

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE
SESQUIÓXIDO DE VANADIO DOPADO CON CROMO

Por

Karla Andrea Echeverría Altamar

Tesis sometida en cumplimiento parcial de los requisitos de grado de

MAESTRÍA EN FÍSICA
UNIVERSIDAD DE PUERTO RICO
RECINTO DE MAYAGÜEZ

2018

Aprobado por:

Armando Rúa De La Asunción, Ph. D.
Presidente, Comité Graduado

Fecha

Félix E. Fernández, Ph. D.
Miembro, Comité Graduado

Fecha

Pablo J. Marrero Soto, Ph. D.
Miembro, Comité Graduado

Fecha

Rafael A. Ramos, Ph. D.
Director del Departamento de Física

Fecha

Arturo Portnoy, Ph. D.
Representante de Estudios Graduados

Fecha

ABSTRACT

Thin V_2O_3 films were deposited on SiO_2 by reactive DC magnetron sputtering. The films deposited under nominally identical conditions exhibited significant differences in electrical characteristics. The samples were post-annealed with equilibrium temperature and oxygen pressure conditions for V_2O_3 to assure the stoichiometry in the samples. Moreover, V_2O_3 films doped with chromium, by thermal reduction of films VO_2 phase M1 and M2. The samples were grown by pulsed laser deposition.

The crystal structure analysis was studied by x-ray diffraction technique. It was identified the characteristic orientations of the rhombic structure for the films of V_2O_3 with and without chromium. The morphology of the films was studied by atomic force microscopy. The films of V_2O_3 presented surfaces with roughness and similar grain size before and after heat treatment. In the doped films, there was a decrease in grain size with an increase in Cr concentration.

The electrical properties of the thin films were studied by van der Pauw technique in a temperature range from 80 to 300K. Characteristics hysteresis curves were presented of V_2O_3 before and after heat treatment. It was observed that although the samples were produced under the same conditions, these presented variations in electrical properties. This was attributed to variations of the stoichiometric of material, due to variables in the process that cannot be adequately controlled.

When V_2O_3 is doped with Cr, it presents metal - insulator transitions at high and low temperature. Therefore, at low temperature, the samples have 0% and 2.5% Cr presented metal - insulator transitions at temperatures 180K and 178K respectively. For the studies at

high temperatures, the samples with 1.26% y 1.68% Cr, presented transitions at temperatures 438K and 433K, respectively. Therefore, it is confirmed that films of V_2O_3 doped with chromium present transitions at low and high temperatures as the bulk material.

RESUMEN

Las películas V_2O_3 se depositaron sobre SiO_2 mediante *sputtering* magnetrón D.C. en modo reactivo. Las películas depositadas bajo iguales condiciones nominales exhibieron diferencias significativas en las características eléctricas. Las muestras se calentaron posteriormente con la temperatura y presión de oxígeno de equilibrio del V_2O_3 para asegurar la estequiometría en las películas. Además, las películas de V_2O_3 dopadas con cromo se obtuvieron por reducción térmica de las películas VO_2 fase M1 y M2. Las muestras se crecieron mediante deposición por láser pulsado.

La estructura cristalina se estudió por medio de la técnica de difracción de rayos X. Se identificaron orientaciones características de la estructura romboédrica del V_2O_3 para las películas de V_2O_3 con y sin cromo. La morfología de las películas fue estudiada por medio de microscopía de fuerza atómica. Las películas de V_2O_3 presentaron superficies con rugosidad y tamaño de granos similares, antes y después del tratamiento térmico. En las películas dopadas se presentó una disminución de los tamaños de granos con el aumento en la concentración de Cr.

Las propiedades eléctricas de las películas delgadas fueron estudiadas por medio de la técnica de van der Pauw en un rango de temperatura de 80 a 300 K. Se presentaron curvas de histéresis características del V_2O_3 antes y después del tratamiento térmico. Se observó que aunque las muestras se depositaron a iguales condiciones, éstas presentaron variaciones en las propiedades eléctricas, lo que fue atribuido a variaciones de la estequiometría del material debido a variables en el proceso que no se pueden controlar adecuadamente.

Cuando el V_2O_3 es dopado con cromo, presenta transición de metal-aislante a altas y bajas temperaturas. Por tanto, en el estudio a bajas temperaturas, las muestras con 0 y 2.5% de cromo presentaron transiciones de metal – aislante a temperaturas de 188K y 178K, respectivamente. Para el estudio a altas temperaturas, las muestras con 1.26 y 1.68% de cromo, presentaron la transición a temperaturas de 438K y 433K respectivamente. Por lo tanto, se confirma que las películas de V_2O_3 dopadas con cromo, al igual que el material grueso, presentan transiciones a bajas y altas temperaturas.

Declaración de derechos de autor

Esta tesis no puede ser reproducida total o parcialmente, por cualquier forma o sistema, sin autorización por escrito del autor.

Dedicado

*A Dios,
por su amor constante y
cumplir sus promesas en mi vida.*

“Porque todas las cosas vienen de Dios, y existen por él y para él.

¡Gloria para siempre a Dios! Amén.”

Romanos 11:36.

Agradecimientos

Primero que todo quiero darle gracias a Dios por darme el privilegio de llegar hasta Puerto Rico, donde me pude formar en una de las Instituciones universitarias con más prestigio de este país, como lo es la Universidad de Puerto Rico Recinto de Mayagüez.

Quiero darle gracias al profesor Armando Rúa de la Asunción por permitirme trabajar con él, por la confianza que colocó en mi para la realización de este trabajo, por cada una de las enseñanzas, consejos y paciencia para conmigo. Al profesor Félix Fernández por todas las sugerencias y conocimientos que me brindó. Quiero agradecerle al Dr. Gabriel Goenaga, de la Universidad de Tennessee, por su ayuda en la realización del tratamiento térmico realizado a las muestras del presente trabajo.

Para mí es muy importante resaltar que este trabajo se realizó con el respaldo de la *U.S. Army Research Laboratory* y la *U.S. Army Research Office*, con el número de contrato W911NF-15-1-0448.

Además, quiero darle las gracias a mi amado esposo, Jairo Orozco. Gracias por tu compañía, amor, apoyo, paciencia, por tus consejos y levantarme el ánimo cada vez que sentía que no iba a poder. Gracias por estar conmigo siempre, te amo mi amor. Le doy gracias a mis padres y hermanos que, a pesar de estar a la distancia, estuvieron siempre apoyándome.

Le doy gracias a mis compañeros de la maestría y del grupo de investigación, especialmente a Brian Ayala, por su ayuda en la fabricación de algunas muestras que se presentan en este trabajo. *A cada uno de los que estuvieron ahí para mí, una y mil gracias.*

Tabla de Contenido

Capítulo 1: Introducción.....	1
Capítulo 2: Trabajos previos.....	3
2.1 V_2O_3	3
2.2 V_2O_{3+x}	4
2.3 Películas delgadas de V_2O_3	6
2.4 V_2O_3 dopado con cromo	10
Capítulo 3: Transición metal - aislante	16
3.1 Mecanismos básicos del <i>MIT</i>	17
3.2 Transiciones de Mott.....	18
Capítulo 4: Técnicas de deposición.....	20
4.1 <i>Sputtering</i> Magnetron D.C.....	20
4.1.1 Proceso de <i>Sputtering</i>	20
4.1.2 Fundamento físico.....	21
4.1.3 Proceso <i>Sputtering</i> Magnetron D. C.	23
4.1.4 <i>Sputtering</i> reactivo y no reactivo	24
4.2 Deposición por Láser Pulsado (<i>PLD: Pulsed Laser Deposition</i>).....	28
Capítulo 5: Fabricación de películas delgadas de V_2O_3.....	32
5.1 Sistema <i>Sputtering</i> para la deposición de películas delgadas de V_2O_3	32

5.2 Condiciones de deposición de películas delgadas de V_2O_3	33
5.3 Resultados y análisis	37
5.3.1 Caracterización estructural, morfológica y eléctrica de películas de V_2O_3/SiO_2 . 37	
5.3.2 Condiciones del tratamiento térmico de las películas delgadas de V_2O_3	46
5.3.3 Caracterización estructural, morfológico y eléctrica de películas de V_2O_3/SiO_2 tratadas térmicamente.....	47
Capítulo 6: Fabricación de películas de V_2O_3 dopado con cromo por reducción de VO_2	56
6.1 Sistema <i>PLD</i> para la deposición de películas de VO_2 fase M1 y M2	57
6.2 Fabricación del V_2O_3 por <i>PLD</i>	58
6.3 Condiciones de deposición de películas de VO_2 dopados con cromo	59
6.4 Resultados y análisis	61
6.4.1 Caracterización estructural y morfológica de películas de VO_2/SiO_2 antes del tratamiento térmico	61
6.4.2 Caracterización estructural, morfológica, eléctrica y ópticas de películas de VO_2/SiO_2 después del tratamiento térmico	68
6.5 Recomendaciones	89
Capítulo 7: Conclusiones	90
Referencias	93

Lista de figuras

Figura 2.1 Estructura corindón del V_2O_3	3
Figura 2.2 Medidas de resistividad vs temperatura del V_2O_{3+x}	4
Figura 2.3 Parámetros de red del $V_{2-y}O_3$, para diferentes concentraciones de vanadio	5
Figura 2.4 Los picos de difracción de películas delgadas de V_2O_3 sobre sustratos de zafiro corte C para: a) diferentes temperaturas de crecimiento con flujo de O_2 de 1.6 sccm. b) A diferentes flujos de O_2 crecidas a 485 °C	9
Figura 2.5 Diagrama de Fase del V_2O_3 para diferentes concentraciones de Cr y Ti	10
Figura 2.6 a) Diagrama de Fase del V_2O_3 para diferentes concentraciones de Cr. b) Resistividad vs el inverso de la temperatura para diferentes concentraciones de Cr	10
Figura 2.7 Curvas del logaritmo de la resistividad vs temperatura para películas delgadas de V_2O_3 con diferentes concentraciones de cromo por Metcalf <i>et al.</i>	12
Figura 2.8 Diagrama de fase $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ en función de la temperatura y la concentración de cromo	14
Figura 3.1 Representación de la teoría de bandas para un material aislante, conductor y semiconductor	18
Figura 4.1 Esquema del proceso de Sputtering	21

Figura 4.2 Esquema de colisiones de las partículas con el blanco en los rangos de energía: a) 100 – 1000 eV, b) mayores a 1000 eV y c) por encima de keV	22
Figura 4.3 Zonas de erosión típicas de un blanco circular en un proceso de sputtering magnetron	24
Figura 4.4 curva de histéresis de un proceso sputtering reactivo	25
Figura 4.5 Curva de histéresis del voltaje vs el flujo de oxígeno	28
Figura 4.6. Esquema del proceso de deposición por láser pulsado	29
Figura 4.7 Esquema de la interacción pulso láser-blanco	30
Figura 5.1 Picos de difracción de rayos X de las películas de V_2O_3/SiO_2 , crecidas a iguales condiciones nominales	36
Figura 5.2 Temperaturas de transición a) calentando y b) enfriando, de las siete películas de V_2O_3/SiO_2 crecidas a las mismas condiciones nominales	36
Figura 5.3 a) Picos de difracción de rayos X de las muestras de V_2O_3/SiO_2 , b) aumento de los picos de difracción	38
Figura 5.4 Microfotografías de AFM de películas de V_2O_3/SiO_2	41
Figura 5.5 Histogramas de los tamaños de granos de las películas de V_2O_3/SiO_2	41
Figura 5.6 Curva de resistividad vs temperatura de películas de V_2O_3/SiO_2 , depositadas a las mismas condiciones nominales. El recuadro presenta de la gráfica de d/dT ($-\text{Log}(\rho)$) en función de la temperatura para la muestra A durante el calentamiento de 80 a 300 K.	43

Figura 5.7 Determinación de la temperatura de transición para las películas de V_2O_3/SiO_2 , a) enfriando y b) calentando	44
Figura 5.8 Diagrama de Ellingham para el sistema V-O	46
Figura 5.9 a) Picos de difracción de rayos X y b) curvas de resistividad en función de la temperatura, de las películas de V_2O_3/SiO_2 sin tratamiento térmico y a diferentes tiempos de tratamiento térmico: 1, 2 y 3 horas	48
Figura 5.10 Picos de difracción de las muestras de V_2O_3/SiO_2 , tratadas térmicamente	49
Figura 5.11 Microfotografías de AFM de películas de V_2O_3/SiO_2 tratadas térmicamente	51
Figura 5.12 Histogramas de los tamaños de granos de las películas de V_2O_3/SiO_2 tratadas térmicamente	51
Figura 5.13 Curvas de resistividad en función de la temperatura de las películas de V_2O_3/SiO_2	52
Figura 5.14 Determinación de la temperatura de transición para las películas de V_2O_3/SiO_2 para ciclos a) enfriando y b) calentando, antes y después del tratamiento térmico	53
Figura 6.1. Picos de difracción de rayos X realizados a diferentes películas de óxidos de vanadio	59
Figura 6.2 Picos de difracción de rayos X de las películas de VO_2/SiO_2 fases M1 y M2 depositadas durante 30 minutos	62
Figura 6.3 Aumentos de los picos de a) primer orden y b) segundo orden, de las películas de VO_2/SiO_2 fases M1 y M2	62

Figura 6.4 Picos de difracción de rayos X de las películas de VO ₂ /SiO ₂ fase M2	63
Figura 6.5 a) Picos de difracción de rayos X de las películas de VO ₂ /SiO ₂ fase M2 a diferentes concentraciones de cromo depositadas durante 60 minutos. b) Variaciones de las posiciones de los picos ($\bar{2}01$) y (201) en función del porcentaje de cromo	64
Figura 6.6 Picos de difracción de rayos X de las películas de VO ₂ /SiO ₂ fase M2 con concentraciones de 0, 1.26, 1.47, 1.48 y 3% de cromo, depositadas durante 120 minutos .	65
Figura 6.7 a) Aumento de los picos de primer orden, planos ($\bar{2}01$) y (201) y b) aumento de los picos de segundo orden, planos ($\bar{4}02$) y (402) de las películas de VO ₂ /SiO ₂ fase M2 con concentraciones de 0, 1.26, 1.47, 1.48 y 3% de cromo	66
Figura 6.8 Microfotografías de AFM de películas de VO ₂ /SiO ₂ fase M2 depositadas por 60 min con concentraciones de: a) 1%, b) 2%, c) 3% y d) 4% de cromo	67
Figura 6.9 Picos de difracción de rayos X de las películas de VO ₂ /SiO ₂ fase M1 y M2 con 0 y 2.5% de Cr, respectivamente	69
Figura 6.10 Picos de difracción de rayos X de las películas de VO ₂ /SiO ₂ fase M2 con concentraciones de 1, 2, 3 y 4% de Cr. Después del tratamiento térmico por 6 horas	72
Figura 6.11 a) Picos de difracción de rayos X de las películas de VO ₂ /SiO ₂ fase M2 con concentraciones de 0, 1.26, 1.47, 1.68 y 3% de Cr. Después del tratamiento térmico por 6 horas, se evidencian picos característicos del V ₂ O ₃ . b) Aumento de los picos con orientaciones en los planos (104) y (116)	74
Figura 6.12 Microfotografías de AFM de películas de V ₂ O ₃ /SiO ₂ tratadas térmicamente por 3 horas	76

Figura 6.13 Histogramas de los tamaños de granos de las películas de películas de V_2O_3 / SiO_2 tratadas térmicamente por 3 horas	76
Figura 6.14 Microfotografías de AFM de películas de V_2O_3/SiO_2 tratadas térmicamente por 6 horas	78
Figura 6.15 a) Medidas de resistividad de las películas de las fases M1 y M2 del VO_2 sobre sustratos de SiO_2 , después del tratamiento térmico, presentando curvas de histéresis características del V_2O_3 . b) Determinación de la temperatura de transición para las películas para ciclos enfriando	80
Figura 6.16 Comparación de las curvas de resistividad en función de la temperatura de las películas de V_2O_3 dopadas con cromo reportada para cristales por Kuwamoto <i>et al.</i> , y la obtenida en el presente trabajo	81
Figura 6.17 Comparación de las curvas de resistividad en función de la temperatura de las películas de V_2O_3 dopadas con cromo reportada para cristales por Metcalf <i>et al.</i> , y la obtenida en el presente trabajo	82
Figura 6.18 Comparación de las curvas de resistividad en función de la temperatura de las películas de V_2O_3 dopadas con cromo reportada por Querré <i>et al.</i> , y la obtenida en el presente trabajo	84
Figura 6.19 Diagrama de fase del VO_x ($1 \leq x \leq 2.5$)	84
Figura 6.20 Comparación de las curvas de resistividad en función de la temperatura de las películas de V_2O_3 dopadas con cromo reportada por Hoom <i>et al.</i> , y la obtenida en el presente trabajo	86

Figura 6.21 a) Medidas del porcentaje de transmitancia en función de la temperatura de las películas de V_2O_3 con 0, 1.26 y 1.68% de cromo. b) Determinación de la temperatura de transición por la derivada del porcentaje de transmitancia en función de la temperatura.... 88

Lista de tablas

Tabla 2.1 Propiedades físicas del V_2O_3	4
Tabla 2.2 Parámetro de red y porcentaje de desajuste de los óxidos con estructura tipo corindón más comunes para la deposición del V_2O_3	6
Tabla 5.1 Condiciones de deposición de las películas de V_2O_3/SiO_2 , por <i>sputtering</i> magnetrón DC	35
Tabla 5.2 Valores del grosor de las películas de V_2O_3/SiO_2	37
Tabla 5.3 Valores y deltas de diferencias de los ángulos 2θ de las películas de V_2O_3/SiO_2 y la referencia del PDF 85-1411	40
Tabla 5.4 Valores de los parámetros de red, y la razón <i>c/a</i> para el material grueso y las películas de V_2O_3/SiO_2	40
Tabla 5.5 Valores del tamaño promedio de grano y raíz cuadrática media de la rugosidad para las películas de V_2O_3/SiO_2	42
Tabla 5.6 Valores de la temperatura de transición y ancho de histéresis para las películas de V_2O_3/SiO_2	45
Tabla 5.7 Valores y deltas de diferencias de los ángulos 2θ de las películas de V_2O_3/SiO_2 antes y después del tratamiento térmico	50
Tabla 5.8 Valores de los parámetros de red, y la razón <i>c/a</i> para el material grueso y las películas de V_2O_3/SiO_2 después del tratamiento térmico	50

Tabla 5.9 Valores del tamaño promedio de grano y raíz cuadrática media de la rugosidad para las películas de V_2O_3/SiO_2 tratadas térmicamente	52
Tabla 5.10 Valores de la temperatura de transición y ancho de histéresis para las películas de V_2O_3/SiO_2 después del tratamiento térmico	54
Tabla 6.1 Condiciones de deposición de las películas de VO_2 dopados con cromo, sobre sustratos de SiO_2 , por PLD	60
Tabla 6.2 Valores del tamaño promedio de grano y raíz cuadrática media de la rugosidad para las películas de VO_2/SiO_2 a diferentes concentraciones de cromo	68
Tabla 6.3 Valores y deltas de diferencias de los ángulos 2θ de las películas de V_2O_3/SiO_2 con 0 y 2.5% de Cr después del tratamiento térmico por 3 horas, con la referencia del PDF 85-1411 del material en grueso	70
Tabla 6.4 Valores de los parámetros de red, y la razón c/a de las películas de V_2O_3/SiO_2 con 0 y 2.5% de Cr comparadas con las referencias de PDF 85-1402 y PDF 79-1723 del material grueso dopado.....	71
Tabla 6.5 Valores y deltas de diferencias de los ángulos 2θ de las películas de V_2O_3/SiO_2 con 1, 2, 3 y 4% de Cr después del tratamiento térmico por 6 horas, con la referencia del PDF 85-1411 del material en grueso	72
Tabla 6.6 Valores de los parámetros de red, y la razón c/a de las películas de V_2O_3/SiO_2 con 1, 2, 3 y 4% de Cr comparadas con las referencias de PDF 85-1402 y PDF 79-1723 del material grueso dopado	73

Tabla 6.7 Valores y deltas de diferencias de los ángulos 2θ de las películas de V_2O_3/SiO_2 con 0, 1.26, 1.47, 1.68 y 3 % de Cr después del tratamiento térmico por 6 horas, con la referencia del PDF 85-1411 del material en grueso 75

Tabla 6.8 Valores de los parámetros de red, y la razón c/a de las películas de V_2O_3/SiO_2 con 0, 1.26, 1.47, 1.68 y 3% de Cr comparadas con las referencias del material grueso dopado 75

Tabla 6.9 Valores del tamaño promedio de grano y raíz cuadrática media de la rugosidad para las películas de V_2O_3 con 0 y 2.5% de cromo 77

Tabla 6.10 Valores del tamaño y espesor promedio de los cristales de las películas de V_2O_3 con 0, 1.26, 1.47 y 1.68% de cromo. 79

Capítulo 1

Introducción

El vanadio es un metal de transición que se caracteriza por presentar diferentes estados de oxidación (+2, +3, +4, +5). Durante años las películas delgadas de óxidos de vanadio han tomado mucha importancia por sus propiedades y su potencial uso como interruptores ópticos, ventanas inteligentes, espejos de reflectancia variable, superficies de emisión variable, entre otras aplicaciones [1].

Existe una gran variedad de óxidos de vanadio. Muchos de estos se pueden clasificar dentro de la llamada fase Wadsley ($V_{2n}O_{5n-2}$, con $n = 1, 2$ y 3) o la fase Magnéli (V_nO_{2n-1} , con $n = 3, 4, \dots, 9$). La mayoría de estos óxidos se caracterizan por presentar cambios estructurales a una temperatura crítica [2] lo que genera que el material exhiba transformaciones de fase de metal – aislante. Estos cambios significativos permiten que estos materiales sean de interés en áreas como la microelectrónica, electroquímica, optoelectrónica, entre otras.

De los óxidos de vanadio uno de los más estudiados es el V_2O_3 debido a los cambios abruptos en las propiedades eléctricas y ópticas que presenta a su temperatura de transición de fase metal-aislante (~ 150 K) [3]. El interés por estudiar este material ha sido tanto experimental como teórico, debido a que el estudio de los mecanismos que conducen a estas transformaciones revela el entendimiento de los procesos físicos presentes [4].

El V_2O_3 es de potencial interés en aplicaciones tecnológicas, para la fabricación de memorias de acceso aleatorio resistivas (*ReRAM*, por sus siglas en inglés), en conmutación de transmisión de luz y transistores de efecto de campo. Recientemente, éstas se han utilizado para la demostración de respuesta ultrarrápida inducida ópticamente en películas delgadas.

Uno de los problemas que se tienen al fabricar los óxidos de vanadio es la de realizar películas delgadas estequiométricas. Estudios en material grueso de V_2O_3 han mostrado que la no estequiometría (usualmente exceso de oxígeno o deficiencia de vanadio) también afecta las propiedades eléctricas [5, 6]. Por ende, la reproducibilidad en sus propiedades eléctricas es un problema. Adicionalmente, en películas delgadas, las variaciones en la temperatura de transición de metal – aislante regularmente se les atribuye a los efectos generados por el sustrato y a diferencias entre el coeficiente de expansión térmica entre la película y el sustrato.

Otra forma de cambiar las propiedades eléctricas del V_2O_3 es por medio del dopado del material. Algunos de los dopantes que se han utilizado en el V_2O_3 son Ti, Zr, Al y Cr. De estos el de más interés ha sido el dopado con Cr, ya que el material presenta cambios metal – aislante en altas y bajas temperaturas los cuales varían con la cantidad de dopaje [7]. Estas variaciones son de gran utilidad en las aplicaciones anteriormente mencionadas [8].

En el presente trabajo, el objetivo es depositar películas delgadas de V_2O_3 dopadas con cromo para estudiar sus propiedades estructurales, morfológicas y eléctricas. Teniendo en cuenta que las variaciones en oxígeno afectan las propiedades del material, inicialmente se ha puesto un gran esfuerzo en la fabricación y caracterización de las películas de V_2O_3 , ya que de esta forma al dopar las películas se espera que las modificaciones obtenidas en éstas serán a causa del cromo y no a variaciones estequiométricas en el material.

Capítulo 2

Trabajos previos

2.1 V_2O_3

El V_2O_3 en grueso (*bulk*) presenta una transición de metal-aislante en un rango de 150K a 162K, cuando es enfriado desde temperatura ambiente [9, 10, 11]. Esta transición fue observada por primera vez por Föex en 1946 [3]. Este material a temperatura y presión ambiente tiene una resistividad del orden de $10^{-4} \Omega\text{-cm}$. El cambio en la resistividad puede ser hasta de siete órdenes de magnitud. El V_2O_3 a temperatura ambiente presenta una estructura tipo corindón, con simetría romboédrica (Figura 2.1). En su fase aislante presenta una estructura monoclinica generada por el aumento en la distancia interatómica de los pares de vanadio [12]. Algunas propiedades físicas del V_2O_3 se presentan en la Tabla 2.1.

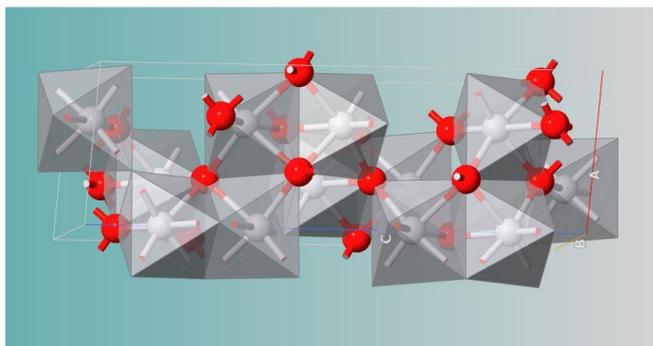


Figura 2.1 Estructura corindón del V_2O_3 . Presenta octaedros, que tienen en su centro átomos de vanadio (círculos grises) y en sus vértices átomos de oxígeno (círculos rojos), realizado en el programa Virtual NanoLab, Quantumwise.

Tabla 2.1 Propiedades físicas del V_2O_3 [13].

Estructura	Tipo corindón
Densidad	4.87 g/cm ³
Punto de fusión	1940 °C
Resistividad a temperatura ambiente	$\sim 6.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$
Temperatura de transición metal – aislante	150 – 162 K [9, 10, 11]
Módulo elástico a temperatura ambiente	$c_{11} = 26.5 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$
	$c_{12} = 7.15 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$
	$c_{33} = 31.6 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$
	$c_{44} = 8.5 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$
Ancho de Banda	0.66 eV

2.2 V_2O_{3+x}

Estudios realizados en material en grueso han encontrado que el V_2O_{3+x} (con x en un rango de 0.01 - 0.08) produce un corrimiento de la temperatura de transición [5], como se observa en la Figura 2.2. Además, se ha encontrado que cuando la variación de oxígeno es mayor de 0.04 la fase aislante desaparece, prevaleciendo la región metálica [6].

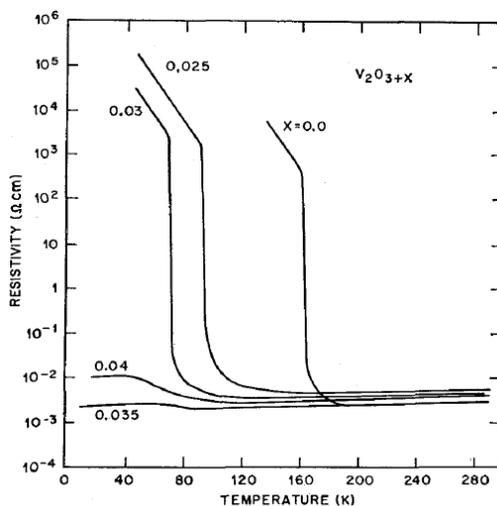


Figura 2.2 Medidas de resistividad vs temperatura del V_2O_{3+x} . Se observa cómo a medida que aumentan las variaciones de oxígeno hay una disminución en la temperatura de transición [5].

Estos cambios en la resistividad son principalmente ocasionados por alteraciones en la estructura del V_2O_3 lo que se ve reflejado en los cambios de los parámetros de red. Se ha reportado que, cuando aumenta la deficiencia en vanadio ($V_{2-y}O_3$), los parámetros de red decrecen (ver Figura 2.3). Esto genera una contracción efectiva, similar a la generada cuando el material es dopado con titanio [11, 14].

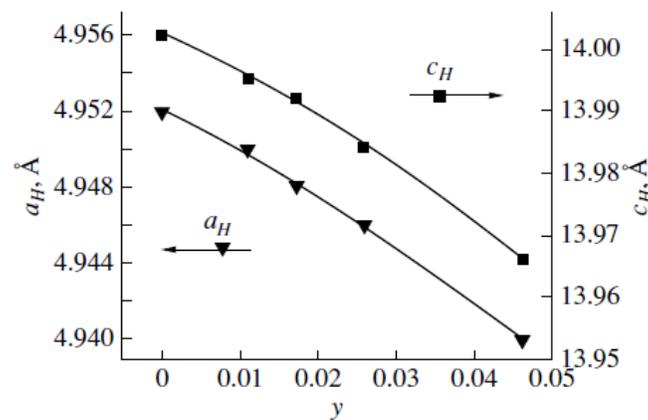


Figura 2.3 Parámetros de red del $V_{2-y}O_3$ para diferentes concentraciones de vanadio [11].

En las propiedades eléctricas, esta deficiencia de vanadio genera un decrecimiento en la temperatura de transición de la muestra. Este efecto es similar al que ocurre cuando se aumenta la presión o se dopa con titanio. Algunos autores han encontrado que para una variación con $y = 0.026$ desaparece la transición metal – aislante, manteniendo el comportamiento metálico por debajo de 1.6 K [11].

Resultados similares se han encontrado en polvos finos de $V_{2+y}O_3$ donde las pequeñas variaciones en el vanadio generan cambios en los parámetros de red. Se ha reportado que la

razón entre los parámetros de red aumenta según mayor sea la desviación estequiométrica [15].

2.3 Películas delgadas de V_2O_3

Las películas delgadas de V_2O_3 se han crecido por diferentes métodos, ya sea por deposición por láser pulsado (*PLD*, por sus siglas en inglés), *sputtering* magnetrón o diferentes técnicas de evaporación reactiva como lo es *molecular beam epitaxy* [16, 17, 18, 19, 20]. Para el crecimiento de las películas, en la mayoría de los casos, se han utilizado sustratos que presentan la misma estructura corindón del V_2O_3 . Los más utilizados han sido Al_2O_3 (zafiro), $LiTaO_3$ (tantalato de litio) y Cr_2O_3 (trióxido de cromo) [21, 22]. Este último no está disponible comercialmente como sustrato. Para utilizarlo se realizan películas delgadas de Cr_2O_3 sobre Al_2O_3 [22]. En la Tabla 2.2 se presentan los parámetros de red del V_2O_3 y de los materiales anteriormente mencionados. Se puede observar que los valores entre ellos son cercanos, lo que favorece el crecimiento del V_2O_3 . Sin embargo, se ha encontrado que el desajuste entre los parámetros de red es suficiente para generar tensiones entre el sustrato y la película, los cuales afectan la temperatura de transición [22, 23].

Tabla 2.2 Parámetro de red y porcentaje de desajuste de los óxidos con estructura tipo corindón más comunes para la deposición del V_2O_3 [22].

Material	Parámetro de red (nm)		Porcentaje de desajuste con el V_2O_3 (%)
	<i>a</i>	<i>c</i>	
V_2O_3	4.9540	14.0083	N/A
Al_2O_3	4.7587	12.9929	-4.1
$LiTaO_3$	5.1530	13.7550	3.8
Cr_2O_3	4.9588	13.5942	0.1

Otros sustratos utilizados son el SiO_2 (vidrio) y el silicio [2, 19]. En el caso de películas V_2O_3 depositadas sobre sustratos de SiO_2 se ha encontrado que no presentan una orientación preferencial. Sin embargo, estudios muestran que las películas depositadas sobre este tipo de sustrato también presentan transiciones en ~ 150 K [2], valor muy cercano al reportado para el material grueso. La ventaja de depositar sobre SiO_2 es que puede soportar altas temperaturas y presenta bajo coeficiente de expansión termal. Disminuyendo el riesgo de que se produzca fractura por choque térmico; y además es más barato que el Al_2O_3 y el LiTaO_3 . Otro factor importante que se tiene al depositar sobre SiO_2 es que no está presente la tensión inducida por la estructura cristalina del sustrato, como lo es el caso del Al_2O_3 . Todo lo anterior representa las ventajas para la utilización del $\text{V}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ a nivel comercial.

Otra forma de obtener películas delgadas de V_2O_3 es por reducción de VO_2 , por medio de un tratamiento térmico. S. Jin Yun *et al.* [24] crecieron VO_2 sobre sustratos de zafiro por el método de sol-gel. Para convertirlo en V_2O_3 , realizaron un tratamiento térmico en un rango de temperatura de $450 - 650$ °C y manteniendo una presión de atmósfera de aire de 2×10^{-6} Torr. Utilizaron esta atmósfera en vez de usar gases reductores ya que consideraron que un vacío es un entorno más seguro y es más fácil reducir el VO_2 a V_2O_3 utilizando bajas presiones [24].

Estudios previos del V_2O_3 reportan que los cambios en la temperatura de transición se dan por cambios de presión, desviaciones de la estequiometría o concentración de dopantes como Ti, Zr, Al y Cr [5, 20, 25]. En el caso de desviaciones estequiométricas para las películas delgadas de V_2O_3 se ha observado que cuando son crecidas a diferentes presiones de oxígeno los picos de difracción presentan desviaciones en comparación con el registro de difracción existente para el material grueso [26]. Brockman *et al.*, explican que hay una

disminución en la distancia entre los planos del cristal, producida por tensiones generadas por el sustrato. Se ha reportado que esta disminución puede ser de 0.4 % al comparar con el material grueso de V_2O_3 [26].

Algunos autores han estudiado como influye la temperatura de deposición y la variación del flujo de oxígeno en las propiedades eléctricas de las películas de V_2O_3 . Recientemente, Thorsteinsson *et al.* [27], fabricaron películas de V_2O_3 sobre sustratos de zafiro corte C por *sputtering* magnetrón. Manteniendo la presión de Ar/O₂ constante, variando la temperatura en un rango de 350 a 670 °C y el flujo de oxígeno de 1.4 a 2 sccm. En el primer caso observaron que el aumento de la temperatura de deposición en las películas produce una disminución en el ángulo 2θ del pico de difracción principal, como se observa en la Figura 2.4a. Atribuyeron este suceso a la relajación de tensiones en la película cuando se aumenta la temperatura de deposición.

Para el caso en donde variaban el flujo de oxígeno y mantenían constante la temperatura y presión, encontraron que había un ligero corrimiento hacia ángulos mayores con el aumento del flujo de oxígeno, Figura 2.4b. Este aumento fue hasta de 0.04 °, lo que generó que hubiera una disminución del parámetro de red c , de 13.96 a 13.95 Å. En el estudio de las propiedades eléctricas, encontraron que a bajos flujos de oxígeno las películas presentaron transiciones de metal – aislante, similares a las del material grueso.

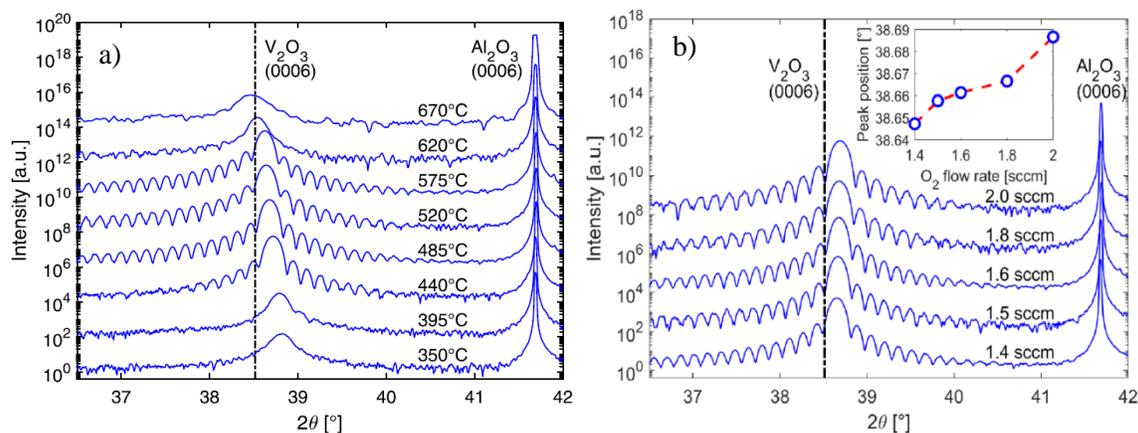


Figura 2.4 Comportamiento los picos de difracción de películas delgadas de V_2O_3 sobre sustratos de zafiro corte C para: a) diferentes temperaturas de crecimiento con flujo de O_2 de 1.6 sccm. b) A diferentes flujos de O_2 crecidas a 485 °C, tomado de la referencia [27].

En cuanto a los dopantes, la adición de titanio tiene el efecto de eliminar la fase aislante a bajas temperaturas a mayores concentraciones de Ti (Figura 2.5) [21]. Con Zr como dopante se presentan transiciones de metal – aislante anti-ferromagnético, similar al observado cuando el material es dopado con Ti [25]. Al dopar con Al se ha reportado que presenta dos transiciones: una a bajas temperaturas ($T < 190$ K) y otra a altas temperaturas ($T > 250$ K) [28]. Al dopar con Cr se presenta una fase aislante que prevalece a mayores concentraciones de Cr. Esto se puede observar en el diagrama de fase del V_2O_3 de las Figuras 2.5 y 2.6a [10, 7]. Todos estos resultados fueron obtenidos para cristales. Estos cambios generados por la presencia de dopantes ocurren por los cambios que presenta la red cristalina del V_2O_3 cuando se adicionan los átomos del material dopante.

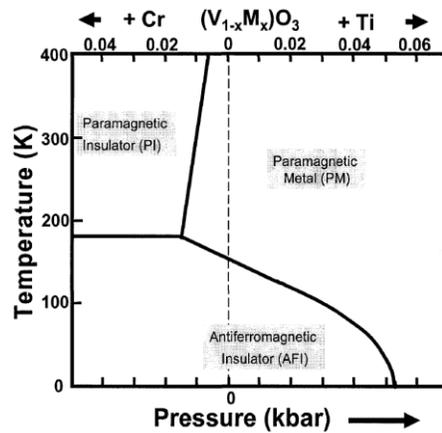


Figura 2.5 Diagrama de Fase del V_2O_5 para diferentes concentraciones de Cr y Ti [21].

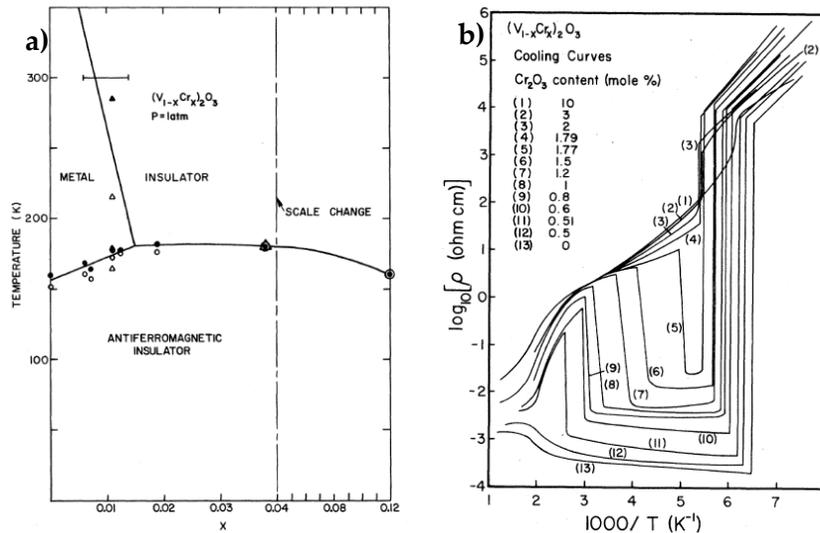


Figura 2.6 a) Diagrama de Fase del V_2O_5 para diferentes concentraciones de Cr. b) Resistividad vs el inverso de la temperatura para diferentes concentraciones de Cr [10, 7].

2.4 V_2O_5 dopado con Cr

Los primeros estudios realizados en V_2O_5 dopado con Cr se hicieron en cristales, los cuales fueron sintetizados por diferentes métodos. En 1980 Kuwamoto *et al.* [7] prepararon cristales de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_5$ con $0 \leq x \leq 0.1$. Encontraron que a bajas concentraciones de Cr el

material presentaba transiciones de fase similares a las de V_2O_3 puro, pero para concentraciones de Cr entre $0.005 \leq x \leq 0.0178$, hallaron que a temperaturas de 160 - 184 K se presenta una fase anti-ferromagnética aislante. Para temperaturas intermedias las muestras mostraban características metálicas con altas resistividades. Por encima de 200 - 380 K (según la cantidad de Cr) observaron un sistema aislante y a una temperatura de 600 K volvía a una región cuasi-metálica. Concluyeron que para este tipo de materiales hay dos transiciones. Para mayores concentraciones de Cr ($0.01 \leq x \leq 0.1$) encontraron que el $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ es semiconductor a temperaturas inferiores a 600 K, desapareciendo la fase metálica. Esto se ilustra en la Figura 2.6b [7].

Los autores explican que estos cambios en la temperatura de transición de metal – aislante cuando se dopa el material con cromo son debidos a cambios en los parámetros de red, cuando se sustituían los átomos vanadio por cromo, y a la interacción electrón – fonón, el cual tiene un papel importante en la transición a altas temperaturas para el $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ [7].

Los mismos autores [29] reportaron otro estudio de las propiedades eléctricas y morfológicas del V_2O_3 dopados con cromo y adicionalmente variaciones en el contenido de oxígeno en exceso. Obtuvieron cristales de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_{3+\delta}$ con dimensiones de aproximadamente 10 mm y hallaron que las muestras eran cada vez más metálicas a medida que aumentaba el exceso (δ) de oxígeno. Por ende, la transición a alta temperatura desaparecía mientras que en la transición metal-antiferromagnético a bajas temperaturas presentaba un corrimiento, a temperaturas más bajas, hasta que desaparecía.

Para el caso en películas delgadas, Metcalf *et al.*, [30] depositaron películas de V_2O_3 dopado con Cr y $V_{2-y}O_3$ y realizaron una comparación entre las propiedades eléctricas de las

películas y las reportadas para cristales. Observaron que no hubo mucha variación en la temperatura de transición metal-aislante de las películas con concentraciones de Cr de $x = 0$, 0.005, y 0.010, comparadas con las reportadas para monocristales, los que presentan transiciones entre 150 – 170 K (ver Figura 2.7). En cambio, para una muestra con $x = 0.015$, sí hubo una gran diferencia, ya que la transición ocurrió alrededor de 200 K y en cristales esta composición presenta la transición en 170 K. Con las medidas de transmisión se observó que hubo un aumento en la temperatura de transición metal-aislante (enfriando) cuando hay aumento en la concentración de Cr. Cabe agregar que no hicieron ninguna caracterización calentando las muestras por encima de la temperatura ambiente.

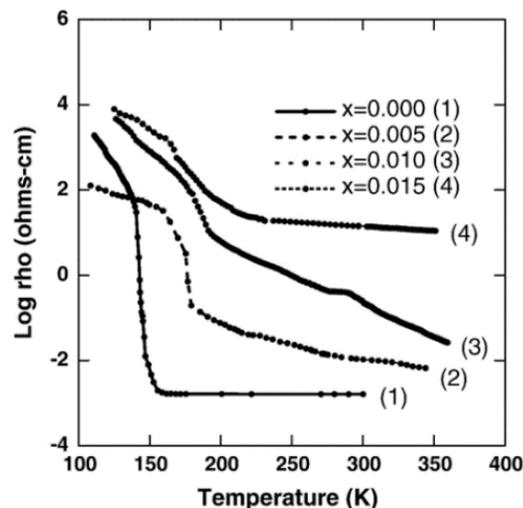


Figura 2.7 Curvas del logaritmo de la Resistividad vs temperatura para películas delgadas de V_2O_3 con diferentes concentraciones de Cr por Metcalf et al. [30].

En el 2015, Querré *et al.* [8] depositaron películas delgadas de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ ($0 \leq x \leq 0.60$) sobre sustratos de SiO_2/Si por Sputtering Magnetrón DC. Las películas obtenidas fueron de 1 μm y 200 nm de espesor y fueron sometidas a un tratamiento térmico

a 500°C durante 10 horas bajo atmosferas reductoras y presión parcial controlada de oxígeno. En el estudio de las propiedades eléctricas realizadas a las películas de 200 nm obtuvieron que para la concentración de $x = 0.028$ presentaba transición metal y aislante a 95 K (enfriando desde temperatura ambiente) y a 120 K para la muestra calentando hasta temperatura ambiente. El cambio en la resistividad fue hasta de seis órdenes de magnitud. Sus resultados difieren de los de cristales ya que en $x = 0.003$ se reportaron transiciones alrededor de 170 K (enfriando) [7]. Para el caso de las películas con $x = 0.044$ y 0.059 se observó un comportamiento semiconductor a todas las temperaturas, ya que los valores de la resistividad eran altos y se puede considerar que se encontraban en el límite de transición de metal aislante.

Con estos resultados realizaron un diagrama de fase de temperatura en función de la concentración de cromo y lo compararon con el ya establecido en material grueso para el V_2O_3 con cromo (Figura 2.8). Encontraron que hay una disminución de ~ 50 K en la temperatura de transición que va hacia la fase anti-ferromagnética aislante. Atribuyeron este cambio a variaciones en la estequiometría de la composición, es decir, $(V_{1-x}Cr_x)_2yO_3$ con $y \approx 0.016$. Estas variaciones son debidas a alteraciones estructurales en el material. También, observaron un corrimiento a mayor cantidad de cromo ($\Delta x \approx 0.03$), en la transición metal – aislante el cual puede ser generado por tensiones en las películas delgadas [8].

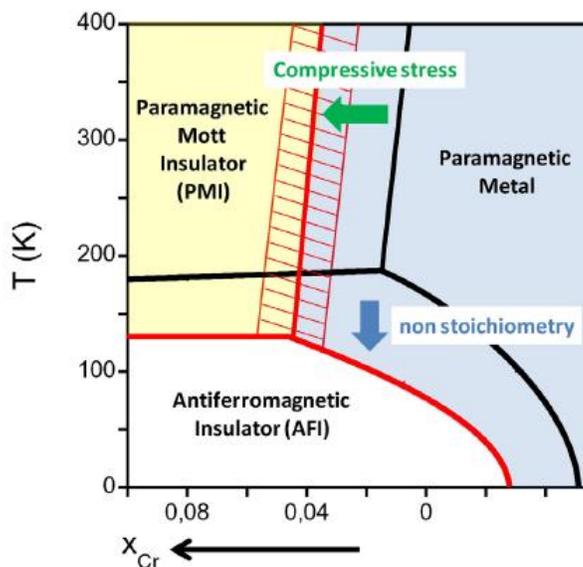


Figura 2.8 Diagrama de fase $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ en función de la temperatura y la concentración de cromo. La línea roja es el diagrama obtenido por Querré et al. La línea negra es el diagrama reportado para el material grueso [8].

En el 2015, Homm *et al.* [31], sintetizaron películas delgadas de V_2O_3 dopado con cromo, de 60 a 80 nm de espesor, por medio de la técnica *Molecular Beam Epitaxy*. La deposición se realizó sobre sustratos de zafiro (Al_2O_3) en corte C y las concentraciones de Cr variaban de 0 a 20%. Realizaron un tratamiento térmico en vacío a 650 °C durante 5 minutos, con el fin de observar cómo se afectan las propiedades eléctricas. Observaron que la muestra sin dopar presentó una transición metal-aislante a 160 K con un aumento de la resistividad hasta de seis órdenes. Para el caso de las películas dopadas encontraron un aumento de la resistividad para concentraciones de Cr mayores que 3%, al disminuir la temperatura. Para el caso de la muestra con 2.9% de Cr la resistividad fue menor en comparación con las otras concentraciones. La muestra con 1.5% de Cr mostró un comportamiento cuasimetálico hasta 100 K, es decir, que hubo una desaparición del estado aislante a bajas temperaturas.

Comparadas con las muestras tratadas térmicamente encontraron un aumento de la resistividad a bajas temperaturas, especialmente un cambio drástico para la muestra con 1.5% Cr. Concluyeron que las reducciones son generadas por adiciones de oxígeno presentes durante la deposición las cuales alteran las propiedades eléctricas del V_2O_3 . Ellos proponen que el dopaje con cromo promueve el exceso de oxígeno durante la deposición, lo que provoca colapsos en estado aislante a bajas temperaturas a bajas concentraciones de cromo [31].

Capítulo 3

Transición metal-aislante

La transición metal-aislante (TMA) es uno de los fenómenos más estudiados, tanto teórica como experimentalmente. Sin embargo, algunos tópicos sobre este tema son motivo de gran discusión e investigación en la actualidad. Cuando se realizan estudios de materiales en general se encuentra que algunos son buenos conductores o buenos aislantes. Cada uno de estos comportamientos tiene un modelo teórico que lo describe bien. Esto limita cuando se quiere explorar fenómenos nuevos en materiales más complejos, como materiales compuestos y dopados.

Los materiales compuestos que se encuentran cerca de una transición metal – aislante tienen propiedades que cambian drásticamente con la variación de parámetros de control. Estos son: los portadores de carga, temperatura o un campo magnético externo. Por ejemplo, en algunos óxidos metálicos la transición metal-aislante está acompañada de cambios en la simetría estructural o magnética [32]. Teóricamente la TMA es complicada debido a la existencia de dos límites: el de un buen metal y el de un buen aislante. Ambos sistemas físicos son muy diferentes debido a que cada uno presenta excitaciones elementales distintas. En el caso de los metales estas son cuasipartículas fermiónicas, correspondientes a los electrones excitados que tienen energías por encima de la energía de Fermi, mientras que en un aislante son excitaciones bosónicas de larga duración (por ejemplo, fonones u ondas de espín). En la región intermedia de la transición metal-aislante ambos tipos de excitaciones coexisten,

causando que las herramientas teóricas usuales no sean muy útiles. Por esto, el fenómeno es difícil de entender desde un punto de vista práctico y conceptual [32].

3.1 Mecanismos básicos del TMA

Una forma de explicar cómo se comporta un material aislante o conductor es por medio de la estructura de bandas. En un material sólido en vez de tener energías discretas como en un átomo libre lo que se tiene son bandas, las cuales son los estados de energía disponibles del material; y a través de estas bandas podemos describir si el material es conductor, semiconductor o aislante. Un material es aislante cuando la banda de valencia está separada de la banda de conducción por una banda prohibida grande, mientras que el material conductor se caracteriza por no tener banda prohibida, llegando a superponerse la banda de valencia con la de conducción. En el caso de los materiales semiconductores se presenta una estrecha banda prohibida, en comparación con los materiales aislantes (Figura 3.1). Esta banda prohibida puede modificarse cuando se cambia la composición del material convirtiéndolo ya sea en conductor, aislante o semiconductor. Un factor fundamental a la hora de estudiar las propiedades eléctricas de un material es la energía de Fermi, y esto se hace estudiando cuan lejos o cuan cerca está esta energía de la banda de conducción.

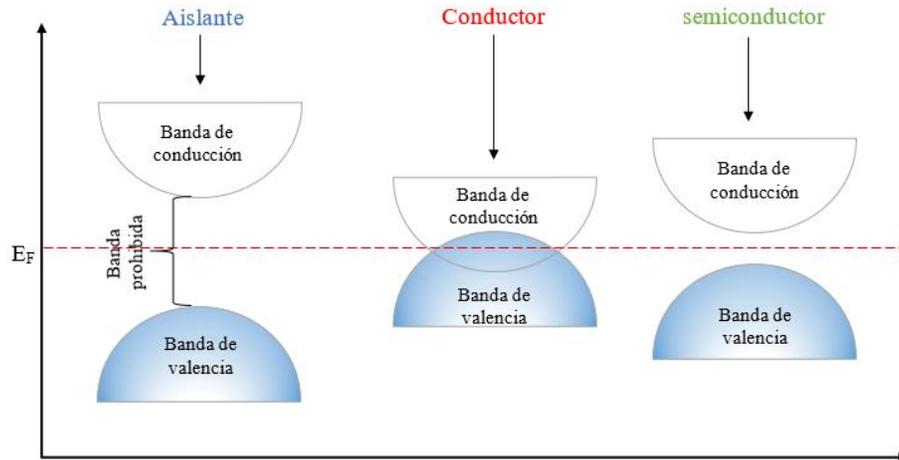


Figura 3.1 Representación de la teoría de bandas para un material aislante, conductor y semiconductor.

La teoría de bandas describe la dinámica de un electrón moviéndose a través de un sólido y el efecto de los otros electrones es tomado en cuenta mediante la energía potencial en la que se mueven. Esto es válido cuando la energía cinética de los electrones es mayor que las otras energías presentes. Sin embargo, la teoría de bandas en algunas situaciones prácticas ha demostrado ser insuficiente. Cuando el material se encuentra cerca del TMA la interacción electrón-electrón puede volverse comparable a la energía de Fermi generando cambios repentinos en el estado base del sistema [32].

3.2 Transiciones de Mott

El físico Nevill Mott fue el primero en resaltar la importancia de las correlaciones electrón-electrón para poder explicar el estado aislante en ciertos materiales. Materiales en este estado se conocen como aislantes tipo Mott, mientras que otros autores les llaman aisladores antiferromagnéticos [33]. Mott propuso que una matriz cristalina de átomos con

un solo electrón, como el hidrógeno, al encontrarse en el cero absoluto de temperatura (0 K) deberían mostrar una transición de un estado metálico a no metálico. Esto sucedería al variar la distancia entre los átomos (a). Para valores grandes de a el material sería un aislante, mientras que para valores pequeños sería un metal [21]. Entonces se define una transición Mott como la transición que presenta un material al pasar de un estado no metálico a un metal. El material puede ser antiferromagnético y puede tener una estructura diferente [33].

Capítulo 4

Técnicas de deposición

Para la fabricación de películas delgadas se pueden utilizar distintos métodos. Estos pueden ser por deposición de vapor generado físicamente (PVD, por sus siglas en inglés) o generado químicamente (CVD, por sus siglas en inglés). Entre las técnicas de *PVD* encontramos los procesos de evaporación térmica y *sputtering*. En este trabajo se utilizaron como técnicas de deposición el *sputtering* magnetrón DC y la deposición por láser pulsado (*PLD*, por sus siglas en inglés).

4.1 *Sputtering* magnetrón D.C.

4.1.1 Proceso de *sputtering*

El *Sputtering* es el proceso de expulsión de átomos de una superficie (llamado blanco) por el bombardeo de iones positivos. Usualmente se utiliza un gas inerte que por lo general es el argón para generar los iones, debido a que consigue altos rendimientos. Los átomos expulsados del blanco pueden condensarse sobre un sustrato, en el que se formará la película, como se ilustra en la Figura 4.1. El proceso de *sputtering* ocurre por transferencia de momento, no por calentamiento. Los iones inciden con altas velocidades sobre el blanco y este impacto desaloja cinéticamente uno o más átomos de este. En el *sputtering* un plasma es formado por las colisiones entre los átomos del gas y los electrones que han sido acelerados.

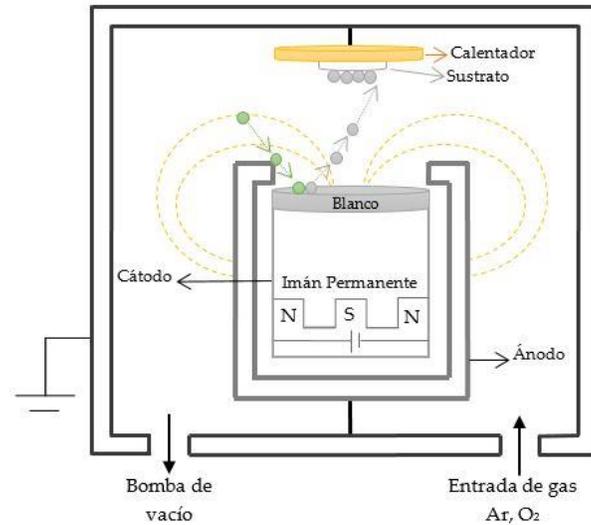


Figura 4.1. Esquema del proceso de *Sputtering*

Un parámetro importante es el rendimiento del flujo de *sputtering*, que se define como la razón de los átomos extraídos y el número de partículas incidentes. Este depende de la masa y la energía de las partículas que bombardean el blanco, así como el ángulo de incidencia. Además, está directamente relacionado con el tipo de material del blanco y la energía de enlace de las partículas [35].

Hay diferentes sistemas para deposición por *sputtering* y se diferencian por la forma en que generan el plasma. Entre estos tenemos *sputtering* DC, DC pulsado y *sputtering* en RF. En este trabajo se utilizó el *sputtering* DC.

4.1.2 Fundamento Físico

El *Sputtering* sucede en una cámara que debe estar en vacío inicialmente. En esta se inyecta un gas inerte del que sus átomos se harán incidir sobre el blanco. En el proceso hay

una presión de fondo. Esta debe ser adecuada para que permita la ionización de los átomos y la formación del plasma.

En general los iones del gas inerte deben tener energía suficiente para remover los átomos del blanco, por lo tanto, es importante conocer el rango de energía que deben tener las partículas. Existen tres tipos de rango de energía: el primero es de 100 – 1000 eV. Aquí el momento es transferido a los átomos en la región cerca de la superficie del blanco y se caracteriza por la secuencia de las colisiones cerca del punto de impacto (Figura 4.2). Los átomos cerca de la superficie pueden ser golpeados y extraídos, debido a que la transferencia de energía se difunde y es suficiente para vencer la energía de enlace entre los átomos. A este proceso se le llama colisional. Para esta región, el flujo del *sputtering*, que se define como el número promedio de átomos extraídos por partículas incidentes, está entre 0.2 y 2 para la mayoría de los metales. La distribución de energía de los átomos expulsados del blanco tiene un máximo de 10 a 40 eV, dependiendo de los parámetros de *sputtering*.

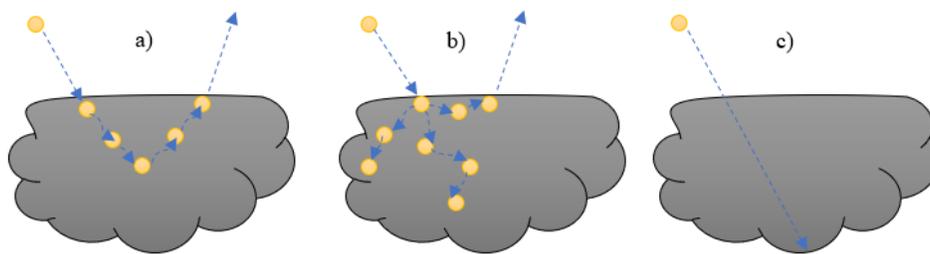


Figura 4.2 Esquema de colisiones de las partículas con el blanco en los rangos de energía: a) 100 – 1000 eV, b) mayores a 1000 eV y c) energías por encima del orden de los keV.

El segundo rango de energía ocurre cuando la energía es superior a 1000 eV. Aquí la sección transversal de dispersión aumenta, lo que genera que la energía se transfiera

rápidamente en toda la región y los enlaces de un gran número de átomos cercanos al punto de impacto se rompan simultáneamente. Esto puede causar un reordenamiento de los átomos. A este efecto se le conoce como cascada. El último rango se encuentra a energías mayores del orden de los keV, la sección transversal es más pequeña y la cascada de colisión solo ocurre muy por debajo de la superficie y las partículas incidentes pierden energía. Ocasionalmente que las partículas se implanten en el material y el flujo de *sputtering* decaiga significativamente. A esto se le denomina implantación [36].

4.1.3 Proceso *sputtering* magnetrón DC

El *sputtering* magnetrón DC, es un perfeccionamiento del *sputtering* original y permite aumentar el ritmo de deposición. El *sputtering* magnetrón DC ocurre por el efecto que resulta de combinación de un campo magnético y un campo eléctrico, (Figura 4.1). Su funcionamiento se basa en que los electrones sometidos a un campo eléctrico y magnético superpuesto sobre la región del cátodo describen órbitas circulares. En este sistema se emplea un dispositivo con unos imanes que, combinados con el campo eléctrico entre los dos electrodos, provocan que los electrones realicen trayectorias helicoidales, produciendo trayectorias más largas que no existiesen sin el campo magnético. Esta nueva trayectoria de los electrones provoca un aumento en los choques con los átomos del gas presente, permitiendo la posibilidad de disminuir la presión de trabajo a rangos entre 10^{-5} Torr y 10^{-2} Torr. Otra consecuencia de usar el magnetrón es el incremento de la densidad del plasma provocando el aumento de la densidad de corriente en el blanco e incrementando las proporciones de depósito [37].

La desventaja del *sputtering* magnetrón es la no homogeneidad de las líneas de campo magnético a lo largo de toda la superficie del blanco. Lo que genera un desgaste desigual de este, como se muestra en la Figura 4.3. Si el espesor del blanco es grande, las líneas de campo se cierran a través del propio blanco, disminuyendo e incluso anulando el campo magnético. Si se reduce mucho el espesor, por el desgaste generado, se corre el peligro de perforar el propio cátodo durante el proceso.

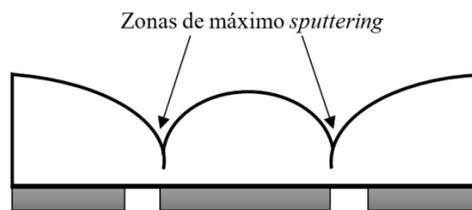


Figura 4.3 Zonas de erosión típicas de un blanco circular en un proceso de *sputtering* magnetrón.

4.1.4 *Sputtering* reactivo y no reactivo

El proceso de *Sputtering* puede ser reactivo o no-reactivo. En el primer caso se usa un gas que reaccionará con el blanco y con el material depositado. Habitualmente en este proceso se utiliza una mezcla de dos tipos de gases. Uno es el gas inerte y el otro el gas reactivo [38]. En el segundo caso se utiliza solo el gas inerte, que no reacciona químicamente con el blanco o el material depositado.

En las deposiciones de óxidos de vanadio el gas reactivo es el oxígeno, que produce la oxidación para conseguir el material deseado (por ejemplo, VO_2 , V_2O_3 , V_3O_5). En esta configuración hay que controlar cuidadosamente la cantidad de gas que fluye durante el proceso para poder obtener la composición deseada. En general se depositarán óxidos

indeseables sobre el cátodo y se oxidará parcialmente el blanco. De esta forma, se altera la impedancia que el cañón le presenta a la fuente y la composición de la película depositada, lo que implica un serio problema de control.

Por ejemplo, si se forma una capa de compuesto en la superficie del cátodo y en las paredes de la cámara, estas darán lugar a diferentes modos de deposición afectando el ritmo de deposición y variables de proceso, como voltaje, composición, entre otros. Todo esto dependerá de la concentración del gas reactivo [39]. Si se estudia cómo cambia el ritmo de deposición de un compuesto, partiendo de un blanco metálico, en función de la concentración del gas reactivo, se observará una dependencia representada por una curva de histéresis, como se observa en la Figura 4.4.

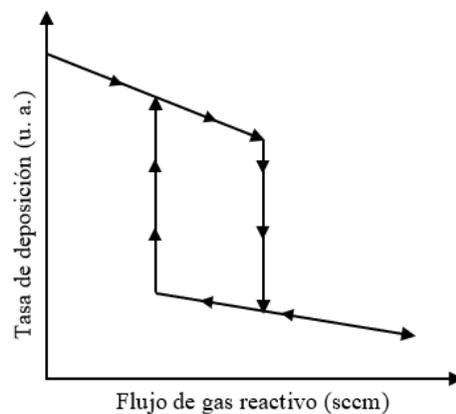


Figura 4.4 curva esquemática de histéresis de un proceso sputtering reactivo [40].

Si la concentración del gas reactivo es pequeña, se puede considerar que la superficie del blanco permanece aún en su condición metálica, lo que trae como consecuencia que la tasa de deposición sea alta. El compuesto crecido en esta región tiene baja concentración del

gas reactivo. A esta región de la curva de histéresis se le conoce como “modo metálico” [41]. Ahora, si aumentamos la concentración del gas reactivo la tasa de deposición cae bruscamente. A este punto se le conoce como “modo reactivo”. El compuesto formado en este punto tendrá un grado de mayor reacción entre el metal y el gas reactivo, es decir, es más oxidado.

Si el proceso sigue en dirección contraria, las concentraciones de compuestos formados por el gas reactivo sobre el cátodo se reducen, permitiendo un aumento en la tasa de deposición. Sin embargo, no sucede un aumento rápido, sino que al llegar al “modo metálico” se producen concentraciones más bajas del gas reactivo. En otras palabras, se produce un ciclo de histéresis, lo que dificulta el control de las variables de proceso. El ancho de histéresis depende de la cantidad de gas reactivo disponible en la cámara con respecto a la capacidad de bombeo, el tamaño del cátodo y la superficie de la cámara.

Reportes indican que es posible modificar la curva de histéresis del gas reactivo utilizando velocidades de flujo del gas inerte mayores a las cantidades comúnmente utilizadas en el proceso [42]. Esto requiere que haya un aumento en la velocidad de bombeo para estabilizar las presiones. Si el flujo de argón se incrementa lo suficiente el efecto de histéresis se reduce hasta eventualmente eliminarlo. La eliminación de la histéresis provoca una relación aproximadamente sigmoideal entre el flujo y presión parcial, dando como resultado una relación más simple entre el flujo del gas reactivo y la composición resultante. La implementación de este tipo de solución requiere bombas de alto vacío sumamente rápidas y costosas.

En nuestro sistema de *sputtering* no se tiene una bomba lo suficientemente rápida, por lo que, para saber cuál sería el rango de oxígeno adecuado para depositar las películas,

se hizo un procedimiento similar al reportado en Castillo *et. al.* [2]. Ellos realizaron un monitoreo del cambio del voltaje aplicado al cátodo en función del flujo de oxígeno aplicado, manteniendo la potencia del cañón constante de 300 W, presión de Ar de 21 mTorr y flujo de Ar de 35 sccm. El resultado de este monitoreo se presenta en la Figura 4.5. En ella se observa un voltaje aproximadamente constante para flujos entre 0 – 2 sccm de oxígeno, mientras se aplicaba una potencia constante de 300 W. Esto indica que, en esta región, el blanco está muy poco oxidado (es decir, su superficie es aun esencialmente metálica) y hay mayor tasa de deposición. A medida que aumenta el flujo de oxígeno hay un aumento del voltaje, lo que nos da indicio que el blanco está oxidándose y la tasa de deposición disminuye. En la región sobre 5 – 7 sccm de flujo de oxígeno el blanco está casi completamente oxidado. Aquí se puede depositar películas sin problemas de control, pero no es recomendable debido a que la deposición sería mucho más lenta. Si empezamos a disminuir la cantidad del flujo de oxígeno se puede apreciar el fenómeno de histéresis. En esta zona no es recomendable trabajar, porque allí las variables de deposición pueden cambiar rápidamente y de manera complicada con cambios pequeños de presiones de oxígeno en la cámara, lo que hace difícil controlar apropiadamente las variables. Por tanto, las deposiciones para este trabajo se realizaron entre 0.8 – 1.4 sccm.

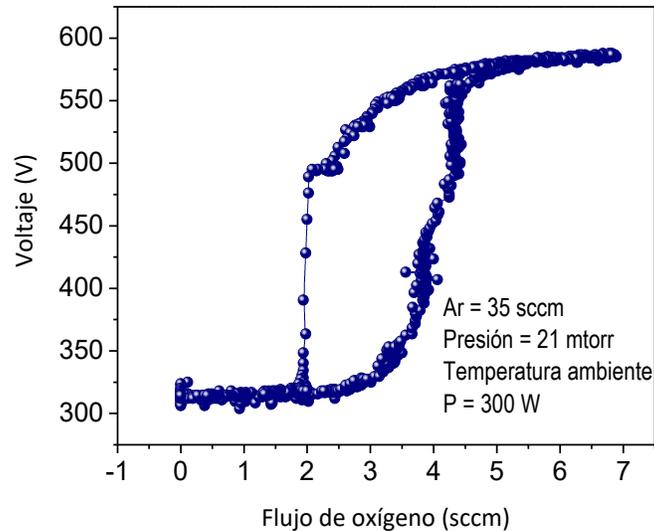


Figura 4.5 Curva de histéresis del voltaje del cañón vs el flujo de oxígeno.

Con estos resultados se logró encontrar una región adecuada para la deposición de películas delgadas de V_2O_3 . Se encontró que la región más adecuada para crecer películas de este tipo de óxido de vanadio es en la región metálica, la cual se caracteriza por presentar mayor tasa de deposición y por estar fuera de la región de histéresis. La región de 5 – 7 sccm aunque es estable y se pueden crecer las películas sin complicaciones, no es conveniente ya que el crecimiento de las películas sería más lento.

4.2 Deposición por láser pulsado (PLD: *Pulsed Laser Deposition*)

La técnica de *PLD* es un proceso de deposición por evaporación, donde se comienza del material sólido o líquido que se quiere depositar para convertirlo en vapor, por medio de un pulso láser de alta densidad de energía. Para que el proceso sea considerado apropiado es necesario que la ablación ocurra en un tiempo muy corto (de orden de nanosegundos o

menos), de modo que solo un volumen pequeño sea evaporado mientras que el resto del blanco no cambia significativamente su composición. En la Figura 4.6, se ilustra el principio utilizado; el pulso láser es enfocado sobre el blanco a través de una ventana en una cámara de vacío.

Cuando el pulso incide en la superficie del blanco este se evapora y parcialmente ioniza una pequeña región creando un plasma que, bajo condiciones adecuadas, proporciona el flujo de material necesario para crecer la película sobre el sustrato. Los sistemas de *PLD* típicamente utilizan pulsos láser con longitudes de onda en la región ultravioleta, con una duración de 1-20 ns. Esto proporciona una densidad de potencia del orden de $10 - 500 \text{ MWcm}^{-2}$. El proceso de crecimiento puede realizarse en alto vacío, o en atmósferas pasivas o reactivas [43].

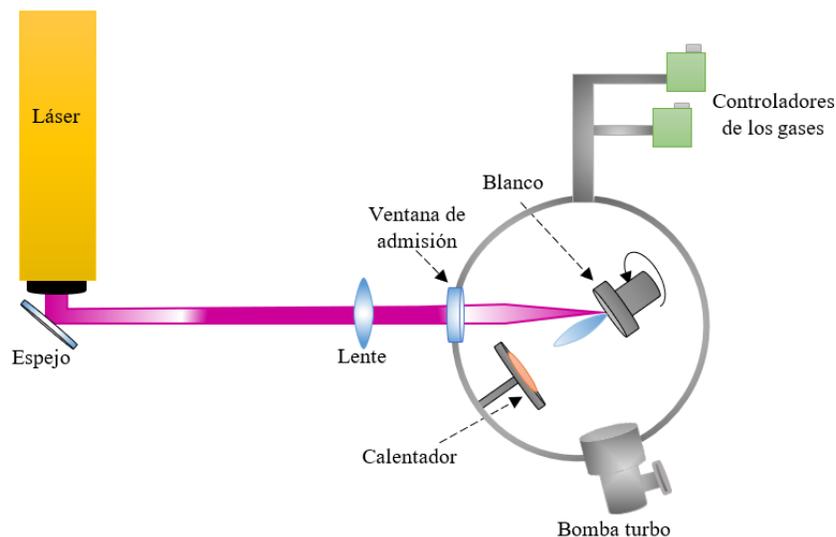


Figura 4.6. Esquema del proceso de deposición por láser pulsado.

Los fenómenos físicos presentes en la deposición por láser pulsado son muy complejos porque involucran la interacción de radiación electromagnética muy intensa con la superficie del blanco, seguido por la formación de un plasma con especies altamente energéticas (que pueden interactuar también con el pulso láser, si este no ha terminado) y finalmente su expansión fuera de la vecindad del blanco y condensación sobre el sustrato. La Figura 4.7 presenta la interacción entre el láser y el blanco.

Cuando la radiación láser es absorbida por la superficie del blanco la energía electromagnética es inmediatamente convertida en una excitación electrónica en forma de plasmones, para blancos metálicos. Para el caso de los blancos aislantes son excitones (formadas por un par electrón-hueco que están ligados por una atracción coulombiana). La energía absorbida funde una pequeña capa de material que es inmediatamente evaporada. El calentamiento de la superficie del blanco va a depender de su profundidad de penetración óptica y la constante de difusión térmica del material, además de la razón a la que la energía es depositada (duración del pulso laser) [44].

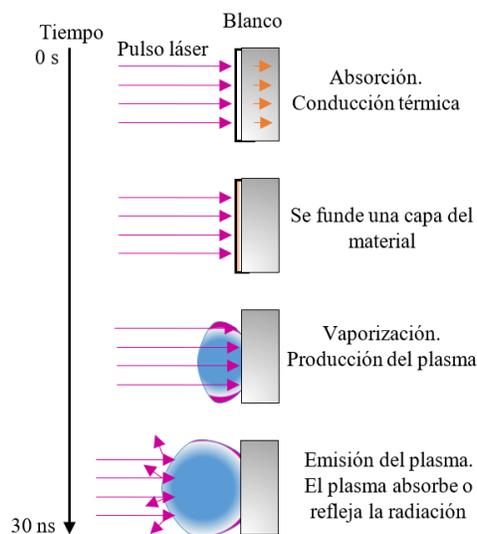


Figura 4.7 Esquema de la interacción pulso láser-blanco [44].

Cuando el plasma se forma, absorbe la radiación láser por medio de *scattering* inelástico de electrones libres, produciendo un mayor calentamiento del plasma y la regulación de la radiación láser con el blanco. Esta absorción depende de la frecuencia del láser, la densidad y temperatura del plasma. Cuando el plasma se forma tiene una densidad electrónica alta y la absorción de la radiación puede opacar la radiación láser que incide en la superficie del blanco. Sin embargo, a medida que el plasma se expande lejos del blanco su densidad electrónica disminuye, tornándose más transparente. De esta forma el comportamiento del plasma autorregula la interacción del láser con el blanco. Las interacciones del láser, el blanco y plasma son muy complejas, debido a la dependencia que tiene la absorción del plasma sobre el número de compuestos presentes, la longitud de onda, la cantidad de material ionizado y la longitud de los pulsos [44].

Capítulo 5

Fabricación de películas delgadas de V_2O_3

5.1 Sistema de *Sputtering* para la deposición de películas delgadas de V_2O_3

Las películas delgadas de V_2O_3 fueron crecidas por medio de la técnica de *Sputtering* Magnetron DC. Este sistema consta de una cámara de vacío de acero inoxidable con forma cilíndrica de 30 cm de diámetro y 60 cm de altura. Adicionalmente, están de dos bombas conectadas en serie: una bomba mecánica marca *Varian modelo SD-201* y una bomba turbomolecular *Varian modelo V70*. Esta última alcanza una velocidad máxima de 75 krpm y permite lograr una presión del orden de 10^{-5} torr en la cámara. Para medir la presión se utilizan dos sensores, uno es de capacitancia, *Varian modelo CDG* el cual mide en un rango de 0 – 1.0 torr y el segundo es un sensor de cátodo frío, modelo *Varian 525* para presiones inferiores de 10^{-5} torr. El flujo de los gases de argón (Ar) y oxígeno (O_2) tienen acceso a la cámara a través de dos flujómetros de marca *MKS*, con rangos de 100 sccm y 20 sccm respectivamente. Los flujos son controlados por un dispositivo digital marca *MKS tipo 247* de cuatro canales. Para controlar la presión del sistema después de dar paso a los gases, se utiliza una válvula de estrangulación, que conecta la cámara con la bomba turbo. La válvula inicialmente se abre para que la bomba realice el vacío al sistema, y luego a medida que se cierra ayuda a controlar la presión en la cámara, cuando entran los gases de trabajo (Ar y O_2). Todo esto se hace con el fin de llegar a las presiones de trabajo deseadas para crecer las películas.

El cañón de *sputtering* utilizado, es de *Angstrom Sciencies Inc.*, modelo *ONYX-2*. El cañón trabaja a una temperatura máxima de ~ 100 °C, la cual se controla utilizando un flujo de agua, y de esta forma evitar que los imanes se recalienten y desmagneticen, dañando así el sistema magnetrón. La potencia del cañón es generada por un generador de *Advanced Energy*, modelo *MDX 500*. El blanco utilizado para la deposición fue de vanadio metálico de 99.5 % de pureza, fabricado por *Kurt J. Lesker Company*, de 2 pulgadas de diámetro y 0.25 pulgadas de espesor.

Los sustratos fueron calentados durante la deposición con un calentador circular modelo *X-369 de Heat Wave Inc.*, que puede alcanzar un máximo de 800 °C y puede trabajar en atmósferas oxidantes. El calentador tiene un controlador programable de *Innovac*, modelo *HY-P100*, el cual utiliza un termopar tipo K para medir la temperatura del calentador. Este se encuentra conectado en la parte inferior de la superficie del calentador. Para conocer la temperatura del sustrato se realizó una calibración entre la temperatura del calentador y la del sustrato, que se midió con un segundo termopar pegado en la superficie de este.

Durante el proceso de deposición de las películas de V_2O_3 los gases (argón y oxígeno) fueron introducidos a la cámara por controladores y tubos por separado, con el fin de regular la presión parcial de forma independientemente.

5.2 Condiciones de deposición de películas delgadas de V_2O_3

En la literatura se ha encontrado que la temperatura de transición en las películas de V_2O_3 sobre sustratos de Al_2O_3 , difieren a la reportada para el material grueso. Por ejemplo, se han reportado transiciones de metal-aislante en un rango de 115K a 179K en películas de

V_2O_3 crecidas sobre sustratos de zafiro corte C [2, 16, 18, 26]. Las razones atribuidas a estas diferencias son las tensiones generadas por el sustrato sobre la película, que pueden deberse a las diferencias del coeficiente de expansión térmica y entre los parámetros de red del V_2O_3 y del sustrato. Sin embargo, otro efecto que altera las propiedades eléctricas del material es la desviación con respecto a la estequiometría correcta [5].

Por consiguiente, para que todas las películas de V_2O_3 tuvieran los mismos efectos generados por el sustrato, se crecieron bajo las mismas condiciones nominales. Así las diferencias entre muestras se podrían atribuirse a la no-estequiometría en el material. Cabe resaltar que, aunque se crecen con las mismas condiciones, durante la deposición por *Sputtering* no se tiene un control completo en las pequeñas variaciones en la presión parcial de oxígeno dentro de la cámara, por lo cual se esperaba que las películas presenten pequeñas variaciones en estequiometría.

Para encontrar los parámetros adecuados para el crecimiento de las películas de V_2O_3 sobre sustratos de SiO_2 , se prepararon diferentes muestras manteniendo constantes la potencia, presión, flujo de argón y temperatura, mientras se variaba el flujo de O_2 entre 0.8 a 1.4 sccm. El rango de flujo de oxígeno fue escogido con base al diagrama de voltaje en función del flujo de oxígeno, explicado en la sección 4.1.4. Este rango corresponde al “modo metálico”, en donde la oxidación del blanco es mínima y la tasa de deposición es mayor (Figura 4.5). Además, en esta región se pudo lograr una estabilidad de los parámetros de deposición, permitiendo que se pueda reproducir el proceso en condiciones similares. Además, para observar el efecto de la temperatura, se hicieron otras películas variando la temperatura a 435 y 540 °C, con un flujo de O_2 de 1.4 sccm. Al realizarle el análisis estructural y la caracterización eléctricas a las películas, se encontraron que los valores de

flujo de O₂ y temperatura más adecuados para el crecimiento del V₂O₃ son los presentados en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1 Condiciones de deposición de las películas de V₂O₃/SiO₂, por sputtering magnetrón DC.

Blanco: Vanadio (99.7%) /sustrato (SiO₂)	
Sputtering Magnetrón DC	
Potencia	200 W
Presión total	21 mTorr
Flujo de Ar/O₂	35/1.4 sccm
Presión de fondo	10 ⁻⁵ Torr
Temperatura sustrato	540 °C
Tiempo de deposición	20 min

Una vez se encontraron los parámetros de deposición, se fabricaron siete películas con las mismas condiciones nominales. Para el estudio estructural de las mismas se utilizó la técnica de difracción de rayos X (DRX). Este se realizó con un difractómetro *Bruker AXS, modelo D8*, usando un tubo de rayos X con blanco de cobre. Los resultados fueron comparados con los datos del archivo PDF-85-1411 [45]. En estas medidas se evidenció que todas las muestras presentaban picos característicos de V₂O₃ (Figura 5.1). Sin embargo, al estudiar sus propiedades eléctricas y medir las temperaturas de transición (Figura 5.2) se observaron diferentes corrimientos en la temperatura, lo que indica que hay cambios en la estequiometría del material, comparado con trabajos previos en cristales [5, 6].

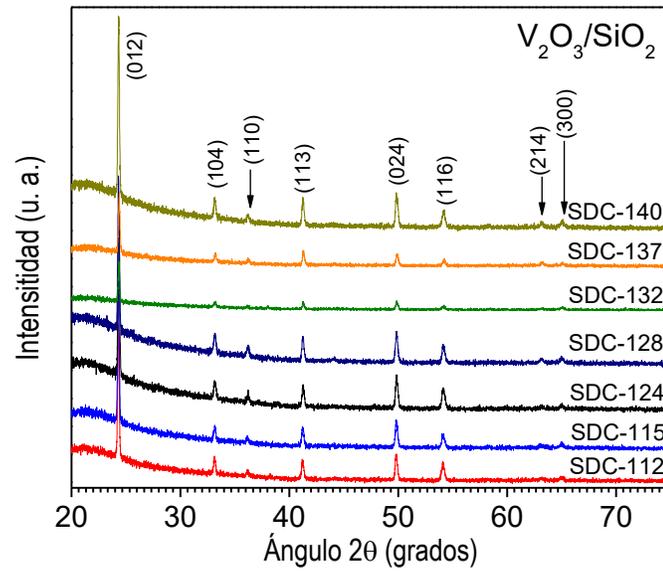


Figura 5.1 Picos de difracción de rayos X de las siete películas de V_2O_3/SiO_2 , crecidas a iguales condiciones nominales.

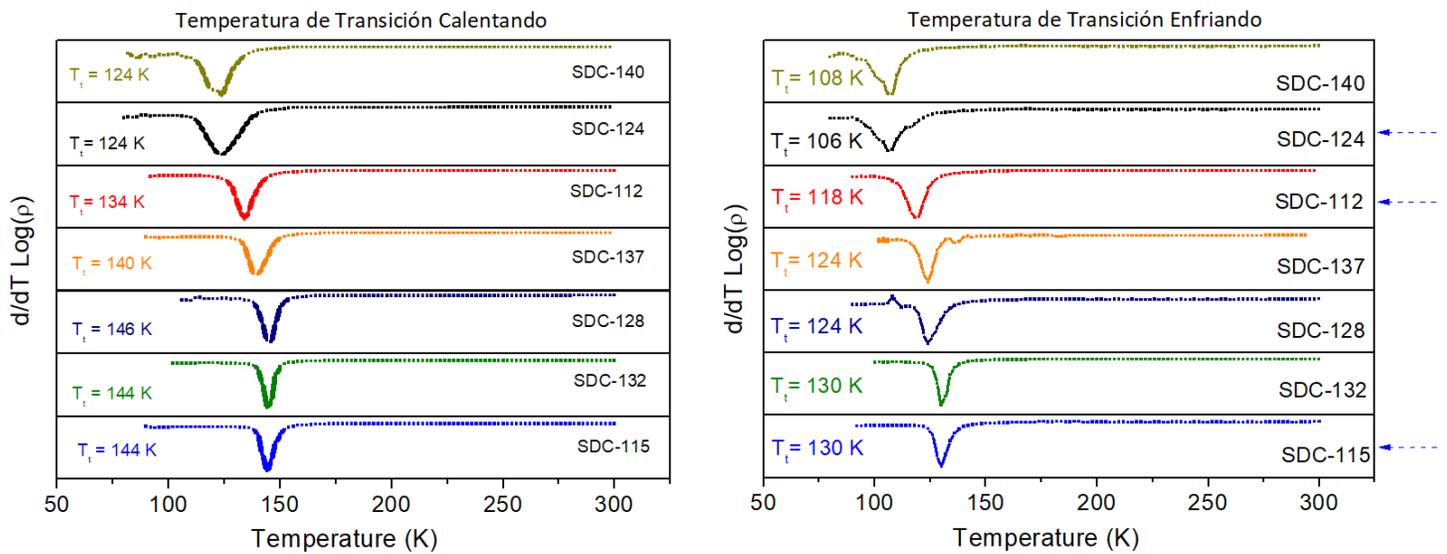


Figura 5.2 Temperaturas de transición a) calentando y b) enfriando, de las siete películas de V_2O_3/SiO_2 crecidas a las mismas condiciones nominales.

Con el fin de estudiar de forma más detallada las propiedades estructurales, eléctricas y morfológicas, se eligieron tres muestras (SDC-112, SDC-115, SDC-124), las cuales presentaban notables diferencias en la temperatura de transición. Para identificar las muestras de forma más sencilla, se le asignará una letra de A, B y C correspondientes a las muestras SDC-112, SDC-115 y SDC-124, respectivamente.

5.3 Resultados y análisis

5.3.1 Caracterización estructural, morfológica y eléctrica de películas de V_2O_3/SiO_2

A las películas depositadas bajo las condiciones anteriormente mencionadas se les midió el grosor con un perfilómetro *Tencor Instruments*, modelo *Alpha – Step 100*. Se realizaron varias medidas obteniendo un promedio del grosor entre 590 – 625 nm. Los valores para cada una de las películas se presentan en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2 Valores del grosor de las películas de V_2O_3/SiO_2 .

Medidas del grosor de películas delgadas	
Muestra	Grosor (nm)
A	590
B	625
C	607

Caracterización estructural

Los resultados obtenidos por difracción de rayos X para las tres muestras se presentan en la Figura 5.3a. Se identificaron picos con orientaciones características de la estructura

romboédrica del V_2O_3 (Figura 5.2b). Se observa que las películas presentan orientaciones parciales en los planos (012) y su múltiplo, (024). Para la reflexión (012) se realizó el cálculo del tamaño de grano cristalino, utilizando la ecuación de Scherrer,

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta_B} \quad (5.1)$$

donde el λ es la longitud de onda de radiación, θ_B es la posición del pico de difracción y B es el ancho integrado corregido, el cual se define como la diferencia entre el ancho observado y el ancho instrumental ($B_{obs} - B_{inst}$). Se obtuvo que las películas presentaban un tamaño de grano cristalino de 150 nm aproximadamente, que es un cuarto del espesor de la película.

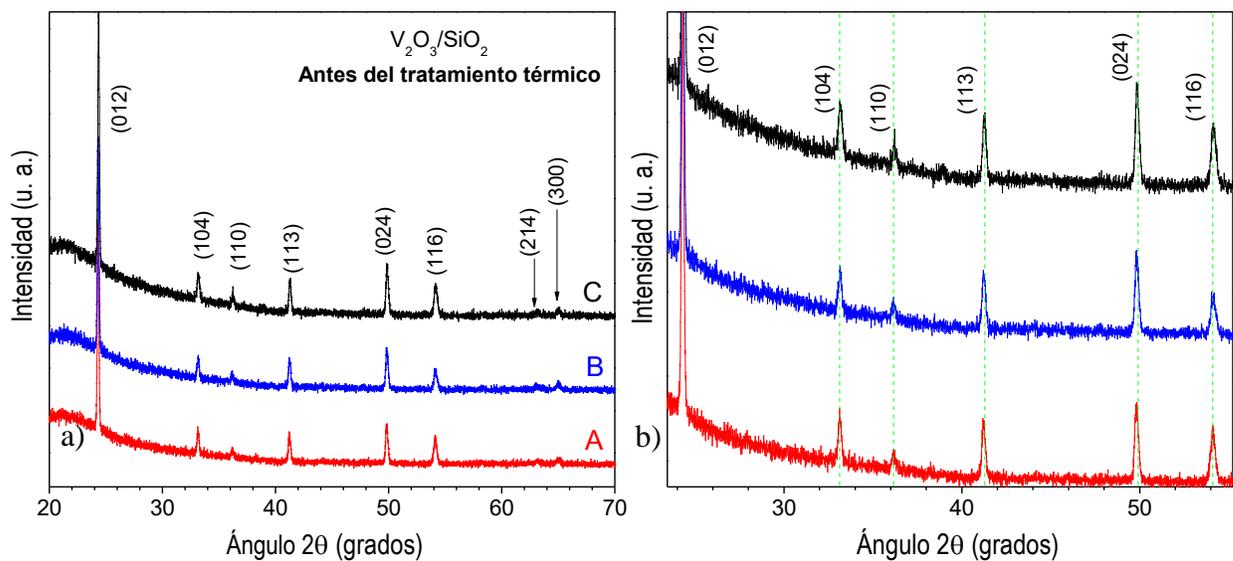


Figura 5.3 a) Picos de difracción de rayos X de las muestras de V_2O_3/SiO_2 , b) aumento de los picos de difracción.

Al comparar las posiciones de los picos con las condiciones para el material en grueso (PDF-85-1411), se presenta un corrimiento en el ángulo 2θ desde 0.004° hasta de 0.158° (Tabla 5.3). Los parámetros de red a y c , se calcularon utilizando la ecuación de Bragg $2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$, con $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, en donde se calculó la separación entre los planos, d_{hkl} , de las orientaciones (300) y (012). Este valor es reemplazado en la ecuación 5.2, para calcular los parámetros de red.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.2)$$

Estos valores de a , c y la razón c/a , se encuentran en la Tabla 5.4. Se observa que hay pequeñas variaciones de los parámetros de red de las películas comparados con la referencia para el material grueso. Las variaciones en los parámetros de red pueden ser debidos a dos efectos. El primero es por las tensiones que genera el sustrato sobre la película, causado por la contracción térmica diferencial del sustrato y la película [23]; el segundo por no presentar estequiometría exacta. Para el material grueso de V_2O_{3+x} se ha encontrado que la razón c/a tiende a ser constante para un valor de x no menor de 0.027 [10, 11, 25]. Sin embargo, esta razón empieza a subir cuando x se acerca al límite de composición del V_2O_3 , que está en un rango de x entre 0.04 y 0.08.

Tabla 5.3 Valores y deltas de diferencias de los ángulos 2θ de las películas de V_2O_3/SiO_2 y la referencia del PDF 85-1411 [45].

Orientación [HKL]	PDF: 85-1411 (20) [°]	A		B		C	
		(20) [°]	$\Delta 2\theta$ [°]	(20) [°]	$\Delta 2\theta$ [°]	(20) [°]	$\Delta 2\theta$ [°]
[012]	24.321	24.288	0.033	24.289	0.032	24.328	-0.007
[104]	33.000	33.109	-0.109	33.140	-0.140	33.148	-0.148
[110]	36.256	36.125	0.131	36.100	0.156	36.180	0.076
[113]	41.243	41.194	0.049	41.211	0.032	41.234	0.009
[024]	49.833	49.791	0.042	49.800	0.033	49.829	0.004
[116]	53.949	54.094	0.145	54.094	-0.145	54.107	-0.158

Tabla 5.4 Valores de los parámetros de red, y la razón c/a para el material grueso y las películas de V_2O_3/SiO_2 .

	Parámetros de red (nm)		c/a
	a	c	
Ref. PDF: 85-1411	0.49515	1.40030	2.828
A	0.49686	1.39021	2.798
B	0.49659	1.38598	2.791
C	0.49657	1.39039	2.800

Caracterización morfológica

El estudio de las propiedades morfológicas, como rugosidad y tamaño promedio de grano, se determinaron por microscopía de fuerza atómica (*AFM*, por sus siglas en inglés). Se utilizó un *AFM* de *Park Scientific Instruments*, modelo *AUTOPROBE*. En la Figura 5.4 se presentan las imágenes obtenidas para las muestras de V_2O_3 sobre sustratos de vidrio. Se observa que las tres películas muestran tamaño de granos y rugosidad similares. Con esto se demuestra que, cuando las películas se crecen bajo iguales condiciones nominales, presentan características morfológicas similares. Los valores de tamaño promedio de grano fueron calculados con el programa *ImageJ* y analizados en *OriginLab* por medio de histogramas,

como se presentan en la Figura 5.5, obteniendo valores de 184 a 214 nm. La raíz cuadrática media (*r.m.s.*, por sus siglas en inglés) de la rugosidad fue calculada con el programa *WSxM* 5.0, y fue de 16 nm para cada una de las muestras. Estos valores se presentan en la Tabla 5.5.

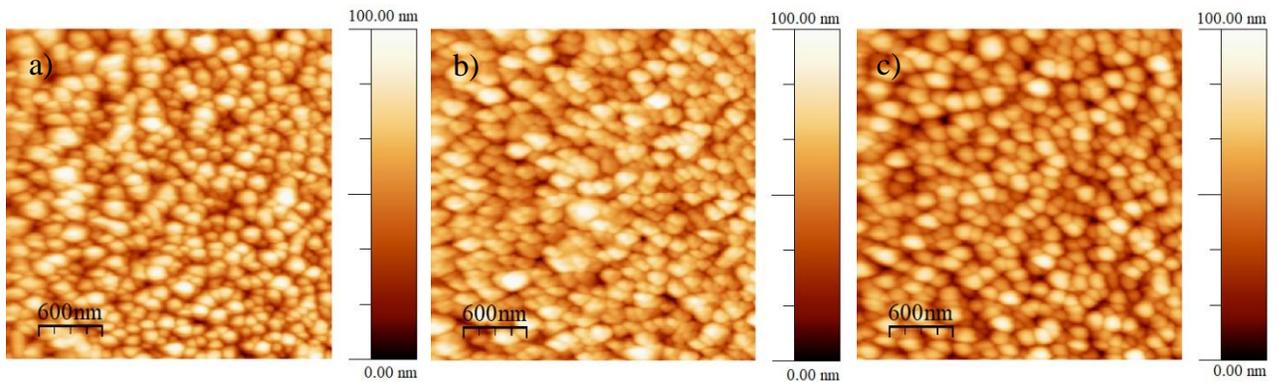


Figura 5.4 Imágenes de AFM de películas de V_2O_3/SiO_2 . Las imágenes a), b) y c) corresponden a las muestras A, B y C, respectivamente.

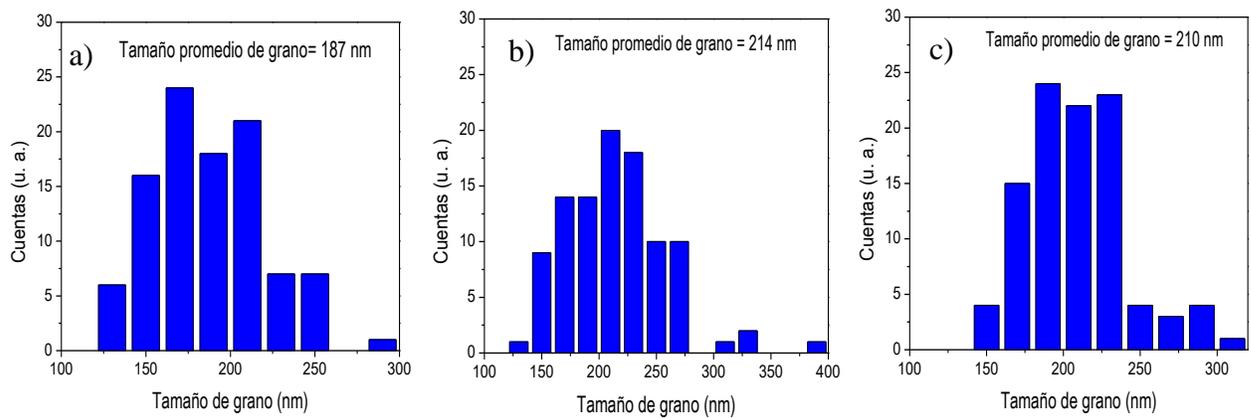


Figura 5.5 Histogramas de los tamaños de granos de las películas de V_2O_3/SiO_2 . Muestra a) A, b) B y c) C.

Tabla 5.5 Valores del tamaño promedio de grano y raíz cuadrática media de la rugosidad para las películas de V_2O_3/SiO_2 .

Muestra	Tamaño promedio de grano (nm)	Rugosidad <i>r.m.s.</i> (nm)
A	187	16
B	214	16
C	210	16

Caracterización de las propiedades eléctricas

El estudio de las propiedades eléctricas, en función de la temperatura, se realizó con la técnica de los cuatro puntos de Van der Pauw. Se estudiaron las medidas de resistividad en función de la temperatura, en un rango de 80 a 300 K. Las medidas se hicieron cada dos grados y esperando que se estabilizara por cinco minutos a cada temperatura deseada. Las películas presentaron un cambio abrupto en la resistividad (hasta de cinco órdenes de magnitud), cuando la temperatura estaba por debajo de ~ 150 K. Las medidas de resistividad enfriando y calentando se presentan en la Figura 5.6. Comportamientos similares se han reportado para material grueso [5].

Una forma estandarizada de calcular el orden de magnitud en los que ocurrió el salto de la temperatura de transición es por medio del cálculo del área debajo del pico por la derivada con respecto a la temperatura del negativo del logaritmo de la resistividad. Este se presenta en el recuadro dentro de la Figura 5.6 y se realizó para la muestra A, durante el calentamiento. El área debajo de la curva hasta la línea base definida fue de 4.52 décadas, lo que confirma que el salto abrupto en la resistividad fue de cerca de 5 órdenes de magnitud. Esto fue realizado para cada una de las muestras en donde se obtuvieron similares órdenes de cambio de resistividad que para la muestra A.

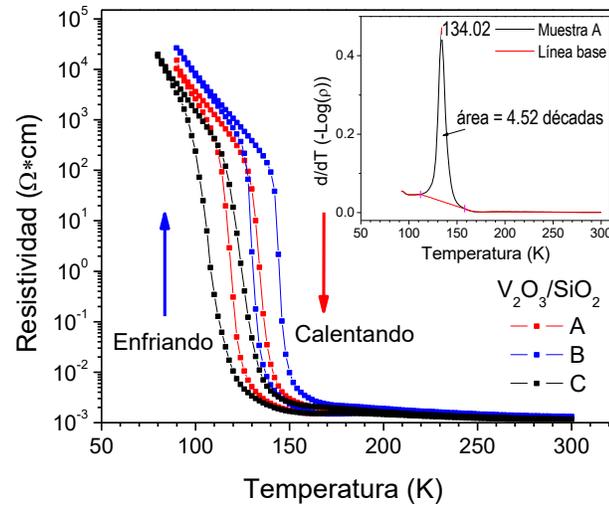


Figura 5.6 Curva de resistividad vs temperatura de películas de $\text{V}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, depositadas a las mismas condiciones nominales. El recuadro presenta de la gráfica de $d/dT (-\text{Log}(\rho))$ en función de la temperatura para la muestra A durante el calentamiento de 80 a 300 K.

Al calcular la temperatura de transición por medio de la derivada del logaritmo de la resistividad en función de la temperatura (Figura 5.7), se obtuvo que las transiciones durante el enfriamiento ocurren en 118K, 130K y 106K (A, B y C). Durante el calentamiento las transiciones fueron en 134K, 144K y 124K, presentando anchos de histéresis de 16, 14 y 18 K respectivamente, estos valores se presentan en la tabla 5.6.

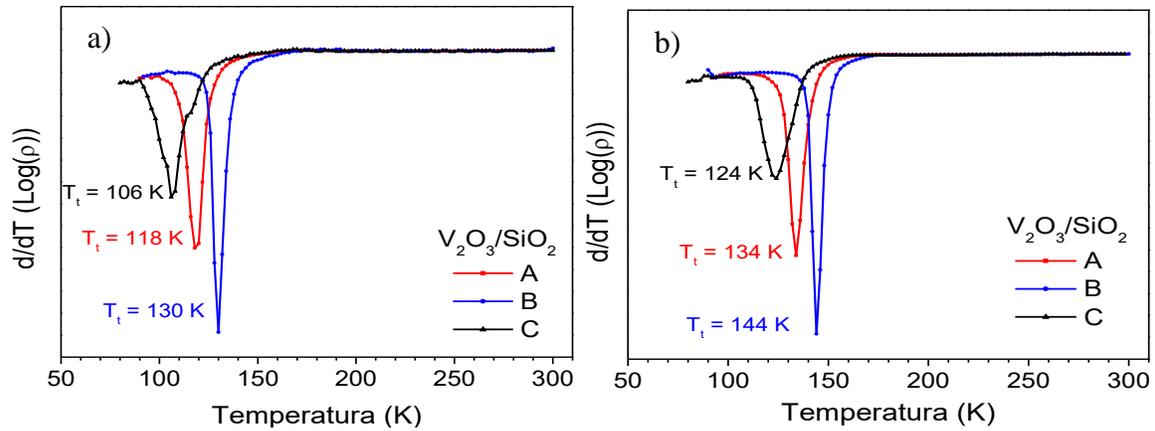


Figura 5.7 Determinación de la temperatura de transición para las películas de V_2O_3/SiO_2 , a) enfriando y b) calentando.

Estos resultados pueden compararse con los obtenidos por Morin [46], que obtuvo para monocristales de V_2O_3 , transiciones de 153 K y de 165 K calentando, y por tanto un ancho de histéresis de 12 K para el ciclo completo.

Las diferencias entre los resultados son debidas a dos razones. Primero las películas son crecidas sobre un sustrato, y este afecta las propiedades del material; y el segundo es que con la técnica de deposición (*sputtering*) no se tiene control completo de las variaciones en las variables de proceso, ni del oxígeno presente en el ambiente de la cámara durante la deposición. El sustrato genera una tensión residual y esta incrementa gradualmente con el decrecimiento de la temperatura. Esto sucede cuando la película se enfría desde la temperatura de deposición hasta la temperatura ambiente, lo que genera las variaciones en la temperatura de transición en las películas [47]. Se observa que entre las mismas películas hay notables diferencias en la temperatura de transición a pesar de que las películas se crecieron bajo las mismas condiciones. Podemos atribuir las diferencias en la temperatura de transición a diferentes desviaciones de la estequiometría exacta para las distintas películas.

Tabla 5.6 Valores de la temperatura de transición y ancho de histéresis para las películas de V_2O_3/SiO_2 .

Muestra	Enfriando (K)	Calentando (K)	Ancho de Histéresis [ΔT] (K)
A	118	134	16
B	130	144	14
B	106	124	18

En el material en grueso, este comportamiento en la resistividad fue observado por la deficiencia de vanadio ($V_{2-y}O_3$) causando pequeños cambios en la temperatura de transición hacia valores más bajos y aumentando el ancho de los ciclos de histéresis [11]. Para las tres muestras, el orden del incremento del ancho de histéresis es $B < A < C$. En base a esto podemos decir que la muestra que presentó una estequiometría más cercana a la exacta es la B, y la de mayor de deficiencia en vanadio es la muestra C. Basado en el estudio realizado por Ueda *et al.* [6] para la temperatura de transición en función de las variaciones de oxígeno, si ignoramos por el momento el efecto de la tensión en las películas, podemos estimar que las desviaciones en la estequiometría de la muestra están en un rango de $0.005 \leq y \leq 0.009$ en $V_{2-y}O_3$.

Una forma de corregir las variaciones en la estequiometría es realizando un tratamiento térmico en las condiciones termodinámicas donde el material es estable. Este se puede realizar utilizando las condiciones dadas en el diagrama de Ellingham del sistema V-O [48, 49], presentado en la Figura 5.8. Este presenta rangos de condiciones bajo las cuales habrá una reacción de oxidación o reducción del material. Las condiciones se calculan partiendo de variables termodinámicas como la temperatura, energía libre y presión parcial del ambiente en que se encuentre expuesto el metal. Por tanto, con este diagrama se consiguen

las condiciones en las que el óxido metálico es estable. En el caso de V_2O_3 , es estable en un rango de temperatura de 0 a ~ 1200 °C y en una presión de oxígeno de 10^{-21} a 10^{-8} atm. Varios estudios han encontrado óxidos de vanadio estables realizando tratamiento térmico a 1000 °C y bajo un flujo de gas de CO + CO₂ ($p_{CO}/p_{CO_2} = 10^{-1}$), la utilización de esta mezcla corresponde a una presión parcial de oxígeno del orden de 10^{-12} [48, 49].

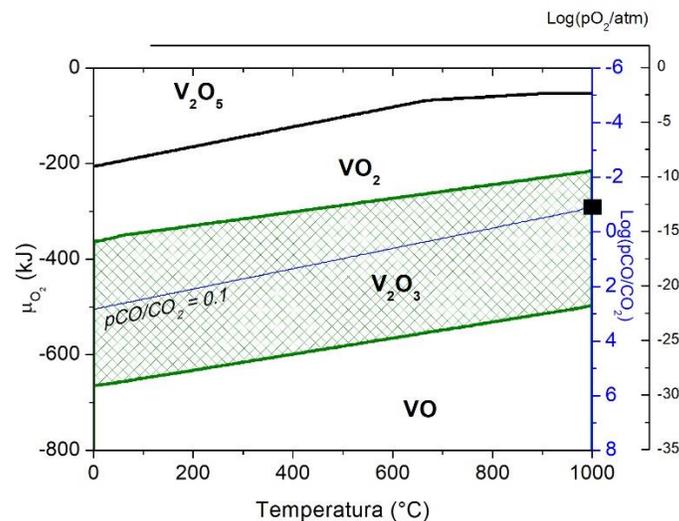


Figura 5.8 Diagrama de Ellingham para el sistema V-O [49].

5.3.2 Condiciones del tratamiento térmico de las películas delgadas de V_2O_3

Después de obtener los resultados de las propiedades estructurales, eléctricas y morfológicas de las películas, se realizó un tratamiento térmico con el objetivo de encontrar el V_2O_3 estable. Las muestras fueron colocadas en una “canoa” de cerámica, con la película hacia arriba. Esta se colocó en uno de los extremos de un tubo de cuarzo de una pulgada de diámetro ubicado en un horno tubular. Se aseguró que las muestras estuvieran fuera de la zona de calentamiento del horno. Posteriormente, el tubo fue sellado. Inicialmente se dejó

fluir el gas nitrógeno de pureza ultra alta durante 15 minutos para desplazar el oxígeno en el tubo. Luego se elevó la temperatura a 1000 °C. Cuando se llegó a esta temperatura se hizo fluir una mezcla de CO/CO₂ de 0.1 y simultáneamente se detuvo el flujo de nitrógeno. Después de 15 minutos de fluir la mezcla de CO/CO₂, las muestras se introdujeron al centro de la zona de calentamiento del horno y se mantuvieron a 1000 °C durante diferentes tiempos de una, dos o tres horas. Al finalizar el tiempo, el tubo de cuarzo que contenía las muestras se retiró rápidamente y se expuso a temperatura ambiente para permitir un enfriamiento rápido. El tiempo en que el tubo llegaba a temperatura ambiente era de diez minutos.

Cuando el tubo y las muestras alcanzaron la temperatura ambiente se detuvo el flujo de CO/CO₂, y se hizo fluir el nitrógeno durante diez minutos; el tubo se abrió y las muestras fueron extraídas.

5.3.3 Caracterización estructural, morfológica y eléctrica de películas de V₂O₃/SiO₂ tratadas térmicamente

Después del tratamiento térmico por 1, 2, o 3 horas. Con las condiciones detalladas en la sección 5.3.2, se les realizó nuevamente el estudio de las propiedades estructurales y eléctricas.

En la Figura 5.9a se presentan los picos de difracción de las películas sin tratamiento térmico (0 horas) y las calentadas a los diferentes tiempos. Se identificaron picos de difracción con orientaciones características del V₂O₃. Sin embargo, al compararlos con el material grueso (línea punteada) hay pequeñas desviaciones entre los picos de difracción.

En la Figura 5.9b se ilustran las medidas de las propiedades eléctricas para las distintas muestras. Se observa que para los diferentes tiempos de tratamiento térmico se presenta un aumento en la resistividad cerca de temperatura ambiente, en comparación con la muestra sin calentar. Para las muestras calentadas a 1 y 2 horas se observa que los cambios en la resistividad no son abruptos. Esto puede indicar que a esos tiempos de tratamiento térmico todavía se presentan diferentes variaciones de oxígeno con respecto al V_2O_3 estequiométrico, lo que afecta sus propiedades eléctricas.

La muestra tratada durante tres horas presenta transiciones cercanas a 150 K, más cercanas a las reportadas para el material en grueso. Esto nos indica que con tres horas de tratamiento térmico se puede obtener un V_2O_3 con composición más cercana a la estequiométrica. Por lo tanto, el tratamiento térmico realizado para las tres muestras seleccionadas para estudios adicionales fue de tres horas.

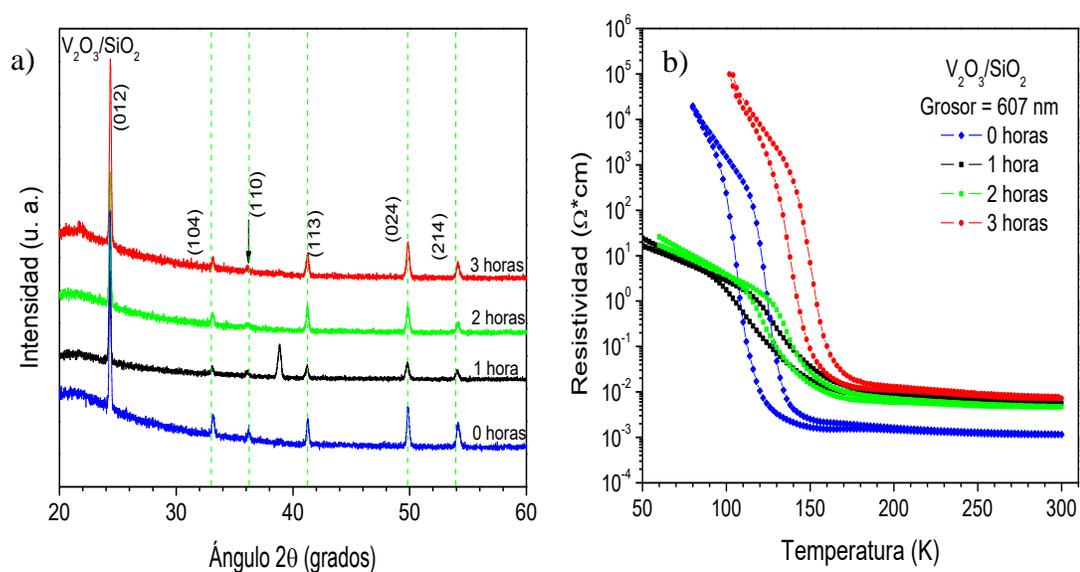


Figura 5.9 a) Picos de difracción de rayos X y b) curvas de resistividad en función de la temperatura, de las películas de V_2O_3/SiO_2 sin tratamiento térmico y a diferentes tiempos de tratamiento térmico: 1, 2 y 3 horas.

Caracterización estructural

Después de realizar el tratamiento térmico descrito en la sección 5.3.2, se estudiaron nuevamente las propiedades estructurales por DRX de las muestras analizadas en la sección 5.3.1, con el objetivo de verificar si la estructura del V_2O_3 tuvo algún cambio después del tratamiento térmico por tres horas. En la Figura 5.10 se presentan los picos de difracción obtenidos. En ellos se evidencian picos de difracción con orientaciones cristalinas del V_2O_3 , manteniendo las altas intensidades relativas en los planos (012) y (024), similar a lo observado antes del tratamiento térmico (Figura 5.3).

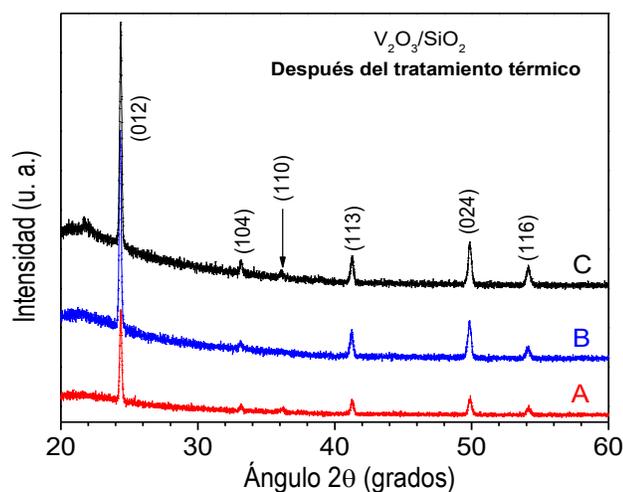


Figura 5.10 Picos de difracción de las muestras de V_2O_3/SiO_2 , tratadas térmicamente.

Al comparar los ángulos de difracción con las muestras antes y después del calentamiento, se observaron desviaciones de los picos entre 0.050° a 0.063° (Tabla 5.7). Con el cálculo de los parámetros de red (Tabla 5.8), se encontró una leve disminución del parámetro de red a y un aumento de c , de modo que la razón c/a aumentó en un rango de

2.802 a 2.806; este aumento indica que hubo una relajación de tensiones internas debido al tratamiento térmico [50].

Tabla 5.7 Valores y deltas de diferencias de los ángulos 2θ de las películas de V_2O_3/SiO_2 antes y después del tratamiento térmico.

Orientación [HKL]	A			B			C		
	Antes T. T. (20) [°]	Después T. T. (20) [°]	$\Delta 2\theta$ [°]	Antes T. T. (20) [°]	Después T. T. (20) [°]	$\Delta 2\theta$ [°]	Antes T. T. (20) [°]	Después T. T. (20) [°]	$\Delta 2\theta$ [°]
[012]	24.288	24.351	0.063	24.289	24.318	0.029	24.328	24.346	0.018
[104]	33.109	33.139	0.030	33.140	33.090	-0.050	33.148	33.133	-0.015
[113]	41.194	41.242	0.048	41.211	41.209	-0.002	41.234	41.248	0.014
[024]	49.791	49.839	0.048	49.800	49.814	0.014	49.829	49.825	-0.004
[116]	54.094	54.114	0.020	54.094	54.085	-0.009	54.107	54.111	0.004

Tabla 5.8 Valores de los parámetros de red, y la razón c/a para el material grueso y las películas de V_2O_3/SiO_2 después del tratamiento térmico.

	Parámetros de red (nm)		c/a
	a	c	
Ref. PDF: 85-1411	0.49515	1.40030	2.828
A	0.49625	1.39049	2.802
B	0.49637	1.39281	2.806
C	0.49675	1.39289	2.804

Caracterización morfológica

En la Figura 5.11 se presentan las imágenes de AFM obtenidas para el estudio de las propiedades morfológicas para las muestras tratadas térmicamente. Se observa que con el calentamiento los granos (en las tres muestras) comienzan a unirse para formar agregados de partículas. Esto es de esperarse debido a la tendencia que tiene el material a reducir su energía de superficie, lo que permite la formación de estructuras más grandes.

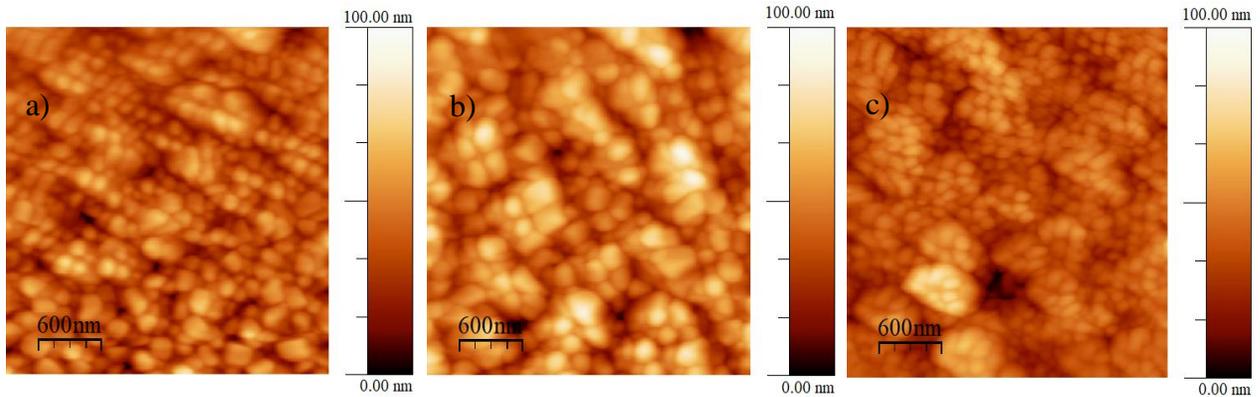


Figura 5.11 Imágenes de AFM de películas de V_2O_3/SiO_2 tratadas térmicamente. Las imágenes a), b) y c) corresponden a las muestras A, B y C, respectivamente.

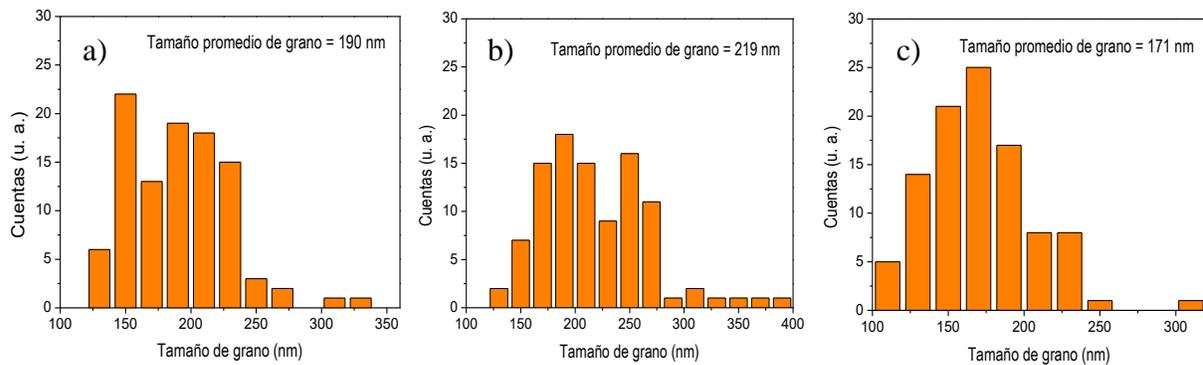


Figura 5.12 Histogramas de los tamaños de granos de las películas de V_2O_3/SiO_2 tratadas térmicamente. Muestra a) A, b) B y c) C.

En la figura 5.12 se presentan los histogramas de los tamaños de granos, donde se calculó que las muestras A y B presentaron un aumento en el tamaño promedio de grano a 190 y 219 nm, respectivamente; mientras que la muestra C presentó una disminución a 171 nm. El aumento en el tamaño promedio de grano es debido a la reducción de la frontera de grano que se genera con el tratamiento térmico. También, se observó que hubo una reducción en la rugosidad *r.m.s.* obteniendo nuevos valores entre 12 y 15 nm, indicando que con el tratamiento térmico las muestras lograron tener una superficie más lisa. Estos valores se encuentran en la Tabla 5.9.

Tabla 5.9 Valores del tamaño promedio de grano y raíz cuadrática media de la rugosidad para las películas de V_2O_3/SiO_2 tratadas térmicamente.

Muestra	Tamaño promedio de grano (nm)	Rugosidad <i>r.m.s.</i> (nm)
SDC-112	190	12
SDC-115	219	15
SDC-124	171	12

Caracterización de las propiedades eléctricas.

En la Figura 5.13a se presentan las curvas de resistividad en función de la temperatura para las muestras después del tratamiento térmico. Se observa cómo las curvas de resistividad son similares para las diferentes muestras, presentando cambios en las temperaturas de transición en ~ 155 K. Esto nos indica que las condiciones utilizadas en el tratamiento térmico hacen que las películas tengan estequiometrías más similares entre ellas, en comparación, a las películas depositadas originalmente.

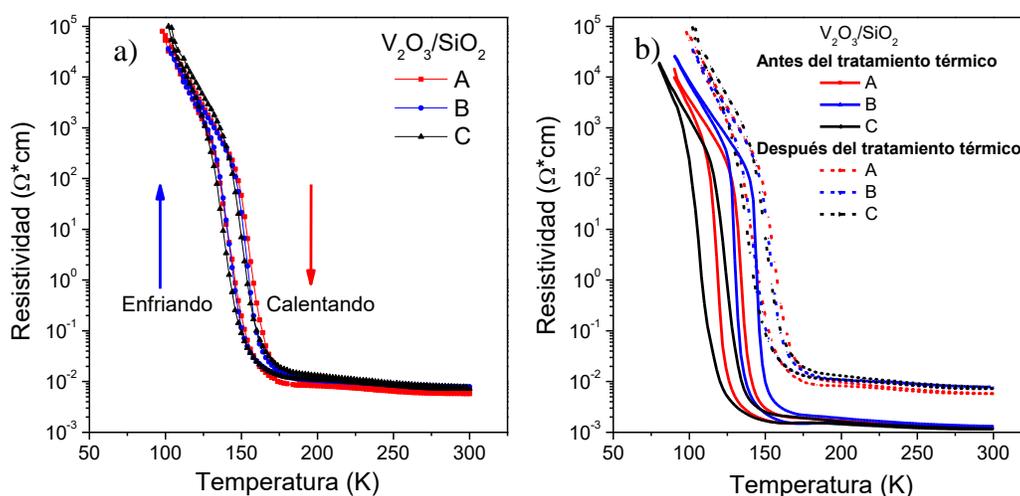


Figura 5.13 Curvas de resistividad en función de la temperatura de las películas de V_2O_3/SiO_2 a) después el tratamiento térmico, b) comparación de las curvas de resistividad antes y después del tratamiento térmico.

En la Figura 5.13b se presentan las curvas antes y después del tratamiento térmico. En estas se notan los cambios en la resistividad cuando se encuentran cerca de la temperatura ambiente. Esto es posible que sea generado por la fusión parcial de los granos durante el calentamiento, permitiendo que haya una disminución en los efectos de transporte en las fronteras de granos, lo que reduce los excesos de oxígeno, produciendo menos defectos de la red. De igual manera, se puede observar que las curvas después del tratamiento térmico se desplazaron hasta temperaturas más altas, lo que confirma que hubo una reducción de oxígeno, comparado con los resultados obtenidos en cristales para el V_2O_{3+x} [5, 6].

Al calcular la temperatura de transición (ver Figura 5.14), se obtiene que durante el enfriamiento ocurren en 143K, 142K y 138K, mientras que en el calentamiento las transiciones son en 154K, 154K y 150K para A, B y C, respectivamente. Comparando estos resultados con los obtenidos antes del tratamiento térmico, se obtuvo una disminución en el ancho de histéresis, que fue de ~ 12 K.

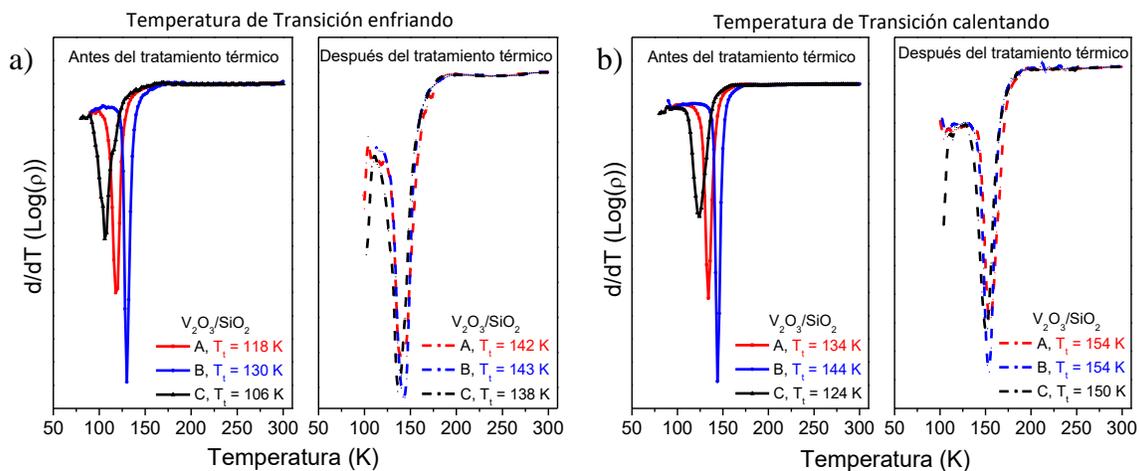


Figura 5.14 Determinación de la temperatura de transición para las películas de V_2O_3/SiO_2 para ciclos a) enfriando y b) calentando, antes y después del tratamiento térmico.

Los valores se presentan en la tabla 5.10. A pesar de que las temperaturas de transición ocurrieron a temperaturas más altas, siguen siendo más bajas que la reportadas para el material grueso, pero ahora la diferencia es de ~ 10 K [46]. Ahora, sin considerar la tensión del sustrato y utilizando el estudio realizado por Ueda *et al.* [6]. Se estima que las variaciones de las deficiencias para las muestras después del tratamiento térmico están en un rango de $0.002 \leq y \leq 0.003$ ($V_{2-y}O_3$).

Tabla 5.10 Valores de la temperatura de transición y ancho de histéresis para las películas de V_2O_3/SiO_2 después del tratamiento térmico.

Muestra	Enfriando (K)	Calentando (K)	Ancho de Histéresis [ΔT] (K)
A	142	154	12
B	143	154	11
C	138	150	12

Con estos resultados podemos concluir que el exceso de oxígeno en los cristales de V_2O_3 no solo desplaza la transición a temperaturas más bajas, sino que también aumenta significativamente la diferencia en resistividades con respecto al material estequiométrico.

Una forma de cambiar la temperatura de transición en el material grueso de V_2O_3 es por medio de presiones hidrostáticas. Si al material se le aplican presiones hidrostáticas positivas, la temperatura de transición de metal-aislante puede ocurrir a temperaturas más bajas; mientras con presiones negativas hay un incremento en la temperatura de transición. Esto se debe a la reducción (por presiones positivas) o el incremento (por presiones negativas) de la separación de los átomos de vanadio. Una equivalencia de presiones negativas para el V_2O_3 es por el dopado con el cromo. Sin embargo, en los estudios realizados en películas delgadas de V_2O_3 dopado con cromo [8, 31, 30], no está claro que las variaciones

en las propiedades eléctricas sean en realidad solo por el cromo y no por variaciones de oxígeno en las películas. Es por esto que era importante asegurarse que, con el tratamiento térmico adecuado, las variaciones debido al exceso de oxígeno fueran eliminadas, para que al ser dopadas se pudiese analizar las diferencias por la cantidad de cromo.

Para el caso de las películas dopadas con cromo, que se presentan en el Capítulo 6, fueron crecidas por medio de la técnica de PLD debido a que en nuestras facilidades es más conveniente fabricar los blancos de pentóxido de vanadio con diferentes concentraciones de cromo. Además, esta técnica tiene una ventaja que la cantidad de cromo que se encuentre en el blanco será la misma que se deposite en la película. Con esto, es posible que las propiedades obtenidas para las películas después del tratamiento térmico se diferencien de los resultados de la primera parte.

Capítulo 6

Fabricación de películas de V_2O_3 dopado con cromo por reducción de VO_2

La fase M1 del dióxido de vanadio (VO_2) ha sido bastante estudiada por presentar una transición metal-aislante de primer orden a una temperatura cercana ambiente, lo que lo hace interesante en aplicaciones de circuitos eléctricos, ventanas inteligentes, interruptores ópticos ultrarrápidos y otros dispositivos [51], El VO_2 a temperatura ambiente presenta una fase monoclinica mientras que a temperaturas mayores de $68\text{ }^\circ\text{C}$ presenta una transición a la fase tetragonal (estructura de rutilo).

Cuando el VO_2 es dopado con Cr, Fe, Al o Ga, exhibe una transición morfotrópica, es decir, que hay un cambio en su estructura debido a un cambio en la composición. Por lo que se espera que el VO_2 presente una fase monoclinica diferente cuando contiene ciertas concentraciones del elemento dopante, a esta fase se le denomina M2 [52]. El VO_2 (M2) presenta un cambio de estructura a la fase tetragonal R, cuando son expuestas a temperaturas por encima 67°C .

El objetivo de esta parte de la investigación fue estudiar las propiedades eléctricas de las películas de V_2O_3 dopadas con cromo. Para esto se depositaron películas VO_2 en las fases M1 y M2 por medio del dopado con Cr de $0 - 4\text{ } \%$ at., y posteriormente, por medio de un tratamiento térmico, reducir el VO_2 a V_2O_3 .

6.1 Sistema *PLD* para la deposición de películas delgadas de VO_2 fase M1 y M2.

Las películas fueron crecidas por la técnica de *PLD*. Este sistema, tiene una cámara de acero inoxidable con dos bombas conectadas en serie: una mecánica marca *Varian modelo SD-201* y una turbomolecular *Varian modelo V70*. Para medir la presión en la cámara se usó un sensor de capacitancia cerámico *Varian*, que mide en un rango de 0 - 10 Torr. Y un sensor *Convectron Gauge 275*, el cual funciona en un rango de 0.001 – 1000 Torr. Los gases de Ar y O_2 tienen acceso a la cámara por dos flujómetros *MKS*, con rangos de 20 y 100 sccm respectivamente. Estos se controlan por un dispositivo digital marca *MKS tipo 247B* de cuatro canales. La presión del sistema durante la deposición se alcanza estrangulando una válvula ubicada entre la cámara y la bomba turbo.

Para la deposición se utilizó un láser de excímeros de KrF, de *Lambda Physik Compex 110*, con longitud de onda de 248 nm fue utilizado; y blancos de pentóxido de vanadio (V_2O_5) mezclados con trióxido de cromo (Cr_2O_3), de 2.5 cm de diámetro. Estos se prepararon a partir de polvos molidos de V_2O_5 y Cr_2O_3 . Posteriormente fueron compactados en forma de pastillas y calentados a 600 °C durante 6 horas. Los blancos mezclados presentan concentraciones de 0 – 4 at. % de cromo. Una de las ventajas de utilizar *PLD*, es que el porcentaje de cromo en el blanco va a ser similar al depositado en la película. El calentamiento de los sustratos se realizó mediante un calentador de 1.6 pulgadas de *Blue Wave Semiconductors*, que puede alcanzar 850 °C. La temperatura utilizada para el crecimiento de las películas se mantuvo durante la deposición por un controlador programable de *Innovac, modelo HY-P100*.

6.2 Fabricación del V_2O_3 por PLD

En el presente trabajo se realizaron diferentes deposiciones para la obtención del V_2O_3 con blancos de pentóxido de vanadio. Las películas se crecieron sobre sustratos de sílica a $600\text{ }^\circ\text{C}$, con flujos de Ar de 10 sccm, una presión 20 mTorr, y una fluencia de $\sim 2\text{ J/cm}^2$. Al realizar la caracterización estructural por medio de rayos X (Figura 6.1), se identificaron picos difracción de otros óxidos de vanadio como VO_2 y V_4O_7 (Figura 6.1a y 6.1d) y en los otros casos no se observaron picos de difracción (Figura 6.1b y 6.1c).

Debido a que los resultados de rayos X mostraron óxidos de vanadio con concentraciones mayores de oxígeno que el V_2O_3 , y además, entre las condiciones de deposición no se utilizó oxígeno o se trabajó a la presión más baja de la que permite la bomba turbo molecular (10^{-5} Torr), llegamos a la conclusión que nuestro sistema no nos permite depositar V_2O_3 , partiendo de blancos de pentóxido de vanadio. Por esto, se decidió realizar un segundo procedimiento, el cual consistía en crecer VO_2/SiO_2 en sus fases M1 y M2, y posteriormente realizar un tratamiento térmico para convertirlas en V_2O_3 con diferentes concentraciones de cromo.

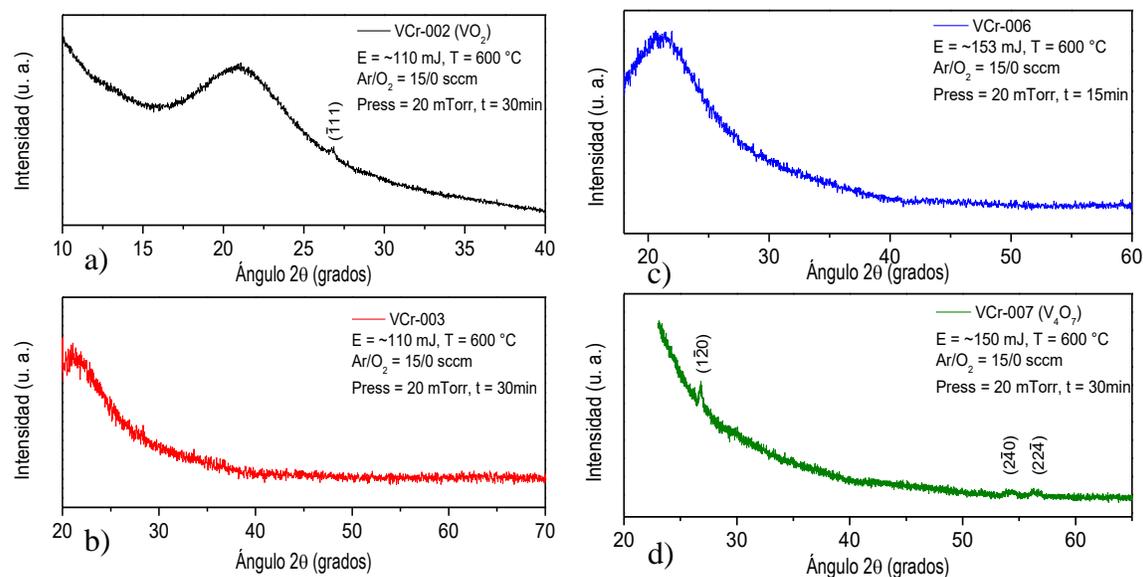


Figura 6.1. Picos de difracción de rayos X realizados a diferentes películas de óxidos de vanadio. Muestra a) VCr-002, b) VCr-003, c) VCr-006 y d) VCr-007.

6.3 Condiciones de deposición de películas delgadas de VO_2 dopados con cromo

Las películas de VO_2 con cromo fueron depositadas con similares condiciones nominales de presión, flujos de gases, temperatura y fluencia sobre sustratos de vidrio (SiO_2), en la Tabla 6.1 se presentan las condiciones utilizadas durante la deposición. Las películas delgadas de VO_2 se realizaron con blancos de pentóxido con concentraciones de cromo entre 0 a 4 % at. Los tiempos de deposición fueron a 30, 60 y 120 minutos.

Tabla 6.1 Condiciones de deposición de las películas de VO₂ dopados con cromo, sobre sustratos de SiO₂, por PLD.

<i>Deposición de Láser Pulsado</i>	
Temperatura sustrato	550 °C
Presión total	25 mTorr
Flujo de Ar/O₂	10/15 sccm
Presión de fondo	10 ⁻⁵ Torr
Frecuencia del láser	10 Hz
Energía del láser	~ 138 mJ
Tiempo de deposición	30, 60 y 120 min

Después de obtener las películas de VO₂ se buscaron las condiciones térmicas para reducirlo a V₂O₃, estas condiciones se encontraron con la ayuda de los diagramas de Ellingham para los óxidos de vanadio, el cual muestra las condiciones adecuadas para realizar la reducción [49]. Por tanto, el tratamiento térmico utilizado para la reducción hasta V₂O₃ fueron: temperatura de 1000°C, razón de flujo de CO/CO₂ de 0.1 durante tres o seis horas de calentamiento. Note que las condiciones son las mismas que las utilizadas para las películas de V₂O₃ presentadas en el capítulo 5.

6.4. Resultados y análisis

6.4.1 Caracterización estructural y morfológica de películas de VO₂/SiO₂ antes del tratamiento térmico.

Inicialmente se crecieron películas con 0 y 2.5% de cromo, las cuales presentaron grosores de 159 y 125 nm respectivamente. Se realizó la caracterización estructural por medio de DRX para las muestras obtenidas con los blancos de V₂O₅ y el blanco mezclado con 2.5% de Cr₂O₃. En la Figura 6.2 se presentan los resultados de rayos X. En ellas se puede apreciar que la muestra con 0% de Cr presentó picos con orientaciones en los planos (011) y (022), los cuales corresponden al VO₂ (M1), según la referencia del PDF 82-0661 [53]. Para el caso de la muestra dopada se observaron picos con orientaciones en los planos ($\bar{2}01$), (201) y (402). Esto se puede observar de forma más detallada en la Figura 6.3. Estas reflexiones corresponden a la fase M2 del VO₂ conforme a la referencia del PDF 33-1441 [54]. Los resultados son similares a los reportados en la literatura por Rúa *et al.* [52]. Es importante resaltar de estos resultados que antes de realizar el tratamiento térmico, se tiene constancia que las películas de VO₂ presentan concentraciones de cromo debido a la formación de la fase M2.

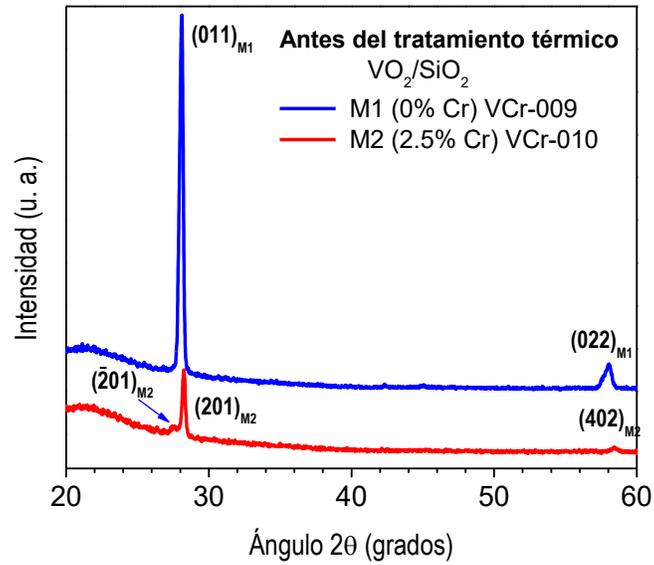


Figura 6.2 Picos de difracción de rayos X de las películas de VO₂/SiO₂ fases M1 y M2 depositadas durante 30 minutos.

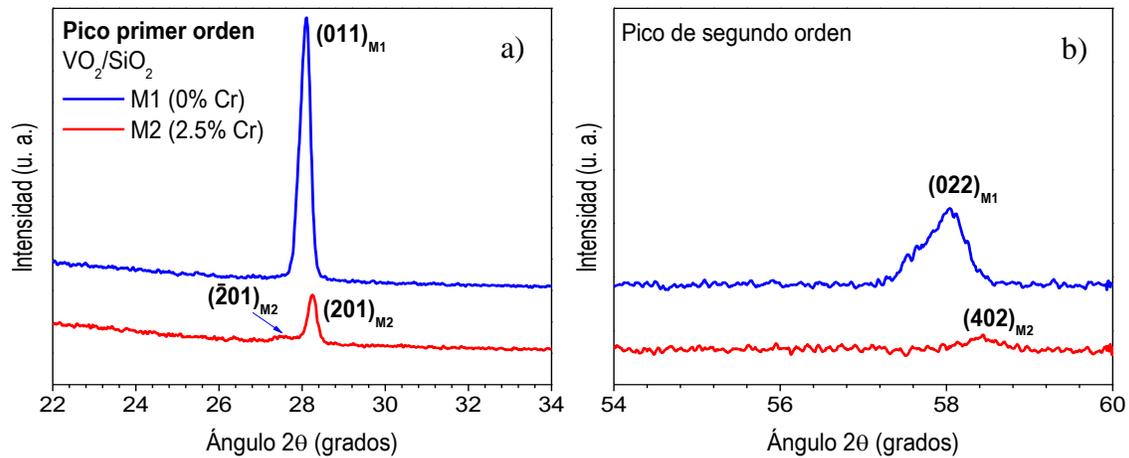


Figura 6.3 Aumentos de los picos de a) primer orden y b) segundo orden, de las películas de VO₂/SiO₂ fases M1 y M2.

De igual forma, se creció una película variando el tiempo de deposición (una hora), utilizando el blanco con 2.5% de cromo. Esta tenía un grosor de 189 nm. En la Figura 6.4 se

observó una orientación preferencial en la reflexión (201), además, se presentaron picos con orientaciones en las reflexiones (002), (202) y $(\bar{4}02)$. Lo que confirma, al igual que en los resultados anteriores, que en las películas a nivel estructural hay formación de VO₂ fase M2.

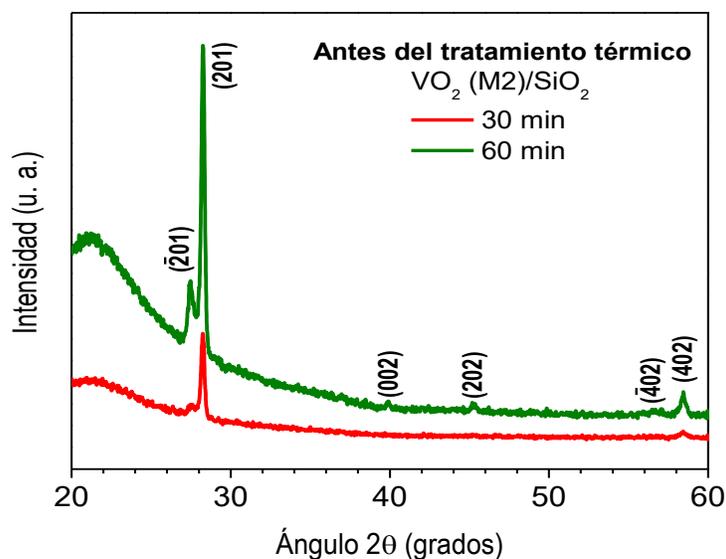


Figura 6.4 Picos de difracción de rayos X de las películas de VO₂/SiO₂ fases M2 depositadas por 30 (línea roja) y 60 (línea verde) minutos.

Para estudiar el efecto de diferentes concentraciones de cromo, se hicieron películas con 1, 2, 3 y 4 at % de Cromo por una hora de deposición. El grosor de estas películas es de ~190 nm. Por medio de rayos X se estudiaron los picos con dirección $(\bar{2}01)$ y (201), como se observa en la Figura 6.5a, donde se observaron cambios en la posición 2θ de los picos (Figura 6.5b). Se obtuvo que el ángulo para el pico de difracción con orientación $(\bar{2}01)$ disminuyó con la concentración de cromo, mientras que el pico con orientación (201) aumentó. Tan *et al.* [55], estudiaron la estructura del VO₂ dopado con 3.5 y 10% de cromo. Ellos encontraron corrimientos similares hacia ángulos menores con el aumento de la

concentración de cromo. Atribuyeron que este efecto genera una expansión en la red al aumentar las concentraciones de cromo, lo que indica que a mayor concentración de cromo mayor será la variación de los parámetros de red. Además, esto generará cambios en la temperatura de transición del material.

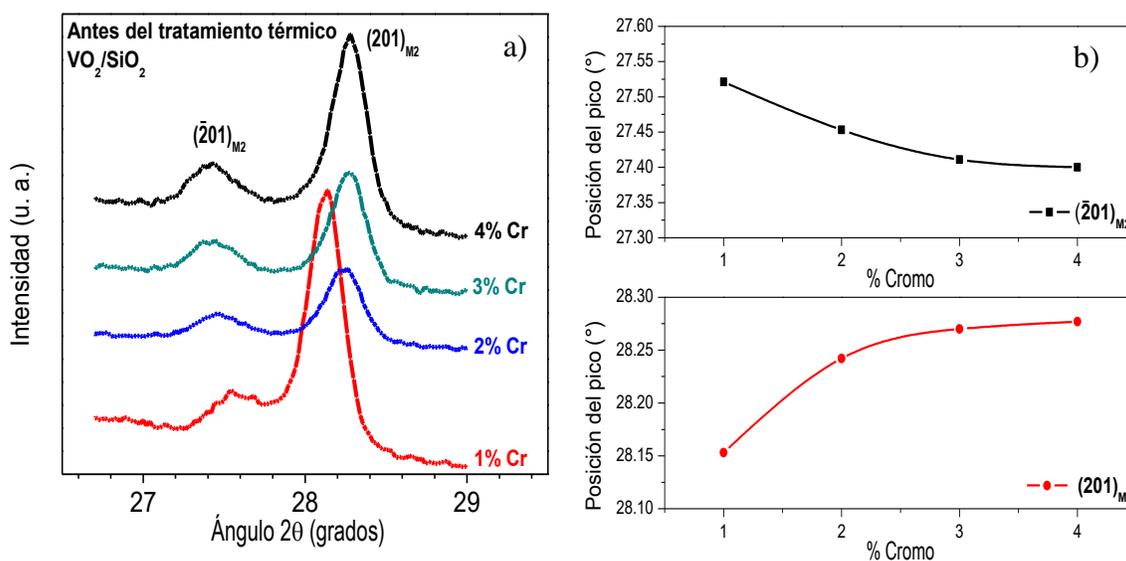


Figura 6.5 a) Picos de difracción de rayos X de las películas de VO₂/SiO₂ fase M₂ a diferentes concentraciones de cromo depositadas durante 60 minutos. b) Variaciones de las posiciones de los picos (2̄01) y (201) en función del porcentaje de cromo.

De igual manera se estudió las propiedades estructurales para bajas concentraciones de cromo, Se crecieron películas con 0, 1.26, 1.47, 1.68 y 3 % Cr durante dos horas, y el grosor estimado para estas es aproximadamente de 380 nm. En la Figura 6.6 se presentan las medidas de rayos X de las películas. Se observa que para bajas concentraciones se presentan picos de difracción característicos del VO₂ fase M₂. Las reflexiones en los ángulos 30.5° y 41.01° que se presentan en las muestras con 1.26 y 1.47% de cromo fueron comparados con

las diferentes fases de VO_2 (M_1 , M_2 y M_3) y con los óxidos cercanos del VO_2 y no se encontró una concordancia con estos. Es posible también que sea uno de los muchos polimorfos que tiene el VO_2 . Por lo cual, se lo asignamos a un óxido de vanadio que no ha sido identificado (VO_x). En la Figura 6.7a se evidencian que, para bajas concentraciones de cromo también hay corrimientos de los picos de primero orden, que tienen orientaciones en los planos $(\bar{2}01)$ y (201) . En el caso de los picos de segundo orden (Figura 6.7b), de igual forma, presentaron corrimientos para ángulos menores (plano $(\bar{4}02)$) y ángulos mayores (plano (402)). Indicando que para bajas concentraciones de cromo se pueden presentar cambios en los parámetros, similar al comportamiento observado para altas concentraciones (Figura 6.5a).

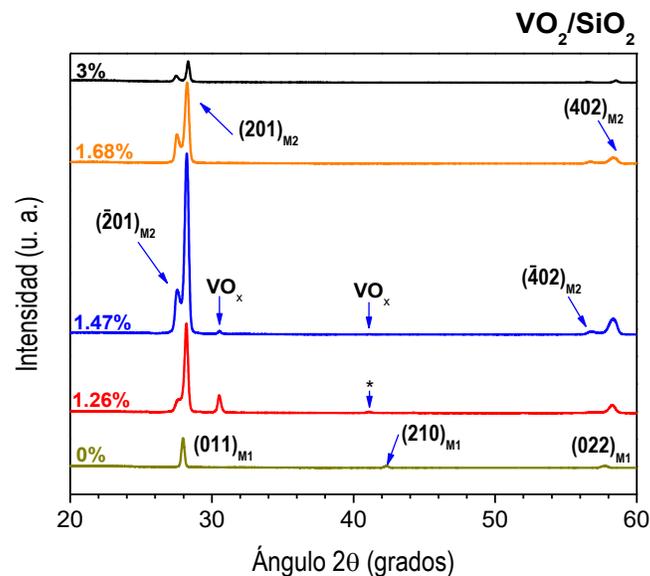


Figura 6.6 Picos de difracción de rayos X de las películas de VO_2/SiO_2 fase M_2 con concentraciones de 0, 1.26, 1.47, 1.48 y 3% de cromo, depositadas durante 120 minutos.

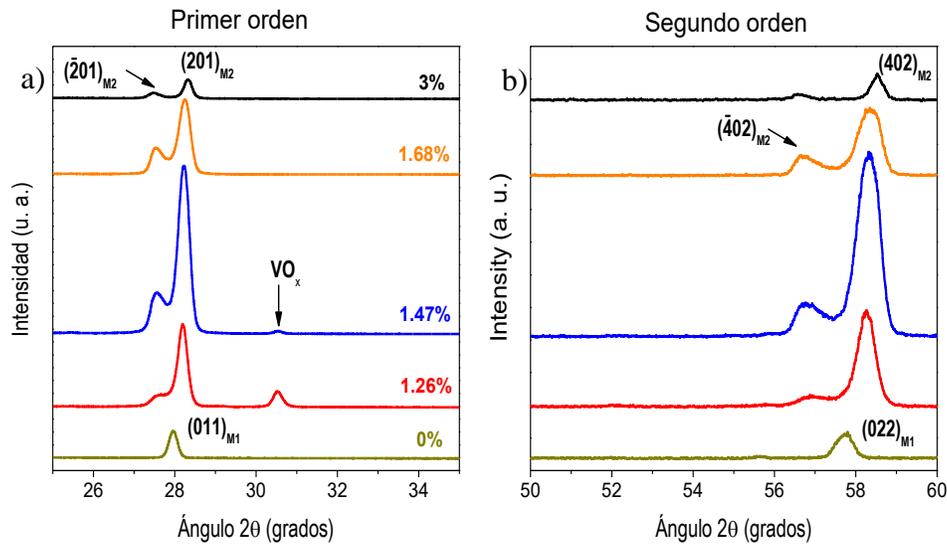


Figura 6.7 a) Picos de primer orden, planos $(\bar{2}01)$ y (201) y b) Picos de segundo orden, planos $(\bar{4}02)$ y (402) de las películas de VO₂/SiO₂ fase M2 con concentraciones de 0, 1.26, 1.47, 1.48 y 3% de cromo

Caracterización morfológica

En el estudio de las propiedades morfológicas ilustradas en las Figura 6.8 para las películas VO₂/SiO₂ fase M2, depositadas a una hora con concentraciones de 1, 2, 3 y 4% de cromo. Al calcular los valores del tamaño promedio de grano con el programa *ImageJ* se obtuvieron los valores que se encuentran en la Tabla 6.2. Aunque la muestra con 2% de Cr presentó un valor de 809 nm, en comparación con la de 1% (698 nm), estos valores son mayores que lo obtenido para la muestra con mayor concentración (4% Cr), el cual fue de 549 nm.

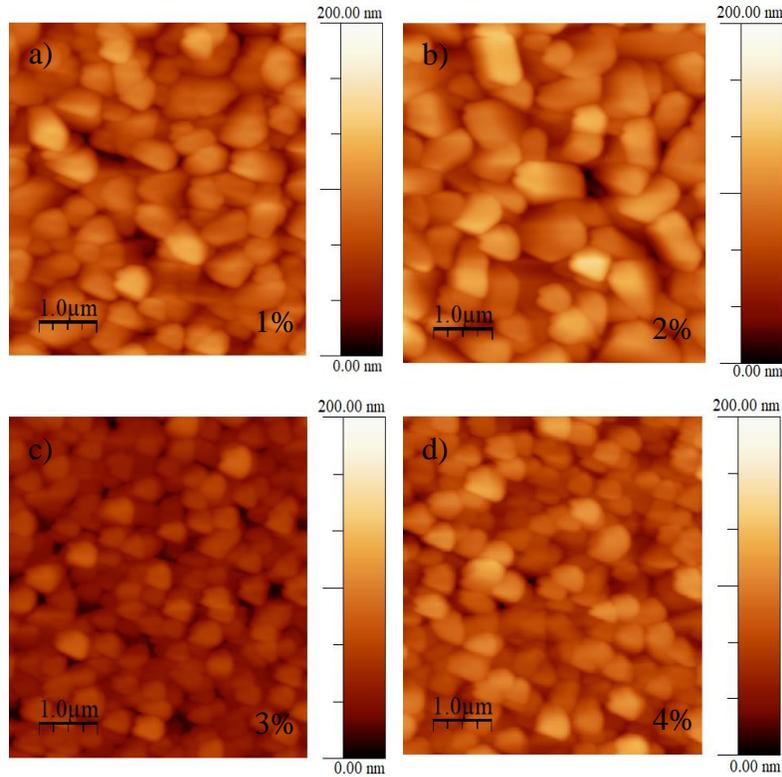


Figura 6.8 Imágenes de AFM de películas de VO_2/SiO_2 fase M2 depositadas por 60 min con concentraciones de: a) 1%, b) 2%, c) 3% y d) 4% de cromo.

Resultados similares fueron observados por Ji *et al.* [56], en películas de VO_2 con diferentes contenidos de cromo. Ellos atribuyen este efecto a que el dopado produce defectos en el cristal, lo que genera una distorsión en la estructura cristalina. Por tanto, el grano es más pequeño cuando el cristal tiene mayores defectos por impurezas, ya que el cristal tratara de mantener una estructura estable [56]. De igual forma, se obtuvo mayor rugosidad para la muestra con mayor tamaño de grano.

Tabla 6.2 Valores del tamaño promedio de grano y raíz cuadrática media de la rugosidad para las películas de VO₂/SiO₂ a diferentes concentraciones de cromo.

% Cr	Tamaño promedio de grano (nm)	Rugosidad r.m.s. (nm)
1	699	20
2	809	23
3	519	12
4	549	19

6.4.2 Caracterización estructural, morfológica, eléctrica y ópticas de películas de VO₂/SiO₂ después del tratamiento térmico.

Caracterización estructural

Una vez caracterizadas las películas de VO₂ fase M1 y M2, se les realizó un tratamiento térmico a las condiciones utilizadas anteriormente (a 1000°C, una razón CO/CO₂ igual a 0.1, durante tres o seis horas) con el fin de reducir el VO₂ a V₂O₃ con y sin cromo. En los resultados de rayos X después del tratamiento térmico por tres horas para las muestras con 0 y 2.5% de cromo, se encontraron picos en la siguiente orientación (110), (113) y (116), los cuales son característicos de V₂O₃, según se confirmaron en el PDF 85-1411 [45], estos se presentan en la Figura 6.9. Comparando con los obtenidos en la Figura 6.2, no se observan las orientaciones del VO₂ en su fase M1 y M2 ni de ninguna fase intermedia entre el VO₂ y el V₂O₃. Lo que indica que hubo un cambio composicional completo en las muestras, en otras palabras, se logró reducir el VO₂ a V₂O₃.

En los picos de difracción de rayos X obtenidos para el V₂O₃ con y sin cromo, se observa que la muestra con 2.5% de Cr, presenta pequeñas desviaciones en los picos de difracción. Esto es debido a la presencia de los átomos de cromo en la red cristalina del V₂O₃, lo que genera que haya cambios en los parámetros de red [8, 31, 57].

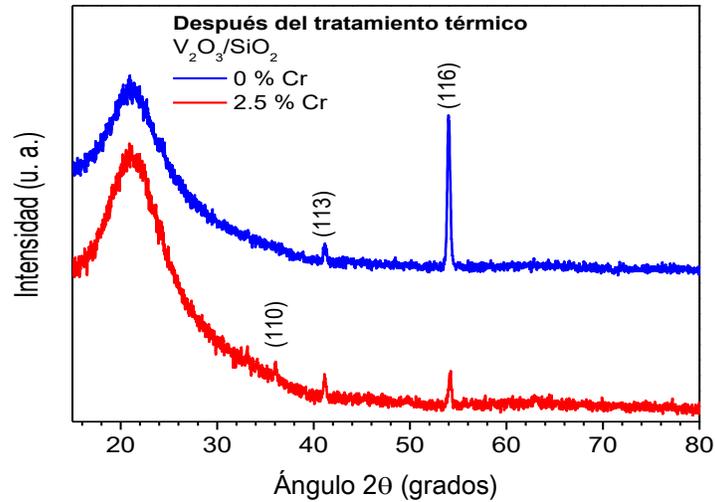


Figura 6.9 Picos de difracción de rayos X de las películas de VO_2/SiO_2 fase M1 y M2 con 0 y 2.5% de Cr, respectivamente. Después del tratamiento térmico por 3 horas, se evidencian picos característicos del V_2O_3 .

Las diferencias de los ángulos 2θ de las muestras con y sin cromo, comparadas con los ángulos del material en grueso del V_2O_3 , se presentan en la Tabla 6.3. Se puede observar que para el caso de la muestra con 0% de Cr las desviaciones son pequeñas, mientras que para la muestra con 2.5% de Cr se observan desviaciones más notorias. Asimismo, se muestra que el corrimiento de los picos en los planos (110) y (113) son hacia ángulos menores, comportamientos similares fueron observados por Querré *et al.* [8] y por Yan *et al.* [58] para películas y polvo compactado de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, respectivamente.

Tabla 6.3 Valores y deltas de diferencias de los ángulos 2θ de las películas de V_2O_3/SiO_2 con 0 y 2.5% de Cr después del tratamiento térmico por 3 horas, con la referencia del PDF 85-1411 del material en grueso.

Orientación [HKL]	PDF: 85-1411 (20) [°]	V ₂ O ₃ con 0% Cr		V ₂ O ₃ con 2.5% Cr	
		(20) [°]	$\Delta 2\theta$ [°]	(20) [°]	$\Delta 2\theta$ [°]
[110]	36.256	--	--	36.149	-0.107
[113]	41.243	41.164	-0.079	41.132	-0.111
[116]	53.949	53.987	0.038	54.145	0.199

Los parámetros de red de las muestras se calcularon con la ecuación 5.1, utilizando los planos hkl (113) y (116). Los valores son presentados en la Tabla 6.4. Se observa que con la presencia del cromo el parámetro de red a aumenta por el contenido de cromo, mientras que c disminuye. Esto implica que la razón c/a disminuye con la concentración de cromo. Este comportamiento es similar a los reportados para los PDF 85-1402 [57] y PDF 79-1723 [59], los cuales corresponden a diferentes concentraciones de cromo ($x = 0.05$ y 0.5), como se observa en la Tabla 6.4. Este comportamiento ocurre porque la incorporación de Cr tiende a expandir la red cristalina lo que genera cambios en los parámetros de red [31]. La incorporación del cromo en la red cristalina del V_2O_3 tiene un efecto equivalente al de aplicar presiones negativas en el material, ya que estas presiones generan un incremento en la separación entre átomos [60].

Tabla 6.4 Valores de los parámetros de red, y la razón c/a de las películas de V_2O_3/SiO_2 con 0 y 2.5% de Cr comparadas con las referencias de PDF 85-1402 y PDF 79-1723 del material grueso dopado.

		Parámetros de red (nm)		c/a
		a	c	
	Ref. PDF: 85-1402 $(V_{0.95}Cr_{0.05})_2O_3$	0.49989	1.39190	2.784
	Ref. PDF: 79-1723 $(V_{0.5}Cr_{0.5})_2O_3$	0.49834	1.37555	2.760
% Cr	0	0.49798	1.38802	2.787
	2.5	0.49806	1.38410	2.779

A las películas de VO_2 con concentraciones de 1, 2, 3 y 4% se les realizó el tratamiento térmico por seis horas, con el fin de observar cómo se afectaban las películas al aumentar el tiempo del tratamiento térmico. En las medidas de rayos X ilustradas en la Figura 6.10 se observan la formación del V_2O_3 después del tratamiento térmico. Con el aumento del tiempo en el calentamiento se observa la formación de otros picos de difracción con orientaciones en los planos (012), (104), (113), (116) y (214), los cuales son característicos del V_2O_3 , como se confirma en el PDF 85-1411 [45]. Al comparar la posición de los picos con los del material grueso de V_2O_3 (línea punteada), se observa corrimientos de los picos para las diferentes concentraciones de Cr, lo que corresponde a la adición de los átomos de Cr en la red del V_2O_3 .

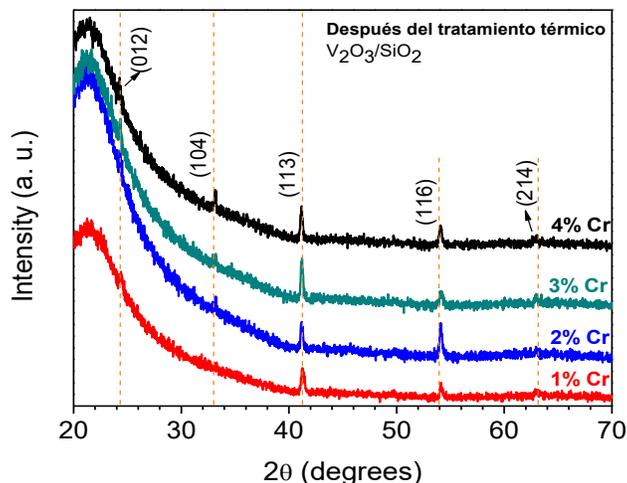


Figura 6.10 Picos de difracción de rayos X de las películas de VO₂/SiO₂ fase M2 con concentraciones de 1, 2, 3 y 4% de Cr. Después del tratamiento térmico por 6 horas, se evidencian picos característicos del V₂O₃.

En la Tabla 6.5 se presentan las desviaciones de cada uno de los picos con respecto al material en grueso. Se puede apreciar que los planos con orientaciones en (113) y (214) se corren hacia la izquierda, como se ha reportado en la literatura [8, 58], mientras que las orientaciones (012), (104) y (116) se desplazan hacia la derecha. De igual manera, al calcular los parámetros de red para las diferentes concentraciones (Tabla 6.6), se observa que el parámetro a aumenta, mientras que c y la c/a disminuyen con la concentración de cromo.

Tabla 6.5 Valores y deltas de diferencias de los ángulos 2θ de las películas de V₂O₃/SiO₂ con 1, 2, 3 y 4% de Cr después del tratamiento térmico por 6 horas, con la referencia del PDF 85-1411 del material en grueso.

Orientación [HKL]	PDF: 85-1411 (20) [°]	V ₂ O ₃ con Cr							
		1%		2%		3%		4%	
		(20) [°]	$\Delta 2\theta$ [°]	(20) [°]	$\Delta 2\theta$ [°]	(20) [°]	$\Delta 2\theta$ [°]	(20) [°]	$\Delta 2\theta$ [°]
[012]	24.321	24.406	0.085	24.354	0.033	24.341	0.020	24.320	-0.001
[104]	33.000	--	--	33.187	0.187	33.098	0.098	33.172	0.172
[113]	41.243	41.268	0.025	41.191	-0.052	41.201	-0.042	41.183	-0.060
[116]	53.949	54.123	0.174	54.099	0.150	54.149	0.200	54.073	0.124
[214]	63.116	63.003	-0.113	--	--	63.007	-0.109	62.955	-0.161

Tabla 6.6 Valores de los parámetros de red, y la razón c/a de las películas de V_2O_3/SiO_2 con 1, 2, 3 y 4% de Cr comparadas con las referencias de PDF 85-1402 y PDF 79-1723 del material grueso dopado.

		<i>Parámetros de red (nm)</i>		<i>c/a</i>
		<i>a</i>	<i>c</i>	
	Ref. PDF: 85-1402 (V_{0.95}Cr_{0.05})₂O₃	0.49989	1.39190	2.784
	Ref. PDF: 79-1723 (V_{0.5}Cr_{0.5})₂O₃	0.49834	1.37555	2.760
%Cr	1	0.49614	1.39189	2.805
	2	0.49731	1.38898	2.793
	3	0.49778	1.38161	2.775
	4	0.49756	1.38655	2.787

En el caso de las películas de VO_2 crecidas durante dos horas de deposición, después del tratamiento térmico de seis horas, se obtuvo películas de V_2O_3 . Sin embargo, en este caso las películas presentaban orientación preferencial en la dirección del plano (116), la cual se encuentra en un ángulo 2θ de $\sim 54^\circ$ como se ilustra en la Figura 6.11a. De igual forma se presentaron corrimientos de los picos como se puede apreciar en la Figura 6.11b, los cuales son debido a las sustituciones de los átomos de Cr. Los valores de los corrimientos de los picos con respecto al material grueso del V_2O_3 se presentan en la Tabla 6.7.

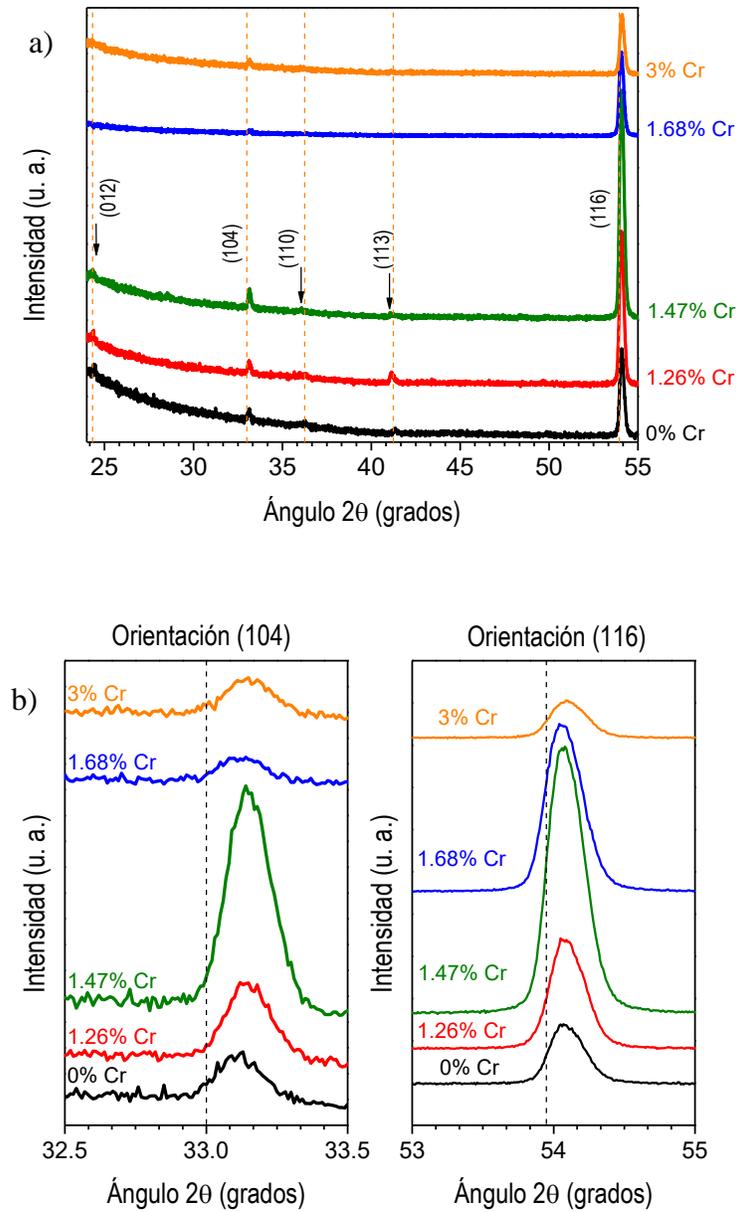


Figura 6.11 a) Picos de difracción de rayos X de las películas de VO_2/SiO_2 fase M2 con concentraciones de 0, 1.26, 1.47, 1.68 y 3% de Cr. Después del tratamiento térmico por 6 horas, se evidencian picos característicos del V_2O_3 . b) Aumento de los picos con orientaciones en los planos (104) y (116).

Tabla 6.7 Valores y deltas de diferencias de los ángulos 2θ de las películas de V_2O_3/SiO_2 con 0, 1.26, 1.47, 1.68 y 3 % de Cr después del tratamiento térmico por 6 horas, con la referencia del PDF 85-1411 del material en grueso.

PDF: 85-1411 (20) [°]	V ₂ O ₃ con Cr									
	0%		1.26%		1.47%		1.68%		3%	
	(20) [°]	$\Delta 2\theta$ [°]	(20) [°]	$\Delta 2\theta$ [°]	(20) [°]	$\Delta 2\theta$ [°]	(20) [°]	$\Delta 2\theta$ [°]	(20) [°]	$\Delta 2\theta$ [°]
24.321	24.432	0.111	24.360	0.039	24.362	0.041	24.150	-0.171	--	--
33.000	33.129	0.129	33.148	0.148	33.158	0.158	33.157	0.157	33.187	0.187
36.256	36.147	-0.109	36.163	-0.093	36.086	-0.170	--	--	36.120	-0.136
41.243	41.351	0.108	41.117	-0.126	41.259	0.016	--	--	--	--
53.949	54.020	0.071	54.002	0.053	54.003	0.054	54.064	0.115	54.039	0.090

Se observa que el ancho del pico a la mitad de la altura máxima (*FWHM*, por sus siglas en inglés) de los picos son diferentes. Esto es una indicación de que el tamaño del grano es diferente, entre más cromo el grano es más pequeño. Este efecto es posible evidenciarlo por medio de los estudios en *AFM*. Para calcular los parámetros de red de estas muestras se utilizaron los planos *hkl* (104) y (116). Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 6.8. Se observa que la razón *c/a* es ligeramente menor que las presentadas en la Tabla 6.6.

Tabla 6.8 Valores de los parámetros de red, y la razón *c/a* de las películas de V_2O_3/SiO_2 con 0, 1.26, 1.47, 1.68 y 3% de Cr comparadas con las referencias del material grueso dopado.

		Parámetros de red (nm)		<i>c/a</i>
		<i>a</i>	<i>c</i>	
	Ref. PDF: 85-1402 (V_{0.95}Cr_{0.05})₂O₃	0.49989	1.39190	2.784
	Ref. PDF: 79-1723 (V_{0.5}Cr_{0.5})₂O₃	0.49834	1.37555	2.760
% Cr	0	0.50382	1.37644	2.732
	1.26	0.50747	1.36911	2.698
	1.47	0.50859	1.36664	2.687
	1.68	0.51182	1.35827	2.654
	3	0.50920	1.36380	2.678

Caracterización morfológica.

La morfología de las películas de V_2O_3 con 0 y 2.5% de Cr se presentan en la Figura 6.12a y 6.12b. Al calcular el tamaño promedio de grano con los histogramas de la Figura 6.13a y 6.13b, se obtuvieron valores de 504 nm (0% Cr) y 442 nm (2.5% Cr) estos se presentan en la Tabla 6.9.

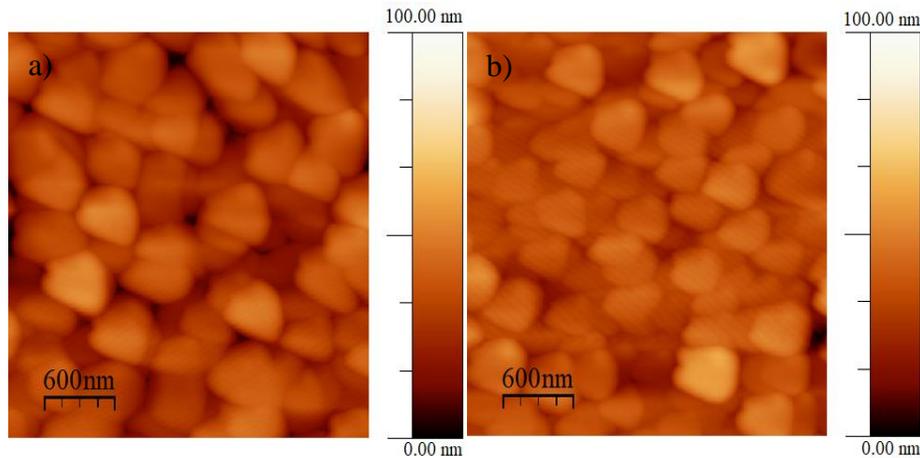


Figura 6.12 Imágenes de AFM de películas de V_2O_3/SiO_2 tratadas térmicamente por 3 horas, con: a) 0% Cr y b) 2.5% Cr.

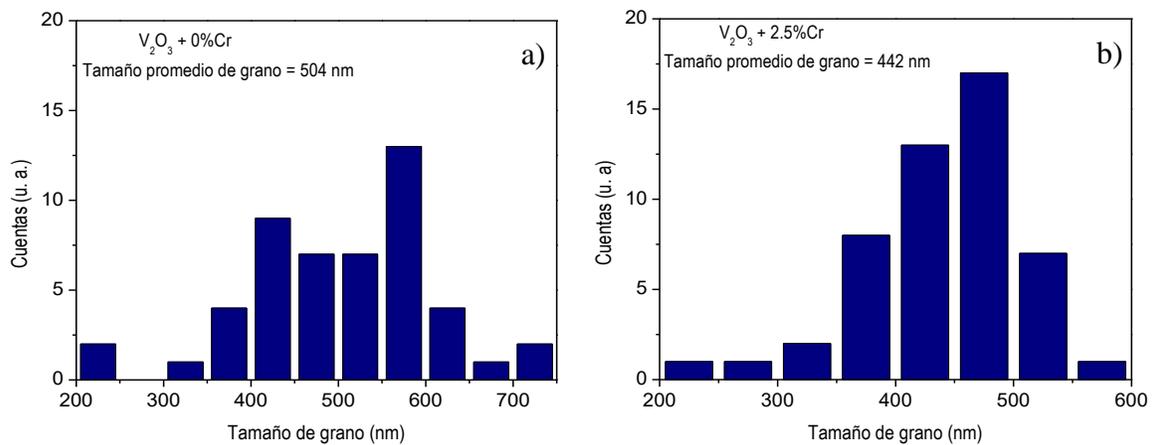


Figura 6.13 Histogramas de los tamaños de granos de las películas de películas de V_2O_3/SiO_2 tratadas térmicamente por 3 horas, con: a) 0% Cr y b) 2.5% Cr.

Se puede observar que las películas de V_2O_3 con cromo, presentan un comportamiento en el tamaño de grano similar a los observados en las películas de VO_2 (Figura 6.8) cuando se aumenta la concentración del dopante. Por tanto, se puede inferir que la presencia del cromo genera, a nivel morfológico, una reducción en el tamaño de grano de las películas.

Tabla 6.9 Valores del tamaño promedio de grano y raíz cuadrática media de la rugosidad para las películas de V_2O_3 con 0 y 2.5% de cromo.

% Cr	Tamaño promedio de grano (nm)	Rugosidad <i>r.m.s.</i> (nm)
0	504	10
2.5	442	8

Las imágenes obtenidas para las muestras con 0, 1.26, 1.47 y 1.68 % de cromo se presentan en la Figura 6.14. Se observó que después del tratamiento térmico se formaron microcristales. Esta formación ocurre debido a la alta temperatura del sustrato y el tiempo de seis horas utilizado durante el tratamiento térmico.

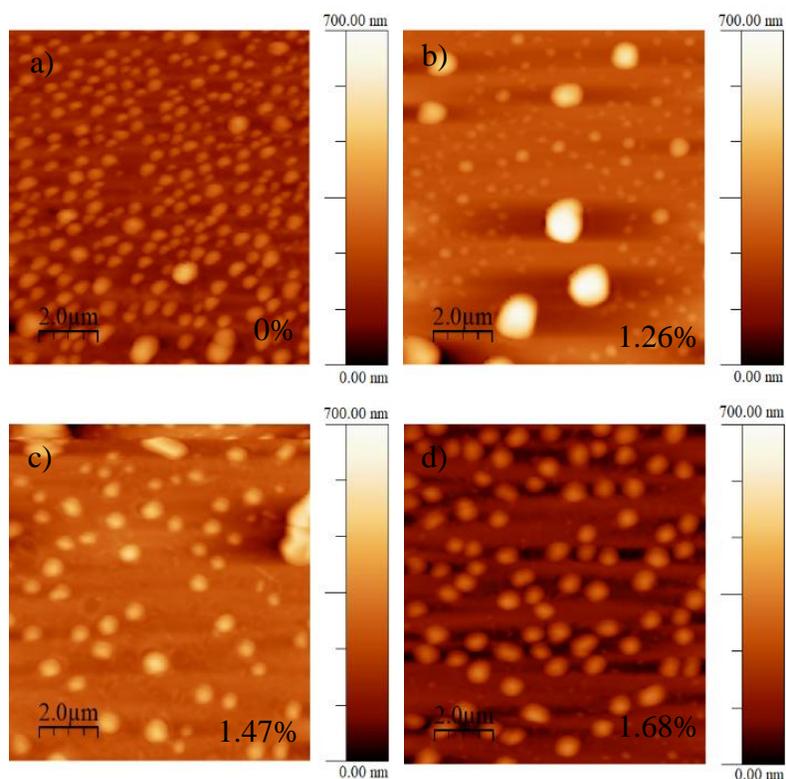


Figura 6.14 Imágenes de AFM de películas de V_2O_3/SiO_2 tratadas térmicamente por 6 horas, con: a) 0%, b) 1.26%, c) 1.47% y d) 1.68% de cromo.

Al calcular el tamaño del cristal se observó que para las muestras con 1.26 y 1.47% de Cr, el tamaño disminuyó en comparación de la muestra de 0% de cromo (Tabla 6.10). Este efecto fue similar al observado para la muestra con 2.5% de cromo, tratada térmicamente a tres horas. Sin embargo, la muestra con 1.68% mostró un aumento en el tamaño de cristal con respecto a las demás, el cual fue a 742 nm. También se calculó el espesor promedio de los cristales. Para las muestras con 0, 1.47 y 1.68% de cromo, el espesor promedio de los cristales se encontró entre 151 a 197 nm, mientras que la muestra con 1.26% de cromo presentó cristales pequeños con un espesor promedio de 100 nm y cristales más grandes con espesor de 419 nm.

Tabla 6.10 Valores del tamaño y espesor promedio de los cristales de las películas de V_2O_3 con 0, 1.26, 1.47 y 1.68% de cromo.

% Cr	Tamaño promedio de los cristales (nm)	Espesor promedio de los cristales (nm)
0	632	151
1.26	511	100, 419
1.47	577	197
1.68	742	191

Caracterización eléctrica

Para estudiar las propiedades eléctricas del V_2O_3 se realizaron medidas de resistividad en función de la temperatura, en un rango de 140 – 300 K a las muestras con 0 y 2.5% de cromo, (Figura 6.15a). Se observaron comportamientos en la resistividad característicos del V_2O_3 . Además, se observó un corrimiento hacia la izquierda de la temperatura de transición con el aumento en la concentración de cromo.

En la Figura 6.15b se presentan los valores en las temperaturas de transición obtenidas para las medidas enfriando. Se obtuvo una disminución de 10 K en la temperatura de transición con el aumento de la concentración de cromo. La muestra sin cromo presenta una transición a 188 K y la muestra con cromo en 178 K, el ancho de histéresis es de 3K y 2K respectivamente. Estos resultados se diferencian de los obtenidos para el V_2O_3 y esto puede ser debido a tres aspectos. Primero, el obtener el V_2O_3 a partir de la reducción térmica de VO_2 genera que cambie la estructura al pasar distintos óxidos, por lo cual es posible que haya una pequeña cantidad de algún óxido entre VO_2 y V_2O_3 que no fue mostrado por rayos X. Segundo, si la película que no está dopada hubiese presentado una temperatura de transición similar a las obtenidas en el capítulo 5. Esto indicaría que el tratamiento térmico fue óptimo.

Sin embargo, los resultados en las temperaturas de transición no son similares, por lo que se debe hacer un estudio del tratamiento térmico para reducir las películas de VO_2 a V_2O_3 . Por último, con las medidas de resistividad y la temperatura de transición podemos inferir que las películas son deficientes en oxígeno y aún no ha llegado a ser V_2O_3 estequiométrico.

Este resultado de la película de V_2O_3 sin cromo puede compararse con el trabajo realizado por Brockman [22] para películas de V_2O_3 crecidas a bajas presiones de oxígeno de 10^{-8} Torr. Estos autores encontraron que al crecer películas con bajas presiones de oxígeno las transiciones para el V_2O_3 se presentaban a temperaturas más altas que las reportadas por el V_2O_3 .

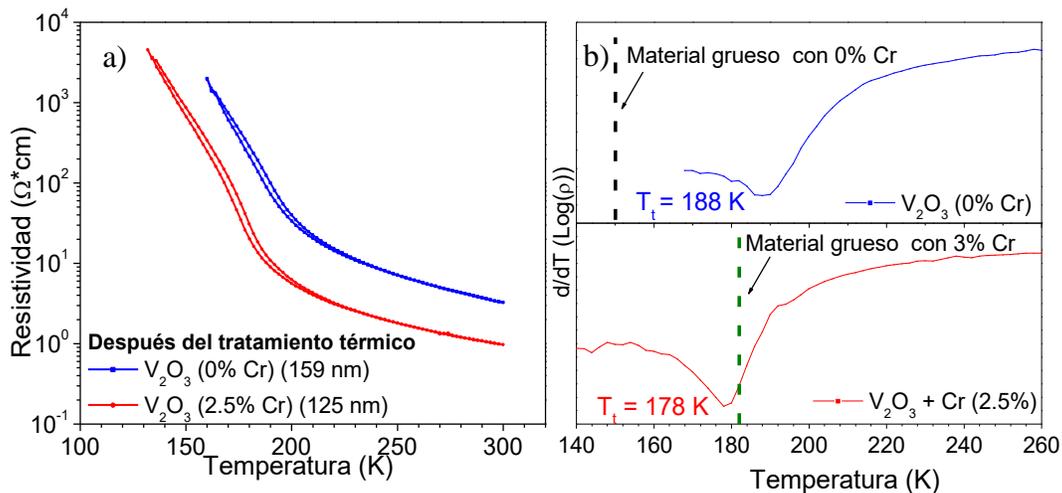


Figura 6.15 a) Medidas de resistividad de las películas de las fases M1 y M2 del VO_2 sobre sustratos de SiO_2 , después del tratamiento térmico, presentando curvas de histéresis características del V_2O_3 .
b) Determinación de la temperatura de transición para las películas para ciclos enfriando.

Comparando este trabajo con los resultados obtenidos para material grueso se observa en la Figura 6.16 que la película de V_2O_3 dopada con 2.5% de cromo presenta un comportamiento similar que el observado por Kuwamoto *et al.* [7] para cristales de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. Esta similitud se encuentra al comparar la temperatura de transición de la película con 2.5% de cromo (178 K) con las temperaturas de los cristales con 1.5 y 3% de cromo, las cuales son aproximadamente 178 y 183 K respectivamente. Con esto, se esperaría que la temperatura de transición para la muestra de 2.5% de cromo se encuentre en una región de temperatura entre 178 y 183 K (rectángulo punteado Figura 6.16). Además, se observa que los cambios en la resistividad no son abruptos en comparación con los cristales. Estas diferencias pueden ser atribuidas a las tensiones que genera el sustrato sobre la película, las cuales pueden afectar la resistividad y a las variaciones estequiométricas en el material [8].

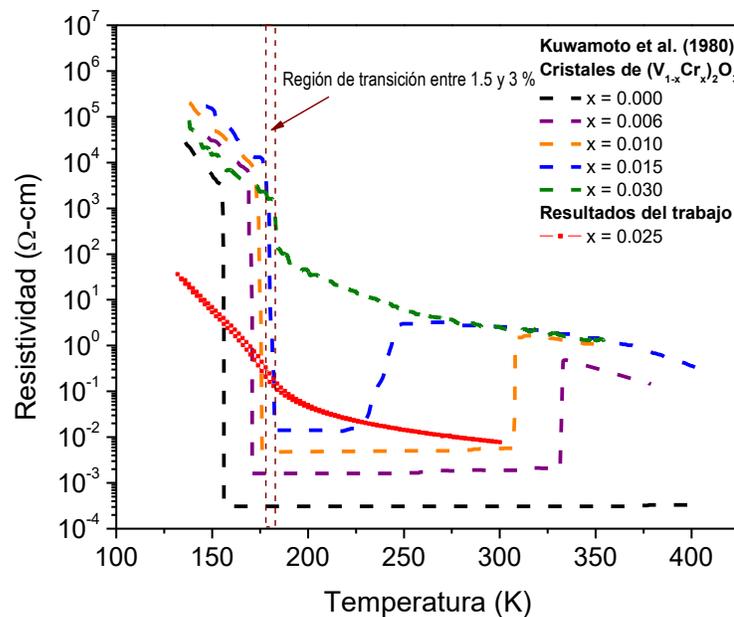


Figura 6.16 Comparación de las curvas de resistividad en función de la temperatura a bajas temperaturas, de las películas de V_2O_3 dopadas con cromo reportada para cristales por Kuwamoto *et al.*, y la obtenida en el presente trabajo.

En el caso de películas delgadas son pocos los estudios realizados para el V_2O_3 dopado con cromo. Si se comparan los resultados de la muestra con 2.5% cromo con los reportados por Metcalf *et al.* [30] se observa que ellos, al igual que en cristales, presentan un aumento en la temperatura de transición de metal – aislante con la concentración de cromo. Sin embargo, en la Figura 6.17 se presenta que la transición para la muestra de 2.5% (de este trabajo) es similar a la obtenida por estos autores con 0.5% de cromo. Por lo cual, los cambios en las propiedades eléctricas reportadas por estos autores están por encima de la región de transición entre 1.5 y 3% de cromo. Además, otra diferencia importante es el tipo de sustrato utilizado por estos autores, ya que ellos crecieron las películas sobre sustratos de zafiro corte C.

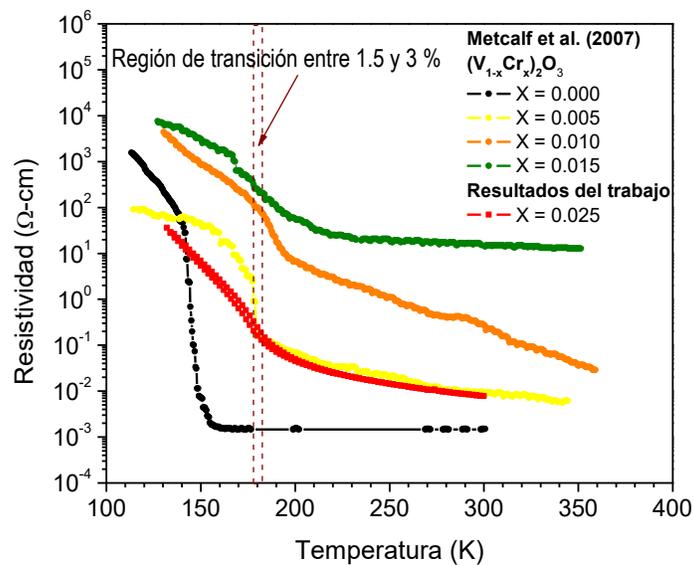


Figura 6.17 Comparación de las curvas de resistividad en función de la temperatura de las películas de V_2O_3 dopadas con cromo reportada para cristales por Metcalf *et al.*, y la obtenida en el presente trabajo.

En el caso de Querré *et al.* [8], crecieron películas de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ sobre sustratos de SiO_2/Si por medio de la técnica *sputtering* magnetrón D.C., utilizando blancos metálicos de V y Cr. Realizaron tratamiento térmico a $500^\circ C$ por diez horas en atmósferas reductoras y presión parcial de oxígeno controlada, la presión que utilizaron no fue especificada por los autores. Se observa en la Figura 6.18 que para la muestra con 2.8% de cromo la transición ocurre a temperaturas por debajo de la región estimada (rectángulo punteado). Los autores explican que este corrimiento en la temperatura de transición se debe variaciones en la estequiometría del material. Al comparar nuestros resultados (muestra de 2.5% de Cr), se observa que la temperatura de transición está más cerca a la reportada en cristales, sin embargo, esta muestra no presentó cambios abruptos en la resistividad en comparación con la muestra reportada con 2.8%. Estas discrepancias pueden ser causadas por las diferencias en las condiciones de los tratamientos térmicos utilizados por ellos y por los del presente trabajo.

Es importante resaltar que a pesar de que el resultado obtenido para la muestra dopada presenta transición cerca de la región de interés, se observa que los cambios en la resistividad no son abruptos como los reportados. Principalmente, esto puede deberse a que las condiciones en el tratamiento térmico no son las más adecuadas para reducir el VO_2 al V_2O_3 . Al comparar los resultados de las muestras dopadas con lo obtenidos en el capítulo 5 para el V_2O_3 , se observa que hay diferencias en los cambios abruptos de la resistividad, a pesar de que se utilizaron las mismas condiciones de tratamiento térmico. Esta diferencia se encuentra en que las películas de V_2O_3 se trataron térmicamente para eliminar excesos de oxígeno en las películas, mientras que en este caso se buscó el V_2O_3 partiendo de otro óxido de vanadio. Por lo tanto, durante la reducción se pasa por diferentes óxidos de vanadio como el V_6O_{11} ,

V_4O_7 y V_3O_5 , como se muestra en el diagrama de fase del para el VO_x [61] en la Figura 6.19, lo cual se ve reflejado en los cambios en la resistividad.

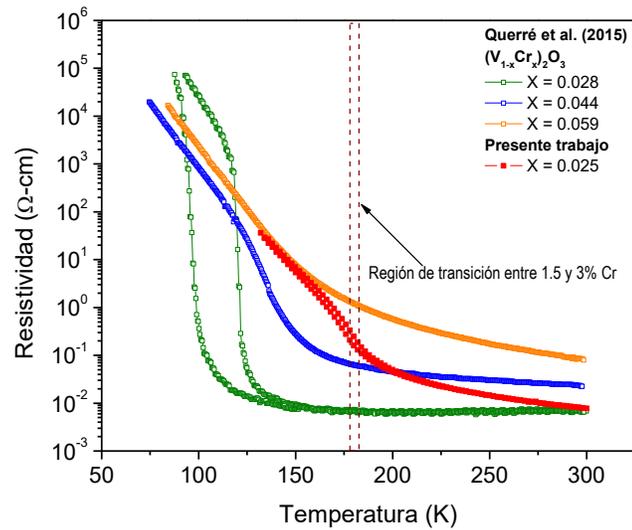


Figura 6.18 Comparación de las curvas de resistividad en función de la temperatura de las películas de V_2O_3 dopadas con cromo reportada por Querré et al., y la obtenida en el presente trabajo.

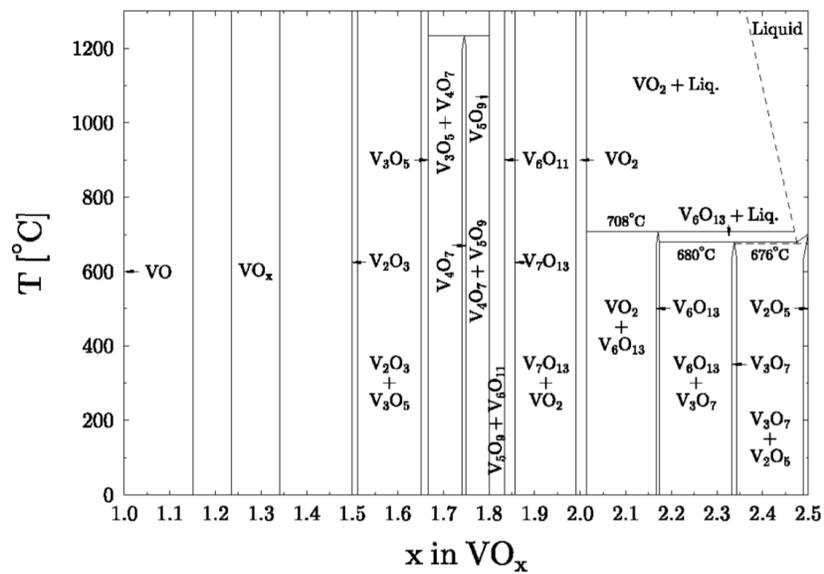


Figura 6.19 Diagrama de fase del VO_x ($1 \leq x \leq 2.5$) [61].

Otros estudios en películas delgadas fueron realizados por Homm *et al.* [31]. Crecieron películas delgadas de V_2O_3 dopado con cromo sobre sustratos de Al_2O_3 (0001) por medio de la técnica de epitaxia de haz molecular. Después de la deposición realizaron un tratamiento térmico a las muestras, a $650^\circ C$ en vacío durante cinco minutos. Reportaron que las películas presentaban un aumento en la temperatura de transición con la concentración de cromo, similar a lo observado en cristales. Además, como se observa en la Figura 6.20, la película con 2.9% presenta transición cerca de la región de interés; y al ser comparada con la muestra de 2.5% de cromo se observa comportamiento similar.

Con estas comparaciones en curvas de la resistividad para los diferentes trabajos realizados en películas de V_2O_3 dopado con cromo, se puede concluir que las transiciones que han sido reportadas para películas delgadas difieren en su mayoría a los reportadas para material grueso. Por tanto, no se puede atribuir que los cambios en la temperatura de transición sean debidos solo al cromo, sino posiblemente a variaciones en la estequiometría del material. Además, es importante recalcar que el efecto de los diferentes sustratos utilizados afecta de forma diferente en las propiedades del material. Sin embargo, al presentar diferencias notorias en las temperaturas de transición, se puede considerar que los cambios están más ligados a cambios composicionales que al sustrato, como se explicó de forma detallada en el capítulo 5.

Otro factor es la diferencia en los tipos de sustratos utilizados por los trabajos ya reportados y el utilizado en este trabajo. Metcalf *et al.* y Homm *et al.* crecieron las películas sobre sustratos de zafiro, el crecer películas sobre este tipo de sustratos genera desajustes entre los parámetros de red del sustrato y la película, por lo que afectara las propiedades eléctricas del material [20, 23]. En el caso de Querré *et al.* utilizaron SiO_2/Si , similar a los

utilizados en el presente trabajo, sin embargo, las discrepancias en los resultados pueden ser por las condiciones con las que realizaron el tratamiento térmico ya que ellos no especifican cuales fueron las atmósferas reductoras utilizadas ni la presión parcial de oxígeno. Por tanto, no hay constancias de que se hayan realizado en las condiciones de estabilidad del V_2O_3 .

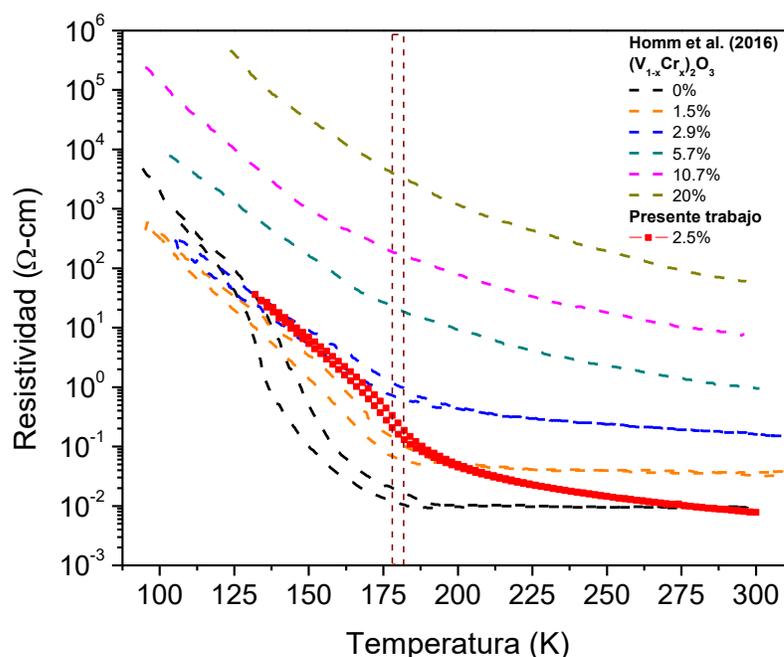


Figura 6.20 Comparación de las curvas de resistividad en función de la temperatura de las películas de V_2O_3 dopadas con cromo reportada por Homm et al., y la obtenida en el presente trabajo.

Medidas de transmitancia con luz infrarroja

Para las muestras de V_2O_3 con 0, 1.26 y 1.68% de cromo, donde se evidenciaron la formación de microcristales, no es posible, en nuestras facilidades, medir las propiedades eléctricas del material. Otra forma de estudiar la temperatura de transición del material es por medio de medidas de transmisión usando un diodo láser de longitud de onda en el infrarrojo

de 1.1 μm . Debido a que la transmitancia en el V_2O_3 cambia con la temperatura en la longitud de onda anteriormente indicada. Para estudiar la transición a altas temperaturas se realizaron las medidas en un rango de 300 y 500 K.

Para realizar las medidas de transmitancia a diferentes temperaturas, se deja incidir un diodo láser en la película. Este se transmite por la película hasta llegar a un fotodiodo, el cual está conectado a un nano-voltímetro. El fotodiodo es el encargado de medir la intensidad del láser. El porcentaje de transmitancia se calculó con la ecuación (6.1).

$$\% \text{ transmitancia} = \left(\frac{V - V_{0\%}}{V_{100\%} - V_{0\%}} \right) \times 100\% \quad (6.1)$$

donde $V_{100\%}$ es voltaje en el fotodiodo cuando el láser atraviesa el sustrato sin película. $V_{0\%}$ es el voltaje en el fotodiodo con el diodo láser apagado. V es el voltaje en el fotodiodo cuando el haz atraviesa el sustrato con la película.

En la Figura 6.21a se presentan las medidas realizadas del porcentaje de transmitancia para las muestras con 0, 1.26, 1.68% de cromo. Se evidencia que para la muestra con 0% de cromo no hay cambios en las propiedades ópticas cuando la muestra es calentada. Si embargo, las muestras con cromo presentan cambios en el porcentaje de transmitancia de 8% (1.26% de Cr) y 1% (1.68% de Cr) cuando las muestras se calientan por encima de 425 K. Por tanto, se corrobora que las muestras de V_2O_3 con cromo cambian a altas temperaturas al incidir un láser con longitud de onda en el infrarrojo. Al calcular las derivadas del porcentaje de transmitancia con respecto a la temperatura (Figura 6.21b). Se encontraron las temperaturas de transiciones en 438 K y 433 K para las muestras con 1.26 y 1.68%, respectivamente.

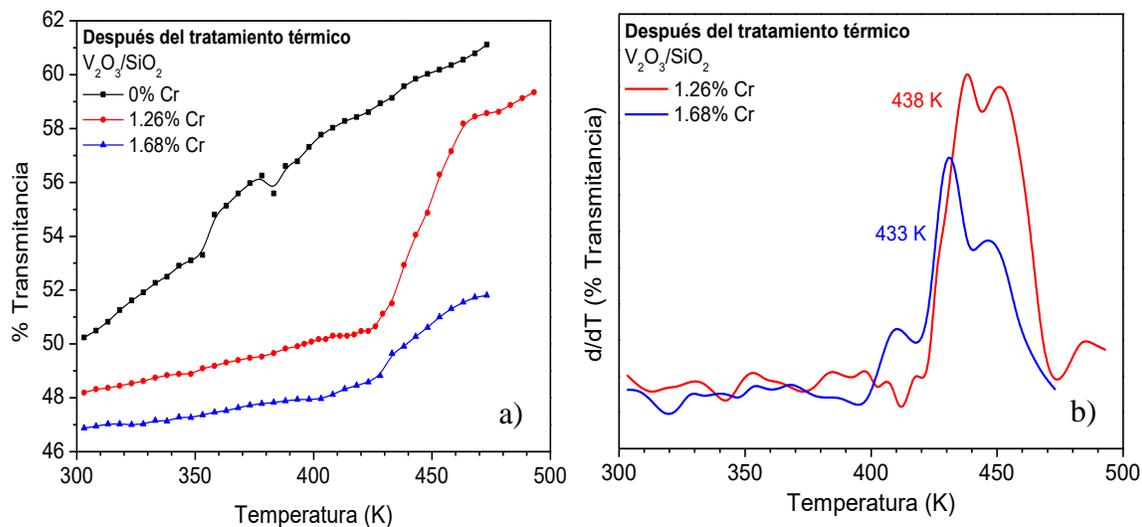


Figura 6.21 a) Medidas del porcentaje de transmitancia en función de la temperatura de las películas de V_2O_3 con 0, 1.26 y 1.68% de cromo. b) Determinación de la temperatura de transición por la derivada del porcentaje de transmitancia en función de la temperatura.

Estos resultados difieren de los reportados para el material grueso de V_2O_3 dopado con cromo a altas temperaturas ya que se espera que las temperaturas de transición sean en 238K (1.26% at. Cr) y 185K (1.68% at. Cr) [7]. Para las películas delgadas no se han realizado estudios de las propiedades eléctricas, por lo cual no se puede comparar con estudios previos.

Por consiguiente, se le puede atribuir las diferencias en las temperaturas de transición en altas temperaturas a diferentes factores. Primero, las condiciones del tratamiento térmico no son idóneas, y el aumentar el tiempo de tratamiento térmico puede generar un efecto en el material. Segundo, la reducción térmica del VO_2 al V_2O_3 puede afectar la estructura y composición de la película; también, el efecto generado por el sustrato. Otro inconveniente pudo ser las dimensiones del material, ya que las muestras presentaron la formación de

microcristales y posiblemente estos cambios en la morfología de las películas afecte las propiedades físicas de las películas delgadas de V_2O_3 dopadas con cromo.

6.5. Recomendaciones

A Continuación, algunas sugerencias para trabajos futuros en el estudio de películas de V_2O_3 dopado con cromo.

- Estudiar las condiciones adecuadas del tratamiento térmico para reducir el VO_2 a V_2O_3 .
- Crecer las películas utilizando la técnica de *Sputtering* Magnetron D.C. utilizando blancos de vanadio metálico y de cromo y comparar las propiedades de las películas obtenidas por medio de la reducción.
- Realizar medidas en altas temperaturas de las propiedades eléctricas por medio de la técnica de Van Der Pauw.
- Realizar las medidas de transmitancia en infrarrojo para bajas temperaturas.
- Realizar estudios en la estequiometría a las películas depositadas.

Capítulo 7

Conclusiones

Durante el estudio de películas delgadas de V_2O_3 sobre sustratos de óxido de silicio por la técnica de *Sputtering* magnetrón D.C. se observó, que aun cuando fueron crecidas a las mismas condiciones nominales estas presentan variaciones en sus propiedades. En el estudio estructural, se presentaron cambios en los parámetros de red comparados con el material grueso. Mientras que, en su morfología por *AFM*, si se observaron similitudes en los tamaños de granos entre 187 y 214 nm. En el estudio de la resistividad en función de la temperatura, se encontró que la temperatura de transición durante en el enfriamiento para las películas de V_2O_3 estaban en un rango entre 106K a 130K.; y en el calentamiento fue de 124K a 134K. Estas variaciones fueron causadas principalmente por la no estequiometría en el material, se estima que se hayan presentado deficiencia en vanadio de $0.005 \leq y \leq 0.009$ ($V_{2-y}O_3$). Las desviaciones en la composición son causadas por no tener un control exacto en las variables de proceso durante la deposición; y a pequeñas oxidaciones en la capa superficial por exposición al ambiente dentro de la cámara de deposición.

Con el tratamiento térmico realizado se encontraron las condiciones termodinámicas en donde el V_2O_3 es estable (1000°C con presión CO/CO_2 de 0.1 atm). Esto mejoró las propiedades del material, obteniendo una temperatura de transición en promedio para las muestras de aproximadamente de 141K y 153K durante el enfriamiento y calentamiento, respectivamente. Con el calentamiento en las películas se produjo un aumento en el tamaño de grano que se puede atribuir a liberación de tensiones que tiene la película al elevar la temperatura del sustrato.

En el caso de las películas delgadas de V_2O_3 dopadas con cromo, que se obtuvieron por la reducción térmica de las películas de VO_2 (fase M1 y M2); las cuales fueron crecidas por *PLD*. Las condiciones del tratamiento térmico fueron las mismas que se utilizaron para las películas de V_2O_3 . Estudios de DRX confirmaron el crecimiento del VO_2 con cromo (0 – 4 % at. Cr). Los resultados morfológicos de las películas con 1, 2, 3 y 4 % at. Cr presentaron una disminución del tamaño de grano con el aumento de la concentración de cromo causado por los defectos en la estructura cristalina que genera el material dopante.

En el estudio por rayos X después del tratamiento térmico, se identificaron picos de difracción característicos de la estructura romboédrica del V_2O_3 . En ellos se evidenciaron corrimientos en los picos de difracción, indicando que el cromo es parte de la red cristalina de V_2O_3 . Para las muestras con 0, 1.26, 1.47 y 1.48% at. Cr (calentadas por 6 horas) se observó en su morfología la formación de microcristales individuales debido a la disminución de la frontera de grano después del tratamiento térmico.

Los resultados de resistividad en función de la temperatura de las muestras de V_2O_3 con 0 y 2.5% at. Cr presentaron curvas de histéresis características del material en un rango de 70 a 300K; observando las transiciones en 188 y 178K, respectivamente. Para la muestra con 2.5% de cromo la transición ocurrió cerca de la región de transición para esta composición. Mientras que la muestra sin dopar presentó la transición a temperaturas por encima de las obtenidas para las muestras de V_2O_3 .

En el caso de las películas con microcristales, se estudió las propiedades ópticas a partir de las medidas del porcentaje de transmitancia en infrarrojo en función de la temperatura en un rango de 300 a 500K. Se encontró que las muestras de V_2O_3 con 1.26 y 1.68% at Cr cambian con el infrarrojo y presentan transiciones en 438 y 433K. Las

diferencias con el material grueso son posiblemente debidas a los efectos generados por el sustrato a la película y a desviaciones en la estequiometría. Con esto se confirma que las películas de V_2O_3 presentan transición de metal – aislante a bajas y altas temperaturas.

Referencias

- [1] C. Lamsal and N. Ravindra. *Chapter 8: Vanadium Oxides for Energy and Security Applications*, of book *Spectroscopic Techniques for Security, Forensic and Environmental Applications*, Nova Science Publishers, Inc. 2014.
- [2] I. Castillo, *Fabricación y caracterización de películas delgadas de sesquióxido de vanadio (V_2O_3) crecidas sobre sustratos de SiO_2 y Al_2O_3 para los cortes A, M, C y R*. Tesis de Maestría, Universidad de Puerto Rico Recinto Mayagüez, Departamento de Física (2017).
- [3] M. Foëx, *Étude dilatométrique et électrique de l'anomalie, présentée à basse température, par le sesquioxyde de vanadium*, C. R. Acad. Sci. Paris **223**, 1126 (1946).
- [4] M. Yethiraj and M. Lujan, *Pure and Doped Vanadium Sesquioxide: A Brief Experimental Review*, J. Solid State Chem. **88**, 53 (1990).
- [5] D. McWhan, A. Menth, J. Remeika, *Metal-insulator transitions in transition metal oxides*, J. Phys. Colloq. **32**, C1: 1079 (1971).
- [6] Y. Ueda, K. Kosuge and S. Kachi, *Phase Diagram and Some Physical Properties of V_2O_{3+x} ($0 \leq x \leq 0.080$)*, J. Solid State Chem. **31**, 171 (1980).
- [7] H. Kuwamoto, J. M. Honig, and J. Appel. *Electrical properties of the $(V_{1+x}Cr_x)_2O_3$ system*, Phys. Rev. B **22**, 2626 (1980).
- [8] M. Querré, E. Janod, L. Cairo, J. Tranchant, B. Corraze, V. Bouquet, S. Deputier, S. Cordier, M. Guilloux-Viry and Marie-Paule Besland, *Metal-insulator transitions in*

- (V_{1-x}Cr_x)₂O₃ thin films deposited by reactive direct current magnetron co-sputtering*. *Thin Solid Films*. **617**, 56 (2015).
- [9] J. Feinleib and W. Paul, *Semiconductor to Metal Transition in V₂O₃*, *Phys. Rev.* **155**, 841 (1967).
- [10] D. McWhan and J. Hemeika, *Metal-insulator transition in (V_{1-x}Cr_x)₂O₃*. *Phys. Rev. B*. **2**, 3734 (1970).
- [11] V. N. Andreev and V. A. Klimov, *Effects of electron localization in V_{2-y}O₃, lattice dynamics and phase transitions*, **48**, 2200 (2006).
- [12] H. Coy. *Fabricación y estudio de las propiedades físicas de películas delgadas de sesquióxido de vanadio*. Tesis de Maestría, Universidad de Puerto Rico Recinto Mayagüez, Departamento de Física (2009).
- [13] O. Madelung, M. Schulz and H. Weiss, *Landolt-Börnstein: numerical data and functional relationships in science and technology-group III*, Springer-Verlag, **17**, 175 (1984).
- [14] M. Nakahira, S. Horiuchi, and H. Ooshima, *Low temperature phase transition of vanadium sesquioxide*, *J. Appl. Phys.* **41**, 836 (1970).
- [15] Vad. I. Surikov, V. I. Surikov, S. V. Danilov, and O. V. Lyakh, *Complex investigations into V_{2-xd}O₃ compounds within the region of homogeneity*, *Inorg. Mater. Applied Research*, **3**, 58 (2012).

- [16] B. S. Allimi, S. P. Alpay, C. K. Xie, B.O. Wells, J. I. Budnick and D. M. Pease, *Resistivity of V_2O_3 thin films deposited on a-plane (110) and c-plane (001) sapphire by pulsed laser deposition*, Appl. Phys. Lett. **92**, 202105 (2008).
- [17] C. Grygiel, Ch. Simon, B. Mercey, W. Prellier, R. Frésard, and P. Limelette, *Thickness dependence of the electronic properties in V_2O_3 thin films*, Appl. Phys. Lett. **91**, 262103 (2007).
- [18] Y. Shimazu, T. Okumura, T. Tsuchiya, A. Shimada, K. Tanabe, K. Tokiwa, M. Kobayashi, K. Horiba, H. Kumigashira, and T. Higuchi, *Metal–insulator transition of c-axis controlled V_2O_3 thin film*, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 064701 (2015).
- [19] Y. Y. Luo, F. H. Su, C. Zhanga, L. Zhong, S. S. Pana, S. C. Xu, H. Wang, J. M. Dai, and G. H. Li, *Terahertz transport dynamics in the metal-insulator transition of V_2O_3 thin film*, Opt. Commun. **387**, 385 (2017).
- [20] H. Schuler U, S. Klimm, G. Weissmann, C. Renner, and S. Horn, *Influence of strain on the electronic properties of epitaxial V_2O_3 thin films*, Thin Solid Films. **299**, 119 (1997).
- [21] B. Allimi, *Metal - insulator transition in epitaxial V_2O_3 thin films*. Tesis Doctoral, University of Connecticut (2008).
- [22] J. Brockman, *Electric field-induced conductivity switching in vanadium sesquioxide nanostructures*, Doctoral thesis, Stanford University (2012).
- [23] H. Schuler, G. Weissmann. C. Renner, S. Six, S. Klimm, F. Simmet and S. Horn, *Effect of growth conditions and buffer layers on the metal-insulator transition in V_2O_3 thin films*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **401**, 61 (1996).

- [24] S. Jin Yun, Byung-Gyu Chae, J. W. Lim, Jong-Su Noh and Hyun-Tak Kim, *Preparation of V_2O_3 thin films by the reduction of VO_2 in a very low pressure*, Electrochem. Solid-State Lett. **11**, H173 (2008).
- [25] D. B. McWhan, A. Menth, J. P. Remeika, W. F. Brinkman, and T. M. Rice, *Metal-insulator transitions in pure and doped V_2O_3* , Phys. Rev. B. **7**, 1920 (1973).
- [26] J. Brockman, N. P. Aetukuri, T. Topuria, M. G. Samant, K. P. Roche, and S. S. P. Parkin, *Increased metal-insulator transition temperatures in epitaxial thin films of V_2O_3 prepared in reduced oxygen environments*, Appl. Phys. Lett. **98**, 152105 (2011).
- [27] Einar B. Thorsteinsson, Seyedmohammad Shayestehaminzadeh, and Unnar B. Arnalds, *Tuning metal-insulator transitions in epitaxial V_2O_3 thin films*, Appl. Phys. Lett. **112**, 161902 (2018).
- [28] H. Kuwamoto, D. L. Dickerson, H. V. Keer, and J. M. Honig, *Heat capacity of Al-doped V_2O_3 alloys*, Mat. Res. Bull. **11**, 1301 (1976).
- [29] H. Kuwamoto, J. M. Honig, *Electrical properties and structure of Cr-doped nonstoichiometric V_2O_3* , J. Sol. State Chem. **32**, 335 (1980).
- [30] P. Metcalf, S. Guha, L. Gonzalez, J. Barnes, E. Slamovich and J. Honig, *Electrical, structural, and optical properties of Cr-doped and non-stoichiometric V_2O_3 thin films*. Thin Solid Films. **515**, 3421 (2007).
- [31] P. Homm, L. Dilleamans M. Menghini, B. Van Bilzen, P. Bakalov, Chen-Yi Su, R. Lieten, M. Houssa, D. Nasr Esfahani, L. Covaci, F. Peeters, J. Won Seo and Jean-Pierre Locquet, *Collapse of the low temperature insulating state in Cr-doped V_2O_3 thin films*. Appl. Phys. Lett. **107**, 111904 (2015).

- [32] V. Dobrosavljevic, *Conductor insulator quantum phase transitions, chapter: introduction to metal-insulator transitions*, Oxford University Press. (2012).
- [33] N. F. Mott, *Metal-insulator transitions*. Second edition, Taylor & Francis, (1990).
- [34] W. Brückner, H. Oppermann, W. Reichelt, J. Iwanowitsch Terukow, F. A. Tschudnowski and E. Wolf, *Vanadiumoxide: darstellung, eigenschaften, anwendung*. Akademie – Verlag Berlin, (1983).
- [35] K. Wasa and S. Hayakawa, *Handbook of sputtering deposition technology Principles, technology and applications*, Noyes Publications, New Jersey (1992).
- [36] C. Pitre. *Crecimiento y caracterización de películas delgadas de VO, V₆O₁₃ y VO₂*. Tesis de Maestría, Universidad de Puerto Rico Recinto Mayagüez, Departamento de Física (2009).
- [37] T. Mendivil, *Fabricación de transistores FET a base de una película delgada de óxido de Zinc*, Tesis, Universidad de Sonora (2010).
- [38] J. Sánchez, *Deposición de capas constituyentes de estructuras multicapa con funciones controlables eléctricamente*, Trabajo Académico (2005).
- [39] P. J Kelly and R. D Arnell, *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications*, Vacuum, **56**, 159 (2000).
- [40] S. Berg and T. Nyberg, *Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes*, thin solid films, **476**, 215 (2005).
- [41] S. Swann, *Magnetron sputtering*, Phys. Technol. **19**, 67 (1988).

- [42] A. Okamoto and T. Serikiwa, *Reactive sputtering characteristics of silicon in an Ar-N₂ mixture*, Thin solid films, **137**, 143 (1986).
- [43] R. Eason, *Pulsed laser deposition of thin film. Applications-led growth of functional material*, John Wiley & Sons (2007).
- [44] J. Cheung and J. Horwitz, *Pulsed laser deposition history and laser-target interactions*, M.R.S. Bulletin, **17**, 30 (1992).
- [45] P. D. Demier, *The crystal structure of V₂O₃ and (V_{0.962}Cr_{0.038})₂O₃ near the metal-insulator transition*, J. Phys. Chem. Solids, **31**, 2569 (1970).
- [46] F. J. Morin, *Oxides which show a metal- to-insulator transition at the Neel temperature*, Phys. Rev. Lett., **3**, 34 (1959).
- [47] K. D. Rogers, J. A. Coath, and M. C. Lovell, *Characterization of epitaxially grown films of vanadium oxides*, J. Appl. Phys. **70**, 1412 (1991).
- [48] I. Yamaguchi, T. Manabe, T. Kumagai, W. Kondo and S. Mizuta, *Preparation of epitaxial V₂O₃ films on C-, A- and R-planes of α -Al₂O₃ substrates by coating-pyrolysis process*, Thin Solids Films, **366**, 294 (2000).
- [49] I. Yamaguchi T. Manabe, T. Tsuchiya, T. Nakajima, M. Sohma, and T. Kumagai, *Preparation and characterization of epitaxial VO₂ films on sapphire using postepitaxial topotaxy route via epitaxial V₂O₃ films*, Jap. J. App. Phys. **47**, 1022 (2008).
- [50] J. Brockman, M. G. Samant, K. P. Roche, and S. S. P. Parkin, *Substrate-induced disorder in V₂O₃ thin films grown on annealed c-plane sapphire substrates*, Appl. Phys. Lett. **101**, 051606 (2012).

- [51] A. Srivastava, H. Rotella, S. Saha, B. Pal, G. Kalon, S. Mathew, M. Motapothula, M. Dykas, P. Yang, E. Okunishi, D. D. Sarma and T. Venkatesan, *Selective growth of single phase VO₂ (A, B, and M) polymorph thin films*, APL Materials. **3**, 026101 (2015).
- [52] A. Rúa, R. Cabrera, H. Coy, E. Merced, N. Sepúlveda and Félix E. Fernández, *Phase transition behavior in microcantilevers coated with M1-phase VO₂ and M2-phase VO₂: Cr thin films*, J. Appl. Phys. **111**, 104502 (2012).
- [53] K. D. Rogers, *An X-ray diffraction study of semiconductor and metallic vanadium dioxide*, Powder diffraction, **8**, 240 (1993).
- [54] B. L. Chamberland, *New defect vanadium dioxide phases*, J. Solid State Chem. **7**, 377 (1973).
- [55] X. Tan, W. Liu, R. Long, X.g Zhang, T. Yao, Q. Liu, Z. Sun, Y. Cao, and S. Wei, *Symmetry-controlled structural phase transition temperature in chromium-doped vanadium dioxide*, J. Phys. Chem. C, **120** (49), 28163 (2016).
- [56] C. Jia, Z. Wua, X. Wua, J. Wanga, X. Liua, J. Goua, H. Zhoua, W. Yaoa, Y. Jianga, *Terahertz transmittance and metal-insulator phase transition properties of M2 phase VO₂ films induced by Cr doping*, Appl. Surf. Sci. **455**, 622 (2018).
- [57] S. Chen, J. E. Hahn, C. E. Rice and W. R. Robinson, *The effects of titanium or chromium doping on the crystal structure of V₂O₃*, J. Solid State Chem. **44**, 192 - 200 (1982).
- [58] F. Yan, W. Han, X. Wang, J. Chen, L. Wei, *The effect of Cr dopant concentration on electrical property of (V_{1-x}Cr_x)₂O₃ nano-grain ceramics*, Mater. Res. Bull. **48**, 2365 (2013).

- [59] Y. Iimura, T. Oyama, N. Kaeasaki, T. Ishii, and K. Takeuchi, *Reza Kagaku Kenkyu*, **15**, 125, (1993).
- [60] D. B. McWhan, T. M. Rice and J. P. Remeika, *Mott transition in Cr-doped V_2O_3* , *Phys. Rev. Lett.* **23**, 1384 (1969).
- [61] H. Katzke, P. Tolédano and W. Depmeier, *Theory of morphotropic transformations in vanadium oxides*. *Phys. Rev. B.* **68**, 024109 (2003).
- .