

**CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS
DE VO, V₆O₁₃ Y VO₂
POR SPUTTERING MAGNETRON DC**

Por

Carlos Segundo Pitre Andrade

Tesis sometida en cumplimiento parcial
de los requisitos para el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS
en

FÍSICA

**UNIVERSIDAD DE PUERTO RICO
RECINTO UNIVERSITARIO DE MAYAGÜEZ**

2006

Aprobado por:

Dr. Félix Fernández
Presidente, Comité Graduado

Fecha

Dr. Pablo Marrero
Miembro, Comité Graduado

Fecha

Dr. Hector Jiménez
Miembro, Comité Graduado

Fecha

Dr. Nairmen Mina
Rep. de Estudios Graduados

Fecha

Dr. Hector Jiménez
Director de Departamento

Fecha

ABSTRACT

Thin films of several vanadium oxides in pure phases: VO, V_6O_{13} and VO_2 , were grown on glass substrates. The deposition technique used was reactive dc magnetron sputtering. Fabrication of the films with different phases was achieved by varying growth conditions, particularly substrate temperature and the oxygen/argon ratio in the vacuum chamber. X-ray diffraction studies showed that the V_6O_{13} films are highly oriented en the (00 ℓ) direction, which had not been previously reported for films grown by sputtering. Good structural orientation was also found for the VO and VO_2 films. The films were characterized for their optical properties, by transmission measurements in the visible and ultraviolet range, as well as for their electrical properties, by measurements of the change in resistance as a function of temperature. Some of the properties, both optical and electrical, exhibited by polycrystalline V_6O_{13} powders were verified. Optical transmittance results for VO thin films, which had not been published before, are reported. For the V_6O_{13} films no evidence was found for a semiconductor - to - metal transition in the temperature range 120-200K, in which the material behaved as a semiconductor. This contradicts previously published results for V_6O_{13} powders, but agrees with results previously published for films of this material grown by the CVD technique.

RESUMEN

Se crecieron películas delgadas de distintos de óxidos de vanadio en fases puras: VO, V_6O_{13} y VO_2 , sobre sustratos de vidrio. La técnica de deposición utilizada fue “sputtering” reactivo con magnetrón dc. La fabricación de las películas de distintas fases se logró variando condiciones de deposición, particularmente la temperatura del sustrato y la proporción de oxígeno/argón en la cámara de vacío. Estudios de difracción rayos x demostraron que las películas de V_6O_{13} son altamente orientadas en la dirección (00 ℓ) lo que no había sido reportado anteriormente para películas crecidas por la técnica de “sputtering”. Se encontró también buena orientación estructural para las películas de VO y de VO_2 . Las películas fueron caracterizadas por sus propiedades ópticas realizándose medidas de transmitancia en el rango de luz visible y ultravioleta, así como por sus propiedades eléctricas, midiéndose el cambio de la resistencia en función de la temperatura. Verificamos con películas delgadas algunas propiedades, tanto ópticas como eléctricas, que exhibe el polvo policristalino de V_6O_{13} . Reportamos resultados para transmitancia óptica en películas delgadas de VO, que no habían sido reportadas hasta el momento. Para las películas de V_6O_{13} no se encontró evidencia de una transición de semiconductor a metal en el rango de temperatura de 120K a 200K, en el cual el material se comportó como semiconductor. Esto contradice resultados que han sido previamente publicados para polvos de V_6O_{13} , pero está de acuerdo con resultados publicados para películas de este material crecido por la técnica de deposición por vapor químico (CVD por sus siglas en inglés).

Declaración de derechos de autor

Esta tesis no puede ser reproducida en todo o en parte, de cualquier forma o mediante cualquier sistema, sin permiso por escrito del autor.

DEDICATORIA

A Jazmín, mi compañera de toda la vida...mi eterna novia,
mi tierna esposa...mi amor.

A mis dos pequeños Carlos Ernesto y Aquiles Tupac...
carruseles de risas, faros de mi alegría...

Agradecimientos

A mi profesor Félix Fernández, por su inagotable paciencia y su siempre amable disposición, cualidades que resaltan a una gran persona y un excelente profesional.

Una persona que merece todo mi respeto, el Ingeniero Alfredo Moreu (don Alfredo), siempre apoyándonos en el trabajo diario, siempre tratando de enseñarnos algo, siempre con el buen humor, siempre con una mejor idea, gracias.

Hay muchas personas a las cuales tengo que agradecer su apoyo, en esta aventura por la Isla del Encanto. A mi hermano de corazón, Armando Rua, sin su concurso no hubiera sido posible nada de esto. Pochi estoy orgulloso de tener un amigo como tu. Al padrino de mis hijos, mi gran amigo Jesús Correa, su apoyo incondicional y sus buenos consejos me han permitido tener un mejor panorama de la vida. A mis buenos amigos Gabriel Goenaga, Alex Támara, Dalí Miranda, Tedy Ramón del Valle, Joaquín Aparicio, Hugo Hernández, José Stevenson, Carlos Reales, Ademir Flores, Edilberto Lozano. Todos militantes de la vida. Un gran aprecio.

In Memórium

A José Hernández

El músico, el pintor....el loco.

Asesinado.

Vivió como quiso,

Que la locura lo tenga en su regazo como el mejor de sus hijos.

TABLA DE CONTENIDO

Lista de figuras y tablas.....	xi
Capítulo 1 Introducción.....	1
Capítulo 2 Trabajos previos.....	4
Capítulo 3 Técnica de deposición.....	10
3.1 Fundamentos físicos.....	11
3.2 Sputtering magnetrón.....	13
Capítulo 4 Estructura cristalina del V_6O_{13} y VO_2.....	18
4.1 Estructura cristalina del V_6O_{13}	18
4.2 Estructura cristalina del VO_2	21
Capítulo 5 Procedimiento experimental.....	27
5.1 Crecimiento de películas delgadas.....	27
5.2 Substrato.....	27
5.3 La cámara de vacío.....	28
5.4 Deposición.....	29
5.5 Caracterización.....	31
5.5.1 Espesor de las películas.....	31
5.5.2 Estructura cristalina.....	32
5.5.3 Morfología.....	32
5.5.4 Propiedades ópticas.....	33
5.5.5 Propiedades eléctricas.....	33
Capítulo 6 Resultados, discusión y conclusión.....	34
6.1 Análisis de óxidos de vanadio en fase pura.....	37

6.1.1	Monóxido de vanadio (VO).....	38
6.1.1.1	Difracción de rayos x.....	40
6.1.1.2	Estudio topográfico.....	41
6.1.1.3	Propiedades ópticas.....	43
6.1.1.4	Ancho de banda prohibida para VO.....	44
6.1.2	Óxido de vanadio V_6O_{13}	47
6.1.2.1	Difracción de rayos x.....	49
6.1.2.2	Estudio topográfico.....	51
6.1.2.3	Propiedades ópticas.....	53
6.1.2.4	Ancho de banda prohibida para V_6O_{13}	54
6.1.2.5	Caracterización eléctrica.....	55
6.1.2.6	Transmisión en el IR de películas de V_6O_{13}	61
6.1.3	Dióxido de vanadio.....	63
6.1.3.1	DRX para VO_2	63
6.1.3.2	Estudio topográfico.....	64
6.1.3.3	Caracterización óptica.....	65
6.1.3.3.1	Transmisión en el vis-uv.....	65
6.1.3.4	Estimad del ancho de banda prohibida.....	66
6.1.3.5	Transmisión en IR.....	67
6.1.4	Óxidos de vanadio en fase combinada.....	69
6.1.4.1	Difracción de rayos x.....	70
6.1.4.2	Estudio de transmitancia.....	72
6.2	Recomendaciones.....	73

6.3 Conclusiones.....	74
Referencias	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Esquema de colisión de las partículas con el blanco.....	12
Figura 3.2	Régimen de energías en sputtering.....	13
Figura 3.3	Sistema sputtering magnetrón.....	14
Figura 3.4	Confinamiento de electrones en el cátodo.....	15
Figura 4.1	Estructura cristalina del V_6O_{13}	18
Figura 4.2	Estructuras elementales del V_6O_{13}	19
Figura 4.3	Estructura de VO_2 (R).....	23
Figura 4.4	Estructura de VO_2 (M).....	24
Figura 4.5	Estructura de VO_2 (B).....	25
Figura 4.6	Estructura de VO_2 (A).....	26
Figura 5.1	Foto cámara de vacío.....	28
Figura 5.2	Calibración de la temperatura del sustrato.....	30
Figura 6.1	DRX de la muestra VO.....	35
Figura 6.2	DRX de la muestra en fases combinadas.....	36
Figura 6.3	DRX de V_6O_{13} para la muestra VS42.....	37
Figura 6.4	DRX de VO_2 para la muestra VS49.....	38
Figura 6.5	Fotos de microscopio con óptico de muestras de VO.....	39
Figura 6.6	DRX comparación de muestras de VO.....	40
Figura 6.7	AFM de la muestra VO.....	42
Figura 6.8	Espectro de transmitancia de películas de VO.....	43

Figura 6.9	Ancho de banda prohibida para VO.....	46
Figura 6.10	Ancho de banda prohibida para VO muestra VS59.....	47
Figura 6.11	Fotos con microscopio óptico de muestras de V_6O_{13}	48
Figura 6.12	DRX de muestra VS69 (V_6O_{13}).....	49
Figura 6.13	DRX de polvo de V_6O_{13} patrón de comparación.....	50
Figura 6.14	AFM en dos dimensiones de muestra VS42 (V_6O_{13}).....	52
Figura 6.15	AFM en tres dimensiones de muestra de V_6O_{13}	52
Figura 6.16	Transmitancia de la muestra VS42.....	53
Figura 6.17	Ancho de banda prohibida para V_6O_{13}	54
Figura 6.18	Esquema para tomar medidas de resistencia de V_6O_{13} sobre vidrio.....	55
Figura 6.19	Medidas de resistencia para la muestra VS42.....	56
Figura 6.20	Esquema para tomar medidas de resistencia de V_6O_{13} en Si.....	57
Figura 6.21	DRX de V_6O_{13} sobre Si (111).....	58
Figura 6.22	AFM de la muestra VS83.....	59
Figura 6.23	Medidas de resistencia de la muestra VS83.....	60
Figura 6.24	Espectro de radiación en el IR para V_6O_{13}	61
Figura 6.25	Gráfica de la Temperatura de transición de V_6O_{13}	62
Figura 6.26	DRX para VO_2 muestra VS99.....	63
Figura 6.27	Imagen de AFM de VO_2	64
Figura 6.28	Transmitancia de VO_2	65
Figura 6.29	Banda prohibida de VO_2	66
Figura 6.30	Espectro de IR para VO_2	68
Figura 6.31	Determinación de la temperatura de transición de VO_2	68

Figura 6.32	DRX para óxidos de vanadio en fase mezclada.....	70
Figura 6.33	AFM de la muestra VS52.....	71
Figura 6.34	Espectro de transmitancia de óxido de vanadio en fases mezcladas.....	72

LISTA DE TABLAS

Tabla 4.1	Constantes de estructura para V_6O_{13}	21
Tabla 4.2	Comparación de estructuras de VO_2	22
Tabla 6.1	Condiciones de crecimiento de películas de VO.....	39
Tabla 6.2	Análisis de rugosidad de películas de VO.....	41
Tabla 6.3	Análisis de rugosidad de películas de V_6O_{13}	51

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El vanadio es un metal de transición que presenta estados de oxidación +2, +3, +4 y +5. Sus propiedades potencian la resistencia a la corrosión por lo que históricamente se ha utilizado como aditivo en la fabricación de instrumentación quirúrgica y diversidad de herramientas y maquinaria automotriz. Muchos óxidos de vanadio (VO , V_2O_5 , V_6O_{13} , V_2O_3 , VO_2 , etc.), clasificados dentro de la llamada fase de Wadsley $\text{V}_{2n}\text{O}_{5n-2}$ o dentro de la fase de Magnéli $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$, presentan fases de transición de metal a semiconductor alrededor de cierta temperatura crítica¹⁸.

El estudio a partir de películas delgadas de estos materiales ha tomado mucha importancia en los últimos tiempos, por sus propiedades electrocrómicas y su potencial uso como interruptores ópticos. La presente investigación se propone establecer condiciones generales de fabricación de películas delgadas de óxidos de vanadio, en específico VO , V_6O_{13} y VO_2 , por la técnica sputtering* magnetron dc.

El dióxido de vanadio (VO_2) es el más estudiado, y también el que ofrece más interés debido a sus propiedades ópticas y eléctricas; este experimenta la transición de fase de semiconductor a metal en un rango de temperatura entre 60 y 70°C. Por su parte el V_6O_{13} ha despertado gran interés tecnológico, ya que sus propiedades lo mantienen como potencial candidato a material de cátodo en baterías de iones de litio, en estado sólido. Este material al reaccionar con la inserción de litio experimenta reducción, y se reoxida durante la des-intercalación con un mínima modificación

* La palabra SPUTTERING no tiene equivalente en el idioma español, de modo que la usaremos sin reparos para identificar la técnica de deposición.

estructural. Estudios electroquímicos establecen alta equivalencia electroquímica, mayor de 1Ah/cm^3 . Así como alta energía específica de 890Wh/Kg .¹⁸

La técnica que se utilizó en la fabricación de las películas delgadas es sputtering magnetrón dc, utilizando un blanco de vanadio metálico e introduciendo oxígeno en la atmósfera de la cámara durante el proceso. La oxidación la controlamos usando una mezcla de oxígeno y argón como gas de proceso. La temperatura del sustrato tuvo un efecto no solo sobre el nivel de oxidación, sino sobre la cristalización de la película. La estructura cristalina de las películas se estableció por difracción de rayos x, por medio de la cual verificamos la formación de óxidos de vanadio en fase pura (VO , VO_2 , y V_6O_{13}), así como en fases mezcladas. El estudio topográfico de las películas arrojó buenos resultados, siendo la rugosidad de las muestras alrededor de 120 nm . Evidenciamos con el microscopio de fuerza atómica cómo la formación de granos en las películas depende de la temperatura de deposición.

Otro propósito de este trabajo es caracterizar las propiedades ópticas y eléctricas de las películas. Utilizamos un espectrofotómetro para hacer medidas de transmitancia en el rango de luz visible y en el rango del ultravioleta cercano. Los espectros de transmitancia versus longitud de onda ofrecen un marcado patrón de comportamiento, señalando un pico de máxima transmitancia alrededor de 550nm . Se hicieron medidas de resistencia en función de la temperatura con el objetivo de verificar el cambio de fase en las películas. En el caso del VO y el V_6O_{13} el cambio de fase ha sido comprobado solamente en cristales y polvo policristalino, mientras que en películas delgadas los trabajos son escasos y no se ha podido verificar dicha transición. Nuestros resultados son similares, muy a pesar de que implementamos dos formas de

hacer las mediciones de resistencia en las películas de V_6O_{13} . Una fue hacer la medida sobre la superficie de la película y la otra a través de ella a manera de sándwich. Para poder hacer las medidas de esta forma fue, necesario crecer V_6O_{13} sobre un sustrato conductor. Utilizamos silicio (111) dopado tipo n y obtuvimos V_6O_{13} con orientación preferencial (00 ℓ), sin embargo no encontramos evidencia de una transición de fase de semiconductor a metal en el rango de temperatura entre 120K y 200K.

Capítulo 2

TRABAJOS PREVIOS

Son diversos los reportes sobre crecimiento y caracterización de películas delgadas de los diferentes óxidos de vanadio. A continuación reseñamos los trabajos que sirvieron de material de consulta para la realización del presente estudio.

G.A. Rozgonyi and D.H. Hensler⁸ informan en 1968 sobre el crecimiento de películas de dióxido de vanadio por la técnica de sputtering a 400°C como temperatura del substrato y una razón de argón/oxígeno de 100/1, determinando la relación entre las propiedades eléctricas y la estructura de la película. E.E.Chain⁹ publica en 1986 los resultados de su trabajo al fabricar películas de variados óxidos de vanadio, incluyendo VO₂, aplicando la técnica de sputtering por haces de iones, variando la temperatura de 350°C a 620°C, con presión parcial de argón y oxígeno de 2×10^{-4} y 3×10^{-4} Torr respectivamente, y establece la influencia de la temperatura de crecimiento de las películas en la estructura final de éstas y en sus propiedades ópticas. El mismo E.E. Chain¹⁰ reporta en 1987 los efectos de la variación del flujo de oxígeno, desde 10 hasta 50% con respecto al flujo de argón, en el crecimiento de películas de dióxido de vanadio, utilizando una presión parcial de argón y oxígeno de 2×10^{-4} y 3×10^{-4} Torr respectivamente. Utilizando la misma técnica de deposición encuentra una relación entre el porcentaje de oxígeno inyectado a la cámara y la formación

cristalina de la película, así como también de sus propiedades ópticas para diferentes condiciones de crecimiento de las películas. E.Kusano et al.¹¹ publican en 1988 un estudio sobre la relación entre la estequiometría de películas de dióxido de vanadio crecidas por sputtering y la presión parcial de oxígeno y la temperatura del sustrato. Fueron crecidas variando la temperatura de 300°C a 500°C y una presión parcial de argón y oxígeno de 2mTorr y 0.3-0.5mTorr respectivamente. S. Cogan et al.¹² reportan en 1989 que películas delgadas de pentóxido de vanadio (V_2O_5) crecidas por sputtering rf sobre diferentes sustratos a temperaturas entre 200°C y 220°C en una atmósfera de 90% de argón y 10% de oxígeno, caracterizando las películas en sus propiedades electrocrómicas*, así como el estudio de las propiedades electroquímicas cuando las películas se dopan con litio variando la concentración del dopante. A. Talledo y C.G. Granqvist dan a conocer en 1995¹³ la fabricación por sputtering dc de películas de pentóxido de vanadio (V_2O_5) variando la temperatura del sustrato entre 50°C y 300°C, con una presión de fondo de 10^{-7} Torr y miden las propiedades electrocrómicas, electroquímicas y ópticas.

De los diversos óxidos de vanadio, el dióxido (VO_2) es el más estudiado. Las propiedades que exhibe lo hacen un material promisorio en diversas aplicaciones como interruptores ópticos. Algunos de estos trabajos son reseñados a continuación. C.H. Griffiths y H.K. Eastwood¹⁴ reportan en 1974 el crecimiento de películas delgadas de dióxido de vanadio preparadas por

* Materiales electrocrómicos son aquellos que exhiben capacidad de cambiar, reversiblemente, sus propiedades ópticas cuando se les aplica un campo eléctrico.

sputtering reactivo operado en rf. Las películas fueron crecidas en variados sustratos: cuarzo fundido, zafiro pulido y zafiro pulido recubierto con una fina capa de carbón evaporado. Mantuvieron la presión total en 7.5mTorr y la presión parcial de oxígeno varió entre 0.5 a 2.0mTorr, a una potencia rf constante de 350W. La temperatura de deposición la mantuvieron constante a 800°C. Comprobaron que ocurre un cambio de fase de semiconductor a metal a partir de medidas eléctricas, en 65°C y con patrones similares en los distintos sustratos. En 1997 M. Nagashima y H. Wada¹⁵, usando la técnica de deposición por láser pulsado (PLD por sus siglas en ingles), fabrican películas delgadas de dióxido de vanadio depositadas sobre zafiro y SiO₂. La temperatura de trabajo fue variada en un rango de 300°C - 500°C. La presión de fondo fue 10⁻⁵Torr con presión parcial del oxígeno entre 0 y 30mTorr. Encuentran una dependencia de la resistividad y el coeficiente de resistencia térmica con la temperatura de deposición. M.G Krishna et al.¹⁶ crecen variados óxidos de vanadio por sputtering dc en 1998. Establecen una marcada relación entre la presión parcial de oxígeno en la cámara, variada entre 0.5-1.5mTorr, y la composición de las películas, su espesor, y la transmitancia. F.Y.Gan and P. Laou¹⁷ reportan en de 2004 crecimiento mediante sputtering rf, y caracterización de propiedades ópticas y eléctricas de películas de dióxido de vanadio sobre Si₃N₄/Si, en condiciones de temperatura de 200°C y 400°C, a una razón de argón-oxígeno de 98/2 y 90/10, estableciendo claramente la influencia del flujo de oxígeno en la cámara y la transición de metal a semiconductor observada. Las películas crecidas en la razón 98/2 ofrecieron alta transmisión óptica (entre

70 a 80% para longitudes de onda entre 2 a 10 μ m en la fase semiconductor) pero muy baja transmisión, alrededor de 5%, en la fase metálica.

Son pocos los reportes de estudio del V_6O_{13} en películas delgadas. Es también muy interesante que los estudios reportados no corroboran la transición de fase de metal a semiconductor que experimenta el material grueso a una temperatura de ~ 150 K. Los estudios del V_6O_{13} han sido fundamentalmente en policristales del material sintetizado y principalmente acerca de su comportamiento bajo la inserción de iones de Li, debido a la gran expectativa que ha generado el material para ser utilizado como cátodo en baterías recargables de ión de Li.

En 1989 S. Shin y colaboradores¹⁸ hacen estudios de reflectancia y fotoemisión en la transición de fase de metal a semiconductor en cristales de varios óxidos de vanadio (VO_2 , V_6O_{13} y V_2O_3), crecidos por CVD. Para el V_6O_{13} los espectros fueron medidos en la fase semiconductor a temperatura de nitrógeno líquido y la fase metálica a temperatura ambiente. Encontraron que el máximo para la banda 3d está alrededor de 0.65eV por debajo del nivel de Fermi (E_F). En la fase semiconductor el máximo de la misma banda está alrededor de 0.15eV por debajo de E_F . Encuentran que los espectros de reflectancia del V_6O_{13} presentan la transición alrededor de 2eV, señalan la temperatura de transición en 145K y observan reordenamiento antiferromagnético a 44K. En 1995 A. Gorentein et al¹⁹ crecieron películas delgadas de V_6O_{13} por la técnica de evaporación “flash” a partir de polvo fino del mismo material. Las películas fueron crecidas sobre silicio (111) y a 300°C de

temperatura. Presentaron color azul oscuro y espesor de $0.5\mu\text{m}$. Los autores calcularon el coeficiente de absorción (α) a partir de datos de transmisión y reflexión, obteniendo un valor aproximado de 10^5cm^{-1} . Obtuvieron una conductividad eléctrica $\sigma=3\times 10^{-1}\text{s/cm}$, con energía de activación de 191meV . Realizaron también un estudio electroquímico a partir de la inserción de iones de Li en V_6O_{13} , variando el número de ellos (Li_x). Reportaron que el coeficiente de difusión químico es constante cuando $0 \leq x \leq 2$, con un valor medio de aproximadamente $10^{-13}\text{cm}^2/\text{s}$ y decrece abruptamente con el incremento de la inserción de Li.

B. Sahana y S.A. Shivashankar²⁰ reportaron en 2004 un estudio de películas delgadas de V_6O_{13} , crecidas por CVD sobre cuarzo fundido (SiO_2). La difracción de rayos X de las películas evidenció alta cristalinidad, con ordenamiento a lo largo del eje c, mostrando ocho picos de orientación (00 ℓ). Las medidas ópticas muestran un pico de transmitancia aproximadamente a 540nm . Las medidas de resistividad eléctrica las obtuvieron con la prueba de cuatro puntos, haciendo un barrido de temperatura desde 20K hasta 300K . Sus resultados no advierten la transición metal-semiconductor que experimenta el material grueso en $\sim 150\text{K}$. Sin embargo, la gráfica de resistividad versus temperatura presentada por estos autores muestra un cambio en la pendiente a 125K , lo que evidencia una transición semiconductor-semiconductor.

En 2004 M. Onoda et al²¹ publican un estudio sobre la transición metal-semiconductor sobre muestras policristalinas y sobre cristales de V_6O_{13} . Los especímenes policristalinos fueron preparados por el método de reacción en

estado sólido a partir de V_2O_5 y V_2O_3 , y los cristales por transporte de vapor químico usando TeCl_4 . Para ambos confirman la transición metal-semiconductor. En el cristal reportan la transición a 164K calentando la muestra, y en 152K para el proceso de enfriamiento. Reportaron la medida del coeficiente de Hall del material, $R = 1.1 \times 10^{-6} \text{Tcm}^3\text{C}^{-1}$, calculado variando tanto el campo magnético (de -7T a 7T), como la temperatura (de 160K a 300K). Midieron la susceptibilidad magnética variando la temperatura entre 164K hasta 152K encontrando que cambia de 8.2 a $5.2 \times 10^{-4} \text{emu (molV)}^{-1}$. A una temperatura de 44K verificaron que el material sufre un reordenamiento antiferromagnético.

Capítulo 3

Técnica de Deposición

La técnica usada en la fabricación de las películas delgadas de diversos óxidos de vanadio, incluyendo las películas altamente orientadas de V_6O_{13} , fue sputtering magnetrón dc. Esta técnica está inscrita en los procesos de crecimiento de películas llamado Deposición Física a partir de la fase de Vapor, o PVD (por sus siglas en inglés). Estos procesos se basan en la formación de vapor del material por métodos físicos, con el propósito de que se condense sobre la superficie de un sustrato formando una capa o película delgada del material. Los materiales iniciales en PVD son usualmente sólidos, aunque pueden ser también líquidos.

El principio físico general en el cual se basa el fenómeno de sputtering es transferencia de momentum. El proceso consiste en hacer incidir moléculas o átomos grandes con alta velocidad sobre un material determinado usado como blanco. El impacto de la partícula con la superficie desaloja cinéticamente uno o más átomos del blanco. Estos átomos luego se condensan sobre el sustrato, ubicado cerca del blanco. La diferencia entre los diversos sistemas para deposición por sputtering está en la forma de generar el plasma. Entre estos tenemos: sputtering dc con diodos, sputtering en rf, sputtering magnetrón, sputtering asistido por haz de electrones.

El rendimiento del flujo de sputtering, que es la razón de los átomos extraídos al número de partículas incidentes, depende de la masa y la energía de las partículas que bombardean el blanco, así como del ángulo de incidencia. Además de lo anterior, el rendimiento de flujo de sputtering está directamente relacionado con el tipo de material del blanco y la energía de enlace que exhiben sus partículas¹.

3.1 Fundamentos Físicos

El fenómeno de sputtering se produce en una cámara que debe estar en condiciones de llegar a un buen vacío. A la cámara se inyecta un gas inerte (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) cuyos átomos o partículas se harán incidir sobre el blanco. Por lo general se usa argón por su fácil acceso, peso atómico apreciable y precio competitivo. Si en lugar de usar un gas inerte se inyecta uno reactivo entonces esto afectará la composición de la película resultante. En este caso se dice que la deposición es por sputtering reactivo.

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

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

Describimos los tres rangos de energía interesantes en el proceso de Sputtering (figura 3.1). En la región entre 100 y 1000eV el momentum es transferido a los átomos en la región cercana a la superficie del material, y está caracterizada por la secuencia de las colisiones cerca al punto de impacto. En éste el proceso es llamado “colisional” o “knock-on”. Como algunas partículas rebotan, los átomos cerca de la superficie pueden ser golpeados y extraídos ya que la transferencia de energía se difunde y es

suficiente para vencer la energía de enlace de los átomos. Aquí la sección transversal de dispersión es pequeña y las partículas incidentes alcanzan una profundidad de penetración de algunas décimas de monocapa.

Cuando las partículas tienen energía superior a 1000eV, se aumenta la sección transversal de dispersión y rápidamente se transfiere esta

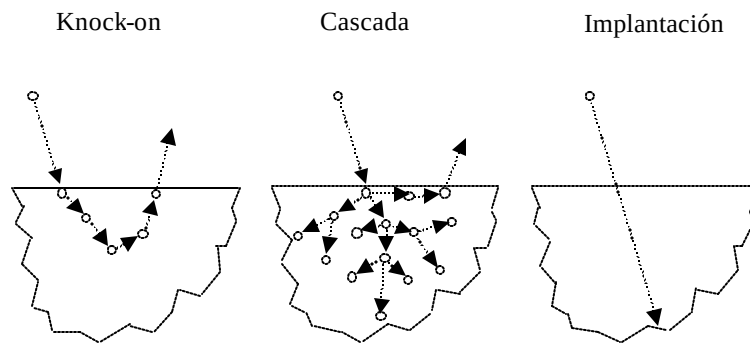


Fig.3.1. Esquema de colisión de las partículas con el blanco en los diferentes rangos de energía. Tomado de la referencia 6

energía a toda la región, y los enlaces de un gran número de átomos cercanos al punto de impacto se rompen simultáneamente. Esta región el proceso se conoce como de “cascada” y puede causar daño y reordenamiento de los átomos. Para efectos de deposición esta región debe evitarse.

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

Para la región de energía entre 100 y 1000eV (figura 3.2) el flujo de sputtering S , que describe el número promedio de átomos extraídos por ion incidente, está entre

0.2 y 2 para la mayoría de los materiales. La distribución de energía de los átomos liberados del blanco tiene un máximo que se encuentra típicamente entre 10 y 40eV, dependiendo de los parámetros del sputtering.

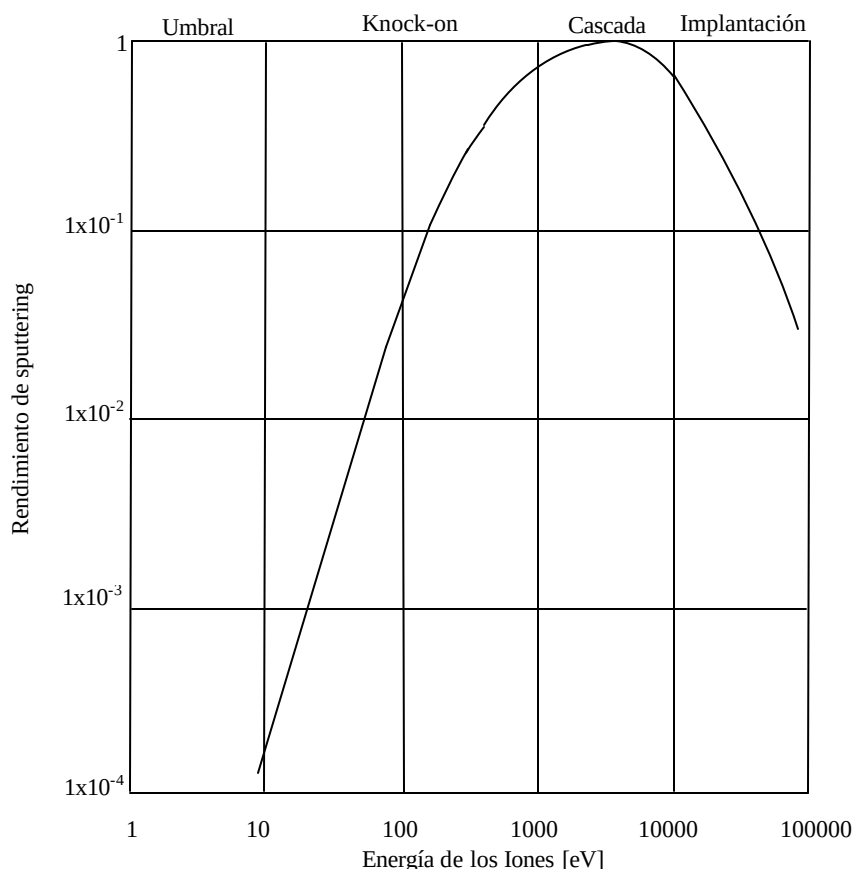


Fig.3.2. Régimen de energías en sputtering. Tomado de la referencia 2.

3.2 Sputtering Magnetrón

Como hemos visto el proceso de sputtering depende en gran medida de la masa y la energía de las partículas que inciden en el blanco, así como de un sistema de vacío que permita manejar presiones adecuadas. Para que se produzca este proceso necesitamos ionizar las moléculas del gas presente en la cámara, y lo logramos

iniciando una descarga eléctrica entre los electrodos. En el sistema, el cátodo (sobre el cual colocamos el blanco) está conectado a una fuente de potencia y el ánodo, formado por el conjunto cámara y calentador (donde colocamos el sustrato), está puesto a tierra. Cuando se le suministra energía al cátodo el gas se ioniza de tal forma que se produce una descarga eléctrica entre los electrodos, produciéndose el plasma que contiene partículas neutras y cargadas (iones positivos y negativos).

El efecto magnetrón, que resulta de la combinación de un campo magnético constante y un campo eléctrico variable permite energizar las partículas así como confinarlas, aumentando el número de partículas por unidad de tiempo que colisionan con el blanco. El sistema sputtering magnetrón dc opera bajo una presión mínima de argón de aproximadamente 5mTorr y trabaja sin dificultades a presiones relativamente altas entre 25 y 50mTorr, las cuales se recomiendan para limpieza del blanco (pre-sputtering). Para efectos de deposición de películas es recomendable trabajar a presiones entre 5 y 15mTorr.

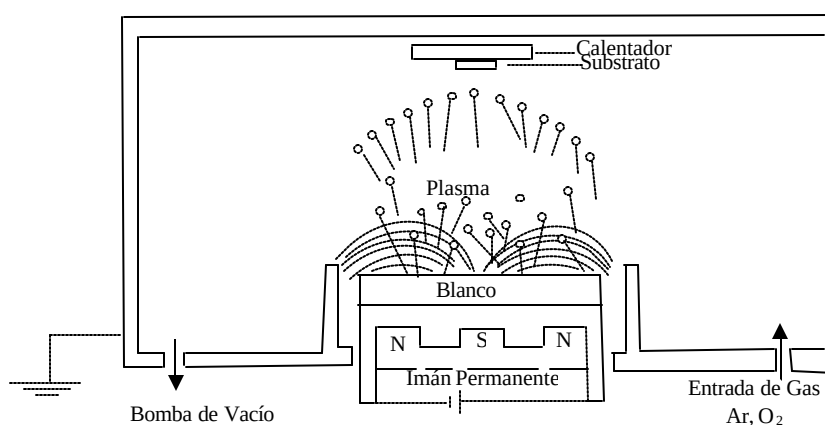


Fig.3.3. Sistema Sputtering Magnetron

En el sistema magnetrón (figura 3.3) se ubican imanes permanentes por debajo del cátodo de tal forma que el campo magnético sobre la superficie de este electrodo sea de unos pocos miles de gauss.

La aplicación del campo eléctrico transversal al campo magnético genera fuerzas de Lorentz que causan que los electrones, en el plasma, viajen en espiral y perpendicularmente a los dos campos $\vec{E}$ y $\vec{B}$. El campo magnético obliga a los electrones a confinarse siguiendo una trayectoria cerrada sobre la superficie del blanco (figura 3.4). En cada instante los electrones confinados dentro del plasma logran un alto grado de ionización cerca del blanco. Esto permite una alta tasa de extracción de material del blanco. Debido a la trayectoria seguida por los electrones confinados la erosión del blanco es en altibajos y en forma de anillo.

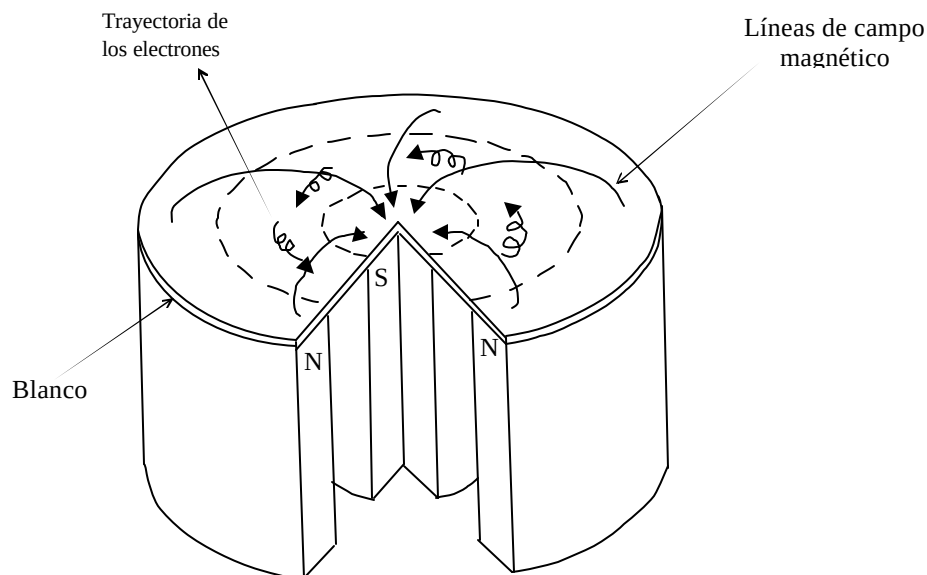


Fig.3.4. Ilustración del cátodo de un sistema magnetrón circular planar donde se muestra la trayectoria de confinamiento de los electrones.

Hay varias geometrías de cátodo para generar el efecto magnetrón. Son más usados en la práctica el de cátodo de forma circular planar, y el rectangular planar o

cilíndrico. Se basan en el mismo efecto de confinamiento de los electrones en una trayectoria cerrada. Para cada una de las geometrías la dirección del campo magnético $\vec{B}$ varía. Así $\vec{B}$ es radial a la superficie del cátodo planar, y tangencial para el caso del cátodo cilíndrico.

Dependiendo de la geometría del cátodo, la tasa de deposición está dada por:

$$R = \frac{kW_0}{t}$$

Aquí k es una constante, que para el sistema circular planar es 1, y para el sistema

cilíndrico $k = \frac{r_c}{r_a}$

donde r_c es el radio del cátodo y r_a es el radio del ánodo. W_0 es el promedio de partículas arrancadas por unidad de área del cátodo y viene dada por la siguiente expresión

$$W_0 = \left(\frac{j_+}{e} \right) St \left(\frac{A}{N} \right)$$

aquí j_+ es la densidad de corriente de iones incidentes sobre el cátodo, e es la carga del electrón, S es el rendimiento de sputtering, t es el tiempo del proceso, A es la masa atómica del material del blanco, y N es el número de Avogadro¹.

Dentro de las ventajas que presenta el sistema sputtering magnetrón, relativo a otros sistemas de deposición de películas (incluyendo los otros tipos de sputtering), podemos señalar que ofrece alta tasa de deposición debido al confinamiento del plasma y evita la remoción de átomos del sustrato y de las paredes de la cámara. Además, el calentamiento del sustrato durante la deposición es reducido, lo que pudiera ser deseable en algunos casos.

Materiales que por su alto punto de fusión y fuertes enlaces moleculares son difíciles de depositar por otros métodos, por sputtering magnetrón es relativamente fácil, y posibilita la obtención de películas con alta calidad, ofreciendo bajas impurezas y rapidez en la deposición.

En cuanto a las desventajas encontramos que el aprovechamiento del material del blanco es reducido, debido a que el confinamiento de los electrones es en una región específica y en forma de anillo, llevando a que solo se aproveche el 25% del material del blanco. Para el caso del magnetrón dc, el blanco debe ser conductor. Además si se utiliza para crecimiento de películas semiconductoras utilizando un gas reactivo, la cámara y el blanco pudieran presentar problemas de contaminación lo que afectaría de diferentes formas el proceso de crecimiento de películas.

El sistema magnetrón operado en radio frecuencia (rf), además de las ventajas señaladas arriba, ofrece la posibilidad de crecer películas a partir de blancos dieléctricos y semiconductores.

Capítulo 4

Estructura Cristalina del V_6O_{13} y del VO_2

4.1 Estructura cristalina del V_6O_{13}

La síntesis de polvo de V_6O_{13} ha sido obtenida por reacción de polvo de vanadio metálico con pentóxido de vanadio (V_2O_5), por interdifusión en estado sólido de V_2O_5 y V_2O_3 a altas temperaturas, y por descomposición térmica de metavanadato de amonio (H_4NO_3V) en una atmósfera inerte.

En 1948 Franz Aebi³ publica el primer estudio sobre la estructura cristalina del V_6O_{13} , estableciendo que consiste en una red monoclinica (fig.4.1), con parámetros de la celda unitaria:

$$a = 11.90 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

$$b = 3.671 \pm 0.005 \text{ \AA}$$

$$c = 10.122 \pm 0.002 \text{ \AA}$$

$$\beta = 100^\circ 52' \pm 2'$$

$$\text{Volumen de } 434.6 \text{ \AA}^3$$

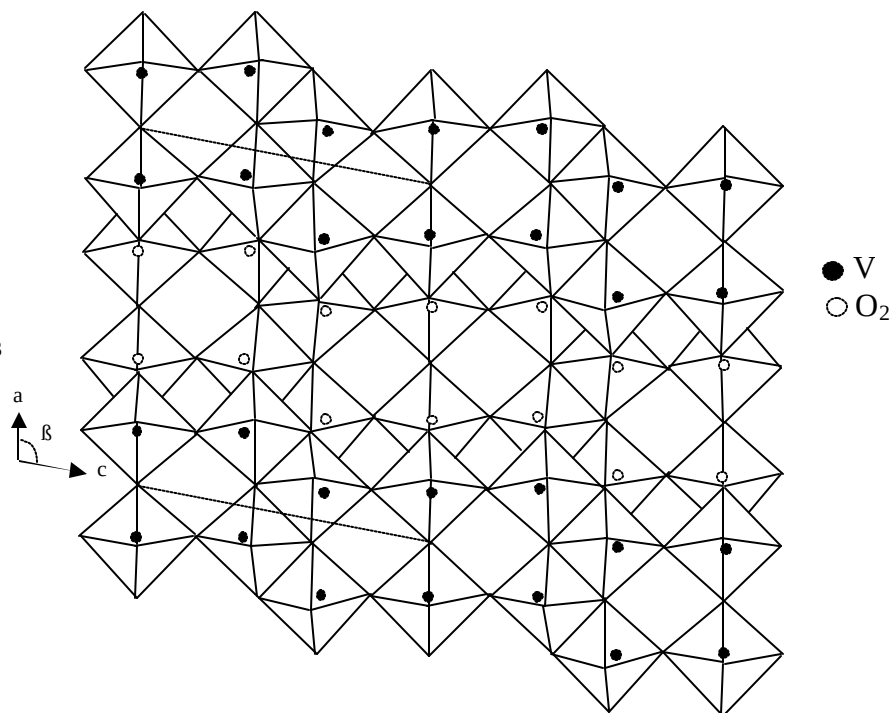


Fig.4.1. Estructura cristalina de V_6O_{13} proyectada en (010). La dirección del eje b es saliendo de la página. Tomado de la referencia 3.

La estructura de este material comprende tres simetrías únicas (posiciones no-equivalentes) de átomos de vanadio V(1), V(2) y V(3), cada uno rodeado por octaedros de oxígeno distorsionados, conectados por esquinas y bordes compartidos, según se muestra en la figura 4.2.

El octaedro $V(1)O_6$ está unido por bordes conectados entre si, formando cuerdas en zig-zag siguiendo la dirección b (fig. 4.2i). Los octaedros $V(2)O_6$ y $V(3)O_6$ también forman cuerdas en zig-zag con bordes compartidos a lo largo de la dirección b, y compartiendo además bordes a lo largo del plano ac de modo que forman dobles líneas en zig-zag a lo largo del eje b (Fig.4.2ii).

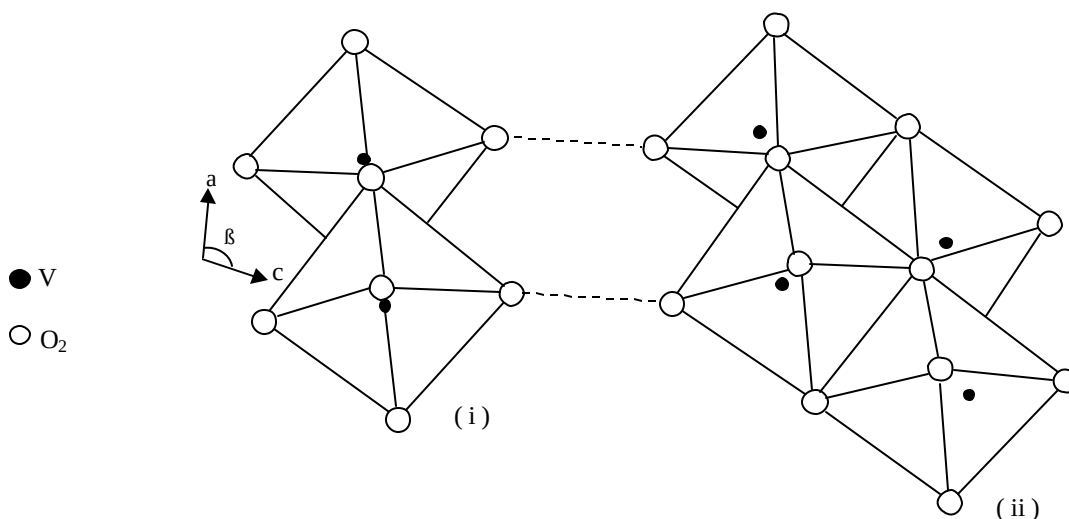


Fig.4.2. Los dos tipos de estructuras elementales que pueden distinguirse en V_6O_{13} . La dirección del eje b es saliendo de la página. Tomado de la referencia 3.

Las cuerdas se unen formando placas paralelas al plano ab. Cada elemento forma una capa de octaedros en el plano ab, formando una red tridimensional con esquinas compartidas a lo largo de la dirección (010). Wilhelmi y colaboradores³

reportan un estudio de refinamiento de la estructura cristalina de V_6O_{13} . Los parámetros de la celda unitaria determinados por ellos muestran pequeñas variaciones respecto a los valores reportados por Aebi:

$$a = 11.922 \pm 2 \text{ \AA}$$

$$b = 3.680 \pm 1 \text{ \AA}$$

$$c = 10.138 \pm 2 \text{ \AA}$$

$$\beta = 100.87 \pm 2^\circ$$

$$Vol. = 436.8 \text{ \AA}^3$$

El vanadio en V_6O_{13} tiene valencia mixta: $2V^{4+}(d^1)$ y $V^{5+}(d^0)$. Los dos tipos de cadenas en zig-zag a lo largo del eje b están determinados por V^{4+} y los mezclados determinados por V^{4+} y V^{5+} .

El V_6O_{13} muestra transición de metal paramagnético a semiconductor paramagnético con distorsión estructural de grupo espacial $C2/m$ a grupo espacial $P2_1/a$, en $T \sim 150K$. A una temperatura aún más baja se establece un ordenamiento antiferromagnético ($T_N \sim 55K$)⁴.

Su resistividad eléctrica medida a lo largo de los ejes a , b , y c de la estructura monoclinica muestra comportamiento anisotrópico con cambio de cuatro órdenes de magnitud en $\sim 150K$, a lo largo de cada dirección⁵.

Isao Kawada et al⁴ en 1973 confirman los resultados de las constantes de red del V_6O_{13} , obtenidos con anterioridad, en un estudio de difracción de rayos x del material en polvo. Sus resultados para temperatura ambiente y temperatura de nitrógeno líquido así como el grupo espacial de la estructura para ambas temperaturas se reproducen en la tabla 3.1. Notamos que las constantes de red son muy similares a

las establecidas Wilhelmi y colaboradores, excepto por pequeñas diferencias para el largo del eje c , así como el cambio de simetría mostrado por la diferencia de grupo espacial a bajas temperaturas.

	Temperatura Ambiente	Temperatura N.L.(78K)
$a(\text{\AA})$	11.92	11.96
$b(\text{\AA})$	3.680	3.713
$c(\text{\AA})$	10.147	10.07
$\beta(^{\circ})$	100.89	100.9
Vol.($\text{\AA}^3$)	437.3	439.4
Grupo Espacial	$C2/m$	$P2_1/a$

Tabla 4. 1. Constantes de estructura para V_6O_{13} [4].

4.2 Estructura cristalina del VO_2

En el amplio grupo de óxidos de vanadio, el dióxido (VO_2) es quizás el que más se ha estudiado, gracias a que presenta ciertas propiedades que lo hacen útil en aplicaciones optoelectrónicas. Este material presenta transición de fase de semiconductor a metálico alrededor de 68°C . El dióxido de vanadio puede adoptar cuatro diferentes estructuras cristalinas (tabla 4.2). Siendo la más estable la de rutilio, que es estable alrededor de 68°C a 1540°C . Estas cuatro estructuras polimorfas para el VO_2 , están basadas en redes bcc, con octaedros de oxígeno y de vanadio.

	Estructura	Grupo Espacial	Densidad (g/cm ³)
VO ₂ (R)	Tetragonal	136	4.67
VO ₂ (M)	Monoclínico	14	4.67
VO ₂ (B)	Monoclínico	12	4.031
VO ₂ (A)	Tetragonal	138	4.035

Tabla 4.2 Comparación de algunas de las diferentes estructuras que presenta el VO₂.

Cada octaedro de oxígeno puede estar alineado a lo largo de dos direcciones perpendiculares, como es el caso de la estructura de rutilio VO₂ (R) y la monoclínica VO₂ (M), o pueden estar alineados mayormente a lo largo de una dirección como en el caso de VO₂ (B) y VO₂ (A). Esta distinción la podemos notar en que estos dos grupos tienen diferentes valores para la densidad (tabla 4.2).

Para el VO₂ (R) la celda tetragonal tiene parámetros $a = b = 4.55\text{\AA}$, $c = 2.88\text{\AA}$. Pertenece al grupo espacial $P4_2/mmm$ (136). Los átomos de vanadio están en el centro de los octaedros regulares, con dos enlaces V–O de 0.1933nm y los otros cuatro de 0.1922nm, con los cuatro ejes alineados alternativamente a lo largo de [110] y $[1\bar{1}0]$. Los diferentes lados compartidos del octaedro construyen cadenas de la estructura a lo largo del eje c (figura 4.3). El cambio de estructura de rutilio a monoclínico, a $\sim 68^\circ\text{C}$, está relacionado con un supuesto apareamiento entre dos iones V^{4+} a lo largo de c_R ²⁶.

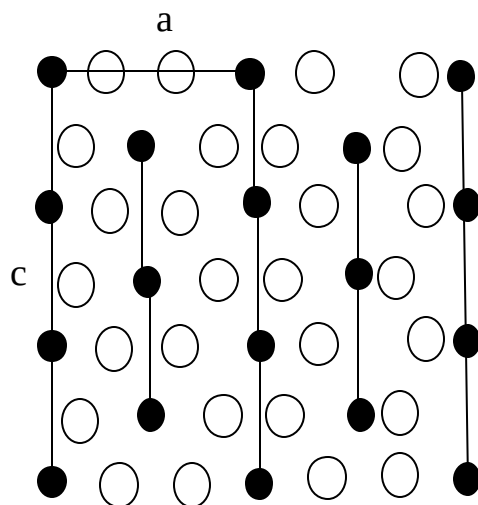
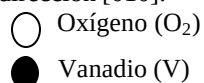


Fig.4.3. Proyección de la estructura de VO_2 (R) a lo largo de la dirección $[010]$.



La distorsión inducida reduce la simetría. Los parámetros de la celda monoclinica en relación con los de la rutilio son: $a_M = 2c_R$, $b_M = a_R$, y $c_M = b_R - c_R$. VO_2 (M) pertenece al grupo espacial $P2_{1/c}$ (14). En la estructura VO_2 (M) se observan patrones de octaedros alineados a lo largo de dos direcciones perpendiculares pero, a diferencia de la estructura de rutilio, los octaedros no presentan longitudes regulares y los átomos de vanadio ya no están en el centro de los octaedros (fig. 4.4), y se ubican a dos distancias diferentes: a 0.215 y 0.3162nm, en lugar de 0.2851nm como en la estructura de rutilio.

Las otras dos estructuras de VO_2 son comunes a la fase de rutilio. Para el VO_2 (B) Theobald et al²⁷ propusieron una estructura monoclinica, con parámetros de celda: $a_B = 12.03 \text{ \AA}$, $b_B = 3.693 \text{ \AA}$, $c_B = 6.42 \text{ \AA}$ y $\beta = 106.6^\circ$, y de grupo espacial $C2/m$ (12).

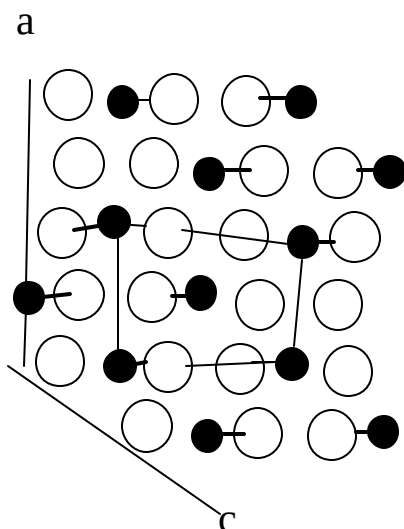
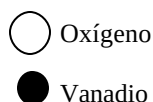


Fig.4.4. Proyección de la estructura del VO_2 (M) en la dirección $[010]$. Tomado de la referencia 26.



La estructura de VO_2 (B) se puede considerar formada por dos capas idénticas de átomos alineados a lo largo del eje b. La figura 4.5, muestra los octaedros arreglados a lo largo del plano (010). En esta estructura los octaedros de oxígeno están deformados y los átomos de vanadio no están centrados en ellos. Se encuentra bastante similitud entre la estructura de VO_2 (B) y la estructura de V_6O_{13} . Ambos forman placas preferencialmente orientadas. El V_6O_{13} y VO_2 (B) solo difieren en la dirección en que los octaedros están unidos en el plano (a, b).

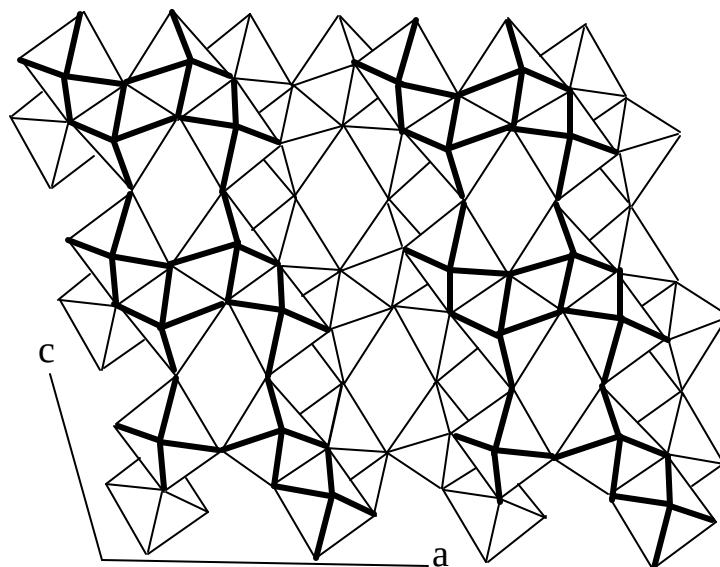


Fig.4.5 Proyección de la estructura de VO₂ (B) a lo largo de la dirección [010].
Tomado de la ref. 26.

La otra fase del dióxido de vanadio llamada VO₂ (A) fue inicialmente reportada por Theobald²⁸ como una fase intermedia en la transformación VO₂ (B) $\longrightarrow$ VO₂ (R). Oka et al.²⁹ definen la estructura de VO₂ (A) como tetragonal, con parámetros $a = b = 8.44\text{\AA}$, y $c = 7.68\text{\AA}$, con grupo espacial P42/nmc (138). La figura 4.6 muestra la proyección a lo largo de [001], la estructura consiste de cuatro capas de octaedros de oxígeno perpendiculares al eje c. La estructura de VO₂ (A) se asemeja a la de VO₂ (B) en que los cuatro ejes doblados de los octaedros de oxígeno están alineados a lo largo de una sola dirección, en este caso en la dirección **c** de la estructura tetragonal.

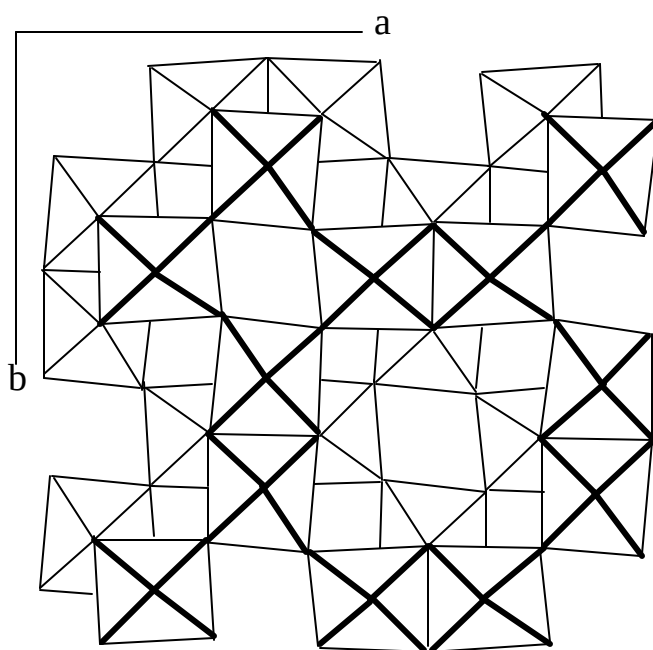


Fig.4.6 Proyección de la estructura de VO₂ (A) a lo largo de [001]. Tomado de la referencia 26.

Capítulo 5

Procedimiento Experimental

5.1 Crecimiento de las películas delgadas.

La técnica utilizada en el crecimiento de las películas delgadas de diferentes óxidos de vanadio fue sputtering magnetrón dc, los detalles de la técnica fueron expuestos en el capítulo 3. El procedimiento y las diferentes condiciones en las que se fabricaron las películas delgadas se dan a continuación.

5.2 Substrato

Todas las películas se crecieron sobre vidrio de cuarzo fundido (SiO_2). Las placas de vidrio utilizadas tienen espesor de 1.0mm y fueron cortadas en diferentes tamaños. Las ventajas que ofrece este vidrio es que puede soportar temperaturas sobre los 1300°C sin fundirse. Por su bajo coeficiente medio de dilatación térmica puede ser calentado y enfriado con poco riesgo de fractura por choque térmico. Además ofrece buena transmisión óptica en el rango del ultravioleta.

El substrato pasa por un proceso de limpieza para eliminar grasa y otras impurezas, de modo que ofrezca una buena adhesión. El método utilizado fue el siguiente:

- Baño de ultrasonido con tricloroetileno (TCE) por 10 minutos
- Baño de ultrasonido con acetona por 10 minutos
- Baño de ultrasonido con metanol por 10 minutos
- Secado a presión con nitrógeno gaseoso

El sustrato se fijó sobre el calentador a 5cm del blanco con pintura de plata para aumentar la conducción térmica entre el calentador y el vidrio, de modo que se reduzca el gradiente de temperatura entre calentador y muestra.

5.3 La cámara de vacío

El diseño de la cámara de vacío es en forma de campana, hecha en acero inoxidable con una aleación de acero tipo 304. El sistema de vaciado de la cámara consta de dos bombas de vacío conectadas en serie: una bomba mecánica de inicio marca Varian modelo SD-201 y una bomba turbomolecular Varian modelo V70, la cual alcanza una velocidad de 75Krpm.

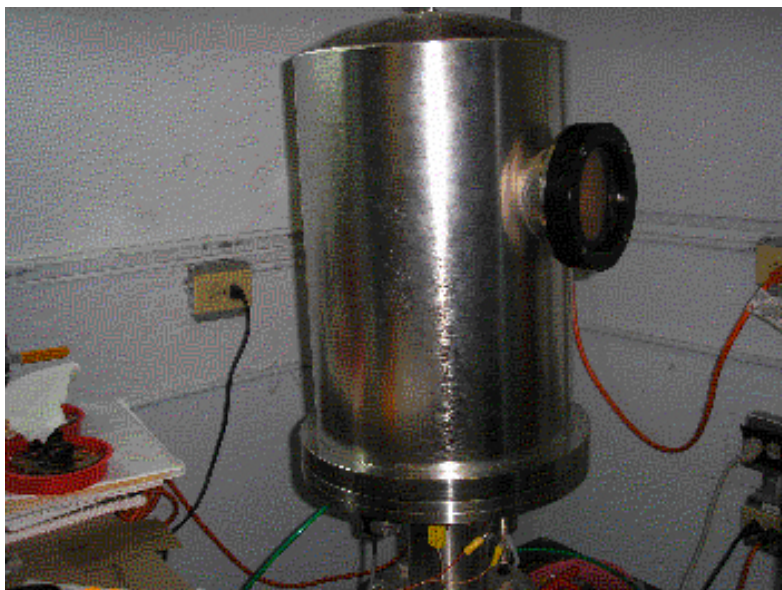


Fig.5.1. Cámara de vacío, para deposición de películas delgadas por sputtering dc

El sistema está equipado con sensores tipo termocupla para medir la presión interior en el rango de bajo vacío ($760 - 10^{-3}$ Torr), y Bayard–Alpert para alto vacío (10^{-3} - 10^{-7} Torr). El acceso de gas a la cámara se hace a través de una válvula manual. El flujo de argón y oxígeno utilizados en el crecimiento de las películas pasan por dos flujómetros de marca MKS de 20sccm (centímetro cúbico estándar por minuto), cada uno. Son controlados por un dispositivo digital MKS tipo 247 de cuatro canales.

5.4 Deposición

La deposición se hace en una atmósfera de argón y oxígeno, bajo condiciones de presión y temperatura controladas. El blanco utilizado es de vanadio metálico de 99.5% de pureza, fabricado por Kurt J. Lesker Company, de 2" de diámetro y 0.125" de espesor. El cañón de sputtering es modelo Torus-2, de Kurt J. Lesker Company. La potencia dc se suministra a través de un generador Advanced Energy, modelo MDX 500. La potencia de operación en el crecimiento de las películas varió entre 100W y 110W. Antes de cada deposición se hizo un "pre-sputtering" durante 20 minutos a una presión de 25mTorr y en una atmósfera de argón. Esta presión se logra estrangulando la válvula de la cámara de vacío. El objetivo es limpiar el blanco de impurezas depositadas en la superficie que puedan afectar la tasa de extracción del material. El "pre-sputtering" se hace girando una barrera metálica ("shuter") sobre el blanco, a una distancia aproximada de 2mm, de modo que no llegue material al sustrato.

La deposición de los distintos óxidos de vanadio se hizo desde temperatura ambiente hasta 600°C. El calentador utilizado es de 1.0" de diámetro, fabricado por HeatWave Labs, Inc. modelo 101275-22, el cual puede trabajar en una atmósfera de

oxígeno. El controlador del calentador es marca Athena, modelo XT25, el cual usa una termocupla tipo K para medir la temperatura del calentador. Establecimos la temperatura efectiva sobre el substrato haciendo una calibración entre la temperatura del calentador y la temperatura en el substrato, la cual presentamos en la gráfica 5.2.

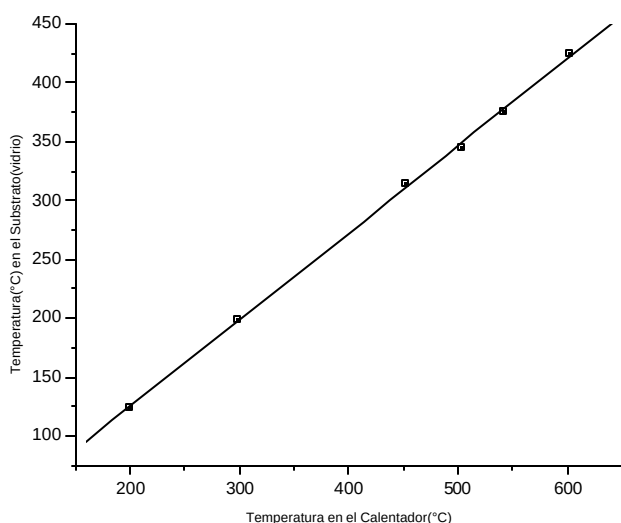


Fig.5.2. Calibración de la temperatura del substrato (°C)

La ecuación de la gráfica en términos de la variable dependiente es

$$T_c = 1.35T_s - 31.28$$

Esta ecuación nos permite calcular el valor a insertar en el controlador del calentador para tener la temperatura, en grados Celsius, deseada en el substrato. La calibración se hizo pegando el substrato al calentador con pintura de plata, y se le colocó mecánicamente una termocupla sobre su superficie para medir el cambio de temperatura sobre el substrato. La cámara se vació, llevándola luego a una presión de 10mTorr, en una atmósfera de argón. Se calentó el vidrio hasta 600°C tomándose los datos de temperatura en el controlador del calentador y en la superficie del substrato.

Simultáneo al proceso de limpieza del blanco, o “pre-sputtering”, se llevó el sustrato a la temperatura deseada. Terminado el tiempo de limpieza se inyectó el flujo de oxígeno y se empezó a bajar la presión en la cámara abriendo la válvula de estrangulación de la cámara de vacío. El sistema es llevado hasta la presión de trabajo (~6mTorr) lentamente, entre 5 y 10 minutos de modo que el plasma no se interrumpa. La presión de trabajo escogida está dentro del rango recomendado para el sistema magnetron dc, señalada en el capítulo 1. La deposición se inicia girando el “shuter” de tal forma que el blanco quede descubierto y puedan llegar las partículas extraídas hasta el sustrato. La deposición se hizo durante 30 minutos al cabo de los cuales se detuvo la fuente de potencia, se cortó el flujo de oxígeno y argón, y el calentador se llevó a temperatura de salón espontáneamente (sin rampa de temperatura), aproximadamente en 120 minutos.

5.5 Caracterización

5.5.1 Espesor de las películas

El espesor de las muestras fue determinado por dos métodos. El espesor de las películas de V_6O_{13} se midió utilizando un perfilómetro de Tencor Instruments modelo AS-100. El otro método usado para medir el espesor fue por interferometría, utilizando un microscopio óptico Nikon tipo Optiphot-2. Para estos propósitos, sobre una esquina del sustrato se pegó un pequeño pedazo de silicio, de modo que sobre esa parte no cayese material y pudiésemos establecer un escalón entre la película y el sustrato. La punta del perfilómetro hace un barrido desde el sustrato hasta la película (o viceversa) pasando por el escalón. El equipo nos ofrece una gráfica en base a la cual calculamos

el espesor determinando la altura del escalón de la película. En el método de interferometría se ubica la imagen, en el microscopio óptico, del escalón y utilizando un filtro de longitud de onda conocida, se busca el patrón de interferencia de la película el cual se muestra en franjas claras y oscuras (franjas de Fizeau). Cada franja es el lugar geométrico de todos los puntos en la película para el cual el espesor óptico es igual. Las franjas de interferencia aparecen corridas cuando pasan por el escalón; esto nos permite medir el espesor de la película (d) utilizando la siguiente ecuación:

$$d = \frac{a}{b} \frac{l}{2}$$

Donde: b es el ancho constante entre las franjas en la película

a es el ancho del corrimiento para una franja

l es la longitud de onda de luz que deja pasar el filtro

5.5.2 Estructura cristalina

La estructura cristalina de las diferentes películas de óxidos de vanadio se determinó por difracción de rayos X, utilizando un difractómetro Bruker AXS, modelo D8 Discover.

5.5.3 Morfología

Con un microscopio de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés) se determinó la morfología de las películas de diversos óxidos de vanadio, así como la rugosidad de estas y el tamaño promedio de los granos.

5.5.4 Propiedades ópticas

Se realizaron medidas de transmitancia óptica a las películas de V_6O_{13} con un espectrofotómetro Hitachi modelo U-2001. El equipo es de doble lámpara (una en el rango del visible y la otra en el de ultravioleta). Inicialmente se calibra con el material del sustrato de modo que las medidas sean las del material depositado sobre el sustrato. El espectrofotómetro mide la transmisión de la película cuando ésta se somete a la radiación de luz de diferentes longitudes de onda. El equipo nos ofrece una gráfica de transmitancia versus longitud de onda, con la que podemos analizar a qué largos de onda la muestra transmite.

5.5.5 Propiedades eléctricas

La caracterización eléctrica a las películas de V_6O_{13} se hizo a partir de la cuantificación de la resistencia que ofrecen las películas en función de la temperatura. Se utilizó un equipo refrigerador MMR modelo C1810 con capacidad de obtener temperaturas desde 80K hasta 700K. El principio de funcionamiento para enfriamiento se basa en el efecto Joule-Thomson. La temperatura se controla por medio de un equipo K-20 de MMR Technologies, Inc. El equipo de refrigeración viene insertado en una cámara de vacío de dimensiones de 2.5" x 6.0" x 0.75", asistida por una bomba mecánica Varian modelo SD-201. Sobre la película de V_6O_{13} , se hicieron dos contactos con indio, a los cuales se pegaron sendos alambres de oro de 1×10^{-3} pulgadas de diámetro. Estos alambres se soldaron a dos terminales por medio de los cuales se midió el comportamiento resistivo de la película en función de la temperatura.

Capítulo 6

Resultados y Discusión

Los procesos de fabricación y caracterización de las películas delgadas se hicieron por las técnicas y procedimientos descritos en el capítulo 5. Se logró crecer películas de diversos óxidos de vanadio variando dos parámetros de fabricación; estos son la temperatura y el flujo de oxígeno inyectado a la cámara de vacío. Ambos parámetros son críticos en el crecimiento de las películas, lo que nos permite establecer condiciones generales y específicas en la fabricación de películas delgadas de óxidos de vanadio por sputtering magnetrón dc. La fabricación de las películas se efectuó haciendo un barrido de temperatura, desde ambiente hasta 550°C, y manteniendo condiciones fijas de operación como flujo de argón, flujo de oxígeno y potencia de la fuente del magnetrón.

Inicialmente hicimos el estudio por difracción de rayos x de las películas delgadas crecidas a diferentes temperaturas. Para bajas temperaturas (desde temperatura ambiente hasta 110°C) analizamos las muestras VS16, VS58, VS59 y VS60. Los resultados identifican estas muestras como monóxido de vanadio (VO). Los espectros de rayos x revelan la orientación adquirida por las películas a lo largo de los dos picos característicos del monóxido de vanadio, como se puede ver en el espectro de rayos x de la figura 6.1. A medida que aumentamos la temperatura (entre 150 °C y 350°C) los espectros de rayos x, identifican la formación de óxidos de vanadio en fases mezcladas. En la figura 6.2, observamos picos pertenecientes a varias fases de óxido de vanadio.

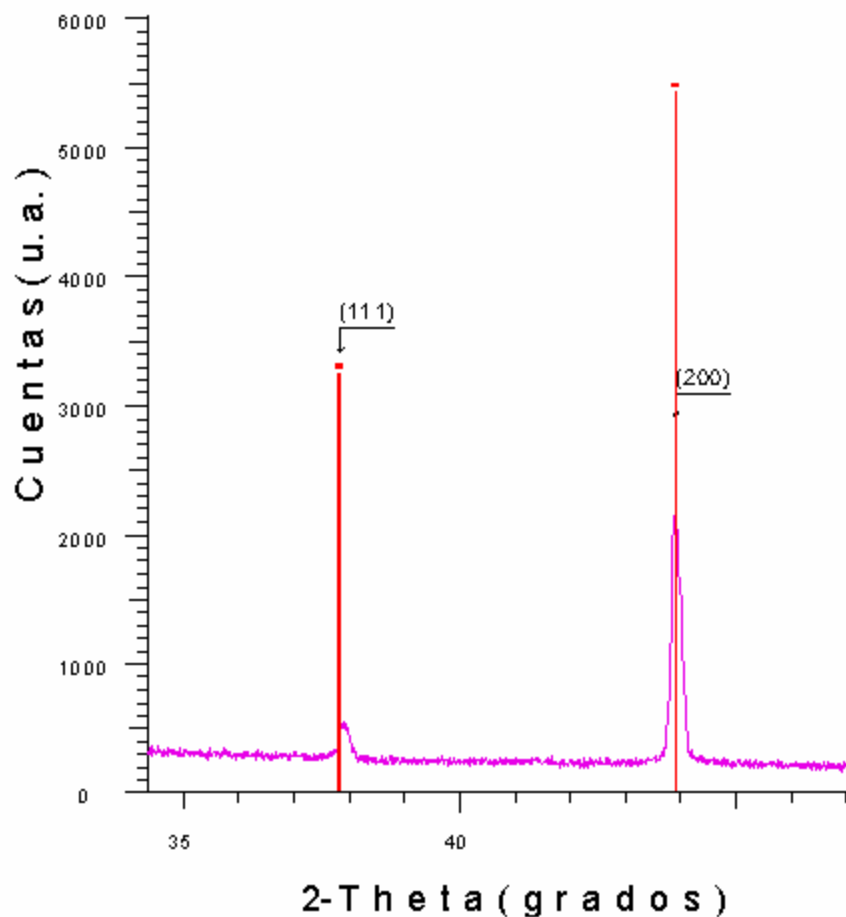


Fig.6.1. difracción de rayos x para muestra de VO crecida a temperatura ambiente. El patrón de VO cúbico está superpuesto de color rojo.

En esta figura observamos picos correspondientes a V_6O_{13} (a, b, c, d, e y f) también V_2O_5 (1, 2 y 3), y algunos picos que no pudimos identificar como una fase específica de óxido de vanadio.

Bajo las mismas condiciones de presión, pero a una temperatura de 400°C se obtuvieron películas de V_6O_{13} . La difracción de rayos x (fig. 6.3) identifican el V_6O_{13} con alta orientación a lo largo de la dirección (00l).

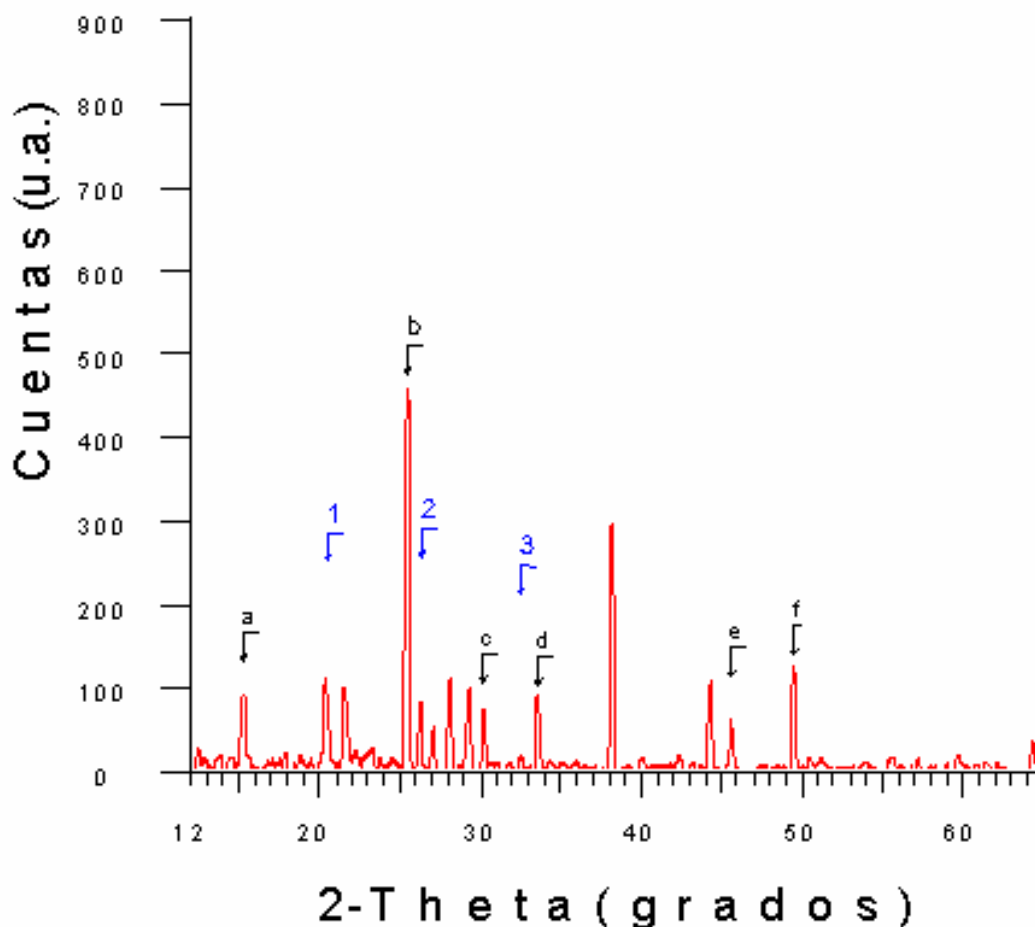


Fig. 6.2. Difracción de rayos x para la muestra de óxido de vanadio en fase combinada

Con la variación de temperatura, manteniendo constante el flujo de argón y oxígeno en la cámara, no fue posible obtener el dióxido de vanadio. Llevando la presión parcial de oxígeno entre 0.5 y 0.6mTorr a una temperatura de 400°C logramos crecer películas de dióxido de vanadio en fase monoclinica. La difracción de rayos x para el VO_2 (fig. 6.4) muestra los picos de orientación característicos del dióxido de vanadio monoclinico.

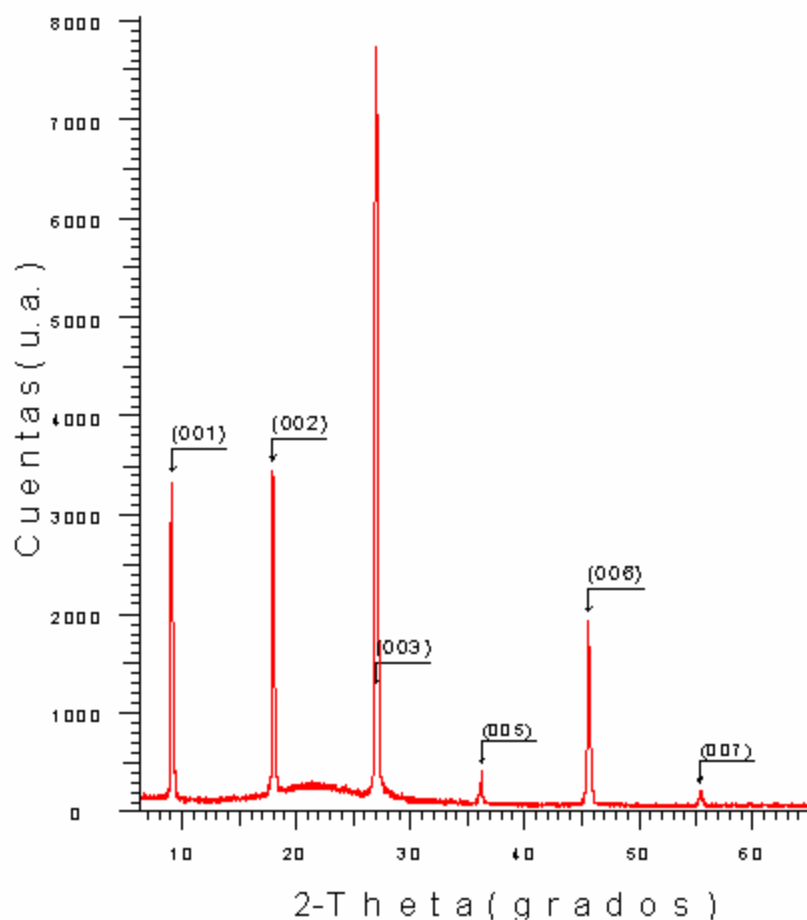


Fig.6.3. Difracción de rayos x de la muestra VS42. Los picos señalados corresponden al patrón de V_6O_{13} .

Confirmado el crecimiento de óxidos de vanadio en fase pura y mezclada, por difracción de rayos x, abordamos el análisis de los óxidos de vanadio obtenidos bajo ciertas condiciones de crecimiento, de dos maneras: los que en fase pura se pudieron obtener (VO , VO_2 , V_6O_{13}), y los óxidos de vanadio crecidos en fase combinada.

6.1 Análisis de óxidos de vanadio obtenidos en fase pura.

En fase pura se logró el crecimiento de películas delgadas altamente orientadas de VO , V_6O_{13} y VO_2 .

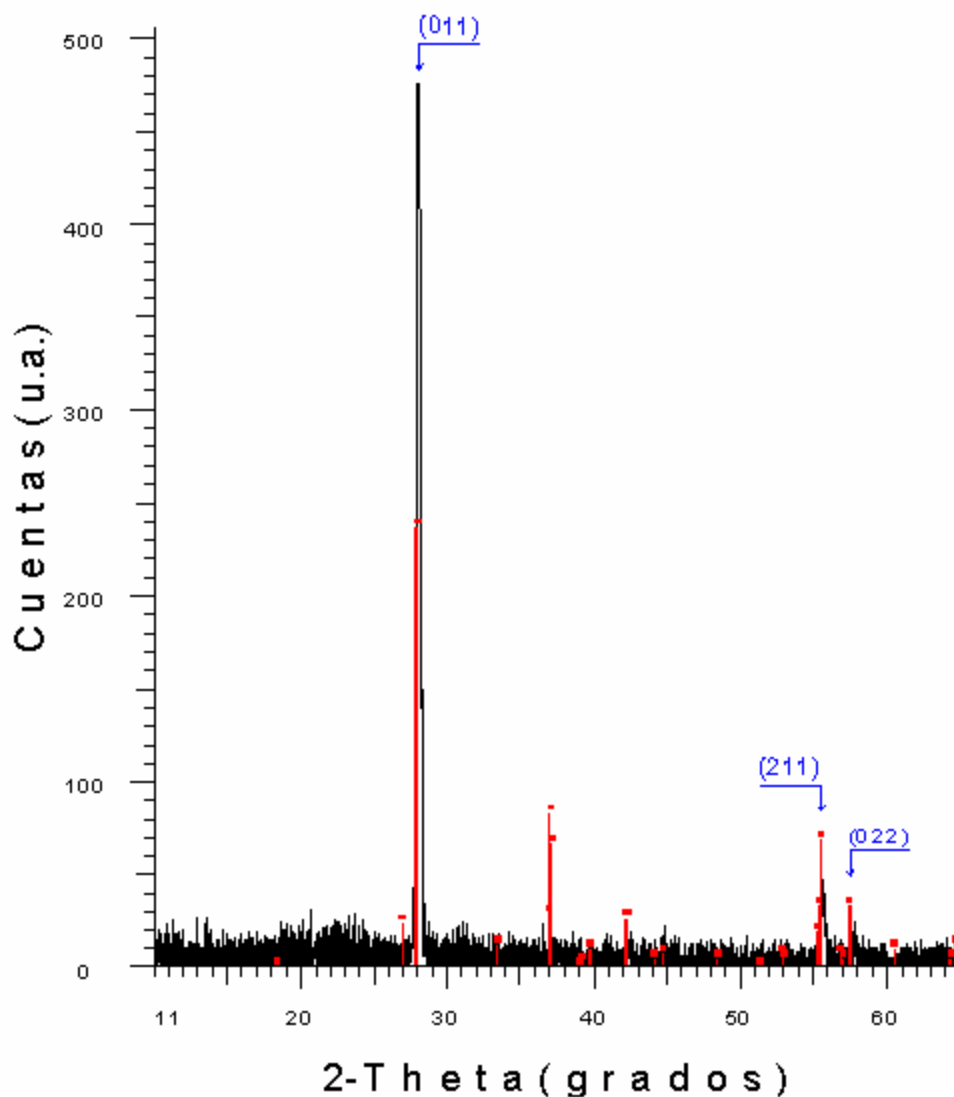


Fig.6.4. Difracción de rayos x de la muestra VS49, correspondiente a VO_2 monoclinico.

6.1.1 Monóxido de vanadio (VO)

Bajo las mismas condiciones de presión y potencia de la fuente del magnetron se obtuvo monóxido de vanadio (VO), entre temperatura ambiente y 110°C (Tabla 6.1). Las muestras analizadas de VO en fase pura son VS16, VS58, VS59 y VS60. Presentan un color amarillo intenso en reflexión y en transmisión. El color amarillo pierde intensidad a medida que aumenta la temperatura de fabricación, lo cual se nota

al comparar las muestras crecidas a 110°C con muestras crecidas a temperatura ambiente ($\sim 30^{\circ}\text{C}$). En la fig.6.5 presentamos imágenes de la superficie de tres muestras de VO, tomadas con microscopio óptico, y que ilustran la textura de las películas.

Muestra	Temperatura($^{\circ}\text{C}$)	Presión parcial de Argón (mTorr)	Presión parcial de oxígeno (mTorr)	Tiempo de deposición (min)
VS16	Ambiente	5.1	0.8	90
VS60	Ambiente	5.1	0.8	30
VS59	67	5.1	0.8	30
VS58	110	5.1	0.8	30

Tabla 6.1. Condiciones de crecimiento de películas delgadas de monóxido de vanadio (VO).

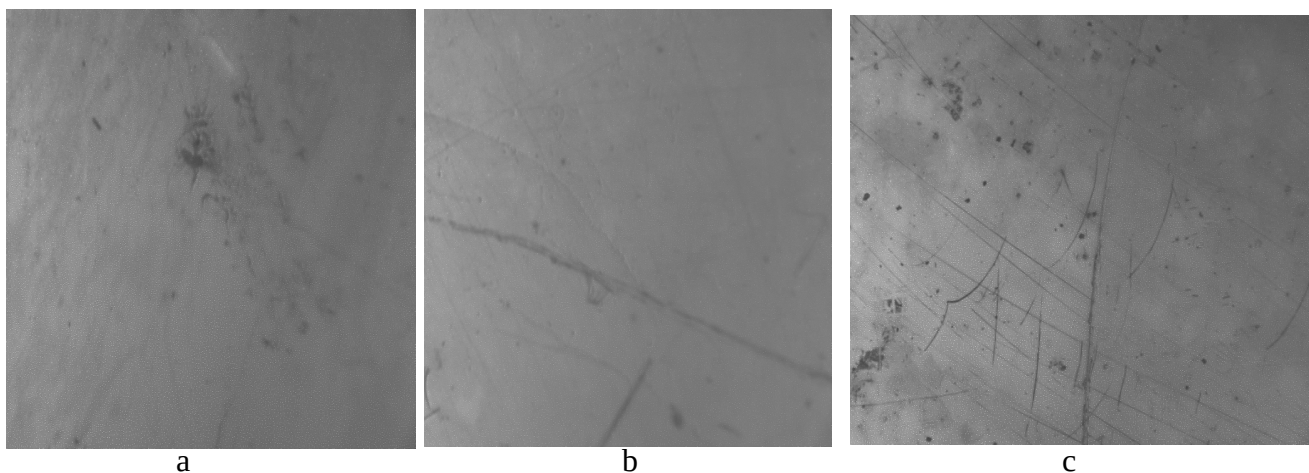


Fig.6.5. Fotos tomadas con microscopio óptico de películas delgadas de VO:
a) VS16, b) VS58 y c) VS59

6.1.1.1 Difracción de rayos x.

Analizamos el espectro de rayos x de las muestras VS16, VS60, VS59, y VS58 correspondientes a óxido de vanadio VO. En la figura 6.6 podemos observar el pico ancho correspondiente al sustrato, vidrio de cuarzo fundido (SiO_2), ubicado aproximadamente en 22° . Los picos característicos de VO cúbico (111) y el (200) que se encuentran alrededor de 38° y 44° aproximadamente, se observan claramente.

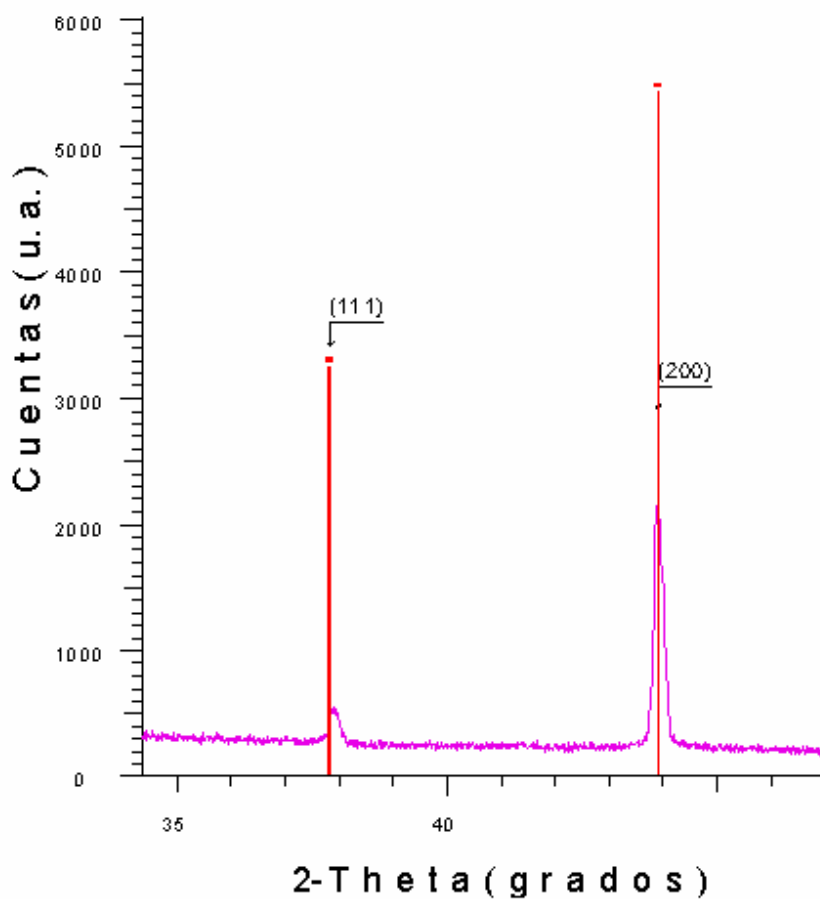


Fig.6.6. Difracción de rayos x para película de VO crecida a temperatura ambiente

La muestra VS16 presenta los picos característicos con mayor intensidad debido a que esta película fue depositada durante 90 minutos, a diferencia de las otras muestras que se depositaron durante 30min, y es por tanto más gruesa. Hay que resaltar que las películas de VO cristalizan desde temperatura ambiente, resultado interesante ya que el substrato en que depositamos es amorfo.

6.1.1.2 Estudio Topográfico

Se hizo análisis de la topografía de la superficie de las muestras de VO con el microscopio de fuerza atómica. La tabla 6.2 muestra los resultados del estudio para cada muestra. Observamos que la rugosidad de la muestra VS16 es aproximadamente tres veces la de la muestra VS60 las cuales fueron crecidas a la misma temperatura, con la diferencia de que el tiempo de crecimiento en VS16 fue de 90 minutos, tres veces mayor que para VS60. En términos generales la superficie de las películas es bastante suave, y la formación de cristales no es evidente. La acumulación de granos es bastante uniforme. La rugosidad se determinó como un promedio de diferentes zonas en la película.

Muestra	Rugosidad RMS (Å)
VS16	60.3
VS60	20.3
VS59	21.9
VS58	64.2

Tabla 6.2. Estudio de rugosidad de las muestras de VO.

La imagen tridimensional por AFM de la muestra VS16 (fig.6.6), es tomada en una región de $5 \times 5 \mu\text{m}$ y está amplificada 10 veces a lo largo del eje Z. Podemos observar la formación de regiones circulares uniformes en toda la superficie. La imagen tomada de la muestra VS16, fue escogida porque la película fue crecida durante 90 minutos, tiempo que permitió la acumulación de granos mostrada en la fig. 6.7 Las otras muestras de VO (VS60, VS59, VS58) no muestran la acumulación de granos uniformes que se ven en la muestra VS16, en razón al tiempo de deposición, factor que influye en la formación y cristalización de las películas.

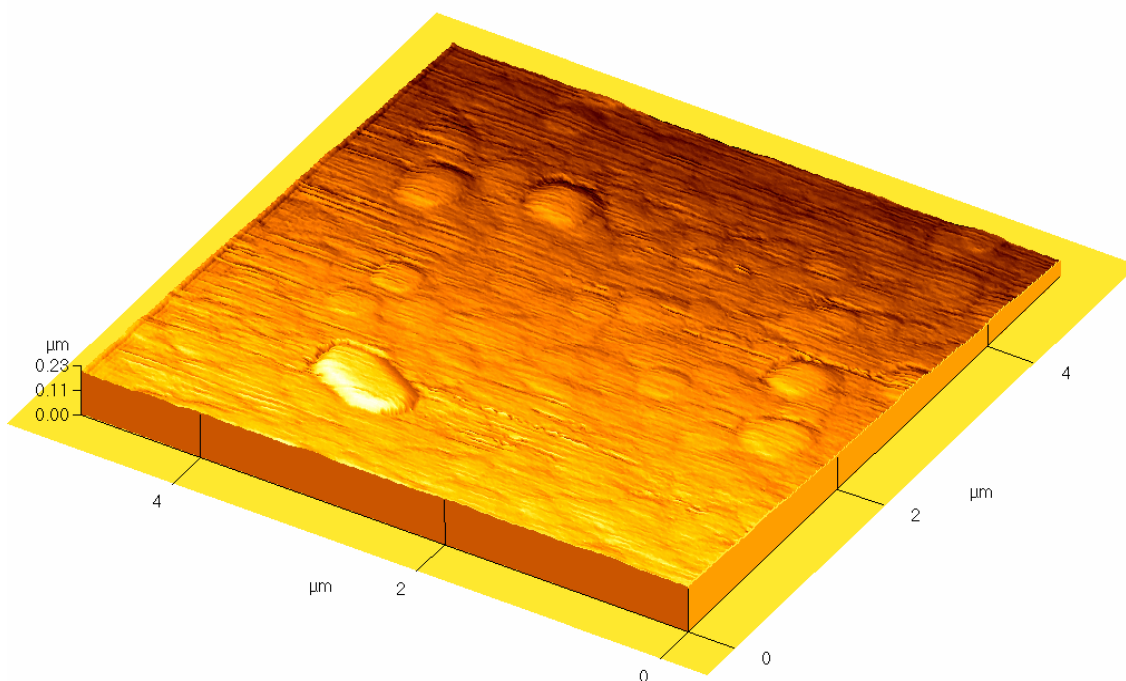


Fig.6.7. Imagen tridimensional de VS16 tomada con microscopio de fuerza atómica. Esta película fue crecida a temperatura ambiente.

6.1.1.3 Propiedades ópticas

A las muestras de monóxido de vanadio se les midió la capacidad de transmisión en el espectro de luz visible y del ultravioleta cercano. Se utilizó un espectrofotómetro de doble lámpara, obteniéndose la figura 6.8 donde se comparan los espectros de transmitancia de las películas de VO. Los espectros de transmitancia de las cuatro muestras de monóxido de vanadio son similares, pero se diferencian en el porcentaje de transmisión de luz que ofrece cada una de ellas.

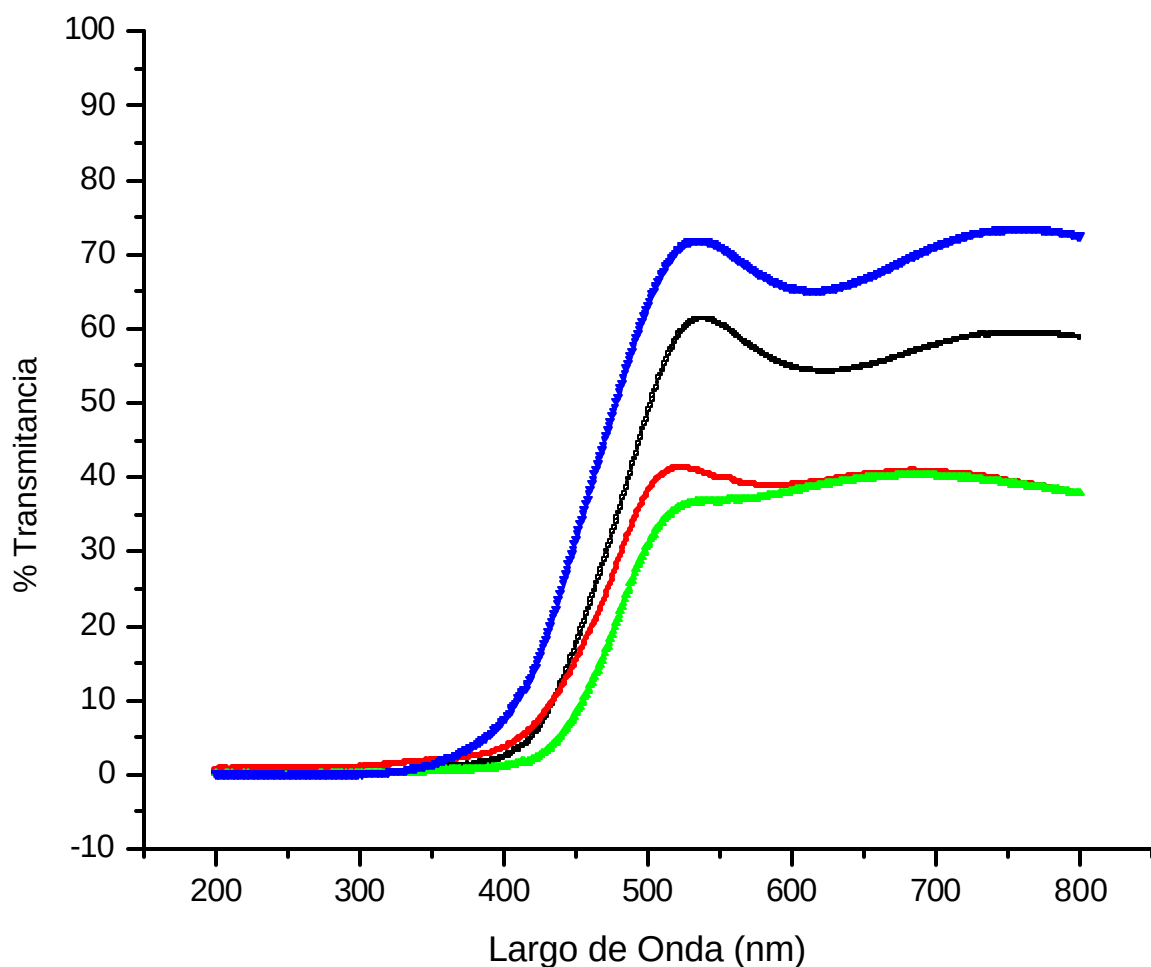


Fig.6.8 Transmitancia de películas delgadas de Monóxido de Vanadio (VO)

- Muestra VS16
- Muestra VS58
- Muestra VS60
- Muestra VS59

Observamos que el rango de luz para el cual las películas de VO comienza a absorber fuertemente ($\lambda < 525\text{nm}$) se mantiene en las diferentes películas, mostrando un comportamiento de absorbancia estable en un rango de temperatura de $\sim 30^\circ\text{C}$ hasta alrededor de 110°C . En general las muestras son bastante transparentes, pero es interesante el hecho que la muestra VS16 sea la que ofrezca mayor transmitancia en el espectro del visible (del orden del 75%). Como señalamos arriba, esta muestra se creció durante 90 minutos y es la que mayor espesor tiene (aprox. $1613 \text{ \AA}$), en comparación con las otras muestras donde el espesor oscila entre 900 y $1200 \text{ \AA}$. La muestra VS59 es la que menos porcentaje de transmisión en el visible ofrece (cerca del 35%). No se registra transmisión en el rango del ultravioleta para ninguna de las muestras.

6.1.1.4 Estimado del ancho de la banda prohibida

En la determinación del ancho de banda prohibida, a partir del espectro de transmitancia que ofrecen las películas de VO, V_6O_{13} y VO_2 , se hizo una aproximación en donde hemos obviado las múltiples reflexiones que ocurren en la película una vez que incide un haz de luz sobre su superficie. Como sabemos, la fracción de luz absorbida está relacionada con el espesor del material, o de la película en nuestro caso. La intensidad del haz de luz, después de pasar a través del material viene dada por:

$$I = I_0 e^{-a t}$$

Conocida con el nombre de ley de Bougert-Lambert-Beer. Aquí I_0 es la intensidad del rayo incidente, a es el coeficiente de absorción lineal del material y t es el espesor de la película. De esta ecuación podemos despejar para a obteniéndose:

$$a = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{I}{I_0} \right)$$

Pero $\frac{I}{I_0}$ es la fracción de luz transmitida por el material de modo que si multiplicamos por 100% obtenemos la transmitancia total: $T = \frac{I}{I_0} 100$, y el coeficiente de absorción queda expresado en función de la transmitancia:

$$a = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{100}{T} \right)$$

Como conocemos el espesor y la transmitancia de las películas podemos hacer un estimado del coeficiente de absorción del material para cada longitud de onda. Aproximaremos el cálculo a una transición directa, de modo que si la gráfica no se puede linealizar estaremos en el caso contrario de transición indirecta. Para el caso de semiconductores con absorción de fotones por transición directa entre la banda de valencia y la banda de conducción, el coeficiente de absorción está relacionado con la energía del fotón por la siguiente expresión:

$$a \propto (hn - E_g)^{\frac{1}{2}}$$

donde h es la constante de Planck, $n = \frac{c}{l}$, es la frecuencia del fotón y E_g es la energía de la banda prohibida.

De modo que podemos ahora graficar a^2 vs E , siendo $E = (hn - E_g)$. Si extrapolamos para encontrar el punto en que $a^2 \cong 0$, entonces $hn = E_g$. Así la gráfica nos

proporciona el valor de ancho de banda prohibido en la intercepción de la linealización de la curva con el eje x.

Tomamos dos muestras de monóxido de vanadio (VS58 y VS59), se hicieron los cálculos respectivos y graficamos el coeficiente de absorción al cuadrado versus la energía.

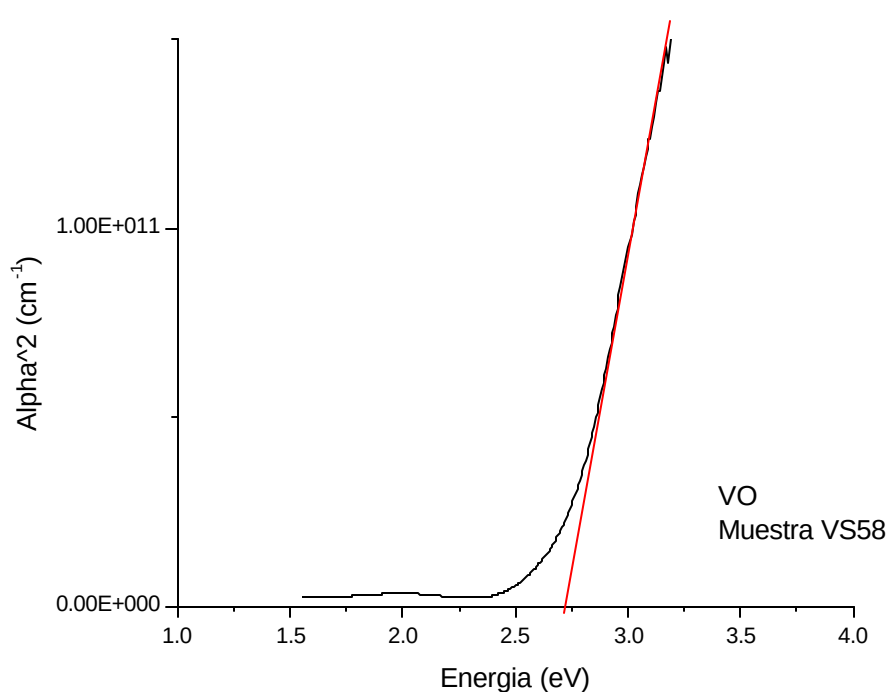


Fig.6.9. Gráfica para el cálculo de ancho de banda, para muestra de VO

La figura 6.9 muestra que el ancho de banda prohibida para la muestra VS58 es aproximadamente 2.7eV. Esta película fue crecida a una temperatura de 110°C, con un espesor aproximado de 107nm. La figura 6.10 nos presenta el ancho de banda de la película VS59 cuyo valor está alrededor de 2.6eV. Esta película fue crecida a 67°C, y

su espesor es aproximadamente 124nm. Los resultados, aunque diferentes, presentan bastante similitud. La diferencia la podemos asociar a la composición de estas películas, que no debe ser la misma.

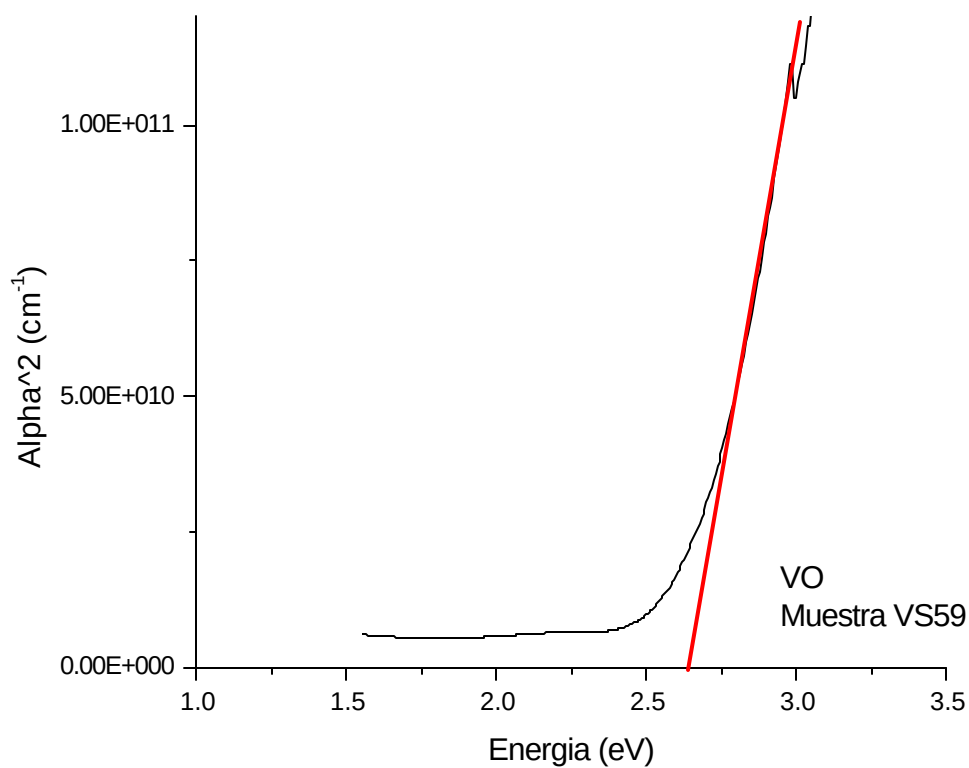


Fig.6.10. Gáfica para el cálculo del ancho de banda para una película de VO, muestra VS59.

6.1.2 Óxido de vanadio V_6O_{13}

Manteniendo fijas otras condiciones de deposición, y variando solamente la temperatura, a partir de 300°C empezamos a notar la presencia de V_6O_{13} , aunque

mezclados con otros óxidos. En 400°C se logró crecer películas altamente orientadas de V_6O_{13} y con esa única fase. Las condiciones de crecimiento de las muestras de V_6O_{13} fueron las siguientes:

Temperatura: 400°C

Presión parcial de Argón: 5.1mTorr

Presión parcial de oxígeno: 0.8mTorr

Tiempo de deposición: 30 min.

Potencia de la fuente del magnetrón: 110 W

El espesor de las distintas películas de V_6O_{13} osciló entre 100nm y 120nm. Estas presentan un color azul-opaco en reflexión y un color verde-amarillo en transmisión.

La apariencia de la superficie se puede observar de las fotos tomadas con microscopio óptico para una amplificación de 50x (fig.6.11). Logramos ver que las muestras no presentan particulado y la textura de la superficie es bastante uniforme.

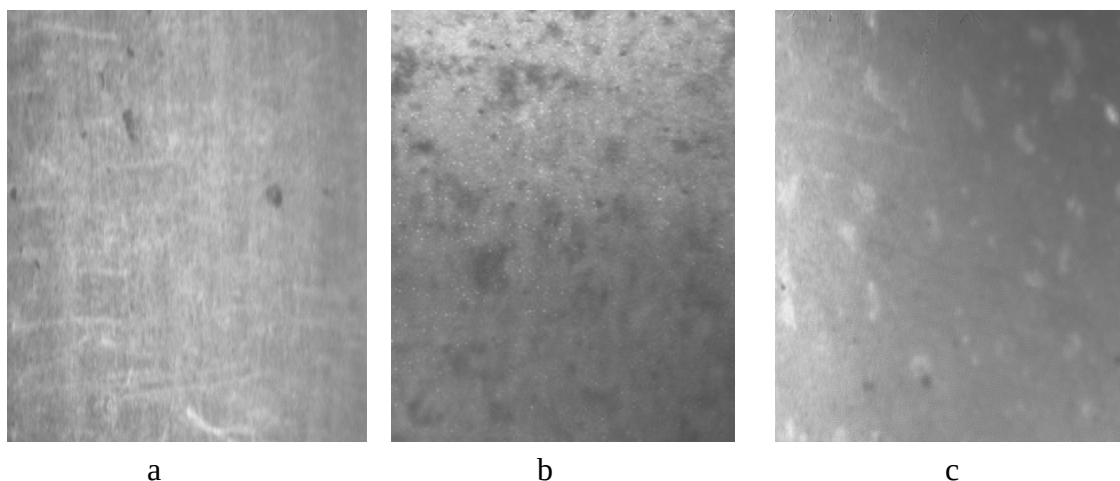


Fig. 6.11. Fotos de las muestras de V_6O_{13} , tomadas con microscopio óptico con amplificación de 50X

a: VS42

b: VS41

c: VS69

6.1.2.1 Difracción de rayos x

La difracción de rayos x de la muestra (fig.6.12) evidencia alta orientación del V_6O_{13} en la dirección de (00l). Este resultado de películas delgadas es acorde a la forma como crece el material grueso, con dirección preferencial en el eje b. Aproximadamente en $2\theta = 19^\circ - 20^\circ$ se registra el pico ancho correspondiente al sustrato, vidrio de cuarzo fundido (SiO_2). El pico de mayor intensidad se encuentra en

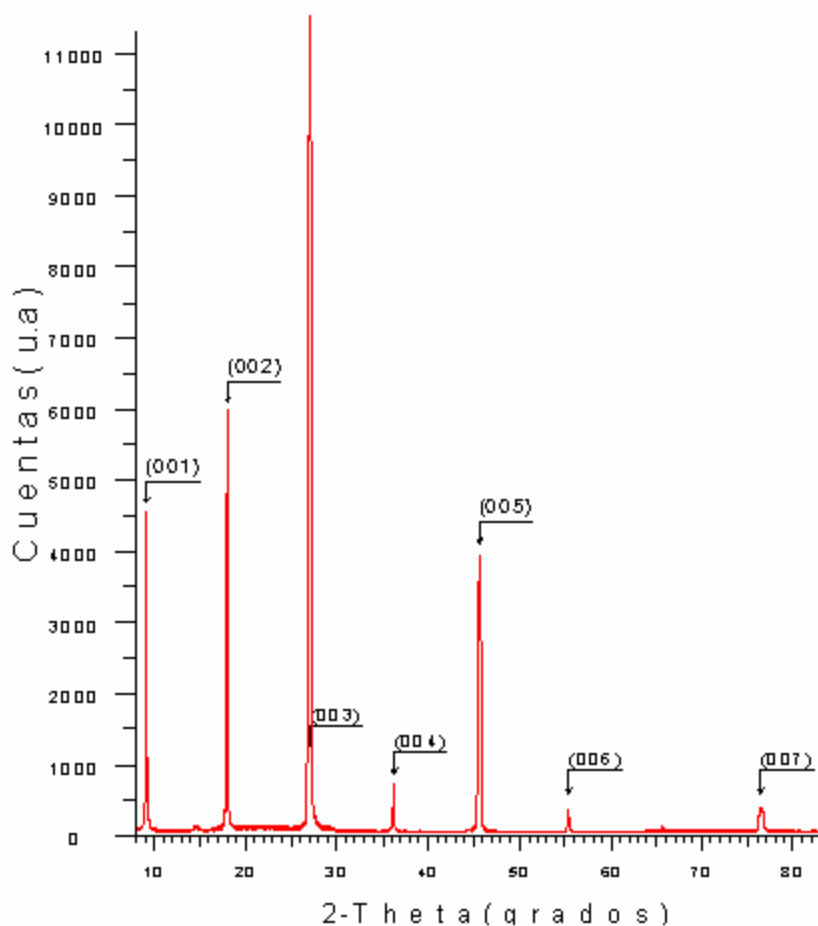


Fig.6.12. Difracción de rayos x para la muestra VS69. Los ángulos señalados corresponden a la dirección (00l).

$2\theta = 26.92^\circ$ y el de menor intensidad en $2\theta = 65.64^\circ$, resultados que concuerdan con la base de datos del espectro de difracción de rayos x de V_6O_{13} , correspondiente al patrón 71-2235 (ICDD), figura 6.13, calculado de los datos de Wilhelmi et al. La estructura es monoclinica y de grupo espacial $C2/m$.

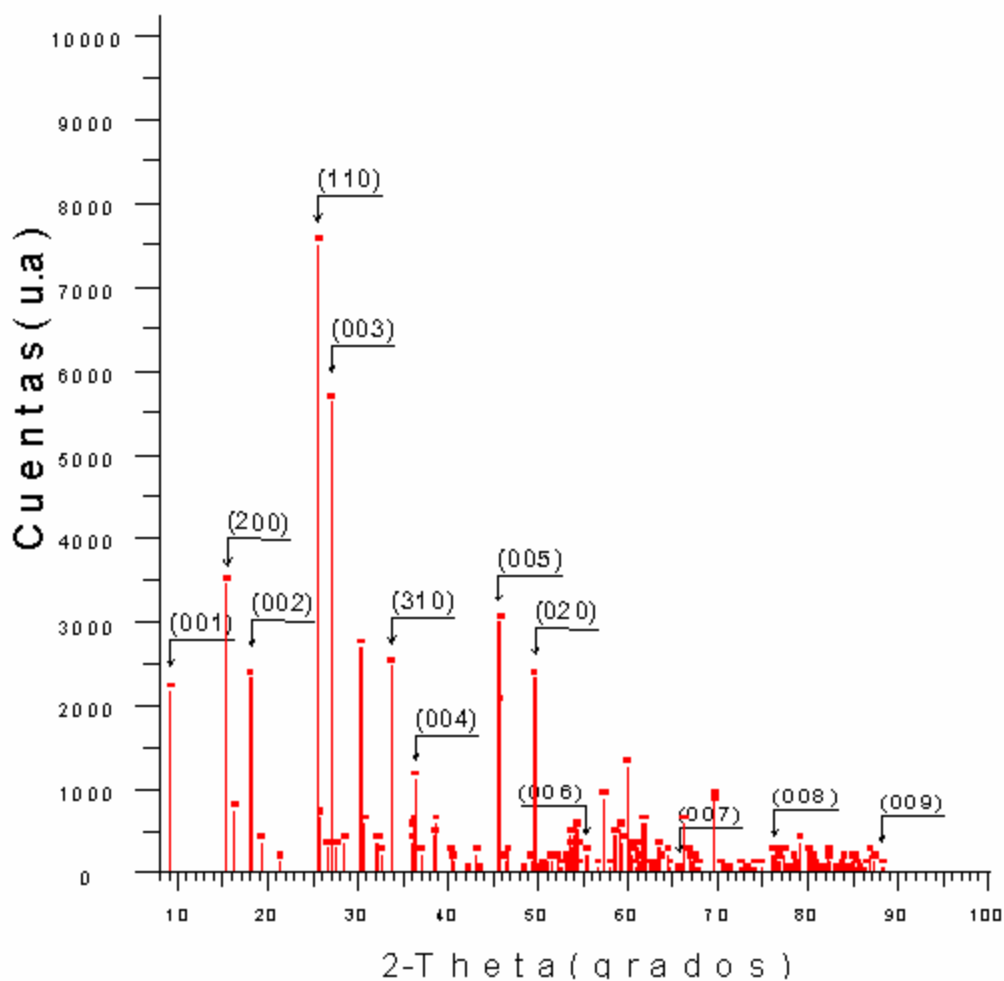


Fig. 6.13. Difracción de rayos x de polvo de V_6O_{13} , patrón de difracción con el que comparamos los espectros de las películas delgadas de V_6O_{13} .

6.1.2.2 Estudio topográfico

El análisis de la superficie de las películas de V_6O_{13} se hizo con el microscopio de fuerza atómica. El crecimiento de cristales es evidente (fig. 6.14). En esta imagen tomada en una región de $5 \times 5 \mu\text{m}$, podemos observar que la forma de crecimiento de los cristales no es homogénea, de modo que la rugosidad se tomó sobre los granos y en las regiones que más uniformidad ofrecían. La rugosidad sobre los granos es de aproximadamente $40 \text{ \AA}$. En tres zonas diferentes de $1 \times 1 \mu\text{m}$, y el equipo nos proporcionó el promedio de la rugosidad rms (raíz media cuadrática) de $380 \text{ \AA}$.

Muestra	Rugosidad rms
VS41	$365 \text{ \AA}$
VS42	$393 \text{ \AA}$
VS69	$377 \text{ \AA}$

Tabla 6.3. Análisis de rugosidad de películas de V_6O_{13}

Diferentes muestras analizadas fueron crecidas bajo las mismas condiciones y observamos que las diferencias en rugosidad (tabla 6.3), para regiones de mayor uniformidad, no son significativas, y podríamos asociar éstas a la incertidumbre en el rendimiento de sputtering. Sin embargo podemos decir que el resultado es bastante similar y que las películas presentan formación de cristales sin uniformidad. La fig. 6.15 ilustra la imagen tridimensional de la muestra VS42, tomada con AFM, sobre una superficie de $5 \times 5 \mu\text{m}$, con amplificación de $\times 10$ en el eje z. Aquí se puede observar la formación de cristales con mucha regularidad.

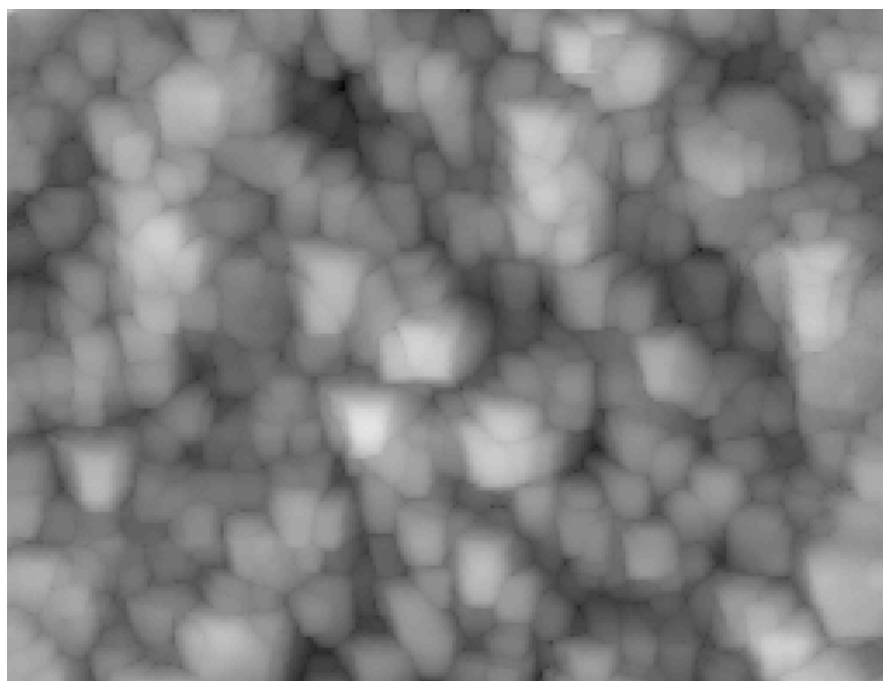


Fig. 6.14. Imagen de AFM en dos dimensiones de V_6O_{13} , tomada en una región de $5 \times 5 \mu m$

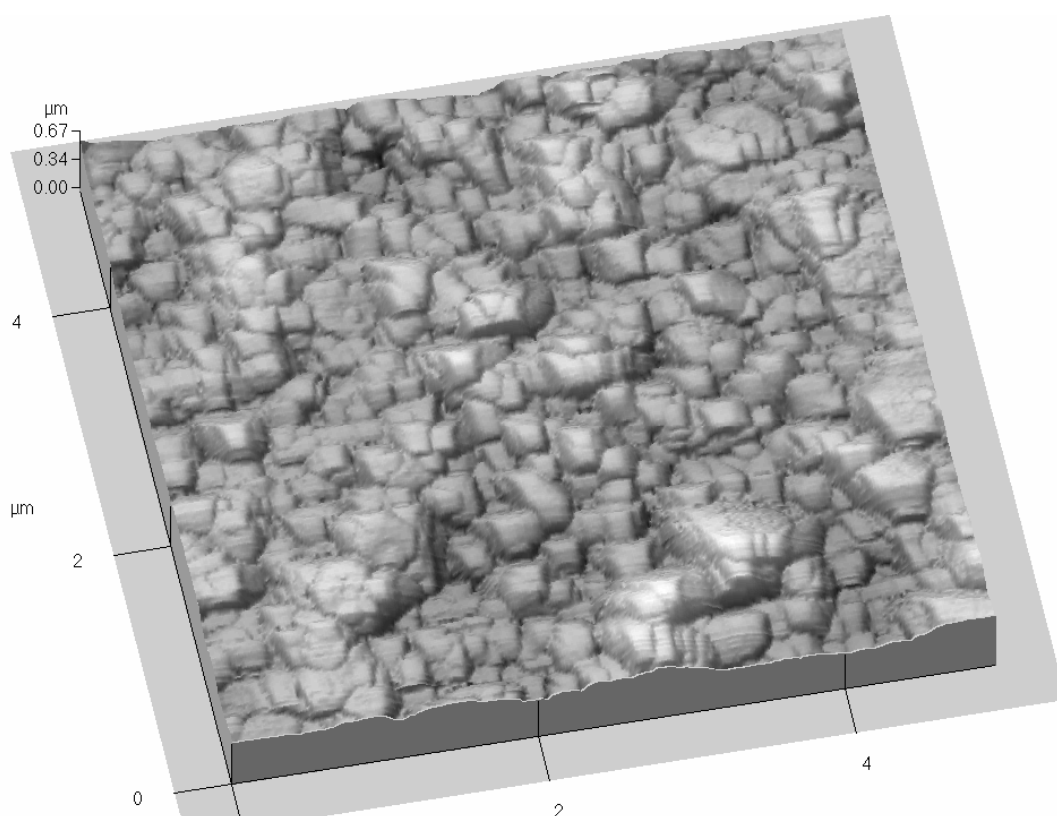


Fig. 6.15. Imagen de AFM en tres dimensiones de una película de V_6O_{13} , tomada sobre una región de $5 \times 5 \mu m$.

6.1.2.3 Propiedades Ópticas

En la figura 6.16 observamos la gráfica de transmitancia versus longitud de onda de la muestra VS42, la cual exhibe fuerte absorción alrededor de 550nm. En el rango de luz ultravioleta cercano no presenta transmisión. Si comparamos con los resultados de B.Sahana y S.A.Shivashankar¹⁹, apreciamos que el espectro es similar; sin embargo apreciamos una notable diferencia en la transmisión (alrededor de 8% en las películas de Sahana), y que es atribuible a la diferencia de espesor de las muestras (100nm contra 500nm de la muestra de Sahana). Al comparar la transmisión para diferentes muestras de V_6O_{13} observamos un comportamiento similar.

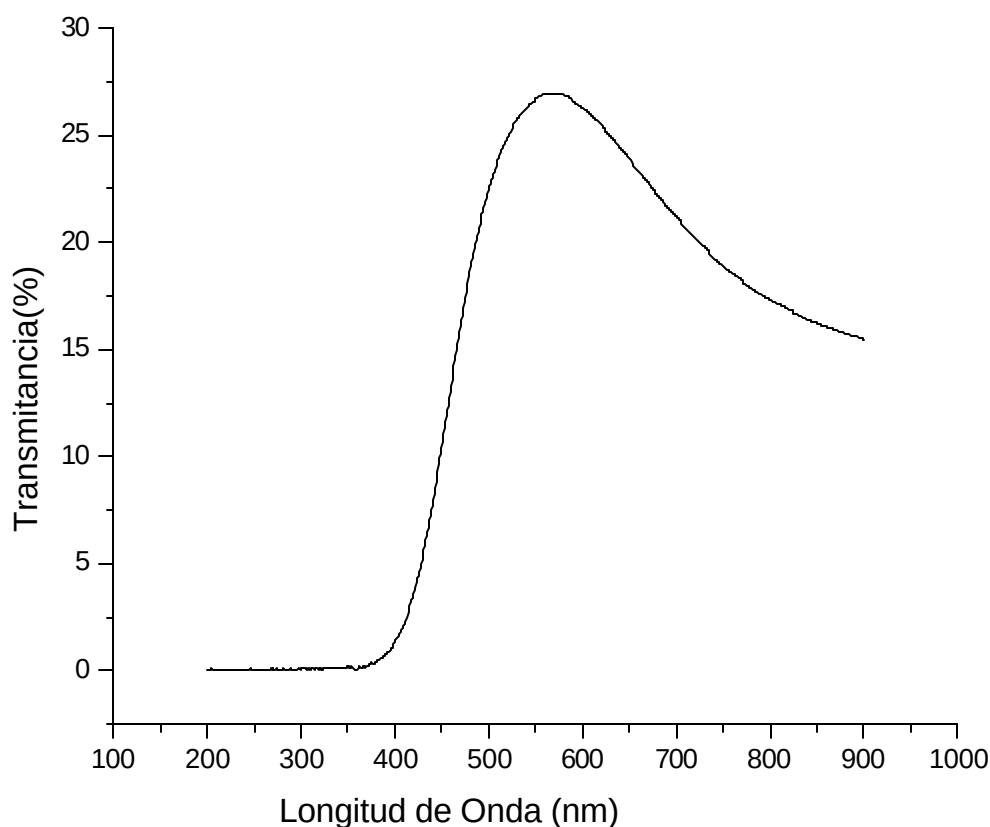


Fig.6.16. Transmitancia de la muestra VS42 correspondiente a V_6O_{13}

6.1.2.4 Estimado del ancho de banda prohibido

La determinación del ancho de banda prohibido para el V_6O_{13} se hizo siguiendo el mismo procedimiento realizado en el apartado 6.1.1.4 El valor estimado es de alrededor de 2.75eV, como se observa en la figura 6.17. Esta gráfica muestra el resultado para la muestra VS42, que es muy similar al de la muestra VS45, que estuvo alrededor de 2.65eV. Estos valores están dentro de los parámetros establecidos por A. Gorenstein et al¹⁹ quienes hicieron un estimado del ancho de banda prohibida en películas de V_6O_{13} , crecidas sobre substratos cristalinos, estableciendo un rango de valores de 2 a 3eV.

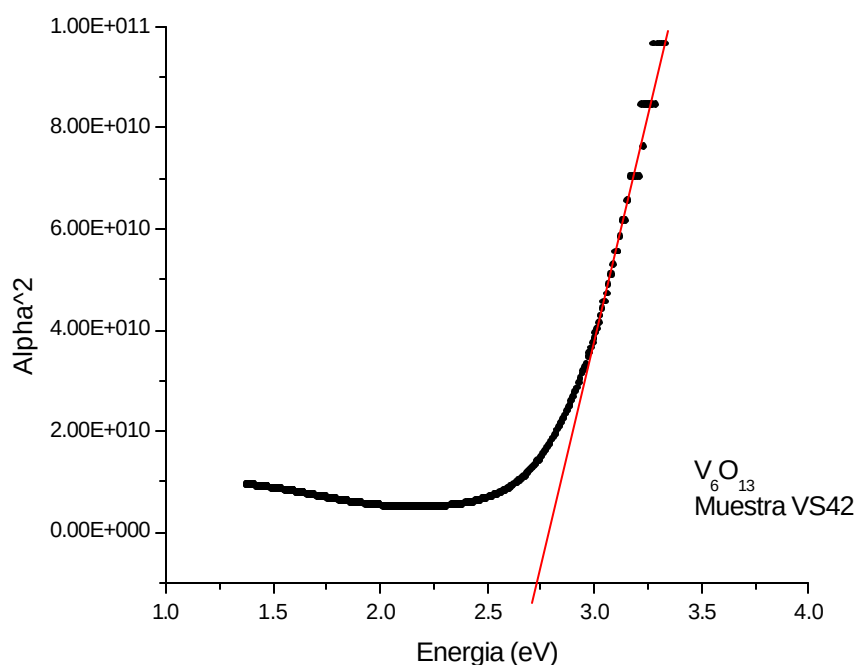


Fig. 6.17 Cálculo de la banda prohibida para la muestra VS42, correspondiente a V_6O_{13} .

6.1.2.5 Caracterización eléctrica

El V_6O_{13} crecido en cristales macroscópicos y polvo exhibe un cambio de fase de metálico a semiconductor alrededor de 150K, con un cambio en resistividad de cuatro órdenes de magnitud, corroborado por diferentes grupos de investigación. Los reportes del material crecido en forma de película delgada son pocos y no se ha podido demostrar la transición de metálico a semiconductor. Se realizaron medidas de resistencia en función de temperatura, de dos formas: Una manera fue sobre la superficie del material y la otra fue a través del material.

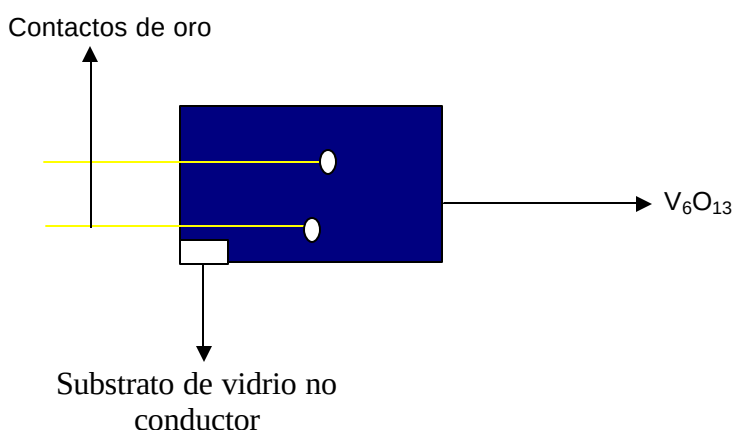


Fig. 6.18 Esquema de la forma como se hizo la medida de resistencia de V_6O_{13} sobre la superficie, crecida sobre vidrio.

Las medidas de resistencia sobre la superficie fueron posibles pegando dos alambres de oro, con esferas de indio, encima de la superficie de la película (fig.6.18). La gráfica de resistencia versus temperatura (fig. 6.19) no evidencia el cambio de fase que experimenta el material grueso. Podemos, sin embargo observar un cambio de pendiente de 0.65 en la curva inferior a 2.83 en la curva superior. El punto donde comienza el cambio de pendiente está aproximadamente en 45K, este resultado es

similar al reportado por Sahana y Shivashankar²⁰ quienes advierten el cambio de pendiente en las mediciones eléctricas en $\sim 125\text{K}$. Ante estos resultados decidimos hacer la medición de la resistencia pero en la dirección de crecimiento del material, lo que nos llevó a crecer V_6O_{13} sobre un sustrato conductor, y haciendo los contactos con los alambres de oro uno sobre la película y el otro sobre el sustrato, a manera de sándwich (fig. 6.20).

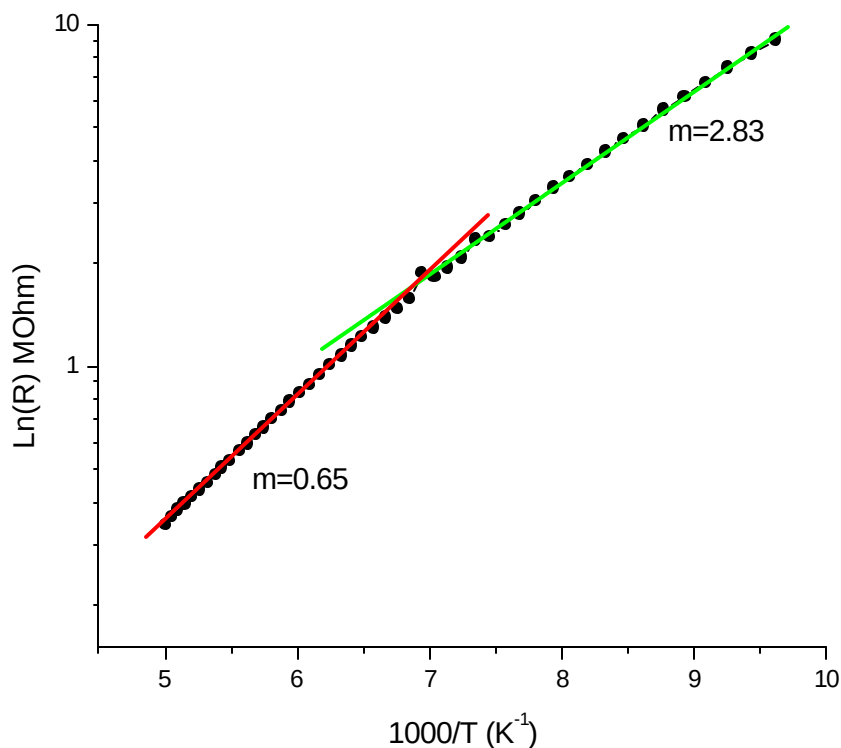


Fig. 6.19. Medidas de Resistencia para V_6O_{13} , hechas sobre la superficie de la película

Utilizamos como sustrato silicio cristalino dopado [Si (111)], tipo n. Logramos crecer V_6O_{13} sobre este sustrato, y bajo las mismas condiciones usadas para crecer el material sobre vidrio.

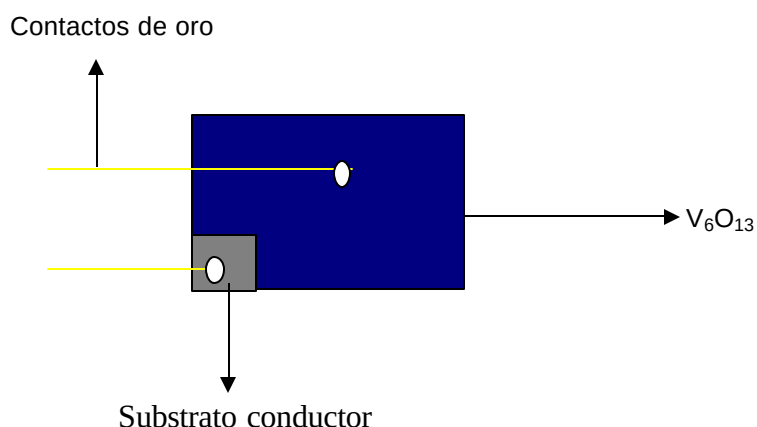


Fig.6.20. Esquema de la forma como se hizo la medida de resistencia de V_6O_{13} crecido sobre un substrato conductor.

La película ofreció una apariencia azulosa en reflexión. Observada la superficie en el microscopio óptico, se aprecia bastante uniformidad y no se ve particulado. La difracción de rayos x de la muestra VS83 (fig.6.21), nos confirma la buena orientación del material, en la dirección preferencial (00l). Apreciamos en el espectro la formación del material en un substrato cristalino, y al igual que en el vidrio su crecimiento es en una dirección preferencial. Los picos (110) y el (311) corresponden al V_6O_{13} pero el pico de mayor intensidad, alrededor de 28° , corresponde al substrato.

Estudiamos la topografía de la película con el microscopio de fuerza atómica. La imagen tomada en una superficie de $5 \times 5 \mu m$ (fig.6.22) no presenta una formación de

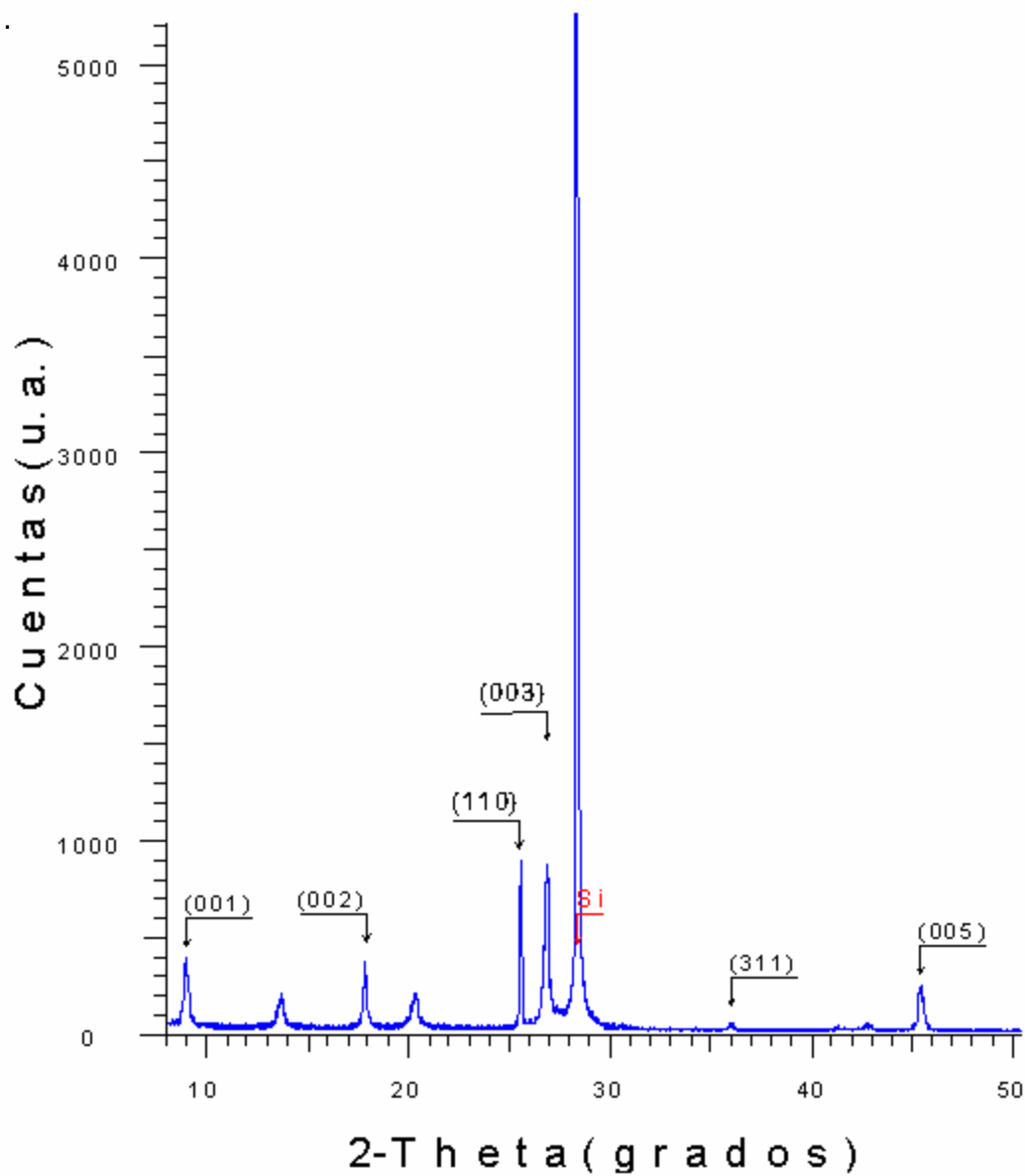


Fig. 6.21. Difracción de rayos x de la muestra VS83. Película de V_6O_{13} crecida sobre Si (111)

Estudiamos la topografía de la película con el microscopio de fuerza atómica. La imagen tomada en una superficie de $5 \times 5 \mu m$ (fig.6.22) no presenta una formación de

cristales bien definidos. Tomamos dos regiones en esta superficie y medimos su rugosidad rms, obteniendo un promedio de $415\text{\AA}$.

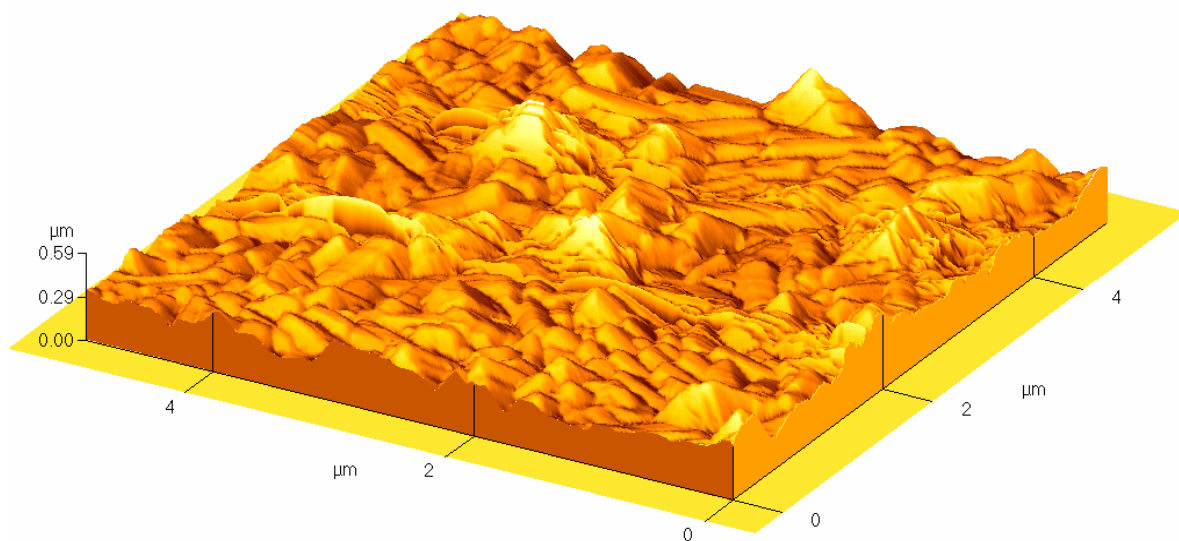


Fig. 6.22. Imagen tridimensional de la muestra VS83 tomada con AFM, amplificación de $\times 10$ en el eje z.

A la película crecida sobre silicio (muestra VS83), se le colocaron dos contactos de oro, como lo ilustra la figura 6.20, y en el sistema de enfriamiento se llevó hasta una temperatura de 120K y se tomaron medidas de resistencia cada dos grados Kelvin hasta llegar a una temperatura de 200K. El objetivo fue observar el cambio de fase que

el material grueso experimenta alrededor de 150K. Sin embargo en este rango de temperatura no se pudo ver la transición de metálico a semiconductor. Podemos apreciar en la gráfica de resistencia versus temperatura (Fig.6.23) un cambio de pendiente de 0.285 en la curva inferior a una pendiente de 1.384 en la curva superior. El punto donde comienza el cambio de pendiente está aproximadamente en 154K. Este resultado en películas es bastante interesante, entendiendo que el comportamiento eléctrico del material grueso está bien definido.

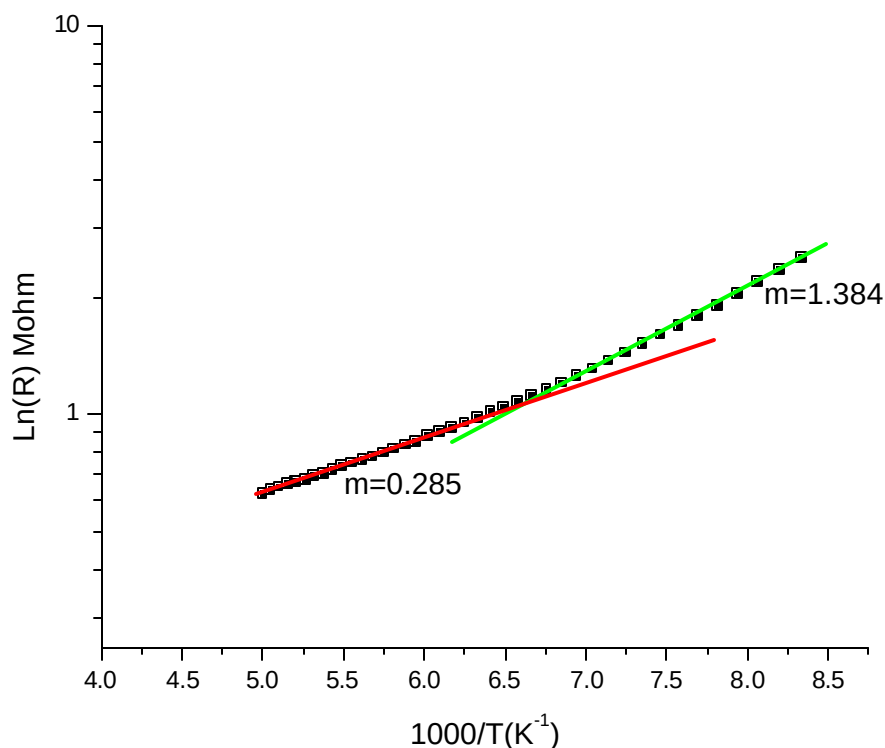


Fig. 6.23. Medidas de Resistencia para V_6O_{13} , crecido sobre silicio (111)

6.1.2.6 Medidas de transmisión en el infrarrojo

El comportamiento que exhibe el V_6O_{13} en radiaciones de largo de onda del IR no ha sido reportado hasta el momento. Hicimos las medidas de transmisión en el IR en un rango de temperatura desde 142K hasta 176K, ya que en este rango de temperatura el V_6O_{13} experimenta cambio de fase de metálico a semiconductor. El equipo utilizado para obtener el espectro de IR respecto a la temperatura, fue un laser diodo Mitsubishi ML725B11F, de $1.31\mu\text{m}$ de longitud de onda. Este laser es controlado por un equipo Diode Laser Driver modelo 06DLD203 de la compañía Melles Griot. La intensidad de radiación IR es recogida por un detector fotodiodo Thorlabs FDG05. La película se ubicó en el equipo descrito en el apartado **5.5.5**, lo que nos permitió controlar la temperatura de la película. La figura 6.24, muestra el porcentaje de transmisión en el IR en función de la temperatura.

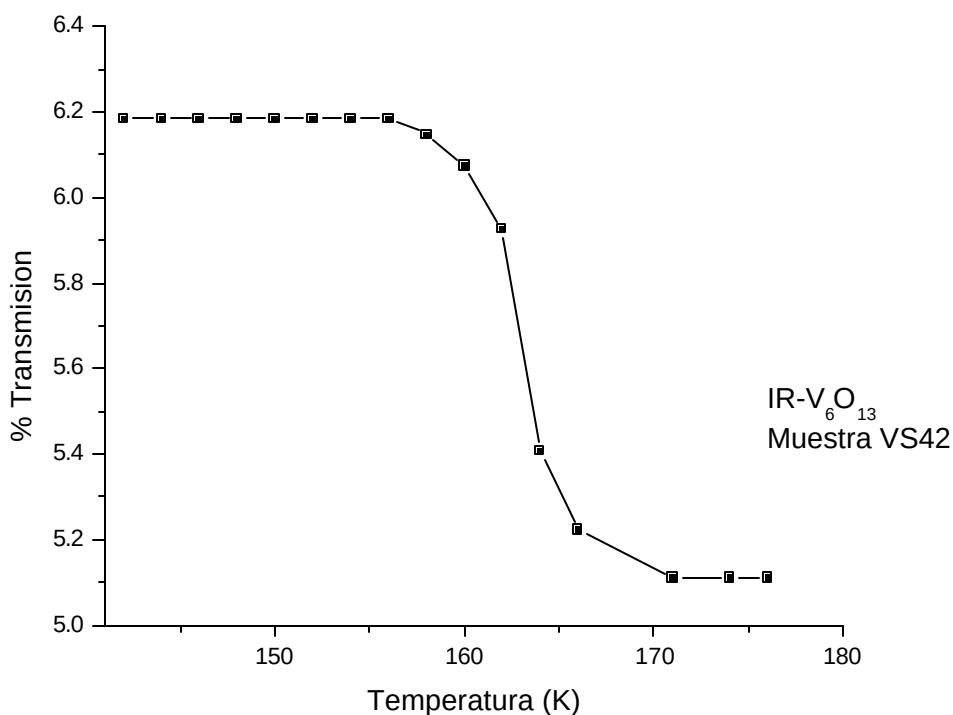


Fig. 6.24. Espectro de radiación IR en película delgada de V_6O_{13} .

Podemos observar en la figura 6.24 como el material absorbe fuertemente después que la temperatura sobrepasa los 157K. Esto evidencia la transición de fase que experimenta el material. Para establecer la temperatura de transición se graficó la derivada del % transmisión con respecto a la temperatura, $\frac{d(\%T_r)}{dT}$, versus la temperatura en grados Kelvin, de la que obtuvimos la temperatura de transición correspondiente a la mayor inclinación de la gráfica de T_r vs T . La figura 6.25 nos muestra el resultado para la temperatura de transición, que está en 164K. Este resultado es bien importante ya que hasta el momento no se había demostrado la transición de fase de metálico a semiconductor en películas delgadas de V_6O_{13} .

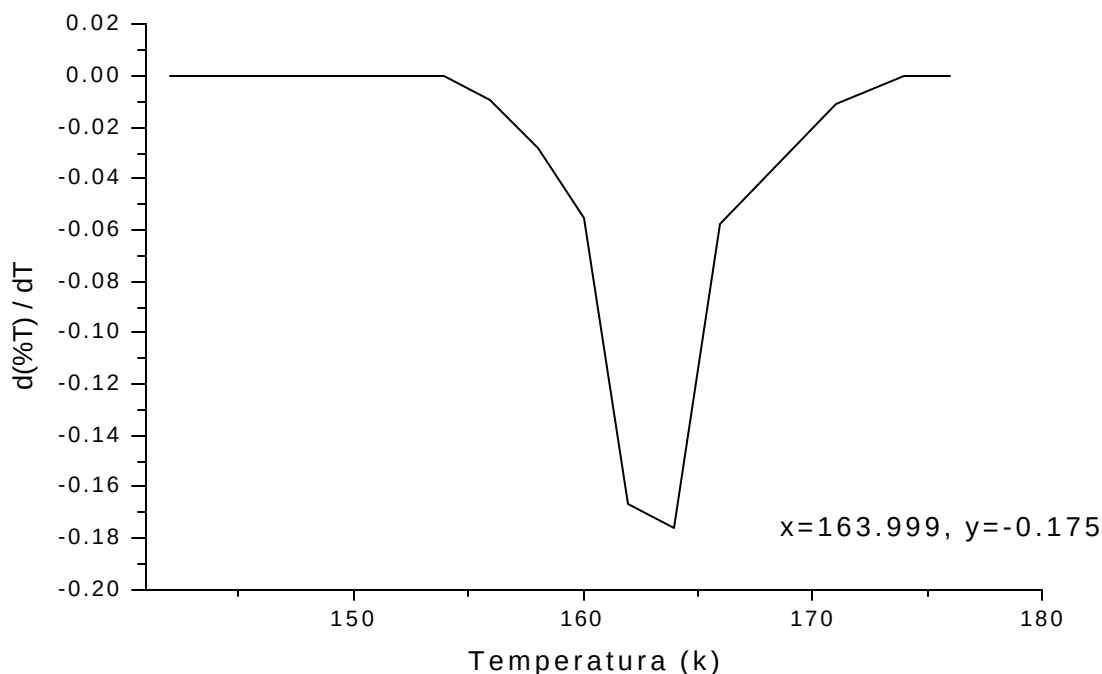


Fig. 6.25. Determinación de la temperatura de transición del V_6O_{13} .

6.1.3 Dióxido de vanadio (VO_2)

El dióxido de vanadio se obtuvo a una temperatura de 400°C , presión de trabajo de 6.0mTorr y una potencia de la fuente del magnetrón de 110W. La presión parcial de oxígeno a la cual crecimos las películas de VO_2 fue entre 0.4 y 0.5mTorr. Las muestras presentan un color azul opaco en reflexión y marrón claro en transmisión.

6.1.3.1 Difracción de rayos x

Analizamos el espectro de rayos x de la muestra VS49 (fig. 6.26). En el espectro de difracción observamos el pico ancho ubicado alrededor de 22° , correspondiente al sustrato.

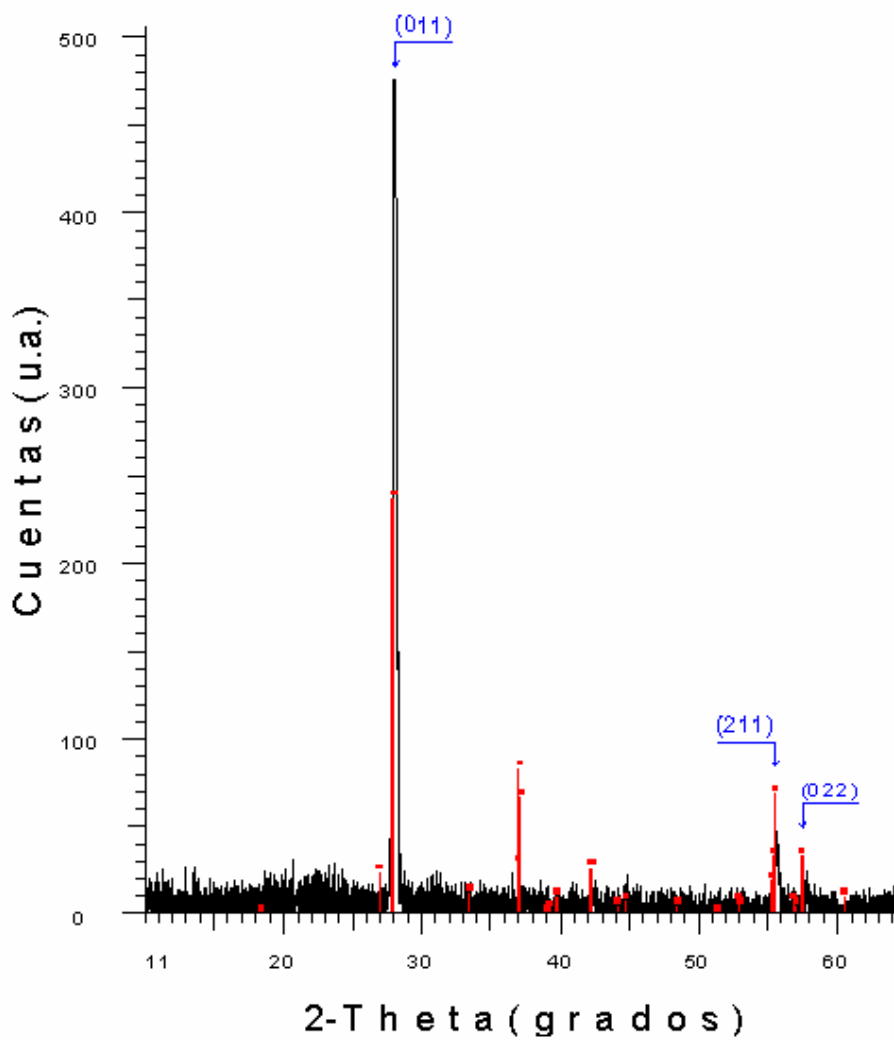


Fig.6.26. Difracción de rayos x para la muestra VS99, correspondiente a VO_2 .

Los picos (001) y (022) al rededor de 27 y 39° corresponden a diferentes fases del VO₂. El patrón de comparación, superpuesto corresponde al patrón de VO₂ monoclinico clasificado con el número 82-0661 en la base de datos de ICDD, y pertenece al grupo espacial P2₁/c (14). Los espectros analizados evidencian el crecimiento cristalino de las películas de dióxido de vanadio en fase monoclinica.

6.1.3.2 Estudio topográfico

La rugosidad de la muestra de VO₂ fue tomada sobre los granos y sobre regiones que ofrecieron mayor uniformidad. Los valores obtenidos son: ~50Å y ~147 Å respectivamente. Al observar la imagen hecha con el microscopio de fuerza atómica, figura 6.27, vemos que la formación de cristales es bastante irregular, y el tamaño de los granos es considerable.

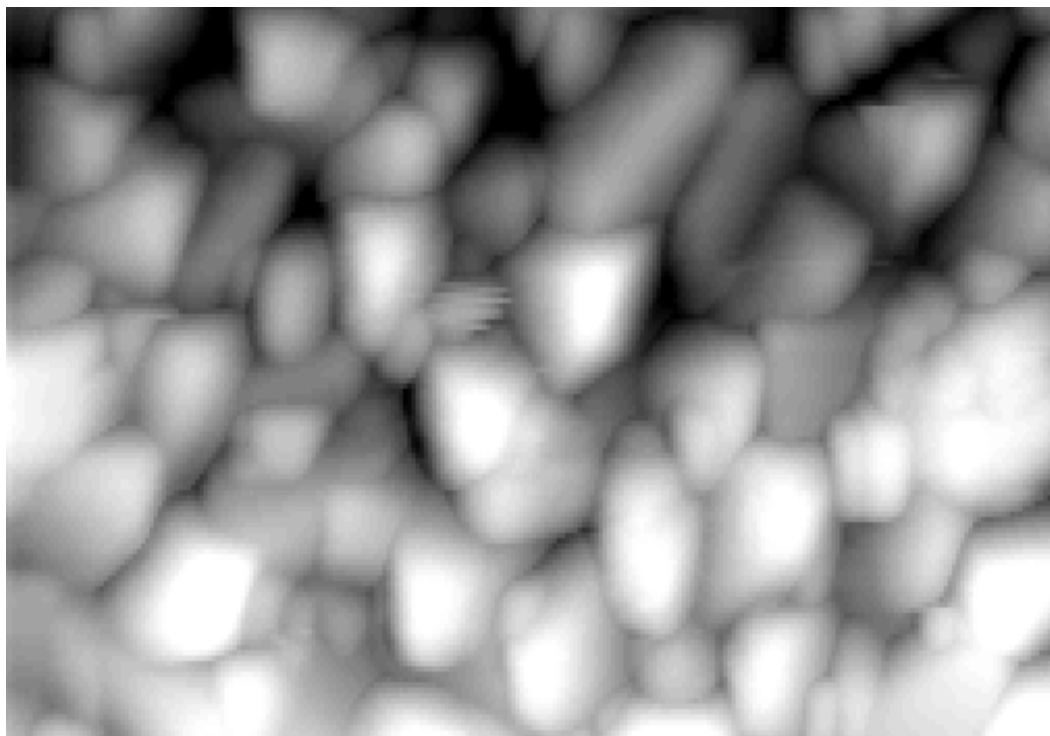


Fig.6.27 Imagen de AFM de la muestra VO₂ monoclinico, tomada sobre una superficie de 2x2µm.

La imagen en dos dimensiones fue tomada sobre una superficie de $2 \times 2 \mu\text{m}$, con una amplificación de diez en el eje z.

6.1.3.3 Caracterización Óptica

Las propiedades ópticas del VO_2 (M) se determinaron a partir de los espectros de transmisión en el visible y ultravioleta, así como en el infrarrojo.

6.1.3.3.1 Transmitancia Vis-UV

La figura 6.28 Nos muestra el espectro de transmitancia versus longitud de onda de la muestra VS99, en el rango de luz visible y ultravioleta. Observamos que el material absorbe fuertemente por debajo de los 625nm. Para la región del ultravioleta cercano no se observa transmisión. El espectro para otras muestras de VO_2 obtenidas en el laboratorio es similar, y característico del VO_2 .

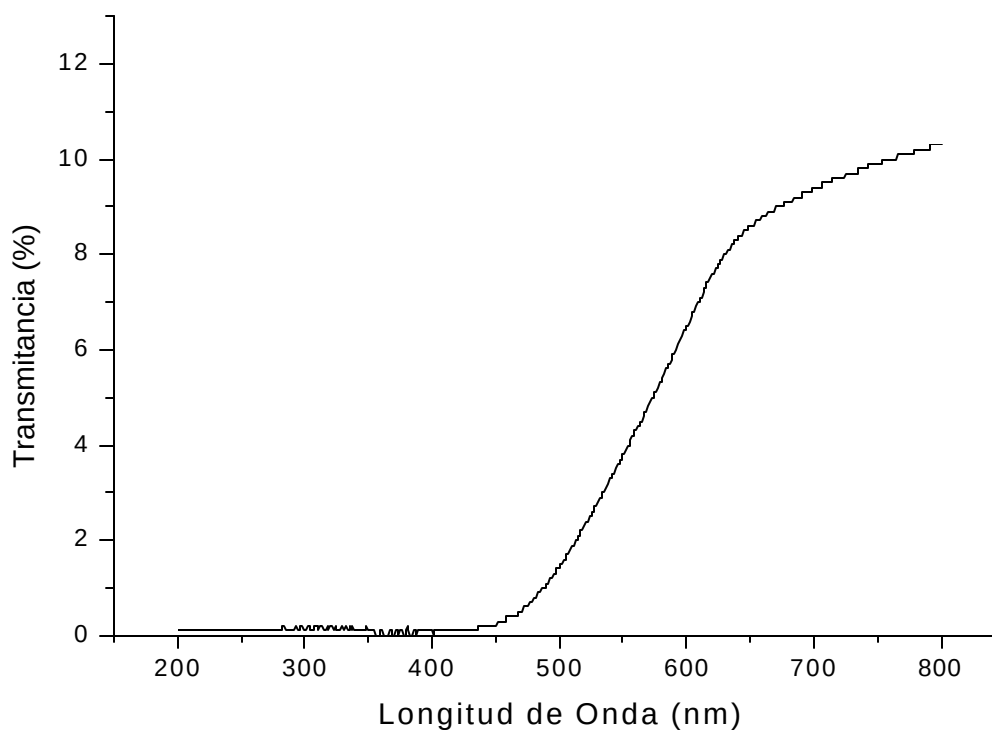


Fig.6.28 Transmitancia de VO_2 , muestra VS99.

6.1.3.4 Estimado del ancho de banda prohibida

Siguiendo el procedimiento empleado en los apartados anteriores, se determinó el ancho de banda prohibida para la muestra VS99. La figura 6.29 nos muestra que el ancho de banda es aproximadamente de 2.1eV. Este resultado es consistente con el valor calculado por Kusano y colaboradores¹¹, quienes establecieron un valor de ~2eV para VO₂ monoclinico.

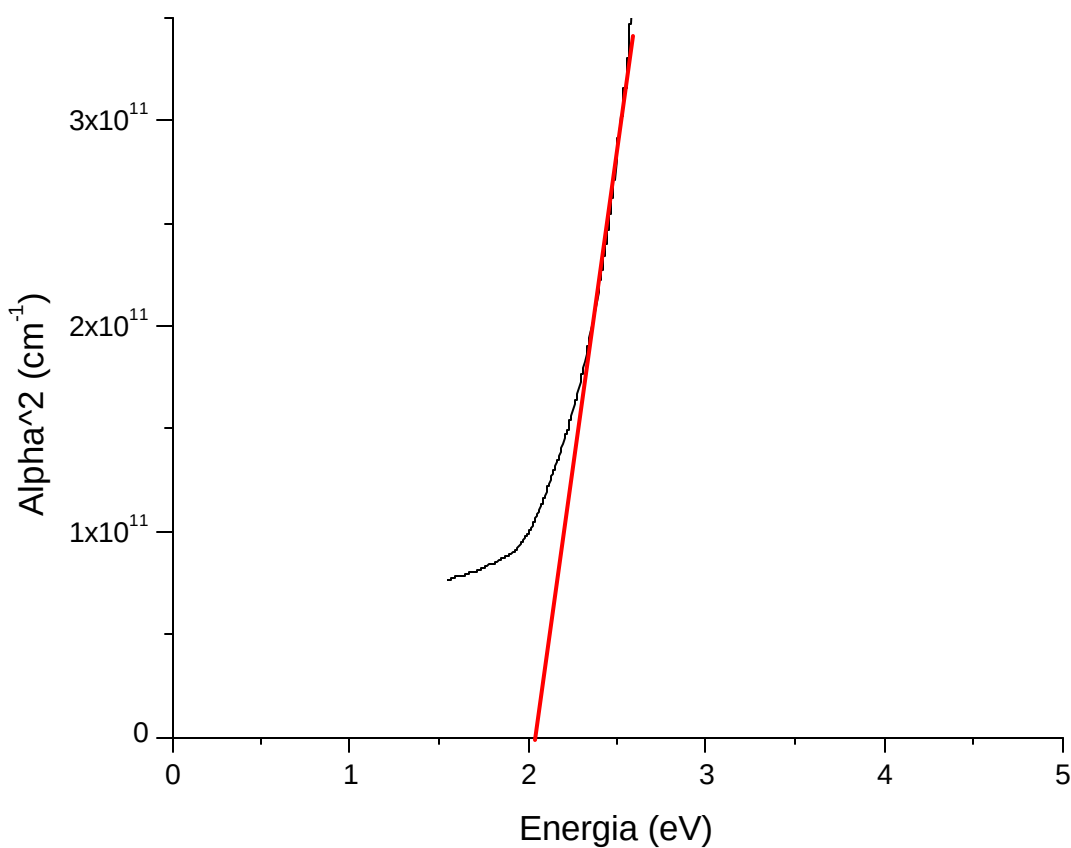


Fig.6.29. Cálculo ancho de banda prohibida de VO₂

6.1.3.5 Transmitancia en IR

Es sabido que el dióxido de vanadio experimenta una transformación de fase de monoclinico a tetragonal alrededor de 67°C . Por debajo de la temperatura de transición el VO_2 es semiconductor y ofrece alta transmisión en el IR, y por encima de la temperatura de transición el VO_2 es metálico y es altamente reflectivo en el IR. En películas delgadas la temperatura de transición puede variar por diferentes razones, como lo son el sustrato utilizado para la deposición (sea amorfo o cristalino) y la estequiometría de las películas. El equipo utilizado fue descrito en el apartado **6.1.2.6**. La figura 6.30 muestra el por ciento de transmisión, en función de la temperatura. Observamos que alrededor de temperatura ambiente la película VS99 cuya estructura es VO_2 (M), transmite cerca del 40% de luz IR y decae abruptamente, hasta cerca del 2%, para temperaturas superiores a 350K. Las medidas las hemos tomado calentando y luego enfriando la película, con el objetivo de ver la curva de histéresis característica de este material. Para determinar la temperatura de transición se siguió el procedimiento del apartado **6.1.2.6**. La figura 6.31 nos ilustra el punto correspondiente a la temperatura de transición correspondiente a la mayor inclinación de la gráfica de %transmisión versus la temperatura en kelvin. Según este cálculo la temperatura de transición es aproximadamente 77°C , la que resulta ser un poco más alta de los reportes que normalmente hacen sobre este mismo material. Pero como ya dijimos son varios los factores que influyen en la temperatura de cambio de fase. La estequiometría es quizás el más relevante, pero también son importantes la morfología y tamaño de grano, así como el estrés o tensión de la película.

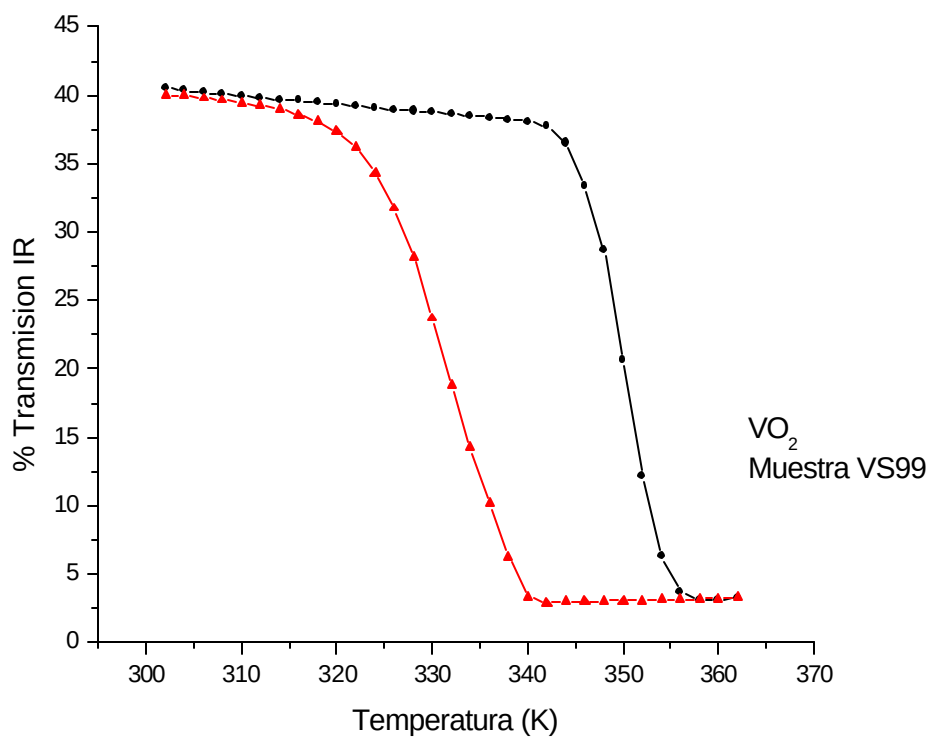


Fig. 6.30. Espectro de IR para VO₂, muestra VS99. La curva en negro corresponde al proceso de calentamiento y la curva en rojo el proceso de enfriamiento.

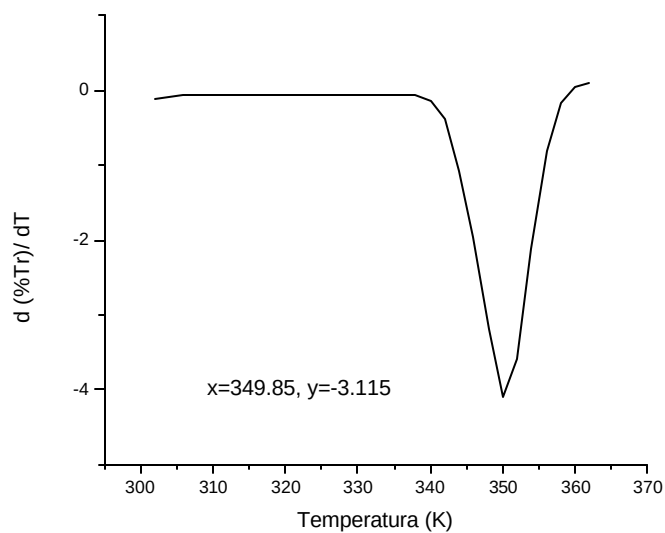


Fig. 6.31 Determinación de la temperatura de transición de VO₂ en el proceso de calentamiento de la película.

Para el proceso de enfriamiento se aplicó el mismo procedimiento para determinar la temperatura de transición y se obtuvo un valor de 332 ($\sim 59^{\circ}\text{C}$). Si restamos los dos valores de la temperatura de transición correspondientes a los procesos de calentamiento y enfriamiento, obtenemos el ancho de la curva de histéresis. El valor calculado es de 18°C , valor que está dentro del rango de histéresis usual para VO_2 sobre sustratos amorfos, el cual varía entre 10 y 20°C .

6.1.4 Óxidos de vanadio en fase combinada

Las películas crecidas en el rango de temperatura desde 150 a 350°C presentan combinación de fases. Se identifican VO_2 , V_6O_{13} , V_2O_5 y otros que no muestran ningún patrón conocido. Las muestras analizadas fueron crecidas a 200, 250 y 350°C respectivamente. Las condiciones de crecimiento de las películas fueron las mismas (presión parcial de oxígeno 0.8mTorr, presión parcial de argón 5.1mTorr y la potencia de la fuente del magnetrón 110W.), excepto en la temperatura que se varió según se mencionó arriba. En cuanto a la apariencia de las películas y características generales, podemos decir que la muestra VS56 presenta un color amarillo en reflexión y amarillo intenso en transmisión, la muestra es bastante transparente. La muestra VS54 presenta un color gris opaco en reflexión y en transmisión muestra un color amarillo opaco. La muestra VS52 presenta un color gris oscuro en reflexión y en transmisión se alcanza a distinguir un color amarillo opaco. La apariencia de las muestras resulta ser bastante crítica respecto a la temperatura de crecimiento, en la medida que aumentamos la temperatura de deposición el color amarillo, asociado a exceso de

oxígeno, va desapareciendo tomando un color grisáceo en reflexión, pero el color amarillo se mantiene en transmisión.

6.1.4.1 Difracción de Rayos x

Presentamos en la figura 6.32 los resultados de la difracción de rayos x para la muestra VS52, donde se observan claramente las fases combinadas de V_6O_{13} y V_2O_5 , así como de algunos picos de fases que no se pudieron identificar. Para las muestras VS54 y VS56 los resultados son similares.

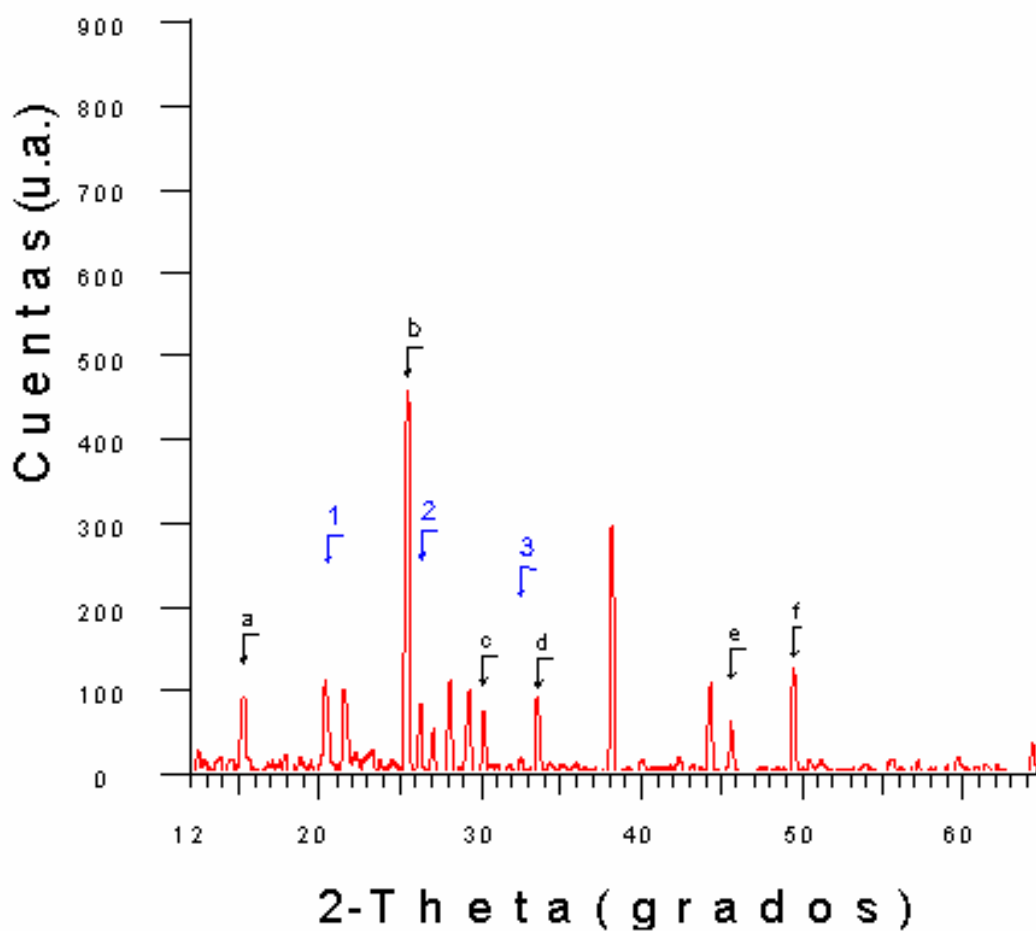


Fig. 6.32. Difracción de rayos x de las muestras de óxidos de vanadio en fases mezcladas VS52

En esta gráfica hemos señalado los picos de orientación del V_6O_{13} con letras minúsculas y que tienen la siguiente equivalencia: a= (200), b= (110), c= ($\bar{4}$ 01), d= (310), e= ($\bar{6}$ 01), f= (020). Como observamos la película no exhibe orientación preferencial en el V_6O_{13} . Los picos de orientación del V_2O_5 los identificamos con números y tiene la siguiente equivalencia: 1= (010), 2= (101) y 3= (011). Hay otros picos de difracción los cuales no fueron identificados en una fase concreta de óxido de vanadio.

Tomamos imágenes de las superficies de las muestras de óxido de vanadio en fase combinada con el microscopio de fuerza atómica. En la muestra VS52 la formación de granos es alta y uniforme. En la imagen tridimensional de la muestra VS52 (fig. 6.33) podemos ver que hay bastante regularidad en la acumulación de granos. La imagen se tomó a una región de $4 \times 4 \mu\text{m}$ y se amplificó $\times 10$ el eje z.

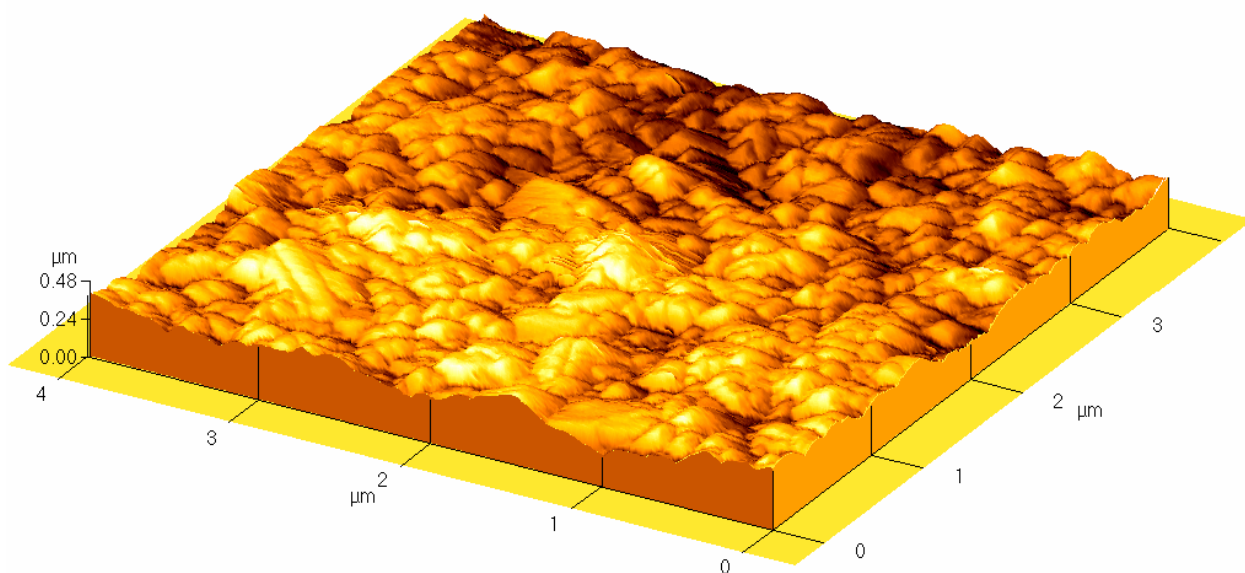


Fig. 6.33. Imagen de la superficie de la muestra VS52, tomada con microscopio de fuerza atómica en una región de $4 \times 4 \mu\text{m}$.

6.1.4.2 Estudio de Transmitancia

El comportamiento óptico de las películas de óxido de vanadio en fase combinada muestran cierto patrón, pero diferenciándose en el porcentaje de transmisión en el rango de luz visible. En la figura 6.34 presentamos la gráfica de transmitancia versus longitud de onda de las muestra VS55, en fase combinada.

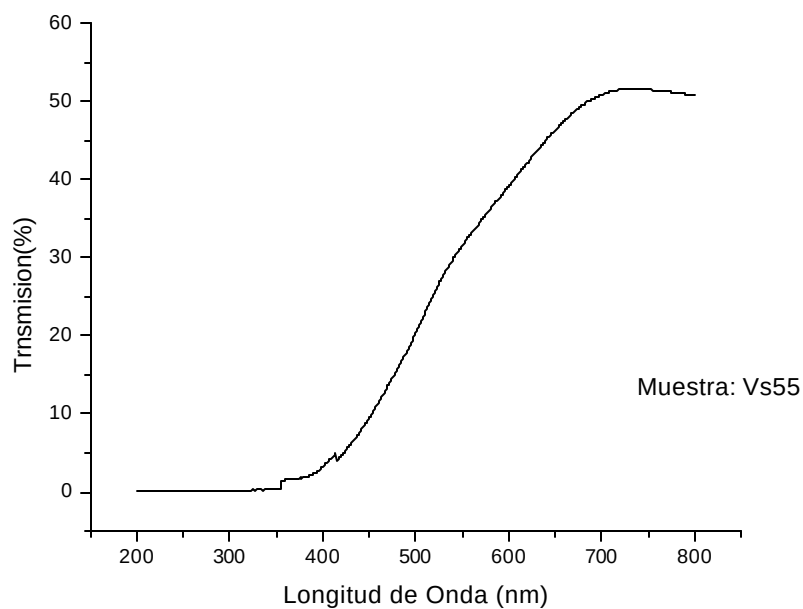


Fig. 6.34. Espectro de transmitancia para óxido de vanadio en fase combinada, muestra VS55

El espectro mantiene similitud al los de el óxido de vanadio en fase pura, pero observamos que empieza a absorber fuertemente aproximadamente en 700nm, y en este largo de onda ninguna muestra en fase pura empezó a absorber.

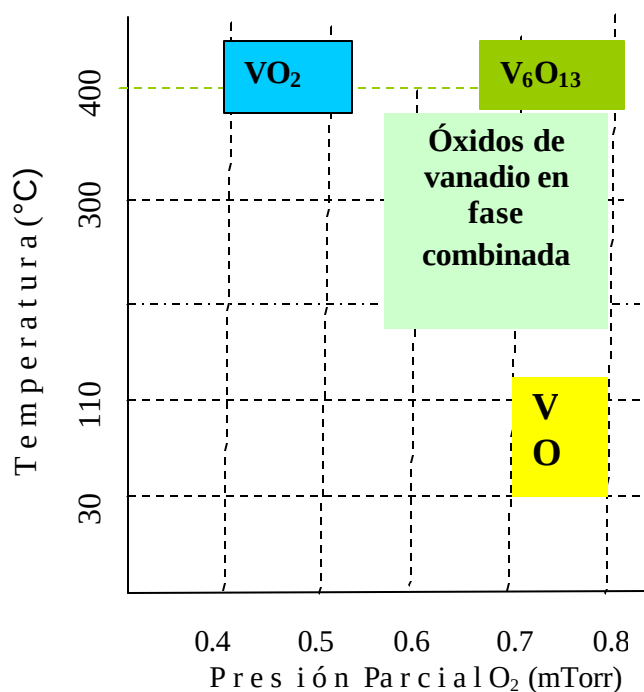
6.2 Recomendaciones

Para el trabajo futuro recomiendo se tengan en cuenta los siguientes aspectos que ayudarán a tener mejores resultados así como profundizar en el estudio de los materiales que en esta tesis se investigaron:

- Revisión de los métodos para tomar las mediciones eléctricas en las películas de V₆O₁₃ con el fin de demostrar la transición de fase del material
- Para el V₆O₁₃ hacer nuevas mediciones de transmisión en el IR estableciendo un mejor control de temperatura en la película
- Caracterización electroquímica de las películas de V₆O₁₃
- Determinar la composición de las películas de VO que nos permita establecer las condiciones de crecimiento estequiométrico de estas, por la técnica de sputtering magnetron dc
- Mediciones de transmisión en el IR de películas de VO

6.3 CONCLUSIONES

Se lograron establecer las condiciones generales para el crecimiento de películas delgadas de VO, V_6O_{13} y VO_2 por la técnica de sputtering magnetrón dc.



Comprobamos la viabilidad de la técnica para este propósito, obteniéndose películas altamente orientadas como las de V_6O_{13} y la cristalización de películas a temperatura ambiente como las de monóxido de vanadio. El V_6O_{13} fue crecido sobre sustrato de vidrio y sobre sustrato cristalino. Los resultados obtenidos a partir de la caracterización óptica de películas delgadas de VO y del V_6O_{13} son significativos en cuanto a que no se conocen reportes de crecimiento de películas delgadas de estos

materiales, usando sputtering magnetrón dc. En la caracterización eléctrica se realizaron medidas de resistencia en función de la temperatura, para muestras con fase pura de los materiales. No se observó el cambio de fase de semiconductor a metal para V_6O_{13} , la cual ha sido reportada solo en cristales gruesos o para este material en polvo. Se observó cambio de fase de semiconductor a semiconductor en el V_6O_{13} alrededor de 150K, resultado que es interesante ya que es precisamente a esta temperatura que el material grueso experimenta el cambio de fase de metal a semiconductor. Se logró demostrar la transición de fase de semiconductor a metálico en películas delgadas de V_6O_{13} haciendo medidas de transmisión en el IR entre 142K y 176K. El valor de la temperatura de transición para estas películas se estableció en 164K. Este resultado es muy importante teniendo en cuenta que hasta el momento no se había podido verificar la transición de semiconductor a metal en películas delgadas.

Estudiamos el comportamiento óptico que exhiben películas delgadas de VO_2 . Se verificó la transición de fase de semiconductor a metal por medio del espectro de IR en función de la temperatura. El resultado de 77°C en el proceso de calentamiento de la película es mayor que el valor usualmente citado para el VO_2 que es de ~68°C.

Se realizó un estimado del ancho de banda prohibida en VO , V_6O_{13} y VO_2 , a partir de los espectros de transmitancia en el rango de luz visible y ultravioleta, obteniéndose valores de 2.7eV, 2.75eV y 2.1eV respectivamente.

El aporte de esta investigación a las ciencias físicas recae en el hecho que por primera vez se optimizaron las condiciones de crecimiento para películas delgadas de VO y V_6O_{13} por sputtering magnetrón dc, así como la demostración de la transición de fase de películas delgadas de V_6O_{13} en 164K.

REFERENCIAS

1. K. Wasa, and S. Hayakawa. Handbook of Sputter Deposition Technology Principles, Technology and Applications. Noyes Publications, New Jersey (1992).
2. S.M.Rosnagel, J. Vac. Sci. Technol. A **21**(2003) S74.
3. Wilhelmi K.A., et al., A refinement of the cristal structure of V_6O_{13} . Acta Chem.Scand. **25**(1971) 2675-2687
4. I. Kawada, et al. Phase Transition of V_6O_{13} . Journal of the Less-Common Metals, **32** (1973) 171-172.
5. K. Kawashima, et al., J. Cryst. Growth **26** (1974) 321.
6. G.J. Fang et al., Synthesis and structural, electrochromic characterization of pulsed laser deposited vanadium oxide thin films, J. Vac. Sci. Technol. **A19**, 887 (2001).
7. M. Borek, and F.Qian, Pulsed laser deposition of oriented VO_2 thin film on R-cut sapphire substrates, Appl. Phys.Lett. **63**, 3288 (1993).
8. G.A.Rozgonyi and D.H.Hensler, *Structural and electrical properties of vanadium dioxide thin films*, J.Vac.Soc.Technol. **5**, 194 (1968).
9. E.E.Chain, The influence of deposition temperature on the structure and optical properties of vanadium oxide films, J. Vac.Soc. Technol. A **4**, 432 (1986).

- 10.** E.E.Chain, Effects of oxygen in ion-beam sputter deposition of vanadium oxide, J. Vac. Technol. A **5**, 1836 (1987).
- 11.** E. Kusano et al., Deposition of vanadium oxide films by direct-current magnetron reactive sputtering, J.Vac.Soc.Technol. A **6**, 1663 (1988).
- 12.** S.F.Cogan et al., Optical properties of electrochromic vanadium pentoxide, J. Appl. Phys. **66**, 1333 (1989).
- 13.** A.Talledo and C.G.Granqvist, Electrochromic vanadium-pentoxide-based films: Structural, electrochemical, and optical properties, J. Appl. Phys. **77**, 4655 (1995).
- 14.** C.H. Griffiths and H.K. Eastwood, Influence of stoichiometry on the metal-semiconductor transition in vanadium dioxide, Journal of Applied Physics, **45**, 5 (mayo 1974).
- 15.** M. Nagashima and H.Wada, The oxygen deficiency effect of VO₂ thin films prepared by laser ablation, J. Mater. Res. **12**, 416 (1997).
- 16.** M. Ghanashyam Krishna et al., *X-ray photoelectron spectroscopy and spectral transmittance study of stoichiometry in sputtered vanadium oxide films*, Thin Solid Films **312**, 116 (1998).
- 17.** F.Y.Gan and P.Laou, Optical and electrical properties of sputtered vanadium oxide films, J. Vac. Technol. A **22**, 879 (2004).
- 18.** S. Shin et al., Vacuum-ultraviolet reflectance and photoemission study of the metal-insulator phase transition in VO₂, V₆O₁₃, and V₂O₃, Physical Review B, **41** (1990) 8 4993-5009.

- 19.**A. Gorenstein et al., The growth and electrochemical properties of V_6O_{13} flash-evaporated films, Solid State Ionics **76** (1995) 133-141
- 20.**M.B. Sahana and S.A. Shivashankar, Metalorganic chemical vapor deposition of highly oriented thin film composites of V_2O_5 and V_6O_{13} , J. Mater. Res., **19** (2004) 10 2859-2870.
- 21.**M. Onoda et al., The role of two types of trellis layer for metal-insulator transition and antiferromagnetic order in the one-dimensional conductor V_6O_{13} , J. Phys.: Condens. Matter **16** (2004) 7863-7871.
- 22.**M.W. Thompson, Phil. Mag. **18** (1968) 377.
- 23.**K. Chopra. Thin Films Phenomena. McGraw-Hill 1969.
- 24.**J. E. Mahan. Physical Vapor Deposition of Thin Films. John Wiley & Sons, Inc. New York 2000.
- 25.**P.R. Willmott, Progress in Surface Science **76** (2004) 163-217.
- 26.**Ch. Leroux and G. Nihoul, Physical Review B, **57**, 9 (1998).
- 27.**F.Theobald et al., J. Solid State Chem. **17**, 431 (1976).
- 28.**F. Theobald, J. Less-Common Met. **53**, 55 (1977).
- 29.**Y.Oka et al, J. Solid State Chem. **86**, 116 (1990).