

**PROPIEDADES ELECTRICAS DE UNA CAPA METALICA DE Cu FABRICADA SOBRE  
PELICULAS DELGADAS DE VO<sub>2</sub> EN SUSTRATOS DE Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**



**Angie María Montilla López**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
POPAYÁN  
2024**



**PROPIEDADES ELECTRICAS DE UNA CAPA METALICA DE Cu FABRICADA SOBRE  
PELICULAS DELGADAS DE VO<sub>2</sub> EN SUSTRATOS DE Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**Angie María Montilla López**

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

**Director: Dr. GILBERTO BOLAÑOS PANTOJA.**

**Co – director: Dr. JESUS HEIRAS**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
POPAYÁN  
2024**



## Nota de aceptación

---

---

---

---

---

Director: Dr. Gilberto Bolaños Pantoja

---

Jurado: Dr. Diego Coral Coral

---

Jurado: M.Sc. Washington Coronel

Popayán, 2024



## **Agradecimientos**

A Dios, por la vida y por guiar mis pasos día a día.

A mi familia, mis padres Diego y Gladys que me han impulsado siempre a perseguir mis metas y nunca abandonarlas frente a las adversidades, mi abuela Mercedes por cuidarme día a día, mi hermana Juliana por acompañarme. A mi Katty, fiel compañera de 4 patas, compañera de desveladas y consuelo de momentos difíciles.

A mis abuelos, mis amados Eduardos, aunque me abandonaron en el camino, siempre sentí su apoyo desde el cielo. Gracias por ser mi faro en las noches oscuras, por ser mi razón para persistir. Esta tesis es un tributo a ustedes, a su memoria imborrable y a la inspiración que continúan brindándome desde el más allá.

A todos mis amigos y compañeros que estuvieron conmigo en los momentos de estrés y alegría durante este largo y retador camino. Su apoyo, confianza, soporte y cariño han sido invaluable. Gracias por ser mi punto de apoyo, mi equipo de aliento y, lo más importante, la familia que yo elegí.

A mi director, Gilberto Bolaños, su experiencia, comprensión y paciencia contribuyeron a mi experiencia en el complejo y gratificante camino de la investigación.

A FISBATEM, por el compañerismo brindado en las largas jornadas de investigación.

Finalmente, a mí, por no rendirme.

*“Caminante no hay camino, se hace camino al andar” Antonio Machado*





## Contenido

	Pág.
Introducción .....	9
Problemática y Pregunta de investigación .....	10
Objetivo General .....	11
Objetivos Específicos .....	11
Alcance.....	11
Referencias .....	12
Marco Teórico .....	13
Introducción .....	13
2.1. Transición Metal – Aislante (MIT).....	13
2.2. Dióxido de vanadio, VO <sub>2</sub> .....	16
2.3. Cobre (Cu).....	20
2.4. Películas delgadas en configuración multicapa y características.....	22
2.4. Técnica de Sputtering DC para fabricar películas delgadas .....	24
2.4.1. Etapas del crecimiento de películas delgadas mediante Sputtering dc.....	24
Establecimiento del Vacío Base en la Cámara .....	25
Controlado Flujo de Argón hacia la Cámara .....	25
Creación del Plasma.....	25
Calentamiento del Sustrato: .....	25
Deposición de la Película Delgada:.....	25
2.5. Caracterizaciones eléctricas y estructurales de películas delgadas.....	26
2.5.1. Difracción de Rayos X (DRX) .....	27
2.5.2. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva .....	28

2.5.3. Método de Kelvin para medir resistividad (cuatro puntas).....	29
Conclusiones Capítulo 2.....	29
Referencias .....	30
Metodología .....	35
3.1. Sistema empleado para la fabricación de películas delgadas .....	36
3.2. Procedimiento para la fabricación de películas delgadas de VO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Cu/VO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	37
3.3. Parámetros establecidos para la fabricación de películas delgadas Cu/VO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ...	43
3.4 Caracterización de las propiedades eléctricas de películas delgadas de Cu/VO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	50
Resultados y análisis.....	53
4.1. Análisis estructural DRX .....	53
4.2. Análisis morfológico SEM.....	56
4.3. Fabricación y caracterización eléctrica de películas delgadas de VO <sub>2</sub> .....	58
4.4. Fabricación de películas delgadas de Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	64
4.5. Fabricación de películas delgadas de Cu/VO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	65
4.5.1. Primer proceso – Fabricación de bicapas con tiempos de deposición de Cobre superiores a 5 minutos .....	66
4.5.2. Segundo proceso .....	70
Conclusiones .....	85

## Glosario de términos.

**Películas Delgadas:** Capas de material depositadas sobre sustratos con un espesor en el rango de nanómetros a micrómetros.

**Dióxido de Vanadio (VO<sub>2</sub>):** Compuesto químico que exhibe propiedades de transición metal-insulador y es relevante para aplicaciones en dispositivos electrónicos y energéticos.

**Cobre (Cu):** Metal conductor ampliamente utilizado en aplicaciones electrónicas debido a su alta conductividad eléctrica.

**Sustratos de Zafiro:** Placas de zafiro utilizadas como base sobre la cual se depositan las películas delgadas. El zafiro es un material transparente y duradero.

**Técnica de Sputtering:** Proceso de deposición de películas delgadas mediante bombardeo de iones en un blanco de material, generando la evaporación y deposición en un sustrato.

**Propiedades Eléctricas:** Comportamiento eléctrico de los materiales, incluyendo conductividad, resistividad, capacidad y movilidad electrónica.

**Método de Cuatro Puntas:** Técnica de medición eléctrica que utiliza cuatro electrodos para aplicar una corriente y medir la caída de voltaje a través de una muestra, permitiendo la determinación de la resistividad y otros parámetros eléctricos.

**Resistividad:** Resistencia eléctrica específica de un material, dependiente de su geometría y propiedades intrínsecas.

**Conductividad Eléctrica:** Capacidad de un material para transportar corriente eléctrica, inversamente relacionada con la resistividad.

**Movilidad Electrónica:** Velocidad a la que los electrones pueden moverse a través de un material bajo la influencia de un campo eléctrico.

**Transición Metal-Insulator:** Cambio en las propiedades eléctricas de un material entre un estado conductor (metal) y un estado aislante (insulator) en respuesta a condiciones externas.

**Caracterización de Películas Delgadas:** Proceso de medir y analizar propiedades físicas, químicas y eléctricas de las películas depositadas.

**Análisis de Rayos X:** Método para determinar la composición química y estructura cristalina de las películas delgadas mediante la interacción de rayos X con el material.

**Efecto Hall:** Fenómeno en el que se genera una diferencia de potencial eléctrico en una dirección perpendicular a la corriente y un campo magnético aplicados.

**Difracción de Rayos X (XRD):** Técnica que utiliza el patrón de difracción de rayos X para analizar la estructura cristalina de los materiales.

**Efecto Termoeléctrico:** Capacidad de ciertos materiales para convertir una diferencia de temperatura en una diferencia de potencial eléctrico y viceversa.

**Energía de Activación:** Energía mínima requerida para que ocurra un proceso, como la movilidad de portadores de carga en una película delgada.

# Introducción

En la búsqueda constante por superar los límites de la tecnología electrónica tradicional, ha surgido un campo de particular interés y promesa: la electrónica basada en óxidos [1]. Este innovador enfoque se propone revolucionar la fabricación y funcionalidad de dispositivos electrónicos, ofreciendo alternativas a la dominante tecnología basada en el silicio. A medida que la miniaturización y eficiencia energética se vuelven imperativos clave, los materiales óxidos emergen como protagonistas potenciales en la próxima generación de dispositivos, permitiendo nuevas aplicaciones y características hasta ahora inexploradas [2].

El dióxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ ) es un material que presenta una transición de fase metal-aislante (MIT) a una temperatura crítica de unos  $67^\circ\text{C}$ , lo que significa que cambia su estructura cristalina y su conductividad eléctrica al variar la temperatura [3]. Desde que se descubrió el comportamiento de conmutado resistivo en el dióxido de vanadio y se observó que la resistencia eléctrica cambia desde un estado semiconductor a un estado completamente opuesto de baja resistencia [4], este sistema ha llamado la atención con fines de implementarse en el campo de la microelectrónica, la óptica y la termoelectrónica [5].

Este proyecto se dedica a la investigación de las propiedades eléctricas en películas delgadas que integran dióxido de vanadio y cobre. La innovación principal radica en la creación de una configuración de bicapa, donde el cobre se deposita sobre el dióxido de vanadio, generando así una interfaz distintiva entre ambas capas. La interfaz, esencialmente una frontera de interacción desempeña un papel crucial en las dinámicas eléctricas dentro de estas heteroestructuras. Esta configuración específica se ha seleccionado para evaluar la influencia de la interfaz en las propiedades eléctricas globales. En términos más simples, la interfaz es como el punto de encuentro donde interactúan estas capas, y su importancia radica en que puede influir significativamente en cómo fluye

la electricidad a través de la película. Al realizar caracterizaciones para observar las propiedades eléctricas de las películas delgadas se estudiará el cómo la interfaz impacta y modula la conductividad eléctrica en toda la película delgada, proporcionando percepciones sobre el cambio de las características eléctricas al depositar los materiales en esta configuración. Además, el estudio busca investigar la influencia específica del dióxido de vanadio en las propiedades eléctricas de la capa delgada de cobre, identificando así las posibles ventajas derivadas de esta configuración única.

### **Problemática y Pregunta de investigación**

La continua reducción en el tamaño de los dispositivos electrónicos ha llevado a buscar alternativas al silicio como material base. El dióxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ ) es un óxido metálico que presenta una transición de fase reversible metal-aislante (MIT) a una temperatura de  $67^\circ\text{C}$ , lo que le confiere propiedades únicas para aplicaciones en microelectrónica y optoelectrónica [9]. Sin embargo, la temperatura de transición del  $\text{VO}_2$  puro es aún elevada para muchas aplicaciones. Se ha explorado la posibilidad de reducir esta temperatura crítica mediante el dopaje con metales como el cobre (Cu) [6]. No obstante, el efecto preciso del cobre en las propiedades eléctricas del  $\text{VO}_2$  no se conoce completamente. Por otro lado, el crecimiento de películas delgadas de  $\text{VO}_2$  sobre sustratos de zafiro ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mejora sus propiedades estructurales y eléctricas [10]. En este contexto, surge la siguiente pregunta de investigación: ¿Cómo se afectan las propiedades eléctricas de una capa delgada de cobre depositada sobre una película de dióxido de vanadio crecida en un sustrato de zafiro?

## Objetivo General

Describir el comportamiento de las propiedades eléctricas de una capa metálica de Cobre (Cu) crecida sobre películas delgadas de Dióxido de Vanadio ( $\text{VO}_2$ ) en sustratos de Zafiro ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

## Objetivos Específicos

- Determinar las condiciones óptimas para el crecimiento de películas delgadas de Dióxido de Vanadio ( $\text{VO}_2$ ), sobre sustratos de Zafiro ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), utilizando la técnica de *Sputtering DC*.
- Determinar los parámetros de crecimiento de una capa metálica de Cobre (Cu) sobre películas delgadas de Dióxido de Vanadio crecidas sobre Zafiro ( $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), por medio de la técnica de *Sputtering DC*.
- Realizar la caracterización estructural de películas delgadas en configuración monocapa de Dióxido de Vanadio, sobre sustratos de Zafiro ( $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y en configuración multicapa de Cobre sobre Dióxido de Vanadio, crecido en Zafiro ( $\text{Cu}/\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), mediante Difracción de Rayos X.
- Caracterizar las propiedades eléctricas de películas delgadas en configuración monocapa de Dióxido de Vanadio, sobre sustratos de Zafiro ( $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y en configuración multicapa de Cobre sobre Dióxido de Vanadio, crecido en Zafiro ( $\text{Cu}/\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), mediante medidas de Resistencia en función de Temperatura.

## Alcance

Este trabajo se enfocará en la fabricación de películas delgadas de  $\text{VO}_2$  sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y la posterior deposición de una capa de Cu mediante la técnica de *sputtering* en corriente directa. Se determinarán las condiciones óptimas de crecimiento y los parámetros de deposición. Las muestras se caracterizarán estructuralmente con difracción de rayos X. Luego se medirán las propiedades eléctricas en función de la temperatura para analizar la influencia del  $\text{VO}_2$  en la capa metálica de Cu.

Los resultados permitirán evaluar el potencial de este sistema multicapa para aplicaciones electrónicas y optoelectrónicas.

## Referencias

- [1] N. Martín, et al., "Óxidos nanoestructurados de metales de transición con aplicaciones en catálisis," *Mundo nano*, vol. 14, no. 26, pp. 2-9, 2021.
- [2] F. J. Morin, "Oxides which show a metal-to-insulator transition at the Neel temperature," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 3, no. 1, pp. 34–36, 1959.
- [3] H. Lu et al., "The metal-insulator phase change in vanadium dioxide and its applications," *J. Appl. Phys.*, vol. 129, no. 24, p. 240902, Jun. 2021.
- [4] A. Pergament, et al., "Vanadium dioxide: Metal-insulator transition, electrical switching and oscillations-A review of state of art and recent progress," in *EMN Meeting on Computation and Theory*, Istanbul, Turkey, 2015, pp. 9-12.
- [5] Y. Zhang, et al., "Recent Progress on Vanadium Dioxide Nanostructures and Devices: Fabrication, Properties, Applications and Perspectives," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 6, p. 1488, Jun. 2021.
- [6] J. Wei, Z. Ji, and Y. Yao, "Thermochromism study of vanadium oxides thin films doped with different transition metals," *J. Alloys Compd.*, vol. 747, pp. 946-953, May 2018.
- [7] T. L. Phan et al., "Enhanced Peltier cooling of Cu-doped VO<sub>2</sub> thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 124, no. 3, p. 035104, Jul. 2018.
- [8] H. Ji et al., "Cu Doping Effects on the Thermochromic Properties and Switching Behaviors of VO<sub>2</sub> Thin Films," *ACS Omega*, vol. 3, no. 10, pp. 13269-13277, Oct. 2018.
- [9] S. Li et al., "Recent progresses on physics and applications of vanadium dioxide," *Materials*, vol. 11, no. 10, p. 1885, Oct. 2018.
- [10] H. Paik et al., "Tunable metal-insulator transition temperature in VO<sub>2</sub> thin films grown on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, no. 7, p. 071907, Feb. 2017.



# Marco Teórico

## Introducción

En este capítulo se hace una revisión de los conceptos clave relacionados con las propiedades de los materiales involucrados en el presente trabajo de grado, enfocándose en el dióxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ ), cobre (Cu), el zafiro ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y técnicas de fabricación de películas delgadas. Abordar las características de estos materiales es esencial para comprender las condiciones experimentales que permitan obtener películas delgadas de  $\text{VO}_2$  con propiedades a examinar [1]-[3]. Asimismo, analizar la técnica de sputtering brinda pautas para controlar parámetros críticos durante la deposición de la multicapa  $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$  [4]-[6].

En concordancia con la hipótesis planteada, este marco teórico aporta conocimientos sobre la transición de fase en el  $\text{VO}_2$  y cómo modular la temperatura crítica mediante ingeniería de *strain* en películas delgadas [7]-[9]. También se establecen bases para seleccionar el zafiro como sustrato óptimo [10]-[12] y la técnica de *sputtering* para crecimiento controlado de la multicapa [13]-[15]. Los conceptos aquí establecidos permitirán abordar adecuadamente la fabricación y caracterización eléctrica de la multicapa  $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$  propuesto en este trabajo.

## 2.1. Transición Metal – Aislante (MIT)

Las transiciones metal-aislante (MIT) corresponden a cambios en las propiedades de los materiales que los transforman desde un estado metálico, caracterizado por una alta conductividad eléctrica, hacia un estado aislante, en el cual la conductividad de las cargas se suprime drásticamente. Específicamente, esta transformación involucra la conversión de un material inicialmente metálico, capaz de transportar cargas eléctricas, en un aislante en el cual el movimiento de las cargas es inhibido, o viceversa, la conversión de un material inicialmente aislante en uno metálico al alterar un

parámetro externo. Estos cambios se logran mediante la modificación de varios factores ambientales, tales como la temperatura, la presión o, en el caso de semiconductores, la introducción de impurezas dopantes [1].

La transición aislante-metal (MIT) en óxidos ha sido extensamente investigada y ha capturado la atención de la comunidad científica. Además, se vislumbra su potencial revolucionario en campos como la electrónica, la óptica inteligente, las tecnologías energéticas, el almacenamiento de datos y los circuitos neuromórficos [2].

Mediante investigaciones científicas y análisis exhaustivos, es posible abordar la transición de materiales con propiedades aislantes hacia un estado metálico. Esta Transformación Metal-Aislante (MIT) plantea una cuestión fundamental en la física de la materia condensada: ¿cómo es posible que ciertos materiales que inicialmente no conducen electricidad puedan convertirse en excelentes conductores bajo condiciones específicas? La respuesta a esta interrogante reside en la compleja interacción entre los electrones dentro del material. En los aislantes, los electrones se encuentran localizados en átomos específicos y carecen de libertad de movimiento, resultando en una baja conductividad eléctrica. Por otro lado, en los materiales metálicos, los electrones pueden desplazarse a lo largo de la estructura cristalina, contribuyendo así a la conducción eléctrica [3].

La existencia de materiales aislantes se basa en la estructura de bandas electrónicas, donde una brecha de energía significativa separa los niveles ocupados de los desocupados. En contraste, en los metales, esta brecha es mucho menor o incluso inexistente, permitiendo la libre circulación de electrones y contribuyendo a la conductividad [4].

Comprender la Transición Metal-Aislante implica investigar factores como temperatura, presión y dopaje, los cuales pueden influir en la estructura de bandas electrónicas y, en consecuencia, en la capacidad del material para conducir electricidad. La investigación en este ámbito ha revelado una

variedad de materiales que experimentan esta transformación, incluyendo óxidos y sulfuros de metales de transición, así como compuestos más complejos [5].

A continuación, se presentan ejemplos representativos de materiales que exhiben la fascinante Transición Metal-Aislante, ofreciendo una visión de cómo sutiles factores pueden influir en las propiedades fundamentales de la materia:

**Perovskitas de Metal de Transición:** Los óxidos de perovskita, como el níquelato de lantano ( $\text{LaNiO}_3$ ), también pueden experimentar la MIT. Al variar condiciones como temperatura o presión, estos materiales pueden transitar de un estado aislante a uno metálico debido a la compleja interacción entre electrones en las capas de óxido [6][7].

**Seleniuro de Hafnio ( $\text{HfSe}_2$ ):** Este material bidimensional (2D) sufre una MIT al ajustar la cantidad de portadores de carga mediante dopaje. Puede cambiar desde un aislante hasta un conductor metálico al modificar la concentración de electrones en su estructura [8].

**Óxido de Itrio y Europio ( $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TiO}_3$ ):** En este material, la introducción de europio en la red de óxido de itrio induce una MIT. La concentración de europio controla la transición entre estados aislantes y metálicos, lo que lo convierte en un sistema de estudio intrigante [9].

**Fases de Molibdato de Tungsteno (TMO):** Compuestos como el bronce de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ) y el bronce de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ) ejemplifican materiales que pueden manifestar la MIT. Estos materiales con estructura de capas pueden alternar entre estados aislantes y metálicos al modificar la concentración de iones en las capas [10].

**Óxido de Níquel ( $\text{NiO}$ ):** En condiciones normales, el  $\text{NiO}$  es aislante debido a la presencia de huecos electrónicos en su estructura. No obstante, la introducción de defectos o dopaje puede inducir la transición hacia el estado metálico [11][12].

Dióxido de Vanadio ( $\text{VO}_2$ ): Este es uno de los ejemplos más conocidos de MIT. A temperatura ambiente, el  $\text{VO}_2$  es aislante; sin embargo, al calentarse por encima de una temperatura crítica, su resistividad disminuye drásticamente y se convierte en un conductor metálico. Esta transición está vinculada a cambios en la estructura cristalina y la configuración electrónica [13][14].

Estos ejemplos ilustran apenas algunos materiales que experimentan la Transición Metal-Aislante. Cada caso brinda un atisbo a los mecanismos y factores que pueden influir en esta transformación, aportando información valiosa sobre cómo los materiales pueden modificar radicalmente sus propiedades eléctricas en circunstancias particulares. Tras sentar esta breve introducción a la Transición Metal-Aislante en ciertos materiales, nos adentramos en diversas perspectivas relacionadas con el sistema del dióxido de vanadio. El propósito radica en facilitar una comprensión más profunda de su naturaleza física y particularidades.

## **2.2. Dióxido de vanadio, $\text{VO}_2$**

El vanadio, un metal de transición con número atómico 23 ubicado en el Grupo V y el Período 4 de la tabla periódica de elementos, presenta una configuración electrónica de  $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$ . Se destaca por sus estados de oxidación principales: +2, +3, +4 y +5, los cuales se materializan en forma de óxido de vanadio (VO), trióxido de divanadio ( $\text{V}_2\text{O}_3$ ), dióxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ ) y pentaóxido de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ). Su singularidad y relevancia residen en su orbital d parcialmente ocupado, permitiendo interacciones electrónicas con sistemas de óxidos complejos. Entre los óxidos estequiométricamente más estables se encuentran el  $\text{VO}_2$  y el  $\text{V}_2\text{O}_5$ , siendo el dióxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ ) el más ampliamente investigado. El sistema  $\text{VO}_2$  presenta una notable transición desde un estado aislante a uno metálico, denominada Transición Metal-Aislante (MIT), bajo influencias externas como la temperatura, el campo eléctrico, la inyección de portadores de carga, el estrés mecánico, la iluminación, entre otras. Esta MIT implica un cambio en la estructura cristalina del  $\text{VO}_2$ , conocido como Transición de Fase Estructural, que se debe a diversas interacciones entre electrones

y fonones, así como interacciones electrón-electrón, características en sistemas altamente correlacionados [15].

El VO<sub>2</sub> puede adoptar cuatro estructuras diferentes, monoclinica VO<sub>2</sub>(M), tetragonal VO<sub>2</sub>(R), monoclinica VO<sub>2</sub>(B) y tetragonal VO<sub>2</sub>(A). Estas estructuras están basadas en redes formadas por octaedros de oxígeno y vanadio, y pueden separarse en dos grupos dependiendo de la orientación de los cuatro ejes del octaedro de oxígeno. Cada octaedro puede estar alineado a lo largo de dos direcciones perpendiculares, que es el caso de la estructura de rutilo VO<sub>2</sub> (R) y de la monoclinica deformada VO<sub>2</sub> (M), o pueden estar alineados mayormente a lo largo de una sola dirección que es el caso de VO<sub>2</sub> (B) y VO<sub>2</sub>(A)[15].

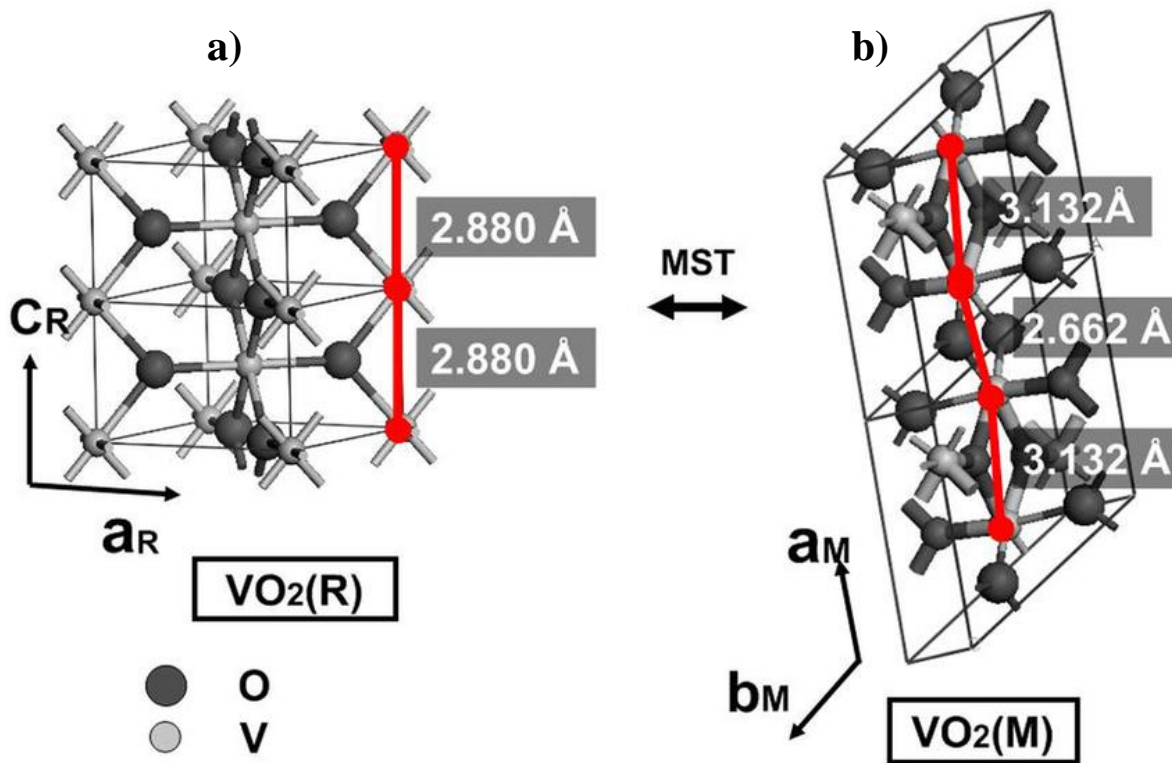


Figura 1. Estructura cristalina del VO<sub>2</sub> antes y después la transición de metal a semiconductor, a) Fase R tetragonal, b) celda unitaria duplicada en la fase M monoclinica.

Nota: Tomada de: M W Haverkort, Orbital-Assisted Metal-Insulator Transition in VO<sub>2</sub>

El eje de investigación en torno al dióxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ ) y su enigmática Transición Metal-Aislante se centra en su estructura cristalina y las propiedades únicas que delimitan su comportamiento inicial. El  $\text{VO}_2$  cristaliza en una fase rutilo a bajas temperaturas, caracterizada por la disposición ordenada de átomos de vanadio y oxígeno en una matriz cristalina [16]. En esta fase, el  $\text{VO}_2$  exhibe propiedades aislantes, lo que indica su baja conductividad eléctrica. La carencia de conductividad eléctrica en esta fase proviene de la localización de electrones, los cuales se hallan atrapados en vínculos fuertes, impidiendo su movimiento libre a través de la estructura cristalina [17].

Un rasgo distintivo de la fase aislante del  $\text{VO}_2$  radica en la existencia de una brecha de energía significativa entre los niveles ocupados y desocupados. Dicha brecha, también conocida como brecha de banda prohibida, representa la energía requerida por un electrón para transitar desde su nivel energético ocupado más bajo a uno superior. En la fase aislante, esta brecha de energía es considerable, lo que limita la capacidad de los electrones para dar saltos a niveles energéticos superiores y contribuir a la conducción eléctrica [18]. Esta configuración inicial de electrones altamente localizados establece el escenario para la Transición Metal-Aislante a medida que la temperatura cambia.

Sin embargo, conforme la temperatura aumenta y se aproxima a un punto crítico llamado temperatura de transición, la estructura cristalina y las propiedades electrónicas del  $\text{VO}_2$  comienzan a transformarse. Los átomos de vanadio se vuelven más vibrantes y los enlaces se debilitan [19]. Este proceso conduce a una transición estructural en la que el  $\text{VO}_2$  cambia de su fase rutilo (tetragonal) a una fase monoclinica (monoclinica). Este cambio resulta en un incremento en la distancia entre los átomos de vanadio, lo que a su vez propicia una mayor movilidad de los electrones en la estructura cristalina.

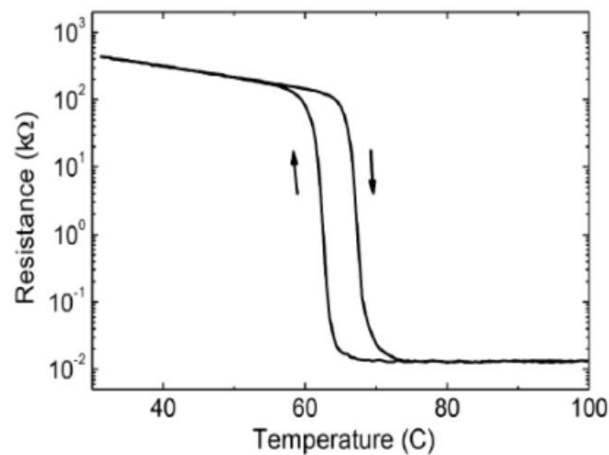
La relación íntima entre la estructura cristalina y las propiedades electrónicas del  $\text{VO}_2$  se evidencia claramente en la Transición Metal-Aislante. Conforme los átomos experimentan vibraciones y la distancia entre ellos se altera, los electrones adquieren una movilidad más amplia, favoreciendo la

conducción eléctrica. Este cambio abrupto en las propiedades eléctricas demarca la frontera entre la fase aislante y metálica del VO<sub>2</sub>, brindando una perspectiva intrigante sobre cómo las propiedades de los materiales pueden ser sutilmente manipuladas mediante ajustes en la estructura cristalina y las condiciones ambientales [20].

Adicionalmente, se señala que durante la transición MIT también se produce una variación en la transmitancia óptica del material en el espectro infrarrojo cercano ( $\lambda = 1310$  nm), la cual disminuye desde aproximadamente el 60 % hasta un 20 % [21].

Desde la perspectiva de aplicaciones tecnológicas, existe interés en reducir la temperatura crítica ( $T_c$ ) de transición. Este objetivo puede lograrse mediante dopaje químico, la aplicación de tensiones mecánicas o el crecimiento de películas delgadas sobre sustratos que induzcan deformación (*strain*) [22]. Además, se ha observado que la  $T_c$  disminuye al reducir las dimensiones de los cristales de VO<sub>2</sub>, lo que abre la posibilidad de lograr modulación precisa a escala nanométrica [23].

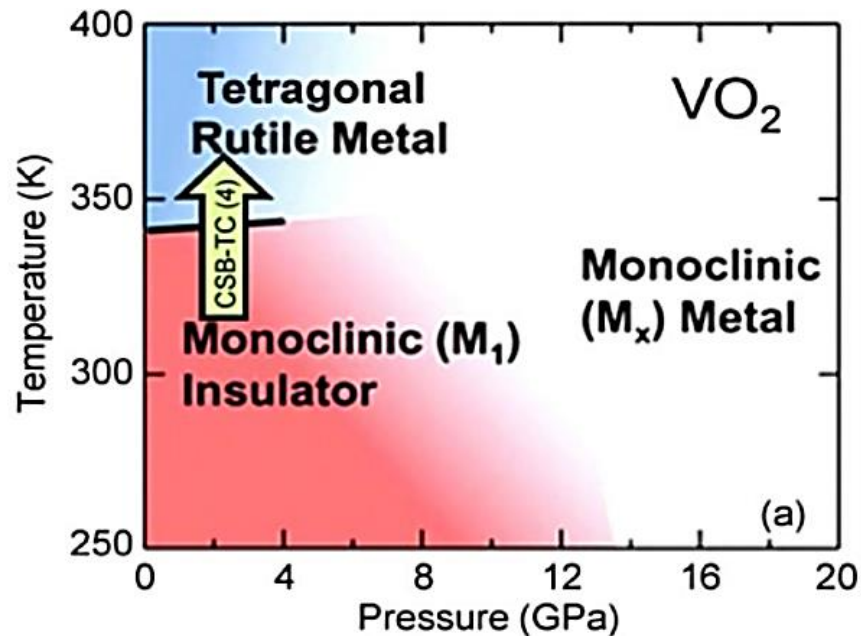
A continuación, se presenta el comportamiento eléctrico del sistema de dióxido de vanadio donde se puede apreciar una temperatura de transición a 339 K (66 °C), adicionalmente se observa que a medida que la temperatura aumenta hay una caída de resistencia de más de 4 órdenes de magnitud, indicativos de alta calidad de la película delgada, con un ancho de transición de 5 °C [24].



**Figura 2.** Medición térmica con cuatro sondas sobre VO<sub>2</sub>.

Nota: Tomada de: M. Imada, A. Fujimori, y Y. Tokura, «Metal-insulator transitions».

Como complemento se presenta la figura 3 donde se muestra un diagrama de fase de temperaturas y presión donde se puede observar que existe una fase estructural mediadora correspondiente al régimen transitorio.

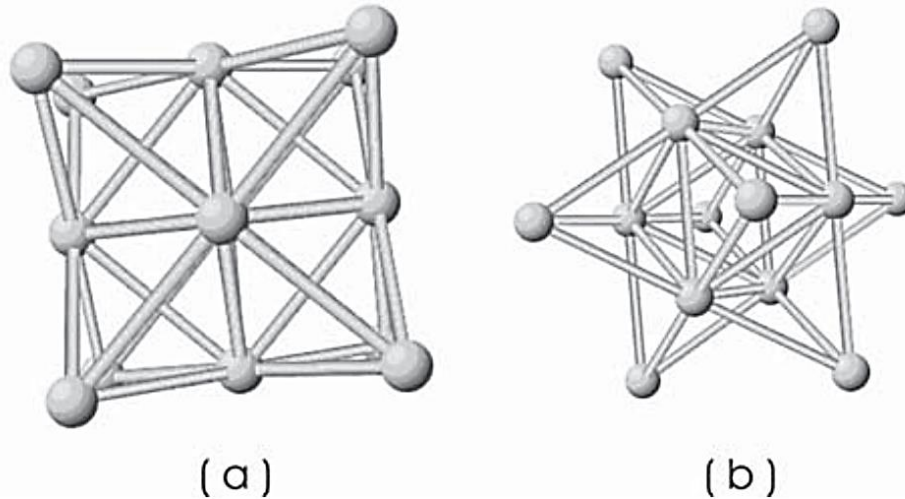


**Figura 3.** Diagrama de fases temperatura-presión en el VO<sub>2</sub>. Nota: Tomada de: M. Imada, A. Fujimori, y Y. Tokura, «Metal-insulator transitions»,

### 2.3. Cobre (Cu)

El cobre, un metal de transición de tono rojizo y brillo metálico, forma parte de la familia del cobre junto con la plata, el oro y el roentgenio. Su símbolo es Cu y su número atómico es 29, presenta estructura cúbica centrada en las caras (FCC)





**Figura 4.** Estructura cristalina del cobre. (a) Celda FCC vista frontal. (b) Celda FCC vista lateral.

Nota: Tomada de, Duque Jaramillo. Estructura cristalina del cobre, propiedades microscópicas mecánicas y de procesamiento. Ciencia e ingeniería Neogranadina.

En la tabla periódica, el cobre pertenece al grupo 11, al periodo 4 y al bloque d. Tiene una masa atómica de 63,546 u y una configuración electrónica de  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ . Su radio atómico es de 135 pm y su electronegatividad se cifra en 1,9 en la escala de Pauling. El cobre presenta propiedades físicas y químicas que lo hacen sumamente versátil en distintas aplicaciones. Es uno de los más destacados conductores de electricidad y calor, superado únicamente por la plata. Además, es altamente maleable y dúctil, lo que posibilita la manufactura de cables, láminas y piezas de variadas formas. Este metal exhibe resistencia ante la corrosión y la oxidación, aunque puede formar óxidos y carbonatos de matiz verde o violeta cuando se expone al aire húmedo. El cobre es capaz de generar compuestos con diferentes estados de oxidación, siendo los más frecuentes +1 y +2. Ejemplos notables abarcan el óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), el óxido cúprico ( $\text{CuO}$ ), el sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ), el cloruro de cobre ( $\text{CuCl}_2$ ) y el acetato de cobre ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) [25].

El cobre desempeña una función crucial en la producción de dispositivos Microelectromecánicos (MEMS) y Nanoelectromecánicos (NEMS), aprovechando sus destacadas propiedades físicas y eléctricas. Su elevada conductividad eléctrica y térmica lo convierten en un material idóneo para

interconexiones y electrodos en MEMS/NEMS. Adicionalmente, su maleabilidad facilita la confección de estructuras complejas a escala micro y nano. Compatible con diversos métodos de procesamiento, el cobre halla aplicación en sensores que transforman señales mecánicas en eléctricas, actuadores de respuesta rápida, interconexiones y electrodos para la conducción de señales y carga eléctrica. Esta versatilidad y rendimiento posicionan al cobre como un componente esencial para la eficiencia y funcionalidad de dispositivos MEMS/NEMS en campos como la electrónica y la medicina [26][27].

#### **2.4. Películas delgadas en configuración multicapa y características**

Las películas delgadas son capas de materiales delgados con espesores que van desde algunos cuantos nanómetros hasta algunos cientos de micrómetros, las cuales son creadas por condensación una a una de materia, como átomos o moléculas. La fabricación de películas delgadas es ampliamente conocida como una tecnología tradicional ya establecida, debido a que ha estado presente en nuestras vidas desde hace mucho tiempo en el desarrollo de aplicaciones tales como dispositivos electrónicos, recubrimientos ópticos, celdas solares, foto detectores y circuitos CMOS [28]. En la búsqueda de mejorar la técnica se ha presentado el proceso de acoplamiento de capas, en el que dos materiales diferentes son depositados uno sobre otro, con el fin de investigar los efectos de la interacción entre las dos capas adyacentes.

Al realizar este proceso se da origen a una interfaz, esto se refiere a la región donde dos capas adyacentes se encuentran e interactúan entre sí. En el contexto de las películas delgadas, la interfaz juega un papel crucial, ya que afecta directamente las propiedades y el comportamiento global de la estructura multicapa. Puede considerarse como la "zona de contacto" entre las capas, donde las propiedades de una capa pueden influir en la otra y viceversa. La calidad y naturaleza de esta interfaz,

que puede ser homogénea (con propiedades similares en ambas capas en la región de contacto) o heterogénea (con propiedades distintas), depende de varios factores, incluyendo la técnica de deposición utilizada, la temperatura de crecimiento, la tasa de crecimiento, el sustrato empleado, el tiempo de deposición y la composición química de las capas [29].

En las configuraciones multicapas al generarse una interfaz actúan unos factores importantes los cuales son: las tensiones superficiales, generadas por desigualdades en las interacciones moleculares en la interfaz entre dos fases o materiales, son fundamentales para la estabilidad y funcionalidad de películas delgadas en configuración multicapa. Originadas por diferencias en propiedades físicas y químicas, estas tensiones influyen en la adhesión entre capas, la formación de defectos y las propiedades mecánicas. La gestión controlada de las tensiones superficiales es esencial en la fabricación de dispositivos y películas delgadas, ya que impacta directamente en la estabilidad de la interfaz y determina la eficiencia en la transmisión de propiedades entre las capas adyacentes, siendo esencial para aplicaciones tecnológicas diversas.

La importancia de crecer películas delgadas en configuración de multicapa radica en que se pueden obtener propiedades que no se encuentran en los materiales individuales. Por ejemplo, se pueden obtener propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y mecánicas mejoradas, así como también se pueden obtener nuevas propiedades que no se encuentran en los materiales individuales [29]. Teniendo esto en cuenta, se espera que la combinación de materiales pueda producir una variedad de efectos, como cambios en la estructura cristalina, en la morfología de la superficie, energía de enlace, conductividad eléctrica, reflectividad, cambios en la transmitancia, la dureza, resistencia a la corrosión, etc.

## **2.4. Técnica de Sputtering DC para fabricar películas delgadas**

El *Sputtering* DC, también conocido como pulverización catódica, es una técnica que emplea corriente continua para disgregar un metal en iones mediante un plasma, generado al ionizar un gas, generalmente Argón. El gas se convierte en plasma debido a un campo eléctrico intenso generado por la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo, controlado por una fuente externa de voltaje. El metal que se desea fragmentar se configura en un bloque denominado blanco (*target*) y se conecta directamente al cátodo del sistema. En este procedimiento, los iones, en forma de plasma, generados dentro de un gas inerte a baja presión son acelerados hacia una placa negativa, llamada cátodo. Al colisionar con dicha placa, los iones desprenden átomos de su superficie. Estos átomos liberados se acumulan en una superficie adyacente, denominada sustrato, con el fin de formar una capa delgada de material. En ocasiones, es necesario calentar este sustrato a temperaturas elevadas para aliviar tensiones en la superficie, lo cual podría generar problemas en la interfaz entre la película y el sustrato durante la formación. Posteriormente, la capa delgada se deposita a un ritmo uniforme, y su grosor definitivo es dependiente del tiempo de deposición. Es relevante destacar que la estructura cristalina de esta capa fina se ve afectada por los ajustes escogidos durante el proceso de deposición [30][31].

### ***2.4.1. Etapas del crecimiento de películas delgadas mediante Sputtering dc***

Para abordar detalladamente cada una de las etapas críticas identificadas en el proceso de fabricación de películas delgadas mediante la técnica de *Sputtering* DC, se enumeran dichas etapas en un orden lógico de operación. El proceso se inicia con la preparación del sustrato sobre el cual se depositará la película dentro de la cámara. El sustrato se fija en la superficie del horno calefactor. A continuación, se describen las etapas clave del proceso:

***Establecimiento del Vacío Base en la Cámara:*** Esta etapa busca prevenir contaminaciones por impurezas durante la fabricación de la película delgada y mantener una atmósfera controlada de gas de pulverización. Se comienza extrayendo el aire de la cámara mediante bombas mecánicas y/o turbomoleculares. Una vez alcanzado el nivel de presión óptimo, las bombas se apagan y las válvulas se cierran para mantener el vacío. La cámara está entonces lista para el siguiente paso.

***Controlado Flujo de Argón hacia la Cámara:*** Una vez que la cámara está bajo alto vacío, se introduce el gas para la ionización, generalmente argón debido a su naturaleza química inerte frente a los materiales a pulverizar. Los flujómetros y las válvulas se operan para fijar la presión adecuada del gas.

***Creación del Plasma:*** Para ionizar el gas de *sputtering* dentro de la cámara de vacío, se establece una diferencia de potencial entre el ánodo y el blanco (*target*) a pulverizar. Se emplea una fuente de alimentación DC externa para regular incrementos graduales de voltaje, evitando descargas eléctricas. La ionización del gas ocurre a una diferencia de potencial característica. A medida que se aumenta gradualmente la diferencia de potencial, el volumen del plasma se incrementa hasta alcanzar las condiciones de deposición.

***Calentamiento del Sustrato:*** Para calentar el sustrato, se programan los controladores de temperatura del horno portasustrato, previa activación de los sistemas de refrigeración. Se establecen tasas de calentamiento adecuadas y específicas para cada material. La temperatura del sustrato se mantiene por un periodo previo a la deposición, logrando un régimen estacionario y uniforme.

***Deposición de la Película Delgada:*** Después de verificar las etapas previas, se ajusta el sistema para que el sustrato entre en contacto con la región ionizada de gas alrededor del blanco. Es esencial establecer previamente la distancia blanco-sustrato para lograr una deposición uniforme. La deposición sigue las especificaciones estándar del crecimiento.

***Enfriamiento y Consideraciones Post-Crecimiento:*** Para concluir la fabricación, se programa un enfriamiento gradual de la muestra. Normalmente, el enfriamiento hasta la temperatura ambiente ocurre en la misma atmósfera de argón en la que se realizó la deposición. Una vez que la temperatura indicada se aproxima a la temperatura ambiente, se apagan los equipos del *sputtering* DC. Para extraer la muestra, se introduce un gas inerte o aire en la cámara, igualando la presión interior con la ambiental, permitiendo abrir las compuertas y extraer la película delgada depositada sobre el sustrato [30].

## **2.5. Caracterizaciones eléctricas y estructurales de películas delgadas.**

Las películas delgadas desempeñan un papel esencial en una amplia variedad de aplicaciones tecnológicas, abarcando desde dispositivos electrónicos hasta sensores y recubrimientos funcionales. Para lograr una comprensión profunda y optimizar su funcionamiento, resulta fundamental llevar a cabo caracterizaciones tanto eléctricas como estructurales. Las caracterizaciones eléctricas se enfocan en la evaluación de la conductividad, resistencia y respuesta a cargas eléctricas, mientras que las caracterizaciones estructurales se centran en la organización molecular y la estructura cristalina de estas películas delgadas [32]. Métodos tales como la difracción de rayos X, la microscopía electrónica de barrido y la espectroscopía Raman permiten el análisis completo de propiedades eléctricas, físicas y químicas, proporcionando una visión integral de estas películas y su comportamiento en diversas aplicaciones tecnológicas.

Las películas delgadas desempeñan un papel esencial en una amplia gama de aplicaciones tecnológicas, desde dispositivos electrónicos hasta sensores y recubrimientos funcionales. Para comprender y optimizar su funcionamiento, es fundamental llevar a cabo caracterizaciones eléctricas y estructurales. Las caracterizaciones eléctricas se centran en evaluar la conductividad, la resistencia

y la respuesta ante cargas eléctricas, mientras que las caracterizaciones estructurales se enfocan en la organización molecular y la estructura cristalina de las películas delgadas [32]. Métodos como la difracción de rayos X, la microscopía electrónica de barrido y la espectroscopía Raman permiten analizar tanto las propiedades eléctricas como las propiedades físicas y químicas, proporcionando una comprensión integral de estas películas y su comportamiento en diversas aplicaciones tecnológicas

### ***2.5.1. Difracción de Rayos X (DRX)***

La difracción de rayos X, una técnica fundamental en la ciencia de materiales, se basa en la interacción de los rayos X con una red cristalina. Este fenómeno, conocido como difracción de Bragg, explota la interferencia constructiva de los rayos X reflejados por distintos planos del cristal para revelar información detallada sobre la estructura atómica y molecular de los materiales. Los rayos X se desvían en ángulos específicos, formando un patrón característico de difracción que permite la determinación de la disposición espacial de los átomos, la distancia entre planos cristalinos y la composición y estructura cristalina de la muestra.

En el contexto de las películas delgadas, la difracción de rayos X desempeña un papel crucial al identificar los elementos y compuestos presentes en la película, y al analizar su orientación cristalina y propiedades estructurales. Esta técnica es especialmente valiosa para la identificación de fases cristalinas en películas delgadas. Cada fase cristalina exhibe un patrón de difracción único debido a la disposición atómica característica en su red cristalina [33]. Al comparar el patrón de difracción obtenido de la película con bases de datos de patrones de difracción conocidos, es posible discernir las fases cristalinas presentes en la muestra.

La difracción de rayos X, además de la identificación de fases, proporciona información sobre otros aspectos de las películas delgadas, como la textura cristalina, la orientación preferencial de planos cristalinos y la calidad del crecimiento. Esta capacidad resulta particularmente significativa en

aplicaciones tecnológicas, donde las propiedades físicas y eléctricas de las películas delgadas están intrínsecamente ligadas a su estructura cristalina [34].

### ***2.5.1.1. Ecuación de Scherrer***

La ecuación de Scherrer es una fórmula que relaciona el tamaño de cristalitas submicrométricas en un sólido con el ensanchamiento de un pico en un patrón de difracción. Esta ecuación se utiliza para determinar el tamaño medio de los cristalitas en una muestra sólida a partir de la anchura de los picos de difracción de rayos X [35]. La ecuación se expresa como:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad \text{Ec.1}$$

Donde:

- D: Tamaño del cristalito (nm).
- K: Constante de Scherrer, cuyo valor es 0.9.
- $\lambda$ : Longitud de onda de la radiación utilizada (Cu: Cobre), cuyo valor es 0.15406 nm.
- $\beta$ : Ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra en radianes.
- $\theta$ : Posición del pico.

### ***2.5.2. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva***

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica de imagen que utiliza un haz de electrones enfocado para explorar la superficie de muestras a alta resolución. Proporciona imágenes tridimensionales de estructuras y características en la superficie de diversos materiales, permitiendo



la observación de detalles a escala micro y nanométrica. El SEM es especialmente útil en la investigación de materiales, ciencias biológicas y nanotecnología [36].

La espectroscopía de energía dispersiva (EDS) es una técnica complementaria al SEM que permite el análisis de la composición química de una muestra. Funciona detectando y analizando los rayos X emitidos cuando un haz de electrones bombardea la muestra. A través de la identificación de elementos químicos y su concentración en la muestra, el EDS brinda información sobre la composición elemental de la superficie y el interior de los materiales [37].

### ***2.5.3. Método de Kelvin para medir resistividad (cuatro puntas)***

El método de Kelvin, también conocido como método de cuatro puntas, se emplea extensamente para analizar las propiedades eléctricas de películas delgadas. Esencialmente, constituye una técnica de caracterización eléctrica que implica la medición de la resistencia eléctrica en relación con una diferencia de potencial aplicada. En este proceso, una corriente eléctrica se hace pasar por dos puntos superficiales de la película delgada, mientras que se mide la diferencia de potencial en otros dos puntos mediante un multímetro, que es un dispositivo de alta impedancia de entrada. La implementación de cuatro puntas y la utilización de un instrumento de alta impedancia tienen el propósito de prevenir mediciones inexactas ocasionadas por resistencias en los cables y las resistencias de contacto [38].

## **Conclusiones Capítulo 2**

- El VO<sub>2</sub> presenta una transición aislante-metal reversible cercana a los 68°C, con cambios dramáticos en las propiedades ópticas y eléctricas, lo cual resulta atractivo para aplicaciones en optoelectrónica y sensores.

- La transición de fase implica un cambio en la estructura cristalina de monoclinica a tetragonal mediado por interacciones electrón-fonón y electrón-electrón.
- El zafiro es un sustrato ideal para el crecimiento de películas delgadas de VO<sub>2</sub> gracias a sus propiedades ópticas, mecánicas, térmicas y cristalinas.
- Mediante la técnica de sputtering es posible depositar películas delgadas controlando espesor, composición y multicapas, siendo apropiada para fabricar VO<sub>2</sub> y Cu.

## Referencias

[1] Zimmers, A.; Aigouy, L.; Mortier, M.; Sharoni, A.; Wang, Siming; West, K. G.; Ramírez, J. G.; ↑ Schuller, Ivan K. (2013/01/29). "Role of Thermal Heating on the Voltage Induced Insulator-Metal Transition in  $\{\mathrm{VO}\}_2$ ". *Cartas de revisión física*. 110 (5): 056601. doi:10.1103/PhysRevLett.110.056601. PMID 23414038.

[2] Z. Yang, C. Ko y S. Ramanathan, año Rev.Mater. Res. 41,337 (2011).

[3] Imada, M., Fujimori, A., & Tokura, Y. (1998). Metal-insulator transitions. *Reviews of Modern Physics*, 70(4), 1039.

[4] Lee, P. A., & Ramakrishnan, T. V. (1985). Disordered electronic systems. *Reviews of Modern Physics*, 57(2), 287.

[5] Mott, N. F. (1990). *Metal-insulator transitions* (2nd ed.). CRC Press.

[6] Imada, M., Fujimori, A., & Tokura, Y. (1998). Metal-insulator transitions. *Reviews of Modern Physics*, 70(4), 1039.

[7] Tokura, Y., & Nagaosa, N. (2000). *Orbital Physics in Transition-Metal Oxides*. *Science*, 288(5465), 462–468.

[8] Mleczko, M. J., Naylor, C. H., Babakiray, S., Kim, Y., Johnson, M. C., Kelchner, K. M., ... & Heremans, J. J. (2020). Observation of the metal-insulator transition in 2D HfSe<sub>2</sub> with

temperature-dependent transport. *Nano Letters*, 20(11), 8033-8039.

[9] Lin, H. J., Lee, S. M., & Lee, Y. P. (2005). Observation of the Metal–Insulator Transition in Ultrathin LaNiO<sub>3</sub> Films. *Physical Review Letters*, 95(20), 206404.

[10] Suzuki, M., Inoue, I. H., & Nomura, K. (2005). Temperature dependence of the metal-insulator transition in  $\beta$ -bronze crystals. *Physical Review B*, 71(11), 115111.

[11] Anisimov, V. I., Zaanen, J., & Andersen, O. K. (1991). Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. *Physical Review B*, 44(3), 943–954.

[12] Zaanen, J., Sawatzky, G. A., & Allen, J. W. (1985). Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds. *Physical Review Letters*, 55(4), 418–421.

[13] Goodenough, J. B. (1960). Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites [LaMnO<sub>3</sub>]. *Physical Review*, 117(5), 1442–1447.

[14] Morin, F. J. (1959). Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature. *Physical Review Letters*, 3(1), 34–36.

[15] D. Ruzmetov, G. Gopalakrishnan, J. Deng, V. Narayanamurti, S. Ramanathan, "Electrical triggering of metal-insulator transition in nanoscale vanadium oxide junctions" *Journal of Applied Physics* 106 (2009) 083702.

[16] Goodenough, J. B. (1971). The two components of the crystallographic transition in VO<sub>2</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, 3(4), 490-500.

[17] McWhan, D. B., Marezio, M., Remeika, J. P., Dernier, P. D., Foner, S., & Remeika, J. P. (1973). Structural aspects of the metal-insulator transitions in Cr- and V-doped rutile films. *Physical Review B*, 7(5), 1920.

[18] Eyert, V. (2002). The metal-insulator transition of VO<sub>2</sub>: A band theoretical approach. *Annalen der Physik*, 11(7-8), 650-656.

[19] Haverkort, M. W., Huotari, S., Tanaka, A., Hsieh, H. H., Elfimov, I. S., Tjeng, L. H., & Sawatzky, G. A. (2005). Spin and orbital structure of CoV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MnV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and FeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Towards a comprehensive picture of the magnetic ordering in V-based spinels. *Physical Review B*, 73(24),

241104.

[20] Nag, A., & Waghmare, U. V. (2009). Origin of the metal-insulator transition in a correlated  $J_{eff} = 1/2$  material: The case of VO<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 79(4), 045124.

[21] M. Gurvitch, S. Luryi, A. Polyakov, and A. Shabalov, "Nonhysteretic behavior inside the hysteresis loop of VO<sub>2</sub> and its possible application in infrared imaging," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 10, pp. 0–15, 2009.

[22] J. Cao, E. Ertekin, V. Srinivasan, W. Fan, S. Huang, H. Zheng, J. W. L. Yim, D. R. Khanal, D. F. Ogletree, J. C. Grossman, J. Wu, "Strain engineering and one-dimensional organization of metal–insulator domains in single-crystal vanadium dioxide beams", *Nature Nanotechnology*, vol. 4, no. 11, pp. 732-737, 2009.

[23] H. Terauchi, J. B. Cohen, "Diffuse x-ray scattering due to the phase separation in V<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>2</sub>", *Physical Review B*, vol. 17, no. 7, pp. 2494-2496, 1978.

[24] M. Imada, A. Fujimori, y Y. Tokura, «Metal-insulator transitions», *Rev. Mod. Phys.*, vol. 70, n.o 4, pp. 1039-1263, oct. 1998, doi: 10.1103/RevModPhys.70.1039.

[25] Kenneth Barbalace. Periodic Table of Elements – Copper  
CuEnvironmentalChemistry.com. 1995 - 2023. Accessed on-line: 8/16/2023  
<https://EnvironmentalChemistry.com/yogi/periodic/Cu.html>

[26] Madou, M. J. (2002). "Fundamentals of Microfabrication." CRC Press. Maluf, N. I., & Williams.

[27] Maluf, N. I., & Williams, K. R. (2004). "An introduction to microelectromechanical systems engineering." Artech House.

[28] Li, Yamei & Ji, Shidong & Gao, Yanfeng & Luo, Hongjie & Kanehira, Minoru. (2013). Core-shell VO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> nanorods that combine thermochromic and photocatalytic properties for application as energy-saving smart coatings. *Scientific reports*. 3. 1370. 10.1038/srep01370.

[29] García Méndez, M., Morales Rodríguez, S., & Ruiz Tello, J. (2011). Evaluación de la

calidad estructural de películas delgadas de AlN con adición de oxígeno. Ciencia UANL, 14(1), 23-301

[30] Mamian A, “Caracterización de la resistencia eléctrica y efecto de memoria en un dispositivo de dos terminales fabricado con películas delgadas de VO<sub>2</sub>” FISBATEM, Universidad del Cauca, 2019.

[31] H. Moreno and H. Peña, “Efectos del espesor en las propiedades electrónicas de películas delgadas de VO<sub>2</sub> fabricadas por la técnica sputtering DC,” Universidad del Cauca, 2014.

[32] Ohring, M. (2011). "Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure." Academic Press.

[33] Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2001). "Elements of X-ray Diffraction." Pearson.

[34] Jenkins, R., & Snyder, R. L. (1996). "Introduction to X-ray Powder Diffractometry." John Wiley & Sons.

[35] A. L. Patterson, “The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination,” Phys. Rev., vol. 56, no. 10, pp. 978-982, nov. 1939. doi: 10.1103/PhysRev.56.978.

[36] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Fiori, C., & Lifshin, E. (2018). "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis." Springer.

[37] Reimer, L., & Kohl, H. (2008). "Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis." Springer Science & Business Media.

[38] J. C. Estrella Rodriguez, “Mediciones eléctricas por el método de cuatro puntas en películas delgadas de interés fotovoltaico,” Instituto Politécnico Nacional, 2016



# Metodología

## 3. Procedimiento experimental

El propósito de este capítulo consiste en presentar los conceptos esenciales relacionados con los métodos y enfoques utilizados en el desarrollo de esta investigación. En este capítulo se procederá a detallar la técnica que ha sido empleada en la producción de las películas delgadas. Se abordarán en profundidad tanto las especificaciones clave del equipo de sputtering DC utilizado como los parámetros específicos que han sido aplicados en la fabricación de monocapas ( $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y bicapas ( $\text{Cu}/\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Este análisis no solo se centrará en el proceso de deposición, sino que también abarcará las distintas variables que han sido ajustadas para lograr el depósito controlado de las películas delgadas en cuestión.

Posteriormente, se expondrán las condiciones experimentales y los equipos que han sido puestos en uso en la caracterización eléctrica de las bicapas. Esta sección proporcionará una visión completa de cómo se ha llevado a cabo el proceso de medición, destacando los dispositivos y las configuraciones específicas que se han implementado para obtener los datos eléctricos pertinentes de las bicapas. La descripción abarcará desde el equipo de medición utilizado hasta las condiciones ambientales y los parámetros aplicados durante las mediciones.

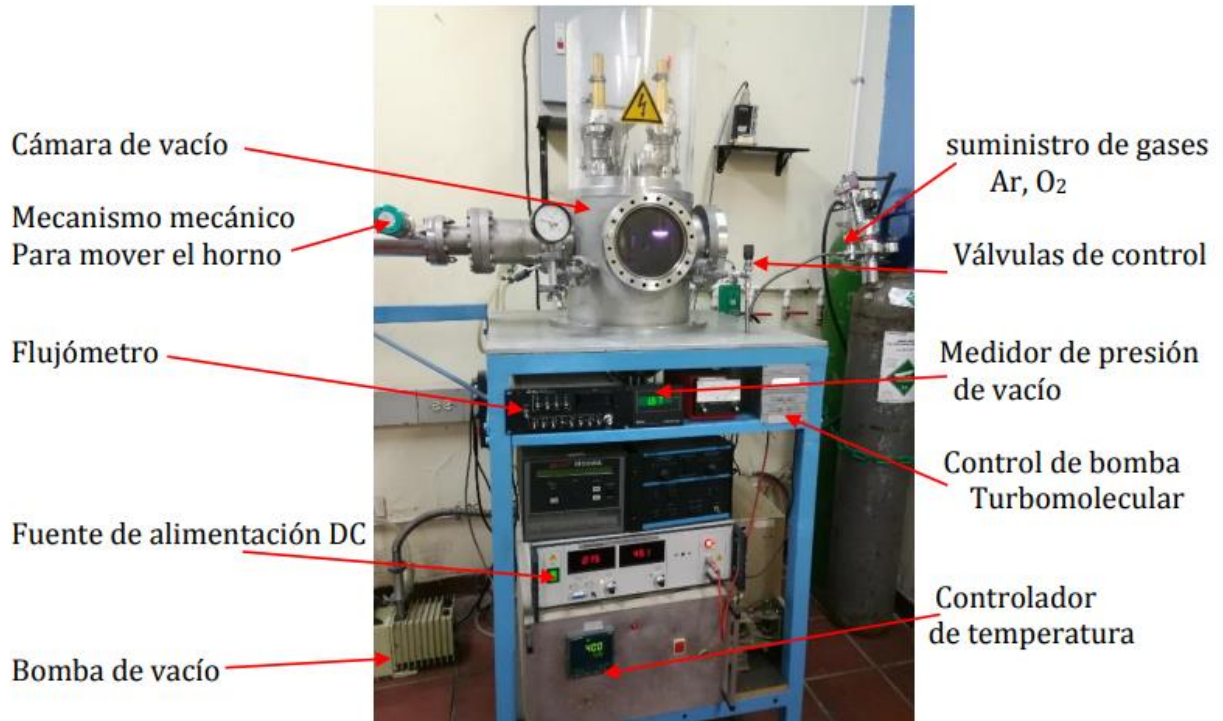
En resumen, este capítulo está diseñado para ofrecer una visión completa y minuciosa de las técnicas y métodos empleados en la fabricación de películas delgadas, así como en la caracterización eléctrica de las bicapas resultantes. La intención es proporcionar un contexto claro y detallado para comprender tanto el proceso de fabricación como las herramientas utilizadas para evaluar las propiedades eléctricas de las estructuras de bicapas.

### 3.1. Sistema empleado para la fabricación de películas delgadas

En la fabricación de películas delgadas se empleó el método de pulverización catódica, utilizando el sistema de deposición perteneciente al grupo de investigación en física de bajas temperaturas de la Universidad del Cauca.

El sistema para la pulverización catódica a emplear cuenta con una fuente de alimentación Heinzinger PNC 600-300 Neg la cual suministra hasta 600 V y una corriente máxima de 100 mA. El cual tiene integradas dos bombas conectadas en serie; una bomba mecánica ALCATEL V2008 y la bomba turbo molecular con fuente TURBO-V 81-M que permite alcanzar una presión base de vacío de hasta  $1 \times 10^{-4}$  mbar. Adicionalmente, integra dos medidores de presión, el primero por medio del sensor de presión PIRANI con un indicador PIRANI – COLD CATHODE y el segundo que utiliza un sensor OERLIKON PENNING VAC tipo PTR 90 con un rango de operación de 1000 mbar hasta  $1 \times 10^{-9}$  mbar con indicador OERLIKON LEYBOLD VACUUM. Para controlar la temperatura del sustrato, se dispone un sistema de control de temperatura conformado por un controlador EURO THERM (2404) que garantiza un valor estable o una rampa de calentamiento constante. El controlador energiza a un Tiristor (TE10A), que controla el flujo de corriente eléctrica hacia el transformador que suministra la corriente necesaria al horno, horno que dispone de una termocupla tipo K [1]. En la figura 5. se muestra el equipo anteriormente descrito y los elementos que componen el sistema.





**Figura 5.** Fotografía del sistema Sputtering DC y elementos que lo componen. Tomada de:  
*Mamian. A, (2019).*

### 3.2. Procedimiento para la fabricación de películas delgadas de $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Cu}/\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Para depositar películas delgadas en sustratos de zafiro, es necesario seguir un conjunto de etapas específicas. La distinción entre películas delgadas en configuración de bicapa y monocapa radica en la necesidad de llevar a cabo una etapa adicional en el caso de la bicapa, en la que se produce un cambio de material a depositar. No obstante, es importante aclarar que una vez que el equipo de sputtering se enciende y se alcanza el punto de extracción de la película, todos los subprocesos restantes se llevan a cabo *in-situ*. Dichas etapas se describen a continuación:

### **3.2.1. Etapa 1. Preparación del sustrato**

El proceso comienza con la preparación del sustrato sobre el cual se depositará la película delgada. Una vez que el sustrato ha sido retirado de su embalaje original, se requiere limpiar su superficie utilizando acetona y un paño libre de pelusa. En el caso de que se deba utilizar un sustrato que previamente tenía una película depositada, es necesario realizar un proceso de limpieza adicional mediante un ataque químico, siguiendo el protocolo establecido en el laboratorio de física de bajas temperaturas [1].

### **3.2.2. Etapa 2. Despresurización de la cámara**

Para iniciar el proceso, es crucial verificar la distancia entre el objetivo y el punto de ubicación del sustrato. El sustrato debe colocarse en el centro de la superficie del horno. Luego, utilizando herramientas, se coloca la ventana lateral de la cámara y se ajustan las tuercas de los tornillos que aseguran la ventana al cuerpo de la cámara de vacío. Una vez que la cámara está sellada herméticamente, se procede a crear el vacío en su interior. Se abre completamente la válvula principal de la cámara, que se encuentra en la parte trasera del sistema de Sputtering DC, y se enciende la bomba mecánica para alcanzar una presión de vacío de aproximadamente  $1 \times 10^{-2}$  torr, la cual se puede verificar en el indicador. Llegar a esta presión tomará alrededor de 60 minutos.

Una vez que se ha alcanzado este valor, se enciende la bomba turbo molecular sin apagar la bomba mecánica, con el propósito de llegar a una presión de vacío base de  $1 \times 10^{-4}$  torr. Este proceso generalmente toma entre 20 y 30 minutos. Es esencial destacar que la operación secuencial de la bomba mecánica y la bomba turbo molecular permite lograr un nivel de presión de vacío adecuado en la cámara, minimizando así cualquier riesgo de contaminación que pueda afectar el proceso de deposición de la película delgada.

### **3.2.3. Etapa 3. Generación de plasma**

Una vez alcanzada la presión de vacío base requerida, se procede a introducir gas de argón en la cámara. Esto se logra abriendo las válvulas conectadas a los cilindros y ajustando gradualmente

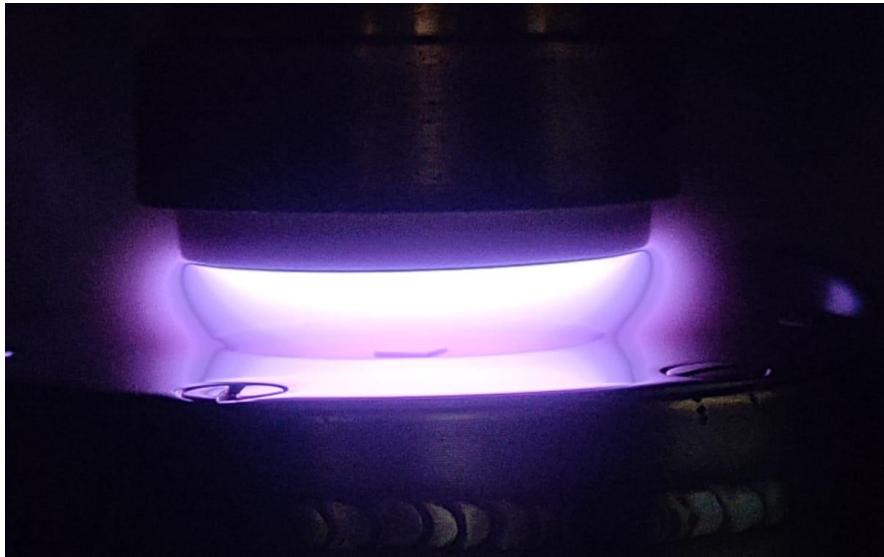
la válvula de entrada del gas en la cámara hasta alcanzar una presión de trabajo de 1.3 torr. A continuación, se enciende la fuente de corriente continua (DC) con una corriente inicial establecida en 10 mA y se aumenta cuidadosamente el voltaje hasta observar la formación de un halo de plasma debido a la ionización del gas de argón como resultado del campo eléctrico aplicado, en la Figura 3.3.1 se presenta una fotografía de la vista interna del equipo sputtering con plasma encendido. A partir de este punto, se debe incrementar gradualmente el valor de la corriente hasta alcanzar la potencia deseada. Simultáneamente, encender el controlador de temperatura del horno Eurotherm 2404 y configurar los valores del control PID para garantizar precisión durante todo el proceso. La temperatura debe aumentarse gradualmente hasta alcanzar el valor de trabajo deseado.



**Figura 6.** *Vista interna de sputtering D.C con plasma encendido.* Fotografía tomada del sistema sputtering D.C, perteneciente al grupo de física de bajas temperaturas de la Universidad del Cauca. Fuente: Elaboración propia.

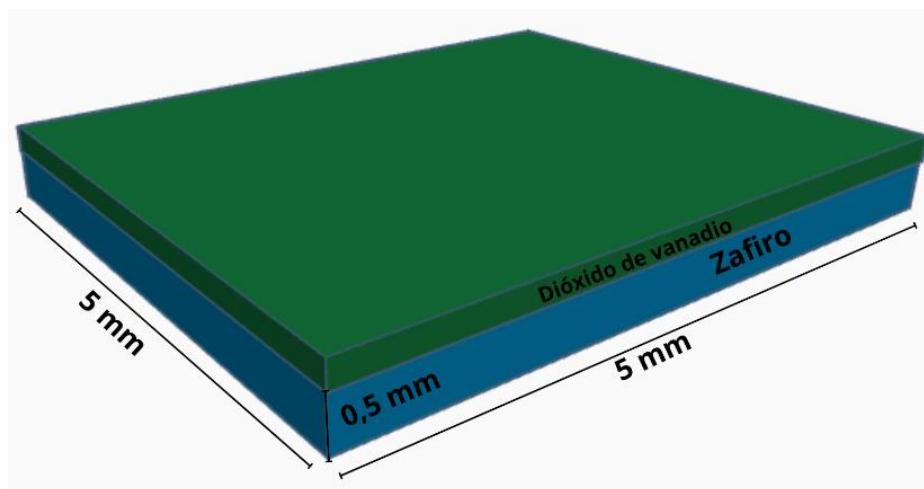
#### 3.2.4. Etapa 4. Deposición de la película delgada

Una vez alcanzados los valores deseados de presión, potencia y temperatura, se mueve el brazo de posicionamiento para alinear el centro del cañón con el centro de la superficie del horno, asegurando que el halo de plasma esté en contacto con la superficie del sustrato. En cuanto el plasma entra en contacto con el sustrato, se debe contabilizar el tiempo de deposición, el cual debe ser preciso. Una vez se cumple este tiempo, se apaga la fuente de energía.



**Figura 7.** *Deposición de una película delgada usando el método de sputtering D.C.* Imagen del proceso de deposición de una película delgada en un sustrato de zafiro. Fuente: Elaboración propia.

En la siguiente figura se muestra un esquema de la monocapa de dióxido de vanadio sobre zafiro fabricada



*Figura 8. Esquema de disposición de una película delgada de dióxido de vanadio sobre zafiro. Fuente: Elaboración propia.*

Para las películas delgadas de  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , simultáneamente a apagar la fuente de energía se inicia el proceso de descenso de temperatura con lo que se marca el final de la fabricación, se cierran las válvulas para detener el flujo de gas de argón en la cámara y permanece encendida solo la bomba mecánica de vacío hasta que el horno alcance aproximadamente los  $100^\circ\text{C}$ . En el caso de las películas delgadas de  $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cu}/\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , el proceso continúa.

### **3.2.5. Etapa 5. Oxidación**

Luego de la deposición del vanadio, es necesario llevar a cabo una fase de recocido para obtener  $\text{VO}_2$ . Durante esta fase, se deben ajustar las condiciones de oxidación en el menor tiempo posible. Esto implica elevar la temperatura del sustrato por encima de la temperatura a la que se realizó el crecimiento de la película y reducir la presión del gas de argón dentro de la cámara para permitir la entrada de oxígeno. La meta es lograr una relación de presiones parciales de 80/20 entre ambos gases dentro de la cámara. Una vez que se han alcanzado los parámetros de trabajo requeridos, se debe medir el tiempo de oxidación de la película de vanadio, esta medición se realiza inmediatamente después de habilitar el flujo de oxígeno a la cámara y encender el fluxómetro. Al completar este tiempo, se desactiva el suministro de oxígeno a la cámara, se cierran las válvulas y se inicia el proceso de enfriamiento.

Para las películas delgadas de  $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , esta etapa marca el final del proceso de fabricación. Se cierran las válvulas para detener el flujo de gases en la cámara y se mantiene activada únicamente la bomba mecánica de vacío hasta que el horno alcance aproximadamente los  $100^\circ\text{C}$ . En el caso de las películas delgadas de  $\text{Cu}/\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , el proceso continúa.

### **3.2.6. Etapa 6. Elaboración de la segunda capa, Deposición de Cobre sobre Dióxido de Vanadio**

Para llevar a cabo la deposición de la segunda capa, es esencial ajustar los parámetros de crecimiento en un lapso no superior a 25 minutos. Inicialmente, se posiciona el horno con la película previamente depositada en el centro de la cámara. A continuación, se enciende el plasma de cobre y se procede a incrementar la potencia gradualmente hasta alcanzar un mínimo de 60 vatios, simultáneamente, la temperatura se lleva a  $400^\circ\text{C}$ .

Una vez que se han alcanzado las condiciones requeridas, se desplaza el horno debajo del objetivo de cobre, y en el momento en que entra en contacto con el plasma, se inicia la medición del tiempo de deposición. Al concluir este período, se apaga inmediatamente la fuente de energía, se cierran las válvulas y se inicia el proceso de enfriamiento. Esto marca el final del proceso de fabricación de las películas delgadas en configuración de bicapa.

### **3.2.7. Etapa 7. Extracción de la muestra**

Una vez que todas las etapas anteriores han sido completadas y todos los sistemas que componen el equipo Sputtering DC han sido apagados, se procede a evacuar la cámara utilizando las bombas mecánicas y turbo molecular para eliminar cualquier residuo de oxígeno que pudiera sobre oxidar la película. Es aconsejable retirar la película delgada fabricada cuando el horno ha alcanzado la temperatura ambiente, con el propósito de resguardarla de posibles cambios térmicos que puedan generar tensiones no deseadas en el material.

Para poder extraer el material fabricado, se debe presurizar la cámara y sellarla nuevamente para mantenerla en vacío hasta el próximo proceso de deposición. Además, se interrumpe el suministro de agua destinado a la refrigeración del sistema y se apaga el equipo por completo.

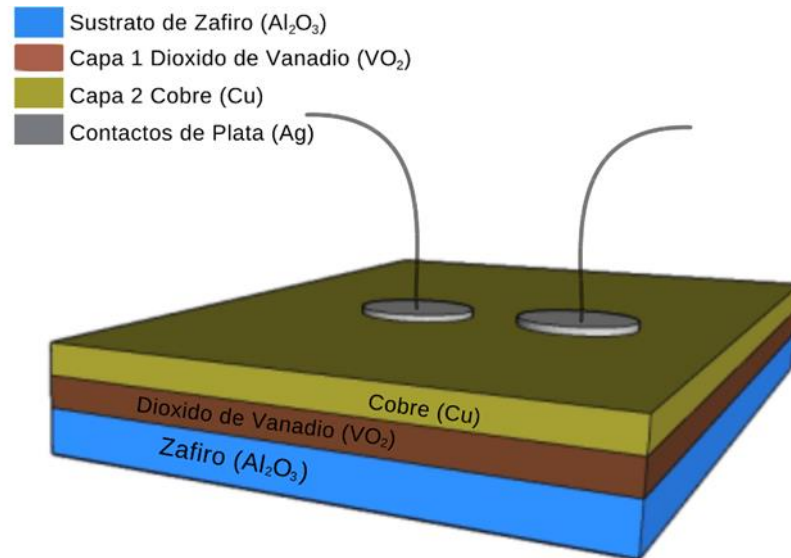
Las películas delgadas extraídas se almacenan en recipientes de plástico previamente esterilizados con miras a futuras mediciones. Es esencial conservarlas en áreas limpias y secas para prevenir cualquier posible contaminación o deterioro del material.

### **3.3. Parámetros establecidos para la fabricación de películas delgadas Cu/VO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Para iniciar el proceso de fabricación de las películas delgadas, se propone una disposición de capas múltiples. En esta configuración, se empleará como base un sustrato de zafiro, que ha sido seleccionado en concordancia con la dirección de investigación establecida en el laboratorio de Física de Bajas Temperaturas de la Universidad del Cauca [1][2]. La elección del sustrato se centra en un  $\alpha$ -Zafiro (0001) (variante sintética de zafiro), con dimensiones de 5x5 mm<sup>2</sup> y un espesor de 0.5 mm, el cual es fabricado por la empresa MTI Corporation en Estados Unidos. Al Zafiro le corresponde la dureza 9 en la escala de Mohs y tiene un alto punto de fusión (2000 K aprox), muy buena conductividad térmica, resistencia a la tracción, abrasión y al choque térmico, la combinación favorable de excelentes propiedades ópticas y mecánicas, junto con una alta durabilidad química. Todo esto lo convierte en un material estructural atractivo para aplicaciones de alta tecnología. La alta perfección del cristal, la baja reactividad y el tamaño de celda unitario apropiado hacen que el zafiro sea un excelente sustrato en la industria de los semiconductores [3]. Para el proceso también se dispondrá de dos blancos, un blanco metálico de vanadio 99.5% puro y un target de cobre de 99.5% de pureza con diámetro de 33 mm y espesor de 3.2 mm, de la empresa Plasma Materials.

Para el crecimiento de las películas delgadas en configuración multicapa se creó un esquema virtual que crea una idea del resultado que se espera fabricar, en la que se observa el zafiro como sustrato

base, seguido de una película delgada de dióxido de vanadio y finalmente la película delgada metálica de cobre, sobre esta última se pondrán los contactos de plata los cuales serán utilizados para realizar la caracterización eléctrica. Lo anteriormente descrito se presenta en la Figura 3.2, a continuación:

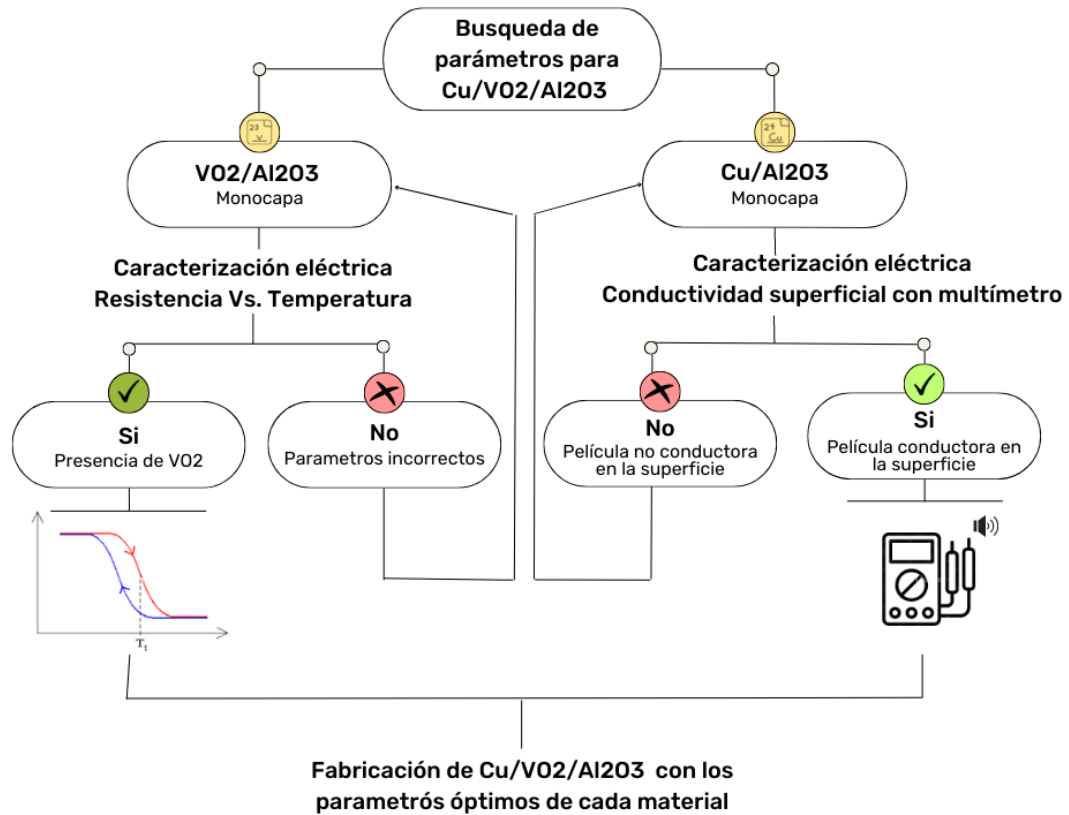


**Figura 9.** Esquema de Película delgada en configuración bicapa de Cobre sobre Dióxido de Vanadio crecidos en un sustrato de Zafiro. Fuente: Elaboración propia.

La Figura 9. muestra el esquema de la estructura de bicapa planeada, con el sustrato de zafiro, la capa de VO<sub>2</sub> y la capa superior de Cu.

Basado en la anterior propuesta y con el material definido se trazó un plan de trabajo para encontrar los parámetros experimentales óptimos para el crecimiento de la bicapa. Para ello se trabajó primero con la búsqueda de parámetros de deposición de las películas delgadas de VO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, esto con el objetivo de asegurar la presencia de cada material en el momento de realizar una configuración en multicapa. El esquema de trabajo usado para la selección de parámetros óptimos de las monocapa se ilustra en el diagrama de flujo presentado en la Figura 10.





**Figura 10.** Proceso de selección de parámetros para la fabricación de bicapas. Fuente: Elaboración propia.

La Figura muestra el proceso secuencial seguido para determinar los parámetros óptimos de crecimiento de las monocapas y posteriormente la bicapa.

A continuación, se presentan una explicación detallada de las condiciones y parámetros establecidos para la fabricación de VO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### **Características de la fabricación de películas delgadas de VO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Las películas delgadas monocapa de dióxido de vanadio se depositaron sobre sustratos de Zafiro con orientación (0001) 1sp (1 site polished), a una potencia de 54 W partiendo de un blanco metálico de vanadio 99.5% puro. El proceso de crecimiento se realizó en una atmósfera de Ar a una presión de 1.70 mbar durante 60 minutos, la temperatura del sustrato permaneció a 450 °C durante el proceso de deposición. También, es importante decir que se manejó una distancia blanco-sustrato de 9 mm. Así, después del crecimiento, las películas delgadas de vanadio metálico fueron recocidas “insitu” en una mezcla de Ar y O<sub>2</sub> de ultra alta pureza durante un tiempo de 20 minutos a temperatura de 470 °C. La presión total de la mezcla fue de 1.5 mbar en porcentaje de 20% para O<sub>2</sub> y 80% para Ar [1].

Estos parámetros se comprobaron al realizar una caracterización eléctrica de resistencia Vs. Temperatura de la que se obtuvo una curva de histéresis con el comportamiento propio del dióxido de vanadio.

### **Características de la fabricación de películas delgadas de Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Las películas delgadas monocapa de cobre se depositaron a potencias iguales o superiores a 60 W sobre sustratos de Zafiro con orientación (0001) 1sp (1 site polished), partiendo de un blanco metálico de cobre 99.5% puro. El proceso de crecimiento se realizó en una atmósfera de Ar a una presión de 1.70 mbar con un tiempo de disposición variable según la fase de la experimentación, la temperatura del sustrato permaneció a 400 °C durante el proceso de deposición. También, es importante decir que se manejó una distancia blanco-sustrato de 9 mm [4].

Con el propósito de verificar la presencia del metal previsto, se llevó a cabo una caracterización eléctrica en la superficie. Esto se logró mediante el uso de un multímetro para evaluar la existencia de continuidad en la capa en cuestión.

### **Características de la fabricación de películas delgadas de Cu/VO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Después de haber llevado a cabo los procedimientos descritos y ya definidos los parámetros óptimos para el crecimiento de cada material, se procede a implementarlos en una configuración de bicapa. Como se especificó previamente, se realizará la deposición del vanadio, seguida de su correspondiente proceso de oxidación, y a continuación se llevará a cabo la deposición de cobre "in-situ". Comenzamos a buscar los parámetros óptimos para la película delgada en la configuración de bicapa. No obstante, es importante aclarar que, en este punto de la investigación, no se tenía una idea clara de los resultados que se obtendrían. Por lo tanto, se plantea un esquema de trabajo en el cual se variarán los parámetros temporales de deposición de la capa superior de cobre en función de los resultados obtenidos en cada caracterización eléctrica. Para ello se optó por dividir la investigación en tres enfoques, los cuales se explicarán a continuación

#### **Primer proceso**

En esta sección, con el objetivo específico número dos en mente, se fabricaron películas delgadas de dióxido de vanadio sobre zafiro con una capa superior de cobre con el propósito de investigar sus propiedades eléctricas. Para la fabricación de las muestras en esta primera fase, se llevaron a cabo experimentos variando los tiempos de deposición del cobre en un rango de 7 a 20

minutos. Estos experimentos sugieren la obtención de películas con un espesor significativamente mayor en función de la duración de la deposición.

Los detalles del programa de trabajo realizado se encuentran especificados en la siguiente tabla:

Configuración de película delgada	Parámetros temporales de dióxido de vanadio	Tiempo de deposición Cobre
Monocapa	60min deposición y 20min oxidación	
Bicapa	60min deposición y 20min oxidación	7 min
Bicapa	60min deposición y 20min oxidación	10 min
Bicapa	60min deposición y 20min oxidación	15 min
Bicapa	60min deposición y 20min oxidación	20 min

**Tabla 1.** Estructura del plan de trabajo para el primer enfoque en la fabricación de películas delgadas en configuración de bicapa

*Nota.* Fuente: Elaboración propia

### **Segundo proceso**

Para el desarrollo del segundo proceso, se procedió a modificar el tiempo de deposición de la capa superior de cobre, variando dicho parámetro desde 7 minutos hasta 1 minuto. En esta fase de la investigación, se fabricó, de manera paralela a cada bicapa, una monocapa compuesta por Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El objetivo principal de esta acción consistió en llevar a cabo comparaciones y verificar si la inclusión del dióxido de vanadio establece diferencias significativas entre ambas configuraciones.

Los detalles del programa de trabajo llevado a cabo se encuentran detallados en la siguiente tabla:

Tiempo de deposición capa de Cobre	Fabricación Monocapa de Cobre	Bicapa
7min	x	x
6min	x	x
5min	x	x
4min	x	x
3min	x	x
2min	x	x
1min	x	x

**Tabla 2.** Estructura del plan de trabajo para el segundo proceso en la fabricación de películas delgadas en configuración de bicapa. Nota. Fuente: Elaboración propia

### Tercer proceso

En el contexto del tercer proceso de esta investigación, se llevó a cabo un análisis focalizado en un comportamiento particular que se ha observado en las caracterizaciones eléctricas realizadas hasta este punto. Este comportamiento se caracteriza por un aumento de la resistencia después de la temperatura de transición del vanadio.

Para esta etapa, se establecieron parámetros constantes para realizar las pruebas. Se trabajó con bicapas en las que el tiempo de deposición de la capa superior de cobre se fijó en 5 minutos a una

temperatura de 400°C, manteniendo una potencia aproximada en el rango de [59-61]W. Respecto al dióxido de vanadio, se definió un tiempo de crecimiento de 60 minutos a una temperatura de 450°C, con una potencia de crecimiento de alrededor de [53-55]W y un proceso de oxidación durante 20 minutos a una temperatura de 470°C. Estas películas se sometieron a un análisis de resistencia en función de la temperatura, variando el tiempo en que se mantuvo la temperatura durante la caracterización.

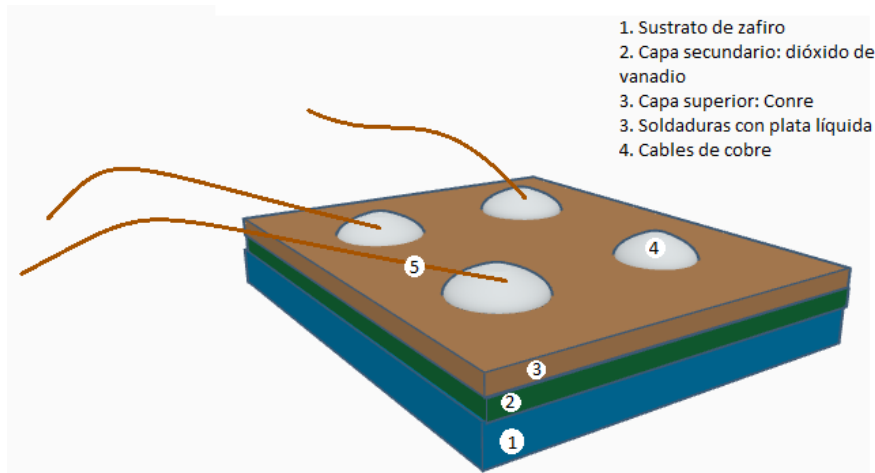
### **3.4 Caracterización de las propiedades eléctricas de películas delgadas de Cu/VO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

En esta fase, se llevó a cabo la caracterización eléctrica de películas delgadas depositadas de manera uniforme para examinar las propiedades de las muestras preparadas. Para este propósito, se empleó el sistema HiTem-628, el cual fue diseñado y configurado en el Grupo de Investigación FISBATEM de la Universidad del Cauca. Este sistema está compuesto por una serie de equipos que están interconectados mediante el protocolo GPIB y son operados desde una computadora a través de programas desarrollados en LabView. Incluye una fuente/multímetro Keithley 2400 y un controlador de temperatura Eurotherm 815 [1]. Se puede encontrar una descripción más detallada de este equipo en [2].

En relación con la caracterización de la resistencia eléctrica de las películas delgadas fabricadas, se optó por utilizar la técnica de cuatro puntas, comúnmente conocida como el método de Kelvin. Para establecer las conexiones eléctricas necesarias, se emplearon filamentos de cobre y tintura de plata líquida. Una vez que se obtuvo la respuesta de la resistencia eléctrica en función de la temperatura, se llevó a cabo análisis comparativo que se relacionó con la fabricación de las muestras en una configuración de bicapa, tal como se describió anteriormente en una serie de enfoques metodológicos.

Los detalles de este análisis se presentan de manera exhaustiva en la próxima sección, que se centra en los resultados experimentales.

A continuación, en la Figura 11. se presenta un esquema virtual realizado para ejemplificar la disposición de la película delgada en configuración de bicapa Y la Figura 12. presenta una película delgada conectada con alambres de cobre al sistema de medición



**Figura 11.** *Esquema de conexión para caracterización eléctrica sobre la superficie de una película delgada.* Nota: Autoría propia



**Figura 12.** *Película delgada conectada al sistema de medición de propiedades eléctricas.* Nota:

Autoría propia

## Referencias

[1] Mamian A, “Caracterización de la resistencia eléctrica y efecto de memoria en un dispositivo de dos terminales fabricado con películas delgadas de VO<sub>2</sub>” FISBATEM, Universidad del Cauca, 2019.

[2] H. Moreno and H. Peña, “Efectos del espesor en las propiedades electrónicas de películas delgadas de VO<sub>2</sub> fabricadas por la técnica sputtering DC,” Universidad del Cauca, 2014.

[3] Vladimir N. Kurlov “Introduction.” Sapphire: Properties, Growth, and Applications.”, }edited by Elsevier and Saleem Hashmi, pp. 3-4. Scopus, 2016

[4] Ruiz C, “Estudio de las propiedades ópticas de películas delgadas de CuO y Cu<sub>2</sub>O fabricadas mediante la técnica de sputtering DC” FISBATEM, Universidad del Cauca, 2020.

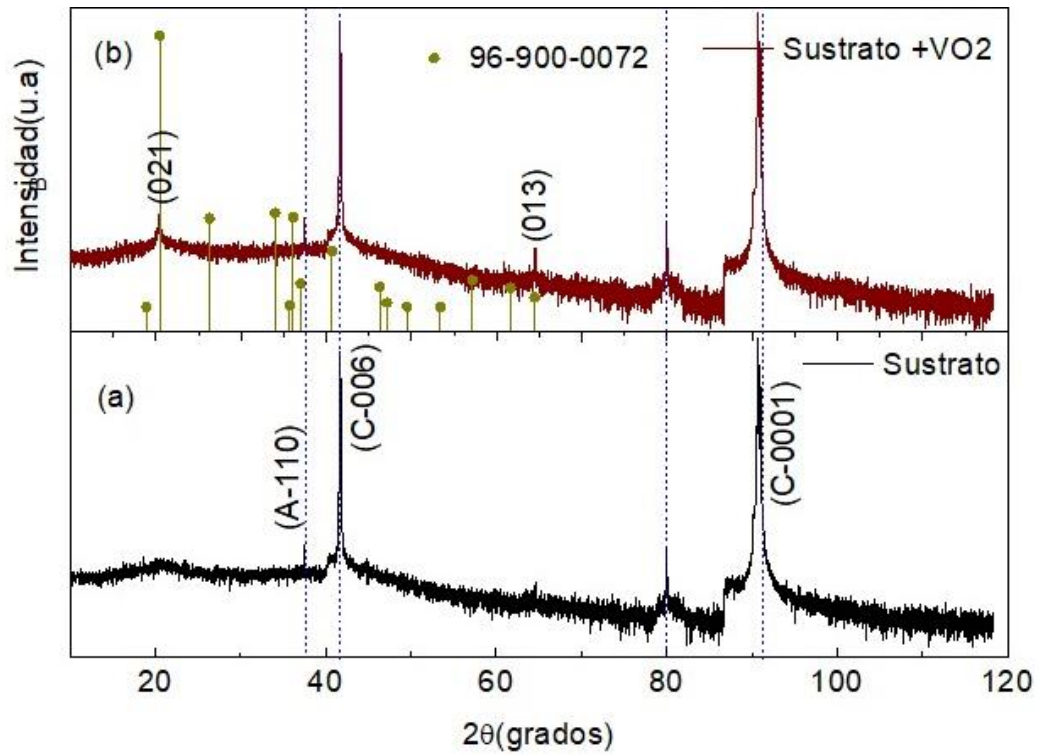


# Resultados y análisis

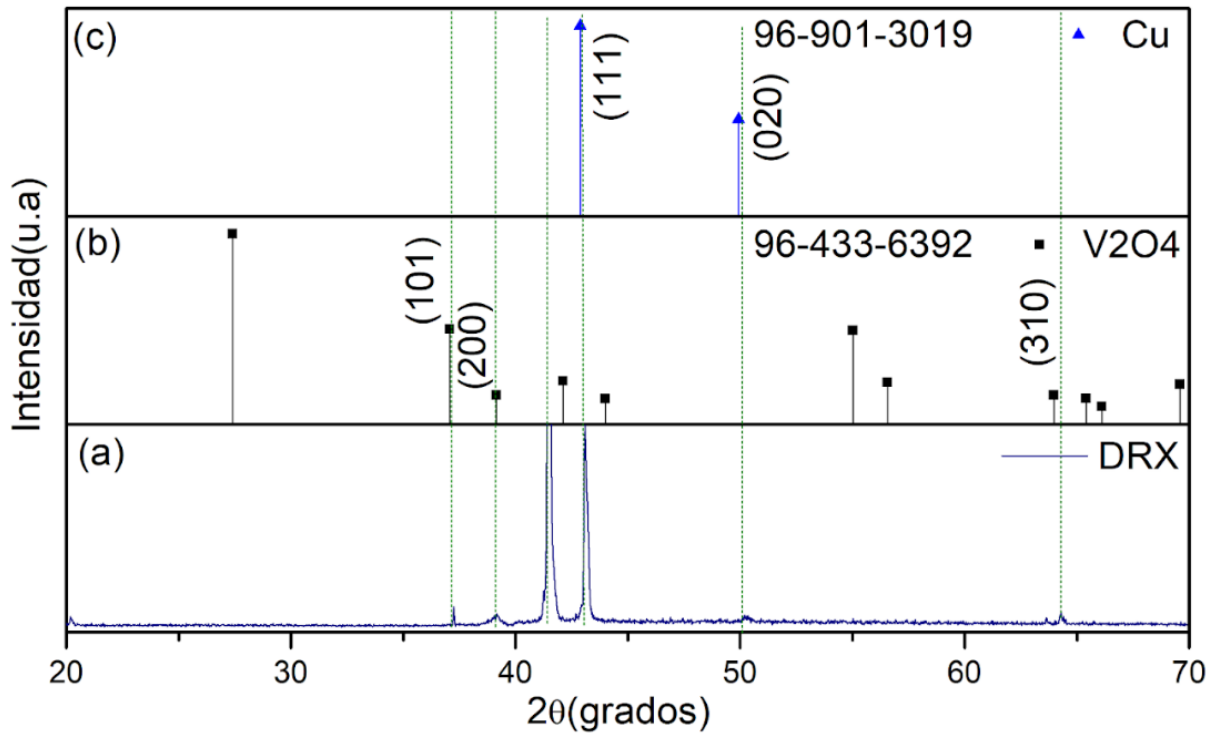
El objetivo principal de este capítulo es exponer los resultados experimentales obtenidos a través de la metodología detallada en el capítulo 3. Inicialmente, se presentarán los hallazgos derivados de un análisis de difracción de rayos X, seguido de un análisis estructural realizado mediante la técnica complementaria de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS). Posteriormente, se abordarán los resultados específicos de la fabricación de películas delgadas en configuración monocapa, enfocándonos especialmente en la caracterización de la resistencia eléctrica en relación con la temperatura. Además, se detallarán los resultados de las mediciones eléctricas de las películas delgadas en configuración bicapa, presentando su evolución en cada proceso y exhibiendo las curvas de resistencia (R) en función de la temperatura (T) obtenidas.

## *4.1. Análisis estructural DRX*

En la Figura 26. se presenta el difractograma obtenido mediante análisis de difracción de rayos X de una película delgada de  $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  a temperatura ambiente y en la Figura 27. El correspondiente a una película delgada en configuración de bicapa de  $\text{Cu}/\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Los resultados de este análisis contribuirán significativamente a la caracterización integral de la película delgada, brindando una comprensión más completa de su estructura y composición.



**Figura 26.** Patrón DRX obtenido para una película delgada de VO<sub>2</sub> en un sustrato de zafiro. Fuente: autoría propia.



**Figura 27.** Patrón DRX obtenido para una película delgada en configuración de bicapa de Cu/VO<sub>2</sub> en un sustrato de zafiro. Fuente: autoría propia.

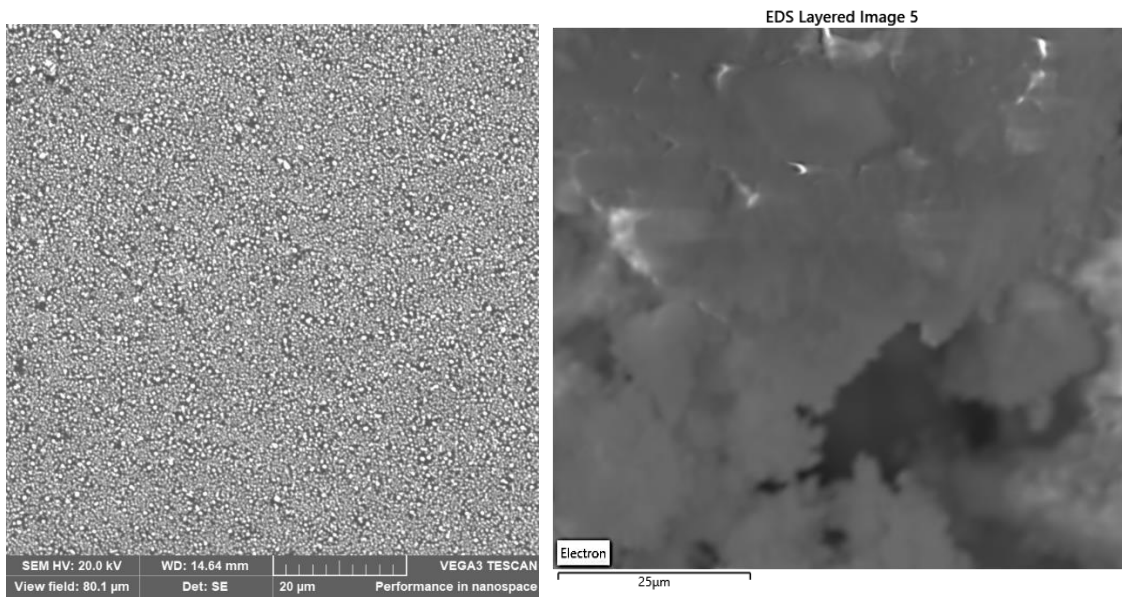
En la figura 27, se presenta el patrón de difracción obtenido de la película delgada de Cu/VO<sub>2</sub> sobre el sustrato de zafiro. Se puede identificar un pico de gran intensidad correspondiente al plano (111) ubicado a 43,1° y un pico de menor intensidad, ubicado alrededor de 50,3° que puede ser asociado al plano (020), estos picos pueden atribuirse al Cu, ya que como han reportado Le Wang y colaboradores estos ángulos pueden variar un poco debido a la incorporación de átomos de la atmósfera utilizada, en este caso argón [3]. Así mismo, los picos ubicados a 37,2°, 39,1° y 64,3° pueden ser atribuidos a los planos (101), (200) y (310) respectivamente, asociados a la fase del VO<sub>2</sub>. La asignación de los picos y planos se realizó mediante la comparación con las cartas cristalográficas 96-901-3019 y 96-433-6392 que corresponden a las fases de Cobre (Cu) y dióxido de vanadio (VO<sub>2</sub>) respectivamente.

El pico ubicado a 41,5° puede estar asociado al sustrato sobre el cual fue depositada la bicapa, en este caso Zafiro como reportan Ujjwal y colaboradores que corresponde al plano de reflexión (0006) [4]

Mediante la ecuación Ec.(1) conocida como la ecuación de Scherrer, y a partir del patrón de difracción se determinó el tamaño de cristalito obtenido para cada una de las fases, obteniendo tamaños de cristalitos de ~7,7nm y ~31nm para el Cu y VO<sub>2</sub> respectivamente.

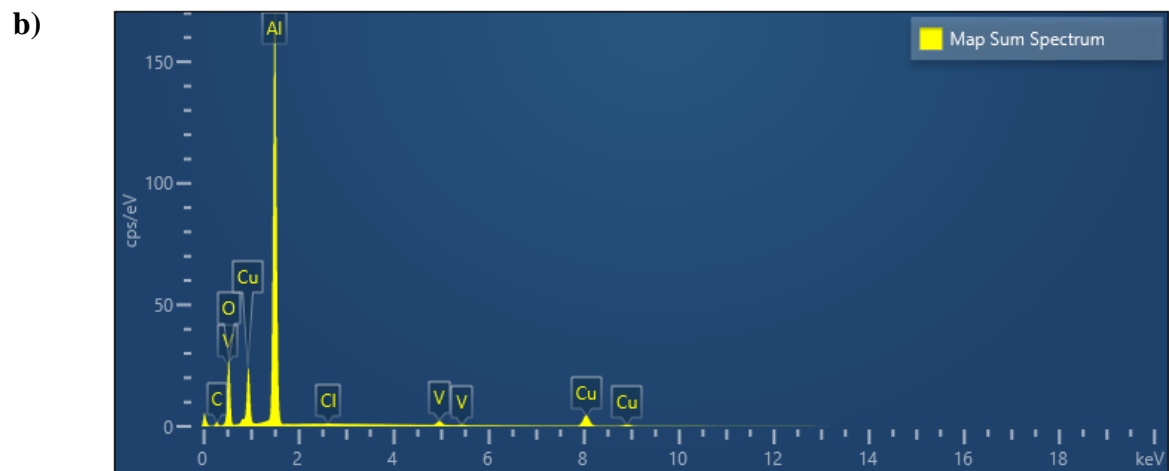
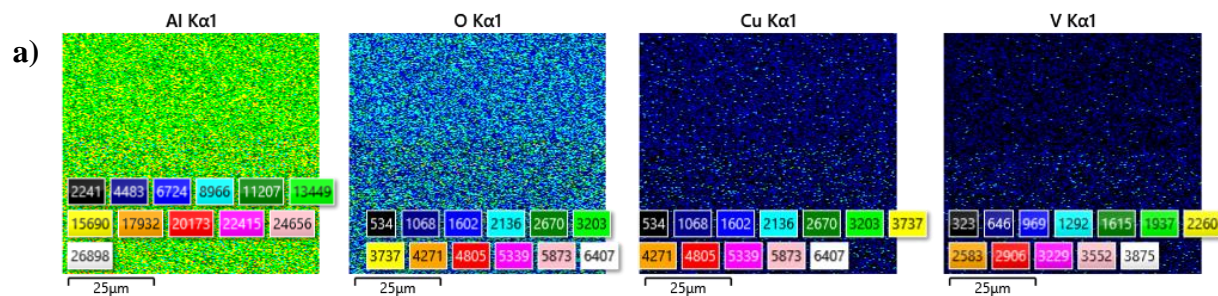
#### 4.2. Análisis morfológico SEM

En la figura 27, se presentan las micrografías de la muestra de película delgada de  $\text{Cu}/\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , donde se observan, características morfológicas que revelan la topografía superficial de la película delgada.



**Figura 27.** Microscopía electrónica SEM correspondiente a una película delgada de  $\text{Cu}/\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

El análisis mediante microscopía SEM combinado con espectroscopía de energía dispersiva (EDS) de una muestra de película delgada revela la presencia distintiva de elementos clave. Los resultados de EDS indican la presencia significativa de cobre y vanadio en la composición de la película delgada y también presencia de elementos del sustrato. Esta observación de la composición elemental a nivel microscópico contribuye a la comprensión de la composición química de la película delgada.



c)

Map Sum Spectrum Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
C	K series	11.61	0.18	20.56
O	K series	28.27	0.08	37.59
Al	K series	47.62	0.11	37.54
V	K series	1.35	0.02	0.56
Cu	K series	11.11	0.05	3.72
Cl	K series	0.04	0.01	0.03
Total		100.00		100.00

**Figura 28.** Análisis EDS de película delgada de  $\text{Cu}/\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (a) mapa de Al, O, Cu y V, (b) espectro suma del mapa EDS de los elementos en la muestra, (c) peso y porcentaje atómico de los elementos en la muestra.

### **4.3. Fabricación y caracterización eléctrica de películas delgadas de VO<sub>2</sub>.**

A continuación, se detallan los parámetros de fabricación y las caracterizaciones efectuadas en una película delgada de dióxido de vanadio (VO<sub>2</sub>) depositada sobre sustratos de zafiro (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con orientación cristalográfica (0001), utilizando la técnica de pulverización catódica DC (*Sputtering DC*).

Basándose en los parámetros de fabricación de películas delgadas de dióxido de vanadio tales como: presión, potencia, distancia de target – sustrato, temperaturas y tiempos de deposición y oxidación, previamente utilizados en investigaciones anteriores realizadas por el grupo de física de bajas temperaturas de la Universidad del Cauca [5], se llevó a cabo pruebas de filtrado. En estas pruebas, se utilizaron parámetros de presión, temperatura y potencia similares, realizando modificaciones según las condiciones del equipo en ese momento. El objetivo es encontrar los parámetros óptimos para la deposición del material deseado y la óptima pulverización del *target* de vanadio, para posteriormente realizar un proceso de oxidación de la película delgada y de esta manera garantizar la metodología óptima para obtener películas delgadas de dióxido de vanadio sobre sustratos de zafiro, de alta calidad.

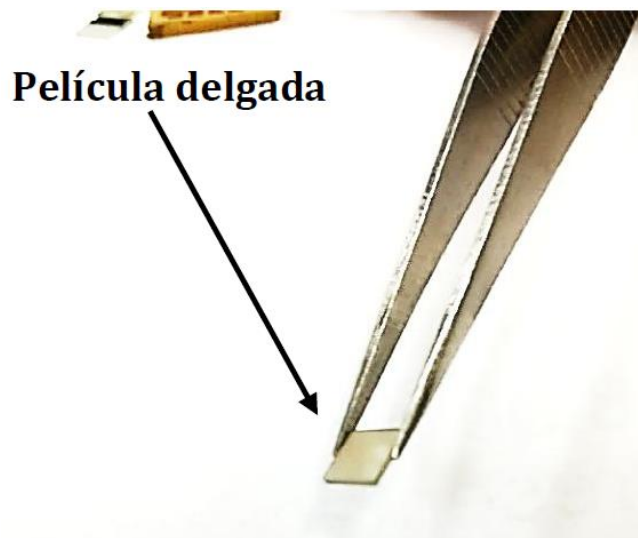
Las películas delgadas se fabricaron siguiendo las etapas detalladas en la sección 3.3 del capítulo 3. Para su elaboración, se determinaron unos parámetros que se consideraron óptimos, basándose en las características eléctricas mencionadas previamente en la sección 3.2 del capítulo 3.

En la tabla 3, se detallan específicamente los parámetros óptimos que finalmente se implementaron para la fabricación de las películas delgadas de dióxido de vanadio sobre sustratos de zafiro utilizando la técnica de *Sputtering DC*.

ETAPA	PARAMETRO	ESPECIFICACIÓN
Deposición de película delgada de vanadio (V) metálico.	Sustrato	$\alpha$ -Zafiro (0001)
	Distancia target – sustrato	9mm
	Corriente	090 mA
	Voltaje	578 V
	Potencia	54 W
	Tiempo	60 min
	Presión	1.3 Torr
	Temperatura	450 °C
Oxidación Controlada de película delgada de vanadio.	Tiempo	20 min
	Presión	1.2 Torr
	Temperatura	470 °C

**Tabla 3.** *Parámetros óptimos establecidos para la deposición de películas delgadas de dióxido de vanadio sobre sustrato de zafiro. Nota.* Fuente: Elaboración propia

Posterior a la fabricación de cada película delgada, se realizó inspección visual por medio del microscopio óptico L1100, para identificar anomalías de deposición. En general los sustratos de zafiro son transparentes y las películas delgadas de dióxido de vanadio son de color amarillento, brillantes y semitransparentes, como se presenta en la figura 13, donde se exhibe una fotografía de una película delgada de dióxido de vanadio depositada sobre un sustrato de zafiro por la técnica de *Sputtering DC*, fabricada en el laboratorio de física de bajas temperaturas de la Universidad del Cauca.

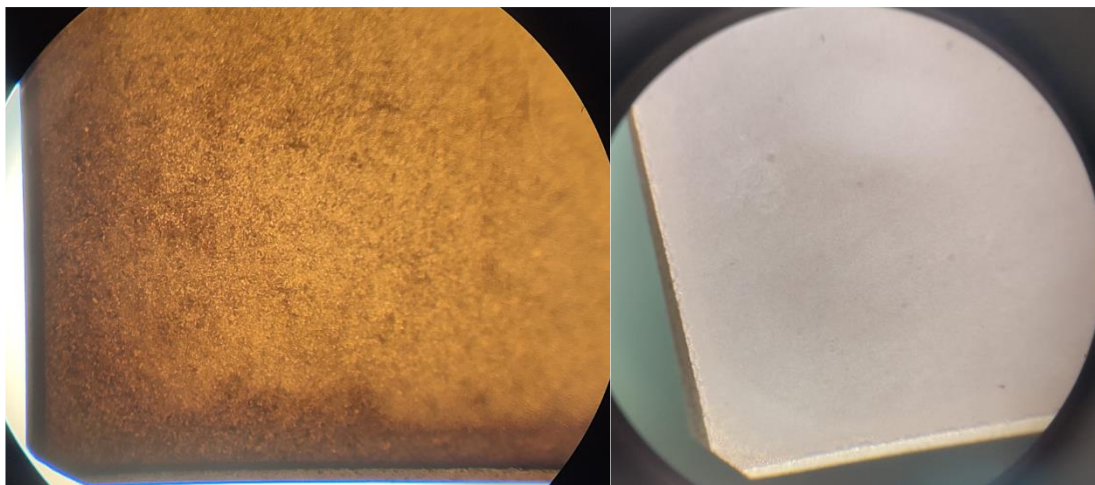


**Figura 13.** Fotografía de una película delgada de  $VO_2/Al_2O_3$ . Fuente: Mamian.

En la inspección visual a través del microscopio óptico, se observó que las películas delgadas presentan manchas, indicando algún defecto en el proceso de deposición. Algunas muestras presentan re-sputtering, fenómeno descrito como el bombardeo del sustrato y el crecimiento de la película debido a la interacción de partículas energéticas que expulsan los materiales ya depositados en el sustrato [1] [2]. Esto podría ser causado por cambios repentinos en los parámetros de crecimiento, como variaciones en la presión del gas inerte en la cámara o el voltaje aplicado, posibles contaminaciones en superficies cercanas al sustrato, como el horno o el soporte del objetivo, o incluso por defectos en la pulverización del *target* de vanadio. Como resultado, las películas podrían presentar un borde oscuro alrededor del sustrato y no se consideran de buena calidad para hacer medidas eléctricas. Si la superficie de la película delgada está sin defectos, podemos decir que la película se ha crecido mediante un proceso con parámetros adecuados y se pueden realizar las mediciones eléctricas de manera fiable.

En la figura 14, se presenta la observación por el microscopio óptico L1100 de películas delgadas de  $VO_2/Al_2O_3$ . A la izquierda se observa una película con defectos de reborde y a la derecha una imagen tomada en campo oscuro de la película con superficie limpia.

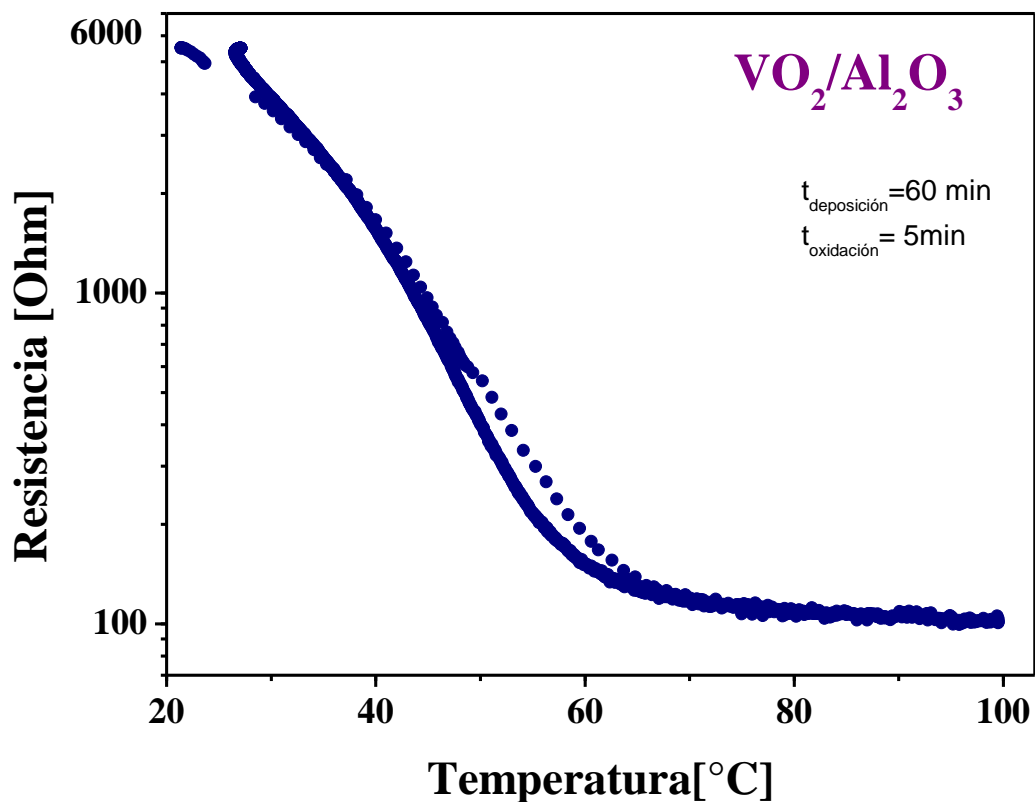




**Figura 14.** Fotografía de película delgada con defectos de borde(izquierda) y con superficie limpia (derecha). Nota: fuente, elaboración propia.

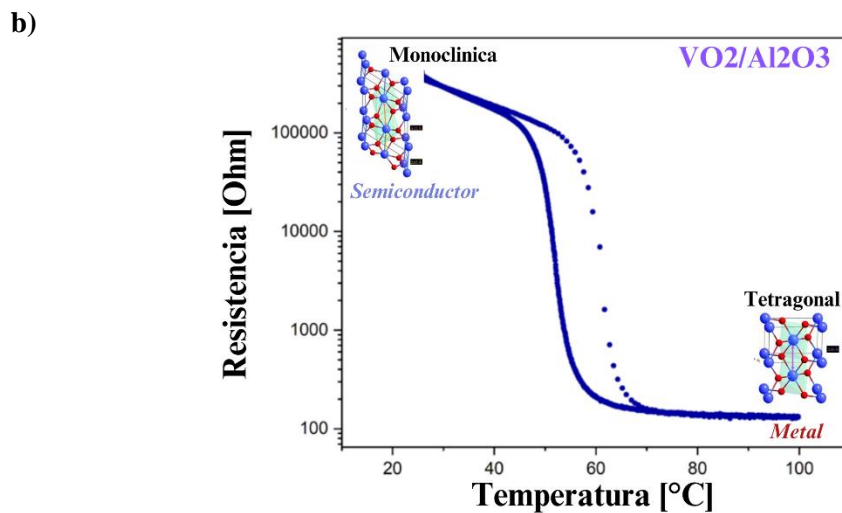
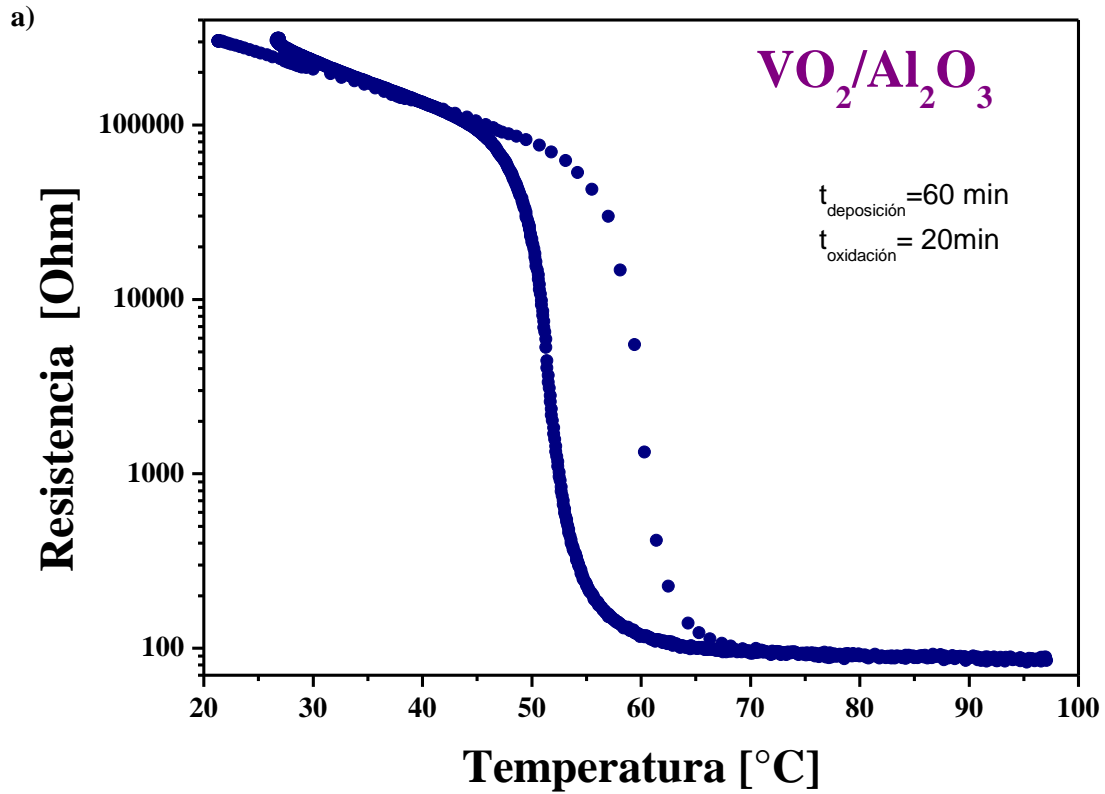
Para verificar la óptima pulverización del *target* de vanadio, en situaciones en las que el efecto de reborde es constante, se realizó una prueba de deposición que abarcó un período de 60 minutos, seguido de un tiempo de oxidación correspondiente a 5 minutos. De esta prueba se extrajo una muestra con un color más oscuro de lo normal en una película de dióxido de vanadio crecida sobre un sustrato de zafiro. Posteriormente, esta muestra se sometió a mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura con el fin de verificar si su comportamiento eléctrico corresponde con la curva característica del dióxido de vanadio, utilizando el sistema de adquisición de datos HiTem-628 [1], implementado en el laboratorio de Física de bajas temperaturas de la Universidad del Cauca, se hizo la caracterización de la resistencia eléctrica en función de la temperatura de la película delgada. Este proceso se realizó utilizando la técnica de Kelvin de cuatro puntas [2] [3].

Como resultado de estas mediciones, se obtuvo una gráfica de Resistencia en función de la temperatura, en la que se observó un comportamiento aproximado, pero no el ideal para el  $\text{VO}_2$ , como se presenta en la figura 15.



**Figura 15.** Curva de resistencia en función de la temperatura de una película delgada de  $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  fabricada con: 60 minutos de deposición a una temperatura de  $450^\circ\text{C}$  y 5 minutos de oxidación con una temperatura de  $470^\circ\text{C}$ . Fuente: Propia autoría.

La Figura 16. Se presenta la curva de la resistencia eléctrica en función de la temperatura para una película delgada de  $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , fabricada con las mismas condiciones y parámetros de la gráfica anterior, cambiando el tiempo de oxidación a 20 minutos, como se muestra en la Tabla 1. En esta figura se presenta un barrido de temperatura, desde  $20^\circ\text{C}$  hasta  $100^\circ\text{C}$ , para luego descender desde  $100^\circ\text{C}$  hasta la temperatura ambiente.



**Figura 16.** a) Curva de caracterización de la resistencia eléctrica en función de la temperatura de una película delgada de VO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con 60 minutos de deposición a 450°C y 20 minutos de oxidación a una temperatura de 470°C b) Curva de caracterización de la resistencia eléctrica en función de la temperatura con ilustración de estructura cristalina. Fuente: Autoría propia.

En la gráfica se observa un cambio reversible de la resistencia eléctrica, desde un estado semiconductor a temperatura ambiente a un estado metálico a temperaturas por encima de 60°C. Cada uno de estos estados se caracteriza por una resistencia eléctrica alta y baja, respectivamente. Además, se observa un cambio significativo en la resistencia eléctrica al alcanzar una temperatura crítica específica ( $T_c=60^\circ\text{C}$ ). La resistencia eléctrica cambia superando los tres órdenes de magnitud, ya que a temperatura ambiente presenta 773 K $\Omega$ , mientras que, a 100 °C, la medición muestra 320  $\Omega$ . Es importante recordar el cambio de estructura cristalina que se produce, ya que a una temperatura baja el material se encuentra en un estado semiconductor con una estructura cristalina monoclinica y al subir la temperatura pasa a un estado metálico con una estructura cristalina tetragonal.

#### ***4.4. Fabricación de películas delgadas de Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.***

A continuación, se presentan las especificaciones de fabricación y caracterización eléctrica en una película delgada de cobre (Cu) depositada sobre sustratos de zafiro (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con orientación cristalina (0001), utilizando la técnica de pulverización catódica DC (Sputtering DC).

Para la producción de las películas delgadas de cobre sobre sustratos de zafiro, nos apoyamos en la investigación de tesis titulada "Estudio de las propiedades ópticas de películas delgadas de CuO y Cu<sub>2</sub>O fabricadas mediante la técnica de sputtering DC"[6]. En dicho estudio, se abordaron los dos elementos clave: zafiro y cobre. Se estableció que la temperatura de crecimiento del cobre sobre el zafiro es de 400°C, la presión de gas argón utilizada en la etapa de deposición es de 1.3Torr y la potencia de crecimiento aproximadamente 60W.

Las películas delgadas de cobre sobre sustrato de zafiro se fabricaron siguiendo las etapas especificadas en la sección 3.3. Como resultado, se obtuvieron películas delgadas de color pardo rojizo, característico del cobre. Posteriormente, se realizó la prueba de conductividad eléctrica. En

esta evaluación, se empleó un multímetro digital para hacer contacto con la superficie de la película delgada y se verificó que fuese conductora en toda su extensión, lo que indicaría la presencia del metal. Este resultado solo se logró para las muestras con un tiempo igual o superior a 4 minutos y con una potencia de deposición igual o superior a 60W. Para una descripción detallada de cada uno de los parámetros de fabricación con la técnica de sputtering DC, se presenta la Tabla 4.

PARAMETRO	ESPECIFICACIÓN
Temperatura de deposición	400°C
Potencia de deposición	60 W
Tiempo	5 min
Presión	1.3 Torr
Distancia del <i>target</i> al sustrato	9mm

**Tabla 4.** *Parámetros óptimos establecidos para el crecimiento de cobre en configuración monocapa sobre un sustrato de zafiro. Nota.* Fuente: Elaboración propia

#### **4.5. Fabricación de películas delgadas de Cu/VO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Aquí se presentan los parámetros de crecimiento de películas delgadas de cobre (Cu) depositadas sobre dióxido de vanadio (VO<sub>2</sub>) en sustratos de zafiro (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), mediante la técnica de pulverización catódica DC (*Sputtering DC*). Estas películas se elaboraron siguiendo las etapas definidas en la sección 3.3, y para determinar los parámetros óptimos, se realizaron los siguientes procesos.

**4.5.1. Primer proceso – Fabricación de bicapas con tiempos de deposición de Cobre superiores a 5 minutos**

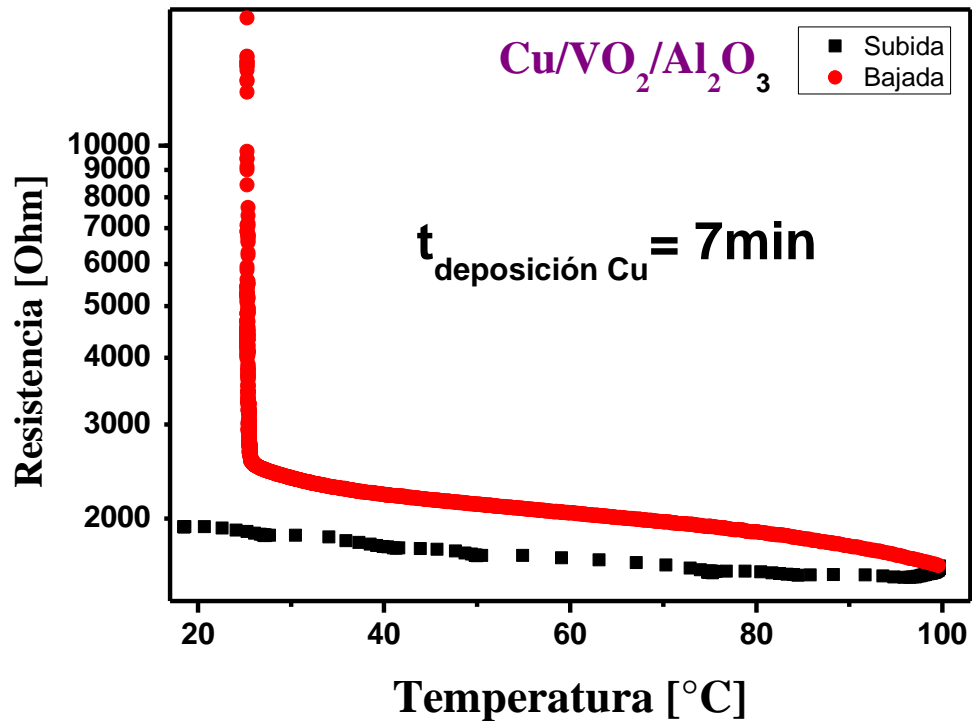
Para fabricar películas delgadas en configuración de bicapa (Cu/VO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), se utilizaron los parámetros mencionados anteriormente para la óptima deposición de dióxido de vanadio sobre zafiro, detallado en la sección 4.3. Luego, en proceso *in-situ*, se depositó la película delgada de cobre sobre la capa de dióxido de vanadio, con los parámetros óptimos especificados en la sección 4.4, variando el tiempo de deposición. Se fabricaron películas delgadas en configuración de bicapa (Cu/VO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con tiempos de deposición de 7, 10, 15 y 20 minutos. A medida que se incrementa el tiempo de deposición, aumenta el espesor de la película delgada de cobre depositada sobre el dióxido de vanadio. En la tabla 3. Se presentan los tiempos de deposición de la película delgada de cobre y los tiempos de deposición y oxidación de la película delgada de dióxido de vanadio.

<b>Configuración de película delgada</b>	<b>Parámetros temporales de dióxido de vanadio</b>	<b>Tiempo de deposición Cobre</b>
Monocapa (VO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	60min deposición y 20min oxidación	
Bicapa (Cu/VO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	60min deposición y 20min oxidación	7 min
Bicapa (Cu/VO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	60min deposición y 20min oxidación	10 min
Bicapa (Cu/VO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	60min deposición y 20min oxidación	15 min
Bicapa (Cu/VO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	60min deposición y 20min oxidación	20 min

**Tabla 5.** Estructura del plan de trabajo para el primer enfoque en la fabricación de películas delgadas en configuración de bicapa. Nota. Fuente: Elaboración propia

Se realizó la caracterización eléctrica de las bicapas, mediante medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura. En el caso de la bicapa, con tiempo de deposición de 7 minutos, se depositó con una potencia de 63.62 W, una presión interna del gas de argón de 1.4 Torr y una

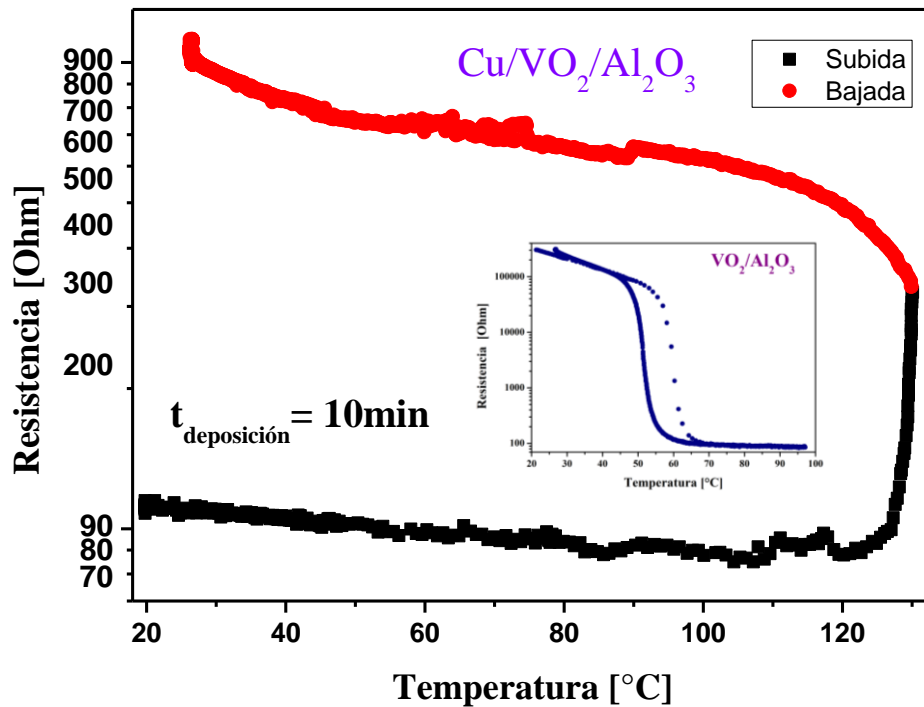
temperatura de 400°C y una capa de dióxido de vanadio con 60 minutos de deposición y 20 minutos de oxidación. En la figura 17, se presenta la caracterización eléctrica con una configuración de cuatro puntas en la superficie de la película delgada



**Figura 17.** Curva de Resistencia eléctrica en función de la Temperatura para Bicapa de  $\text{Cu}/\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  con una capa superior de cobre con tiempo de crecimiento de 7min. Nota: Fuente: Autoría propia

Como se puede apreciar en la Figura 17, la película delgada de  $\text{Cu}/\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  con una resistencia eléctrica inicial de aproximadamente 2000  $\Omega$ , al iniciar la subida de temperatura desde 20 a 100  $^{\circ}\text{C}$  no presenta una variación considerable y al llegar a 100 $^{\circ}\text{C}$  e iniciar el proceso de bajada de temperatura su resistencia empieza a aumentar con un cambio visible en 25 $^{\circ}\text{C}$ , donde pasa de 2609  $\Omega$  a 17350  $\Omega$ .

En el segundo proceso, se fabricó una película delgada con los mismos parámetros de la anterior, pero con un tiempo de deposición de la capa superior de cobre de 10 minutos. La Figura 18 presenta la caracterización de resistencia eléctrica en función de la temperatura para esta película delgada. Para su caracterización eléctrica, se realizó un barrido de temperatura desde 19 °C hasta 130 °C de subida, y posteriormente desde 130 °C hasta la temperatura ambiente en el proceso de bajada.



**Figura 18.** Curva de Resistencia en función de la Temperatura para Bicapa  $\text{Cu}/\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  con tiempo de crecimiento de 10min para la capa de cobre. Fuente: Autoría propia.

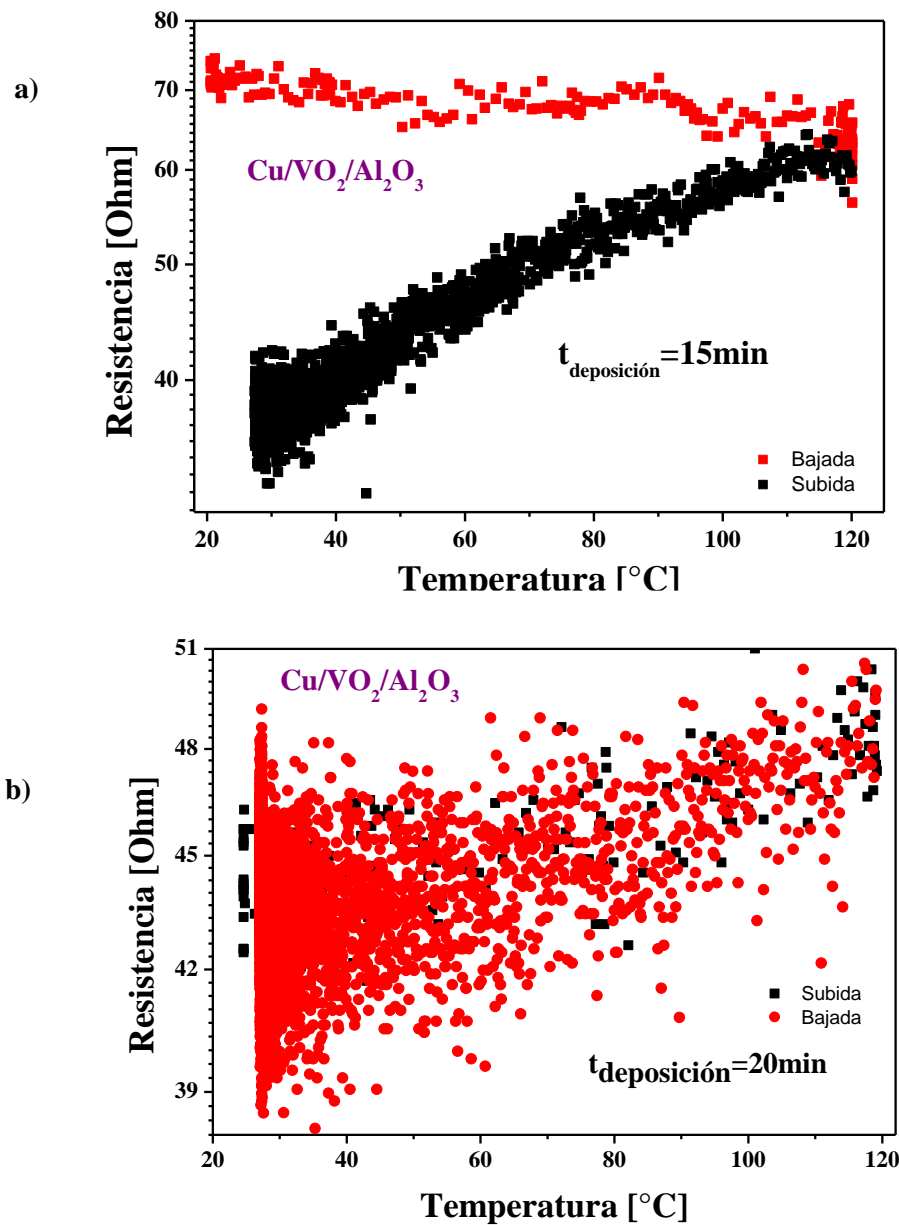
En la figura se observa un cambio de resistencia cuando el barrido de temperatura alcanza su máximo de 130°C con una subida de resistencia de 100 a 321 Ohms, en el proceso de bajada de temperatura, la resistencia eléctrica aumenta de 330 a 1120 Ohms.

En el in-set de la gráfica 18 se presenta la curva de resistencia eléctrica en función de la temperatura de la película delgada de  $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , la cual presenta un cambio de estructura cristalina



pasando de una estructura monoclinica en el estado semiconductor a una estructura tetragonal en el estado metálico. Este cambio de estructura produce una tensión en la interfaz con la película de cobre lo cual posiblemente explica el aumento de la resistencia a una temperatura de 100°C.

A continuación, se presentan los resultados de la caracterización de resistencia en función de la temperatura para películas delgadas de  $\text{Cu}/\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  con tiempos de deposición de la capa de cobre de 15 y 20 minutos.



**Figura 19.** Curvas de Resistencia en función de la Temperatura para Bicapas Cu/VO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diferentes tiempos de deposición de capa de cobre. a) tiempo de deposición de cobre = 15 minutos. b) tiempo de deposición de cobre = 20 minutos.

En la gráfica se observa un comportamiento disperso de los datos y no se apreciaron cambios significativos en la resistencia eléctrica con la variación de la temperatura. Esta falta de cambios notables se atribuye a la presencia dominante del cobre, que con el tiempo de deposición mayor aumento su espesor.

Dado este resultado, se propone realizar un análisis adicional utilizando tiempos de deposición inferiores a 10 minutos. Esto permitirá explorar de manera más efectiva el comportamiento de las películas delgadas en configuración multicapa y determinar si se pueden obtener resultados más concluyentes en relación con sus propiedades eléctricas.

#### ***4.5.2. Segundo proceso***

En el marco del segundo enfoque, se cambió el tiempo de deposición de la capa superior de cobre, variando este parámetro de 7, 6, 5, 4, 3, 2 y 1 minuto. Simultáneamente, se fabricó monocapas de Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con los mismos parámetros de deposición de cobre empleados en cada bicapa de Cu/VO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El propósito principal de esta acción es comparar y verificar si la inclusión del dióxido de vanadio afecta a las propiedades eléctricas de las bicapas de Cu/VO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los detalles del programa de trabajo realizado se presentan a continuación:

Tiempo de deposición capa de Cobre	Fabricación	
	Monocapa de Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bicapa Cu/VO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
7min	x	x
6min	x	x
5min	x	x
4min	x	x
3min	x	x
2min	x	x
1min	x	x

**Tabla 6.** Plan de trabajo para el segundo proceso de fabricación de películas delgadas en configuración monocapa de Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y bicapa de Cu/VO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nota. Fuente: Elaboración propia

Como se muestra en la tabla 6, se fabricaron películas delgadas en configuración de bicapa (Cu/VO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) utilizando la técnica de *Sputtering DC*. La deposición del dióxido de vanadio sobre zafiro se hizo utilizando los parámetros especificados en la tabla 3, a partir de un *target* metálico de vanadio de alta pureza. Para la capa superior de cobre fabricada a partir de un *target* de cobre, con parámetros de deposición: potencia (61 W), temperatura (400°C) y presión de gas de argón (1.3Torr) se mantuvieron constantes, siendo la única variable el tiempo de deposición de la capa de cobre, el cual varió desde 7 hasta 1 minuto. Con el propósito de evaluar el efecto de la interfaz entre la capa de cobre y dióxido de vanadio. También se fabricaron películas delgadas monocapa de cobre sobre sustratos de zafiro con tiempos de deposición equivalentes a los de las bicapas, de 7 a 1 minuto y con los mismos parámetros de la capa de cobre empleados en la fabricación de las bicapas.

Se realizó la caracterización eléctrica de las películas delgadas en configuración monocapa de cobre, por medio de pruebas de conductividad eléctrica y medidas de resistencia superficial. En estos ensayos, se empleó un multímetro de dos puntas para verificar la continuidad eléctrica de la película de cobre sobre zafiro. Luego, se procedió a conectar la película delgada al equipo HITEM, equipo implementado en el laboratorio de bajas temperaturas y se midió su resistencia eléctrica utilizando el método de cuatro puntas, caracterizando la variación de la resistencia en función de la temperatura. En la tabla 7, se presentan los resultados obtenidos en estos experimentos.

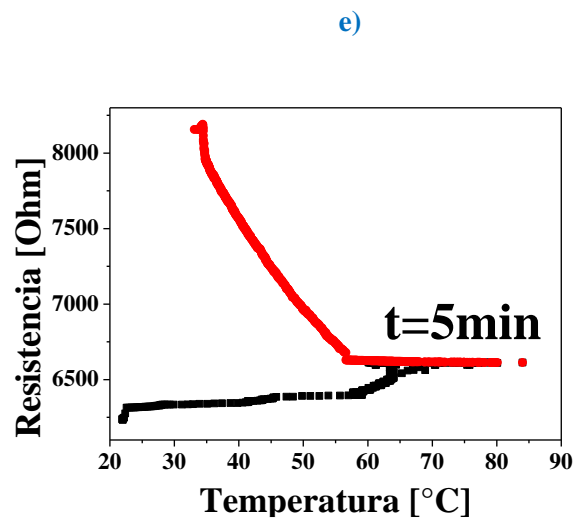
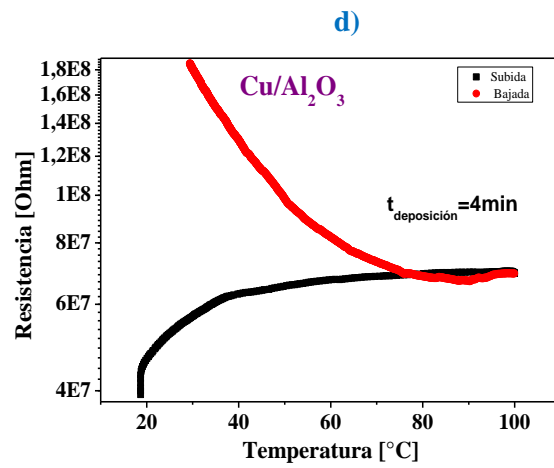
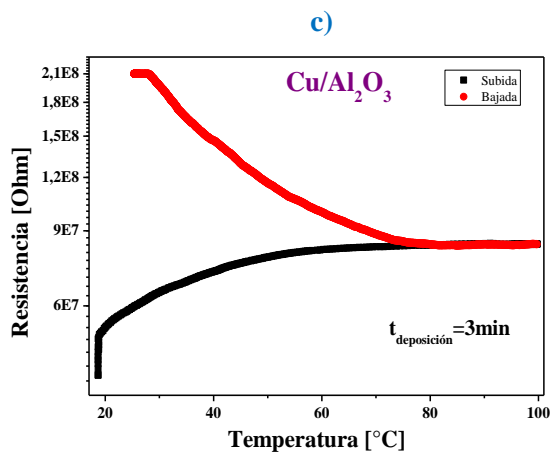
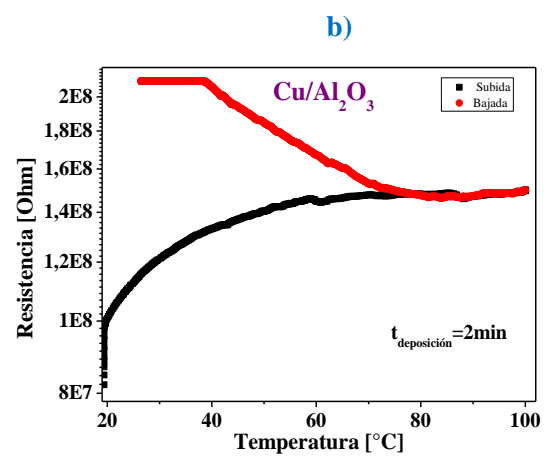
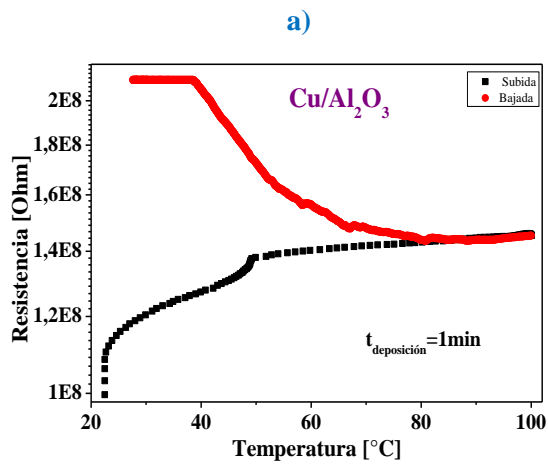
<b>Tiempo de deposición de Cobre</b>	<b>Resistencia monocapa [Ohm]</b>	<b>Conductividad superficial</b>
7min	39	Si
6min	70	Si
5min	5 K	Si
4min	40 M	No (Conductividad solo en el borde)
3min	42 M	No
2min	80 M	No
1min	100 M	No

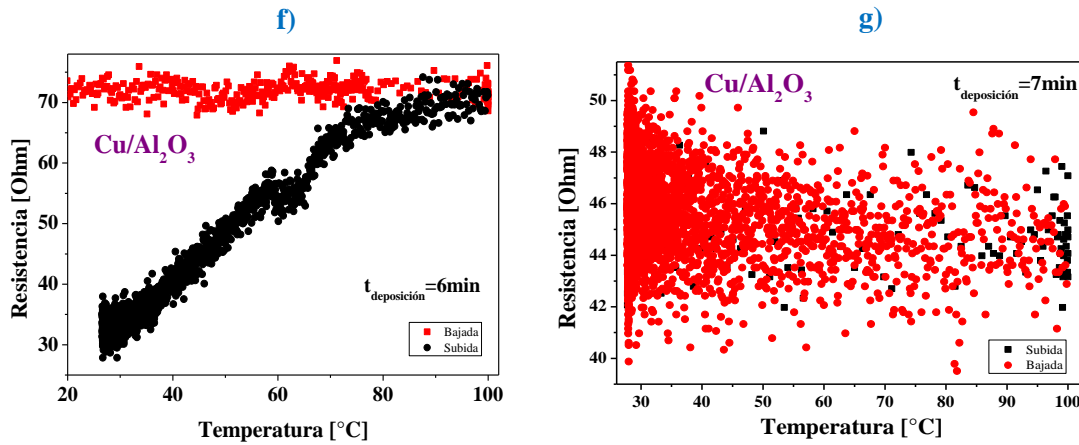
**Tabla 7.** Medidas de resistencia y conductividad en películas delgadas de cobre sobre zafiro.

En el análisis de los resultados, se observó una relación inversa significativa entre el tiempo de deposición y la resistencia eléctrica en las películas monocapa de cobre, lo que sugiere que un

mayor tiempo de deposición conduce a una disminución de la resistencia. Este fenómeno puede explicarse por un aumento en la densidad de cobre en las películas a medida que se deposita más material, lo que a su vez mejora la conductividad eléctrica. Esto podría deberse a una mayor cantidad de caminos de conducción disponibles para los electrones a medida que se deposita más cobre. Sin embargo, los resultados revelan un cambio significativo en la resistencia eléctrica en torno a los 4 minutos de deposición, indicando una posible transición en las propiedades eléctricas de las películas. Este punto de cambio sugiere que, a partir de cierto umbral de densidad de cobre, las películas delgadas pueden pasar de un estado aislante a uno conductor. Estos hallazgos proporcionan información fundamental para comprender cómo las películas multicapa de cobre sobre dióxido de vanadio podrían ser afectadas por la variación en la densidad de cobre en la capa superior y, por lo tanto, contribuyen de manera relevante al objetivo principal de esta investigación: averiguar si la presencia del cobre altera las propiedades del dióxido de vanadio y viceversa.

A continuación, se presentan graficas obtenidas de la caracterización eléctrica (Resistencia en función de la temperatura) de películas delgadas en configuración monocapa de  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , con tiempos de deposición de 1 a 7 minutos, respectivamente. Con parámetros de deposición de ~63 W de potencia y una temperatura de 400°C.





**Figura 20.** Curvas de resistencia eléctrica en función de la temperatura para películas delgadas de  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  con diferentes tiempos de deposición: a)  $t = 1\text{min}$  b)  $t = 2\text{min}$  c)  $t = 3\text{min}$  d)  $t = 4\text{min}$  e)  $t = 5\text{min}$  f)  $t = 6\text{min}$  h)  $t = 7\text{min}$

De los resultados presentados en la figura 20, se puede observar que las películas delgadas de  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  con tiempos de deposición superiores a 6 minutos, presentan un comportamiento desordenado, similar a lo expuesto en la sección 4.5.1, donde se obtuvieron resultados similares para las películas delgadas de  $\text{Cu}/\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  con tiempos de deposición de la capa de cobre prolongados (7-20 minutos). Esta dispersión en los datos podría estar relacionada con varios factores, incluyendo la densidad, el grosor y la uniformidad de la deposición de cobre. Con el aumento del tiempo de deposición, la capa de cobre se vuelve más densa y gruesa. Las variaciones en la densidad debidas a diferencias en la deposición podrían influir en la resistividad eléctrica. En áreas de la película con mayor densidad de cobre, los electrones podrían encontrar un camino más libre para moverse, lo que resultaría en una menor resistencia eléctrica. Por otro lado, en áreas con menor densidad, los electrones podrían encontrar más obstáculos y experimentar una mayor resistencia eléctrica.

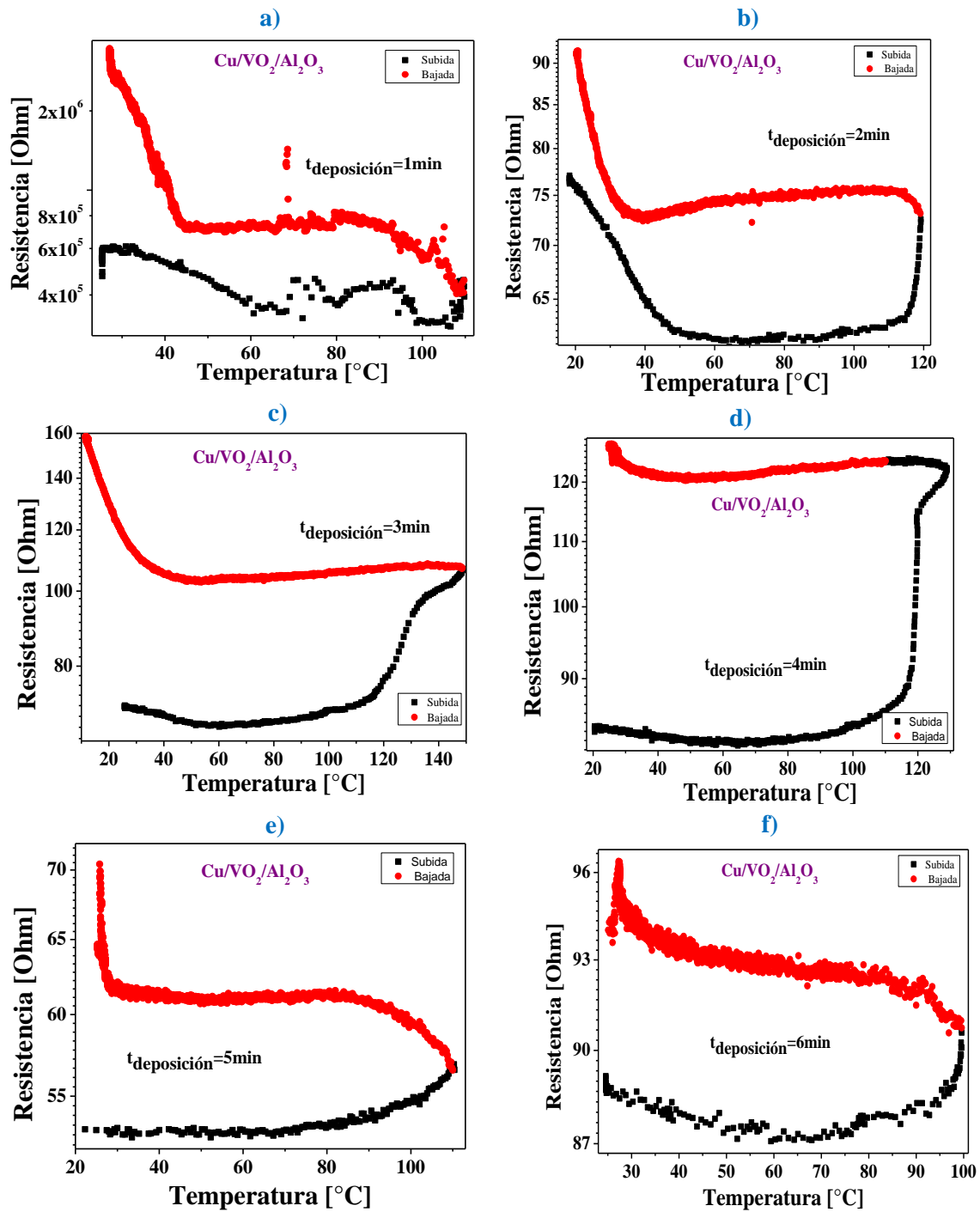
Además, las irregularidades en la estructura cristalina de la película podrían generar fronteras de grano defectuosas o interfaces entre granos con diferentes orientaciones cristalinas. Estas imperfecciones en la estructura cristalina podrían actuar como barreras para el movimiento de

electrones, lo que podría aumentar la resistividad eléctrica. Además, las irregularidades en la estructura cristalina podrían dar lugar a efectos de dispersión de electrones, lo que también contribuiría a una resistividad eléctrica más alta.

El hecho de que las curvas de resistencia en función de la temperatura sean similares para películas con tiempos de deposición de 5 a 1 minuto sugiere que existe una cierta uniformidad en el comportamiento eléctrico en ese rango.

Por otro lado, se realizó la caracterización eléctrica de las películas delgadas en configuración de bicapa Cu/VO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, donde se obtuvieron los siguientes resultados.





**Figura 21.** Curvas de resistencia eléctrica en función de la temperatura para bicapas de cobre sobre dióxido de vanadio depositadas en zafiro, con tiempos de deposición de la capa de cobre : a)  $t = 1 \text{ min}$  b)  $t = 2 \text{ min}$  c)  $t = 3 \text{ min}$  d)  $t = 4 \text{ min}$  e)  $t = 5 \text{ min}$  f)  $t = 6 \text{ min}$

Al realizar una comparación de los resultados de las caracterizaciones eléctricas obtenidos para las monocapas de cobre Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y las bicapas de Cu/VO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observó un comportamiento eléctrico similar en un rango de temperaturas (20°C a 100°C) caracterizado por una resistencia casi constante. Sin embargo, a 100°C, se produjo un aumento notable en la resistencia el cual es común en la caracterización de cada película delgada.

El gráfico presentado previamente sugiere que las propiedades eléctricas de la capa superior de cobre se ven influenciadas por la capa inferior de dióxido de vanadio, lo que sugiere una interacción entre ambas capas.

Durante los experimentos descritos en el enfoque anterior, se observó que al medir la resistencia eléctrica y alcanzar una temperatura de 100°C, esta aumenta de manera significativa en tiempos muy cortos, ya que ese cambio de resistencia eléctrica se producía en menos de 1 minuto. Con el objetivo de verificar si este proceso es constante en las diferentes películas delgadas de Cu/VO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se definen parámetros constantes y se fabrican diferentes muestras, las cuales se caracterizan eléctricamente bajo las mismas condiciones. Los parámetros óptimos establecidos se presentan en la tabla 8.

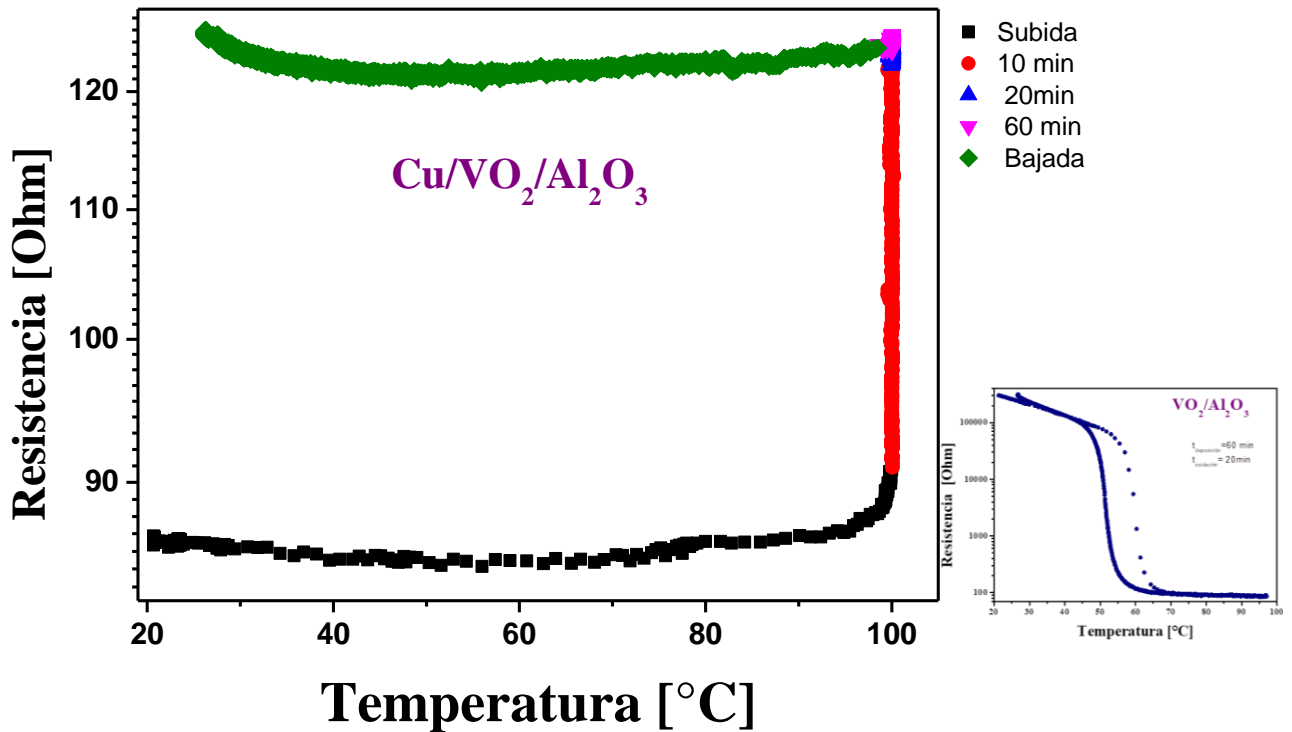
ETAPA	PARAMETRO	ESPECIFICACIÓN
Deposición de película delgada de vanadio (V) metálico.	Sustrato	$\alpha$ -Zafiro (0001)
	Distancia target – sustrato	9mm
	Corriente	090 mA
	Voltaje	578 V
	Potencia	54 W
	Tiempo	60 min
	Presión	1.3 Torr

	Temperatura	450 °C
Oxidación Controlada de película delgada de vanadio.	Tiempo	20 min
	Presión	1.2 Torr
	Temperatura	470 °C
Deposición de capa superior de cobre (Cu)	Potencia	60 W
	Temperatura	400 °C
	Tiempo	5 min
	Presión	1.3 T
	Distancia target - sustrato	9 mm

**Tabla 8.** *Parámetros establecidos para la fabricación de películas delgadas en configuración de bicapas de Cu/VO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nota: Autoría propia.*

Se fijaron los parámetros detallados en la tabla 8 como constantes, eligiendo un tiempo de deposición de 5 minutos en consideración al punto de cambio mencionado en la sección 4.3.2, donde se evidencia una alteración en las propiedades conductoras de la superficie de cobre. Habiendo establecido los parámetros de fabricación, se procedió a realizar un análisis detallado de las propiedades eléctricas con el objetivo de profundizar en los comportamientos observados en los procesos anteriores.

Para iniciar se abordó la tendencia de aumento constante de resistencia observada al alcanzar la temperatura de 100°C en las películas delgadas en configuración de bicapa. Con el objetivo de explorar más a fondo este fenómeno, se optó por mantener la temperatura constante a 100°C por dos horas y se registró la variación de resistencia a lo largo del tiempo. Durante la fase de sostenimiento, se registraron datos a intervalos regulares, abarcando un período suficiente para capturar los patrones significativos. Los resultados obtenidos se presentan a continuación en la figura 22.



**Figura 22.** Medida de resistencia en función de la temperatura a 100°C con graduación de tiempo, para una bicapa de Cu/VO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A la derecha: figura comparativa de comportamiento eléctrico de VO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

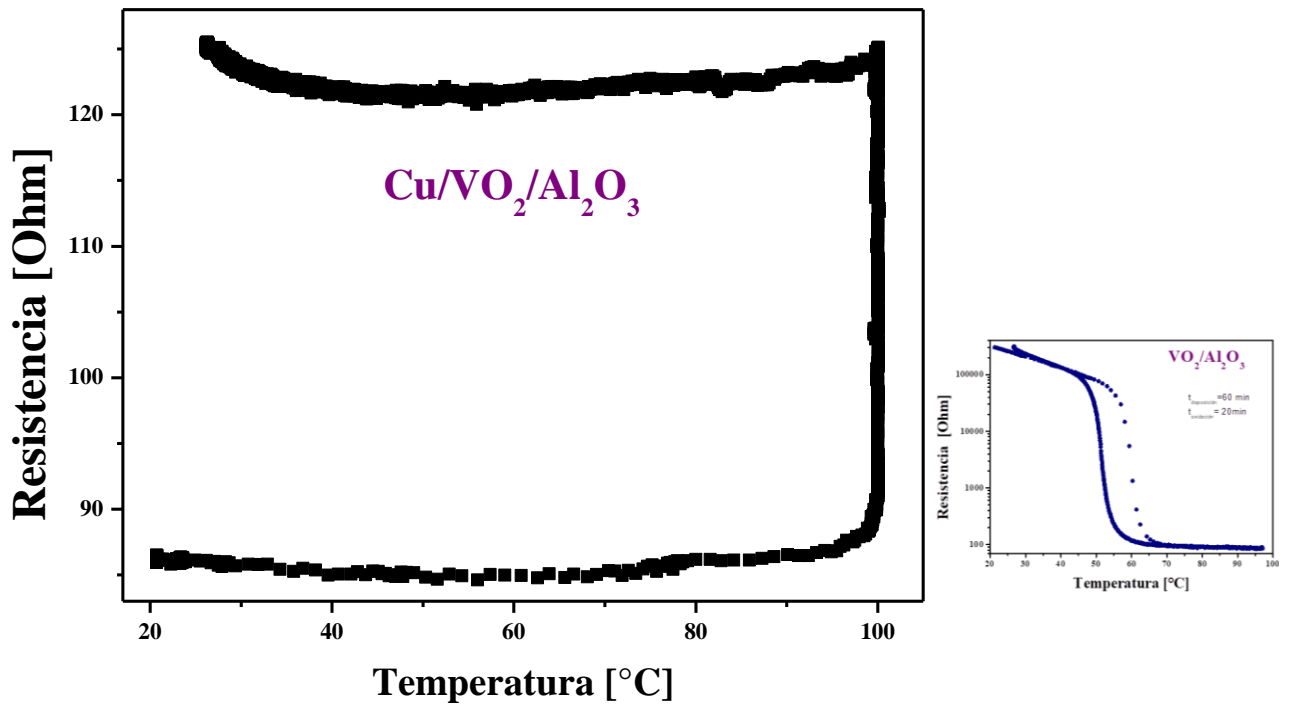
Para generar la gráfica previamente presentada, se llevó a cabo un barrido de temperatura desde 20°C hasta 100°C, realizando el proceso de calentamiento. Una vez alcanzado el punto máximo, se mantuvo la temperatura constante, iniciando la contabilización del tiempo y observando el comportamiento de la resistencia a lo largo del proceso. Durante los primeros 10 minutos, se registró el cambio de resistencia más significativo, fluctuando desde 80 Ohms hasta 120 Ohms. Entre los minutos 20 y 30, no se evidenciaron aumentos de resistencia superiores a 10 Ohms, y de manera similar, esto se mantuvo para los siguientes 90 minutos. Al llegar a los 120 minutos, se inició el proceso de enfriamiento desde 100°C hasta la temperatura ambiente, durante el cual la resistencia se

mantuvo casi constante. Concluido este procedimiento, se llevó a cabo una segunda caracterización para la misma muestra utilizando una metodología similar, sosteniendo la temperatura a 100°C durante un intervalo de 60 minutos. De igual manera, se observó la esperada subida de resistencia y un comportamiento consistente durante las fases de calentamiento y enfriamiento, sin presentar variaciones sustanciales.

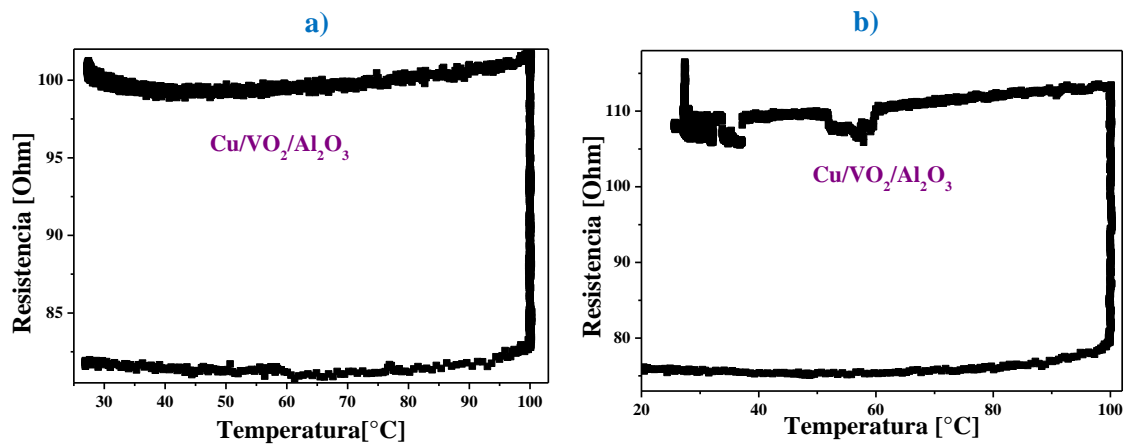
Al realizar un análisis de los resultados obtenidos se observó que al mantener constante la temperatura a 100°C, se observa un cambio significativo en la resistencia, indicando una respuesta sensible a esta condición térmica específica. El aumento de resistencia durante los primeros 10 minutos podría sugerir transiciones en el material que podrían estar relacionados con la interacción entre las capas de cobre y dióxido de vanadio. Por otro lado, la estabilidad observada en los incrementos de resistencia durante los siguientes intervalos de tiempo indica una posible estabilización de la muestra después del cambio inicial.

La repetición del experimento con una segunda caracterización presentada en la figura 23, sosteniendo la temperatura a 100°C durante 60 minutos, confirma la tendencia de subida de resistencia esperada. La consistencia en el comportamiento durante las fases de calentamiento y enfriamiento sugiere una respuesta coherente y reproducible a la temperatura constante, lo que refuerza la hipótesis de que la temperatura de 100°C desencadena cambios en las propiedades eléctricas de las películas delgadas.

Con el objetivo de comprobar la reproducibilidad del experimento, se llevaron a cabo dos caracterizaciones adicionales. Utilizando diferentes muestras y sometiéndolas a caracterizaciones eléctricas con condiciones iguales. De dicho proceso se obtuvieron los siguientes resultados.



**Figura 23.** Grafica resultantes de la caracterización eléctrica de una película delgada de  $\text{Cu}/\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , segunda muestra. A la derecha: figura comparativa de comportamiento eléctrico de  $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura 24.** Graficas resultantes de la caracterización eléctrica de una película delgada de Cu/VO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a) tercera muestra b) cuarta muestra.

La consistencia y similitud de los resultados obtenidos en cuatro experimentos independientes, donde se fabricaron películas delgadas en configuración de bicapa con idénticos parámetros y se sometieron a caracterización eléctrica, sugieren una reproducibilidad del experimento. La reproducibilidad se manifiesta en la consistencia en las propiedades eléctricas observadas en las tres muestras, indicando que las condiciones de fabricación son buenas y controladas. Este nivel de repetibilidad es esencial para validar los resultados y proporciona confianza en la capacidad de replicar las condiciones experimentales.

## Referencias

- [1] L. I. Maissel and P. M. Schaible, "Thin films deposited by bias sputtering," *J. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 1, pp. 237–242, 1965, doi: 10.1063/1.1713883.
- [2] E. Inameti, M. Raven, Y. Wan, and B. Murray, "The effect of re-sputtering on the in situ growth of superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> thin films," *Vacuum*, vol. 43, no. 1–2, pp. 61–63, 1992, doi: 10.1016/0042-207X(92)90186-Z.
- [3] [Morphological changes, He desorption behaviors, and He bubble evolution of He-charged Cu films prepared by DC magnetron sputtering during annealing].
- [4] [Chitnis, U., Kumar, S., Bukhari, S. A., Soren, C., Ghosh, R. K., & Goswami, A. (2023). Microstructural and electrical investigation of polymorph stabilization and multistate transition in interface engineered epitaxial VO<sub>2</sub> films. *Applied Surface Science*, 637, 157916. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157916>].
- [5] Mamian A, "Caracterización de la resistencia eléctrica y efecto de memoria en un dispositivo de dos terminales fabricado con películas delgadas de VO<sub>2</sub>" FISBATEM, Universidad del Cauca, 2019.
- [6] Ruiz C, "Estudio de las propiedades ópticas de películas delgadas de CuO y Cu<sub>2</sub>O fabricadas mediante la técnica de *sputtering DC*" FISBATEM, Universidad del Cauca, 2020.



# Conclusiones

- Se encontraron parámetros óptimos para el crecimiento de películas delgadas de Dióxido de Vanadio ( $\text{VO}_2$ ) sobre sustratos de Zafiro ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), empleando la técnica de *Sputtering DC*. El estudio detallado y la optimización de los parámetros de crecimiento permitieron obtener películas uniformes y de calidad, estableciendo una base sólida para la investigación.
- Se determinaron con éxito los parámetros de crecimiento de películas delgadas de Cobre (Cu) sobre Dióxido de Vanadio ( $\text{VO}_2$ ) en sustratos de Zafiro ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mediante la técnica de *Sputtering DC*, extrayendo películas delgadas en configuración de bicapa reproducibles, con superficies homogéneas y limpias, indicador de buena calidad.
- Las caracterizaciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura revelaron un cambio significativo entre el comportamiento de las monocapa ( $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y la bicapa ( $\text{Cu}/\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Se observó que, al medir la resistencia en función de la temperatura, se detectaron patrones y cambios en las propiedades eléctricas que pueden atribuirse a la interacción entre las capas. Esto sugiere que se generó una interconexión entre ellas, lo cual se refleja notablemente en las variaciones en la resistencia eléctrica. Este fenómeno de interacción en la interfaz se convierte en un aspecto crucial para entender y controlar las propiedades eléctricas en películas delgadas multicapa, ofreciendo así una perspectiva importante para futuras investigaciones.
- Se modificaron las propiedades eléctricas de una capa metálica de cobre, esto al ser depositada sobre una película delgada de  $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Este cambio de propiedades se atribuye a que la capa metálica se ve afectada por el cambio de estructura cristalina del  $\text{VO}_2$ , de una estructura monoclinica a una de tetragonal al transitar del estado semiconductor al metálico. Este fenómeno genera tensiones en la interfaz con la película de cobre, lo que puede generar

el aumento de resistencia observado a una temperatura de 100°C. La variación en los comportamientos podría atribuirse al efecto de la interfaz entre las capas, resaltando la relevancia de este fenómeno en la comprensión y modulación de las propiedades eléctricas en películas delgadas multicapa.

- La caracterización estructural mediante Difracción de Rayos X y el análisis complementario de microscopía SEM combinado con espectroscopía de energía dispersiva (EDS) ha validado la presencia de los materiales correspondientes en las películas delgadas en configuración monocapa de Dióxido de Vanadio ( $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y la configuración multicapa de Cobre sobre Dióxido de Vanadio crecido en Zafiro ( $\text{Cu}/\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Estos resultados confirman la correcta fabricación de películas delgadas con deposición homogénea con parámetros óptimos establecidos.

En síntesis, este trabajo de grado ha alcanzado con éxito los objetivos propuestos, proporcionando conocimientos sobre las propiedades eléctricas de películas delgadas en configuración multicapa de  $\text{Cu}/\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Los hallazgos obtenidos no solo profundizan en la comprensión fundamental de las heteroestructuras estudiadas, sino que también destacan el papel crucial del fenómeno de interfaz en las variaciones observadas en las propiedades eléctricas. Esta investigación aporta al estudio de la interacción entre el Cobre y el Dióxido de Vanadio, abriendo nuevas perspectivas para futuras investigaciones y demostrando la importancia de la innovación en este campo, donde las exploraciones son limitadas, ofreciendo posibilidades prometedoras para aplicaciones tecnológicas y avances en el desarrollo de dispositivos electrónicos y materiales funcionales.