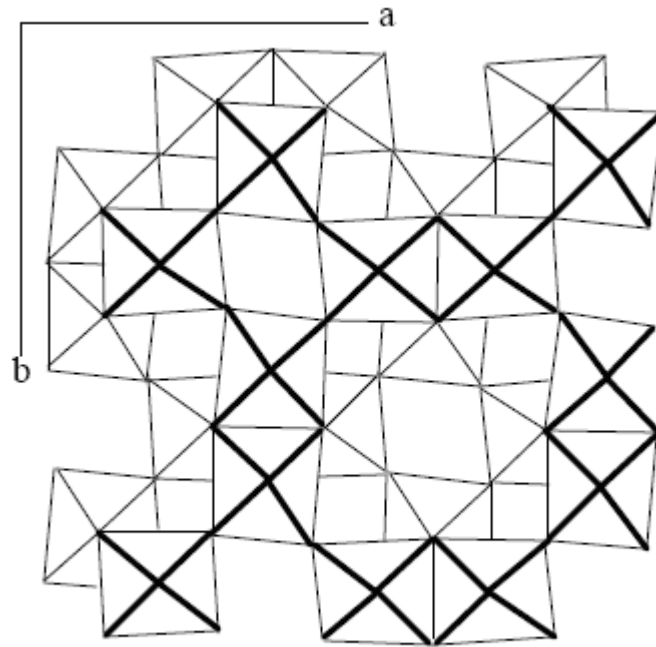


Figura 4. Proyección de la estructura $\text{VO}_2(\text{A})$ en la dirección $[010]$.

La tabla 1 muestra el grupo espacial y la densidad de cada uno de los polimorfos del dióxido de vanadio, puede verse que tanto la estructura monoclínica como la de rutilo tienen la misma densidad, mientras que la tipo A y B poseen densidades diferentes al de estos últimos.

Tabla 1. Estructuras del dióxido de vanadio [1].

	Estructura	Grupo Espacial	Densidad (g/cm^3)
$\text{VO}_2(\text{R})$	Tetragonal	136	4.67
$\text{VO}_2(\text{M})$	Monoclínico	14	4.67
$\text{VO}_2(\text{B})$	Monoclínico	12	4.031
$\text{VO}_2(\text{A})$	Tetragonal	138	4.035

1.2 TEORÍAS DE LA TRANSICIÓN SEMICONDUCTOR-METAL

A pesar de que el uso del dióxido de vanadio VO₂ esta creciendo debido a su naturaleza especial, la teoría que explica sus características únicas, aun no ha sido del todo entendida. Por un lado su transición de fase es atribuida a una interacción electrón-fonón (**Modelo de Peierls**), y por el otro a una interacción electrón-electrón (**Modelo de Zylbersztein–Mott**) [11]. Una de las dificultades de explicar la transición de fase del dióxido de vanadio radica en la gran cantidad de factores que se deben considerar y que influyen directamente en la naturaleza de dicha transición, como una exacta estequiometría, atmósfera adecuada, temperatura, tiempo de crecimiento, además de la naturaleza misma de la transición la cual es considerada como abrupta, es decir una transición de primer orden continua (**Modelo de Hubbard**) factores que son difíciles de aislar en la búsqueda de un apropiado análisis de los efectos que cada una de ellos tiene sobre la muestra [12]

1.2.1 Criterio de Mott: El criterio de Mott [13] ha sido observado en ciertos óxidos metálicos, lo cuales a cierta temperatura muestran una transición que da como resultado un aumento en la conductividad, según Mott la transición del VO₂ puede ser descrita asumiendo un arreglo cristalino de átomos de hidrógeno (este modelo considera que el arreglo de átomos en el VO₂ puede ser tratado como átomos de hidrogeno, sin embargo es solo una aproximación en su búsqueda de explicar el comportamiento del VO₂) con una constante de red a , la cual puede variarse. Para este caso el una red cúbica simple de átomos de hidrogeno será un metal al cero absoluto solamente si a se mantiene por debajo de una valor critico a_c , de lo contrario será un aislante.

Siendo a_c :

$$a_c = 4.5a_o \quad (\mathbf{a})$$

Siendo a_o el radio de Bohr de la primera orbita de hidrogeno en un medio de constante dieléctrica \mathcal{E} , y siendo:

$$a_o = \frac{\epsilon \hbar^2}{me^2} \quad \text{(b)}$$

Es decir que al expandir la red que inicialmente se encuentra en estado metálico, se convertirá en aislante, en este punto se asume que el electrón de conducción del metal se acopla con un ion, lo cual conlleva a un apantallamiento de la interacción coulombiana por los electrones de conducción, es decir a bajas temperaturas la densidad electrónica es baja formándose estados acoplados y el metal es ahora aislante [14].

Como es sabido el potencial de apantallamiento de un par electrón-hueco o un par electrón-protón, esta dado por:

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

donde λ : Constante de apantallamiento

$$\lambda^2 = \frac{6\pi n_o e^2}{\epsilon_F} = \frac{4me^2 n_o^{1/3}}{\hbar^2} * \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \cong \frac{4n_o^{1/3}}{a_o} \quad \text{(d)}$$

Siendo ϵ_F :

$$\epsilon_F = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) (3\pi^2 n_o)^{2/3} \quad \text{(e)}$$

Es decir entonces, que la transición metal aislante se daría en el caso en el que el potencial de apantallamiento alrededor de una carga positiva es similar al de

(c). Siendo entonces una transición discontinua pasando de un estado en el que todos los electrones se encuentran atrapados o acoplados, a uno en el que todos están libres, siendo más probable que esto ocurra cuando:

$$n^{1/3} a_o = 0.2 \quad \text{(f)}$$

Donde n , es el número de electrones por unidad de volumen o densidad crítica de electrones y a_o es el radio de Bohr.

1.2.2 Modelo de Hubbard: En el modelo de Hubbard se parte del supuesto de que existe una distancia grande entre los átomos de un material, de tal manera que los espines del mismo forman un arreglo antiferromagnético haciendo que este material sea una aislante. Entonces cuando un electrón adicional es introducido, puede encontrarse en uno de los átomos llamados i (Ver Fig. 5).

Por tanto, ψ_i es la función de onda de los electrones con un electrón de más sobre el átomo i , de tal manera que un estado en el cual el electrón se mueve con un número de onda k , esta descrito por la siguiente sumatoria de funciones de onda [15]:

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

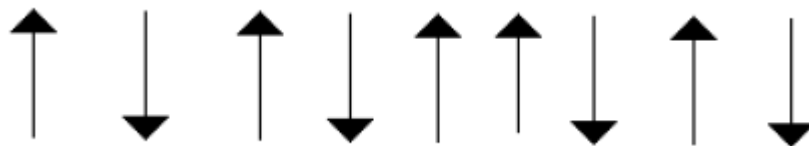


Figura 5. Movimiento de un electrón en una banda superior de Hubbard

Ahora si a_i denota el sitio de red i . Estos estados forman una banda de energía, llamada **Banda Superior de Hubbard**, cuyo ancho de banda esta dado por $B1$.

Si por el contrario el electrón es removido del átomo i (Ver la Figura .6), las funciones de onda para este sistema son:

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

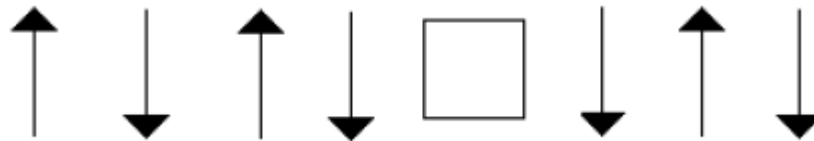


Figura 6. El cuadro muestra el movimiento de un hueco en una banda inferior de Hubbard.

De forma similar a lo anterior, (h) es la representación del movimiento del hueco. Su banda de energías es conocida como, Banda inferior de Hubbard cuyo ancho esta dado por B_2 .

En el modelo de Hubbard la interacción electrón-hueco es rechazada por lo que, la transición semiconductor-metal ocurriría cuando las dos bandas mencionadas se traslapen. En valores finitos de a , la energía de Hubbard es la energía de separación entre las bandas inferior y superior dada por (l), así cuando:

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

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

la transición tiene lugar.

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

En el modelo Hubbard la interacción entre los electrones solo se da cuando ellos se encuentran en el mismo átomo, ni tampoco incluye fuerzas de largo alcance.

2. DEPOSICIÓN DE PELICULAS DELGADAS DE VO₂

La técnica usada en la fabricación de las películas delgadas de dióxido de vanadio, fue magnetrón sputtering RF [16]. Esta técnica se encuentra dentro de los procesos de crecimiento de películas llamado Deposición Física por Vapor, o PVD (Physical Vapor Deposition). En este proceso se basa en la formación de vapor del material por métodos físicos, con el único propósito de que este se condense sobre la superficie de un sustrato formando una capa o película delgada del material. Aunque en principio los materiales en PVD son normalmente sólidos, pueden ser también líquidos. Entre los métodos mas destacados para la deposición de películas delgadas de VO₂ y en general se encuentran: Ablación láser, Deposición química por vapor (Chemical vapor Deposition) y Deposición por Láser pulsado.

En este trabajo se utilizó un sistema de Magnetron Sputtering R.F a 13.56MHz, utilizando un target (target) de vanadio metálico y sustratos de Si(100).

2.1 PRINCIPIO FÍSICO DEL SPUTTERING

El Sputtering o deposición por pulverización catódica se rige por el principio físico general de transferencia de momentum. Esto significa que los átomos del target son desalojados cinéticamente por la incidencia de moléculas o átomos grandes a altísima velocidad, una vez desalojados, estos se depositan o condensan sobre el *sustrato* el cual usualmente se encuentra frente al target.

La razón entre los átomos desalojados y las partículas incidentes o **flujo de sputtering**, dependerá de la masa y energía de estas últimas, así como su ángulo de incidencia, el tipo de material del target y la energía de enlace de las partículas del mismo, también influyen en el aumento o decremento de esta razón.

El proceso de sputtering debe realizarse en una cámara de alto vacío con presiones de alrededor de 1×10^{-6} mbar y en una atmósfera compuesta de algún gas inerte (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), usando Argón en la mayoría de los casos, cuyos átomos serán usados como proyectiles siendo acelerados a través de un voltaje alterno con frecuencias alrededor de los 10MHz (sputtering RF), con el fin de desalojar átomos del target (target). Esto permitirá realizar un recubrimiento del target, en el sustrato, lo cual se conoce como película delgada con un espesor menor a $1 \mu m$ [17].

Las condiciones para lograr la ionización de las partículas y la formación de plasma dependen de un adecuado control de la presión dentro de la cámara, es decir que los gases incidentes sean o no reactivos. Sin embargo el crecimiento de la película depende de que las partículas ionizadas dispongan de la suficiente energía para liberar átomos del target, ya que dentro de este proceso se pueden presentar diversos fenómenos que para el buen curso del proceso de crecimiento son no deseables, por lo cual es necesario conocer el rango de energía que deben tener estas partículas, y determinar cual es el mínimo de energía para producir emisión de átomos.

En la figura 7 pueden apreciarse los rangos de energía más comunes en el proceso de sputtering. En el primer proceso llamado **colisional** el rango energético se encuentra entre 100 y 1000eV. En este caso el momentum es transferido a los átomos en la región cercana a la superficie del material, y está caracterizada por la secuencia de las colisiones cerca al punto de impacto. Cuando algunas de las partículas rebotan su energía es transferida y es suficiente para vencer la energía de enlace de los átomos por lo que al golpearlos son extraídos, lo que se conoce como **Pulverización catódica o Sputtering**. En este caso muchas de las partículas incidentes penetran algunas décimas de monocapa y la sección transversal de dispersión es pequeña [1].

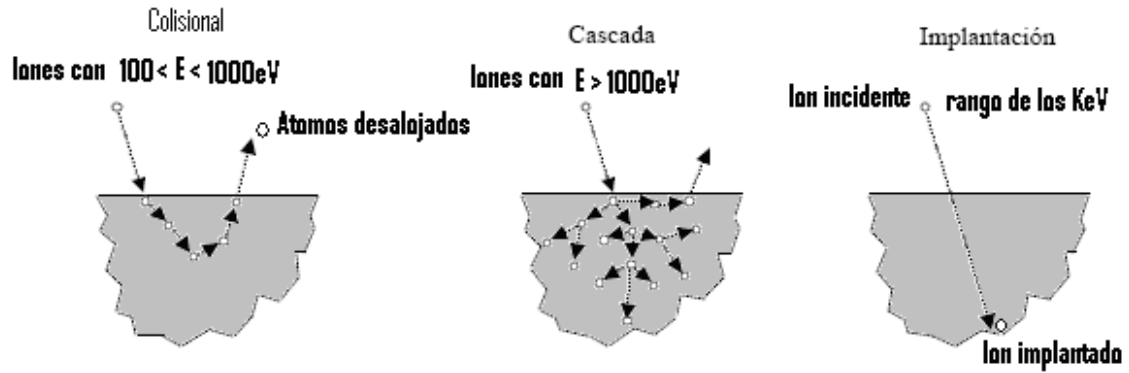


Figura 7. Colisiones a diferentes rangos de energía.

En el caso en el que las partículas superan los 1000eV la sección transversal de dispersión es mayor, por lo que la energía es transferida a toda la región, aunque en principio se rompen una gran cantidad de enlaces, este proceso lejos de liberar átomos puede producir daño y reordenamiento de los átomos, por lo que no es una región útil para la deposición, este caso es conocido como **cascada**, y en el también se presentan fenómenos como la expulsión de electrones llamados electrones secundarios.

Al llegar al rango de los KeV se presenta una sección transversal de dispersión mucho más pequeña, por lo que el fenómeno de **cascada** sólo ocurre muy por debajo de la superficie, esto conlleva a que las partículas incidentes pierdan una gran cantidad de energía lo cual causa su implantación en el material y la razón entre partículas desalojadas e incidentes o flujo de sputtering decae enormemente. Es aquí donde se presenta la **implantación de iones**, fenómeno tecnológicamente importante en la donación selectiva de circuitos integrados.

Dentro del rango de importancia, es decir el **colisional**, el flujo de sputtering se encuentra entre 0.2 y 2, donde este último muestra una sorprendente razón de dos partículas liberadas por cada una que incide [18].

2.1.1 Sistema Magnetrón Sputtering RF: El sistema Magnetrón Sputtering RF posee una cámara de alto vacío del orden de 10^{-6} mbar con atmósfera controlada, un target del material a depositar y un sustrato donde es crecida la película, así como un horno donde se calienta el sustrato (ver fig. 8). Para generar y mantener el plasma dentro de la cámara de vacío el sistema emplea una fuente de voltaje alterno de radiofrecuencias (con una frecuencia de 13.56MHz) [19] aplicado entre el cátodo “target” el cual va a tierra y el ánodo “sustrato”. La diferencia de potencial permite llevar los electrones hacia el gas, ionizando los átomos del mismo, lo cual produce iones que son acelerados contra el target de tal forma que desprendan los átomos del material que este contiene, teniendo entonces las condiciones de temperatura, presión y potencia adecuadas, los átomos desprendidos deberían entonces adherirse al sustrato de manera ordenada y periódica formando una película epitaxial.

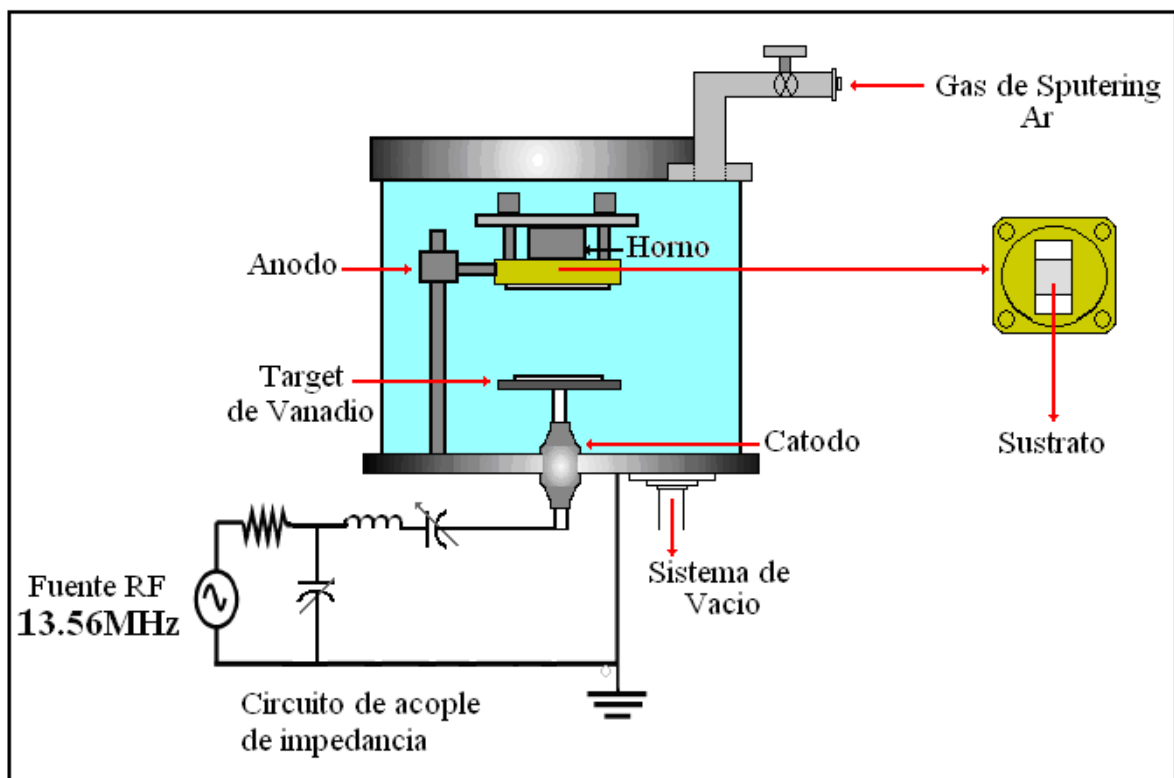


Figura 8. Esquema del sistema magnetrón sputtering RF.

El efecto Magnetrón en un Sputtering RF es el que resulta de la combinación de un campo magnético constante y un campo eléctrico variable que permite

atrapar electrones cerca del target, incrementando la eficiencia de la ionización y confinamiento del plasma de modo que los átomos pulverizados sean menos dispersados en la cámara de vacío. Así, la deposición sobre el sustrato es más eficiente. El éxito de la deposición y formación de la película depende enteramente del adecuado control que se le haga a cada uno de los parámetros: presión, temperatura, tipo de gas utilizado en la atmósfera de la cámara, corriente, voltaje distancia Target-sustrato, tiempo de deposición.

En el sistema magnetrón (figura 9) los imanes se ubican permanentemente por debajo del cátodo de tal forma que el campo magnético sobre la superficie de este electrodo sea de unos pocos miles de gauss [20].

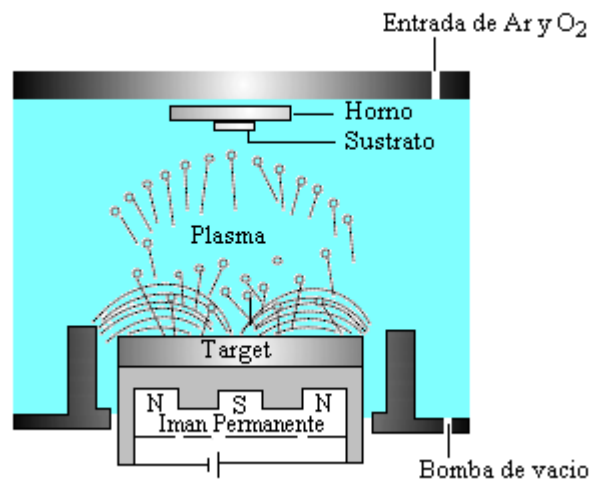


Figura 9. Sistema Magnetron Sputtering.

La aplicación del campo eléctrico transversal al campo magnético genera las llamadas fuerzas de Lorentz causando que los electrones, en el plasma, viajen en forma espiral y perpendicular a los dos campos E_r y B_r . El campo magnético mantiene a los electrones confinados siguiendo una trayectoria cerrada sobre la superficie del target (figura 10). Así en cada instante los electrones confinados dentro del plasma logran un alto grado de ionización cerca del target. Esto permite una alta tasa de extracción de material del target.

Debido a la trayectoria seguida por los electrones confinados la erosión del target es en altibajos y en forma de anillo [21].

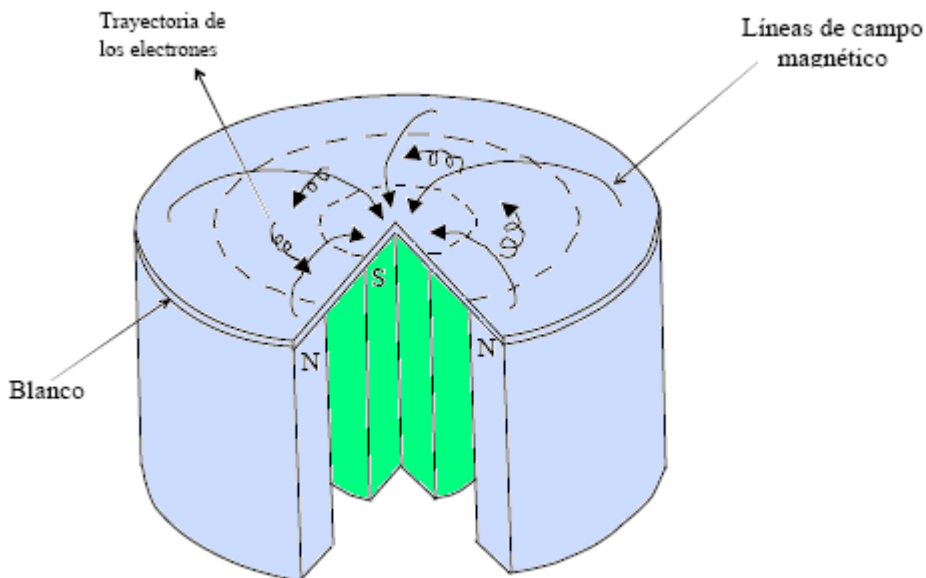


Figura 10. Esquema de la trayectoria de confinamiento de los electrones en el cátodo de un sistema magnetrón sputtering circular planar.

2.1.2 Fenómenos del crecimiento de películas delgadas: Al ser desprendidos del target los átomos, como en un juego de damas chinas o un panal de huevos van ocupando las depresiones del sustrato en las cuales se difunden y son **adsorbidos**. Sobre la superficie del sustrato los átomos dan saltos cambiando su posición o son reevaporados (**Fig. 11 b**) nuevamente, por otro lado pueden unirse a otros átomos buscando una mayor estabilidad energética (**Fig. 11 c**) lo que se conoce como **doblete**, este a su vez se unirá a otros átomos formando así, **tripletes**, **cuadrupletes** etc. Este proceso se conoce como **nucleación** (**Fig. 11 d**) y conlleva al crecimiento de **islas** cuasiestables (**Fig. 11 e, f**) que van creciendo hasta el punto en que sus fronteras llegan tocarse en lo que se conoce como **Coalescencia** (**Fig. 11 g**) [22].

Es en este punto en el cual las películas comienzan a mostrar ciertas orientaciones cristalográficas por efecto de la cercanía entre islas y a medida

que la coalescencia continua se logra obtener una continuidad en la película, aunque en muchos casos esto se da en las etapas finales del crecimiento cuando el grosor de la película alcanza cientos de amstrongs.

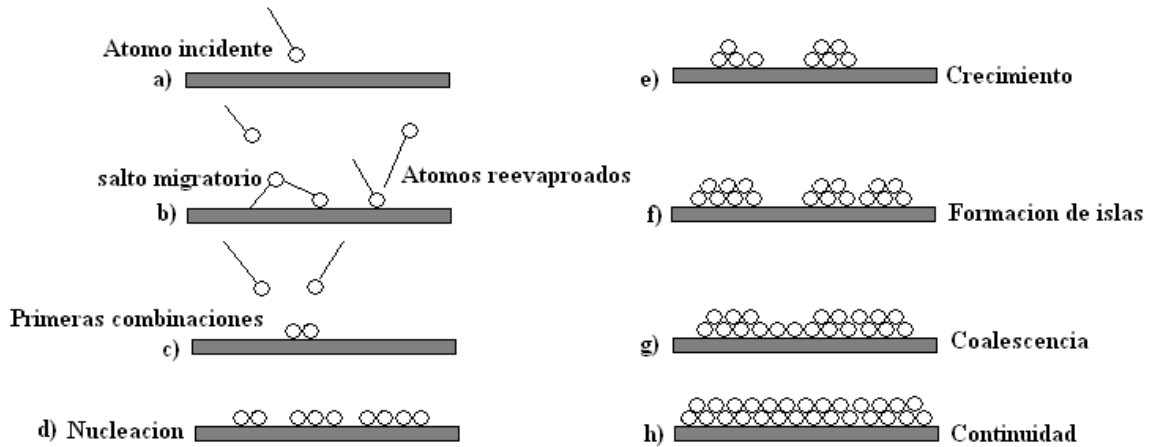


Figura 11. Etapas de formación de una película delgada.

La orientación de la película depende en gran medida del tipo de sustrato, por lo que en un sustrato policristalino la orientación será completamente aleatoria siendo una película **policristalina**. Cuando el sustrato es monocristalino la coalescencia llevara a ser la película muy seguramente **monocristalina**, en un fenómeno conocido como **epitaxialidad**. Este fenómeno es de gran importancia para la industria de dispositivos semiconductores, aplicaciones ópticas, almacenamiento de información entre otros.

2.2 DESCRIPCION DEL SISTEMA MAGNETRÓN SPUTTERING RF

Las películas delgadas de VO_2 son especialmente difíciles de crecer ya que son muy sensibles a cada uno de los parámetros de crecimiento, por lo que la cantidad de oxígeno y argón dentro de la cámara resulta determinante, así como la temperatura a la cual es crecida la película, sin embargo el conjunto completo de parámetros de crecimiento es el que realmente importa, ya que si alguno de ellos varia o el mecanismo de control del mismo falla, el proceso completo de crecimiento queda arruinado, por ejemplo posicionar de forma

incorrecta el sustrato dentro del porta sustrato, causara un exceso de deposición en un extremo de la película, causando que la película no sea uniformemente depositada, y en el caso específico no presenta resistencia. Oxidamiento y destrucción del sustrato son otras consecuencias de un mal control en los parámetros.

Dentro de los parámetros que deben ser contemplados tenemos presión de oxígeno y argón en la cámara de vacío, temperatura del sustrato, distancia comprendida entre el target y el sustrato, tiempo de crecimiento, potencia suministrada y naturaleza del material a ser usado como sustrato.

2.2.1 Medidor de flujo de gas: La Fig.12a muestra la fuente de poder con set point de los controladores de flujo marca **mks Type 247** de cuatro canales y la Fig. 12b muestra los controladores usados para ingresar de manera fija y constante tanto argón como oxígeno, el flujo de cada gas es mostrado en (sccm: estándar cubic centimeters minute) en un display ubicado en la fuente de poder, cada canal cuenta con un sintonizador que permite seleccionar la cantidad de flujo deseado para cada gas (set Point), y cada canal tiene un determinado rango de trabajo, para el argón es de 0 a 100 sccm, mientras que para el oxígeno es de 0 a 20 sccm.

La adecuación del sistema de control de flujo fue hecha teniendo en cuenta las tablas del manual, este sistema debe ser calibrado según el rango de trabajo de los controladores, y del tipo de gas que maneje, gases puros o mezcla de gases, la figura 12c, muestra los potenciómetros del control de escalamiento, los cuales deben ser sintonizados según el valor del factor de control de escalamiento para cada gas, el cual viene dado por:

$$\text{Factor de control de escalamiento} = \text{Factor de Gauge} * \text{Factor de corrección del gas} \quad (1)$$

Donde, el factor de Gauge, es el factor que determina el rango de trabajo de cada fluxometro.

El factor de corrección del gas viene dado de la siguiente forma:

$$GCF_x = \frac{(0.3106)(s)}{(d_x)(cp_x)} \quad (2)$$

GCF_x= Factor de corrección para el gas

0.3106= Densidad estándar del nitrógeno * calor específico del nitrógeno

s = Factor de corrección de estructura molecular (oxígeno=1.00 Argón=1.030)

d_x= Densidad estándar del gas

c_p_x= Calor específico del gas

Teniendo en cuenta los valores de las tablas para la densidad y calor específico el factor de corrección para el Oxígeno sería aproximadamente 1.00, y para el argón 1.44

Por lo cual el factor de control de escalamiento para el Oxígeno sería según la ecuación (1), 100 y para el argón 144, con estos datos es posible calibrar los potenciómetros tanto del oxígeno como del argón, de tal forma que los controladores midan y fijen correctamente el flujo de gas según el set point que se coloque [23].

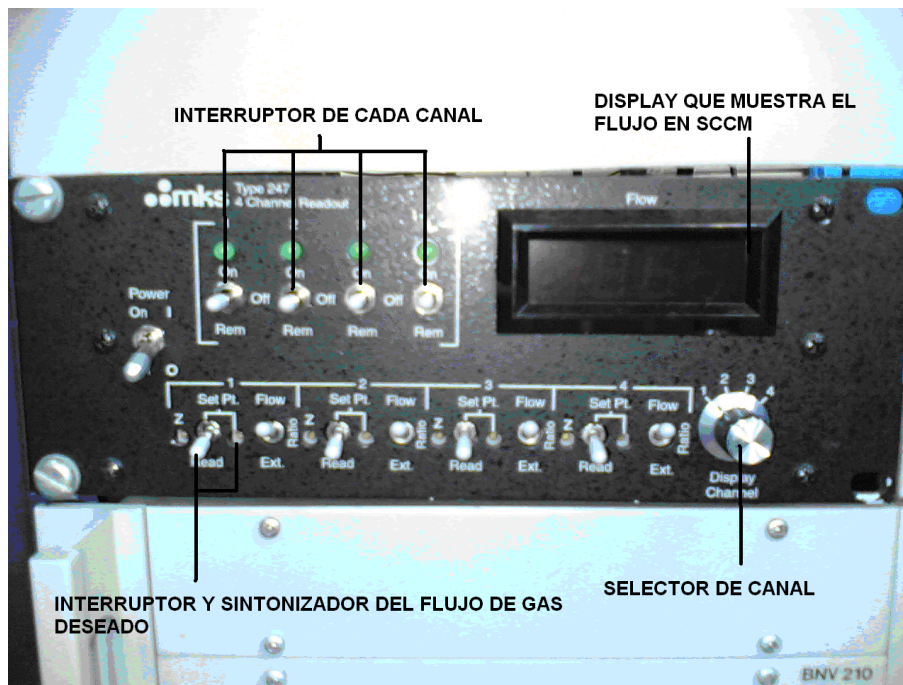


Figura12a. Unidad de poder con set point



Figura 12b. Controladores de flujo de gas.



Figura 12c. Cara opuesta de la unidad de poder con set point, potenciómetros de calibración

2.2.2 Adecuación de la nueva pieza porta sustrato: Para este trabajo se adecuó un nuevo sistema para sostener el horno y fijar el sustrato, la nueva pieza elaborada de aluminio fue diseñada en el programa SOLID EDGE (Fig. 13) y posteriormente fabricada para reemplazar el anterior ya que este presentaba algunos inconvenientes en mantener adecuadamente el sustrato en su posición, lo cual causaba problemas en el crecimiento de la película. El nuevo modelo utiliza una lámina de aluminio perforada en ambos extremos, de tal manera que dos tornillos aseguran el horno y este a la vez presiona y mantiene fijo el sustrato, sin necesidad de pegantes u otros contaminantes. El material aluminio se mantuvo ya que presenta una alta conductividad térmica y tolera las altas temperaturas de crecimiento.

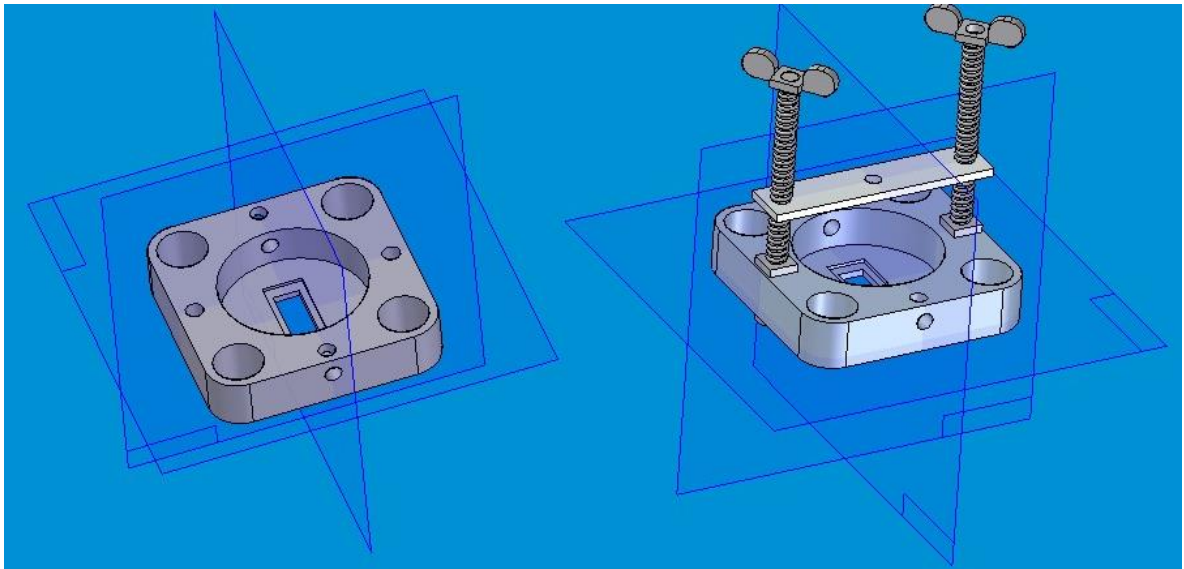


Figura 13. Porta sustratos, esquema elaborado en Solid Edge V17

2.2.3 Horno Calefactor: El Horno es básicamente el mismo usado en trabajos previos en el laboratorio de bajas temperaturas de la Universidad del Cauca, este alcanza temperaturas de hasta 1000 °C, la cual esta por encima de la temperatura de crecimiento de las películas (menor de 600°C). Posee dos termopares tipo J (Hierro Constantan) acoplados a él. (ver fig. 14)

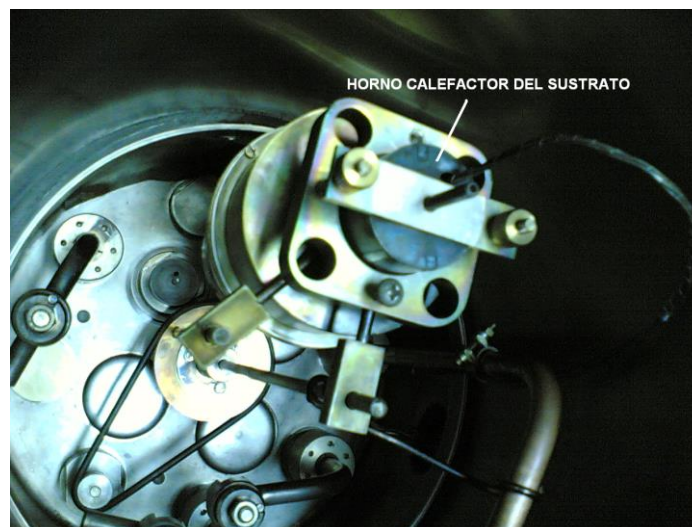


Figura 14. Horno Calefactor

Para calentar el horno, es necesario suministrarle corriente, esto se hace por dos de los cuatro terminales que éste posee. Las otras dos terminales corresponden a las salidas de voltaje que proporcionan los termopares. Las conexiones indicadas fueron hechas a través de un pasamuros (Fig. 15) el cual nos da la ventaja de poder hacer conexiones sin peligro de fuga, ya que por medio de un material conductor (aluminio en este caso), los cables thermocoax® (cables con recubrimiento cerámico que permite su aislamiento) tanto del horno como de los termopares pudieron ser conectados sin fuga aparente [13].

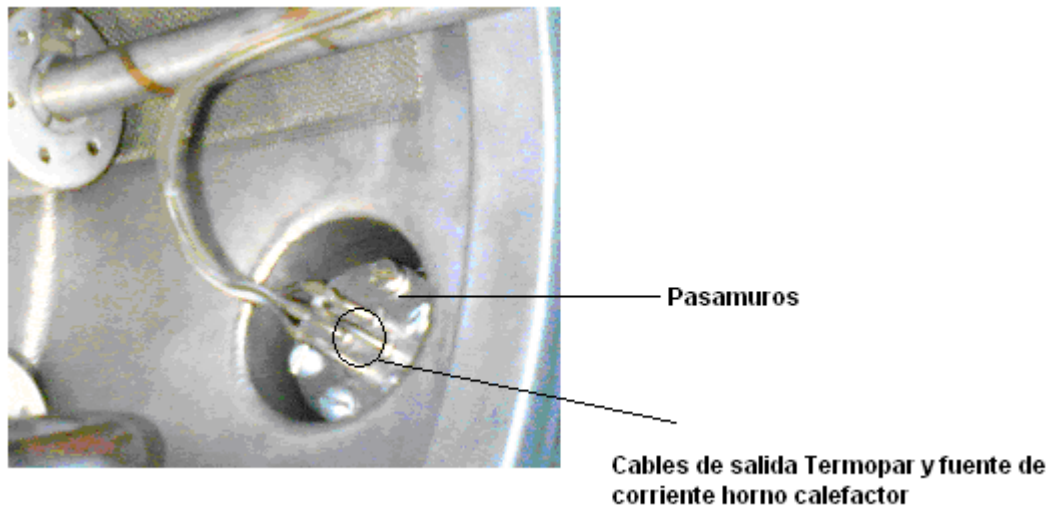


Figura 15. Pasamuros

Mediante el voltaje en las terminales de los termopares y a través de una relación voltaje-temperatura de una tabla de termopares tipo J, se obtuvo el valor de temperatura.

2.2.4 Adecuación de fugas: Durante el crecimiento de las películas delgadas se manifestaron innumerables problemas relacionados con una aparente falla en la realización de vacío por parte de las bombas tanto mecánica como turbomolecular, inicialmente se retiraron en su totalidad las conexiones hacia la cámara de Vacío, es decir tanto de gas como el agua de refrigeración (Fig. 16).

Una vez hecho esto se conectó directamente la bomba mecánica a la cámara para descartar un daño de la misma, y se tuvo como resultado un pobre Vacío, sin embargo esto mostraba que quizás se trataba de una fuga dentro en la base de la cámara, por lo que se desarmó completamente el sistema, incluyendo la bomba mecánica y la turbomolecular.



Figura 16. Conexiones a la cámara de Vacío

El análisis de cada una de las partes mostró una fuga considerable en el área del magnetrón, por la fractura de una pieza en forma de disco encargada de sostener al mismo, y múltiples fugas, aunque pequeñas, en la bomba turbomolecular, además se encontró que esta última tenía problemas de aceite derramándolo y causando que esta se apagara continuamente.

Finalmente la pieza fracturada fue remplazada, mientras que a la bomba turbomolecular se le hizo un reemplazo de motor y se le adaptó refrigeración por agua, con lo que funcionó correctamente.

2.3 FABRICACION DE PELICULAS DELGADAS DE DIOXIDO DE VANADIO CON EL SISTEMA MAGNETRÓN SPUTTERING

El laboratorio de bajas temperaturas de la Universidad del Cauca cuenta con el equipo Balzers BAE250 por medio del cual se llevo a cabo la pulverización catódica por medio de una fuente generadora de RF.(ver Fig.17)



Figura 17. Equipo de pulverización Catódica

La cámara de Vacío es de acero y tiene un diseño en forma de campana (Ver Fig.18). El sistema de vacío consta de dos bombas conectadas en serie, una mecánica la cual hace vacíos de hasta 8×10^{-2} mbar, seguida por una bomba turbomolecular la cual llega a un Vacío máximo de 1×10^{-5} mbar. El proceso comienza ubicando el sustrato en el porta sustrato, seguido de esto el horno es asegurado de tal forma que el sustrato quede inmóvil garantizando un crecimiento uniforme. Una vez realizado el paso anterior, la cámara es cerrada, dando lugar al funcionamiento la bomba mecánica. Cuando ésta llega al máximo Vacío (8×10^{-2} mbar), se enciende la bomba turbomolecular, y se monitorea el valor de presión dado por los manómetros Pirani a través de un lector (Ver Fig. 19). Una vez alcanzada la presión de 9×10^{-3} mbar se enciende la

fuentes de corriente que permiten al horno calefactor calentar el sustrato hasta la temperatura deseada.

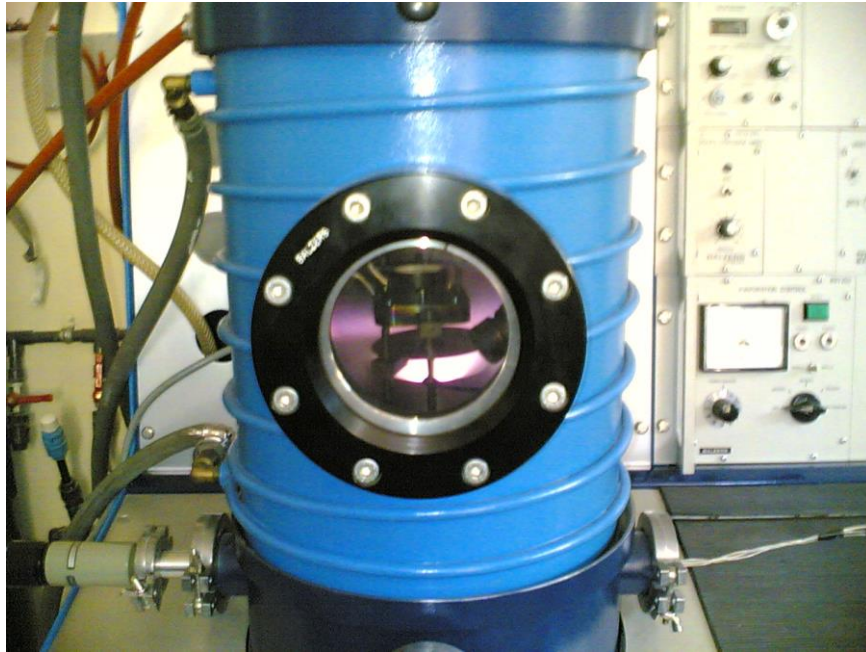


Figura 18. Cámara de vacío.

Tanto el Argón como el oxígeno se mantienen durante el crecimiento, y el proceso de recocido.

Una vez que se tiene la temperatura a la cual se va a crecer se lleva a cabo la ignición del plasma, esto se hace por medio de un generador de radiofrecuencia Advanced Energy (ver Fig.20), el cual posee una potencia máxima de 600W, de la cual solo se usan alrededor de 55W para el proceso de crecimiento.



Figura 19. Lector de presión del manómetro Pirani

La potencia del generador es concentrada sobre el target de vanadio mediante el uso de un sintonizador de acople de impedancias Advanced Energy, el cual a través de dos servomotores mueve un grupo de capacitores variables, esto se hace con dos perillas de forma manual como se ve en la Fig.21.

El argón es suministrado hasta una determinada presión. El generador es manipulado de tal forma que la potencia reflejada sea de 0W, para luego obtener la ignición del plasma. Es necesario resaltar que todo este proceso cuenta con un sistema de refrigeración a base de agua, el cual mantiene controlada la temperatura tanto del magnetrón como de la bomba turbomolecular y la cámara de vacío. Una vez obtenido el plasma se da comienzo al proceso de deposición, cuando este finaliza el generador RF es apagado, manteniendo activas las bombas, y el flujo de gas de argón y oxígeno.



Figura 20. Generador de RF.



Figura 21. Sintonizador de acople de impedancias.

A diferencia de trabajos previos donde el control de oxígeno se hacía manualmente, el controlador de flujo automático instalado facilita precisar la cantidad de flujo de oxígeno que ingresa a la cámara mantenerlas durante y después de la deposición. Por esta razón al igual que en los trabajos previos el recocido in situ también se realiza en presencia de oxígeno [13].

2.4 PARÁMETROS USADOS PARA EL CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS DE VO₂.

Los parámetros más importantes que se deben tener en cuenta son los siguientes:

2.4.1 Target: Investigaciones y trabajos previos demostraron que el uso de un target de vanadio metálico de 99.99% es el más adecuado, ya que el vanadio de por sí, es fácilmente oxidable por lo que un target de VO₂ no es recomendable.

2.4.2 Elección de sustrato: Trabajos realizados con anterioridad en el laboratorio de bajas temperaturas mostraron que los sustratos de silicio (100) [13] permiten crecer películas con muy buenas propiedades eléctricas, así como excelentes características estructurales y morfológicas, sin embargo no se ha hecho un análisis riguroso, que permita encontrar las condiciones adecuadas para obtener mejores resultados.

2.4.3 Presión de los gases argón y oxígeno: Para este trabajo se cuenta con un controlador de flujo que asegura un suministro constante de oxígeno, ya que un adecuado manejo de la estequiometría garantiza que la muestra no llegue a oxidarse, el sistema de ingreso de argón se mantuvo de forma manual, obteniendo una presión total de argón y oxígeno dentro de la cámara de 9×10^{-3} mbar.

2.4.4 Temperatura del sustrato: Los trabajos anteriores reportaron que una temperatura de 450°C, es un parámetro bastante confiable para lograr una buena deposición, por lo cual las películas se crecieron a partir de ese valor hasta llegar a 500°, en rangos de 10°C a excepción de la película crecida a 465°C ya que el rango comprendido entre 460°C y 470°C demostró ser el óptimo para obtener una mejor histéresis y caída.

2.4.5 Tiempo de fabricación: El tiempo de fabricación o crecimiento ha sido reducido a una hora, lo cual en parte, es debido a la reparación de fugas y a la implementación del sistema de control de flujo, con lo que se espera obtener un espesor de película que no supere los 100nm, ya que de no ser así, esto dificultaría la caracterización eléctrica que es en ultimas el objetivo mas importante de este trabajo. El tiempo de recocido fue reducido a 15 minutos ya que las películas presentaban un alto grado de oxidación al superar este lapso de tiempo, posteriormente el sistema fue dejado en una atmósfera de solo argón hasta llegar a 68°C donde esta era retirada.

2.4.6 Distancia Target-Sustrato: 2.8cm

La tabla 1 muestra el resumen de los parámetros que fueron usados para la fabricación de películas delgadas de VO₂

Tabla 2. Parámetros para la fabricación de películas delgadas.

Rango de Temperatura (°C)	Variación (°C)	Target	Sustrato	Presión Ar+O ₂	Tiempo de Fabricación	Distancia Target-Sustrato
500-450	10	Vanadio	silicio	9x10 ⁻³	1hora+15min de recocido	2.8cm

3. CARATERIZACION DE PELÍCULAS DELGADAS DE DIOXIDO DE VANADIO

A continuación se mostrara las diferentes técnicas que se usaron para la caracterización de las películas delgadas de dióxido de vanadio VO₂. En el desarrollo de este trabajo se realizaron tres tipos de caracterizaciones, eléctrica, estructural y morfológica. Para la caracterización estructural se uso la técnica de difracción de rayos X, para lo cual se uso un difractómetro de rayos x de la Instituto Balseiro de Bariloche (Argentina). Para la parte morfológica se uso el microscopio de fuerza atómica Park Scientific Instruments, perteneciente al laboratorio de Películas delgadas de la Universidad del Valle. La caracterización eléctrica se realizo en el laboratorio de bajas temperaturas de la Universidad del Cauca.

3.1 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

Caracterizar eléctricamente una película delgada consiste en sacar curvas de resistencia en función de la temperatura. El sistema que permite realizar esto se muestra en la figura.24 el cual es capaz de incrementar la temperatura de 0°C a 100°C, y a través del método de las cuatro puntas obtener las medidas de resistividad [24].

El método de las cuatro puntas consiste en conectar la película a una fuente de corriente y a un voltímetro digital (ambos marca Keithley) de tal manera que permita registrar los valores de resistencia eléctrica, a medida que la temperatura aumenta.

El sistema en el cual es colocada la película (Fig. 23), para obtener los valores de temperatura, es un horno calefactor el cual posee un enrollamiento de manganina de 25Ω y dispone de un crióstato en circuito

cerrado que permite bajar la temperatura de manera mas eficiente que por inercia térmica, alcanzando temperaturas de hasta 20°K, el sensor de temperatura es un diodo de silicio DT470, y tanto éste como el cable se encuentran conectados al controlador de temperatura Lakeshore 330.

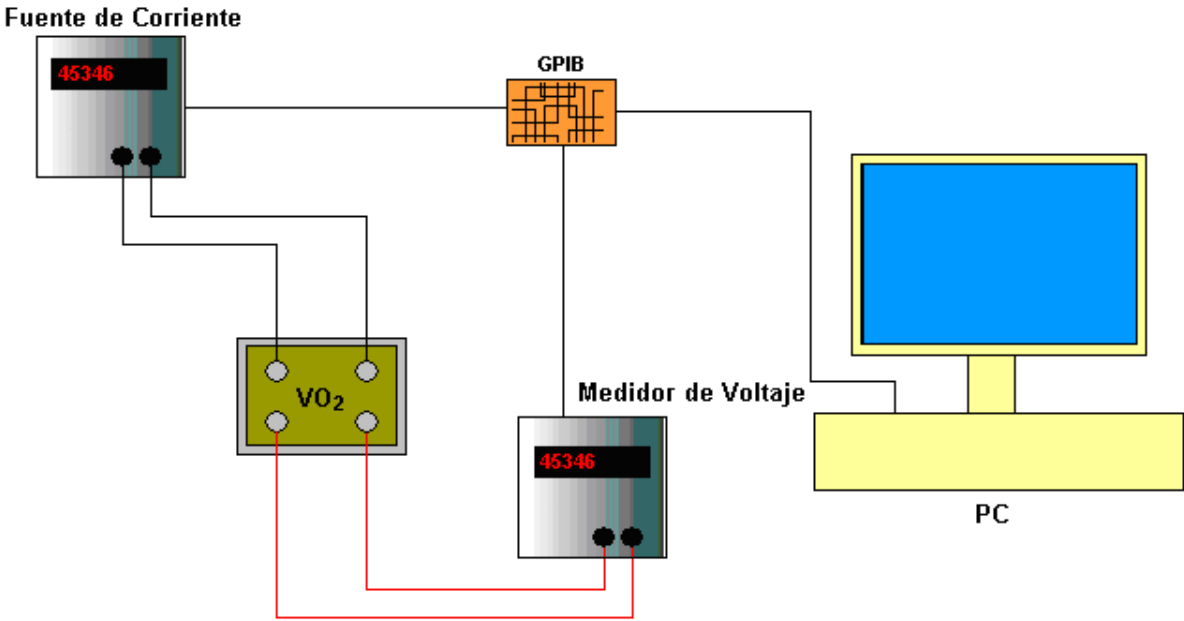


Figura 22. Sistema de caracterización eléctrica.



Figura 23. Horno calefactor del crióstato.

La fuente de corriente, como el nanovoltímetro están interfazados con el PC a través de una tarjeta de adquisición de datos GPIB y el protocolo ANSI/IEEE. Finalmente mediante el programa Labview se realizó la interfase para la presentación de datos, y las curvas de resistencia en función de la temperatura, lo cual se hace de forma automática.

3.2 Caracterización Estructural y Morfológica

3.2.1 Difracción de Rayos X (XRD): Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda, del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la **Ley de Bragg** que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad. Al ser el rayo X incidente reflejado especularmente por una familia

de planos en la red, a un ángulo determinado (Angulo de Bragg), la intensidad del rayo reflejado tiene un pico máximo. La distancia interplanar puede ser determinada por la ley de Bragg, conociendo el ángulo de dispersión θ .

Donde d , es el espaciamiento interplanar en el cristal, λ es la longitud de onda del rayo incidente y n es el orden de difracción [26].

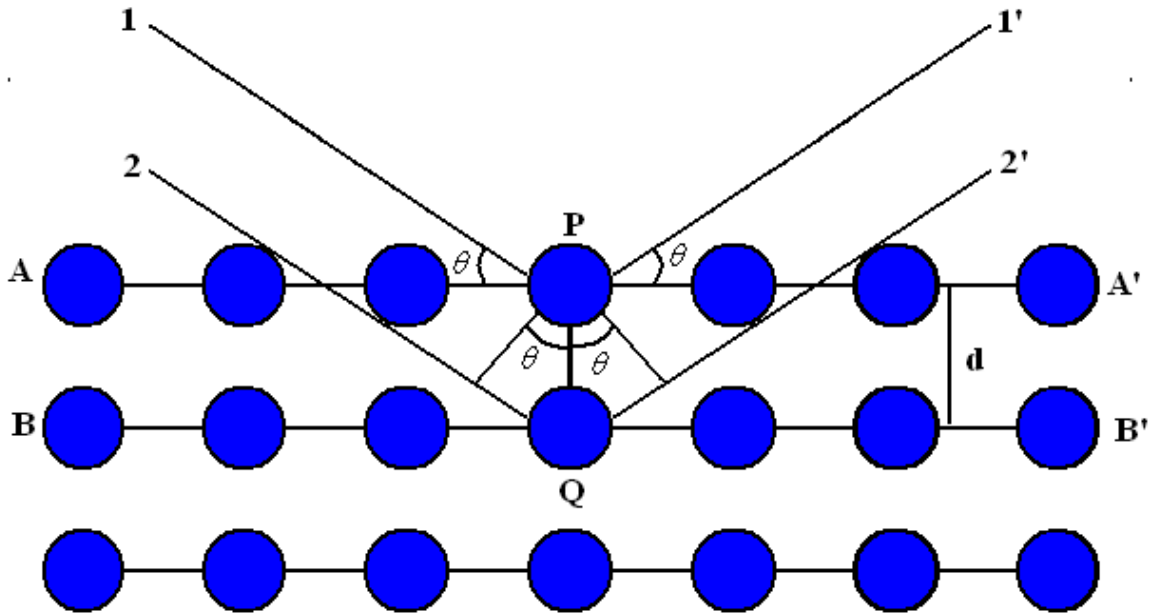


Figura 24. Geometría de las medidas de difracción de rayos X

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

Las medidas de XRD, proveen información acerca del ordenamiento cristalino en un amplio rango en la muestra y es utilizada para el reconocimiento de materiales cristalinos.

Cuando el material no está estructurado en red monoatómica, sino que la red está formada por un conjunto de átomos de igual o de distinto tipo, la posición de cada átomo respecto de un origen común vendrá dado por:

$$\begin{aligned}\underline{R}_{j,m_1,m_2,m_3} &= m_1 \underline{a} + m_2 \underline{b} + m_3 \underline{c} + \underline{r}_j \\ &= \underline{T}_{m_1,m_2,m_3} + \underline{r}_j\end{aligned}\quad (2)$$

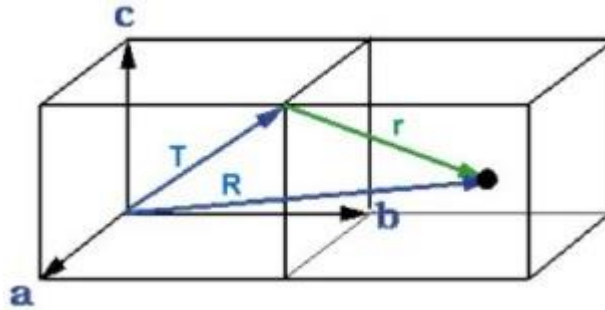


Figura 25. Representación matemática del vector de traslación.

es decir, que para ir desde el origen común hasta el átomo en posición \underline{R} , vamos, mediante la traslación \underline{T} al origen de la celda en donde está el átomo, y desde ahí, mediante el vector \underline{r} vamos al átomo en cuestión.

Al estar el átomo incluido dentro de una celda, sus coordenadas respecto de esa celda son de tamaño inferior a los ejes, y se suelen expresar en fracciones de los mismos:

$$\underline{r} = X \underline{a} + Y \underline{b} + Z \underline{c} = X/a \underline{a} + Y/b \underline{b} + Z/c \underline{c} = x \underline{a} + y \underline{b} + z \underline{c} \quad (3)$$

en donde ya x, y, z , como fracciones de eje, están comprendidos entre -1 y +1. Entonces, en las condiciones planteadas inicialmente, es decir, cuando un haz de rayos X monocromático y despolarizado, de ondas planas, formadas por rayos paralelos de un frente de ondas común, perpendicular al vector unitario de propagación \underline{s}_0 y que baña completamente a la muestra, el **Modelo cinemático** de interacción indica que en la muestra se producen haces difractados en la dirección unitaria \underline{s} con una intensidad:

$$I(\mathbf{H}) = I_e(\mathbf{H})I_F(\mathbf{H})I_L(\mathbf{H}) \quad (4)$$

en donde I_e es la intensidad dispersada por un electrón, I_L es el efecto de interferencia externa debido a la estructura tridimensional en red, e I_F es el cuadrado del llamado **factor de estructura**, que viene a dar cuenta del efecto de interferencia interna debido a las relaciones de fase geométrica entre todos los átomos incluidos en la celdilla unidad. Este efecto de estructura interno es:

$$I_F(\underline{H}) = |F^2(\underline{H})| = F(\underline{H})F^*(\underline{H}) \quad (5)$$

Ya que, debido a la representación compleja de las ondas, el cuadrado de un complejo se obtiene multiplicando al complejo por su conjugado. Concretamente, se llama **factor de estructura** a:

$$F(\underline{H}) = \sum_{(1 \text{ hasta } n)} f_j \exp\left[2\pi(\underline{s} - \underline{s}_0)\underline{r}_j/\lambda\right] \quad (6)$$

Ya se dijo que los desfases debidos a distancias geométricas \underline{R} son proporcionales a $(\underline{s} - \underline{s}_0)\underline{R}/\lambda$, es decir, que si cambiamos de origen, los desfases serán producidos según la geometría del cambio, de forma que en las intensidades las exponenciales de esos desfases son complejas conjugadas y sólo afectan con una constante de proporcionalidad a las intensidades totales. Es decir, un cambio de origen no es relevante al fenómeno.

En la expresión de la intensidad total, $I(\underline{H})$, las condiciones de máximo debido a la repetición en red, traen como consecuencia que:

- El fenómeno de difracción en muestras cristalinas tiene carácter discreto, espectral.
- Las direcciones y la repetición de la red que forma el espectro no dependen del factor de estructura, es decir, sólo dependen de la red directa. El conocimiento de estas direcciones permite conocer la forma y el tamaño de la celda unidad directa, que así controla la posición de los máximos de difracción.
- La intensidad de los máximos depende del valor del factor de estructura en esa dirección, es decir, en ese punto recíproco, y estos máximos sólo dependen del contenido de la distribución atómica dentro de la celda unidad, que es lo que controla las intensidades de los mismos. Es decir, dan información sobre la estructura atómica dentro de la celda unidad.
- El espectro total de difracción es el efecto de difracción del agregado atómico que forma la celda unidad muestreado en los puntos del espectro de difracción de la red cristalina que lo forma.

- En esencia, pues, la *Cristalografía estructural por difracción de rayos X*, consiste en medir las intensidades de la mayor cantidad posible de haces difractados del espectro tridimensional de difracción, obtener de ellas los módulos de los factores de estructura, y de sus valores, mediante algún procedimiento de asignación de fases a cada uno de estos factores, reconstruir la distribución electrónica en la celda elemental, cuyos máximos corresponderán a las posiciones atómicas.
- Este tipo de barrido sobre la película permite identificar los elementos presentes en ella, así como los parámetros de red en dirección perpendicular a la superficie.

3.2.1.1 Aplicaciones: Esta técnica es de aplicación en:

- Química Inorgánica, Cristalografía, Física del Estado Sólido, Física Aplicada, Mineralogía, Química Analítica, Química Orgánica, Farmacología, etc.
- Ciencia de Materiales: cerámicos, materiales de la construcción, catálisis, etc.
- Ciencias Ambientales: residuos sólidos cristalinos, polvos en suspensión, etc.
- Arqueología: análisis de fases de muestras.

Las muestras deben ser:

- Polvo fino policristalino.
- Material policristalino compacto soportado (láminas delgadas).
- Material policristalino con forma irregular.

Tipos de análisis:

- Identificación de fases cristalinas mediante comparación de los difractogramas con la base de datos PDF *Powder Diffraction File*.
- Análisis cuantitativo de fases cristalinas (análisis mineralógico) por el método de Rietveld.
- Análisis cuantitativo de fase amorfa por el método de Rietveld añadiendo estándar interno.

- Identificación y análisis cuantitativo de polimorfos y pseudopolimorfos de fármacos sólidos cristalinos.
- Afinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld.
- Resolución ab-initio de estructuras cristalinas por el método de Rietveld.
- Análisis microestructural (tamaños y formas de partículas/dominios coherentes de difracción).
- Análisis de capas delgadas.
- Transiciones de fase a procesos de calentamiento/enfriamiento.

3.2.2 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM): La técnica de AFM resulta una herramienta útil, en ciertos casos la única posible, para la determinación de espesores y análisis de texturas de películas muy delgadas, de manera no destructiva [25].

El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) es un instrumento mecano-óptico que detecta fuerzas a nivel atómico (del orden de los nanoNewton) a través de la medición óptica del movimiento sobre la superficie de una barra flexible o *cantilever* muy sensible terminado en una punta con un cristal de forma piramidal, usualmente duro.

La fuerza atómica, evidente cuando el cantilever está muy próximo a la superficie de la muestra, se detecta a través de la torsión de aquél. La dirección del haz láser reflejado por la parte posterior del cantilever cambia con la torsión del mismo.

La longitud del cantilever es de 200um, y tiene una punta muy aguda de cristal en el extremo. La muestra es movida en el barrido en las tres direcciones, mientras el cantilever traza la superficie de la muestra en detalle.

El camino óptico entre el cantilever y el detector produce una amplificación mecánica de la señal del láser y como consecuencia el sistema llega a detectar movimientos verticales de la punta con una precisión inferior a un amstrong.

Las fuerzas que actúan sobre el cantilever son varias. Una de ellas es la fuerza de Van del Waals que ocurre entre átomos. Esta fuerza puede ser de atracción o de repulsión, dependiendo de la distancia entre los átomos.

La resolución del instrumento es de menos de 1nm, y la pantalla de visualización permite distinguir detalles en la superficie de la muestra con una amplificación de varios millones. La figura 26 muestra el esquema de un sistema de AFM.

3.2.2.1 Modos de Trabajo en AFM: Hay varios modos de trabajo posibles,

MODO DE CONTACTO: Este modo de barrido provee retroalimentación, en tanto que la repulsión entre el cantilever y la muestra permanece constante. De la intensidad de la retro-alimentación se mide la altura. En este caso la imagen se genera con las coordenadas x-y del barrido mas la señal z de la altura de la sonda. En este modo la velocidad de escaneado esta limitada por el tiempo de respuesta del circuito de retroalimentación, y la fuerza ejercida sobre la muestra por la punta es constante y bien controlada.

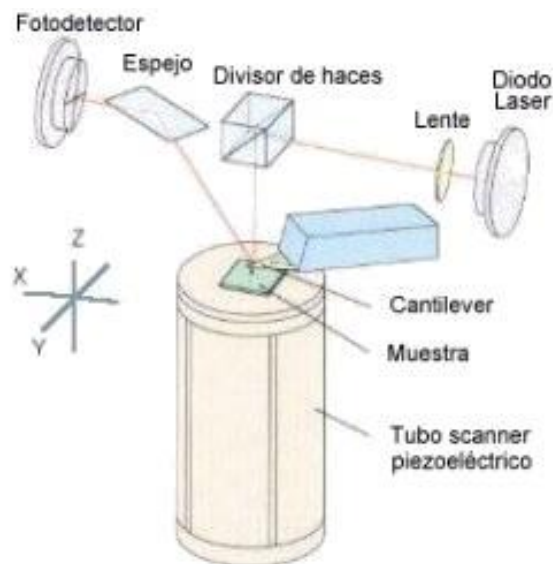


Figura 26. Esquema del sistema AFM.

Generalmente se prefiere esta modalidad para la mayoría de las aplicaciones. Dado que este modo es más rápido permite a veces estudiar fenómenos en tiempo real en los que la superficie sufre cambios rápidos.

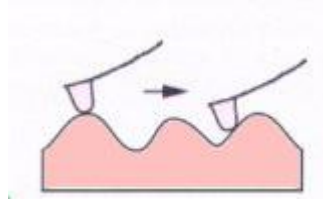


Figura 27a. Modo contacto.

Modo de altura constante: En este modo de barrido la altura del cantilever se mantiene constante durante el barrido. Se mide la torsión del cantilever. Al no haber retroalimentación, es posible barrer a alta velocidad.

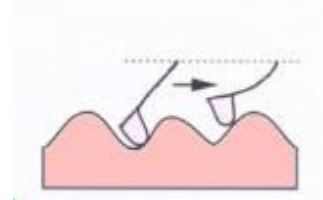


Figura 27b. Modo de altura constante.

Modo sin contacto: Este modo de barrido provee retroalimentación, y la atracción entre la muestra y el cantilever (que vibra cerca del punto de resonancia) permanece constante. De la intensidad de la retro-alimentación se mide la altura. La resolución es un poco menor debido a la distancia entre el cantilever y la muestra. En el modo sin contacto se tienen que medir fuerzas mas pequeñas y a su vez se tienen que usar cantilevers mas rígidos, ya que si son muy flexibles pueden ser atraídos hacia la muestra y así entrar en el régimen de contacto. En virtud de que la señal a medir es muy débil, se hace necesario el uso de métodos sensibles con uso de corriente alterna. Para ello el sistema se hace vibrar cerca de la frecuencia de resonancia del cantilever, unos 100 a 400 ciclos por segundo. Los cambios en la frecuencia o amplitud de la vibración se miden a medida que la punta se acerca a la superficie. La sensibilidad de este sistema permite resolución inferior a un amstrong en la

imagen. El modo sin contacto no sufre problemas de degradación de la punta o la muestra tal como ocurre con el modo con contacto luego de varios barridos.

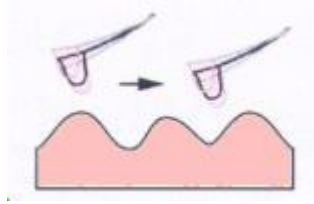


Figura 27c. Modo sin contacto.

Modo dinámico: Este modo provee retroalimentación, en tanto que la repulsión entre la muestra y el cantilever (que vibra cerca del punto de resonancia) permanece constante. De la intensidad de la retroalimentación se mide la altura. Dado que hay poco "rozamiento" de la superficie, este modo es ideal para muestras que se mueven con facilidad.

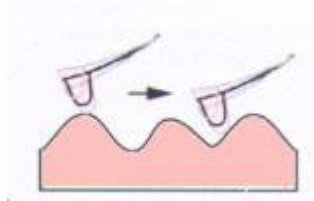


Figura 27d. Modo dinámico.

Si la muestra es rígida las imágenes obtenidas en el modo con y sin contacto son similares, en cambio si hay unas pocas monocapas de agua condensada sobre la superficie de la muestra las imágenes pueden ser diferentes. El AFM en modo de contacto penetra la capa líquida y genera una imagen de la superficie sumergida, el modo sin contacto por otro lado también existe otro modo de operación denominado de contacto intermitente, que es útil cuando no se quiere arrastrar la punta del microscopio sobre la muestra para evitar daños o modificaciones a la misma. En esta modalidad la punta sube y baja y toca la

muestra durante un tiempo breve entre salto y salto y esto reduce la posibilidad de dañar el material ya que puede a generar una imagen de la superficie del líquido y elimina las fuerzas laterales de fricción entre la punta y el material

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Este capítulo muestra los resultados que fueron obtenidos en la caracterización eléctrica, estructural y morfológica.

Las películas delgadas fueron fabricadas por medio de la técnica de magnetrón sputtering RF. El proceso comenzó desde un target de vanadio puro (HTC pureza 99.99%) y ajustando la mezcla de gases Ar/O₂, las capas de VO₂ fueron depositadas sobre sustratos de Si (100), en la mezcla reactiva de Ar/O₂, el porcentaje de oxígeno estuvo siempre entre un 2 y 5% de la presión total en la cámara. La presión total de la cámara estuvo en 9×10^{-3} mbar, la temperatura de los sustratos fue cuidadosamente controlada: el proceso de deposición fue realizado a temperaturas entre 450 y 500°C, la deposición fue muy estable permitiendo reproducirlo.

4.1 Caracterización eléctrica de películas delgadas de VO₂:

La figura 28 muestra una curva de resistencia en función de la temperatura para una película de VO₂ crecida sobre silicio (100), a una temperatura de 500°C y una presión constante de 9×10^{-3} mbar en la cámara. A pesar de que la curva presenta una caída característica de una película de VO₂ ésta no se presenta de manera abrupta ya que inicialmente presenta una caída suave, después de la cual se presenta la principal (a 2481.6Ω) a una temperatura de 62.15°C, esto en parte podría deberse a la presencia de diferentes fases de óxidos de vanadio.

La caída obtenida en la resistencia es de un orden de magnitud. En la curva también puede observarse una histéresis de $10,2^{\circ}\text{C}$ la cual es significativa e indica que a esta temperatura no es posible obtener un comportamiento eléctrico adecuado, comparado con el de las demás curvas como se vera mas adelante.

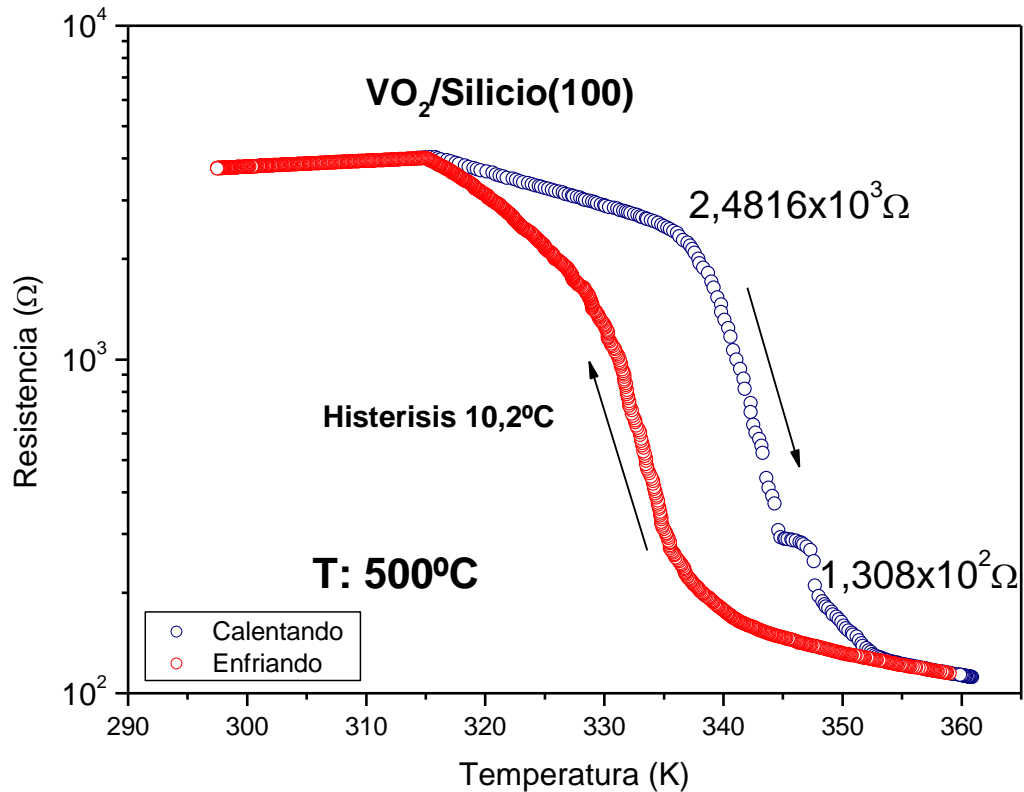


Figura 28. Resistencia en función de la temperatura de una película delgada de VO_2 depositada sobre Si a $T= 500^{\circ}$.

La figura 29 muestra una curva de resistencia en función de la temperatura, para una película de VO_2 crecida sobre silicio (100), a una temperatura de

490°C, en este caso la curva presenta una caída mas abrupta en la resistencia a los 63.45°C , también puede observarse un comportamiento previo a la caída de la resistencia mucho más estable, comparado con la curva anterior. El valor de caída en la resistencia obtenida es de un orden de magnitud, y se dió alrededor de los 2000KΩ , pero en este caso la histéresis disminuyó 1.5°C con respecto al valor anterior lo que indica que a medida que se va disminuyendo la temperatura es posible obtener un comportamiento eléctrico más adecuado.

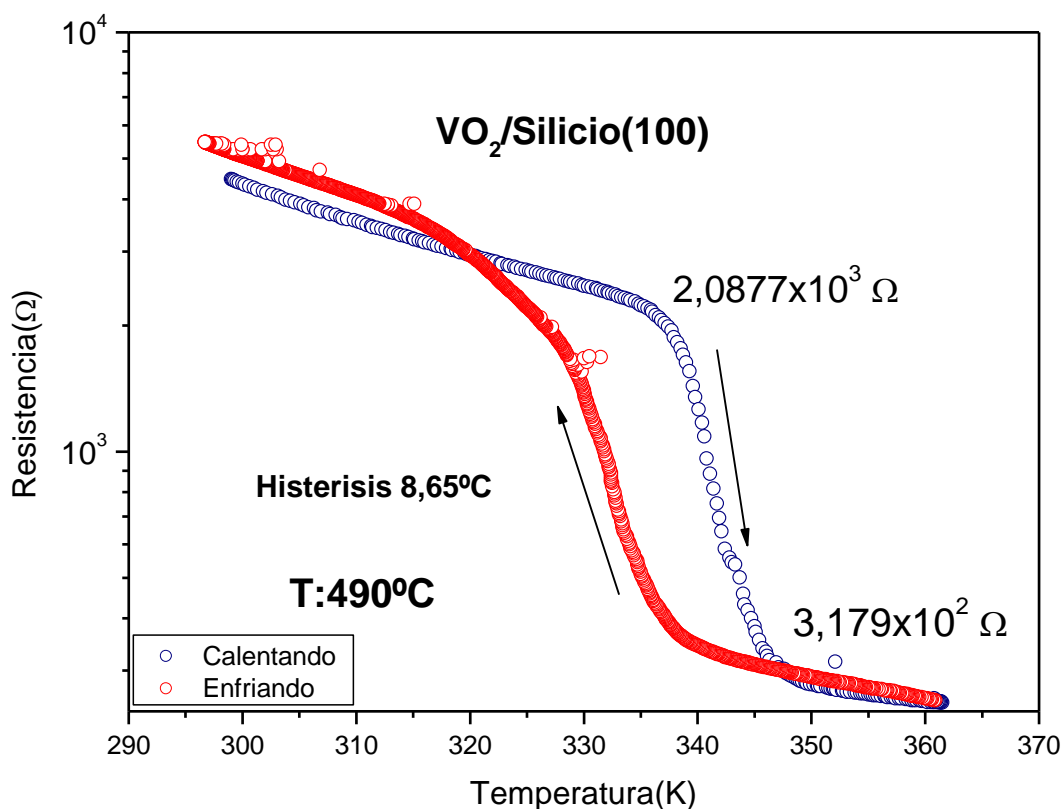


Figura 29. Resistencia en función de la temperatura de una película delgada de VO₂ depositada sobre Si a T= 490°C

La figura 30 muestra una curva de resistencia en función de la temperatura, para una película de VO₂ crecida sobre silicio (100), a una temperatura de 480°C, de manera similar esta presenta una transición abrupta, sin embargo esta se da a los 53.95°C, 6°C por debajo de la curva anterior. Por otro lado el comportamiento previo a la caída se mantiene igual. En cuanto al valor de caída

en la resistencia es también de 2 órdenes de magnitud lo cual se acerca mas al comportamiento eléctrico deseado, pero este caso se dio a un valor menor, $2000K\Omega$, y la histéresis que es de $8.65^{\circ}C$ disminuyo $1.82^{\circ}C$ con respecto a la curva anterior y $3.32^{\circ}C$ con respecto a la primera. Esto da una luz acerca del comportamiento de la histéresis con respecto a la temperatura del sustrato con la cual se crece la película, y como se afectan las características eléctricas de la misma.

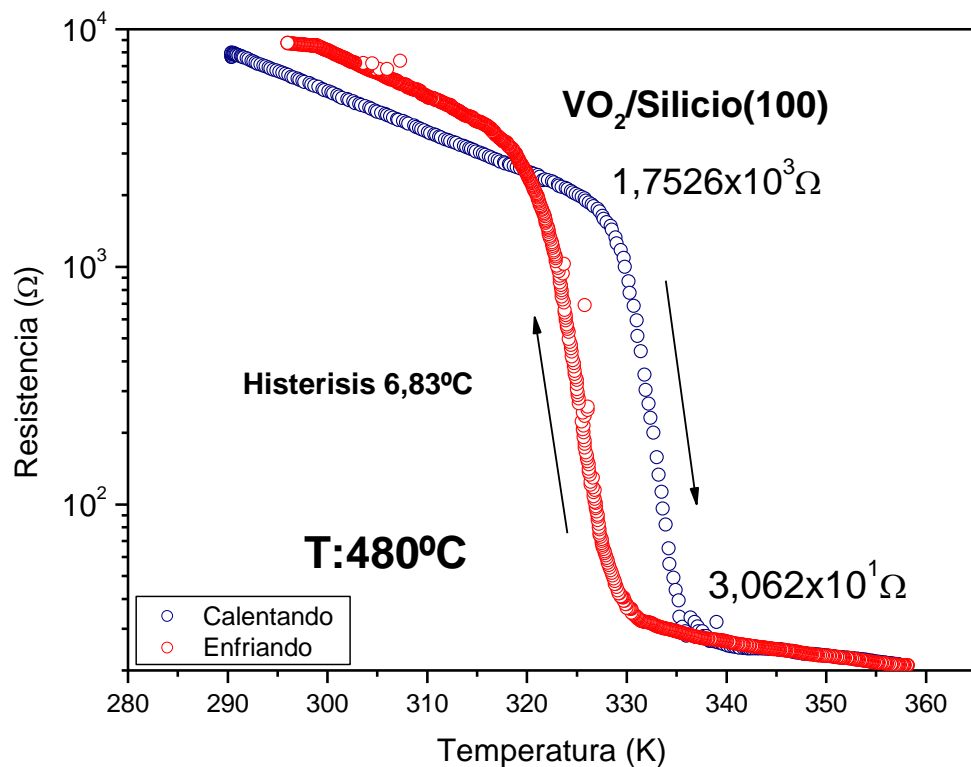


Figura 30. Resistencia en función de la temperatura de una película delgada de VO_2 depositada sobre Si a $T= 480^{\circ}C$

La figura 31 muestra una curva de resistencia en función de la temperatura, para una película de VO_2 crecida sobre silicio (100), a una temperatura de $470^{\circ}C$, en esta curva la tendencia en la resistencia a caer abruptamente se mantiene aunque la temperatura a la que lo hizo se elevó a $63.15^{\circ}C$, esto muestra que el comportamiento de la temperatura de transición no está

necesariamente ligado a la temperatura del sustrato, si no que depende de otros parámetros. Igualmente el valor de caída en la resistencia es de un orden de magnitud que es menor al valor de la curva anterior, por lo que es otro parámetro que no necesariamente depende de la temperatura del sustrato. Como puede observarse la tendencia a disminuir de la histéresis cuyo valor es de 5.9°C se mantiene, cayendo 0.93°C con respecto a la curva anterior y 4.3°C con relación a la primera. En este punto es importante notar que la histéresis tiene un comportamiento decreciente al disminuir la temperatura del sustrato, pero como se verá mas adelante este comportamiento solo se mantiene hasta un cierto valor de temperatura.

La figura 32 muestra una curva de resistencia en función de la temperatura, para una película de VO_2 crecida sobre silicio (100), a una temperatura de 465°C , esta curva es la que mejor resultados mostró ya que presenta una transición mucho mas pronunciada en comparación a las demás, ocurriendo a tan solo 49.35°C . En cuanto a la caída en el valor de resistencia se encuentra dentro de dos órdenes de magnitud cayendo más de 12700Ω , esta curva también presenta el comportamiento más estable previo a la transición permaneciendo relativamente invariable al aumento de la temperatura durante el calentamiento. Al inicio de la medida el valor de resistencia era de 14224Ω , y al llegar a la transición fue de 15003Ω variando tan solo 780Ω aproximadamente, al comparar esto con el valor máximo que es de 15200Ω se encuentra una variación de solo 6%, que es mínimo si se hace referencia a la curva anterior en la cual la variación es de 2000Ω pero que comparado con el valor máximo al que llega que es de 4000Ω la variación fue de mas del 45%. Se encontró un valor de histéresis de tan solo 5.61°C , que es 50% menos del valor mostrado en la película crecida a 500°C esto confirma que esta curva es la mejor ya que presenta las mejores características eléctricas. Los parámetros que permitieron su fabricación son potencialmente los más adecuados para la fabricación de películas que puedan ser usadas en la elaboración de dispositivos de interrupción.

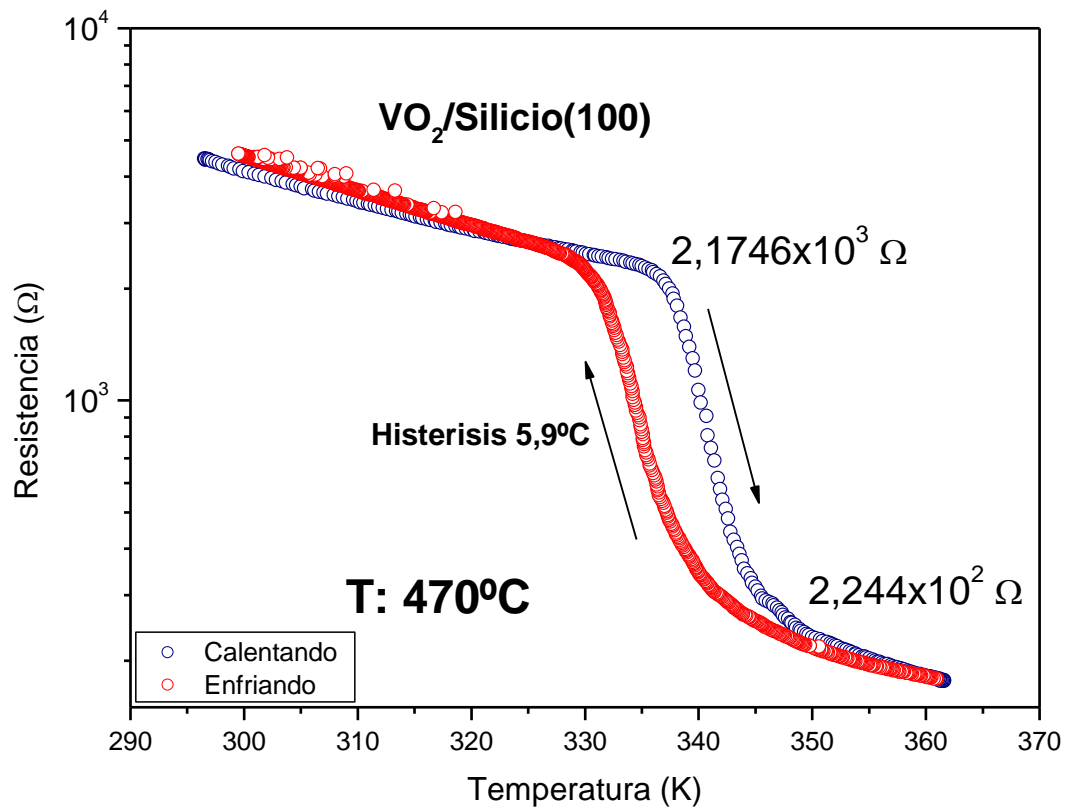


Figura 31. Resistencia en función de la temperatura de una película delgada de VO₂ depositada sobre Si a T= 470°C

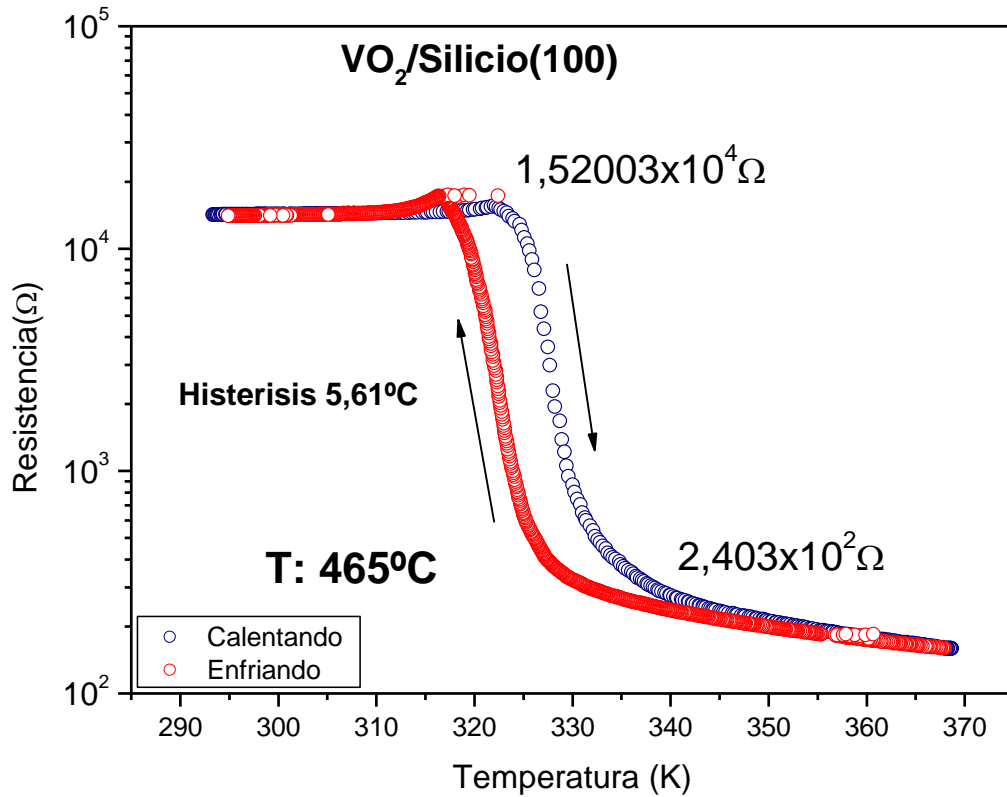


Figura 32. Resistencia en función de la temperatura de una película delgada de VO₂ depositada sobre Si a T= 465°C

La figura 33 muestra una curva de resistencia en función de la temperatura, para una película de VO₂ crecida sobre silicio (100), crecida a una temperatura de 460°C, como puede observarse una vez que se disminuye la temperatura por debajo de 465°C, las condiciones ya no son favorables y los resultados ya no son los esperados, ya que el valor caída en la resistencia fue tan solo de 1 orden de magnitud. Por otro lado el comportamiento previo a la transición volvió a ser el observado en curvas anteriores. Finalmente el valor de la histéresis que había tenido un decremento importante se duplico con respecto a la mejor curva llegando a 10,2°C, que era el valor inicial.

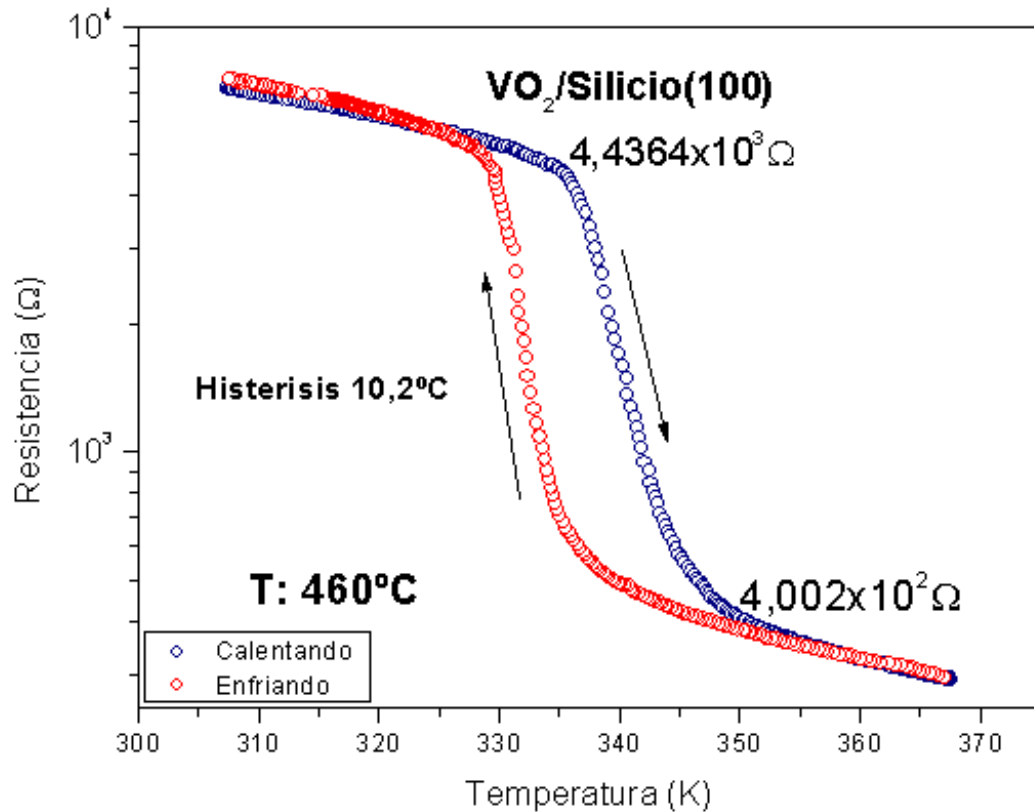


Figura 33. Resistencia en función de la temperatura de una película delgada de VO_2 depositada sobre Si a $T= 460^\circ\text{C}$

La figura 34 muestra una curva de resistencia en función de la temperatura, para una película de VO_2 crecida sobre silicio (100), a una temperatura de 450°C . En esta curva ya no se presenta caída, manteniendo un comportamiento semiconductor. Trabajos previos hechos en el laboratorio mostraron que la temperatura de 450°C era uno de los parámetros para obtener películas delgadas de dióxido de vanadio que presentaran un transición semiconductor metal, sin embargo la reparación de múltiples fugas y la implementación de un nuevo sistema de control de flujo causó un cambio radical en todos los parámetros incluyendo la temperatura de crecimiento por lo que las condiciones mencionadas en trabajos anteriores no pudieron ser tenidas en cuenta, iniciando un nuevo proceso de prueba y error hasta encontrar los parámetros adecuados.

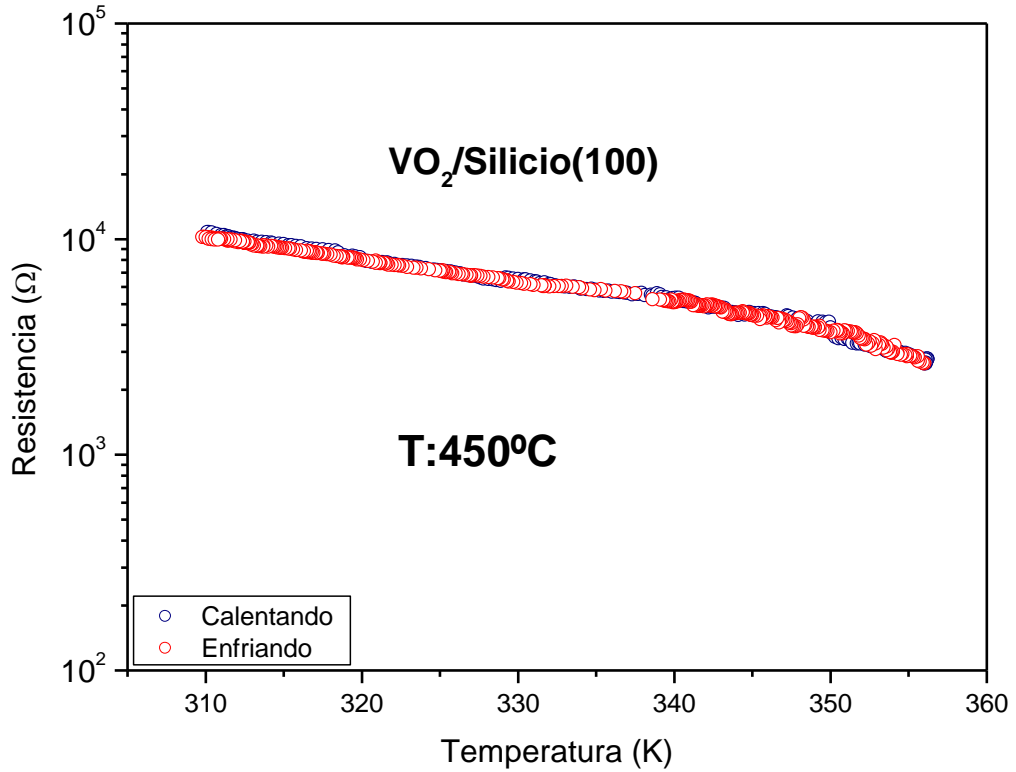


Figura 34. Resistencia en función de la temperatura de una película delgada de VO₂ depositada sobre Si a T= 450°C

La figura 35 muestra la comparación de las dos mejores curvas de caracterización eléctrica, ya que ambas caen a temperaturas (53.95°C y 49.5°C) similares y también presentan una histéresis similar, sin embargo vemos que a pesar de eso la estabilidad previa a la transición en la película crecida a 480°C no es muy buena, si se compara con la obtenida a 465°C, así mismo la caída de la primera es muy pequeña, aunque ambas tienen un valor de caída de resistencia de dos ordenes de magnitud la primera cae tan solo 1400Ω, mientras la segunda cae alrededor de 12797Ω, (Fig.30 y Fig. 32).

Esto coloca a la muestra crecida a una temperatura de 465°C como la que mejor características posee para su utilización en dispositivos como

interruptores debido al comportamiento prácticamente invariable que presenta mientras se calienta hasta su temperatura crítica (temperatura de transición).

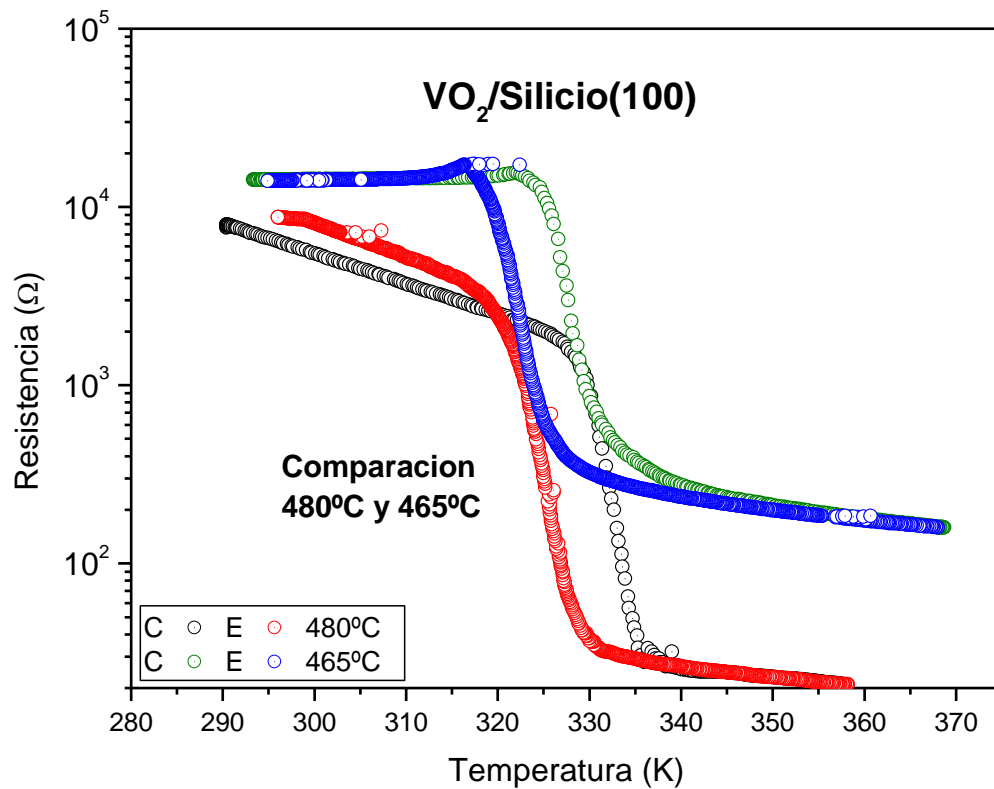


Figura 35. Comparación entre las caídas de las películas crecidas a 480°C y 465°C

La tabla N° 3 muestra la variación de resistencia, la histéresis, y temperatura de transición, para las diferentes muestras, en la cual se puede apreciar el incremento de la histéresis con respecto a la temperatura del sustrato, la tabla también muestra subrayados en rojo los datos de las mejores curvas, 480°C y 465°C.

Tabla N° 3. Comparación de características eléctricas

Temperatura de deposición (°C)	Variación de resistencia (Ω)	Histéresis (°C)	Temperatura de transición (K)	Temperatura de transición (°C)
450	-----	-----	-----	-----
460	4036,2	10.2	335.7	62.55
465	12797,3	5.61	322.5	49.35
470	1960,2	5.9	336.3	63.15
480	1721,98	6.83	327.1	53.95
490	1769,8	8.65	336.6	63.45
500	2350,8	10.2	335.3	62.15

Al apreciar la tabla vemos claramente que la muestra crecida a una temperatura de 465°C presenta mejores características eléctricas.

4.2 ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE VO₂ POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La caracterización estructural de las películas delgadas de VO₂, crecidas sobre sustratos de Si(100) se realizó mediante medidas de difracción de rayos X. La intensidad del rayo reflejado fue medida a un ángulo de 2θ, con respecto al rayo incidente.

A partir de los datos del centro internacional para patrones de rayos x, JCPDS [27], se confirmaron los picos de reflexión que se van a observar en las en los patrones de difracción obtenidos.

La figura.36 muestra el patrón de difracción de rayos x de una película delgada de VO₂ crecida sobre sustrato de silicio a una temperatura de 450°C, donde podemos notar unos picos de Bragg (con sus respectivos índices de Miller) para

una representación monoclinica, estos picos de difracción son correspondientes a la reflexión de los planos (011), (012), (220), (022) y (031) a ángulos de $2\theta=28.01$, $2\theta=44.53$, $2\theta=49.57$, $2\theta=55.93$ y $2\theta=65.53$ respectivamente, sin embargo la intensidad de los picos mostrados en el patrón de difracción, correspondiente a estos planos es muy pequeña, y además, la presencia de picos desconocidos justifican el hecho de que la muestra a 450°C no presente la transición semiconductor-metal (Figura 34).

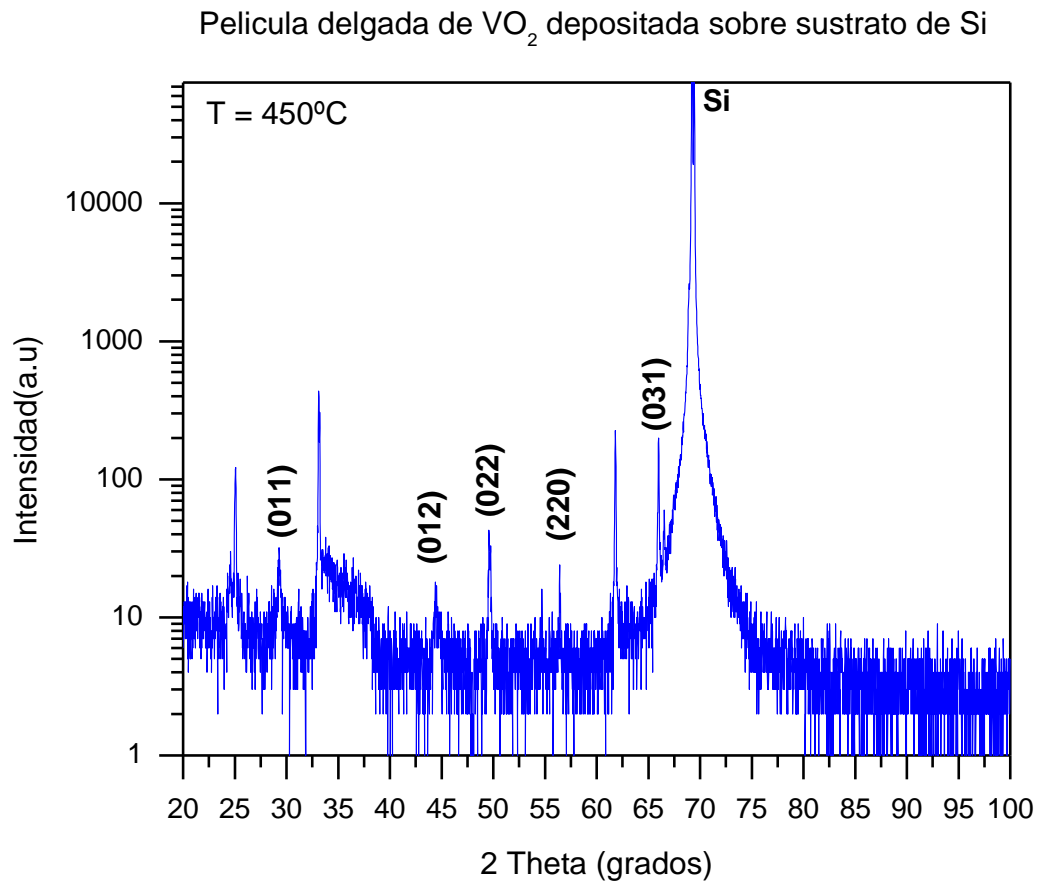


Figura 36. Patrón de difracción de rayos x de película delgada de VO_2 sobre sustrato de silicio crecida a 450°C

La figura.37 muestra el patrón de difracción de rayos x de una película delgada de VO_2 crecida sobre sustrato de silicio a una temperatura de 460°C , donde

podemos notar unos picos de Bragg (con sus respectivos índices de Miller) para una representación monoclinica, estos picos de difracción son correspondientes a la reflexión de los planos (011), (012), (220), (022) y (031) a ángulos de $2\theta=28.85$, $2\theta=44.45$, $2\theta=49.61$, $2\theta=56.28$ y $2\theta=65.98$ respectivamente, a diferencia de la muestra anterior los picos correspondientes al patrón de difracción presentan una alta intensidad, en especial en (011), (012), (220), por otro lado aunque se presentan picos desconocidos su intensidad es menos significativa, por lo que a esta temperatura si existe una transición evidente (Figura 33).

La figura.38 muestra el patrón de difracción de rayos x de una película delgada de VO₂ crecida sobre sustrato de silicio a una temperatura de 465°C, donde podemos notar unos picos de Bragg (con sus respectivos índices de Miller) para una representación monoclinica, estos picos de difracción son correspondientes a la reflexión de los planos (011), (012), (220) y (031) a ángulos de $2\theta=28.82$, $2\theta=44.42$, $2\theta=49.56$ y $2\theta=65.98$ respectivamente, por ser la curva con mejor caída e histéresis, puede verse que el pico más significativo se encuentra en el plano (011), el cual según el JCPDS [27] es el pico con mayor intensidad cuando se observa el patrón de difracción para VO₂ en estado puro,

el pico de esta muestra es el más alto de todos y coincide con el hecho de que la muestra de 465°C es la que tiene mejor caída e histéresis (Figura 32). También puede observarse que la intensidad de los picos desconocidos es muy baja comparada con la de los planos principales, exceptuando el pico en $2\theta=61$ el cual se presenta una intensidad considerable en todas las figuras.

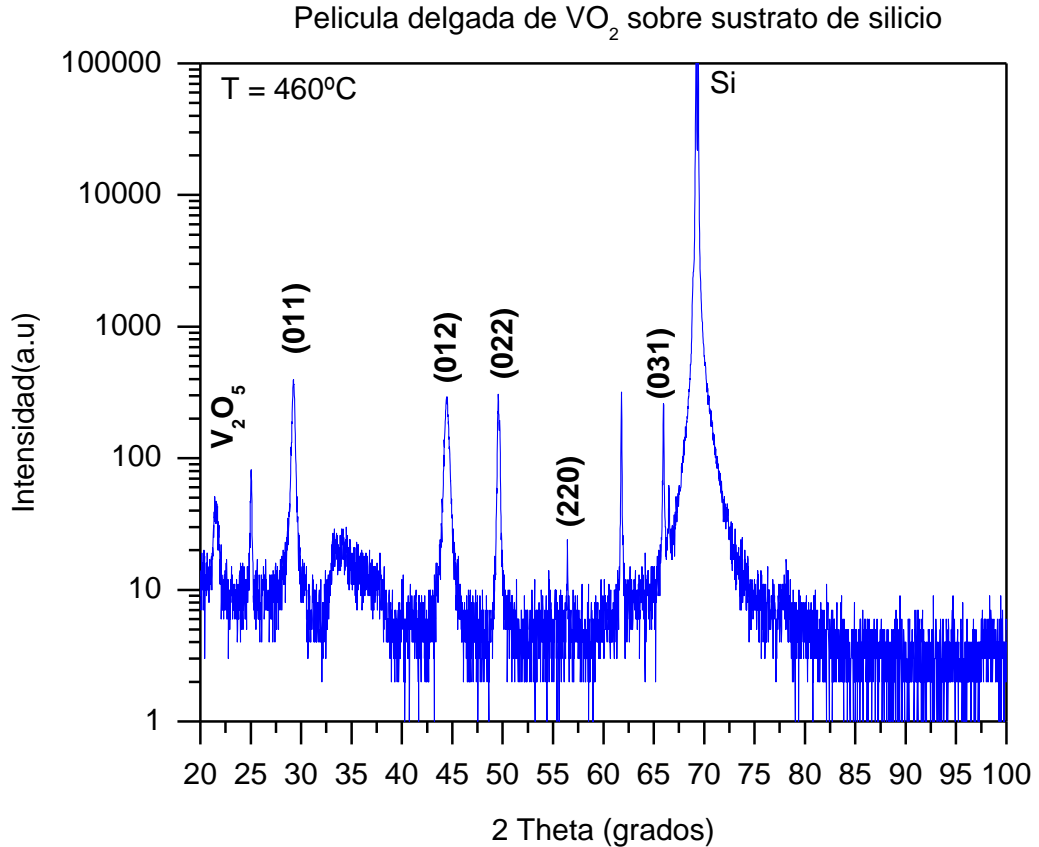


Figura 37. Patrón de difracción de rayos x de película delgada de VO₂ sobre sustrato de silicio crecida a 460°C

La figura.39 muestra el patrón de difracción de rayos x de una película delgada de VO₂ crecida sobre sustrato de silicio a una temperatura de 480°C, donde podemos notar unos picos de Bragg (con sus respectivos índices de Miller) para una representación monoclinica, estos picos de difracción son correspondientes a la reflexión de los planos (011), (012) y (031) a ángulos de $2\theta=27.06$, $2\theta=45.66$ y $2\theta=66.02$ respectivamente, aunque esta gráfica posee una intensidad considerable en el plano (011), lo cual justifica su buena caída e histéresis (Figura 30). Puede observarse también que a los picos principales, se encuentran

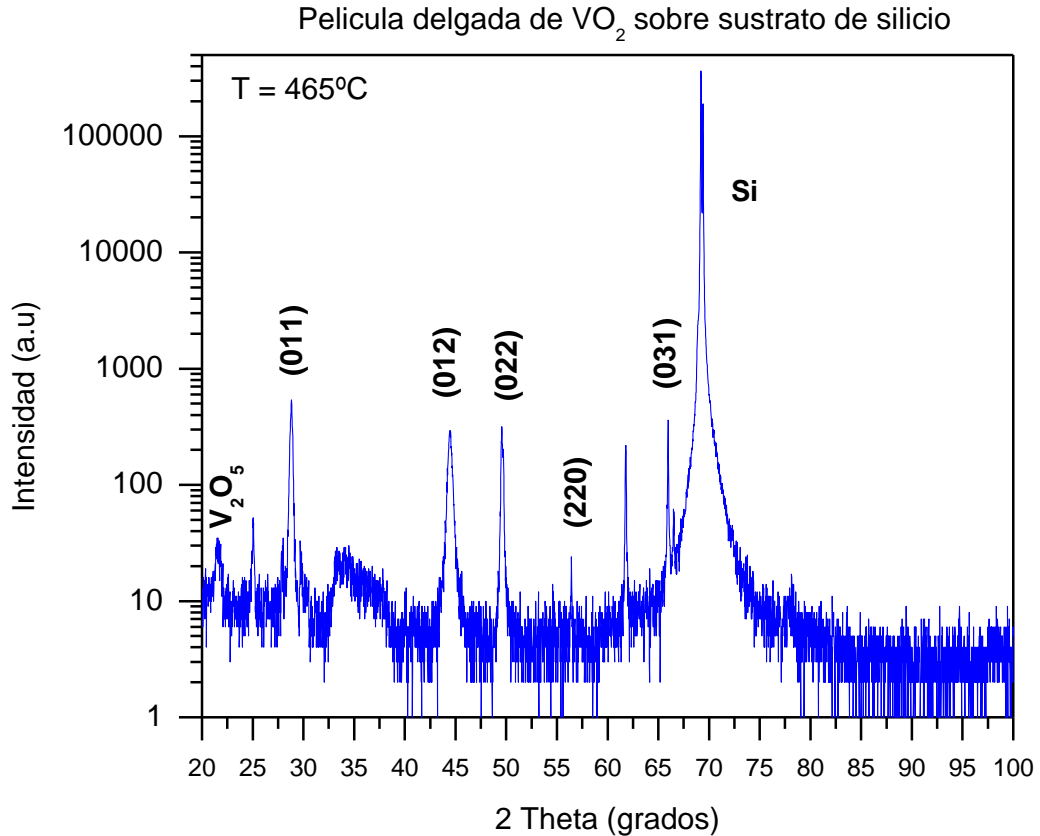


Figura 38. Patrón de difracción de rayos x de película delgada de VO₂ sobre sustrato de silicio a 465°C

adheridos picos “parásitos”, o picos asociados a otras fases de óxido de vanadio. Esto significa que una de las posibles razones por la cual la curva a esta temperatura no igualó las características de la curva a 465°C, es la presencia de estos otros óxidos, generando una transición pero con una caída mucho más pequeña. Según la gráfica del patrón de difracción la histéresis estaría entonces asociada a la intensidad del pico en el plano (011) siempre y cuando los picos desconocidos sean menos intensos, mientras que la caída está asociada a la presencia de otros óxidos de vanadio, siendo más pequeña cuando la presencia de estos es considerable.

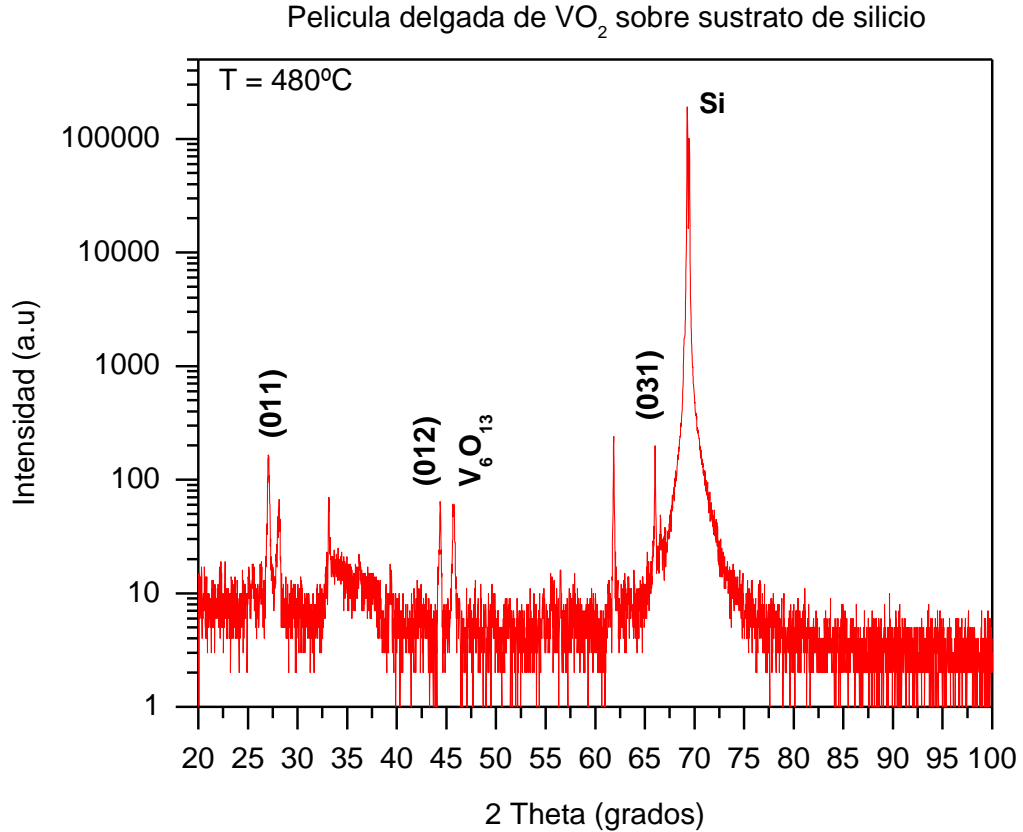


Figura 39. Patrón de difracción de rayos x de película delgada de VO_2 sobre sustrato de silicio a 480°C

La figura 40. Muestra el patrón de difracción de rayos x de una película delgada de VO_2 crecida sobre sustrato de silicio a una temperatura de 500°C, donde podemos notar unos picos de Bragg (con sus respectivos índices de Miller) para una representación monoclinica. Estos picos de difracción son correspondientes a la reflexión de los planos (011) y (031) a ángulos de $2\theta=27.1$ y $2\theta=66.02$ respectivamente. En el caso de de la muestra crecida a 500°C hay una mezcla de picos desconocidos y picos asociados a otros óxidos, los cuales poseen intensidades considerables con respecto a las de los planos principales, esto genera que la histéresis sea alta y la caída sea baja (Figura 29).

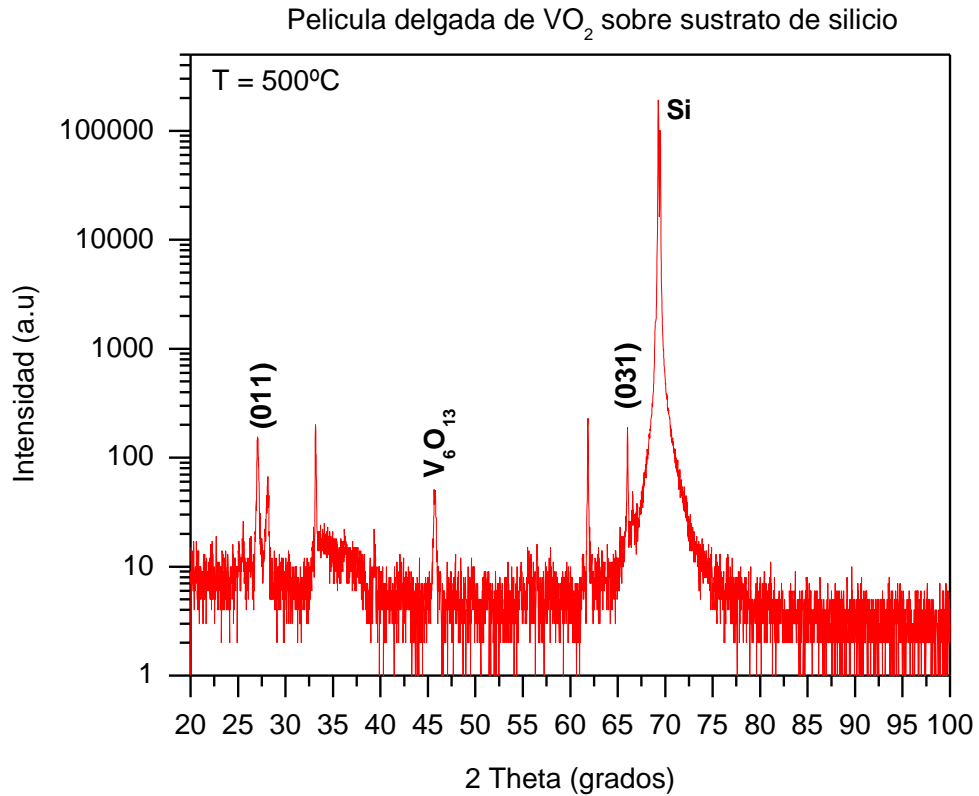


Figura 40. Patrón de difracción de rayos x de película delgada de VO₂ sobre sustrato de silicio a 500°C

4.3 ANÁLISIS MORFOLÓGICO DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE VO₂ POR MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

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

En la figura 41a y 41b se muestra una imagen AFM en 2D de una película de VO₂ sobre silicio (100). En esta se puede observar que no existe un tamaño de grano definido ni un crecimiento homogéneo y ordenado lo cual, según la figura 28 se manifiesta en un alto valor de histéresis y una caída poco abrupta.

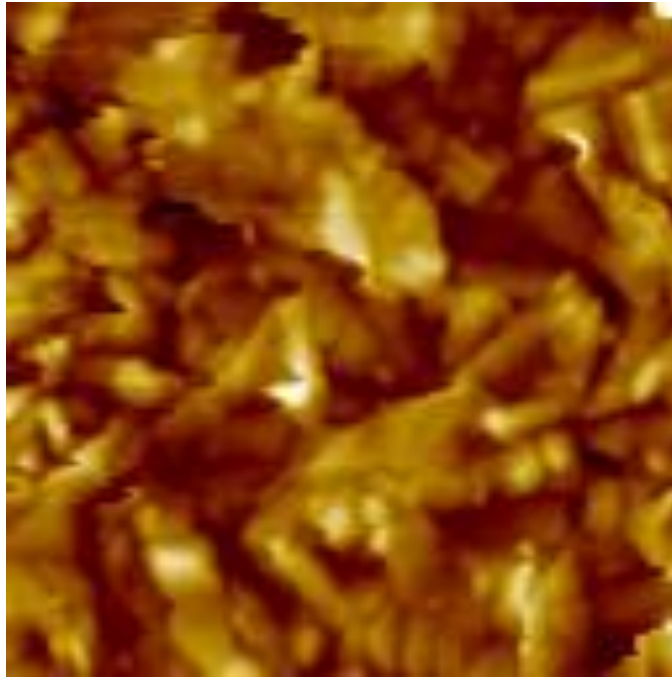


Figura 41a. Imagen AFM en 2D de la morfología de la superficie de una película delgada de VO₂ sobre una superficie de 1x1 μm crecida a 500 °C sobre un sustrato de silicio (100) con un tiempo de recocido de 15 minutos.

La figura 42 muestra una imagen AFM en 3D en la cual puede apreciarse con mayor detalle la irregularidad en la formación de cristales, ya que no se presentan zonas que sugieran la formación de granos ni formaciones ordenadas de los mismos. La superficie aparece como valles en forma de salientes y abundantes zonas planas lo que sugiere la formación de islas pero de forma desordenada y una coalescencia nula, inhibiendo así la continuidad de la película como tal, evitando la formación de grano, esto sugiere que una temperatura muy elevada favorece el crecimiento de islas de forma desmedida, y no permite la homogenización de las mismas.

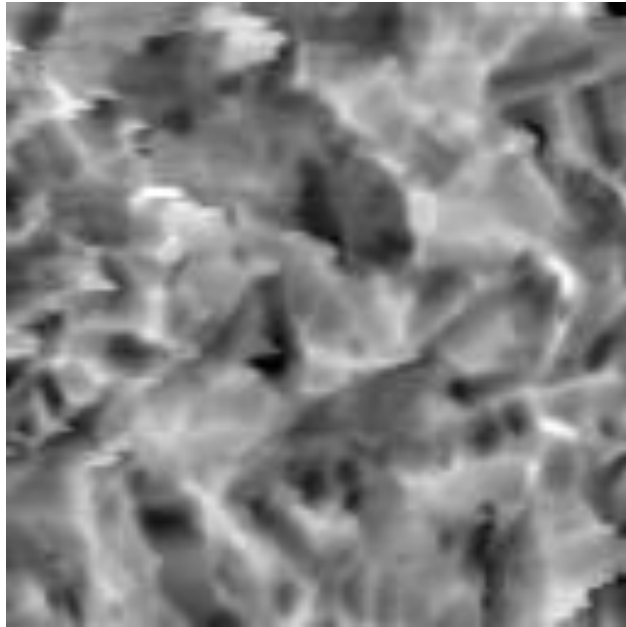


Figura 41b. Imagen(gris) AFM en 2D de la morfología de la superficie de una película delgada de VO₂ sobre una superficie de 1x1 μm crecida a 500 °C.

Detalle en gris de los límites del borde de grano.

En la figura 43a y 43b se muestra una imagen AFM en 2D de una película de VO₂, sobre silicio (100) crecida a 480°C, donde a diferencia de la anterior, en esta es posible observar un tamaño de grano definido de forma circular y un crecimiento mas homogéneo y ordenado, por lo que en la figura 31 se puede apreciar una caída más abrupta y una histéresis mucho menor. Aunque en este caso esta homogeneidad se da en sectores separados, ya que en si toda la superficie no es del todo uniforme.

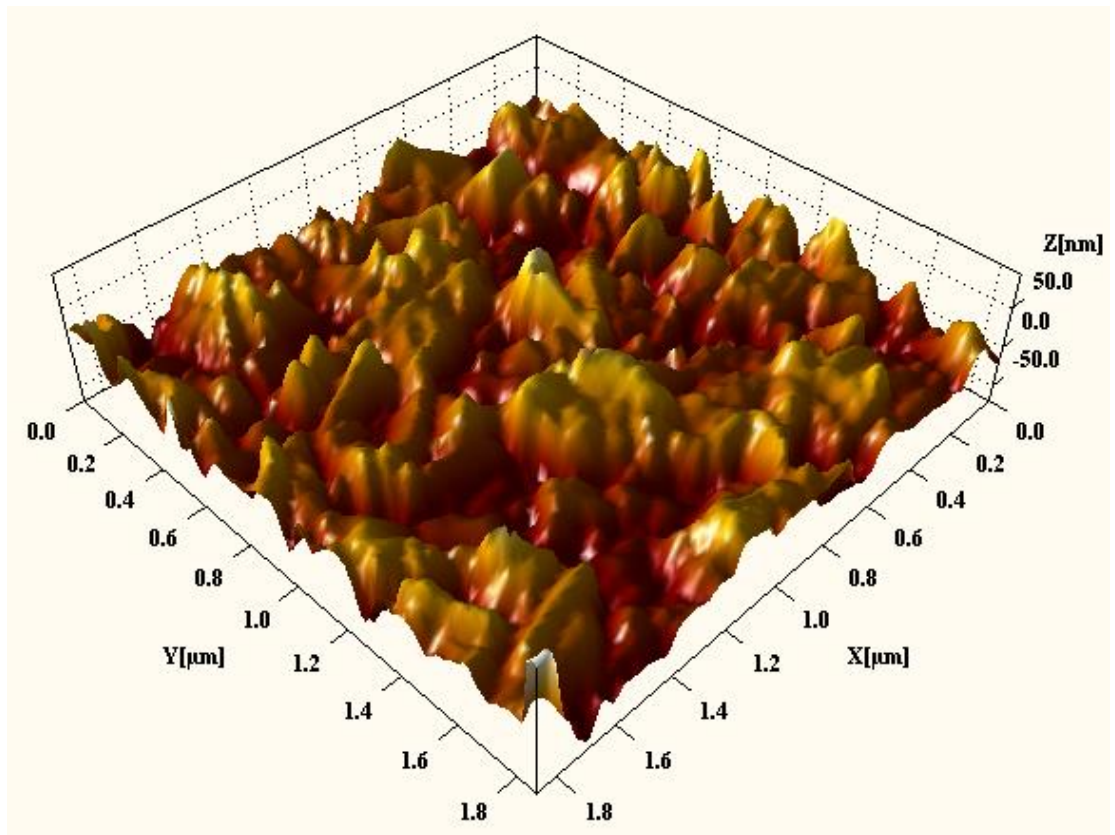


Figura 42. Imagen AFM en 3D de la morfología de la película crecida a 500°C con un recocido de 15 minutos sobre un sustrato de silicio (100).

En figura 44 se muestra una imagen AFM en 3D, en esta puede apreciarse detalladamente las formación homogéneas de granos, sin embargo algunos sectores aún permanecen separados por brechas que sugieren que aunque la temperatura es menor aun persiste la no coalescencia en algunos sectores, por lo que hay islas de granos separadas, por lo que la temperatura idealmente debería disminuir para obtener un mayor grado de homogeneidad.

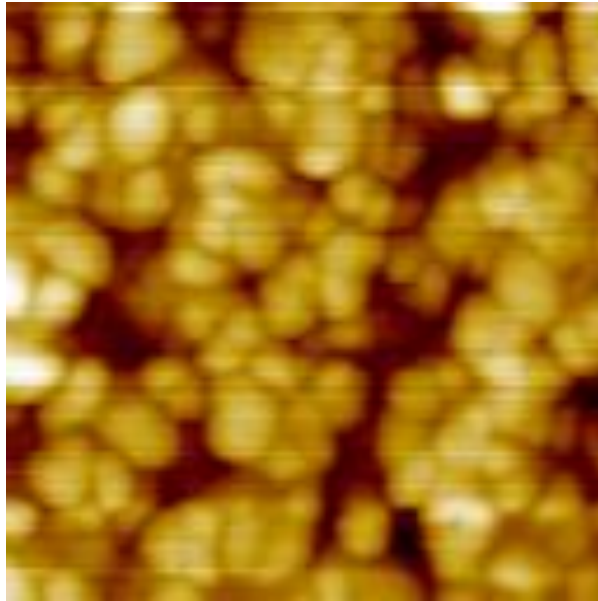


Figura 43a. Imagen AFM en 2D de la morfología de la superficie de una película delgada de VO₂ sobre una superficie de 1x1 μm crecida a 480 °C sobre un sustrato de silicio (100) con un tiempo de recocido de 15 minutos.

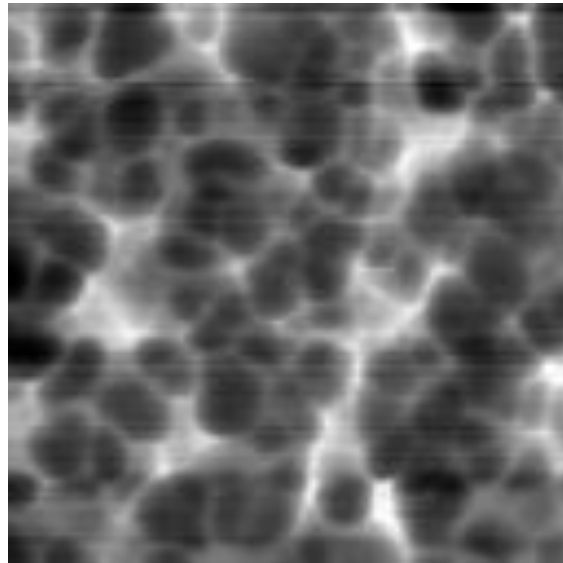


Figura 43b. Imagen AFM en 2D de la morfología de la superficie de una película delgada de VO₂ sobre una superficie de 1x1 μm crecida a 480 °C
Detalle en gris de los límites del borde de grano.

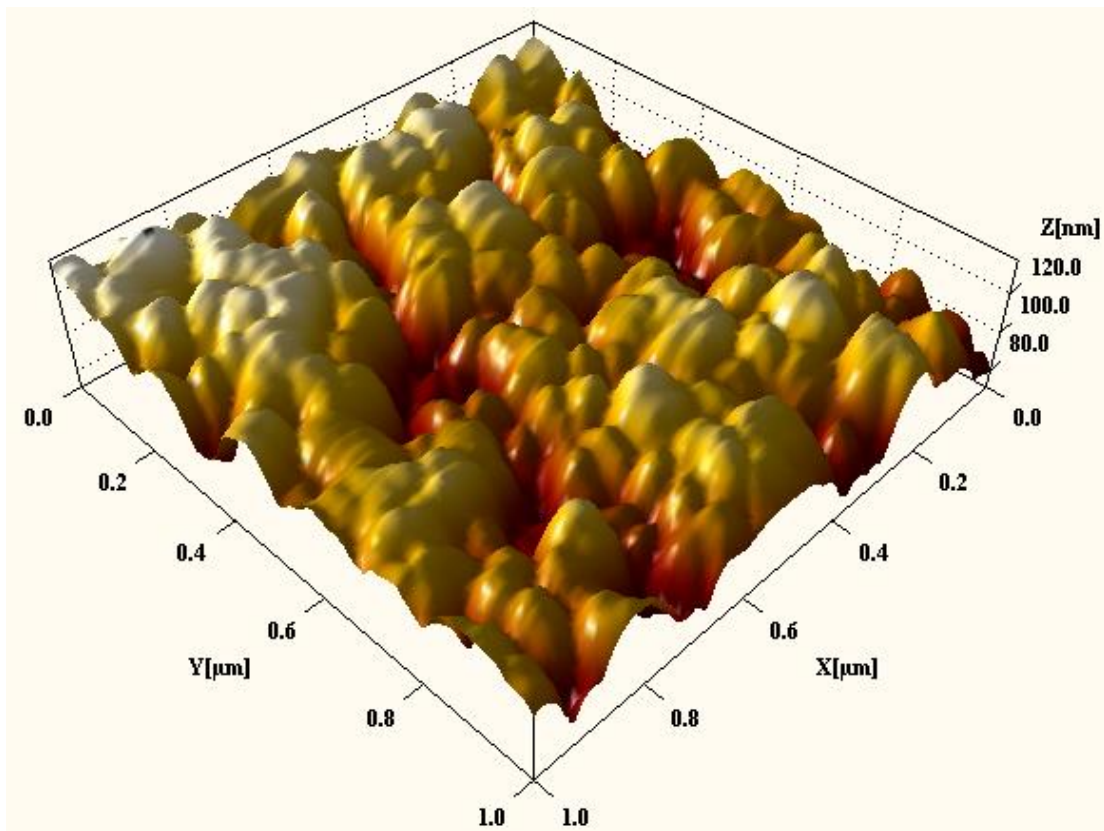


Figura 44. Imagen AFM en 3D de la morfología de la película crecida a 480°C con un recocido de 15 minutos sobre un sustrato de silicio (100).

En la figura 45 se muestra una imagen AFM en 2D de una película de VO₂, sobre silicio (100) crecida a 465°C. En esta puede observarse un tamaño de grano muy bien definido así como una gran homogeneidad, de tal forma que en toda la superficie se observa una estructura de granos de forma circular, que sugiere unas muy buenas características eléctricas según la figura 33, donde se observa una gran caída y poca histéresis.

La figura 46 muestra una imagen AFM en 3D, en la que puede apreciarse tanto la gran regularidad que presenta en casi toda la superficie, como definición del grano. En este caso es posible observar como la temperatura adecuada favorece la coalescencia y por ende la continuidad de la película, lo cual se evidencia en la poca formación de brechas, que sugieren un crecimiento casi

continuo sin favorecer de manera desmedida el crecimiento en algún sector, la figura 45a y 45b son sectores diferentes de la película. Esto indica que la película es bastante homogénea en toda su superficie, y justifica los resultados obtenidos a partir de la misma.

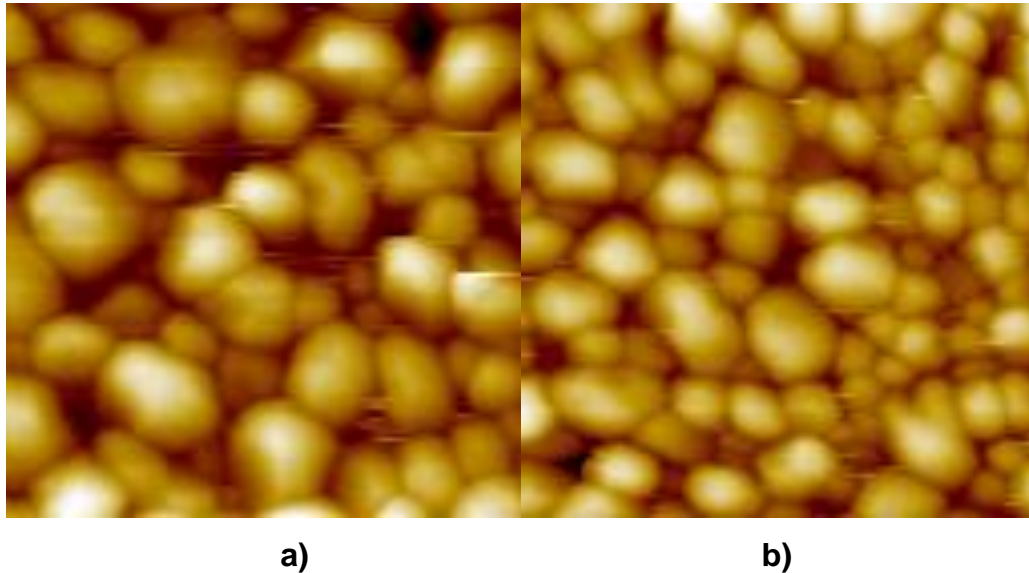


Figura 45. Imagen AFM en 2D de la morfología de la superficie de una película delgada de VO_2 sobre una superficie de ($2 \times 2 \mu\text{m}$ para “a” y $3 \times 3 \mu\text{m}$ para “b”) y crecida a 465°C sobre un sustrato de silicio (100) con un tiempo de recocido de 15 minutos.

En la figura 47a y 47b se muestra una imagen AFM en 2D de una película de VO_2 , sobre silicio (100) crecida a 450°C , en esta imagen puede observarse un tamaño de grano pobremente definido con una aparente homogeneidad en toda la superficie. La falta de definición indica que a esta temperatura no es posible lograr una adecuada deposición, aunque al comparar esta con la muestra crecida a 500°C podría suponerse que esta última posee un grano menos definido y menor homogeneidad, sin embargo a 450°C el análisis estructural (Fig.36) mostró que los picos desconocidos tenían una mayor intensidad que los planos principales, por lo que a 450°C el material que prevaleciente no fue VO_2 .

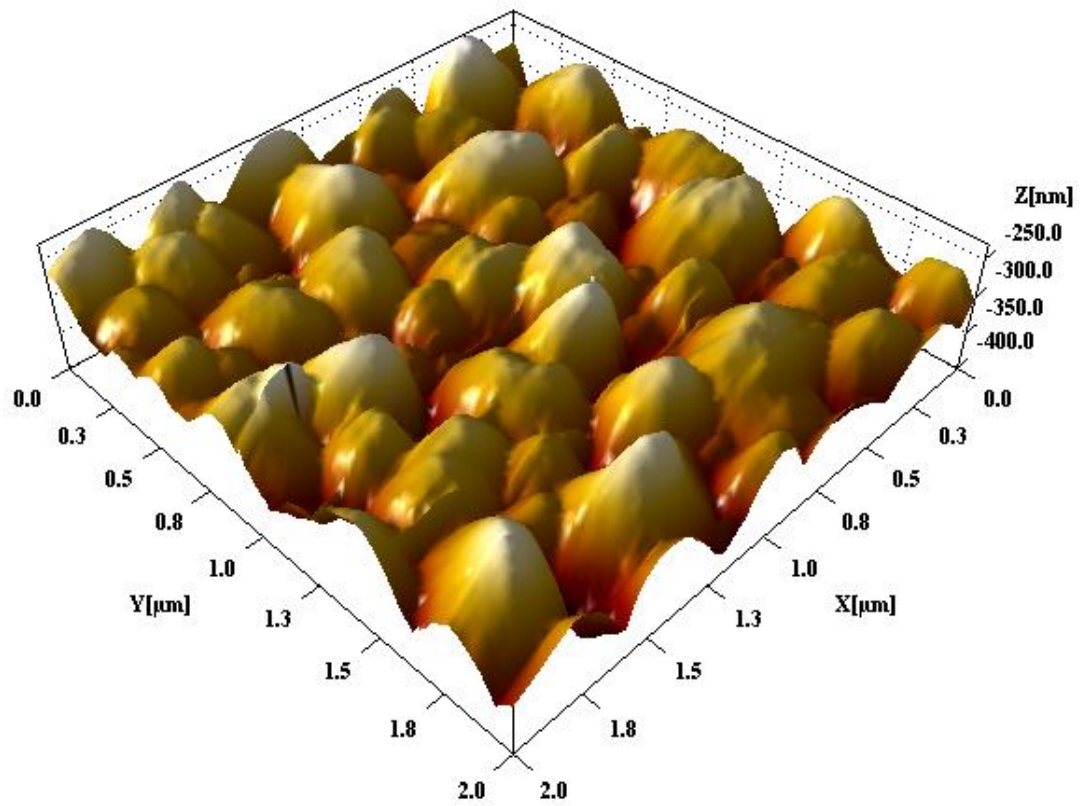


Figura 46a. Imagen AFM en 3D de la morfología de la película crecida a 465°C con un recocido de 15 minutos sobre un sustrato de silicio (100). (Superficie $2 \times 2 \mu m$)

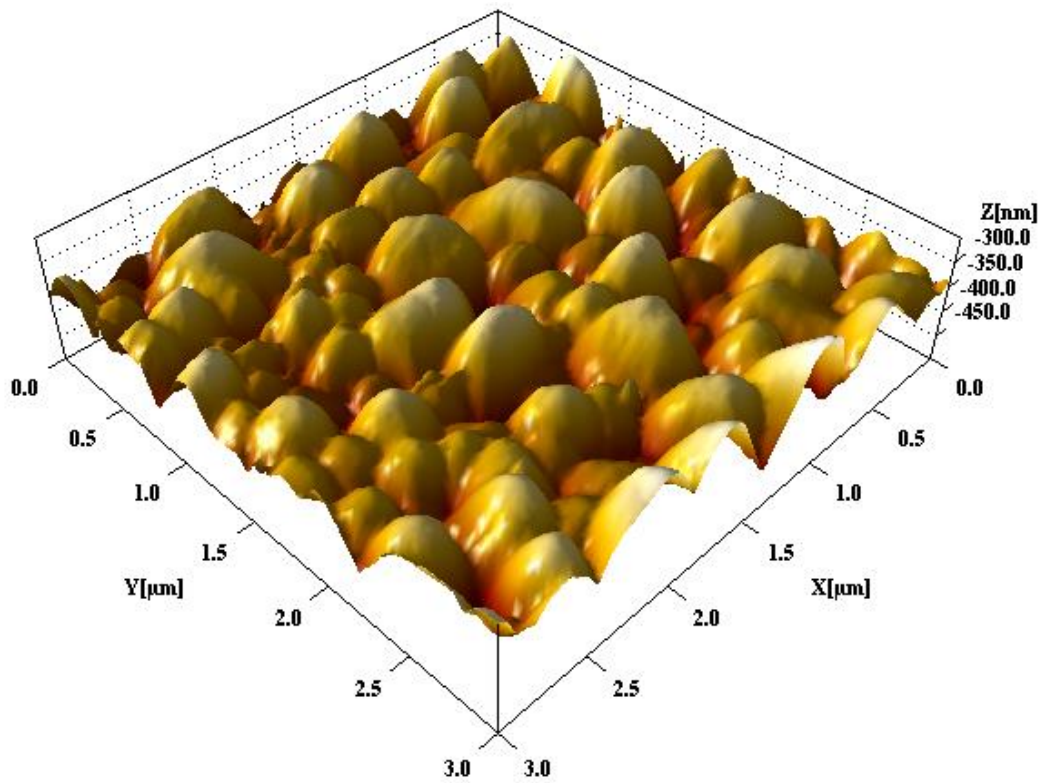


Figura 46b. Imagen AFM en 3D de la morfología de la película crecida a 465°C con un recocido de 15 minutos sobre un sustrato de silicio (100).
(Superficie 3x3 μm)

La figura 48 muestra la imagen AFM en 3D. En ella puede apreciarse alguna homogeneidad pero con una forma de grano en forma de salientes, similar a lo obtenido a 500°C. Sin embargo no es posible asegurar que se trate en su mayor parte de VO₂ por los resultados obtenidos tanto en la caracterización eléctrica (Fig. 35) como en la caracterización estructural (Fig.36).

En los resultados anteriores pudo observarse que la variación en la temperatura de crecimiento influye notoriamente en la morfología de las películas delgadas, presentando una menor homogeneidad a altas y bajas temperaturas (500°C) y (450°C) respectivamente, aunque a una temperatura intermedia (465°C) se logro una buena continuidad, así como una adecuada definición de grano.

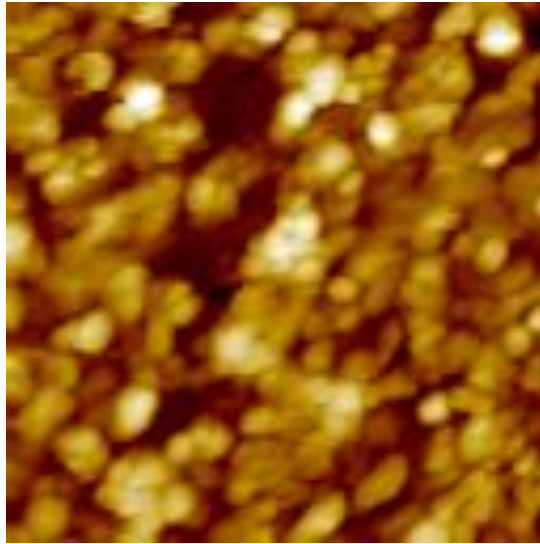


Figura 47a. Imagen AFM en 2D de la morfología de la superficie de una película delgada de VO₂ crecida a 450 °C sobre un sustrato de silicio (100) con un tiempo de recocido de 15 minutos.

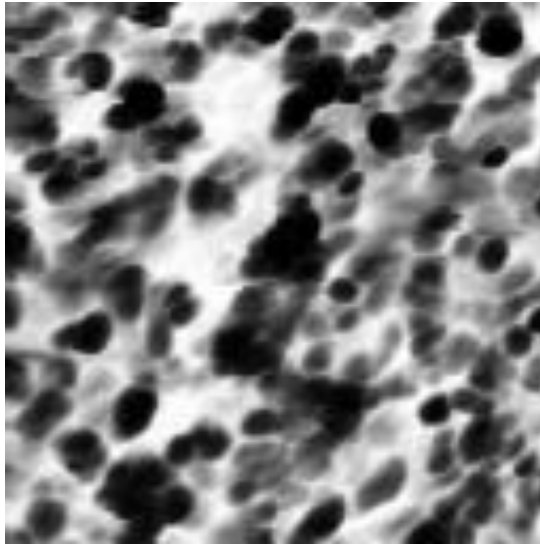


Figura 47b. Imagen AFM en 2D de la morfología de la superficie de una película delgada de VO₂ crecida a 450 °C Detalle en gris de los límites del borde de grano.

La tabla 4 muestra los valores de la rugosidad promedio de las muestras, donde se aprecia que el mayor valor se presenta a 465°C.

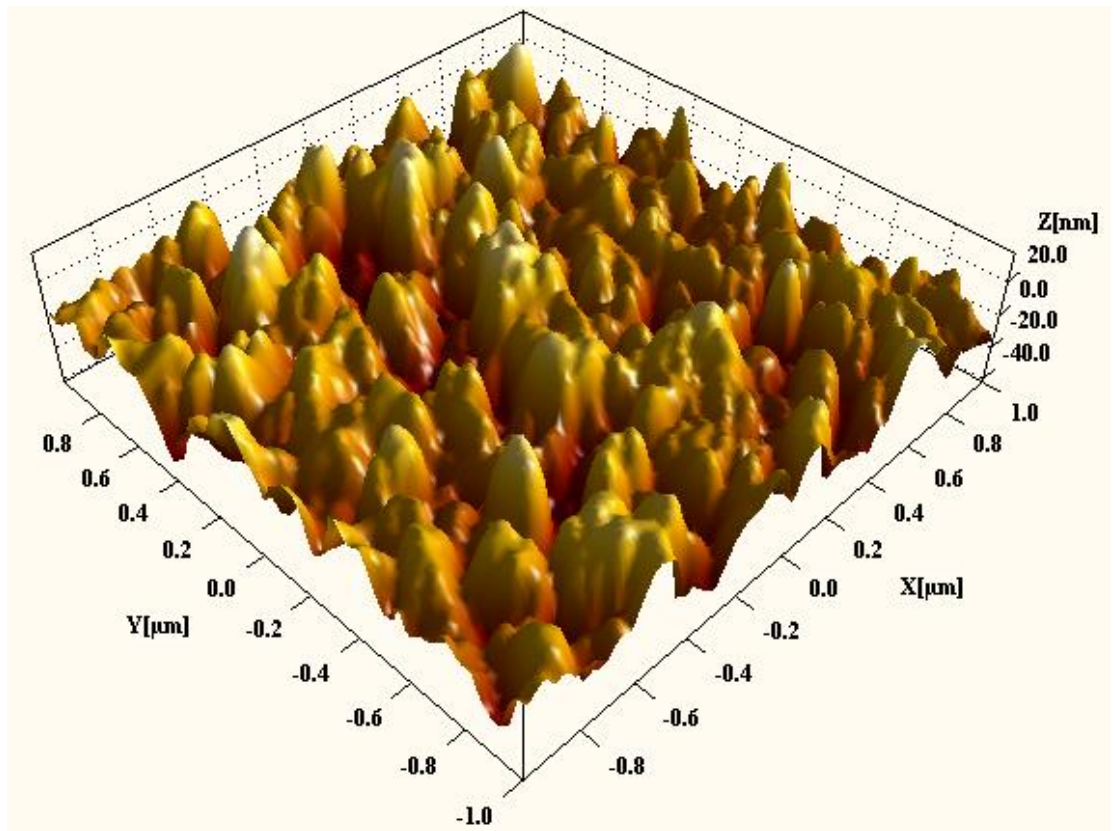


Figura 48. Imagen AFM en 3D de la morfología de la película crecida a 450°C con un recocido de 15 minutos sobre un sustrato de silicio (100).

Tabla 4. Valores de rugosidad y tamaño de grano promedio de las muestras.

Temperaturas de crecimiento (°C)	Rugosidad promedio(RMS) (Å)	Tamaño de grano promedio(RMS) (nm)
500	156	108.23
480	86.8	28.93
465	211	300.81
450	104	282.64

5. CONCLUSIONES

Se fabricaron películas de VO_2 sobre sustratos de Si(100) las cuales experimentan la transición semiconductor-metal a temperaturas desde 49.5°C hasta 63°C , aproximadamente. Las películas de silicio presentaron muy buenas características para su uso en la fabricación de interruptores. De los resultados encontrados se tiene:

5.1 La morfología de las películas de VO_2 crecidas sobre un sustrato de silicio (100), mostró un cambio ligado a la variación de la temperatura de crecimiento. Al disminuir la misma se presentó un aumento gradual del ordenamiento de la película llegando a obtener un tamaño de grano muy bien definido y una estructura ordenada. Claro está que dicho ordenamiento solo se presentó hasta cierta temperatura (465°), donde fue óptimo, después de la cual se presentó nuevamente una estructura irregular y un tamaño de grano muy poco definido.

5.2 Los resultados obtenidos en la caracterización eléctrica mostraron la tendencia de la histéresis a disminuir, prácticamente un 50% de la histéresis inicial, con la temperatura de crecimiento a partir de 500°C , aunque al igual que la morfología, la histéresis presenta un decremento solo hasta cierta temperatura (465°C), en la cual es mínima, más allá de la cual la se incrementa nuevamente al doble. (Figura 33 y 34)

5.3 La curva de la muestra crecida a 465°C , mostró las mejores características eléctricas con caída abrupta de dos órdenes de magnitud, comportamiento estable previo a la caída, un cambio de resistencia de

12800 Ω , una histéresis de tan solo 5.61°C, y una temperatura de transición de 49.5°C. Por lo cual los parámetros usados en su fabricación son los más adecuados para la deposición de películas potencialmente útiles para su uso en el desarrollo de interruptores.

5.4 El análisis de difracción de rayos X mostró una mayor concentración de VO₂ en plano (011), en las curvas que mejores resultados mostraron (480°C y 465°C), explicando de alguna manera las buenas características eléctricas mostrados. Por otro lado la presencia de otras fases de óxidos de vanadio que se manifestaron en los demás patrones de difracción, explican el hecho de que las demás curvas no tuvieron mejores características eléctricas, tales como menor histéresis y temperatura de transición, lo que muestra como influye la temperatura de crecimiento. Según los patrones de difracción la histéresis estaría entonces asociada a la intensidad del pico en el plano (011) siempre y cuando los picos desconocidos sean menos intensos, mientras que la caída esta asociada a la presencia de otros óxidos de vanadio, siendo más pequeña cuando la presencia de estos es considerable.

5.5 Un incremento en la temperatura de crecimiento favorece la formación de islas de manera desmedida como puede verse a partir de las graficas de AFM en 3D, anulando la coalescencia de las mismas. Un decremento en la misma mejora la epitaxialidad y permite la formación de una estructura continua con un tamaño de grano bien definido.

5.6 Debido a la corrección de múltiples fugas, los parámetros que se tenían de trabajos previos, debieron ser cambiados, en búsqueda de refinamiento del proceso de crecimiento, ya que en esta oportunidad se usó oxígeno de manera controlada durante el proceso de crecimiento, y de manera muy breve en una etapa de recocido.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se concluye que la variación de la temperatura de crecimiento afecta las características eléctricas de las películas

delgadas especialmente su morfología, lo cual gracias a lo cual se encontraron los parámetros adecuados para obtener mejores características, especialmente a una temperatura de 465°C, a la que se obtuvieron los mejores resultados.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. PITRE ANDRADE, Carlos Segundo, “Crecimiento y caracterización de películas delgadas de VO, V₆O₁₃ y VO₂ por sputtering magnetrón DC”, universidad de puerto rico recinto universitario de Mayagüez, Pág. 1, 12, 13 2006
- [2]. C. H. Koo, J. S. Lee, M. W. Kim, Y. J. Chang, and T. W. Noh, “Optical investigations on electronic structure changes related to the metal-insulator transition in VO₂ film”, 2 (2004)
- [3]. G.Micocci, A.Serra, A. Tepore y S. Capone, J. Vac. Sci. Technol. A15, 34-38 (1997).
- [4]. D.H.Thanh, P.D.Long, V.T,Bich y N.N.Dinh, “Structural formation and raman scattering spectrum of vanadium oxide thin films made by electrón beam deposition”, Communications in physics . 8,3,152-153 (1998).
- [5]. G. I. Petrov and V. V. Yakovle, and J. Squier. “Raman microscopy analysis of phase transformation mechanisms in vanadium dioxide”, *Department of Physics, University of Wisconsin—Milwaukee, Milwaukee, Wisconsin 53211, and Department of Electrical Engineering, University of California, San Diego, La Jolla, California 92093, MAY 2002.*

- [6]. A. Cavalleri, Th. Dekorsy, H.H Chong, J.C. Kieffer, R.W. Schoenlein. "Evidence for a Structurally-driven Insulator-to-Metal Transition in VO₂ : a View from the Ultrafast Timescale. 9-15 (2002).
- [7]. Volker Eyert. "The metal-insulator transitions of VO₂: A band theoretical approach", Institut für Physik, Universität at Augsburg, 86135 Augsburg, Germany July, 2002.
- [8]. F.Theobald et al., J. Solid State Chem. **17**, 431 (1976).
- [9] F. Theobald, J. Less-Common Met. **53**, 55 (1977).
- [10] Y.Oka et al, J. Solid State Chem. **86**, 116 (1990).
- [11]. N. Mott, "Metal-Insulator Transitions", Taylor & Francis, Londres (1997).
- [12]. G. I. Petrov and V. V. Yakovle, and J. Squier. "Raman microscopy analysis of phase transformation mechanisms in vanadium dioxide", *Department of Physics, University of Wisconsin—Milwaukee, Milwaukee, Wisconsin 53211, and Department of Electrical Engineering, University of California, San Diego, La Jolla, California 92093, MAY 2002.*
- [13]. CÓRDOBA ERAZO, Maria Fernanda y COY DIAZ Horacio . "Fabricación, caracterización eléctrica y óptica de películas delgadas de dióxido de vanadio (vo₂) para su aplicación en ventanas inteligentes", Universidad del Cauca Colombia, 2005.
- [14]. J.I.Gersten, and F.W. Smith. The Physics and Chemistry of Materials. Pág. 222-223 (2001).

- [15]. J.I.Gersten, and F.W. Smith. The Physics and Chemistry of Materials. Topics at the web site (ftp://ftp.wiley.com/public/sci_tech_med/materials) W 9.8 Hubbard Model.
- [16]. G.Micocci, A.Serra, A. Tepore y S. Capone, J. Vac. Sci. Technol. A15, 34-38 (1997).
- [17]. K. Wasa, and S. Hayakawa. Handbook of Sputter Deposition Technology Principles, Technology and Applications. Noyes Publications, New Jersey (1992).
- [18]. G.J. Fang et al., Synthesis and structural, electrochromic characterization of pulsed laser deposited vanadium oxide thin films, J. Vac. Sci. Technol. A19, 887 (2001).
- [19] M.Venugopalan, R. Avni, "Thin Films from free atoms and particles", Edit. Kenneth J. Klabunde, Academic Press, Inc. Orlando. 1985.
- [20]. The reactive DC-Magnetron Sputtering Process, www-sputter-eng
- [21]. DEXTER TECHNOLOGY, technical paper, "Magnet Designs for Magneto-electronic Thin Film Processing", march 2003
- [22]. M.B. Sahana, G.N. Subbanna, and S.A. Shivashankar. "Phase transformation and semiconductor-metal transition in thin films of VO₂ deposited by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition", Journal of Applied Physics, 92, 11, 6495-6504 (2002).
- [23]. Manuales del fluxometro marca MKS, Modelo 247D
- [24]. L.J. Van der Paw, "A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellar of arbitrary shape", Philips Res.Repts, 13, 1-9(1958), N^o1.

[25]. D.A. Egidi¹, C.B. Mendive¹, P.A. Corengia¹, M.O. Quintero¹, G.O. Ybarra², C.A. Moina². “Deposición de Películas Delgadas por PVD Y su caracterización mediante AFM”, Pág. 1-4, (2000).

[26]. C. MÜLLER , “Formation continue, Thin Film Analysis, Structure Analysis”, (1990)

[27] F. GUINETON, L. SAUQUES, JC. VALMALETTE, F.CROS, JR. GAVARRI, “Optimized infrared switching properties in thermochromic vanadium dioxide thin films: role of deposition process and microstructure”, pág.287-294,(2003).