

**EFFECTO DEL SUBSTRATO SOBRE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE  
PELÍCULAS DELGADAS DE DIÓXIDO DE VANADIO (VO<sub>2</sub>)**

**JUAN JOSÉ MORALES CHAVES**

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

**EFFECTO DEL SUBSTRATO SOBRE LAS PROPIEDADES ELECTRICAS DE  
PELÍCULAS DELGADAS DE DIÓXIDO DE VANADIO (VO<sub>2</sub>)**

**JUAN JOSÉ MORALES CHAVES**

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

**Director**  
**Doctor Gilberto Bolaños Pantoja**

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

Nota de Aceptación

---

---

Director

---

Dr. Gilberto Bolaños Pantoja

Jurado

---

Dr. Carlos Rincón

Jurado

---

Mg Wayner Rivera

Fecha de sustentación: Popayán, Marzo 08 de 2007

Gracias a Dios por su infinito amor, por ser mi base firme, mi fuente de sabiduría, por ponerme los desafíos y darme la fuerza para superarlos, por crear este asombroso universo, lleno de asombrosos universos.

A mis padres por su desbordante amor y ternura, por sus enseñanzas, por su incondicional apoyo, por todos los sacrificios a que se han sometido para tenerme aquí, porque siempre han querido lo mejor para mí.

A mi familia por siempre ser mi respaldo.

Al grupo de Física de Bajas Temperaturas por permitirme ser parte del excelente equipo que lo conforma, por toda su ayuda y respaldo en este trabajo, por darme la oportunidad de experimentar...

A los profesores del departamento de física por sus aportes en mi formación como profesional y como persona.

A mi extraño, pero maravilloso grupo de estudio, quien me acompañó en toda esta aventura, sin ellos la carrera hubiera sido más difícil y aburrida.

A mis hermanos, por estar ahí siempre para mí, por todos esos momentos de tristeza y alegría.

Este trabajo esta dedicado a Dios, a mi familia, a Súsan, a mis hermanos, a mi grupo de estudio, al grupo FISBATEM y a Isabella, mi pequeña lucecita, mi gran inspiración.

***Cada película delgada es como el tablero de un extraño juego, del que no estoy seguro si algún día aprenderé a jugar***

## RESUMEN

Se crecieron películas delgadas de Dióxido de Vanadio  $\text{VO}_2$  utilizando un sistema Magnetrón Sputtering R.F. a 13.56 MHz, sobre sustratos de Zafiro c(0001),  $\text{SrTiO}_3$  (100), Si (100) y vidrio. La temperatura del sustrato durante el crecimiento se mantuvo constante a 480 °C. Las películas fueron fabricadas en atmósfera de Argón y Oxígeno a  $9 \times 10^{-3}$  mbar. Se observa el efecto del sustrato sobre las propiedades eléctricas mediante medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura. Las películas presentan una transición de fase aislante-metal y una variación de la resistencia de varios órdenes de magnitud a 68 °C. Las propiedades morfológicas se analizaron mediante microscopía de Fuerza Atómica y la estructura cristalina de las muestras se determinó a través de difracción de rayos X. Las mejores propiedades de la transición, estructurales y morfológicas se presentan en la muestra crecida sobre un sustrato de zafiro.

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	iii
<b>DEDICATORIA</b>	iv
<b>RESUMEN</b>	v
<b>CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>REFERENCIAS</b>	6
<b>CAPÍTULO 2.    FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	7
2.1 <b>INTRODUCCIÓN</b>	7
2.2 <b>DIÓXIDO DE VANADIO</b>	
2.2.1    Dióxidos de metales de transición tipo rutilo	7
2.2.2    Estructura cristalina del dióxido de vanadio	9
2.2.2.1    VO <sub>2</sub> (R)tipo rutilo:	10
2.2.2.2    VO <sub>2</sub> (M1) tipo monoclinico	10

<b>2.3 PELÍCULAS DELGADAS</b>	<b>12</b>
2.3.1 Técnicas de Crecimiento	13
2.3.2 Etapas del Proceso de Crecimiento.	15
2.3.2.1 Transporte de masa a la superficie.	15
2.3.2.2 Adsorción.	15
2.3.2.3 Difusión superficial.	16
2.3.4 Nucleación y Crecimiento	18
2.3.3 Películas Delgadas de dióxido de vanadio	21
<b>2.3 RESISTIVIDAD ELÉCTRICA</b>	<b>22</b>
2.3.1 Clasificación de los materiales según su conductividad eléctrica	23
2.4.2 Resistividad eléctrica en los Semiconductores	24
2.4.3 Resistividad eléctrica en los metales	26
2.4.4 Clases de Contribución a la Resistividad	29
2.4.4.1 Resistividad residual	29
2.4.4.2 Resistividad Fonónica	30

2.4.4.3	Resistividad Magnética	31
2.4.5	Regla de Mathiessen	31
	<b>REFERENCIAS</b>	<b>33</b>
<b>CAPÍTULO 3</b>	<b>SUBSTRATOS EN EL CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS DE VO<sub>2</sub></b>	<b>35</b>
3.1	<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>35</b>
3.2	<b>VIDRIO</b>	<b>36</b>
3.3	<b>SILICIO.</b>	<b>38</b>
3.4	<b>TITANATO DE ESTRONCIO</b>	<b>40</b>
3.5	<b>ZAFIRO</b>	<b>41</b>
3.6	<b>RESUMEN</b>	<b>43</b>
	<b>REFERENCIAS</b>	<b>44</b>
<b>CAPÍTULO 4</b>	<b>MÉTODOS EXPERIMENTALES</b>	<b>45</b>
4.1	<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>45</b>
4.2	<b>FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE VO<sub>2</sub></b>	<b>45</b>

4.2.1	Sistema magnetrón Sputtering RF.	45
4.2.2	Método de fabricación de películas delgadas de VO <sub>2</sub> .	50
4.2.3	Sistema de fabricación de películas delgadas de VO <sub>2</sub> .	51
4.2.4	Proceso de fabricación de películas delgadas de VO <sub>2</sub>	53
4.2.5	Presión parcial de oxígeno.	55
4.2.6	Temperatura del proceso de crecimiento.	55
4.3	<b>ANÁLISIS ESTRUCTURAL LAS PELÍCULAS DELGADAS DE VO<sub>2</sub></b>	56
4.3.1	Difracción de rayos X (DRX)	56
4.3.2	Determinación de la Fase Cristalina y Distancia Interatómica.	59
4.4	<b>ANÁLISIS MORFOLÓGICO DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE VO<sub>2</sub></b>	59
4.4.1	Microscopía de Fuerza Atómica AFM	60
4.5	<b>CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE PELÍCULAS DELGADAS DE VO<sub>2</sub></b>	63
	<b>REFERENCIAS</b>	66
<b>CAPÍTULO 5</b>	<b>RESULTADOS Y ANÁLISIS</b>	67

<b>5.1</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>67</b>
<b>5.2.</b>	<b>RESULTADOS DEL ANÁLISIS MORFOLÓGICO.</b>	<b>69</b>
<b>5.3</b>	<b>RESULTADOS DEL ANÁLISIS ESTRUCTURAL</b>	<b>74</b>
<b>5.4.</b>	<b>RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.</b>	<b>78</b>
<b>5.5</b>	<b>ANÁLISIS COMPARATIVO</b>	<b>84</b>
	<b>REFERENCIAS</b>	<b>91</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>92</b>
	<b>PARTICIPACIÓN EN EVENTOS CIENTÍFICOS</b>	<b>94</b>
	<b>ANEXOS</b>	<b>98</b>

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Temperatura de transición y salto en la conductividad eléctrica de los óxidos de vanadio	3
Tabla 2. Propiedades de dióxidos de metales de transición tipo rutilo	8
Tabla 3. Polimorfos del dióxido de vanadio	10
Tabla 4. Parámetros de red del VO <sub>2</sub> y de los substratos.	43
Tabla 5. Parámetros de crecimiento de películas delgadas	68
Tabla 6. Características del crecimiento y de la transición de fase	88

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Vanadio Puro	2
Figura 2. Estructura cristalina del dióxido de vanadio	10
Figura 3. Comparación de la estructura R y M1 del VO <sub>2</sub>	10
Figura 4 a. Proyección de la estructura de VO <sub>2</sub> (R) en la dirección [010]	11
Figura 4 b. Proyección de la estructura VO <sub>2</sub> (M1) en la dirección [010]	11
Figura 5. Clasificación de las técnicas de fabricación de películas delgadas	13
Figura 6. Espesor obtenido y rangos de temperatura típicos de cada técnica de crecimiento	14
Figura 7. Esquema de la etapa de adsorción	16
Figura 8. Esquema de posiciones preferenciales de adsorción en una red cristalina.	17
Figura 9. Esquema de los procesos de acomodación, difusión, desorción y captura de átomos en las primeras etapas de crecimiento de capas.	18
Figura 10. Modelos propuestos para el crecimiento de películas delgadas.	19
Figura 11. Etapas de evolución de la película	21

Figura 12. Diagrama de bandas para aislantes, semiconductores y conductores.	24
Figura 13. Cálculo del ancho de banda prohibida de un semiconductor.	27
Figura 14. Ley de Mathiessen	32
Figura 15. Estructura del SiO <sub>2</sub> cristalino (cuarzo) y amorfo (vidrio).	37
Figura 16. Espectro de difracción de rayos X para el vidrio.	37
Figura 17. Concepto de un dispositivo electro-fotónico miniatura sobre una matriz de Silicio	38
Figura 18. Estructura tipo diamante del Silicio.	39
Figura 19 Espectro óptico	40
Figura 20. Estructura del titanato de Estroncio	41
Figura 21. Estructura del Zafiro	42
Figura 22. Efecto del circuito de acople del sistema magnetron sputtering rf	47
Figura 23. Esquema de la caja de acople de impedancias	48
Figura 24. Esquema de funcionamiento de Magnetron Sputtering .R.F.	49
Figura 24. Esquema del magnetrón circular planar	50

Figura 26 a. Sistema de crecimiento de películas delgadas	51
Figura 26 b. Interior de la cámara de vacío	52
Figura 27. Difracción de rayos X en los planos cristalinos de un sólido	58
Figura 27 b. Espectro de difracción de rayos X de un cristal	59
Figura 28. Esquema de un microscopio de fuerza atómica	60
Figura 29. Punta de cristal de un microscopio de AFM	61
Figura 30. Esquema del sistema de caracterización eléctrica	65
Figura 31. Horno calefactor	65
Figura 32. Imagen en 2D obtenida por AFM de la superficie de una película delgada de VO <sub>2</sub> crecida sobre sustrato de vidrio en color y tonos de gris.	69
Figura 33. Imagen 3D de la superficie de una muestra crecida sobre un sustrato de vidrio obtenida por AFM	70
Figura 34. Imagen 2D obtenida por AFM de la superficie de una muestra crecida sobre un sustrato de silicio (100) en color y tonos de gris	71
Figura 35 Imagen 3D obtenida por AFM de la superficie de una muestra crecida sobre un sustrato de silicio (100).	72

Figura 36. Imagen 2D obtenida por AFM de la superficie de una muestra crecida sobre un substrato de zafiro c(0001)	72
Figura 37. Imagen 3D de la superficie de una muestra crecida sobre un substrato de zafiro c(0001) obtenida por AFM	74
Figura 38. Patrón de difracción de rayos X para una película delgada crecida sobre un substrato de vidrio.	76
Figura 39. Patrón de difracción de rayos X para una película delgada crecida sobre un substrato de silicio (100).	77
Figura 40. Patrón de rayos X para una película delgada crecida sobre un substrato de zafiro c(0001)	78
Figura 41. Resistencia en función de la temperatura para una película delgada de VO <sub>2</sub> crecida sobre un substrato de titanato de estroncio	79
Figura 42. Resistencia en función de la temperatura para una película delgada de VO <sub>2</sub> crecida sobre un substrato de vidrio	81
Figura 43. Resistencia en función de la temperatura para una película delgada de VO <sub>2</sub> crecida sobre un substrato de silicio (100).	82
Figura 44. Resistencia en función de la temperatura para una película delgada de VO <sub>2</sub> crecida sobre un substrato zafiro c(0001).	83

Figura 45. Comparación de difractogramas para películas delgadas crecidas sobre los diferentes sustratos.	85
Figura 46. Comparación de la morfología de las películas delgadas crecidas sobre cada uno de los sustratos	86
Figura 47. Resistencia en función de la temperatura de películas delgadas de dióxido de Vanadio en cada uno de los sustratos.	87
Figura B1 Esquema de la morfología de cada una de las zonas	97
Figura B2. Modelo MDT	98

## INTRODUCCIÓN

El vanadio fue descubierto dos veces, en 1801 por el español Don Andrés Manuel del Río en México, quien lo llamó Pancromo (multicolor) debido a que sus compuestos eran de muchos colores y luego lo llamó Eritronio (de eritros, rojo en griego) puesto que sus sales se tornaban rojas al calentarlas, pero debido a la influencia del químico francés Hippolyte Víctor Collet-Descotils, lo consideró una clase impura de cromo y desechó la idea de haber encontrado un nuevo elemento. En 1830 el químico sueco Nils Gabriel Sefström demostró que se trataba de un material nuevo y le dio su nombre en honor a Vanidis, la diosa nórdica de la belleza y la juventud, análoga a Venus de la mitología latina. Posteriormente en 1831, Friedrich Wöhler concluyó que se trataba del mismo elemento descubierto en 1801 por Andrés Manuel del Río. El primero en aislar el metal fue Henry Enfield Roscoe lo hizo por reducción del Tricloruro de Vanadio con Hidrógeno, sin embargo sólo hasta 1925 se obtuvo Vanadio relativamente puro mediante el proceso de reducción a partir de Pentóxido de Vanadio con Calcio metálico.

El vanadio de símbolo V y número atómico 23, es uno de los metales de transición, perteneciente a la tercera serie (3d) los cuales son los elementos situados en la parte central de la tabla periódica, cuya principal característica en común es la inclusión en su configuración electrónica de orbitales d semi-ocupados.

Es un elemento metálico de color blanco plateado, puede pulirse fácilmente y es uno de los metales más duros. En su forma pura es blando y dúctil, puede trabajarse en caliente y frío fácilmente, pero debe calentarse en una atmósfera inerte o al vacío a causa de que se oxida rápido a temperaturas por encima del

punto de fusión de su óxido. El metal retiene muy bien su fuerza a temperaturas elevadas. Tiene un punto de fusión de 1.890 °C, un punto de ebullición de 3.380 °C y una densidad relativa de 5,96. Su masa atómica es 50,941. Es soluble en ácido sulfúrico y ácido nítrico pero insoluble en ácido clorhídrico, hidróxido de sodio y alcohol diluidos.



Figura 1: vanadio puro

El vanadio pertenece a la primera serie de transición (cuarto periodo). Es anfótero y posee estados de oxidación +2, +3, +4 y +5, en consecuencia pueden formar varios tipos de óxidos tales como VO,  $V_2O_3$ ,  $V_3O_5$ ,  $VO_2$ , etc. Los cuales presentan propiedades estructurales, eléctricas, magnéticas y ópticas completamente diferentes. En total son 14 tipos de óxidos clasificados en dos grandes grupos: la fase Wadsley  $V_{2n}O_{5n-2}$ , y la fase Magnéli  $V_nO_{2n-1}$ . De estos 14 óxidos 9 presentan transición de fase a temperaturas críticas diferentes. En la tabla 1 se muestran los 14 tipos de óxidos, con su respectiva temperatura crítica de transición de fase y su salto en la resistividad [1]. En la tabla se muestran dos series de óxidos, la primera  $V_nO_{2n-1}$  ( $n = 3-9$ ), que se extiende entre  $V_2O_3$  y  $VO_2$  y presenta una mezcla de  $V^{3+}$  y  $V^{4+}$  y la segunda  $V_nO_{2n+1}$  ( $n = 3-6$ ) la cual alterna entre  $V^{4+}$  y  $V^{5+}$ .

De estos compuestos, los que más han sido estudiados son el VO<sub>2</sub> y el V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tanto por todas las posibilidades que ofrecen para aplicaciones tecnológicas como por la importancia que presentan a nivel teórico.

**Tabla 1** Temperatura de transición y salto en la conductividad eléctrica de los óxidos de vanadio [2]

Valencia	Compuesto	Temperatura Crítica de transición de fase T <sub>c</sub> (°C)	Salto en la conductividad	
+2	VO <sup>♦</sup>	Metal		
+3	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-105	10 <sup>10</sup>	
	V <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	155	10 <sup>2</sup>	
	V <sub>n</sub> O <sub>2n-1</sub>	-13	10 <sup>3</sup>	
	(n=3-9)	V <sub>5</sub> O <sub>9</sub>	-138	10 <sup>6</sup>
	V <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	-103	10 <sup>4</sup>	
	V <sub>7</sub> O <sub>13</sub> <sup>♦</sup>	Metal		
	V <sub>8</sub> O <sub>15</sub>	-205	10 <sup>1</sup>	
	V <sub>9</sub> O <sub>17</sub>	-193	10	
+4	VO <sub>2</sub>	68	10 <sup>5</sup>	
	V <sub>3</sub> O <sub>7</sub> <sup>♦</sup>	Aislante		
	V <sub>4</sub> O <sub>9</sub>			
+5	V <sub>6</sub> O <sub>16</sub>	-123	10 <sup>5</sup>	
	V <sub>n</sub> O <sub>2n+1</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>♦</sup>	Semiconductor	

<sup>♦</sup> No presenta transición de fase

En la tabla 1 se puede observar que el VO<sub>2</sub> presenta una transición de fase a 68 °C junto con un salto en la conductividad de cinco órdenes de magnitud.

La transición de fase estructural que experimenta el Dióxido de Vanadio es de primer orden, ocurre en un rango de tiempo de femtosegundos y a una temperatura cercana a la temperatura ambiente. Esta transición está acompañada de cambios grandes y abruptos en la conductividad eléctrica, y en la transmitancia óptica especialmente en el infrarrojo. El VO<sub>2</sub> por debajo de la temperatura crítica  $T_c$  (68 °C) presenta una estructura cristalina monoclinica y es un semiconductor, pero a temperaturas mayores a  $T_c$  se convierte en un metal con una estructura cristalina tetragonal Rutilo.

El estudio del efecto del sustrato sobre las propiedades de las películas delgadas de VO<sub>2</sub> tiene una gran importancia desde el punto de vista ingenieril, puesto que la comprensión de este efecto es fundamental para la fabricación de dispositivos electro-ópticos, facilitando el acercarse a la meta de la integración monolítica de los elementos electrónicos, ópticos y fotónicos [4]. Lo que se encuentra dentro de los nuevos paradigmas tecnológicos [3].

En este trabajo se presenta el crecimiento y caracterización eléctrica de películas delgadas de VO<sub>2</sub>, sobre sustratos de Zafiro c(0001), SrTiO<sub>3</sub> (100), Si (100) y vidrio utilizando la técnica de Magnetron Sputtering. Se presenta la caracterización eléctrica mediante medidas de resistencia en función de la temperatura, y el análisis estructural mediante el método de Difracción de Rayos X (DRX) y la caracterización morfológica utilizando Microscopía de Fuerza Atómica AFM.

El objetivo de este trabajo es el crecimiento de películas delgadas de VO<sub>2</sub> por la técnica de magnetron sputtering rf, el análisis estructural y morfológico de las películas delgadas y su caracterización eléctrica.

En el capítulo 2 se encuentra una ilustración teórica de los principales escenarios que intentan explicar el comportamiento del Dióxido de Vanadio

En el capítulo 3 se describen desde la física y el estado sólido los substratos utilizados para la fabricación de las películas delgadas de Dióxido de Vanadio, los cuales son Zafiro, Titanato de Estroncio, Silicio y Vidrio.

En el cuarto capítulo se muestran los métodos experimentales de crecimiento y caracterización morfológica, eléctrica y óptica de las películas delgadas de VO<sub>2</sub>.

En el capítulo 5 se presentan los resultados y el análisis de las mediciones realizadas de los parámetros morfológicos, eléctricos y ópticos de las películas delgadas de VO<sub>2</sub> sobre cada uno de los substratos utilizados y finalmente una comparación cualitativa y cuantitativa de las propiedades físicas anteriormente mencionadas.

En el capítulo 6 se presentan las conclusiones del trabajo.

## Referencias

- [1] C. Pitre, "Crecimiento y caracterización de películas delgadas de VO, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> y VO<sub>2</sub> por sputtering magnetrón D.C" Universidad de Puerto Rico, Recinto Universitario de Mayagüez, 2006.
- [2] D. H. Thanh, P. D. Long, V. T. Bich, N. Y. Dinh, "Structural formation And Raman scattering spectrum of Vanadium oxide thin films made by electron beam deposition", Institute of Materials Science, NCST of Vietnam, 1998.
- [3] J. Morales, J. Arias, J. Garcés, A. Guerrero, L. Salazar, G. Bolaños, "Efecto del Substrato en las Propiedades Eléctricas de Películas Delgadas de Dióxido de Vanadio Crecidas por Magnetron Sputtering R.F." Universidad del Cauca, Departamento de Física, Grupo FISBATEM, Calle 5 No 4-70 Popayán, Colombia.
- [4] "The quest of the silicon photonics" Photonics Review, November 2005

## CAPÍTULO 2

### FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### 2.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan las bases teóricas de los temas relacionados con las películas delgadas de VO<sub>2</sub>, y los principios físicos en que se basan las caracterizaciones que se realizan.

#### 2.2 DIÓXIDO DE VANADIO

El dióxido de vanadio fue descubierto hace más de 50 años [1]. Se han propuesto varios modelos para explicar el origen de la transición de fase, desde el escenario de Peierls, Goodenough, Zylberstejn, Lateron, Paquet, hasta Mott-Hubbard, en los que se ha considerado de manera diferente el papel que desempeñan las inestabilidades de la red, las interacciones electrón-fonón y electrón-electrón en la transición, pero a pesar de todos estos esfuerzos, aun no se ha encontrado una teoría que permita entender completa y profundamente su comportamiento [2]. La teoría se hace más compleja y lejana debido a que el comportamiento eléctrico, óptico y mecánico de las películas delgadas de VO<sub>2</sub> depende fuertemente del material sobre el cual se depositan debido a la cristalinidad, ordenamiento, adherencia y tensiones mecánicas en la interfase y el interior de la película.

**2.2.1 Dióxidos de metales de transición tipo rutilo:** El Dióxido de Vanadio pertenece a una categoría más general denominada *dióxidos de metales de transición tipo rutilo* que se muestra en la tabla 2.1, a la que pertenecen otros

dióxidos de metales de la primera, segunda y tercera serie de transición tales como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NbO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$ , etc. Esta clase de materiales ha sido ampliamente estudiada al lo largo del tiempo debido a la complejidad de sus propiedades físicas

**Tabla 2** Propiedades de dióxidos de metales de transición tipo rutilo [2]

	$d^0$	$d^1$	$d^2$	$d^3$	$d^4$	$d^5$	$d^6$
3d	$\text{TiO}_2$	<b><math>\text{VO}_2</math></b>	$\text{CrO}_2$	$\text{MnO}_2$			
	S	M-S	F-M	AF-S			
4d		$\text{NbO}_2^*$	$\text{MoO}_2^*$	$\text{TcO}_2^*$	$\text{RuO}_2$	$\text{RhO}_2$	
		M-S	M	M	M	M	
5d		$\text{TaO}_2$	$\text{WO}_2$	$\text{ReO}_2$	$\text{OsO}_2$	$\text{IrO}_2$	$\text{PtO}_2$
		?	M	M	M	M	M

S = semiconductor, M = metal, F/AF = ferro/antiferromagnético

Como se puede observar de la tabla 2 la serie 3d excepto y el  $\text{NbO}_2$  son los únicos que experimentan transiciones y las series 4d y 5d no son ni semiconductores ni magnéticos. Sin embargo existen miembros de la serie 4d que presentan pequeñas pero características desviaciones del rutilo.

Las distorsiones encontradas para el  $\text{VO}_2$  en la transición de fase, que también son similares para algunos otros miembros del grupo, son caracterizadas en dos modos, el primero es un apareamiento de los átomos metálicos (V-V) a lo largo de las cadenas características paralelas al eje  $c$  tetragonal y la segunda es una desplazamiento lateral en forma de zigzag. Dando como resultado una estructura llamada M1 que posee una red monoclinica simple. Su celda unitaria es dos veces más grande que la estructura rutilo.

Las diferentes tendencias en las propiedades estructurales y electrónicas en los dióxidos de metales de transición tipo rutilo en el inicio de las series d permitió a Goodenough descartar como mayor fuente de características de la estructura cristalina el efecto Jahn-Teller, el cual es una distorsión en la red debido al campo cristalino. También mecanismos basados en superficies de Fermi son descartados debido al cambio en la ocupación de los orbitales d. Una teoría satisfactoria que explique las similitudes en la estructura y la diversidad en el comportamiento electrónico en los dióxidos de metales de transición tipo rutilo es aun inexistente [2].

**2.2.2 Estructura cristalina del dióxido de Vanadio:** El dióxido de vanadio presenta una transición semiconductor-metal (SMT) ultrarrápida (menor a 100 femtosegundos) a una temperatura aproximada 68°C, la cual puede ser inducida térmicamente, por aplicación de voltaje o por incidencia de radiación láser. Esta transición se observa por un cambio en su conductividad eléctrica (de aproximadamente 5 ordenes de magnitud), y está acompañada por un cambio en la estructura cristalina del VO<sub>2</sub>, también es asociada a grandes cambios en sus propiedades ópticas en la región del infrarrojo medio –de gran interés tecnológico- [3,4]. Sin embargo la naturaleza de la transición de fase no está bien definida [5]. Una dificultad de la teoría es la falta de aclaración en el hecho que el gap electrónico en la fase semiconductor de este material es 0.67eV, mucho más grande que  $K_B T_C$ , esto hace que a bajas temperatura sea un buen aislante eléctrico; por otro lado, la concentración de electrones en el estado metálico de VO<sub>2</sub> es típica de un metal, aproximadamente  $10^{21}/cm^3$  [6].

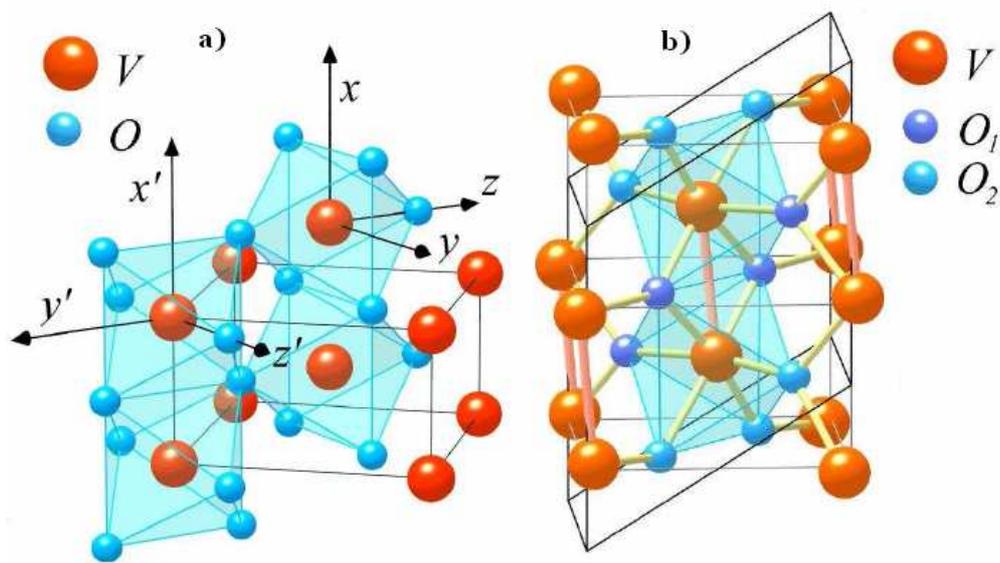
EL VO<sub>2</sub> presenta varias estructuras cristalinas (tabla 3) debido a la transición de fase y a que posee tres polimorfos, M<sub>2</sub>, VO<sub>2</sub>(A) y VO<sub>2</sub> (B), de los cuales los dos últimos son meta estables y no presentan transición semiconductor-metal [7].

**Tabla 3** Polimorfos del dióxido de vanadio [3]

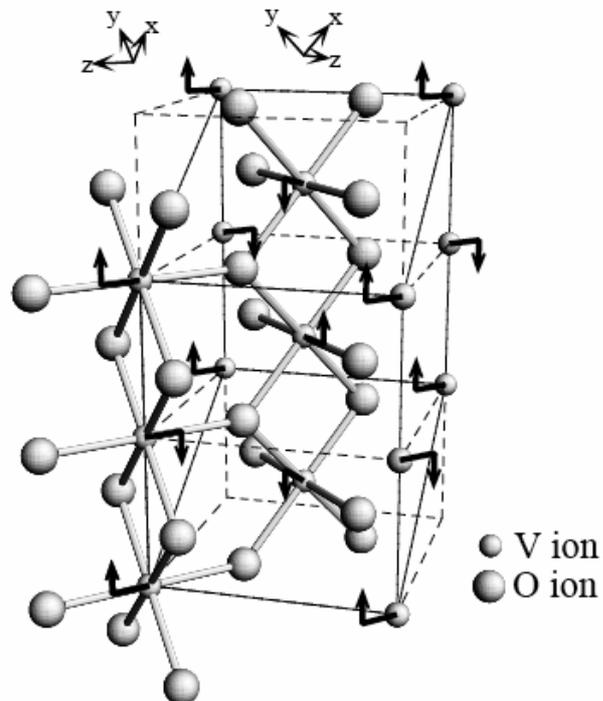
Nombre	Estructura	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
VO <sub>2</sub> (R)	Tetragonal	4.67
VO <sub>2</sub> (M1)	Monoclínico	4.67
VO <sub>2</sub> (M2)		
VO <sub>2</sub> (B)	Monoclínico	4.031
VO <sub>2</sub> (A)	Tetragonal	4.035

**2.2.2.1 VO<sub>2</sub>(R) tipo rutilo:** En estado metálico el VO<sub>2</sub> presenta una estructura tetragonal tipo rutilo VO<sub>2</sub>(R) con parámetros de red  $a=b=4.55 \text{ \AA}$  y  $c=2.88 \text{ \AA}$  (figura 2a). Los átomos de vanadio se encuentran en el centro de octaedros regulares, con dos enlaces V-O de 0.1933nm y los restantes de 0.1922nm, con los ejes alineados alternativamente a lo largo de las direcciones  $[110]$  y  $[\bar{1}\bar{1}0]$ . Los diferentes lados compartidos del octaedro construyen cadenas de la estructura a lo largo del eje  $c$  (figura 4a), se supone que el cambio de estructura está relacionado con el apareamiento entre los iones de V<sup>4+</sup> a lo largo del eje  $c_R$  del rutilo. Esta distorsión reduce la simetría

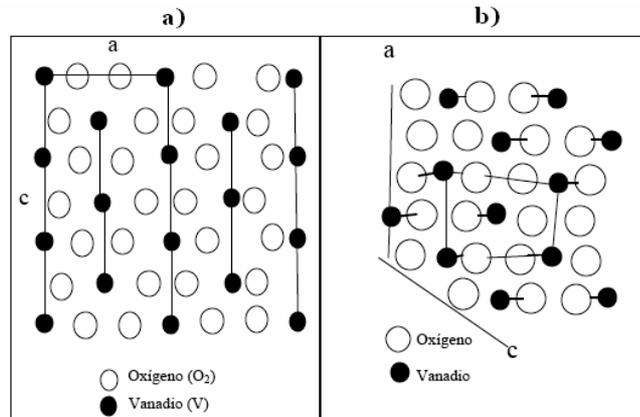
**2.2.2.2 VO<sub>2</sub> (M1) tipo monoclínico:** En el estado semiconductor el VO<sub>2</sub> posee una estructura monoclínica (figura 2b) con parámetros de red en relación a los del rutilo  $a=5.74 \text{ \AA}$ ,  $b=4.52 \text{ \AA}$  y  $c=5.38 \text{ \AA}$ , y  $\beta=122.64^\circ$ , siendo la celda unitaria el doble en tamaño que en la fase rutilo. En esta estructura se observan patrones de octaedros alineados a lo largo de dos direcciones perpendiculares, los átomos de vanadio no están en el centro de los octaedros, quienes no presentan longitudes regulares (figura 4b). Las distancias de los enlaces V-O en los octaedros son 0.215 y 0.316nm.



**Figura 2** Estructura del dióxido de vanadio: a) Rutilo b) monoclinica M1.



**Figura 3** Comparación de la estructura R y M1 del VO<sub>2</sub>.



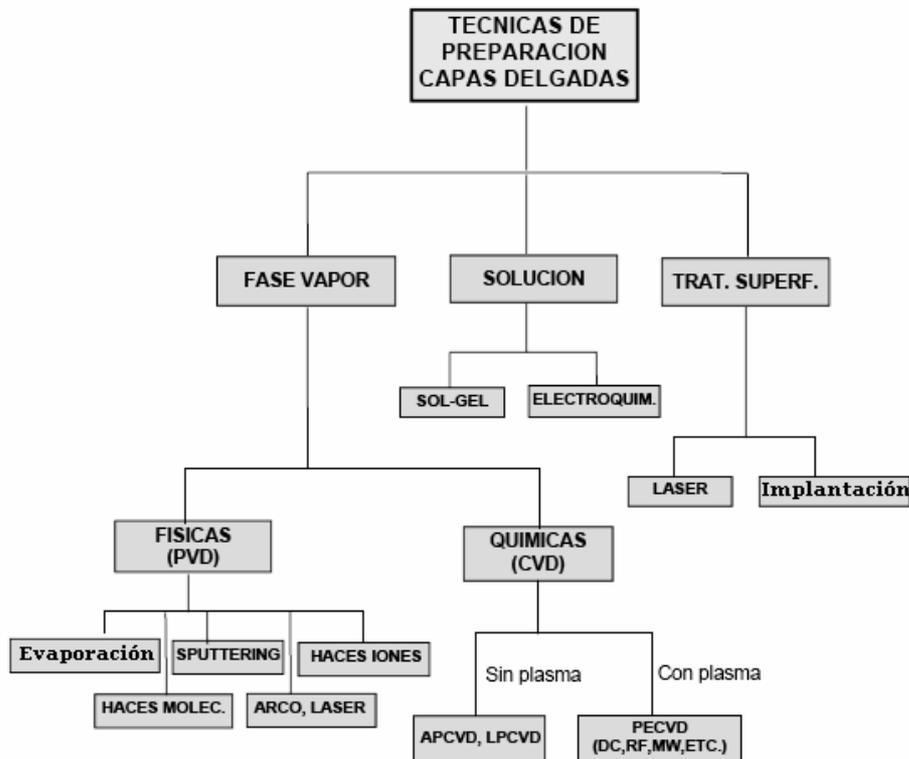
**Figura 4** a) Proyección de la estructura de  $\text{VO}_2(\text{R})$  en la dirección  $[010]$ , b) Proyección de la estructura  $\text{VO}_2(\text{M1})$  en la dirección  $[010]$

**2.3 PELÍCULAS DELGADAS** El creciente interés e implementación de nanotecnologías, tratamientos superficiales, arquitectura planar de construcción de dispositivos, ha impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías y métodos de caracterización. Áreas donde las películas delgadas desempeñan un papel protagónico debido a sus aplicaciones mecánicas (tribológicas), ópticas, magnéticas, eléctricas y químicas las cuales se utilizan en industrias tales como la automotriz, la microelectrónica y óptica, la construcción y la alimenticia, entre otras.

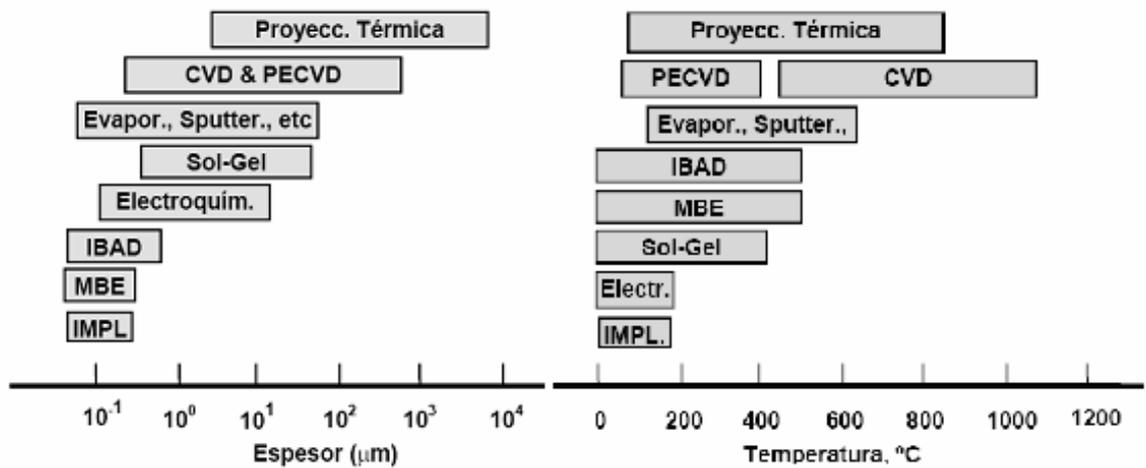
La importancia de las películas delgadas físicamente radica en que en ellas pueden aparecer ciertas propiedades exóticas, las cuales no son observadas en los mismos materiales en bloque a su reducido espesor. Por otra lado, permiten el desarrollo de nuevas tecnologías, la construcción de dispositivos a escala nanométrica, todo esto reduciendo considerablemente los costos de producción.

**2.3.1 Técnicas de deposición [8]:** Existe una gran variedad de métodos para fabricar películas delgadas, basados en principios físicos o químicos, estos se pueden clasificar en tres grandes grupos: Deposición en fase Vapor, métodos químicos o electroquímicos y tratamientos superficiales (figura 5).

La técnica que se va a utilizar se debe escoger teniendo en cuenta el material a ser depositado, el tipo de sustrato usado, espesor, velocidad de deposición, limitaciones impuestas por la temperatura de deposición, adhesión de depósito al sustrato, homogeneidad de las capas, complejidad y costo del equipo (recursos con que se cuenta), las propiedades deseadas y la aplicación en que se va a emplear la película delgada. Ya que con cada técnica se obtienen resultados diferentes. En la figura 6 se muestran los espesores que se puede obtener y los rangos típicos de temperatura de cada método:



**Figura 5** Clasificación de las técnicas de fabricación de películas delgadas



**Figura 6** Espesor obtenido y rangos de temperatura típicos de cada técnica de crecimiento

De este conjunto de técnicas, una de las más utilizadas es la de deposición en fase de vapor, basadas en la formación de vapor del material a depositar, con el objeto que el vapor se condense sobre la superficie del sustrato, formando así la película delgada. Esta técnica debe ser realizada en vacío en una atmósfera controlada para evitar la interacción del vapor con el aire.

Según la forma de obtener el vapor, esta clase se subdivide en dos:

- Técnicas químicas (CVD): se parte directamente de los gases, los cuales mediante reacciones químicas originan un producto nuevo que se condensa en forma de película delgada sobre el sustrato
- Técnicas físicas (PVD): Se parte de un material sólido el cual se convierte en vapor mediante calentamiento o bombardeo con iones energéticos (a esta subclase pertenece el método de Magnetrón Sputtering R.F, el cual fue utilizado para la fabricación de películas delgadas en el presente trabajo y el cual se explica detalladamente en el capítulo 4)

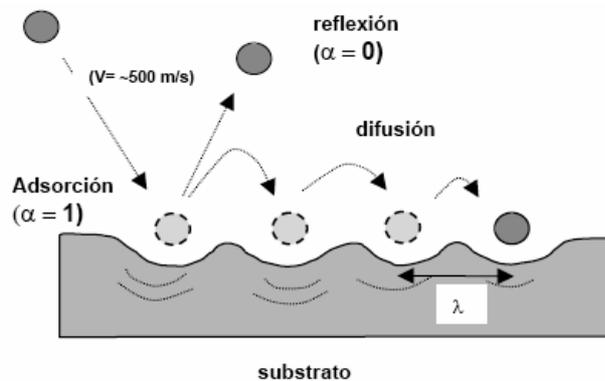
**2.3.2 Etapas del Proceso de Crecimiento de películas delgadas [9]:** El crecimiento de capas delgadas tiene un mecanismo complejo, en el cual suceden una serie de etapas a nivel microscópico: llegada de átomos a la superficie, adsorción y posterior difusión superficial, nucleación, formación de nuevas capas, etc. Cada una de estas etapas depende de la etapa que la antecede, de los parámetros de crecimiento, del sustrato y del material a depositar.

El conjunto de todas estas etapas determina el modo de crecimiento y la morfología de la capa depositada, determinando a su vez las propiedades físicas y químicas de la película fabricada. El conocimiento de las como las variables afectan la morfología de las capas permite diseñar los procesos para obtener las propiedades deseadas.

Las principales etapas de las técnicas físicas (PVD) en la fabricación de películas delgadas son

**2.3.2.1 Transporte de masa a la superficie:** Se logra evaporando el material del blanco, en el caso del Magnetron Sputtering R.F. se logra por el bombardeo de iones de Argón en el blanco.

**2.3.2.2 Adsorción:** En esta etapa los átomos, que llevan una cierta energía, llegan a la superficie interaccionando con ella, perdiendo energía hasta alcanzar el equilibrio térmico con ella, quedando adsorbidos. Finalmente se difunden por toda la superficie, saltando entre posiciones de energía mínima; aunque también existe la posibilidad de ser desorbidos, como se muestra en la figura 7:



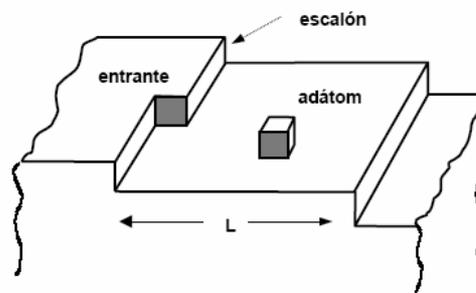
**Figura 7** Esquema de la etapa de adsorción

La variable  $\alpha$  de la figura 2.3 se conoce como *coeficiente de acomodación* y mide la interacción (intercambio de energía) de la partícula incidente con la superficie, Su valor se encuentra entre 0 y 1. Siendo 0 un índice de que no hay interacción (reflexión especular), este es el caso de gases inertes y haces de moléculas de  $\text{H}_2$ . El caso de que  $\alpha$  sea 1, indica que es una interacción inelástica, con transferencia de toda la energía de la partícula a la red (partícula adsorbida).

**2.3.2.3 Difusión Superficial:** Durante el tiempo de residencia,  $\tau_r$ , las moléculas adsorbidas se mueven sobre la superficie, saltando de una posición a otra.

Durante el tiempo total de difusión,  $\tau_{dif}$ , los átomos o moléculas recorren una cierta distancia y pueden encontrar una posición donde la energía de enlace es mas elevada que en otras posiciones. En este caso la partícula quedaría enlazada con la superficie, iniciando un sitio de nucleación. Estas posiciones de mayor energía de enlace generalmente son escalones y otro tipo de defectos en la superficie, como se ilustra en la figura 8.

También se debe tener en cuenta que en el proceso de difusión esta presente la posibilidad de desorción. La probabilidad de que la molécula sea adsorbida definitivamente o desorbida depende de la distancia media  $L_0$  entre las posiciones de fuerte adsorción, y del tiempo de residencia,  $\tau_r$ . Si este tiempo es menor que el tiempo de desorción la molécula quedará fija en esa posición. En caso contrario se resorbe.



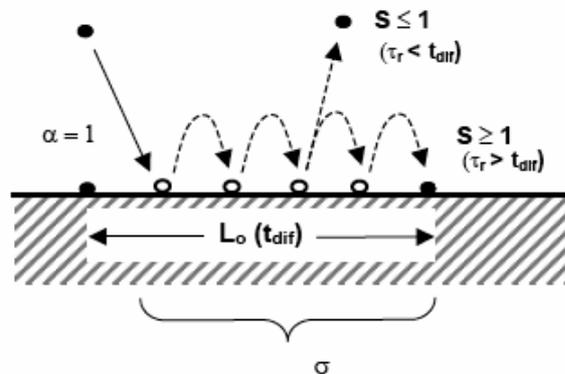
**Figura 8.** Esquema de posiciones preferenciales de adsorción en una red cristalina.

Las posiciones de máxima energía de adsorción están distribuidas aleatoriamente sobre la superficie a diferentes distancias y con diferentes valores de energía. Los átomos que llegan con energías muy altas a la superficie, de modo que no alcancen el equilibrio térmico, pueden difundirse a distancias mucho mayores y llegara posiciones que pueden corresponder a un mayor ordenamiento cristalino. Por el contrario, si la energía con la que llegan los átomos es pequeña su longitud de difusión es menor y los sitios donde son adsorbidos pueden no corresponder a sitios de mayor energía de enlace, aumentando el desorden en la estructura cristalina –este es el caso de materiales amorfos-.

Además de  $\alpha$ , existen otros dos parámetros que sirven para cuantificar la calidad de la difusión:

el coeficiente  $S$  que determina la posibilidad de adsorción y desorción después de la difusión, describe la interacción energética durante la residencia. Cuando es igual o mayor que 1 el átomo es adsorbido, en caso contrario será desorbido.

El coeficiente de captura  $\sigma$ , que mide la probabilidad de que un átomo quede incorporado a la superficie durante el proceso de adsorción/difusión, es simplemente la relación de la cantidad de átomos que son incorporados y la cantidad de los que llega a la superficie. Depende de  $\alpha$  y de  $S$ , debido a que describe la interacción energética durante la llegada y estadía de las moléculas a la superficie (ver figura 9)



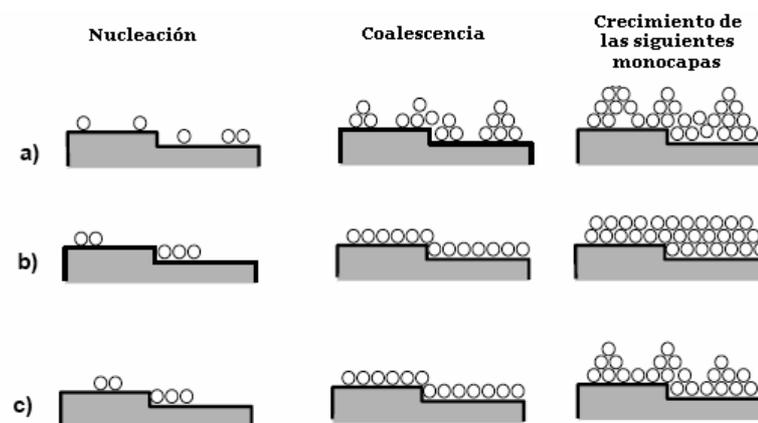
**Figura 9.** Esquema de los procesos de acomodación, difusión, desorción y captura de átomos en las primeras etapas de crecimiento de capas.

**2.3.2.4 Nucleación y Crecimiento:** Existen tres modelos propuestos para la formación de capas (figura 10):

Modelo de *Volmer-Weber*, cuando el crecimiento se inicia en forma de islas que coalescen para acabar formando una capa (caso a).

Modelo de *Frank van der Merwe*, cuando el crecimiento se hace en forma más homogénea sobre la superficie, iniciándose con la formación de una monocapa, para seguir después creciendo por monocapas o capa a capa (caso b).

Modelo de *Stranski-Krastanov*, es el caso intermedio, en el cual primero se forma una o varias monocapas y después se continúa en forma de islas sobre las primeras monocapas (caso c).



- a) Modelo de *Volmer-Weber*  
(notar formación de vías microscópicas)
- b) Modelo de *Frank van der Merwe*
- c) Modelo mixto de *Stranski-Krastanov*.

**Figura 10** Modelos propuestos para el crecimiento de películas delgadas.

El mecanismo de *Volmer-Weber* es el más frecuente en los procesos de deposición de capas. Ocurre cuando la capa y el substrato están formados por materiales disimilares o tienen una estructura cristalina diferente. El crecimiento en islas ocurre cuando entre los mismos átomos de la película las energías de enlace son mayores que las existentes entre los átomos de la película y el substrato. O sea cuando la energía de adsorción es menor

que la del enlace (entre los átomos de la película) prevalece el crecimiento en islas, en el caso contrario, prevalece el crecimiento en monocapas.

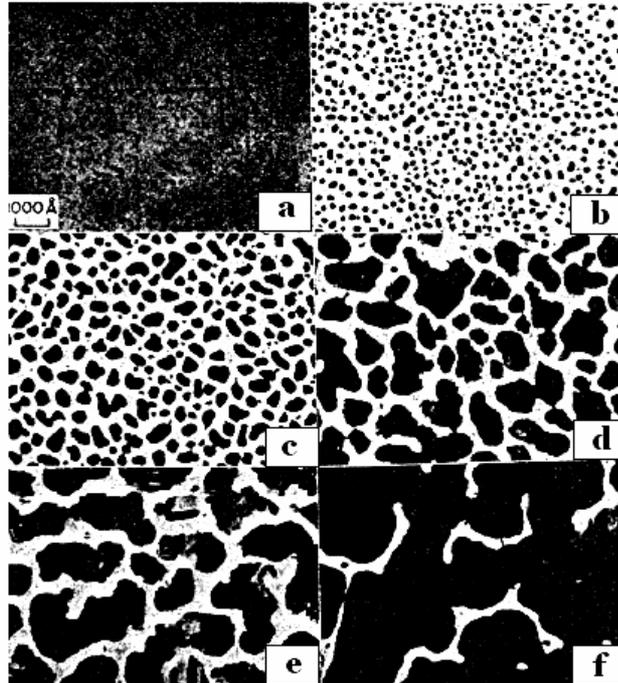
Se pueden distinguir varias etapas de evolución de la película durante el crecimiento (figura 11):

**Nucleación:** A partir de los átomos que llegan a la superficie se forman agregados de átomos en posiciones donde la energía de enlace con el sustrato es mayor.

**Crecimiento del núcleo:** Se puede dar por adsorción de los pequeños por los más grandes o por coalescencia (fusión de dos núcleos). El primer caso está determinado por las diferencias de presión de vapor entre núcleos grandes y pequeños, mientras que el segundo está determinado por la reducción de la energía superficial del núcleo.

**Contacto entre los núcleos y llenado de vías:** A medida que crecen los núcleos llega un momento en que entran en contacto formando un entramado con espacios vacíos entre ellos. Estos canales vacíos se van llenando porque constituyen posiciones de mayor energía de enlace para los adátomos (átomos adsorbidos).

Una vez las islas coalescen (según el mecanismo de Volmer- Weber), los nuevos átomos que van llegando se incorporan a la microestructura mediante procesos de difusión superficial y de adsorción, como en las primeras etapas. Pero también pueden aparecer nuevos procesos, como el de la difusión a través de las juntas de granos o hacia el interior con objeto de llenar los poros y los canales que se han formado. Estos dos últimos procesos generalmente se presentan a mayores temperaturas.



**Figura 11** Etapas de evolución de la película: a) adsorción b) nucleación, c) crecimiento de núcleos, d) e) contacto entre núcleos f) llenado de vías

**2.3.3 PELÍCULAS DELGADAS DE DIÓXIDO DE VANADIO (VO<sub>2</sub>):** La transición (S-M) ultrarrápida ocurre cerca de la temperatura ambiente, además se puede inducir térmicamente, por la incidencia de láser, aplicando voltaje, haciendo de esta transición muy atractiva para la tecnología. Debido a esto, las películas delgadas de VO<sub>2</sub> han sido investigados para aplicaciones donde se requiere conmutación óptica y eléctrica. Se han utilizado diversas técnicas de deposición de películas delgadas de VO<sub>2</sub>, incluyendo Sputtering, evaporación reactiva, deposición por láser pulsado y métodos químicos, sobre diferentes sustratos, el dióxido de Vanadio es utilizado como: material para formar interferómetros a base de películas, como un medio inverso para fijar hologramas, ventanas inteligentes, limitadores ópticos o como elementos sensibles a la temperatura, dispositivos

de conmutación fibro-ópticos, microbolómetros, sistemas de entrenamiento de misiles, conmutadores ópticos y eléctricos ultra-rápidos, sensores ópticos no lineales, entre otras [10].

Es muy importante tener un estricto control de los parámetros de crecimiento (presión, potencia, temperatura del sustrato, porcentajes de Oxígeno, distancia blanco-sustrato) puesto que empíricamente se ha encontrado que afectan directamente la estequiometría y la cristalinidad, de las cuales dependen fuertemente las propiedades eléctricas y ópticas de las películas. [11]. Un pequeño cambio en las condiciones de crecimiento podría provocar una gran variación en las propiedades físicas y químicas definitivas de las películas delgadas [12].

### 2.3 RESISTIVIDAD ELÉCTRICA

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

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (2.4.1)$$

La constante de Proporcionalidad  $\sigma$  en la ecuación 2.4.1 es llamada conductividad eléctrica, que es un escalar en materiales isótropos y un tensor en materiales anisotrópicos, este coeficiente depende del material y de su estado termodinámico. Se debe aclarar que la relación 2.4.1 sólo se satisface

para algunos materiales, principalmente para conductores, denominados materiales ohmicos.

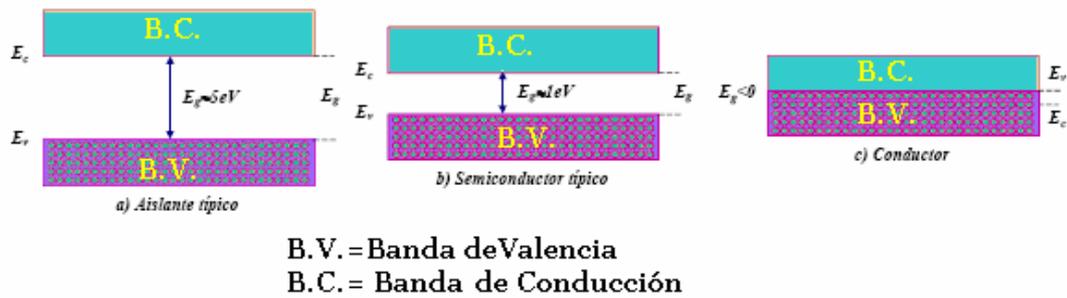
Ya que las medidas realizadas están en términos de resistividad lo definimos como el inverso de la conductividad:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (2.4.2)$$

**2.3.1 Clasificación de los materiales según su conductividad:** En el marco de la teoría de bandas, la clasificación de los materiales en conductores, semiconductores y aislantes, se produce en función de la separación entre la banda de valencia y la de conducción banda prohibida (band gap), que corresponde cuantitativamente a la energía que debe recibir un electrón de la banda de valencia para pasar a la banda de conducción. En los materiales aislantes como en los semiconductores, la banda de valencia está completamente llena, la diferencia entre estos dos tipos de materiales es que el ancho de la banda prohibida en los aislantes es grande (varios eV) mientras en los semiconductores es relativamente estrecho (alrededor de 1 eV). En los conductores la banda de conducción está parcialmente llena y se encuentra solapada con la banda de valencia, como se observa en la figura 12:

En estos tres tipos de materiales la resistividad eléctrica y su magnitud dependen de la temperatura. En un metal común la resistividad a altas temperaturas está dominada por las interacciones electrón-fonón y crece al aumentar la temperatura. Por el contrario en un semiconductor tanto como en un aislante la resistividad disminuye al aumentar la temperatura. Aunque

en cada uno de los grupos, la dependencia con la temperatura esta relacionado a distintas causas. Las cuales se explicarán mas adelante.



**Figura 12.** Diagrama de bandas para aislantes, semiconductores y conductores.

**2.3.2 Resistividad eléctrica en los Semiconductores:** Los semiconductores se caracterizan por tener la banda de valencia llena, sin embargo, el ancho de la banda prohibida es pequeño (alrededor de 1 eV). Esta separación pequeña hace que sea mucho más fácil excitar térmicamente los electrones de la banda de valencia para que pasen a la banda de conducción. A medida que aumenta la temperatura, hay más electrones capaces de saltar a la banda siguiente. Al ocupar parcialmente la banda de conducción estos electrones se comportan como en los metales y en la banda de valencia las vacancias dejadas por los electrones llamados huecos, actúan de manera similar pero como si se tratara de electrones positivos. Así se obtiene conducción eléctrica de los electrones excitados en la banda de conducción y de los huecos en la banda de valencia.

La conductividad eléctrica de un material con un solo tipo de portadores se puede expresar como:

$$\sigma = q\mu n \quad (2.4.3)$$

Donde, q es la carga de los portadores,  $\mu$  su movilidad y n la densidad de portadores. La movilidad se define como el cociente entre la velocidad media de los portadores y el campo eléctrico que los acelera.

Como un semiconductor posee dos tipos de portadores de carga, los positivos (huecos) y los negativos (electrones libres), la conductividad se escribe como:

$$\sigma = e(\mu_n n + \mu_{ef} p) \quad (2.4.4)$$

Donde e es la carga de los portadores,  $\mu_{ef}$  y  $\mu_n$  son las movilidades de los huecos y electrones libres, respectivamente y p, n la densidad de portadores.

En los semiconductores intrínsecos se puede afirmar que:

$$n \approx p \approx T^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (2.4.5)$$

Donde  $E_g$  es el ancho de la banda prohibida, k la constante de Boltzman, T la temperatura.

Sí el grado de impurezas en la red no es muy alto, la movilidad a altas temperaturas estará determinada por la dispersión de los portadores de carga debido a oscilaciones acústicas de la red (scattering por fonones acústicos), por tanto en este caso:

$$\mu_n, \mu_p \propto T^{-\frac{3}{2}} \quad (2.4.6)$$

Combinando las ecuaciones 2.4.4, 2.4.5 y 2.4.6 obtenemos **[13]**:

$$\sigma = A \cdot e^{\frac{E_g}{2kT}} \quad (2.4.7)$$

Mediante un fideo lineal de  $\ln(\sigma)$  en función de  $\frac{1}{T}$ , se obtiene como pendiente  $-\frac{E_g}{2k}$ , de donde podemos despejar el valor de  $E_g$ .

Debido a que  $E_g$  depende linealmente de la temperatura (sólo a temperaturas muy bajas se observa un comportamiento cuadrático. Descrito en la figura 2.12) se tiene que  $E_g = E_g(0) + m^*T$ . Al reemplazar en la ecuación 2.4.7 resulta

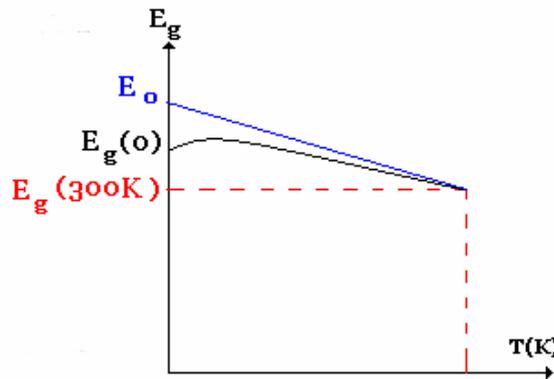
$$\sigma(T) = A e^{\frac{E_g(0)}{2k} \frac{1}{T}} e^{\frac{m}{2k} T} = A' e^{\frac{E_g(0)}{2k} \frac{1}{T}} \quad (2.4.8)$$

De donde se aclara que el valor obtenido de  $E_g$  es una extrapolación lineal a 0K, que es levemente mayor que su valor real, como puede observarse en la figura 13 [14]

**2.3.3 Resistividad eléctrica en los metales:** A Principios del siglo XX Drude desarrolló una teoría para explicar la resistividad eléctrica en los metales relacionándola con magnitudes microscópicas. La teoría tiene como hipótesis que la resistividad se produce por colisiones internas entre los portadores dentro del metal y se describe en la siguiente relación:

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau} \quad (2.4.9)$$

Donde  $m$  es la masa de los portadores de carga,  $n$  es la densidad de portadores,  $e$  es la carga de los electrones y  $\tau$  es el tiempo de vida medio (tiempo medio entre dos colisiones).



**Figura 13** Cálculo del ancho de banda prohibida de un semiconductor.

Aunque se por medio de la relación 2.4.9 se obtienen valores aproximados a los experimentales, Drude cometió dos errores que se contrarrestan: sobrevaloró el número de portadores y subestimó el valor de su velocidad.

Ahora se aplica la ecuación de transporte de Boltzman:

$$\left( \dot{r} \nabla_r + \dot{k} \nabla_k \right) f(r, k) = \left( \frac{\partial f(r, k)}{\partial t} \right)_{\text{colisiones}} \quad (2.4.10)$$

Donde  $k$  y  $r$  son el momento y la posición de los portadores respectivamente,  $f(r, k)$  es la función de distribución que se define como el número de electrones que existe en un volumen alrededor de  $r$  con un momento contenido entre  $k$  y  $k+dk$ .

El término  $\left(\frac{\partial f(r, k)}{\partial t}\right)_{\text{colisiones}}$  representa la variación con respecto al tiempo del número de electrones en el volumen alrededor de  $\mathbf{r}$  por causa de las colisiones.

Para resolver esta ecuación se deben hacer algunas consideraciones:

1. Suponer que el campo eléctrico aplicado es lo suficientemente pequeño de tal forma que se puedan considerar las variaciones de  $\mathbf{f}$  como perturbaciones de su valor a campo cero (sin aplicar campo), o sea  $\mathbf{f}_0$ .
2. Se aproxima el tiempo de vida medio o tiempo de relajación: se supone que el término de colisiones se puede expresar de la siguiente forma:

$$\left(\frac{\partial f(r, k)}{\partial t}\right)_{\text{colisiones}} = \frac{f - f_0}{\tau} \quad (2.4.11)$$

3. Se considera el caso más simple, o sea colisiones elásticas  $E = E'$ , superficies de Fermi esféricas en las que  $|k| = |k'|$  y difusión isotópica.

Se obtiene una expresión parecida a la de Drude, pero esta contiene una relación de la energía a través del tiempo de relajación y se sustituye la masa de los portadores por su masa efectiva:

$$\rho = \frac{m^*}{ne^2\tau(E_f)} \quad (2.4.12)$$

Suponiendo que las distintas causas por las que se producen las colisiones de los electrones dentro de los metales no estén correlacionadas, las inversas de los tiempos de vida media son aditivos siguiendo la relación:

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \quad (2.4.13)$$

Donde  $\tau_i$  es el tiempo de vida medio del proceso de colisión  $i$ . Teniendo en cuenta esta última relación, la ecuación 2.4.12 se convierte en:

$$\rho = \sum_i \frac{m^*}{ne^2 \tau_i(E_f)} \quad (2.4.14)$$

**2.3.4 Clases de Contribución a la Resistividad:** Las causas de las colisiones de los electrones pueden ser muy diversas, pero solo contribuyen a la resistividad en tres posibles formas:

**2.3.4.1 Resistividad residual  $\rho_0$  :** Es debida a defectos en la red cristalina, los cuales pertenecen a dos grupos: el primero conformado por imperfecciones son puntuales y aisladas, las cuales pueden ser huecos vacantes, intersticiales, impurezas químicas o isotópicas: El segundo grupo son las impurezas lineales, de superficie y de volumen como las dislocaciones, los bordes de grano y los compuestos sustitucionales respectivamente. Sea cual fuere todas las imperfecciones que estén presentes en la red aumentan la conductividad residual. Si el porcentaje de esta clase de impurezas es bajo, en principio, no depende de la temperatura, lo que hace que la resistividad residual sea constante en todo el rango de temperatura.

El valor de  $\rho_0$  se calcula experimentalmente extrapolando datos reales a 0 K. debido a que los otros tipos de resistividad son nulos a tal temperatura. Este valor da un estimativo de que tan perfecta es la red, informa que tan buena es la cristalización.

**2.3.4.2 Resistividad fonónica  $\rho_f$**  : Debida a la interacción de los electrones con las vibraciones de la red, ya que los fonones (vibraciones de red cuantizadas) alteran el potencial periódico donde se encuentran los electrones produciendo colisiones entre estos y por tanto aumentando la resistividad.

Experimentalmente se observa que a bajas temperaturas la resistividad sigue una ley de  $T^5$ , pero al aumentar la temperatura el exponente disminuye gradualmente hasta un punto crítico donde la resistividad aumenta linealmente con la temperatura. Esta conducta está descrita por la ley de Grüneisen-Bloch:

$$\rho_f = C \frac{1}{\theta_D} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^5 \int_0^{\frac{T}{\theta_D}} \frac{x^5}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx \quad (2.4.15)$$

Donde  $\theta_D$  es la Temperatura de Debye relacionada a la frecuencia máxima de oscilación de los átomos y  $C$  es una constante de proporcional a la fuerza de interacción electrón-fonón. Estos dos datos se calculan al momento de ajustar los datos experimentales.

A bajas temperaturas  $\left( \frac{\theta_D}{T} \gg 1 \right)$  la integral toma un valor constante, La resistividad vale:

$$\rho_f = CT^5 \quad (2.4.16)$$

Para altas temperaturas  $\left(\frac{\theta_D}{T} \leq 1\right)$  la integral resulta  $\frac{1}{4}\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^4$  y por tanto:

$$\rho_f = \frac{C}{4} \frac{T}{\theta_D^2} \quad (2.4.17)$$

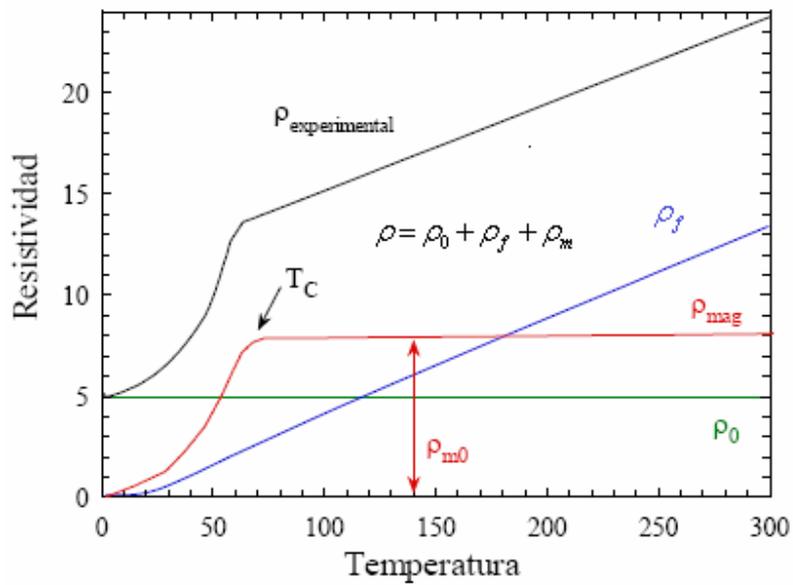
Existen algunos materiales en que esta ley no describe muy bien su comportamiento, tal es el caso del  $\text{LuCu}_4\text{Au}$ . Para este tipo de materiales Mott y Jonnes proponen una ley que modifica a la presente, donde se incluye un proceso de scattering en una banda estrecha muy cercana a la energía de Fermi, lo que hace que aparezca un término negativo con dependencia de  $T^3$ .

**2.3.4.3 Resistividad magnética,  $\rho_m$ :** Sólo aparece en los metales magnéticos, se debe a la interacción entre los electrones y los momentos magnéticos. La dependencia térmica de esta resistividad varía en función del comportamiento magnético.

**2.3.3 Ley de Mathiessen:** La suma de cada una de las resistividades anteriormente descritas será La resistividad total, que  $\rho$  tendrá la forma:

$$\rho = \rho_0 + \rho_f + \rho_m \quad (2.4.18)$$

La ecuación 2.4.18 es conocida la regla de Mathiessen, que nos permite estudiar de forma separada cada una de las contribuciones a la resistividad. La cual se muestra en la gráfica 14



**Figura 14** Ley de Mathiessen

En la anterior gráfica se observa que la resistividad total (experimental) es la suma de las tres clases de resistividad, la línea verde es la resistividad residual, la azul es la resistividad fonónica y la línea roja es la resistividad magnética [15].

## Referencias

[1] F. J. Morin. Phys. Rev. Lett. 3 (1959) 34.

[2] Volker. Eyert. The Metal-insulator transitions of VO<sub>2</sub>: A Band theoretical approach. Institut für Physik, Universität Augsburg, 86135 Augsburg, Germany

[3] "The quest of the silicon photonics" Photonics Review, November 2005

[4] F. Mendoza, "Medición de propiedades eléctricas en películas delgadas de dióxido de vanadio", Recinto universitario de Mayagüez, Universidad de Puerto Rico. Puerto Rico.

[5] C. H. Koo, J. S. Lee, M. W. Kim, Y. J. Chang, T. Noh, Optical investigations on electronic structure changes related to the metal-insulator transition in VO<sub>2</sub> film. Research Center for Oxide Electronics And School of Physics and Seoul National, Seoul, Korea.

[6] F. Chudnovskiy, S. Luryi, B. Spivak, "Switching device based on first-order metal-insulator transition induced by external electric field", NY State Center for Advanced Sensor Technology, 2002.

[7] C. S. Pitre, "Crecimiento y caracterización de películas delgadas de VO, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> y VO<sub>2</sub> por sputtering magnetron dc", Universidad de Puerto Rico, Recinto Universitario de Mayagüez, Puerto Rico

[8] J. ALbella, "Preparación y caracterización de Recubrimientos y Láminas delgadas"

- [9] G.E. Mcguire, "Deposition Technologies for Films and Coatings" Noyes Pub, 1982.
- [10] D. H. Thanh, P. D. Long, V. T. Bich, N. Y. Dinh, "Structural formation And Raman scattering spectrum of Vanadium oxide thin films made by electron beam deposition", Institute of Materials Science, NCST of Vietnam, 1998.
- [11] J. F. De Natale, P. J. Hood y A. B. Harper, "Formation and characterization of grain-oriented VO<sub>2</sub> thin films", Rockwell International Science Center, Thousand Oaks, California, U.S.A. 1989.
- [12] J. Morales, J. Arias, J. Garcés, A. Guerrero, L. Salazar, G. Bolaños, "Efecto del Substrato en las Propiedades Eléctricas de Películas Delgadas de Dióxido de Vanadio Crecidas por Magnetron Sputtering R.F." Universidad del Cauca, Departamento de Física, Grupo FISBATEM, Calle 5 No 4-70 Popayán, Colombia.
- [13] M. B. Sahana, G. N. Subbana y S. A. Shivas hankar, "Phase transformation and semiconductor-metal transition in thin films of VO<sub>2</sub> deposited by low-pressure metalorganic chemical vapour deposition", Materials Research Centre, Indian Institute of Science, Banglore-560 012, India.
- [14] A. amador, F. Rausch, "Medición de la banda prohibida del silicio", Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires Argentina.
- [15] J. Sánchez. Sistemas de medida de la Resistividad eléctrica a altas temperaturas y su aplicación a compuestos U<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Pt. Departamento de Ciencias de la Tierra y Física de la de la Materia Condensada. Universidad de Cantabria. España. Marzo de 2001.

## **CAPÍTULO 3**

### **SUBSTRATOS EN EL CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS DE VO<sub>2</sub>**

#### **3.1 INTRODUCCIÓN**

Este capítulo tiene por objetivo exponer la importancia de cada uno de los substratos y la razón para que hayan sido escogidos para el presente trabajo de investigación.

Existen dos criterios fundamentales para variar el substrato en el crecimiento de películas delgadas de dióxido de Vanadio: en primer lugar, encontrar cual es el efecto o efectos del substrato en el comportamiento eléctrico de las películas delgadas. Y en segundo lugar, conocer la conducta eléctrica de las películas delgadas de VO<sub>2</sub> en materiales de gran importancia tecnológica e industrial.

El substrato desempeña un papel determinante en las propiedades físicas de las películas delgadas tanto morfológicas como estructurales. Pues dependiendo del tipo de red, parámetro de red y orientación del substrato, serán la orientación de crecimiento, los defectos en la red de las películas y desacoples en la interfase (unión de la película y el substrato). También se debe tener en cuenta que en la técnica de crecimiento por Magnetron Sputtering R.F. los substratos se mantienen a altas temperaturas durante el proceso de crecimiento y de recocido, y es necesario que tanto el material de la película como el del substrato se dilaten de una forma semejante. Por tal razón se deben escoger como substratos materiales que tengan parámetros de red y coeficiente de dilatación compatible con las del material a depositar, en este caso dióxido de Vanadio.

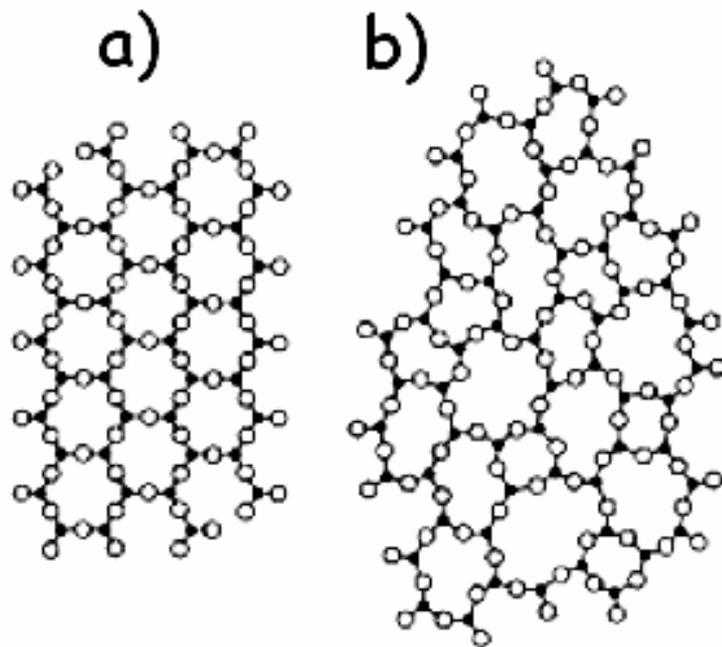
### 3.2 VIDRIO

Existen varias razones para tener en cuenta al vidrio: en primer lugar las películas delgadas de dióxido de Vanadio son utilizadas en ventanas inteligentes -fabricadas normalmente en vidrio-, también es empleado ampliamente en instrumentos ópticos y, además el vidrio es de muy bajo costo, de uso común y fácil obtención. Esto hace necesario conocer el comportamiento del dióxido de Vanadio sobre vidrio.

Es un material transparente con propiedades isotrópicas, buen aislante eléctrico y térmico. Para obtenerlo generalmente se funde arena de sílice ( $\text{SiO}_2$ ), carbonato sódico ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) y caliza ( $\text{CaCO}_3$ ) a una temperatura aproximada de  $1.250\text{ }^\circ\text{C}$ . Se debe tener en cuenta que la forma de enfriado es fundamental en este proceso, ya que si se enfría lentamente se da tiempo al reordenamiento del material obteniendo cuarzo, pero si se enfría rápidamente no se da tiempo al reordenamiento obteniendo como resultado final un material amorfo al que llamamos vidrio, como lo podemos observar en la figura 15.

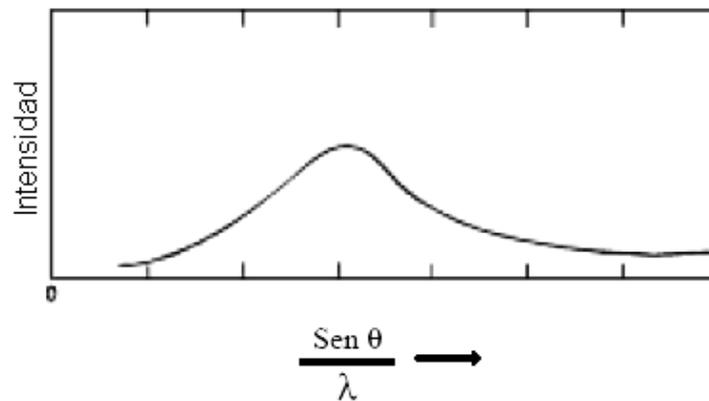
El vidrio, de fórmula química  $\text{SiO}_2$ , es un sólido perteneciente a la clase de los amorfos, caracterizada por la ausencia de un ordenamiento espacial periódico de largo alcance, es decir mayor al tamaño de sus moléculas constituyentes o unidades repetitivas [1].

Aunque se designa como amorfo, gracias a la difracción de rayos X (En el siguiente capítulo se explicará con más detalle esta técnica espectroscópica.) se encontró que sí existe un ordenamiento, pero es de corto alcance



**Figura 15** Estructura del SiO<sub>2</sub>. (a) cristalino: cuarzo. (b) amorfo: vidrio.

Al contrario del espectro de un cristal que presenta picos bien definidos, un diagrama del espectro de DRX para el vidrio, como se muestra en la figura 16, presenta una curva difusa debido a que no hay direcciones determinadas, demostrando la ausencia de planos cristalográficos bien definidos. Es posible que en ocasiones aparezcan algunas protuberancias difusas en el gráfico, lo que es prueba del ordenamiento de corto alcance.



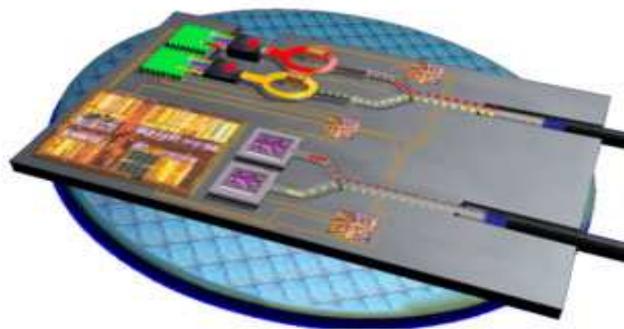
**Figura 16** Espectro de difracción de rayos X para el vidrio.

### 3.3 SILICIO (Si)

El Silicio es el segundo elemento más común en la tierra después del Oxígeno y según muchos expertos es el elemento más estudiado en la historia de la ciencia.

Un paradigma actual de la tecnología, especialmente la optoelectrónica y la fotónica es la búsqueda de una integración monolítica de componentes electrónicos y ópticos en un solo dispositivo miniatura fabricado sobre una matriz de Silicio utilizando técnicas estándar de fabricación CMOS, como se ilustra en la figura 17

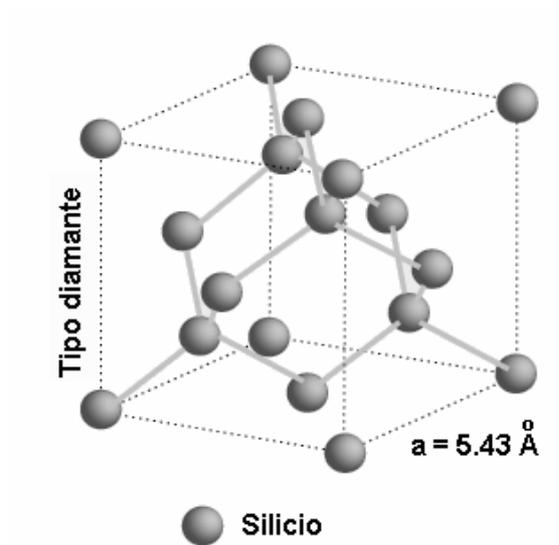
Esta integración busca heredar las ventajas de todo el estudio, los conocimientos, la ciencia y la tecnología, desarrollados con base en el Silicio, al mismo tiempo que la reducción de costos debido a la producción en serie y la aplicación de la ley de Moore (Véase Anexo A). Se espera que la siliconización de la fotónica cambie la cara del mundo, como sucedió con la siliconización de la electrónica [2]



**Figura 17** Concepto de un dispositivo miniatura donde se hayan integrados componentes electrónicos y ópticos sobre una matriz de Silicio

Es inevitable incluir al Silicio como sustrato para el crecimiento de películas delgadas debido a que el dióxido de Vanadio presenta interesantes propiedades ópticas y eléctricas que lo hacen deseable para ser utilizado en dispositivos fotónicos y optoelectrónicos.

Desde el punto de vista físico es un semiconductor intrínseco con estructura tipo diamante con parámetro de red de  $5.43 \text{ \AA}$  (Figura 18), tiene un gap de  $1.107 \text{ eV}$  y una conductividad  $\sigma = 4 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$  de. Su configuración electrónica es  $[\text{Ne}]3s^2 3p^2$ , lo que indica que tiene cuatro electrones libres en la banda de conducción. Por otro lado es un semiconductor de banda indirecta, lo que lo hace un pobre emisor de luz.



**Figura 18** Estructura tipo diamante del Silicio.

Desde el punto de vista tecnológico, es el principal material en la electrónica, pues la gran mayoría de dispositivos están fabricados a base de Silicio. La desventaja es que es transparente a longitudes de onda de  $1.3$  a  $1.6$  micras (figura 19) región de gran importancia en las telecomunicaciones, para envío de datos vía fibra óptica, aunque es

deficiente para emitir luz, esta no es la única propiedad útil en la fotónica o en la optoelectrónica, pues también están: transporte, filtrado, switching, detección, modulación, conversión de longitudes de onda, amplificación y emisiones láser en las que el silicio se desempeña muy bien.

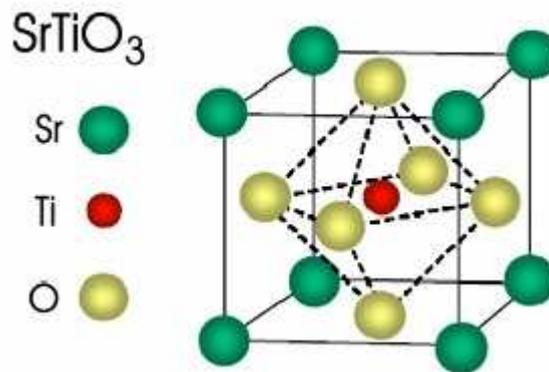


**Figura 19** El silicio es transparente a longitudes de onda de 1.3 a 1.6 micras.

### 3.4 TITANATO DE ESTRONCIO ( $\text{SrTiO}_3$ )

El Titanato de Estroncio, es extremadamente importante para aplicaciones tecnológicas debido a su amplio rango de propiedades físicas, tales como la semiconductividad, superconductividad, débil ferroelectricidad y actividad catalítica, su coeficiente de expansión térmica se considera compatible al coeficiente del dióxido de Vanadio. Por tales razones fue escogido como substrato para la fabricación de  $\text{VO}_2$ .

El Titanato de Estroncio presenta una estructura cúbica tipo perovskita con parámetro de red  $3.905 \text{ \AA}$  (figura 20) a temperatura ambiente, pero a temperaturas menores a 105 K experimenta una transformación a estructura tetragonal, exhibiendo propiedades piezo-eléctricas y superconductoras [3].



**Figura 20** Estructura del titanato de Estroncio

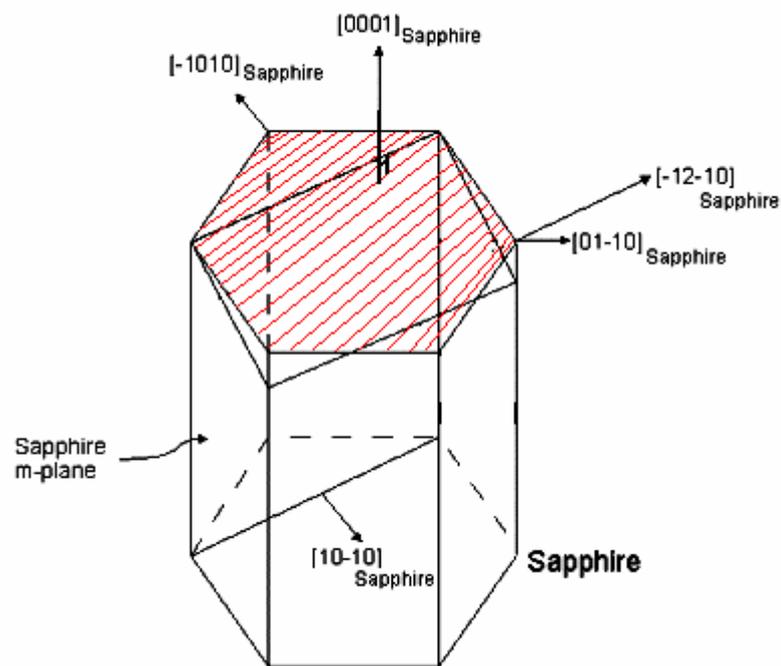
Tecnológicamente el Titanato de estroncio es un dieléctrico de baja pérdida con una transición ferro eléctrica-para eléctrica, excelente sustrato para crecimiento epitaxial de HTS (superconductores de alta temperatura).

Sus propiedades únicas tienen aplicación en: celdas DRAM, detectores infrarrojo, sensores de oxígeno, varistores, también es ampliamente utilizado ventanas ópticas especiales y como blanco de sputtering de alta calidad. Mientras las películas delgadas de titanato de estroncio son útiles en filtros micro ondas sintonizables. En muchas de estas aplicaciones también es utilizado el  $\text{VO}_2$ , lo que reafirma la importancia de investigar como es el comportamiento del dióxido de vanadio en este tipo de sustrato.

### 3.5 ZAFIRO ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

La razón para haber tenido en cuenta este material es que en los reportes de investigaciones anteriores las películas delgadas de dióxido de vanadio presentan las mejores transiciones semiconductor-metal (S-M): el mayor cambio en la resistividad y el menor ancho de histéresis[4].

El Zafiro ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) posee una estructura hexagonal rombohedral con parámetros de red  $a=b=4.578\text{Å}$  y  $c=12.991\text{Å}$  (figura 21) y es un material altamente anisotrópico, con propiedades que son fuertemente dependientes de la orientación cristalográfica, tales como su coeficiente de expansión térmica que es  $7.5 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$  y  $8.4 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$  a  $60^\circ$  respecto al eje c (de 25 a  $800^\circ\text{C}$ )



**Figura 21.** Estructura del Zafiro

Es uno de los materiales más fuertes y con mayor dureza (9 Mohs, comparado con los 10 del diamante); posee una excelente resistencia a la abrasión y excepcionales propiedades térmicas, pues su de fusión es  $2040^\circ\text{C}$ , y tiene una extremadamente alta estabilidad química, aun en altas temperaturas. Su gap de energía es de 9.1 eV, es una de las más grandes para óxidos de cristal, lo cual permite una excelente transmisión óptica con muy poca absorción, cerca de 0.250 a 5.0 micrones, esto lo

hace interesante en la industria tecnológica, comercial, científica y militar, debido a que tiene una amplia variedad de aplicaciones tales como substratos de zafiro, ventanas infrarrojo, cabezas de misiles, piezas de instrumentos de medición y espectroscopia óptica de alta resolución, transmisión de información, radiometría, análisis de gases, medicina, entre otras.

### 3.6 RESUMEN

En la tabla 4 se presentan los parámetros de red de los substratos junto con los parámetros de red del VO<sub>2</sub> en la fase rutilo y monoclinico

**Tabla 4** Parámetros de red del VO<sub>2</sub> y de los substratos.

Material	Tipo de red	Parámetros de red					
		<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$
Vidrio	Amorfo [1]	-	-	-	-	-	-
Si	Cúbica, tipo diamante[5]	5.43			90	90	90
Zafiro	Hexagonal	4.578		12.991	90	90	120
SrTiO <sub>3</sub>	Cúbica, tipo perovskita	3.905					
VO <sub>2</sub> (R)	Tetragonal	4.5546		2.8514			
VO <sub>2</sub> (M <sub>1</sub> )	Monoclinica	5.743	4.517	5.375		122.61 <sup>o</sup>	

## REFERENCIAS

- [1] M. Reyes, M. Hinojosa. "Estructura de Sólidos Amorfos". FIME-UANL, Ingenierías, Diciembre de 2000.
- [2] "The quest of the silicon photonics" Photonics Review, November 2005
- [3] T. Hashimoto, T. Nishimatsu, "*ab initio* of Strain-Induced Ferroelectricity in SrTiO<sub>3</sub>", Institute for Material Research (IMR), Tohoku University, Sendai 980-8510, Japan, June 10, 2005.
- [4] Z. P. Wu, S. Yamamoto, "Single-Crystalline epitaxy and twined structure of vanadium dioxide thin film on (0001) sapphire", Department of Materials Development, JAERI/Takasaki, Watanuki 1233, Takasaki, Gunma 370-1292, Japón. Octubre 12 de 1998
- [5] D. Youn, J. Lee, B. Chae, H. Kim, S. Kaen, K Kang. Growth optimization of VO<sub>2</sub> films on amorphous SiO<sub>2</sub>/Si substrates. Basic research Laboratory. Daejeon, Korea

## CAPÍTULO 4

### METODOS EXPERIMENTALES

#### 4.1 INTRODUCCIÓN

Este capítulo tiene por objetivo hacer una descripción de los métodos experimentales utilizados tanto para la elaboración como para la caracterización de las películas delgadas de VO<sub>2</sub>. En la primera parte se hace una descripción del método Magnetron Sputtering R.F. y del equipo utilizado para el crecimiento de las películas. En la segunda parte se describen las técnicas utilizadas para la caracterización de las películas delgadas de VO<sub>2</sub>. Para la caracterización eléctrica se utilizó el método de las cuatro puntas utilizamos una sonda que se encuentra en el Laboratorio de Física de Bajas temperaturas Edgar Holguín del departamento de Física de la Universidad del Cauca.

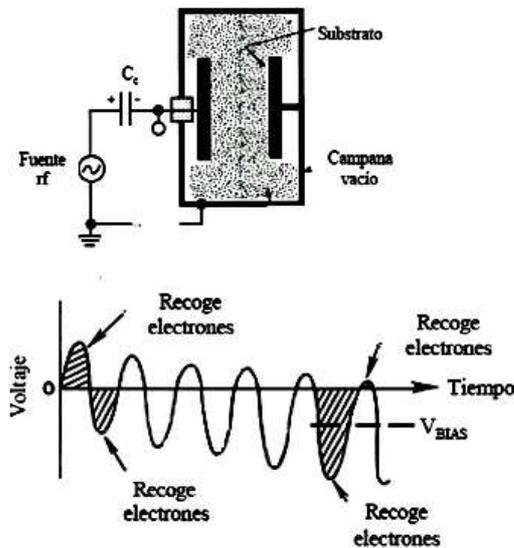
#### 4.2 FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE VO<sub>2</sub>

Las películas delgadas de dióxido de vanadio se fabricaron en un sistema de pulverización catódica reactiva asistida con campo magnético y fuente de radiofrecuencia de 13.56 MHz **Magnetron Sputtering R.F.** Este equipo se encuentra en el Laboratorio de Física de Bajas temperaturas Edgar Holguín del departamento de Física de la Universidad del Cauca.

**4.2.1 Magnetron Sputtering R.F:** La **pulverización catódica** hace parte de una familia de métodos de deposición de películas delgadas, denominada Deposición Física de Vapor (Physical Vapor deposition (PVD)) este método se aplica a los procesos físicos en los cuales los átomos son removidos de un material, el material del cual se desprenden los átomos se denomina *blanco* y el material sobre el cual se van a depositar los átomos removidos es denominado *Substrato*. Actualmente

este método es uno de los más empleados para el crecimiento de películas delgadas. Este sistema se basa en la pulverización por bombardeo iónico del material a depositar: los iones proceden del plasma generado por la descarga luminosa (glow discharge) entre dos electrodos, de los cuales el cátodo se utiliza para depositar el blanco, los electrones del plasma acelerados por el campo eléctrico, son los encargados de mantener el plasma chocando con átomos del gas produciendo más iones y electrones. El campo acelera los iones contra el blanco con la energía suficiente para desprender átomos de este, los cuales son recogidos en el sustrato en el proceso de crecimiento. Para generar la descarga se aplica una corriente alterna de radiofrecuencia (rf) a los electrodos, de esta manera se pueden pulverizar cualquier tipo de blancos. Este método se conoce como **pulverización catódica RF**: al aplicar una corriente alterna a los electrodos mayor a 1 MHz los iones no pueden responder a la frecuencia aplicada y los electrones adquieren nuevos mecanismos de ganancia de energía, y sus oscilaciones permiten al gas alcanzar la suficiente ionización, para mantener la descarga sin necesidad de emisión de electrones secundarios. La frecuencia estándar para un sistema de sputtering rf es 13.56 MHz.

El acoplamiento de la señal rf al electrodo (figura 22) se hace a través de un condensador en serie, aprovechando su baja impedancia en el régimen de la frecuencia utilizada. Al aplicar una señal de radiofrecuencia se suele utilizar una configuración asimétrica entre los electrodos: el ánodo es de mayor tamaño que el cátodo, en donde se sitúa el blanco. En la siguiente figura se observa el diagrama de acoplamiento, donde  $C_c$  es el condensador de acople:

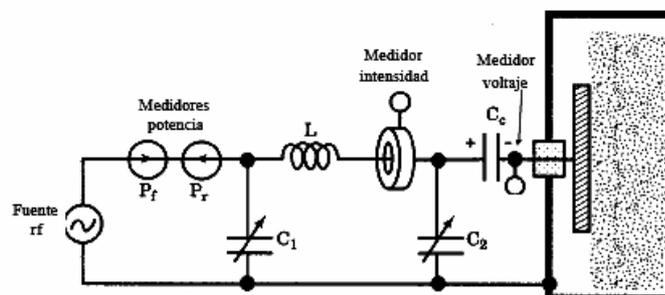


**Figura 22** Esquema de un sistema de pulverización catódica rf asimétrico y efecto del condensador de acoplamiento en el voltaje resultante en el cátodo.

En esta configuración, el electrodo de menor tamaño recibe menor corriente iónica ( $L_+ = j_+ A$ ). Por otro lado la corriente electrónica es independiente de las áreas de los electrodos, sólo depende de la parte del ciclo donde se encuentre la señal. Cuando el electrodo es alimentado positivamente, los electrones irán hacia él, y al contrario en la otra fase del ciclo. El resultado es en promedio que el ánodo recibe menos corriente iónica que electrónica, afectando negativamente la pulverización del blanco, esto se soluciona con el condensador de acoplamiento que se carga negativamente junto con el cátodo, bloqueando la señal continua de la corriente electrónica. La carga negativa acumulada en el condensador hace que la curva sinusoidal que representa la variación del voltaje en el cátodo se vaya desplazando hacia valores negativos provocando una reducción en el tiempo y en el voltaje de atracción de electrones, acompañado por un aumento en el tiempo y voltaje de atracción de iones. El resultado es la pulverización predominante en el cátodo con un

incremento en la cantidad de iones que bombardean el blanco y una reducción en la pérdida de electrones.

La impedancia del plasma es diferente a la de la fuente de radiofrecuencia (normalmente  $50\Omega$ ). Para ajustar estas impedancias y acoplar la potencia de las fuente al plasma se emplea una caja de acople, cuyo esquema se muestra en la figura 23

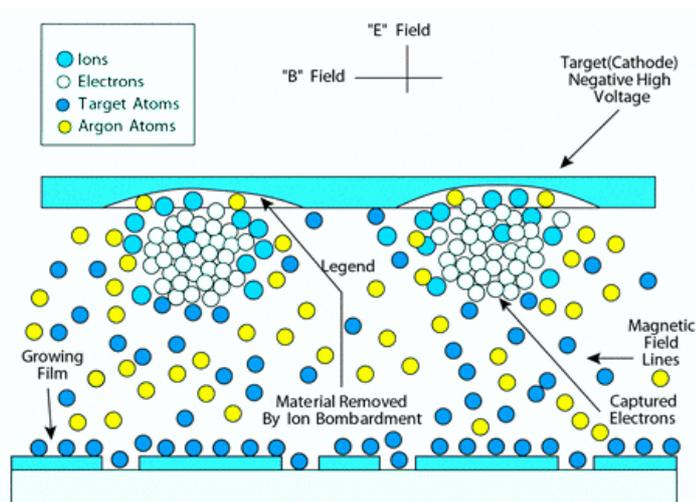


**Figura 23.** Esquema de la caja de acople de impedancias

En este sistema se pueden variar los valores de la inductancia  $L$  y de los condensadores  $C_1$  y  $C_2$ , para minimizar la cantidad de potencia reflejada por la fuente de alimentación. La condición mínima de potencia reflejada retroalimenta a la caja de acople para seleccionar continuamente los valores de la capacitancia  $C_c$  y la inductancia  $L$ , requeridos para mantener el plasma estable con las mejores condiciones de transferencia de la potencia de la fuente

Para aumentar la efectividad del proceso de pulverización y lograr reducir la presión necesaria para mantener el plasma, se hace uso de un magnetrón, a este método se denomina **Pulverización con magnetrón** (figura 24). En este sistema se superpone un campo magnético a la descarga de manera que los electrones secundarios se vean afectados por la fuerza de Lorentz generada por el campo, quedando atrapados en

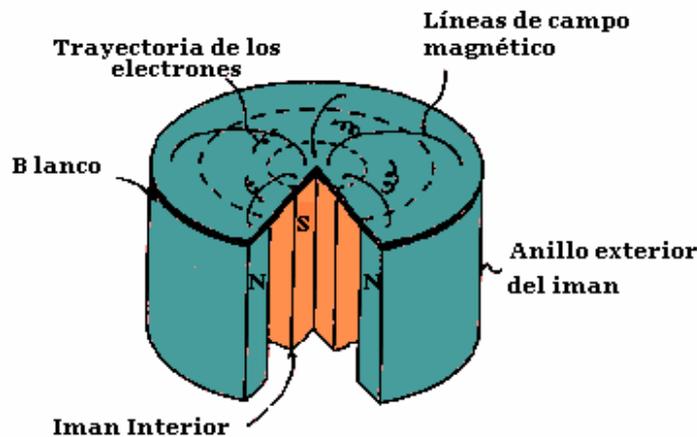
orbitas helicoidales, aumentando así el camino recorrido y por lo tanto tener mayor probabilidad de chocar con los átomos para ionizarlos (figura 25). Este efecto es el que permite disminuir la presión necesaria para mantener un plasma estable, permitiendo a su vez el crecimiento de películas en un medio más libre de impurezas. Además con el magnetrón se confinan los electrones en una zona próxima al cátodo aumentando la efectividad de la pulverización, ya que ionizan principalmente los átomos cercanos al blanco.



**Figura 24** Esquema de funcionamiento de Magnetron Sputtering .R.F.

La **Pulverización reactiva** se realiza introduciendo en la cámara un gas (en este caso oxígeno) para que reaccione con los átomos desprendidos del blanco y así obtener un compuesto determinado en el sustrato, se utiliza principalmente para obtener óxidos, nitruros y carburos. Para que puedan formarse estos compuestos, el flujo del gas reactivo debe ajustarse de manera que la reacción tenga la relación estequiométrica deseada [1].

En este trabajo, se utilizó un blanco de Vanadio puro y luego se introdujo una mezcla de argón –para remover los átomos del blanco- y oxígeno, que reacciona con el vanadio para formar el  $VO_2$ .



**Figura 25** Esquema del magnetrón circular planar con las correspondientes líneas de campo eléctrico y las trayectorias helicoidales descritas por los electrones

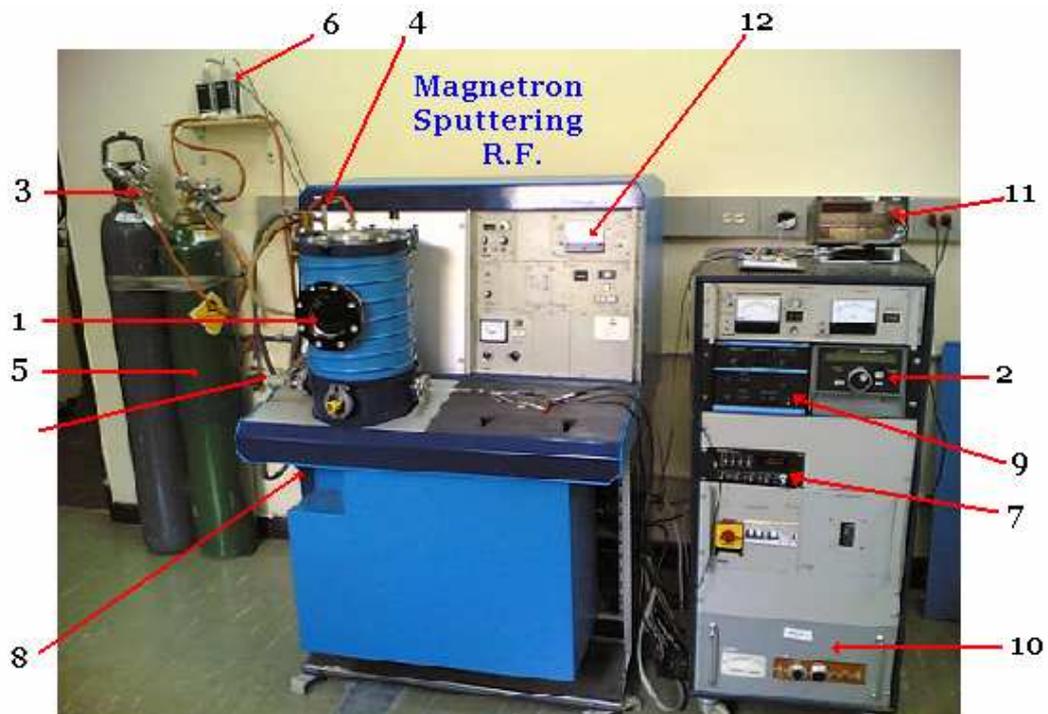
**4.2.2 Método de fabricación de películas delgadas de VO<sub>2</sub>:** Crecer una película delgada de VO<sub>2</sub> de una sola fase y homogénea es una tarea nada fácil, debido a que el Vanadio por su valencia múltiple es muy sensible a los átomos de Oxígeno durante el proceso de fabricación, pues es muy susceptible de formar muchos tipos de óxidos -14 en total-, además el Dióxido de Vanadio posee tres polimorfos -A, B y M2- lo que hace que las técnicas de vacío sean las más apropiadas para crecer este tipo de películas. Aunque la mayoría de veces se obtiene sobre la película una mezcla de varios óxidos en lugar de obtener solamente uno. Esto depende principalmente de las condiciones de crecimiento: potencia de la fuente de radiofrecuencia, tasa de crecimiento, presiones parciales de los gases (Argón y Oxígeno), distancia blanco-substrato y temperatura del substrato.

Tal dificultad en la obtención de un óxido único hace necesario que se utilice una técnica de alto vacío -para tener control de la cantidad de

Oxígeno y Argón presente durante el proceso- y un sistema de control de temperatura en la fabricación de las láminas delgadas.

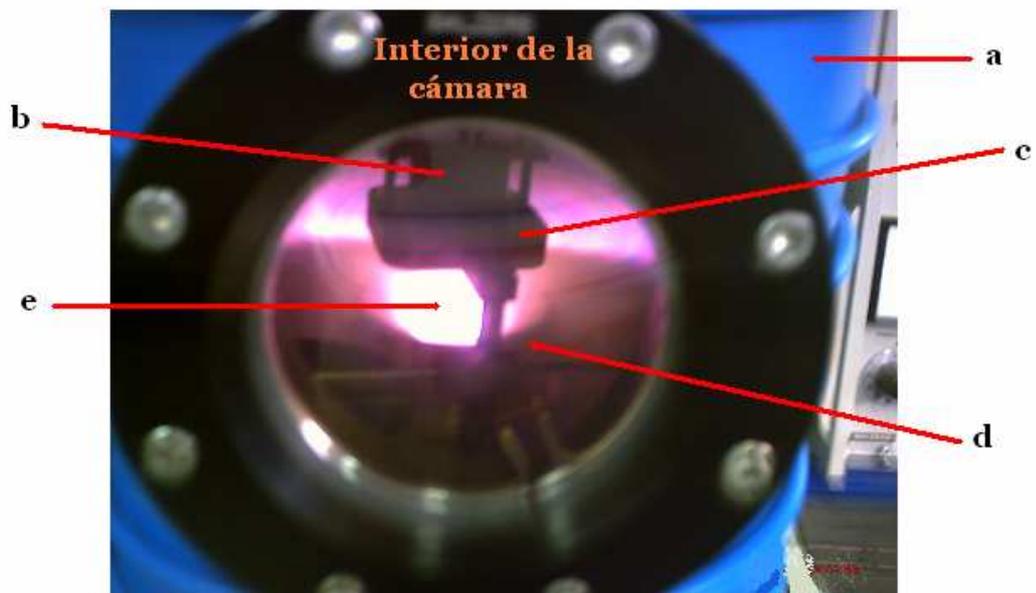
En principio se espera que controlando estas variables en el proceso de crecimiento se obtenga únicamente un óxido en la película, en la práctica es muy difícil lograrlo. Para entender el proceso de formación de una película simple es necesario saber exactamente como los factores experimentales mencionados determinan la estructura y la composición de las láminas películas. Lo que también depende enormemente de la estructura cristalina del sustrato.

**4.2.3 Sistema de fabricación de películas delgadas de VO<sub>2</sub>:** Las películas fueron fabricadas utilizando el método de Magnetron Sputtering R.F. en el sistema Balzer BAE 250, El cual se muestra en la figura 26 a y b y cuenta con las siguientes partes:



**Figura 26a.** Sistema de crecimiento de películas delgadas

1. Cámara de vacío
2. Fuente R.F (13.6 Mhz).
3. Cilindro de suministro de argón
4. Válvula micrométrica (para entrada de argón)
5. Cilindro de suministro oxígeno
6. Fluxómetro (para entrada de oxígeno).
7. Control fluxómetro
8. Sistema de vacío
9. Circuito y sintonizador del circuito LC de acople de impedancias
10. Control del horno
11. Sensor de temperatura
12. Medidor de presión



**Figura 26b.** Interior de la cámara de vacío.

- a. Cámara de vacío
- b. Horno
- c. Portasustrato
- d. Cañón R.F.
- e. plasma

**4.2.4 Proceso de Fabricación de Películas delgadas de VO<sub>2</sub>:** En la fabricación de láminas delgadas por Magnetron Sputtering R. F. es necesario que la cámara se encuentre en alto vacío, esto se logra con un sistema de vacío conformado por una bomba mecánica y una bomba turbo-molecular conectadas en serie. Con este sistema se obtuvo una presión de  $9 \times 10^{-3}$  mbar con la presencia de argón y oxígeno en la cámara.

Una vez se tuvo el equipo en condiciones apropiadas para trabajar, se procedió a encontrar las condiciones adecuadas de crecimiento para obtener películas delgadas de dióxido de vanadio en diferentes sustratos, ya que en la literatura no se encuentran descritos exactamente los parámetros ideales para el sistema existente en el laboratorio, puesto que estos dependen fuertemente del equipo utilizado.

El primer paso fue descontaminar la cámara, para ello se desarmó y se limpiaron todas las piezas con acetona incluyendo las paredes de la cámara, luego se puso en marcha el sistema de vacío y se encendió el plasma (pre-sputtering) con el fin de eliminar todas las impurezas presentes.

Posteriormente se adecuaron los sustratos para realizar el crecimiento, para ello se sumergieron en una solución de ácido clorhídrico (HCL) al 10% durante 5 minutos, para finalizar se sumergieron en acetona y se introdujeron en un equipo de limpieza de ultrasonido.

Para encontrar las condiciones apropiadas se crecieron varias películas sobre sustratos de vidrio –debido a su bajo costo- cambiando el tiempo de crecimiento, el tiempo de recocido, la potencia de la fuente R.F., la temperatura de crecimiento, la temperatura de recocido, las presiones

parciales de los gases (argón y oxígeno) y la distancia blanco-substrato, hasta que se encontraron los parámetros óptimos.

El procedimiento de crecimiento de las películas delgadas de VO<sub>2</sub> sobre cada uno de los sustratos de Zafiro c(0001), SrTiO<sub>3</sub> (100), Si (100) y vidrio es el siguiente:

1. Se encontraron las condiciones óptimas de crecimiento fabricando películas delgadas sobre sustratos de vidrio.
2. Como blanco se utilizó un disco de vanadio metálico de 10cm de diámetro y 0.5 cm de espesor con una pureza del 99.9%
3. Los sustratos se mantuvieron a una temperatura de 480 °C durante el crecimiento y a una temperatura de 470 °C durante el recocido.
4. La distancia del target al sustrato fue de 2.8 cm.
5. La presión en la cámara fue de  $9 \times 10^{-3}$  mbar en presencia de argón y oxígeno
6. La potencia de la radiofrecuencia durante el proceso de crecimiento fue de 55W.
7. El tiempo de crecimiento fue de 1 hora.
8. posteriormente al crecimiento se realizó un recocido *in situ* a una temperatura de 470°C, en una atmósfera de argón y oxígeno con presiones parciales de 80% y 20% respectivamente durante 15 minutos.
9. Las películas fueron retiradas a una temperatura de sustrato de 50 °C.

El tiempo total de fabricación por cada película es aproximadamente 2.5 horas, partiendo desde que se encendía el horno hasta retirar la muestra.

En resumen, el blanco es puesto en el cañón de radio frecuencia, donde se genera el plasma, y los sustratos están a una distancia 2.8 cm del blanco sobre un soporte, donde se encuentra un horno, que permite controlar la temperatura del sustrato, el crecimiento se realizó en una

atmósfera de argón y oxígeno con una proporción en flujo de masa de 80% y 20% respectivamente, a una presión total en la cámara de  $9 \times 10^{-3}$  mbar, el sustrato se mantuvo a 480°C durante una hora, tiempo en el cual se mantuvo encendido el plasma con una potencia de 55Watts, después que se apagó el plasma, posteriormente se realizó un recocido *in situ* durante 15 minutos manteniendo la temperatura del sustrato a 470°C, conservando la mezcla de gases y la presión en la cámara.

**4.2.5 Presión parcial de argón y oxígeno:** Debido a que el vanadio tiene una gran sensibilidad al oxígeno, es esencial controlar de manera muy precisa el suministro de oxígeno a la cámara de vacío durante el proceso de crecimiento para obtener VO<sub>2</sub>.

Para alcanzar este objetivo instaló un fluxómetro **mks Type 247**, el cual permite controlar el flujo de oxígeno en sccm (Standard cubic centimeters per minute) con una precisión de 0.2 sccm.

La presión total en la cámara, durante el proceso de crecimiento y posterior recocido *in situ*, fue de  $9 \times 10^{-3}$  mbar. Esta atmósfera estaba compuesta por una mezcla de argón y de oxígeno, ambos con 99.99 % de pureza (ultra alta pureza)

La cantidad de oxígeno utilizada fue de 1.0 sccm.

**4.2.6 Temperatura del proceso de crecimiento:** Un requerimiento técnico fundamental para la obtención de películas delgadas con propiedades homogéneas, es la uniformidad de temperatura en el sustrato durante el proceso de deposición y recocido.

Se ha demostrado empíricamente que las energías asociadas a cada proceso de crecimiento de láminas delgadas (i.e. difusión superficial, adsorción, difusión de granos, difusión interna. Ver capítulo 2) se escala proporcionalmente a la temperatura de fusión,  $T_f$ , del material que forma

la película. Así se ha encontrado que la morfología, la estructura y las propiedades físicas, dependen en última instancia de la relación  $T/T_f$  durante el proceso de deposición, donde T es la temperatura del sustrato durante el crecimiento.

La Temperatura del sustrato a la que fueron crecidas las láminas delgadas en todos los sustratos fue de 480°C. Y la temperatura del recocido *in situ* que se realizó a las muestras después de la deposición fue de 470°C

Según el modelo MD (ver anexo B) el cual diferencia cuatro zonas dependiendo de la relación  $T/T_f$ , donde las características de crecimiento son similares, como la temperatura de fusión del VO<sub>2</sub> es 1967°C, entonces las películas fabricadas sobre todos los sustratos pertenecen a la zona T, por lo que se espera como resultado una red densa de cristales de tipo columnar, con forma de V.

### **4.3 ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE VO<sub>2</sub>**

Para la determinación de propiedades estructurales se utilizó espectroscopia de difracción de Rayos X (DRX) equipo que se encuentra en el Instituto Balseiro de Bariloche.

**4.3.1 Difracción de rayos X (DRX):** La difracción de rayos X es una técnica no destructiva indispensable para el estudio estructural cristalográfico de todo tipo de materiales, en películas delgadas tiene múltiple utilidad pues permite conocer que compuestos y que estructuras cristalinas se encuentran presentes en una muestra, permite medir el grosor de las películas y determinar aproximadamente el grosor de los granos cristalinos. La mayoría de los sólidos son cristalinos, o sea que las partículas que los componen se encuentran distribuidas de forma

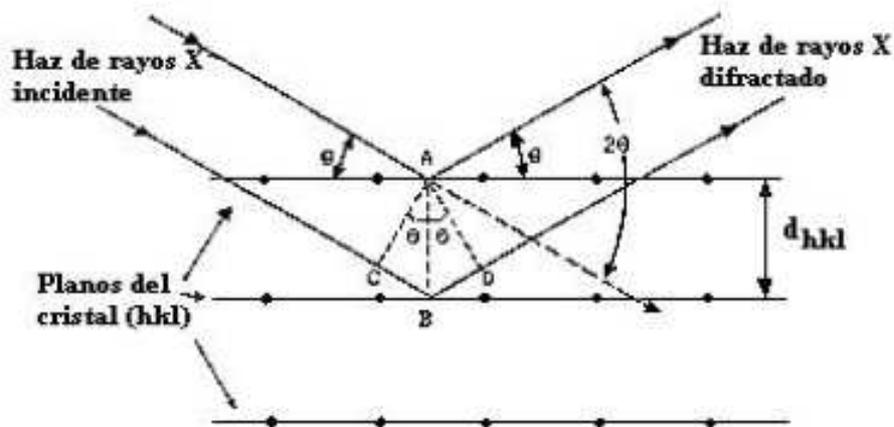
periódica y ordenada en el espacio en forma de red. Las partículas son puntos de red, estos puntos dividen al espacio en paralelepípedos primarios que se repiten en toda la red, llamados celdas unitarias, también se pueden trazar infinita cantidad de planos paralelos y equidistantes los cuales forman familias de planos los cuales contienen sucesiones lineales de puntos de red.

La difracción es un fenómeno ondulatorio basado en la interferencia de ondas que son dispersadas por átomos de un material. Para observar la difracción en los sólidos se debe utilizar ondas cuya longitud de onda ( $\lambda$ ) sea menor -pero equiparable- que la distancia entre los planos de un material. La separación entre planos de una red cristalina así como las dimensiones de los átomos son del orden de ángstrom ( $\text{Å}$ ) por tal razón se debe utilizar rayos X para estudiar los materiales.

Al hacer incidir un haz de rayos X en un material cristalino, este experimenta una reflexión en cada plano cristalino como se muestra en la figura 4.4, las ondas que se reflejan en un segundo plano cristalino recorren una mayor distancia que las reflejadas en el primero. Si las ondas incidentes están en fase entonces sólo si la distancia adicional, denominada diferencia de camino, sea un número entero de veces la longitud de onda  $\lambda$  las ondas reflejadas de ambos planos estarán en fase, produciendo así interferencia constructiva y consecuentemente un pico de máxima intensidad, como se muestra en la figura 27. Este es el fenómeno conocido como difracción que se resume en la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\text{Sen}\theta \quad 4.3.1.1$$

Donde n es un número entero que hace referencia al orden de difracción,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente, d es la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo de incidencia de la radiación

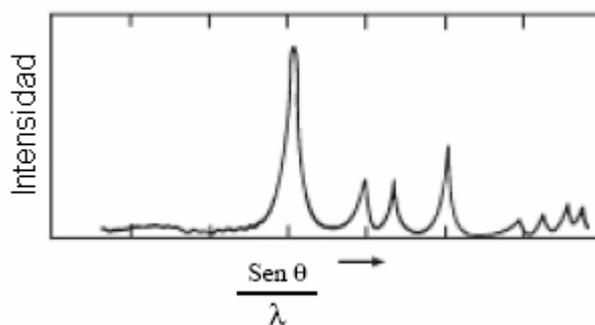


**Figura 27.** Difracción de rayos X en los planos cristalinos de un sólido.

La ecuación 4.3.1.1 es la ley de Bragg en su forma simplificada, es decir sin tener en cuenta el cambio de dirección de propagación producida al cambiar de aire al sólido, lo que produce que el espacio que realmente se recorre sea diferente a  $2d\text{Sen}\theta$ .

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

La intensidad de los picos de difracción depende del número atómico de los elementos que constituyen el material analizado, del arreglo de los átomos de la celda unitaria y de la cantidad de masa del material. Por otro lado la intensidad de los picos depende de la sensibilidad del detector y de manera extrínseca es función del material, del tamaño de los dominios de difracción y de las tensiones internas del material [2].



**Figura 27 b.** Espectro de difracción de rayos X de un cristal

#### 4.3.2 Determinación de la Fase Cristalina y Distancia Interatómica:

La identificación de la fase cristalina, se realiza por el método del polvo cristalino, para tener todas las posibles orientaciones del cristal. Este método se basa en el hecho de que cada sustancia en estado cristalino posee un diagrama de rayos X característico. Estos diagramas están coleccionados en las bases de datos del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (Comité de Difracción en Polvo Estándar), los cuales se encuentran agrupados en compuestos orgánicos, inorgánicos y minerales. Se debe, por tanto, encontrar el mejor ajuste del diagrama estudiado con alguno de los de la base de datos.

La determinación de de la distancia interatómica se realizó aplicando la ley de Bragg:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \text{sen} \theta_{hkl}} \quad 4.3.1.3$$

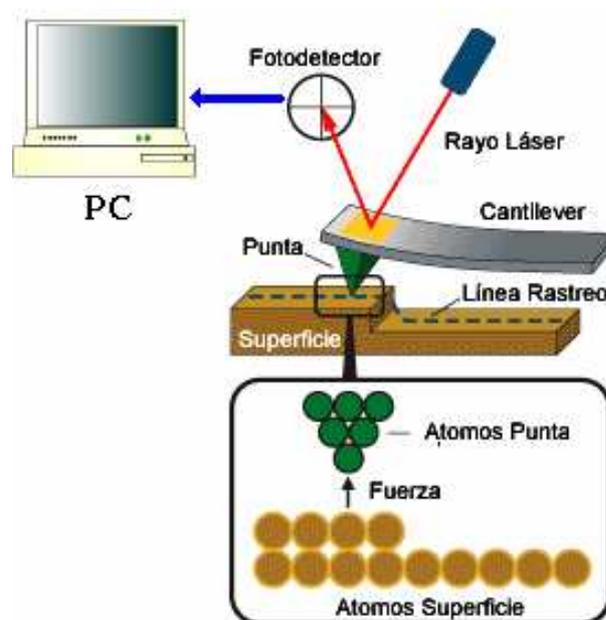
Donde  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar y  $\theta_{hkl}$  es el ángulo del haz incidente.

#### 4.4 ANÁLISIS MORFOLÓGICO DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE VO<sub>2</sub>

Para el análisis morfológico se utilizó microscopía de fuerza atómica (AFM.), el equipo se encuentra en el Laboratorio de Películas Delgadas del Departamento de Física de la Universidad del Valle.

**4.4.1 Microscopía de Fuerza Atómica AFM:** El microscopio de fuerza atómica o AFM por sus siglas en inglés, es una técnica de imagen de alta resolución que permite observar y manipular características a nivel molecular y atómico en espacio real. Los microscopios de fuerza atómica a diferencia del microscopio de efecto túnel se pueden usar para todo tipo de muestras, ya sean conductores, aislantes o semiconductores

El funcionamiento del microscopio AFM ilustrado en figura 28 consiste en poner una punta (Figura 29) del cantilever en contacto con la superficie de la cual construye la imagen. Una fuerza iónica repulsiva o atractiva aplicada desde la superficie a la punta dobla el cantilever hacia arriba o hacia abajo. La cantidad de doblamiento, medida por un punto láser se refleja en un fotodetector, y se puede usar para calcular la fuerza. La deflexión del cantilever en cada punto se registra mediante la computadora y se genera un mapa del relieve de la muestra. Para recorrer la superficie de la muestra, se necesita efectuar un barrido, el cual puede consistir en mover la punta en distintas partes de la muestra o mover la muestra y dejar la punta fija.



**Figura 28** Esquema de un microscopio de fuerza atómica



**Figura 29** Punta de cristal, situada en el cantilever

Las fuerzas que actúan sobre el cantilever son varias. Una de ellas es la fuerza de Van der Waals que ocurre entre átomos. Esta fuerza puede ser de atracción o de repulsión, dependiendo de la distancia entre los átomos. Esto da lugar a dos modos de operación: primero el **Modo con contacto** consiste en situar el cantilever a unos pocos angstroms de la superficie y la fuerza interatómica es de repulsión y atracción. 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. 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. Por otro lado en el **Modo sin contacto** la punta se mantiene a decenas o cientos de angstroms de la superficie y las fuerzas son de atracción. La punta se hace vibrar cerca de la superficie pero sin llegar a tocarla, y sin embargo se pueden medir fuerzas ya que actúan las fuerzas de Van der Waals. Estas fuerzas son pequeñas, y esto hace adecuada la técnica para estudiar materiales

blandos o elásticos. Otra ventaja es que la punta al no tocar la muestra no la contamina (esto es crítico en las obleas de silicio). Además en este modo se tienen que medir fuerzas más pequeñas y a su vez se tienen que usar cantilevers más 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 angstrom 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.

La mayoría de los AFM comerciales detectan la posición del cantilever con métodos ópticos, uno de los sistemas más comunes es usar un rayo láser que se refleja en la punta del cantilever y luego actúa sobre un fotodetector. El detector contiene particiones que permiten detectar cambios pequeños en la posición del haz incidente, incluso de unos pocos angstrom. 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 angstrom. También se pueden usar otros métodos para medir la deflexión del cantilever, como métodos interferométricos, o puramente eléctricos, si el cantilever es de un material piezoresistivo.

Una vez que el AFM detecta la flexión del cantilever en cada punto se puede generar un mapa del relieve de la muestra. Esta operación puede hacerse en dos modos: en primer lugar está el **Modo de altura constante** que consiste en medir directamente la deflexión a medida que el cantilever hace el barrido superficial. La imagen se genera con los datos

de coordenadas x-y del barrido más el valor z de la deflexión del cantilever. En este modo se suele usar para tomar imágenes de escala atómica de superficies extremadamente planas, en las cuales se generan pequeñas deflexiones del cantilever. Dado que este modo es más rápido permite a veces estudiar fenómenos en tiempo real en los que la superficie sufre cambios rápidos. En segundo lugar tenemos el **Modo de fuerza constante** el cual usa un lazo de control automático para mantener la flexión constante, esto se logra con un circuito de retroalimentación que mueve el escáner en la dirección z, es decir hacia arriba o hacia abajo de acuerdo a la topografía del material. 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. Generalmente se prefiere esta modalidad para la mayoría de las aplicaciones.

También existe otro modo de operación denominado **Modo de contacto intermitente** utilizado 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 elimina las fuerzas laterales de fricción entre la punta y el material [3].

#### **4.5 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE PELÍCULAS DELGADAS DE VO<sub>2</sub>**

Caracterizar eléctricamente un material consiste en describir el comportamiento de alguna de sus propiedades eléctricas en función de parámetros de control externos al sistema, tales como presión, temperatura, etc.

En este caso se estudió el comportamiento de la resistencia eléctrica de las películas delgadas de VO<sub>2</sub> en función de la temperatura. Para realizar

las mediciones se empleó el método ilustrado en la figura 30 denominado **método de las cuatro puntas**, el cual consiste en poner cuatro contactos metálicos sobre la película (en este caso se utilizaron contactos de Indio), y aplicar corriente en dos de los contactos que se encuentren a un mismo lado de la película mientras la caída de potencial se registra en los contactos opuestos, como se observa en la figura 4.8, utilizando la ley de Ohm se encuentra la resistencia del material. Para encontrar el comportamiento resistencia del material, en el cambio de fase cristalina, inducida térmicamente, es necesario variar la temperatura de la muestra mientras se realiza la medida de resistencia eléctrica [4].

El sistema en que se realizaron estas medidas utiliza una fuente de corriente Keithley 2400 para aplicar corriente y un nanovoltímetro digital Keithley 182, para medir voltaje. Para variar y controlar la temperatura de la muestra se utiliza un horno calefactor (figura 31), con un rango de temperatura de 0 a 100°C, el cual consta un enrollamiento de manganina de  $25\Omega$ . La temperatura se sensa con un diodo de silicio DT470 en contacto con la muestra, conectado al controlador de temperatura Lakeshore 330.

Los datos son adquiridos automáticamente por el computador mediante una tarjeta GPIB bajo el protocolo ANSI/IEEE utilizando un programa realizado en Labview. Obteniendo así las curvas de resistencia eléctrica en función de la temperatura para todas las muestras fabricadas.

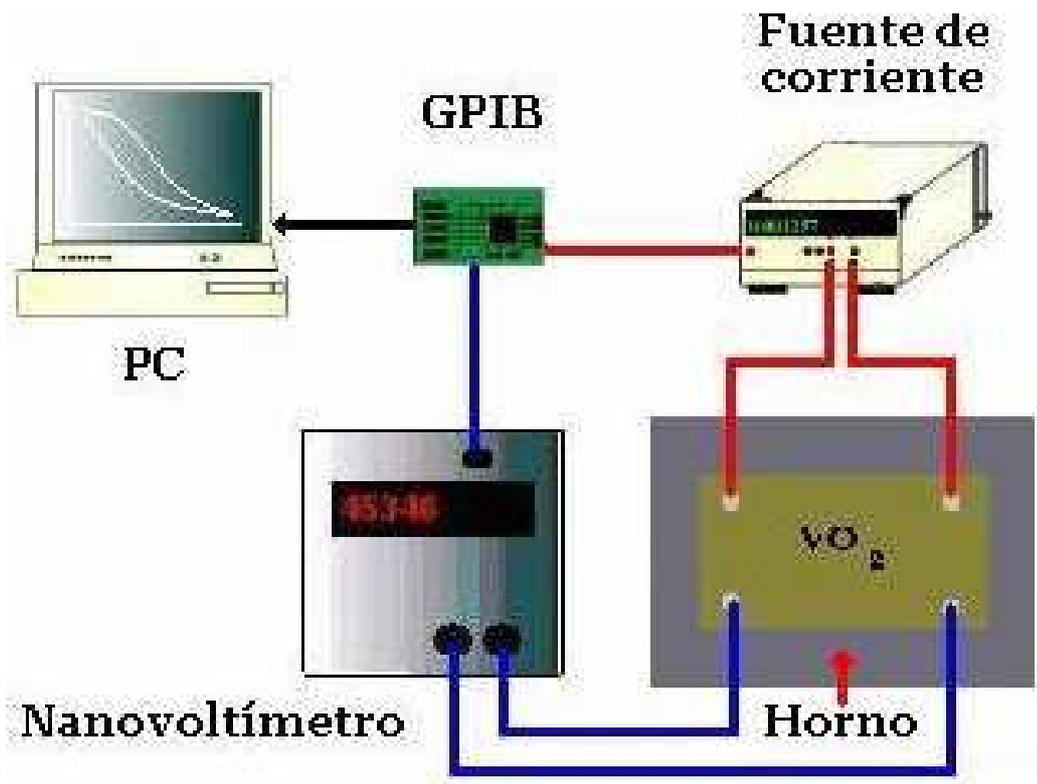


Figura 30 Esquema del sistema de caracterización eléctrica



Figura 31 Horno calefactor

## REFERENCIAS

[1] D. Cáceres, “Estudio de las propiedades mecánicas en monocristales y láminas delgadas de MgO mediante la técnica de nanoidentación”, Universidad autónoma de Madrid, Madrid, Mayo de 2002.

[2] C. Rincón, “Elaboración y Caracterización de Recubrimientos Duros en Multicapas de W-C/DLC” Universidad del Valle, Santiago de Cali, 2003.

[3] R. Hermans “Diseño, Desarrollo y Construcción de un microscopio de fuerza atómica versátil” Facultad de Física, Pontificia Universidad Católica de Chile. Chile

[4] F. Mendoza, “Medición de propiedades eléctricas en películas delgadas de dióxido de vanadio”, Recinto universitario de Mayagüez, Universidad de Puerto Rico. Puerto Rico.

## CAPÍTULO 5

### RESULTADOS Y ANÁLISIS

#### 5.1 INTRODUCCIÓN

El objetivo de este capítulo es presentar y analizar los resultados de la caracterización estructural, morfológica y eléctrica de las películas delgadas crecidas sobre cada uno de los sustratos,

En el presente trabajo de investigación se fabricaron de manera reproducible películas delgadas de dióxido de vanadio sobre sustratos de vidrio, silicio (100), Zafiro c(0001) y SrTiO<sub>3</sub> (100) en una atmósfera de Argón y Oxígeno a una presión de cámara de  $9 \times 10^{-3}$ , un flujo de oxígeno de 1sccm, una potencia R.F. de 55 Watts y una temperatura del sustrato de 480°C durante el crecimiento y 470°C durante el recocido.

Para la determinación de propiedades estructurales se utilizó espectroscopia de difracción de Rayos X (DRX) sobre el rango  $2\theta$  comprendido entre 10 y 100° sexagesimales, el equipo en que se realizaron las medidas se encuentra en el Instituto Balseiro de Bariloche. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente, donde el VO<sub>2</sub> se encuentra en fase monoclinica.

La identificación de la fase cristalina, se realizó por el método del polvo cristalino, mediante los diagramas de las bases de datos del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (Comité de Difracción en Polvo Estándar).

Para el análisis morfológico se utilizó microscopía de fuerza atómica (AFM.), el equipo empleado se encuentra en el Laboratorio de Películas Delgadas del Departamento de Física de la Universidad del Valle. Las imágenes de la superficie de las películas delgadas obtenidas tienen un área de  $1 \times 1 \mu\text{m}$ . Para la realización de las medidas no fue necesario realizar ningún tratamiento de la superficie de las muestras.

La caracterización eléctrica se realizó por el método de las cuatro puntas. Para cuantificar el cambio en la resistencia eléctrica durante la transición se define la cantidad relación de resistencia (RR) que es la razón entre la resistencia antes y después de la transición al pasar de semiconductor a metal. Lo abrupto de la transición se cuantifica con el ancho de histéresis (AH). Entre mayor sea RR y menor sea AH, mayor será la calidad de la transición semiconductor metal.

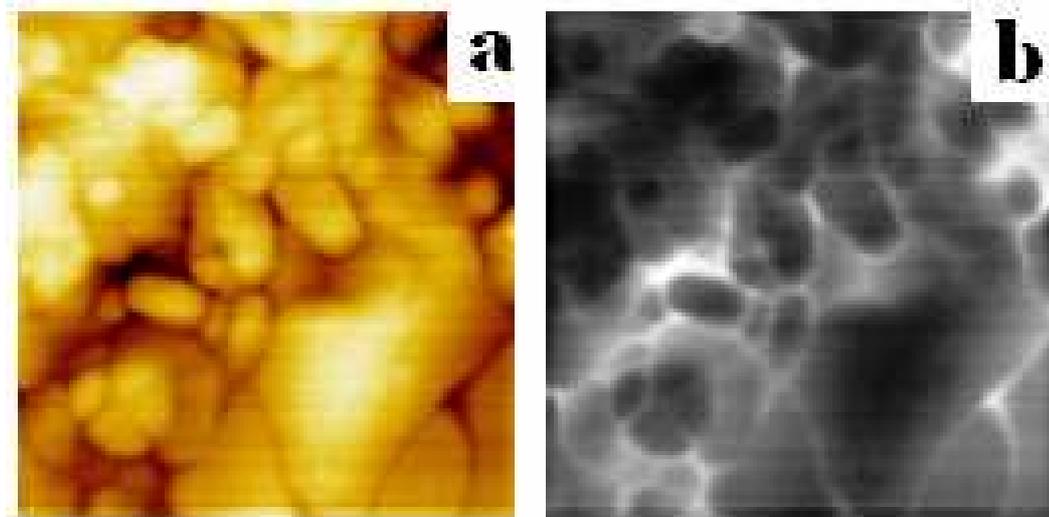
En la tabla 5 se encuentran descritos los parámetros de crecimiento de las películas delgadas, los cuales se mantuvieron constantes y fueron iguales para todas las muestras crecidas sobre cada uno de los sustratos utilizados.

**Tabla 5** Parámetros de crecimiento de películas delgadas

Parámetro	Valor
Presión en la cámara	$9 \times 10^3$ mbar
Flujo de oxígeno	1 sccm
Potencia de la fuente rf	55 Watts
Distancia blanco-sustrato	2.8 cm.
Tiempo de crecimiento	1 hora
Tiempo de recocido	15 minutos
Temperatura del sustrato	480°C
Temperatura de recocido	470°C

## 5.2 RESULTADOS DEL ANÁLISIS MORFOLÓGICO

En la figura 32 se presenta una imagen obtenida por AFM en 2D en color y tonos de gris de la superficie de una película delgada crecida sobre un sustrato de vidrio. En esta imagen se observan granos muy grandes mezclados con granos muy pequeños revelando un crecimiento no homogéneo y poco ordenado además de una distribución muy irregular de tamaño de grano. En la figura en tonos de gris se observa con mayor detalle que los granos de mayor tamaño no poseen un borde (líneas de color blanco) bien definido



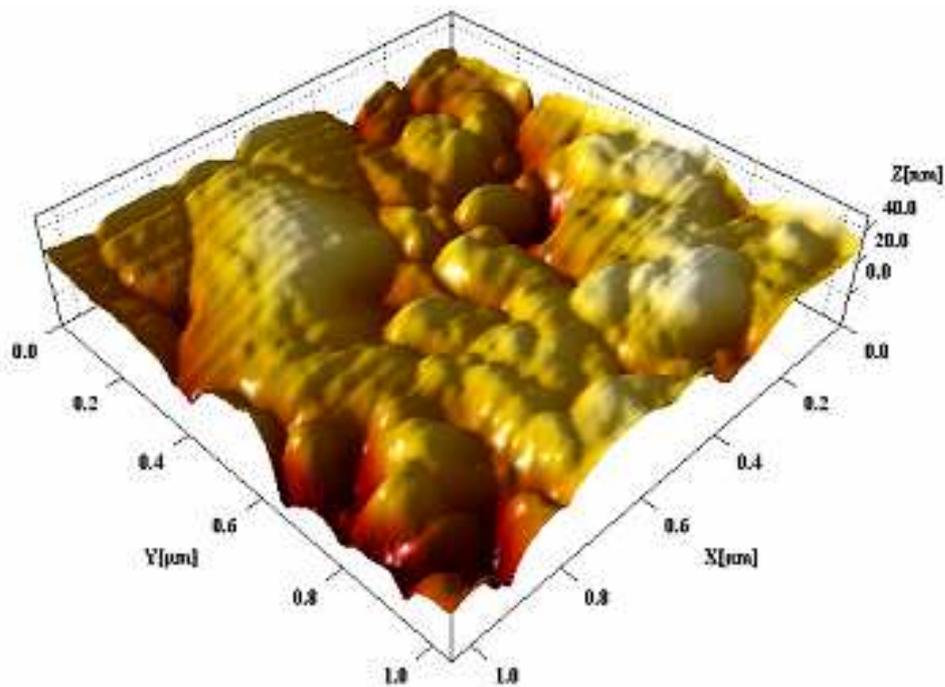
**Figura 32** Imagen en 2D obtenida por AFM de la superficie de una película delgada de  $\text{VO}_2$  crecida sobre sustrato de vidrio: a) color, b) tonos de gris.

La figura 33 muestra una imagen obtenida por AFM en 3D de la superficie de una película delgada crecida sobre un sustrato de vidrio, en donde se

observa mayor claridad la falta de uniformidad en la distribución de tamaños de grano y la irregularidad de la superficie.

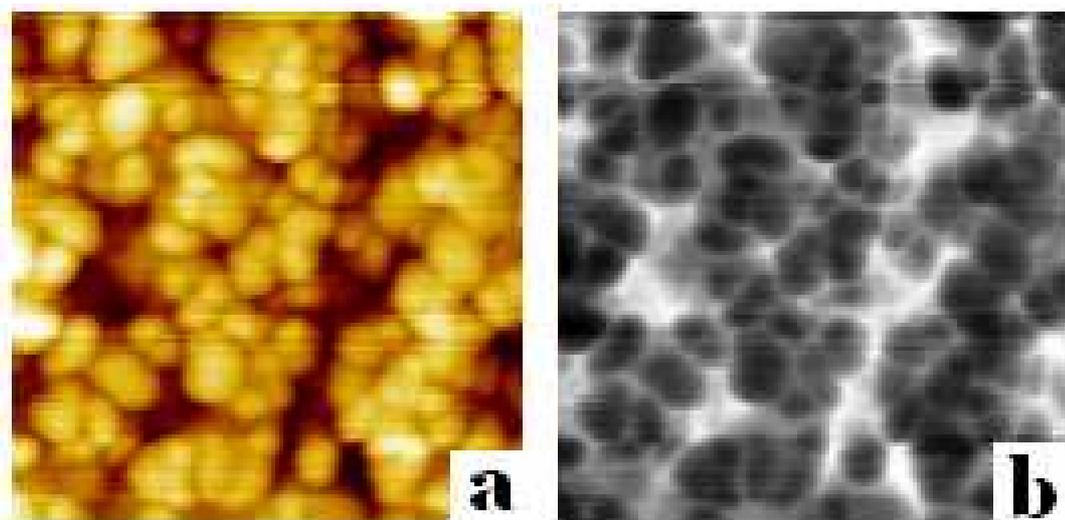
La falta de uniformidad en la morfología de las películas delgadas crecidas sobre vidrio se atribuye a que el sustrato no posee una estructura cristalina, originando tensiones en la interfase entre la película y el sustrato.

Estos resultados sugieren que un sustrato amorfo favorece la formación preferencial de islas de una manera excedida y perjudica la etapa de coalescencia en la formación de la película



**Figura 33** Imagen 3D de la superficie de una muestra crecida sobre un sustrato de vidrio obtenida por AFM

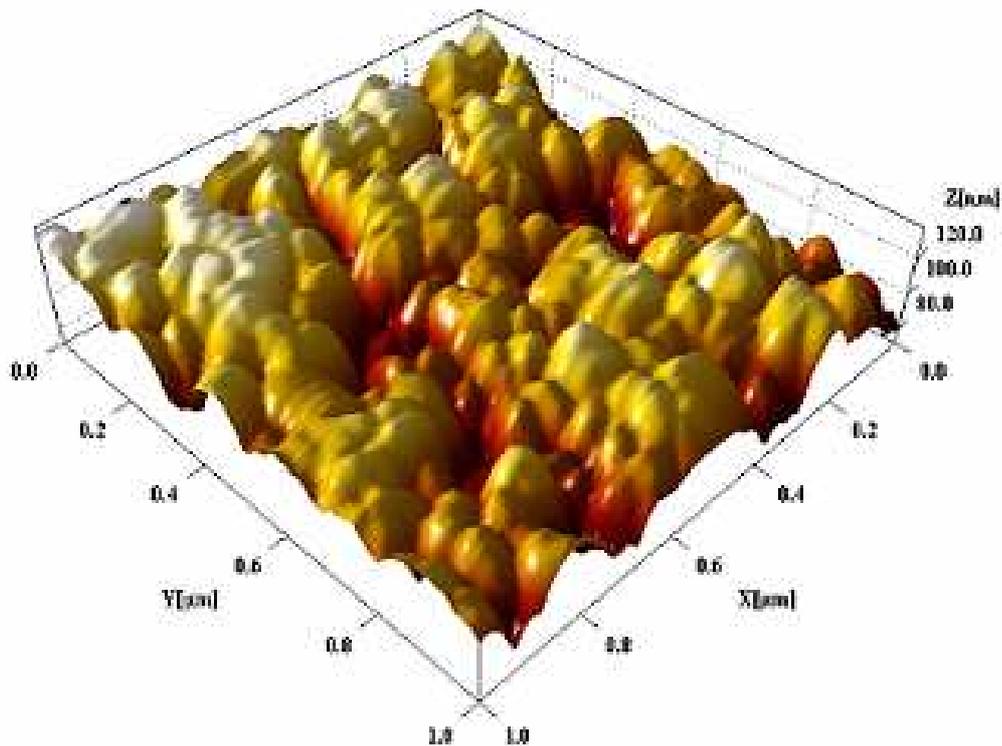
En la figura 34 se presenta una imagen obtenida por AFM en 2D en color y tonos de gris de la superficie de una película delgada de  $\text{VO}_2$  crecida sobre sustrato de silicio (100). Esta imagen muestra que la homogeneidad en la superficie y uniformidad en la distribución de tamaño de grano es mucho mayor que en las muestras crecidas sobre vidrio. Se observa que la superficie se encuentra dividida en zonas alternando la presencia y ausencia de grupos de granos, indicado que la coalescencia en la formación de las últimas capas es insuficiente para lograr continuidad en la película. En la figura 36 b se observa que los bordes de granos son bien definidos.



**Figura 34.** Imagen 2D obtenida por AFM de la superficie de una muestra crecida sobre un sustrato de silicio (100): a) color, b) tonos de gris

En la figura 35 se muestra la Imagen obtenida por AFM en 3D de la superficie de una muestra crecida sobre un sustrato de silicio (100). En esta imagen se aprecia más detalladamente el ordenamiento relativamente regular por zonas, indicando que el sustrato de silicio permite el aumento de la homogeneidad en la superficie de la película delgada, pero no favorece mucho la coalescencia en las últimas capas, haciendo que predomine el

crecimiento en islas, donde los granos se encuentran agrupados por sectores separados entre si, también se observan algunos sectores con grandes depresiones y ausencia de granos.

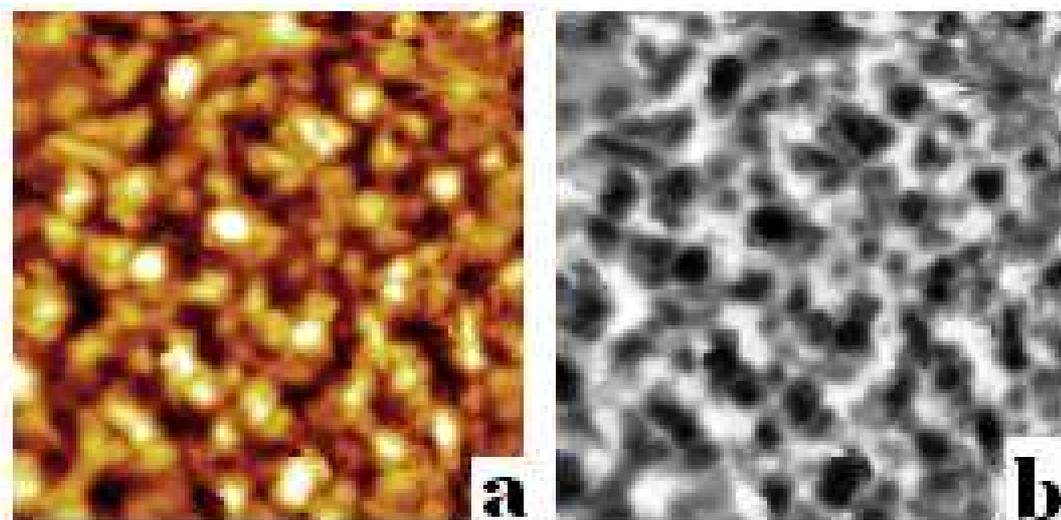


**Figura 35** Imagen 3D obtenida por AFM de la superficie de una muestra crecida sobre un sustrato de silicio (100).

En la figura 36 se presenta una imagen obtenida por AFM en 2D en color y tonos de gris de la superficie de una película delgada crecida sobre un sustrato de zafiro c(0001). Se observa gran homogeneidad en la superficie, uniformidad en la distribución de tamaño de grano y un alto grado de

ordenamiento en la película. En la imagen en tonos de gris se nota que los granos poseen tamaños muy similares y sus bordes son bien definidos.

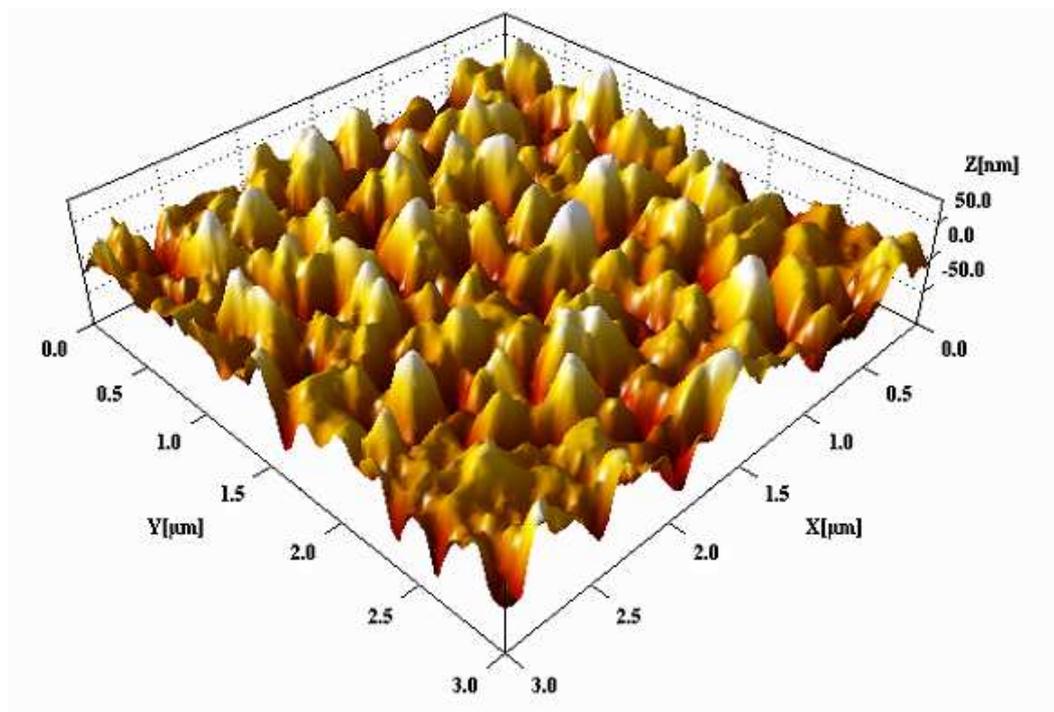
En la figura 37 se presenta una imagen obtenida por AFM en 3D de la superficie de una muestra crecida sobre un sustrato de zafiro c(0001). Se observa un crecimiento ordenado de tipo columnar con gran regularidad en la distribución de tamaños de grano y homogeneidad en la superficie de la película, lo que sugiere que los parámetros de red y tipo de red del dióxido de vanadio y del zafiro son muy compatibles, permitiendo que no se produzcan grandes tensiones en la interfase entre la película y el sustrato, logrando que las películas encuentren un mejor acople, obteniendo así continuidad en la muestra.



**Figura 36** Imagen 2D obtenida por AFM de la superficie de una muestra crecida sobre un sustrato de zafiro c(0001)

Las películas delgadas crecidas sobre sustratos de zafiro c(0001) presentan las mejores propiedades morfológicas presentaron, siendo estas las más

uniformes, homogéneas, ordenadas y con gran regularidad en la distribución de tamaños de grano. El crecimiento de granos en forma columnar concuerda con las predicciones basadas en el modelo MD descritas en el capítulo 4.



**Figura 37** Imagen 3D de la superficie de una muestra crecida sobre un sustrato de zafiro c(0001) obtenida por AFM

### 5.3 RESULTADOS DEL ANÁLISIS ESTRUCTURAL

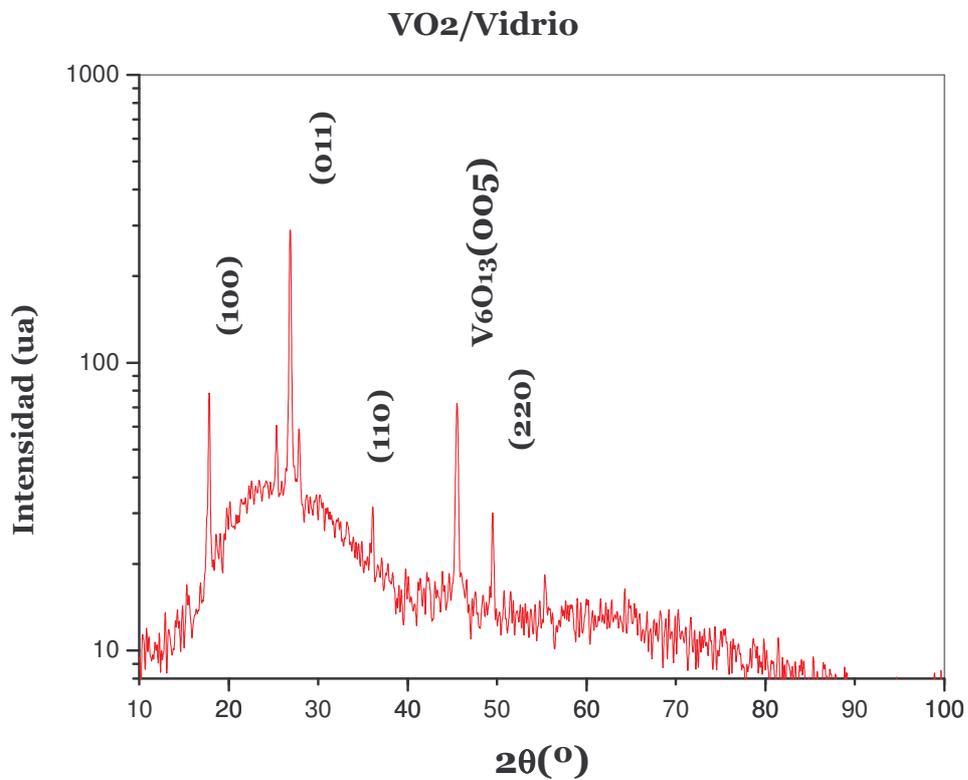
En figura 38 se muestra el difractograma de rayos X para una película delgada crecida sobre un sustrato de vidrio, donde se observan los picos de Bragg correspondientes a las reflexiones de los planos (100), (011), (110), (220) para el  $\text{VO}_2$ , también se encontró la presencia de  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  con reflexión

en el plano (005). Aunque el espectro de difracción presenta *ruido* (picos muy pequeños y desconocidos) para los valores más grandes de  $2\theta$ . La mayor intensidad la posee el pico asociado al  $\text{VO}_2(011)$  lo que indica que las películas delgadas crecidas sobre substratos de vidrio tienen una cierta orientación preferencial de crecimiento paralela al plano (011) de la fase monoclinica del  $\text{VO}_2$ .

Debido a que las películas delgadas se crecieron sobre vidrio se esperaría  $\text{VO}_2$  amorfo. Pero se observa un cierto grado de ordenamiento. Esto se debe a que para estabilizar la fase en que se encuentran las películas delgadas, se busca minimizar la energía de la superficie, esto se logra si los planos con mayor densidad de empaquetamiento son paralelos al substrato [1].

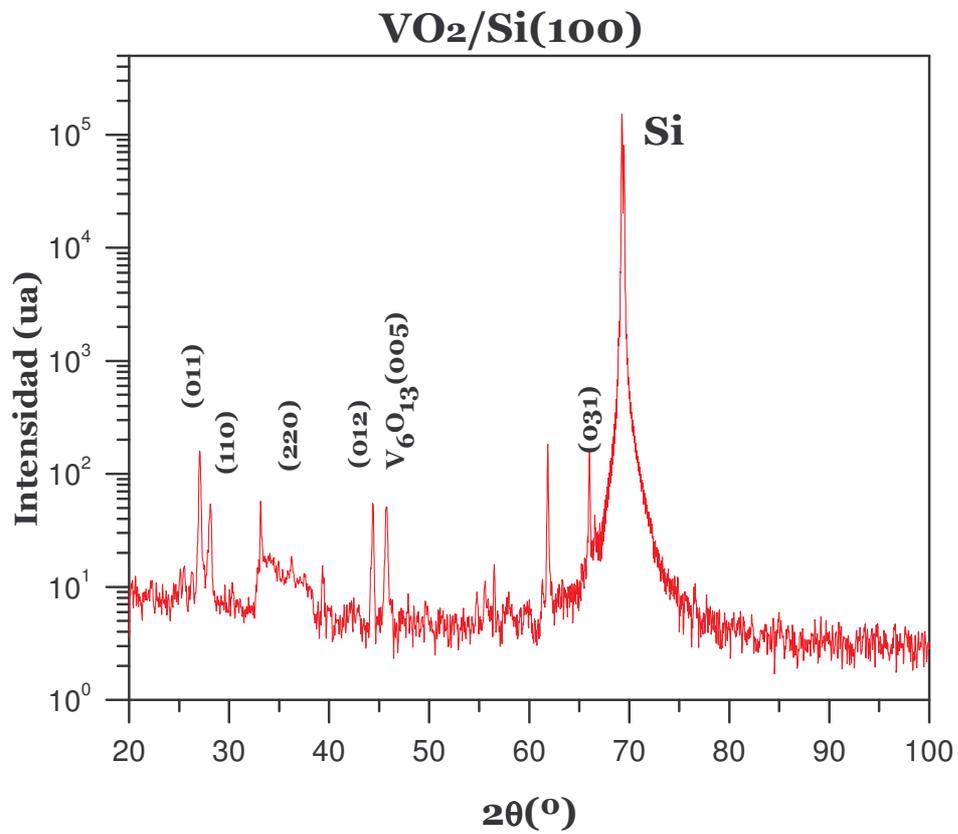
La comparación de los resultados obtenidos por DRX y AFM sugiere que los granos adoptan la cierta orientación preferencial de crecimiento de la película, pero el tamaño de los granos varía irregularmente debido a la falta de estructura cristalina del substrato.

En la figura 39 se presenta el espectro de difracción de rayos X para una muestra crecida sobre un substrato de silicio (100). Se observan los picos correspondientes al substrato y a las reflexiones de los planos (011), (110), (220) y (012) para el  $\text{VO}_2$ , como en el caso anterior se observa un pico asociado al  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ . La presencia de los picos (110) y (220) indica que existe cierta dirección preferencial de crecimiento en  $(00\ell)$ , pero esta preferencia no es tan marcada debido a que la intensidad de todos los picos muy similar. Los resultados indican el predominio de la presencia de  $\text{VO}_2$  puesto que los picos desconocidos atribuidos a otros óxidos de vanadio o a polimorfos del  $\text{VO}_2$  son de muy baja intensidad



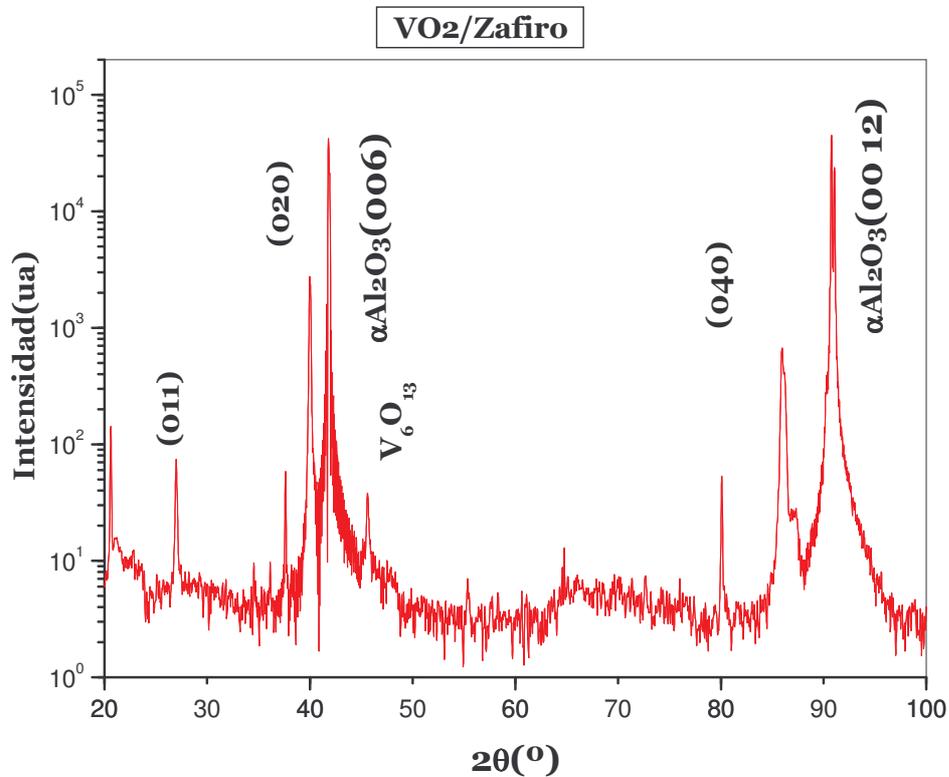
**Figura 38** Patrón de difracción de rayos X para una película delgada crecida sobre un sustrato de vidrio.

En la figura 42 se presenta el difractograma de rayos X para una película delgada crecida sobre zafiro c(0001). Se observan los picos del sustrato y los picos (020) y (040) correspondientes a la orientación (010) del VO<sub>2</sub> monoclinico, la cual es paralela a los planos (0001) del zafiro. Aunque también se observan picos correspondientes a VO<sub>2</sub>(011), V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> y algunos desconocidos asociados con tensiones en la interfase entre la película y el sustrato [3], todos ellos con intensidades insignificantes. Los resultados de DRX indican el alto grado de orientación en el crecimiento de las películas.



**Figura 39** Patrón de difracción de rayos X para una película delgada crecida sobre un sustrato de silicio (100).

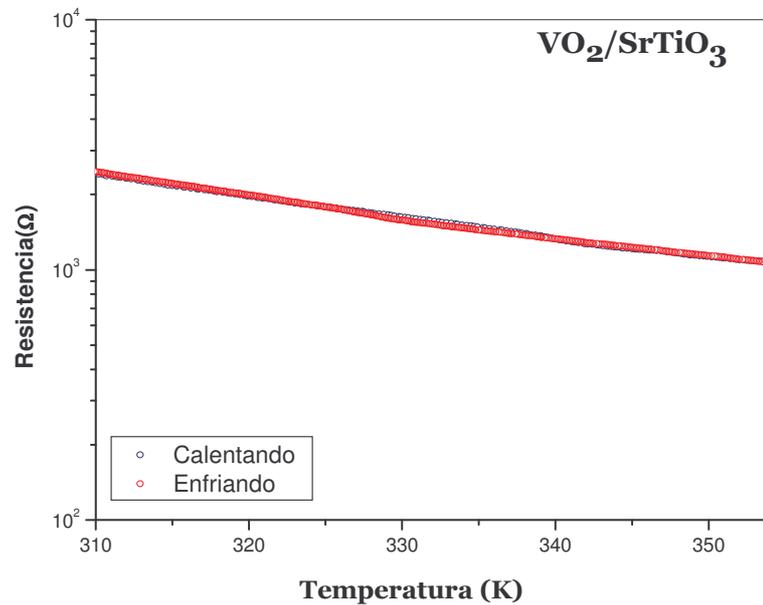
De acuerdo a los resultados obtenidos de DRX y AFM los planos {010} del VO<sub>2</sub> son paralelos a los planos {0001} del zafiro y que el crecimiento es epitaxial con una orientación bidimensional.



**Figura 40** Patrón de rayos X para una película delgada crecida sobre un sustrato de zafiro c(0001)

#### 5.4 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.

En la figura 41 se muestra el comportamiento de resistencia en función de la temperatura (calentando y enfriando) para la lámina crecida sobre Titanato de estroncio, la cual no presenta transición semiconductor-metal, sino que permanece en estado semiconductor en todo el rango de temperatura estudiado, comprendido entre 310 y 360°C. Esto indica que los parámetros de crecimiento no favorecen la formación de dióxido de vanadio cristalino sobre titanato de estroncio, esto se debe al desacople de las red del sustrato y la red del dióxido de vanadio.

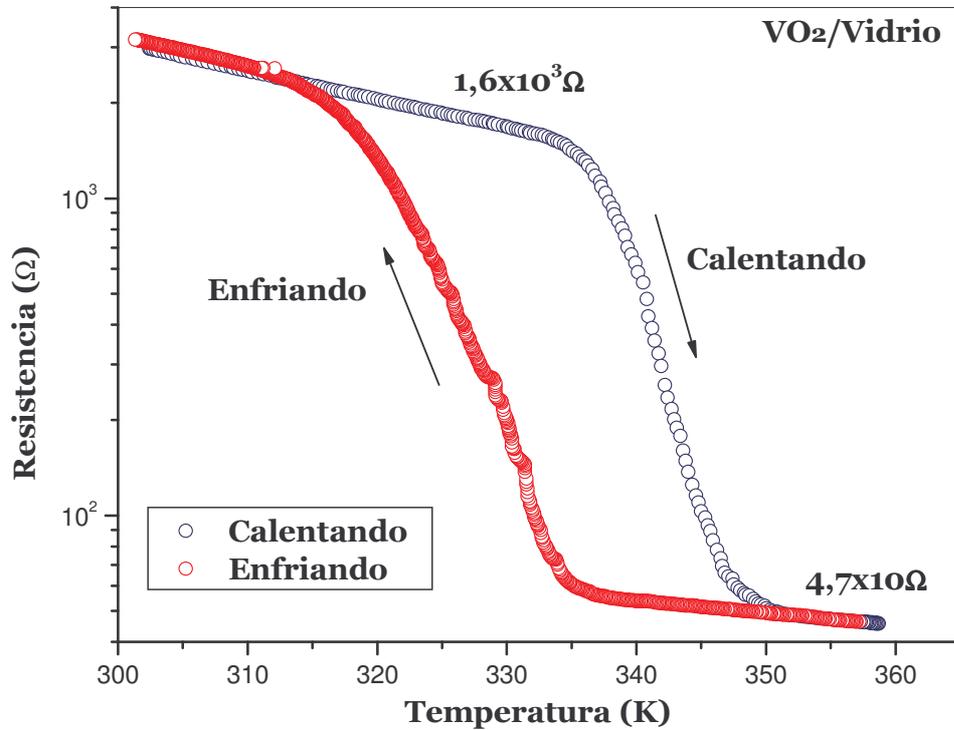


**Figura 41** Resistencia en función de la temperatura para una película delgada de  $\text{VO}_2$  crecida sobre un sustrato de titanato de estroncio

En la figura 42 se muestra el comportamiento de la resistencia eléctrica en función de la temperatura (calentando y enfriando) de una muestra crecida sobre un sustrato de vidrio. Se observa una transición semiconductor metal a una temperatura alrededor de 340K calentando y 335K enfriando, el cambio neto en la resistencia eléctrica de  $1553\Omega$  y una variación relativa de dos ordenes de magnitud, partiendo de  $1.6 \times 10^3 \Omega$  en estado semiconductor hasta  $4.7 \times 10^1 \Omega$  en estado metálico, obteniéndose así un valor para RR de 35 y un ancho de histéresis de 15K. Según los patrones de difracción de la figura 40 y las imágenes AFM de las figuras 33 y 34, este comportamiento se debe a que el vidrio es amorfo y el dióxido de vanadio no encuentra un buen acople con el sustrato, produciendo que la microestructura de las películas sea muy irregular, restringiendo la cristalización y la homogeneidad de los

tamaños de grano en la muestra además de una falta de uniformidad en la interfase, lo cual crea tensiones internas que aumentan con la temperatura debido a la diferencia de coeficiente de expansión térmica entre la película y el sustrato. La falta de ajuste en los bordes de grano produce una discontinuidad en la propagación de la transición, requiriendo energía térmica adicional para atravesar los bordes, ocasionando un incremento en el valor de AH.

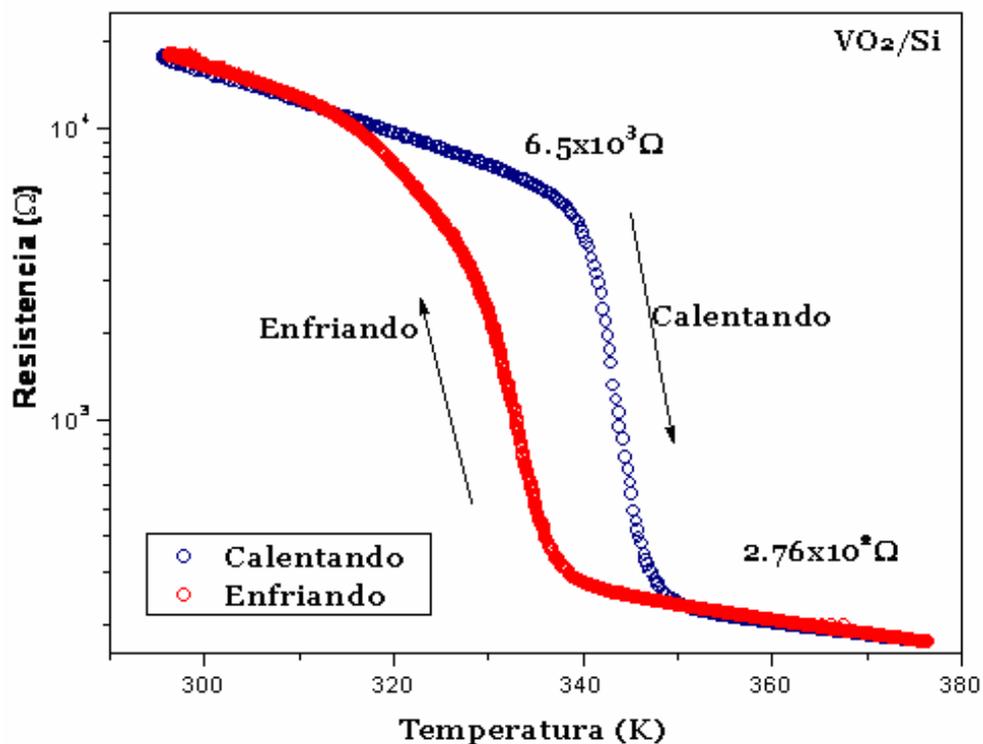
En la figura 43 se presenta Curva de resistencia en función de la temperatura (calentando y enfriando) para una muestra crecida sobre un sustrato de silicio (100). Se observa un transición semiconductor metal a una temperatura alrededor de 334K calentando y 340K enfriando, el cambio neto en la resistencia eléctrica para esta muestra durante la transición es  $6224\Omega$ , mostrando una variación de un orden de magnitud, partiendo de  $6.5 \times 10^3\Omega$  en estado semiconductor hasta  $2.76 \times 10^2\Omega$  en estado metálico, el valor RR es 30.2 y AH es 12.5K. En comparación con la muestra crecida sobre vidrio se observa un aumento en el cambio neto de la resistencia eléctrica y una disminución en el ancho de histéresis, estas mejoras se deben a un mayor ordenamiento en la microestructura mostrado por el análisis estructural y morfológico (figuras 39, 34 y 35). Pero aun el ancho de histéresis es muy grande y la variación de la resistencia es pequeña, debido al crecimiento en islas y al bajo grado de preferencia en la dirección de crecimiento de las películas. Los reportes de [2] el desacople las redes del sustrato y la película es mayor al 8%, lo que producen defectos en la red de la película, tensiones en la interfase y al interior de la película y así pérdidas en la conductividad eléctrica.



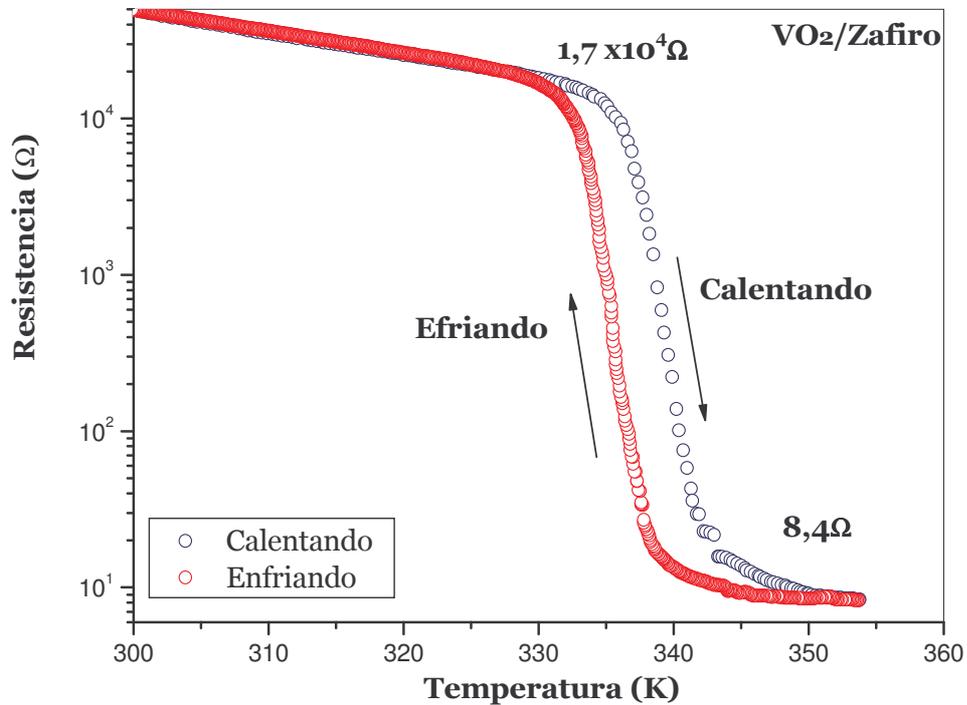
**Figura 42.** Resistencia en función de la temperatura para una película delgada de VO<sub>2</sub> crecida sobre un sustrato de vidrio

En la figura 44 se presenta el comportamiento de resistencia eléctrica en función de la temperatura (calentando y enfriando) para una muestra crecida sobre un sustrato de zafiro c(0001). Se observa una transición abrupta semiconductor metal a una temperatura alrededor de 331 K calentando y 344 K enfriando, el cambio neto en la resistencia eléctrica para esta muestra durante la transición es 17128 Ω, mostrando una variación de cuatro órdenes de magnitud, pasando de 1,7x10<sup>4</sup> Ω en estado semiconductor a 8,4 Ω en estado metálico, mostrando un valor de 2023 para RR y 3 K para AH. En comparación con las muestras crecidas sobre vidrio y silicio (100), se observa una enorme diferencia en cuanto a las características de la

transición S-M, tales como el gran aumento en el cambio neto de la resistencia eléctrica, la notable disminución en el ancho de histéresis y el significativo aumento de RR. Según por el análisis estructural y morfológico, mostrados en las figuras 40, 36 y 37 respectivamente, estas mejorías se deben al muy buen acople entre la película y el sustrato, al alto grado de ordenamiento en la microestructura, de homogeneidad y regularidad en la distribución de tamaño de grano.



**Figura 43** Resistencia en función de la temperatura para una película delgada de VO<sub>2</sub> crecida sobre un sustrato de silicio (100).



**Figura 44** Resistencia en función de la temperatura para una película delgada de VO<sub>2</sub> crecida sobre un sustrato zafiro c(0001).

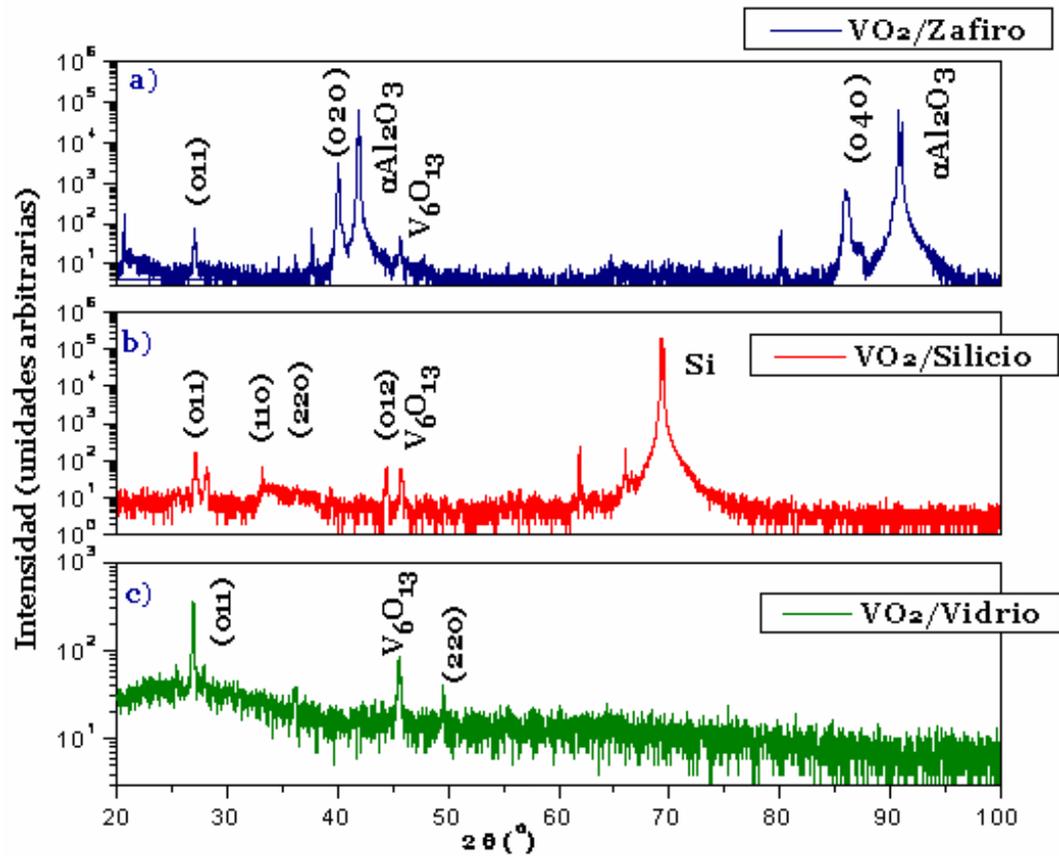
Debido a que las películas se crecieron a una temperatura mayor a  $T_c$ , el dióxido de vanadio se deposita en el sustrato en fase tetragonal la cual posee un buen nivel de acople con el zafiro, particularmente entre los planos VO<sub>2</sub>(R){010} y el plano zafiro(0001) debido a que la unión entre estos planos reside sobre subredes de oxígeno de las dos estructuras. En la red del VO<sub>2</sub>(R) los átomos de oxígeno se encuentran dispuestos en un arreglo hexagonal distorsionado sobre los planos (010) y el espaciamiento interatómico es muy similar que aquellos de los arreglos de oxígeno del plano c (o plano de la base) del zafiro. El acoplamiento de las subredes de oxígeno genera una pequeña distorsión planar de aproximadamente del 4%, y es

probable que la falta de simetría rotacional triple del  $\text{VO}_2(\text{R})$  restrinja la formación de un verdadero monocristal, aunque puede permitir la formación de una estructura de granos densa con bordes de grano coherentes [4].

## 5.5 ANÁLISIS COMPARATIVO

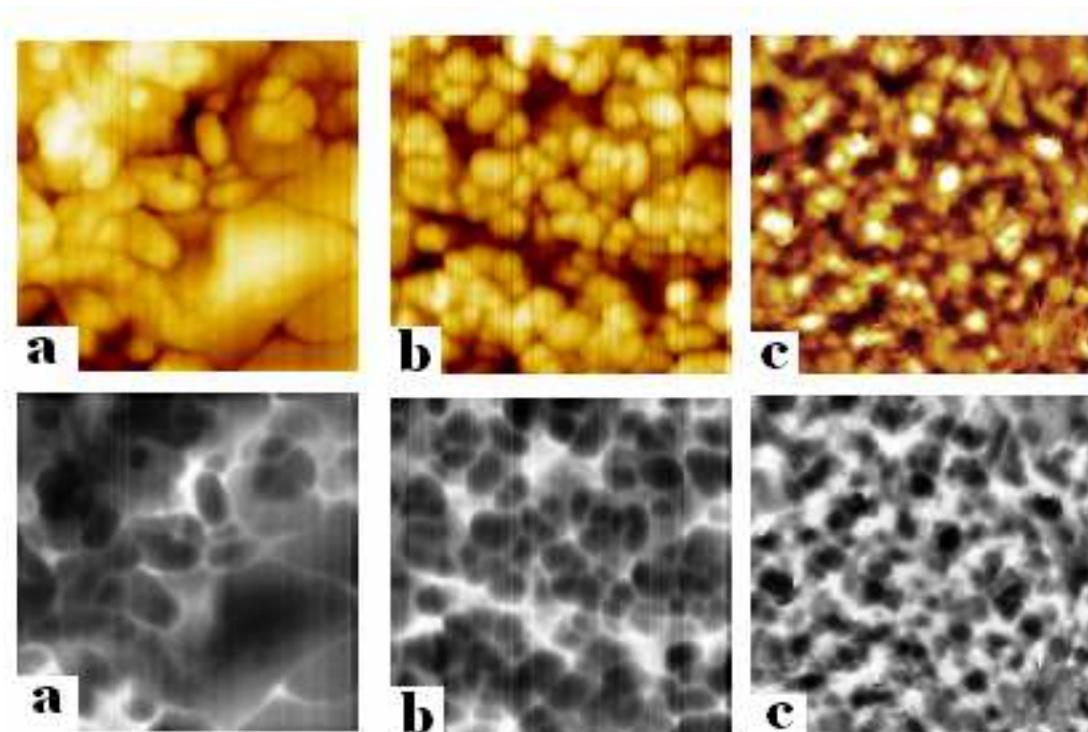
En la figura 45 se presenta una comparación de los difractogramas de rayos para películas delgadas crecidas sobre zafiro  $c(0001)$ , silicio (100). y vidrio. En los tres casos se observa la presencia predominante de  $\text{VO}_2$ , pero el ordenamiento en cada caso es diferente, siendo mayor para la muestra crecida sobre zafiro, donde se asume un crecimiento epitaxial, con un alto nivel de ordenamiento en una dirección preferencial. Esto indica que los parámetros de red y tipo de red del dióxido de vanadio y del zafiro son muy compatibles, favoreciendo la formación de una película uniforme y continua con buenas propiedades eléctricas.

Se observa un pico característico de  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ , con una intensidad similar en los tres patrones de difracción, esto sugiere que el substrato no influye en la formación preferencial de algún óxido de vanadio en especial, sino en el orden, la homogeneidad de las películas y la uniformidad en el tamaño de los granos. La estequiometría obtenida depende de los parámetros de crecimiento.



**Figura 45.** Comparación de difractogramas para películas delgadas crecidas sobre los diferentes sustratos.

.En la figura 46 se muestra una comparación de las imágenes obtenidas por AFM en 2D para las películas delgadas de VO<sub>2</sub> crecidas sobre sustratos de zafiro c(0001), silicio (100). y vidrio

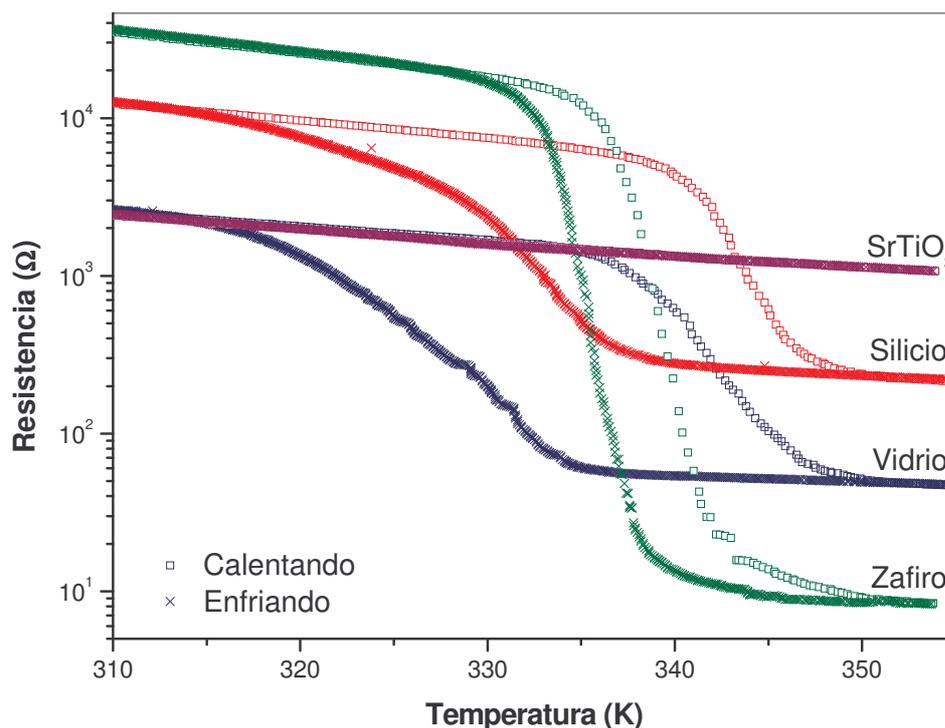


**Figura 46** Comparación de la morfología de las películas delgadas crecidas sobre sustratos de: a) vidrio, b) silicio (100) y c) zafiro c(0001)

Se observa que las características morfológicas tales como uniformidad, homogeneidad en la superficie, regularidad en el tamaño de los granos y definición de los bordes de grano, son mucho mejores en las películas crecidas sobre sustratos de zafiro que en las muestras crecidas sobre los otros sustratos.

En la figura 47 se presenta las curvas de resistencia eléctrica en función de la temperatura (calentando y enfriando) para películas delgadas de dióxido de vanadio crecidas sobre sustratos de vidrio, silicio (100), Zafiro c(0001) y  $\text{SrTiO}_3$  (100). Se observa que las películas experimentan un salto en la

resistencia eléctrica pasando de un estado semiconductor a un estado metálico cerca a 340K., excepto en la muestra crecida en SrTiO<sub>3</sub> (100) en cuyo caso no se presenta la transición. El ancho de histéresis (AH) y la razón de resistencia (RR) para cada muestra se presentan en la tabla 6.



**Figura 47** Resistencia en función de la temperatura de películas delgadas de dióxido de Vanadio en cada uno de los sustratos.

Las películas delgadas de dióxido de vanadio depositadas sobre sustratos de zafiro son las más atractivas para estudios teóricos y aplicaciones tecnológicas, debido a que el AH es menor, lo que indica una caída más abrupta presentando un mayor cambio en el valor de la resistencia eléctrica, pasando de  $1.7 \times 10^4 \Omega$  a  $8.4 \Omega$  obteniendo un valor para RR de 2023. De

acuerdo con la caracterización estructural y morfológica obtenidas por DRX y AFM respectivamente, esto se debe a que existe un mejor acoplamiento entre las películas de VO<sub>2</sub> y el sustrato de zafiro, lo que disminuye la posibilidad de crear grandes tensiones internas y en la interfase, permitiendo así una distribución uniforme de los tamaños de grano y un alto grado de orientación preferencial de crecimiento

En la tabla 6 se recopilan los resultados del análisis, del análisis morfológico obtenido mediante AFM y de la caracterización eléctrica

**Tabla 6** Características del crecimiento y de la transición de fase

<b>Substrato</b>	<b>vidrio</b>	<b>silicio</b>	<b>zafiro</b>	<b>SrTiO<sub>3</sub></b>
<b>AH (K)</b>	15	12	3	-
<b>RR</b>	35	30.4	2023.8	-
<b>Tamaño promedio (nm)</b>	568	28.93	178	-
<b>Rugosidad Promedio</b>	10.7	8.68	21.2	-
<b>Ordenamiento microestructural</b>	desigual	en islas	epitaxial	-
<b>T<sub>c</sub> calentando (K)</b>	335	334	332	-
<b>T<sub>c</sub> enfriando (K)</b>	335	340	343	-

De acuerdo a los resultados de la tabla 6:

1. El ancho de histéresis AH depende fuertemente de la uniformidad en la distribución de tamaños de los granos, el grado de desorden entre granos adyacentes en la película, entre más irregular sea esta distribución, mayor será AH.
2. El factor RR depende del nivel de ordenamiento cristalográfico de las películas y el acople de redes, entre mayor ordenamiento se obtenga en las películas mayor será la variación en la resistencia a la densidad de la película.

3. Los aumentos en  $T_c$  se deben a dos tipos de tensiones, en primer lugar las tensiones térmicas que se deben al desacople entre la película y el substrato, producido por la expansión térmica, en segundo lugar a tensiones intrínsecas producidas por defectos cristalográficos.
4. la disminución en  $T_c$  se debe a la presencia de  $V_6O_{13}$  quien actúa como dopante, introduciendo niveles de energía en la banda prohibida del  $VO_2$ . Esto niveles permiten que los electrones de la banda de valencia necesiten absorber menor cantidad energía térmica para saltar a la banda de conducción.
5. Se ha encontrado que el cambio en la resistencia depende fuertemente de la estructura del borde de grano, una película con granos más grandes tiene mayor posibilidad de tener mejores propiedades eléctricas, esta tendencia parece discrepar con los resultados de la tabla 6, puesto que las películas crecidas sobre vidrio tiene un tamaño de grano promedio mayor que las crecidas sobre zafiro, pero estas últimas muestran mejores propiedades eléctricas. Esto no significa que todos los granos en las películas crecidas sobre vidrio sean más grandes que los de las películas crecidas sobre zafiro, sino que existen granos muy grandes y muy pequeños y al promediar su tamaño, resulta mayor que en el zafiro. Esto se debe a la gran irregularidad en la distribución de tamaños de grano en las películas crecidas sobre substratos de vidrio.
6. La histéresis en las curvas de caracterización eléctrica de las películas delgadas de dióxido de vanadio se atribuye a tensiones internas y desordenamiento inducido en los bordes de grano en la estructura.
7. Otra causa para la presencia de histéresis en las curvas de caracterización eléctrica de las películas delgadas de dióxido de vanadio se debe a una coexistencia de fases ( $VO_2$  en estado semiconductor y en estado metálico), en la transición S-M, debido a

que esta es de primer orden [5]. La coexistencia de fases ocasiona una alteración en la estructura de bandas de ambos estados, obteniendo estados híbridos, lo que cambia la dependencia de la temperatura de la conductividad en la muestra. Pero al calentar o al enfriar la muestra se van a tener distintas proporciones de dióxido de vanadio en fase  $\text{VO}_2(\text{R})$  y en fase  $\text{VO}_2(\text{M1})$ , alterándose de manera disímil la estructura de bandas, obteniendo consecuentemente un comportamiento diferente en el cambio de la conductividad eléctrica al aumentar y al disminuir la temperatura de la película.

## REFERENCIAS

- [1] M. B. Sahana, G. N. Subbana y S. A. Shivas hankar, "Phase transformation and semiconductor-metal transition in thin films of VO<sub>2</sub> deposited by low-pressure metalorganic chemical vapour deposition", Materials Research Centre, Indian Institute of Science, Bangalore-560 012, India.
- [2] D. Youn, J. Lee, B. Chae, H. Kim, S. Maeng y K. Kang, "Growth optimization and electrical characteristic of VO<sub>2</sub> films on amorphous SiO<sub>2</sub>/Si substrates", Basic Research Laboratory, Electronics and telecommunication Research Institute (ETRI), Daejeon, Korea, November de 2003.
- [3] G. Garry, O. Durand, A. Lordereau, "Structural, electric and optical proprieties of pulsed laser deposited VO<sub>2</sub> thin films on R- and C- sapphire planes", Thales Research and Technology Domine of Coberville, Orsary, France, 2004.
- [4] J. F. Natele, P. Hood, "Formation and Characterization of grain-oriented VO<sub>2</sub> thin films" Rockwell International Center, California, USA, 1989.
- [5] F. Pérez,"Experimentos y modelos en sistemas que presentan transiciones de fase de primer orden con dinámica de avalanchas", Universidad de Barcelona, Barcelona, España.

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSIONES

- i. Se fabricaron de manera reproducible películas delgadas de dióxido de vanadio sobre sustratos de vidrio, silicio (100), Zafiro c(0001) y SrTiO<sub>3</sub> (100) en una atmósfera de Argón y Oxígeno a una presión de cámara de  $9 \times 10^{-3}$ , un flujo de oxígeno de 1sccm, una potencia R.F. de 55 Watts y una temperatura del sustrato de 480°C durante el crecimiento y 470°C durante el recocido.
- ii. Los parámetros de crecimiento de las películas delgadas se mantuvieron constantes y fueron iguales para todas las muestras crecidas sobre cada uno de los sustratos utilizados.
- iii. Crear una película delgada de VO<sub>2</sub> de una sola fase y homogénea es una tarea muy complicada, debido a que el vanadio por su valencia múltiple es muy sensible a los átomos de Oxígeno durante el proceso de fabricación, puede formar 14 tipos de óxidos, además el dióxido de vanadio posee tres polimorfos –A, B y M2- Es por esta razón que se debe tener un estricto control sobre las condiciones de crecimiento: potencia de la fuente de radiofrecuencia, tasa de crecimiento, presiones parciales de los gases (Argón y Oxígeno), distancia blanco-sustrato, temperatura del sustrato, tiempo de crecimiento y de recocido.
- iv. En todas las muestras predomina la presencia de dióxido de vanadio, con un muy bajo porcentaje de V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>.
- v. Los cambios en la resistencia eléctrica debidos a la transición aislante-metal son diferentes y característicos de cada sustrato. Estas diferencias se atribuyen a los tipos de red, los parámetros de red y la histéresis al desacople en la red de las películas delgadas.

- vi. Se observa que el sustrato no influye en la formación de algún tipo de óxido de vanadio en especial, solamente afecta la orientación y la cristalinidad de las películas delgadas.
- vii. La histéresis en las curvas de caracterización eléctrica de las películas delgadas de dióxido de vanadio se atribuye a tensiones internas y desordenamiento inducido en los bordes de grano en la estructura.
- viii. Otra causa para la presencia de histéresis en las curvas de caracterización eléctrica de las películas delgadas de dióxido de vanadio se debe a una coexistencia de fases ( $\text{VO}_2$  en estado semiconductor y en estado metálico), en la transición S-M, debido a que esta es de primer orden. La coexistencia de fases ocasiona una alteración en la estructura de bandas de ambos estados, obteniendo estados híbridos, lo que cambia la dependencia de la temperatura de la conductividad en la muestra. Pero al calentar o al enfriar la muestra se van a tener distintas proporciones de dióxido de vanadio en fase  $\text{VO}_2(\text{R})$  y en fase  $\text{VO}_2(\text{M1})$ , alterándose de manera disímil la estructura de bandas, obteniendo consecuentemente un comportamiento diferente en el cambio de la conductividad eléctrica al aumentar y al disminuir la temperatura de la película.
- ix. Las muestras depositadas sobre Zafiro son las más atractivas para estudios teóricos y aplicaciones tecnológicas, debido a que el AH es menor, lo que indica una caída mas abrupta presentando un mayor cambio en el valor de la resistencia eléctrica, pasando de  $1.7 \times 10^4 \Omega$  a  $8.4 \Omega$  obteniendo una valor para RR de 2023

## **PARTICIPACIÓN EN EVENTOS CIENTÍFICOS**

El presente trabajo fue presentado en la Séptima Escuela Nacional de Materia Condensada realizado por la Sociedad Colombiana de Física y la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Tunja en los días 23 al 27 de Octubre de 2006 en la ciudad de Tunja (Boyacá) en la modalidad de Poster.

El artículo **“EFECTO DEL SUBSTRATO EN LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE DIÓXIDO DE VANADIO CRECIDAS POR MAGNETRON SPUTTERING R.F.”** basado en el presente trabajo de investigación, fue aceptado en la Revista Colombiana de Física Volumen 38 No 2 de 2006, con fecha de recepción Octubre 13 de 2006.

## Anexo A LEY DE MOORE

Es una ley empírica formulada por Gordon E. Moore el 19 de abril de 1965, quien afirmó que la tecnología tenía un buen futuro, que el número de transistores por pulgada en circuitos integrados se duplicaba cada año y que la tendencia continuaría durante las siguientes dos décadas. Más tarde modificó su propia ley al afirmar que el ritmo bajaría, y la densidad de los datos se doblaría aproximadamente cada 18 meses.

La consecuencia directa de la Ley de Moore es que los precios bajan al mismo tiempo que las prestaciones suben: la computadora que hoy vale 2`000.000 costará la mitad al año siguiente y estará obsoleta en dos años. En 26 años el número de transistores en un chip se ha incrementado 3.200 veces.

## B MODELO MD Y MDT

A partir de la observación del crecimiento de capas de diferente naturaleza (metales aislantes, etc.), *Movchan* y *Demchysim* han desarrollado un modelo de microestructura para las capas obtenidas por evaporación a diferentes valores de la relación  $T/T_f$  denominado modelo MD.

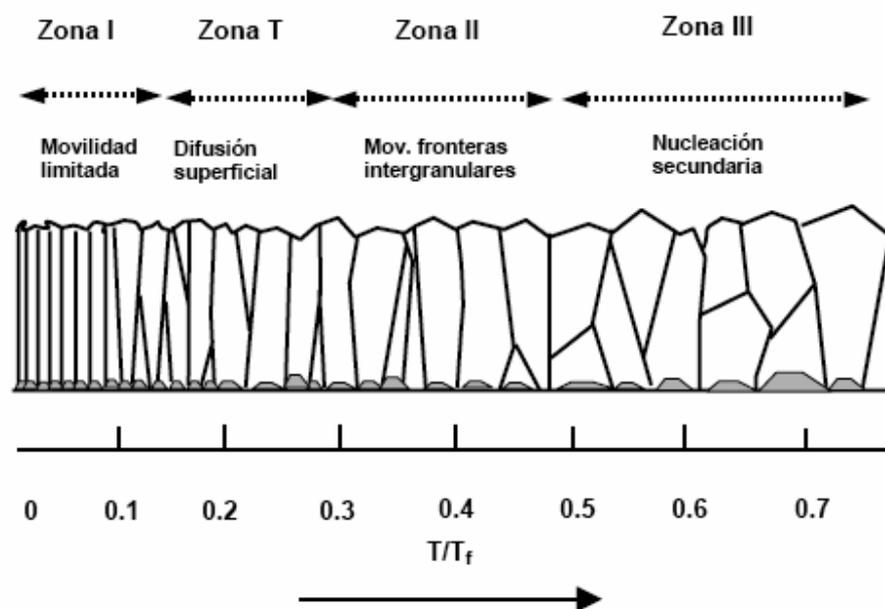
En este modelo se distinguen cuatro zonas dependiendo de la relación  $T/T_f$ , las cuales se ilustra en la figura B1:

1. Zona I ( $0 < T/T_f < 0.1$ ): Los adátomos quedan atrapados en el punto de llegada ya que tienen poca energía para desorberse o difundirse. Debido a ello, existe una alta densidad de nucleación ya que los fenómenos de

coalescencia y crecimiento de granos están inhibidos. además, se producen efectos de sombreado en la superficie producidos por la rugosidad y otras regiones elevadas. Se producen así estructuras alargadas, con muchas vías intermedias, que apuntan en la dirección de llegada de los átomos

2. Zona T o de transición  $0.1 < T/T_f < 0.3$ : Si la llegada de los átomos ocurre en dirección normal y no hay efecto de rugosidad, existe una cierta difusión superficial. La formación de la película comienza por el desarrollo de una estructura de granos muy pequeños reflejando la densidad inicial de núcleos, debido a la inmovilidad de las fronteras de granos. Cuando la capa se hace continua, la difusión superficial hace posible la migración de adátomos entre granos vecinos, de forma que los cristales con energía superficial más baja incorporan más material y crecen sobre los cristales vecinos con energía superficial más alta. El crecimiento competitivo de los cristales hace que en las proximidades de la superficie tengan forma de V, alargándose a medida que aumenta el espesor. Todo lo anterior da como resultado una red densa de cristales de tipo columnar, con buenas propiedades mecánicas y eléctricas.
3. Zona II  $0.3 < T/T_f < 0.5$ : En esta región el crecimiento está determinado completamente por la migración a lo largo de las fronteras intergranulares. Esto da lugar a un crecimiento cristalino a partir de los granos formados inicialmente en la superficie. El tamaño de los granos es mayor que en la zona T debido a los fenómenos de coalescencia entre núcleos. La estructura es también de tipo columnar, densa, formada por granos microcristalinos, cuyo diámetro aumenta en relación  $T/T_f$ , llegando a alcanzar el espesor de la capa. La superficie tiende a estar compuesta de facetas. Como en la zona I, las capas presentan buenas propiedades mecánicas.

4. Zona III  $0.5 < T/T_f < 1$ : La estructura está dominada por fenómenos de difusión interna y de recristalización, ocasionados por la segregación de impurezas hacia la superficie de los granos. Estas impurezas detienen el crecimiento de los cristales y dan lugar al fenómeno de nucleación secundaria. Esto ocasiona que la morfología de las capas evolucionada desde granos de tipo columnar (en el lado de temperaturas bajas) a tipo *equiaxial* (a temperaturas altas), acercándose a lo que ocurre en el material en bloque.



**Figura B1** Esquema de la morfología de cada una de las zonas

### Modelo MDT

Basado en el modelo anterior, tiene en cuenta la presión de Argón para sistema de magnetron.

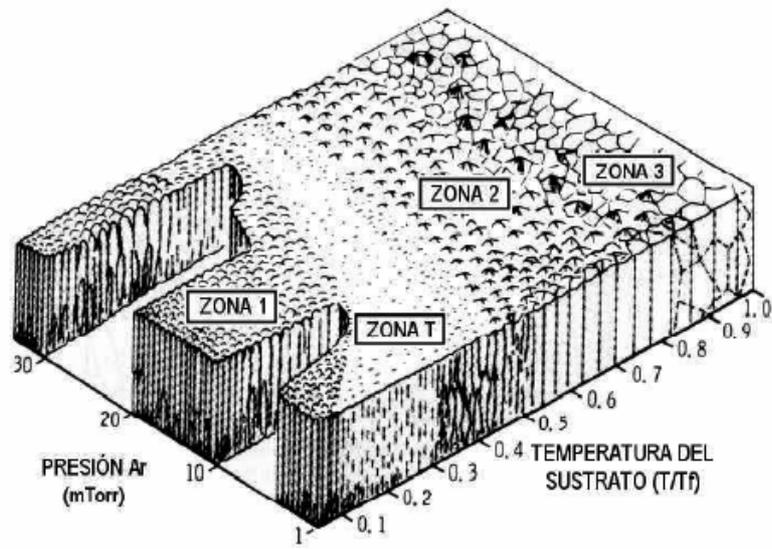


Figura B2 Modelo MDT