FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE DIOXIDO DE VANADIO (VO₂) DEPOSITADAS POR SPUTTERING CON CORRIENTE CONTINUA PULSADA

Por

Wilmar José Torné Sandoval

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

MAESTRIA EN CIENCIAS

en

FÍSICA

UNIVERSIDAD DE PUERTO RICO RECINTO UNIVESITARIO DE MAYAGUEZ 2011

Aprobada por:

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

Dr. Rafael A. Ramos, Ph.D. Miembro, Comité Graduado

Dr. Félix E. Fernández, Ph.D. Presidente, Comité Graduado

Dra. Dámaris Santana Morant, Ph.D. Representante de Estudios Graduados

Dr. Dorial Castellanos Rodríguez, Ph.D. Director de Departamento

Fecha

Fecha

Fecha

Fecha

Fecha

ABSTRACT

Thin films of vanadium dioxide were grown on glass and sapphire substrates by the pulsed-dc sputtering technique. This compound is of great interest because it exhibits a semiconductor (monoclinic phase) to metal (tetragonal phase) transition at a temperature of ~ 68°C, along with an abrupt change in its resistivity. Vanadium is a polyvalent metal, and therefore a variety of vanadium oxides exist, including mixed phases, which can be produced during film fabrication. In order to obtain the correct composition and crystal structure required the exploration of a range of conditions for deposition parameters, since there are no previous reports of VO₂ growth by pulsed-dc sputtering. The crystal structure of the samples was analyzed by x-ray diffraction (XRD) and their electrical properties were characterized measuring resistance as a function of temperature. The monoclinic VO_2 phase was obtained with a 90 sccm argon flux, total sputtering pressure of 6.03mTorr, oxygen partial pressure of ~ 0.33 mTorr, gun power of 300 W, 150 kHz frequency, inverse time of 2.5 µsec and substrate temperature of 550° C. Films grown on sapphire exhibited better crystal quality and their resistance change during the transition was greater than three orders of magnitude, with a narrow (3°) hysteresis curve, while those grown on glass exhibited a resistance change of over two orders of magnitude and a broad (12°) hysteresis curve.

RESUMEN

Se crecieron y estudiaron películas delgadas de dióxido de vanadio sobre substratos de vidrio y zafiro mediante la técnica de "sputtering" con corriente continua (cc) pulsado. Este compuesto es de gran interés debido a su transición de semiconductor (fase monoclínica) a metal (fase tetragonal) a una temperatura de ~ 68°C acompañada de un cambio abrupto en su resistividad. El vanadio es un metal polivalente, por lo que existe una variedad de óxidos de vanadio e incluso fases mixtas, que pueden producirse durante la fabricación de las películas. Obtener la composición y estructura cristalina correctas requirió explorar un rango de condiciones de los parámetros de deposición, pues no existe reporte previo de crecimiento de VO₂ por "sputtering" cc pulsado. La estructura cristalina de las muestras fue analizada por difracción de rayos x (XRD) y sus propiedades eléctricas fueron caracterizadas midiéndose la resistencia en función de la temperatura. La fase monoclínica del VO₂ se logró con flujo de argón de 90sccm, presión total para "sputtering" de 6.03 mTorr, presión parcial de oxígeno de ~0.33 mTorr, potencia del cañón de 300 W, frecuencia de 150 kHz, "tiempo inverso" de 2.5 µseg y temperatura del substrato de 550°C. Las películas crecidas sobre zafiro exhibieron mejor cristalinidad y su cambio en la resistencia durante la transición superó los tres órdenes de magnitud, con curva de histéresis estrecha (3°), mientras que las crecidas sobre vidrio exhibieron un cambio en resistencia de más de dos órdenes de magnitud, con curva de histéresis ancha (12°).

DEDICATORIA

A mi padre que hubiese sido feliz con este nuevo triunfo.

A mi hija Gabriela por esperarme todo este tiempo.

AGRADECIMIENTOS

Mi agradececimiento de forma especial y sincera al Profesor Félix Fernández por aceptarme para realizar esta tesis bajo su dirección. Sus opiniones e ideas oportunas siempre fueron claves para la realización de esta investigación. Su apoyo y confianza en mi trabajo y su capacidad para guiar mis ideas ha sido un aporte invaluable, no solamente en el desarrollo de esta tesis, sino también en mi formación como investigador.

Al Ing. Alfredo Moreau por su gran colaboración en detalles técnicos que me permitieron avanzar en mi investigación.

A mi madre y mis hermanos que siempre estuvieron ahí de manera incondicional para apoyarme en todo lo que necesite tanto en Barranquilla como en Puerto Rico. Mil gracias familia.

A mi esposa que me acompañó y me apoyó en esta aventura que significó la Maestría. A mi hija Gabriela que sin decirme una palabra me anima a luchar cada día más.

A todos aquellos amigos y compañeros que hicieron más placentera mi estadía en Puerto Rico.

Gracias a todos.

TABLA DE CONTENIDO

ABSTRACT ENGLISH	ii
RESUMEN EN ESPAÑOL	iii
DEDICATORIA	v
AGRADECIMIENTOS	vi
LISTA DE TABLAS	ix
LISTA DE FIGURAS	X
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Estructura cristalina del VO ₂	3
1.2 Propiedades básicas del VO ₂	6
CAPÍTULO 2. PUBLICACIONES PREVIAS	8
CAPÍTULO 3. TÉCNICA DE DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS	19
3.1 Deposición por "sputtering"	19
3.2 "Sputtering" reactivo.	24
3.3 "Sputtering" cc pulsado.	26
CAPÍTULO 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	30
4.1 Técnica de deposición	30

4.2 Substratos	30
4.3 Sistema de deposición.	31
4.4 Procedimiento para fabricación de películas.	35
4.5 Caracterización	39
4.5.1 Espesor.	39
4.5.2 Estructura cristalina.	39
4.5.3 Caracterización Eléctrica.	39
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS	41
5.1 Muestras previas.	41
5.2 Estructura cristalina.	46
5.3 Películas de VO_2 sobre zafiro.	48
5.3 Películas de VO₂ sobre zafiro.5.4 Medidas de la resistencia	48 51
5.3 Películas de VO₂ sobre zafiro.5.4 Medidas de la resistencia	48 51
 5.3 Películas de VO₂ sobre zafiro. 5.4 Medidas de la resistencia CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES	48 51 55

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. 1	Estructuras que presenta el VO ₂ .	3
Tabla 4.1	Condiciones de crecimiento para las principales películas de óxidos de vanadio.	38
Tabla 5.1	Datos de deposición para muestras #9 y #19.	43
Tabla 5.2	Tasas de crecimiento de las películas # 27, # 35 y # 40 para presiones totales bajas y flujos diferentes.	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.	 a) Proyección de la estructura de VO₂ (R) a lo largo de la dirección [001]. b) Proyección a lo largo de [011]. 	4
Figura 1.2.	Proyección de la estructura VO ₂ en la dirección [010].	5
Figura 1.3.	Proyección de la estructura de VO ₂ (B) a lo largo de la dirección [010]	5
Figura.1.4.	Proyección de la estructura de VO ₂ (A) a lo largo de [001].	6
Figura 2.1.	Fases de óxidos de vanadio identificadas por difracción de rayos X.	12
Figura 2.2.	Difracción de rayos X para películas de óxidos de vanadio preparadas con diferentes concentraciones de argón y oxígeno.	14
Figura 3.1.	Constituyentes de un sistema de deposición por "sputtering".	20
Figura 3.2.	Curvas de Paschen para distintos gases.	21
Figura 3.3.	Configuración de los imanes y de los campos magnéticos y eléctricos en el cátodo.	22
Figura 3.4.	Perfil de erosión típico de un blanco circular en el sputtering asistido por campo magnético.	23
Figura 3.5.	Curva esquemática de histéresis de un proceso de "sputtering" reactivo	25
Figura 3.6.	Característica típica de potencial del cátodo en función del tiempo durante un pro ceso de "sputtering" cc pulsado.	28
Figura 4.1.	Sistema de "sputtering" cc pulsado.	31
Figura 4.2.	Interior de la cámara de "sputtering" cc pulsado.	32
Figura 4.3.	Calibración de la temperatura del substrato	34
Figura 5.1.	Espectros de XRD de varias muestras crecidas sobre substrato de vidrio, a diferentes temperaturas y a diferentes presiones parciales de oxígeno semejantes.	47
Figura 5.2.	Patrón de difracción de la muestra # 59 sobre zafiro.	49
Figura 5.3.	Patrones de XDR de varias muestras.	50

Figura 5.4.	Resistencia del VO_2 para la muestra # 55, depositada sobre vidrio.	51
Figura 5.5.	Medida de la resistencia de VO_2 sobre zafiro, muestra # 59.	52
Figura 5.6.	Medida de la resistencia de VO ₂ para la muestra # 59B	54

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

El vanadio es un metal de transición que presenta diversos estados de oxidación (+2, +3, +4 y +5). El carácter polivalente del ion de vanadio da lugar a un número extenso de fases y compuestos posibles, que existen generalmente en forma de compuestos donde el vanadio exhibe un sólo número de oxidación, o fases mixtas como V_nO_{2n+1} (fase Wadsley) o V_nO_{2n-1} (fase Magneli) [1]. Una de las fases más importantes de estos óxidos, debido a sus peculiares propiedades físicas lo constituye el dióxido de vanadio (VO_2), en el que el vanadio aparece con su segundo mayor estado de oxidación (+4). Los óxidos de vanadio exhiben interesantes propiedades eléctricas y ópticas. Muchos de estos presentan una transición metal - aislante alrededor de cierta temperatura crítica, acompañada de cambios en su estructura y comportamiento eléctrico, magnético y óptico. Las películas delgadas de dióxido de vanadio resultan de interés creciente en física de materiales debido precisamente a los cambios significativos que presenta en sus propiedades ópticas y eléctricas durante esta transición, tal como se describe en la sección 1.2. Es por esta razón que nuestro estudio se enfocó en crear las condiciones necesarias para la fabricación de películas delgadas de este material.

Existen varias técnicas de fabricación adecuadas para depositar películas de óxidos metálicos, incluyendo "sputtering" y deposición por láser pulsado. Aunque esta última técnica ha sido capaz de producir excelentes resultados, resulta problemático depositar el material con suficiente uniformidad de grosor sobre superficies con dimensiones laterales mayores que ~1 cm. Esto limita su implementación a escala industrial. La técnica de "sputtering", que es una de las más usadas en la industria, tiene la ventaja de que puede implementarse fácilmente para cubrir superficies grandes mientras se mantiene alta uniformidad de espesor. Sin embargo, la deposición por "sputtering" de materiales aislantes o de baja conductividad presenta ciertas dificultades prácticas. Si se utiliza un blanco aislante en el cañón de "sputtering" es necesario utilizar alimentación por radiofrecuencias (rf) para lograr la erosión del blanco, la que ocurre entonces solamente durante una fracción de cada medio ciclo del voltaje aplicado al blanco. Esto hace que el proceso sea energéticamente ineficiente y las tasas de crecimiento sean bajas. En cambio, si se utiliza un blanco metálico y una atmósfera reactiva para lograr la deposición de la película aislante deseada, es posible lograr "sputtering" con alimentación con corriente continua (cc) pero la reacción del gas reactivo directamente con el blanco produce una capa aislante que acumula carga eléctrica positiva a medida que ocurre el proceso. Esta condición va reduciendo la tasa de erosión progresivamente hasta que la deposición es prácticamente nula. La aplicación de voltajes mayores para incrementar la tasa de erosión no es efectiva porque se producen arcos eléctricos a través del aislante que cubre al blanco metálico, los cuales hacen que el proceso sea inestable. Una solución a este problema es el uso de alimentación por cc con pulsos de voltaje invertido ("pulsed-cc sputtering") que ha probado en años recientes ser efectiva para depositar películas aislantes de alta calidad y con tasas razonablemente altas. Aunque la técnica se ha utilizado exitosamente con una variedad de materiales, hay pocos resultados publicados (ver sección de referencias al final de este trabajo donde se presentan algunas) para películas de óxidos de vanadio producidos de esta manera y ninguno hasta el momento para la fabricación de VO₂ en particular. Esta es la motivación principal para el trabajo propuesto. El aporte de esta investigación recae en el hecho que por primera vez se logró el crecimiento de películas de VO2 por "sputtering" cc pulsado con las siguientes condiciones: presiones parciales de 0.33 mTorr y 5.7 mTorr de oxígeno y argón respectivamente y flujo de argón de 90 sccm. La temperatura del substrato fue de 550° C aproximadamente, potencia de 300 W, frecuencia de 150 kHz y un "tiempo inverso" de 2.5 µseg.

1.1 ESTRUCTURAS CRISTALINAS DEL VO2

El VO₂ puede adoptar cuatro estructuras diferentes, tal como podemos ver en la Tabla 1.1. Estas estructuras que están basadas en redes formadas por octaedros de oxígeno y vanadio, y pueden separarse en dos grupos dependiendo de la orientación de los cuatro ejes del octaedro de oxígeno. Cada octaedro puede estar alineado a lo largo de dos direcciones perpendiculares, que es el caso de la estructura de rutilo VO₂ (R) y de la monoclínica deformada VO₂ (M), o pueden estar alineados mayormente a lo largo de una sola dirección que es el caso de VO₂ (B) y VO₂ (A). Podemos notar que en la Tabla 1.1, estos dos grupos tienen diferentes valores para la densidad.

	Estructura	Densidad (gr/cm ³)
VO ₂ (M)	Monoclínica	4.67
$VO_2(R)$	Tetragonal	4.67
$VO_2(B)$	Monoclínica	4.031
VO ₂ (A)	Tetragonal	4.035

Tabla 1. 1 Estructuras que presenta el VO₂.

De las estructuras del VO₂ la del rutilo es estable a temperaturas entre 68°C a 1540°C. Para el VO₂ (R) la celda tetragonal tiene parámetros a = b = 4.55Å, c = 2.88 Å y pertenece al grupo espacial P42/mmm (grupo # 136). Los átomos de vanadio están en el centro de los octaedros regulares, con dos enlaces V–O de 0.1933nm de largo y los otros cuatro de 0.1922nm, con los cuatro ejes alineados alternativamente a lo largo de [110] y [1 1 0] (Figura 1a). Los diferentes lados compartidos del octaedro forman cadenas de la estructura a lo largo del eje c (Figura 1b). El cambio de estructura de rutilo a monoclínico, que ocurre a una temperatura de ~68°C, está relacionado con un supuesto apareamiento entre dos iones V⁴⁺ a lo largo de c_R [2]. La distorsión inducida reduce la simetría. Los parámetros de la celda monoclínica en relación con los de la rutilo son: $a_M = 2c_R$, $b_M = a_R$, y $c_M = b_R - c_R$. VO₂ (M). En la estructura VO₂ (M) se presentan patrones de octaedros alineados a lo largo de dos direcciones perpendiculares pero, a diferencia de la estructura de rutilo, los octaedros no presentan longitudes regulares y los átomos de vanadio ya no están en el centro de los octaedros (Figura 1.2) y se ubican a dos distancias diferentes a lo largo del eje c_R: a 0.215 y 0.3162 nm, en lugar de 0.2851nm como en la estructura de rutilo.



Figura 1.1. a) Proyección de la estructura de VO₂ (R) a lo largo de la dirección [001]. b) Proyección a lo largo de [011]. Tomado de [2].

Las otras dos estructuras tienen mucho en común con la fase de rutilo. Una estructura monoclínica fue propuesta por Théobald, Cabala, y Bernhard [2] con parámetros de celda $a_B =$ 12.03 Å, $b_B = 3.693$ Å, $b_C = 6.42$ Å, y $\beta = 106.6^{\circ}$, Z = 8 y su grupo espacial es C2/m (grupo #12).



Figura 1. 2. Proyección de la estructura VO₂ en la dirección [010]. Tomado de [2].

La estructura VO₂ (B) puede ser considerada como formada por dos capas idénticas de átomos alineados a lo largo del eje b. En la Figura 1.3 se muestran los octaedros arreglados en el plano (010). En esta estructura los octaedros de oxígeno están deformados y los átomos de vanadio no están centrados en ellos.



Figura 1.3. Proyección de la estructura de VO_2 (B) a lo largo de la dirección [010]. Tomado de [2].

La otra fase metaestable del dióxido de vanadio, llamada VO2 (A), fue reportada por primera vez por Theobald [2] como una fase intermedia en la transformación VO2 (B) \rightarrow VO2 (R). VO2 (A) es tetragonal con parámetro de celda a = b = 8.44Å, y c= 7.68Å, y corresponde al grupo espacial P42/nmc (grupo #138). En la figura 1.4 se muestra la proyección a lo largo de [001], la estructura consiste de cuatro capas de octaedros de oxígeno perpendiculares al eje c.



Figura 1.4 Proyección de la estructura de VO₂ (A) a lo largo de [001].Tomado de [2].
El VO₂ (A) se asemeja al VO₂ (B) en que los ejes del octaedro del oxígeno están alineados a lo largo de una sola dirección, en este caso la del eje c de la estructura tetragonal.

1.2 PROPIEDADES BASICAS DE VO₂

En los diferentes óxidos de vanadio, el VO2 resulta de más interés tecnológico, gracias a que presenta ciertas propiedades que lo hacen útil en aplicaciones optoelectrónicas. Este compuesto presenta una transición de fase de semiconductor a metálico (S-M), descubierta por Morin en 1959 [3], a una temperatura de alrededor de 68 °C, coincidiendo con el cambio en la estructura cristalográfica explicado en la sección anterior. La conductividad cambia por un factor de 104

en monocristales [4], y además ocurre un marcado cambio en la transmitancia en el infrarrojo el cual va desde 50 al 80% durante la fase S-M en el caso de películas de un espesor aproximado de 200 nm [5]. El valor de la relación entre la resistividad de la fase semiconductora a la fase metálica (RFS-FM) llega a ser del orden de 105 y la anchura del ciclo de histéresis (ACH) puede ser tan estrecha como 0.1 °C en muestras cristalinas. Para las películas de VO₂, que en general son policristalinas, los valores de RFS-FM y ACH son muy sensibles a la estequiometría, la que puede variar particularmente en la superficie de los granos cristalinos. Además, las películas pueden también estar sujetas a esfuerzos internos que ocasionen dispersiones en los valores de algunas propiedades físicas.

Los valores de T_c, RFS-FM y ACH para películas con un alto grado de orientación cristalina preparadas por métodos diferentes están entre los intervalos 65-68 °C, $(2-4)x10^4$ y 2-4 °C, respectivamente. Usualmente se toman estos parámetros como indicadores de la calidad de la película, ya que generalmente estas características de las películas delgadas son inferiores a las del material masivo monocristalino.

Las propiedades que presentan las películas del VO₂ lo convierten en un material interesante debido a que su temperatura de transición, está cerca de la temperatura ambiente. Las películas delgadas del VO₂ se pueden usar como recubrimientos termocrómicos en ventanas "inteligentes". Estos recubrimientos poseen la capacidad de cambiar sus propiedades ópticas, activándose como sensores a través de la temperatura, la luz infrarroja o la luz solar, lo cual posibilita mejorar la eficiencia energética de los edificios [6]. Otras de las aplicaciones del VO₂ se da en los sensores de infrarrojo no refrigerados, donde se aprovecha para producir imágenes térmicas, además de emplearse como interruptor eléctrico y en moduladores ópticos [7].

CAPÍTULO II

PUBLICACIONES PREVIAS

En este capítulo se resumen trabajos previos que fueron consultados sobre preparación de películas de VO₂ mediante procesos de "sputtering".

G.A. Rozgonyi and D.H. Hensler [8] trabajaron en 1968 sobre la deposición de películas de dióxido de vanadio a través de la técnica de "sputtering" rf reactivo. Utilizaron sustratos de vidrio (amorfo), rutilo, zafiro y cerámica vidriada. Estos fueron mantenidos a 400 °C durante la deposición y a una distancia de 2.5 pulgadas del cañón de "sputtering", que fue operado con un potencial en el cátodo de -4.5 kV. Fue usado un cátodo de vanadio de 5 pulgadas cuadradas. La atmósfera de la cámara fue una mezcla de argón/oxígeno en una relación de presiones de 100/1. La presión de argón durante el "sputtering" fue de 25 mTorr y el ritmo de deposición resultó de 15 Å/min. Todas las muestras preparadas tuvieron un espesor de 600 Å. Además en este trabajo se compararon las características eléctricas presentadas por las películas de VO2 sobre los diversos substratos, observándose que sobre substratos de vidrio, el zafiro y la cerámica vidriada presentaron una temperatura de transición (T_c) en los 68 °C mientras que para muestras sobre rutilo T_c fue de 58 °C. La conductividad de las películas de VO₂ también variaba según el substrato, dándose para muestras sobre vidrio y la cerámica vidriada en el rango de 0.35 - 0.27 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹, mientras que para muestras sobre zafiro o rutilo esta varió entre $0.28-1.1 \times 10^2 \,\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. La estructura de las películas fue analizada por difracción electrónica de reflexión, microscopio electrónico y difracción de rayos X (XRD). Por medio de la difracción electrónica se encontró que la estructura depende del tipo de substrato sobre el cual se depositó la película. También se encontró

que las películas de VO₂ sobre substrato amorfo son policristalinas, con pequeños granos de diversos tamaños, mientras que sobre los cristales utilizados el material depositado presentaba una buena textura. Con la técnica de XRD se examinaron las películas policristalinas sobre substratos amorfos, encontrándose evidencia de una fase de óxido diferente de VO₂ presente en las películas y que contribuiría a una baja relación de conductividad para películas sobre sustrato amorfo. Los autores concluyen que los substratos juegan un papel importante sobre la deposición de películas delgadas de VO₂. Tanto las propiedades eléctricas como estructurales de películas de VO₂ sobre substratos de zafiro y rutilo resultaron mejores que las obtenidas sobre vidrios y cerámicas.

E.E. Chain [9] presentó en 1986 resultados para películas de diferentes óxidos de vanadio, incluyendo VO2 sobre substratos de zafiro, depositadas con la técnica de "sputtering" reactivo con haz de iones de argón. Las densidades de corriente y energía del haz sobre la superficie del blanco de 5 pulgadas de diámetro fueron de de 4.0-4.5 mA/cm² y 1.3 KeV, respectivamente. Las presiones parciales de argón y oxígeno durante el crecimiento fueron de $2x10^{-4}$ y $3x10^{-4}$ Torr respectivamente, para todas las muestras. Variando la temperatura del substrato (T_s) entre 350 °C y 620 °C se encontró una fuerte dependencia de las características de crecimiento y las propiedades de la película sobre la temperatura de deposición. El VO₂ tiene un punto de fundición (T_m , por sus siglas en ingles) de 2,240°K y las películas en esta investigación fueron depositadas en un rango de $0.28 < T_{s}/T_{m} < 0.40$. La autora dividió las películas en tres grupos de acuerdo a las características morfológicas de la superficie y a los resultados de las propiedades ópticas. En varias películas depositadas en el rango de 350 °C a 435 °C apareció una densa formación de granos no muy bien definidos, con tamaños de 0.1-0.3 μ m, y con relación $T_s/T_m < 0.32$. Sólo una película en este rango de temperatura de crecimiento mostró evidencia de un cambio en transmisión para el IR cercano (medido a un largo de onda de 3.4 µm). En el segundo grupo, depositado

en un rango 505°C< T_s <570°C, con 0.32 < T_s / T_m < 0.38, se encontró mucha diferencia en la microestructura, lo cual tuvo un pronunciado efecto sobre la temperatura de transición, que en este caso fue de 90°C. En el último grupo de películas, depositadas en un rango de 585°C-620°C, con 0.38< T_s / T_m <0.40 y se observaron granos de tamaño de 1 µm a 2 µm. En este grupo las películas tienen una mejor estructura que aquellas depositadas a baja temperatura y de todas las películas trabajadas en esta investigación se halló que son las que mayores cambios presentan en las características ópticas. En una de las películas se encontró que la resistividad eléctrica disminuye a través de la transición por un factor de ~1.6 de 81 a 50 m Ω ·cm. Las altas relaciones de resistividad encontradas en este trabajo son consistentes con otros resultados previos en los que también se ha encontrado que los tamaños de grano grandes en las películas están asociados con cambios de resistividad grandes durante la transición.

En 1987 E.E. Chain [10] nuevamente informó sobre películas de óxidos de vanadio depositadas por la misma técnica. Igual que en el trabajo anterior, la presión del argón fue mantenida en 3×10^{-4} Torr durante toda la deposición mientras que los flujos de oxígeno, fueron variados de 10% hasta 50% con respecto al flujo de argón. Los tiempos de deposición para todas las muestras fueron de 20 minutos, con temperatura en el sustrato de 505 °C. Se observó una fuerte dependencia de las características de crecimiento y las propiedades de las películas sobre la concentración de oxígeno presente durante la deposición. Muestras preparadas en atmósferas de 10 % de oxígeno se lograron identificar como mezclas sub-oxidadas con composición VO_{0.9} y baja transmitancia en el infrarrojo, mientras que las películas preparadas en atmósferas de 15% - 25% de oxígeno contenían VO₂ y presentaron un cambio en la transmitancia (desde un 40% hasta 0%) con la temperatura. Las muestras preparadas en atmósferas con 30%-50% de oxígeno se identificaron con la estructura cristalina de V_2O_5 y mostraron alta transmitancia en el infrarrojo, pero no se produjo cambio en la transmitancia en función de la temperatura.

En 1987 E. Kusano y J.A. Theil [11] utilizaron un blanco de vanadio con 99.99% de pureza para depositar películas de VO₂ por la técnica de "sputtering" cc reactivo sobre sustratos de vidrio. Gases argón (99.99%) y oxígeno (9.99%) fueron inyectados separadamente a través de un controlador electrónico de flujo de masa. La velocidad de bombeo durante la deposición fue de 230 litros/segundo. El vacio previo a la deposición alcanzó un rango de 10⁻⁶ Torr. El substrato se calentó en un rango de temperatura de 300 a 500 °C y se utilizó presión de argón de 2.0 mTorr con una corriente de descarga de 2.0 A y un blanco de 12.7 cm de diámetro. El ritmo de deposición varió de ~30 a ~10 nm/min para dar películas con espesores entre 400 y 700 nm. En este trabajo identificaron cuatro regiones de operación con respecto a la variación del ritmo de inyección de oxígeno, manteniendo fijas la corriente de descarga y la presión parcial de Ar en los valores antes mencionados. Para presión parcial de oxígeno menor que aproximadamente 3.0 mTorr la superficie del blanco y la tasa de "sputtering" del vanadio no fueron significativamente afectados. Para valores de presión de oxígeno entre 0.3 y 0.5 mTorr observaron la reacción de la superficie del blanco con un incremento asociado en el voltaje de la descarga y una disminución en la tasa de "sputtering", del ritmo de masa depositada y del consumo de oxígeno. Para valores entre 0.5 y 0.7 mTorr observaron un mayor incremento en el voltaje de la descarga y disminución mayor en el ritmo de "sputtering" del vanadio, la masa depositada y el consumo de oxígeno, por lo que el sistema operaba bajo un estado poco estable, debido al "envenenamiento" del blanco. Las fases de óxidos detectadas por XRD en esta región se muestran en la Figura 2.1, y variaron entre V_2O_3 y V_2O_5 .



Figura 2.1.Fases de óxidos de vanadio identificadas por XRD. Tomado de [6].

Para la última región de operación, que correspondió a presiones parciales de oxígeno mayores que 0.7 mTorr el envenenamiento del blanco fue completo y las condiciones de deposición fueron relativamente constantes. Sin embargo, las películas depositadas a 300 °C resultaron con fases mezcladas, lo que produjo muestras con baja resistividad ($< 10^2 \,\Omega \cdot cm$) para todas las presiones parciales de oxígeno. Las depositadas a 400 °C y 500 °C resultaron en la fase de VO₂ únicamente, y la de 400 °C tuvo orientación <011>. Durante el proceso de transición obtuvieron resistividad en la fase semiconductora en el rango 1-3 $\Omega \cdot cm$, es decir un factor de 3 a 10 por debajo de los mejores datos para un monocristal, y en la fase metálica obtuvieron valores en el rango de 5x10⁻⁴ -10⁻³ $\Omega \cdot cm$, lo cual es de 5 a 10 veces más grande que lo encontrado para el monocristal. La conductividad de la muestra depositada a 400 °C, exhibió una energía de activación de 0.2 eV en la fase semiconductora. El ancho de la transición de fase fue de 10 °C y el ancho de la histéresis en estas muestras fue normalmente de 2 a 3 °C. Con respecto a la topografía de la superficie observaron que aquellas películas que tenían una mayor resistividad (fabricadas a 400 °C y con presión parcial de oxígeno de 0.60 mTorr) poseían una estructura columnar definida de

más o menos 100 nm de ancho. Los autores obtuvieron micrografías de barrido electrónico para sus muestras, evidenciando variaciones en la topografía de la superficie para las capas depositadas sobre sustratos de vidrio: la deposición con bajas temperaturas produjo películas lisas y sin rasgos de fractura en las secciones transversales, mientras que con temperaturas altas se produjeron películas con gran cantidad de granos (normalmente ~250 nm en tamaño).

A mediados de 1998 M.G. Krishna et al. [12] crecieron diversos óxidos de vanadio por "sputtering" cc en atmósfera de argón y oxígeno. Las películas fueron depositadas en un rango de presión de oxígeno entre 0.5 y 1.5 mTorr y presión total de 6.5 mTorr, con corriente de descarga para el cátodo entre 0.375 y 0.5 A, con un blanco de 7.5 cm de diámetro. La temperatura en el substrato estuvo entre 400 y 500 °C, pero en especial para la obtención de VO₂ la temperatura fue de 500 °C. Las películas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio ubicados a 5 cm del blanco y examinadas posteriormente por medio de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) y transmitancia óptica en el rango de 350 a 1100 nm. Se encontró que todas las muestras consistían de mezclas de distintos óxidos de vanadio y que únicamente las crecidas con las presiones de oxígeno más bajas utilizadas (0.5 mTorr) y con espesores menores de 200 nm tenían alguna cantidad de VO₂. Observaron que el incremento de la presión parcial de oxígeno de 0 a 0.5 y finalmente a 1.5 mTorr mejora notablemente la transmitancia de las películas. Las películas eran completamente opacas mostrando no transmitancia con muy poca cantidad de oxígeno, 0.6 transmitancia con 600 nm a 0.5 mTorr y finalmente 0.95 transmitancia con 600 nm para 1.5 mTorr. Entre mayor sea la presión parcial de oxígeno más transparente serán las películas. También propusieron que la estequiometria dependía del grosor bajo sus condiciones de crecimiento, debido a que hallaron que en una película de 400nm el 100% del óxido encontrado era V_2O_5 mientras que en otra de 200nm había una mezcla de V_2O_5 y V_2O_3 en proporciones 88% y 12% respectivamente.

F.Y. Gan y P. Laou [13] informaron en el 2004 el crecimiento de películas VO₂ sobre sustratos de Si₃N₄ por la técnica de "sputtering" reactivo con magnetrón operado con rf y a una potencia de 100 W, utilizando un blanco de 2 pulgadas de diámetro. La deposición se realizó con una presión en la cámara de 10 mTorr con un blanco de vanadio que tenía una pureza de 99.7%, y los sustratos fueron calentados a temperatura entre 200 y 400 °C. Las películas, con un espesor de 0.2 μ m, fueron depositadas a un ritmo de aproximadamente 7 nm/min. Se hicieron medidas de resistividad y de transmisión óptica en función de la temperatura. El análisis de fases fue realizado por XRD.



Figura 2.2. Difracción de rayos X para películas de óxidos de vanadio preparadas con diferentes concentraciones de argón y oxígeno. Tomado de [13].

Varias películas fueron preparadas usando varias mezclas de gases Ar/O₂. Los resultados de estos autores para XRD, mostrados en la Figura 2.2, muestran composiciones mixtas que contienen VO₂. De acuerdo a la Figura 2.2, una estructura mixta que contiene VO₂ y otras, fases se obtuvieron con altas concentraciones O₂, en una mezcla de Ar/O₂ con una concentración de 10% de oxígeno, lo cual mostró picos de difracción con baja intensidad en 2Θ =27.8° que corresponde a la presencia de VO₂ con orientación (011). Los otros picos desconocidos pueden estar asociados con una fase rica en oxígeno debido a la atmósfera alta en oxígeno. Cuando la concentración de O₂ se redujo el contenido de VO₂ en las películas se incrementó, emergiendo los picos de difracción (011) con 3% de O₂. En el caso de la película con una atmósfera de 2% de O₂, la intensidad de los picos en (011) indicó una alta orientación en la formación de VO₂.

La medida de la transmisión óptica en función de la temperatura, fue realizada durante la transición de fase de metal- aislante. Todas las películas examinadas fueron preparadas usando las mismas condiciones de deposición y con la misma temperatura de 400 °C, pero a diferentes concentraciones de O₂. La transmisión óptica fue medida a una longitud de onda de 3 μ m, obteniéndose que la *T_c* estuvo sobre 65°C para películas depositadas con bajas concentraciones de O₂. Películas crecidas en una atmósfera de concentración de Ar/O₂ de 98/2 mostraron baja transmitancia (~3%) en el estado metálico pero alta transmitancia (~67%) en el estado aislante. Todas las películas de VO₂ depositadas por "sputtering" rf mostraron una alta transmisión óptica, entre 60% a 80% en un ancho espectro en el estado aislante. La medida de la resistividad se hizo con el método de los cuatro puntos. La resistividad fue del orden de 10 Ω ·cm en la fase aislante. En la fase metálica la resistividad de las películas de VO₂ disminuía a 10⁻³ Ω ·cm. En las regiones por debajo de T_c la conducción mostró características de semiconductor, con disminución de resistencia eléctrica a medida que se incrementó la temperatura. Por encima de T_c mostró características de semiconductor, con disminución de re-

terísticas metálicas, con incrementos de resistencia eléctrica a medida que se incrementaba la temperatura.

En el 2009 C. Venkatasubramanian et al. [14] fabricaron películas de VO_x a través de "sputtering" con C.C. pulsada, utilizando un blanco de vanadio con 99% de pureza, seguido de un procedimiento de recocido, que ayuda a la redistribución de los átomos. Después de lograr un vacío de 10^{-7} Torr en la cámara, se introdujo argón a un flujo de ~20 SCCM ("standard cubic centimers per minute", por sus siglas en inglés). Se introdujo en la cámara oxígeno de 99.99% de pureza. La temperatura del substrato para la deposición estuvo en el rango de 200 a 500 °C. Las películas se hicieron bajo atmósferas parciales de 5 y 7.5 % de flujo de O₂. El "sputtering" fue realizado en 30 minutos a 5 mTorr de presión, obteniéndose películas con espesores de 200 nm. Estas películas exhibieron un comportamiento lineal de corriente-voltaje (I-V), su resistividad a temperatura ambiente fue medida entre 0.6 y 13 Ω ·cm, y su coeficiente de temperatura para la resistencia (TCR, por sus siglas en inglés) fue determinado entre -1.6% y -2.2%, respectivamente. La mayor resistividad para películas crecidas en altas presiones parciales de O2 no es sorprendente, ya que la mayor concentración de oxígeno da lugar a una película más oxidada y por lo tanto a una menor conductividad. Los substratos de las películas obtenidas fueron cortados en pequeñas piezas y divididos en dos grupos para hacerles un recocido a cada uno en distintas atmósferas. Un grupo fue recocido en una atmósfera de nitrógeno y otro en una atmósfera de oxígeno, con flujos para ambos de ~4,720 SCCM, los cuales fueron llevados a cabo en tiempos de 10, 20 y 30 minutos y a cuatro diferentes temperaturas (200, 300, 400 y 500 °C).

Las películas recocidas en la atmósfera de oxígeno a 200°C, mostraron una ausencia de picos de difracción, evidenciando que las películas eran amorfas. Las películas tratadas a 300 °C presentaron picos de bajas intensidades, posiblemente correspondientes a las fases de V_2O_3 y

 V_2O_5 . Cambios significativos en la resistividad eléctrica de las películas ocurren como resultado del recocido bajo oxígeno: el recocido a 200 °C produce pequeños cambios en la resistividad y en el TCR. Sin embargo el recocido a 300 °C causa que la resistividad de las películas caiga drásticamente, lo que se atribuye al mejor ordenamiento y crecimiento de los dominios cristalinos de varias fases de VO_x. Cuando las muestras fueron recocidas a 400 °C, óxidos más altos de vanadio (V₂O₅) comenzaron a formarse y para 500 °C durante el recocido, las películas poseían en su mayor parte una estructura de V₂O₅ y su resistividad era varios órdenes de magnitud mayor que al comenzar el proceso con el material, con valores de TCR en el rango de -2.8% a -2.9%. Las películas recocidas en una atmósfera de oxígeno mostraron grandes cambios en la morfología de la superficie cuando la temperatura de dicho recocido fue mayor. El tamaño del grano poco a poco se incrementa, pasando de ~40 nm para 200 °C a ~500 nm para 500 °C.

Las películas recocidas bajo una atmósfera de nitrógeno fueron examinadas utilizando las mismas técnicas y procedimientos. Una tendencia diferente fue observada y es que la resistencia disminuía monótonamente con la temperatura, llegando a tener una transición a una temperatura magnitud mayor (400°C) con respecto a las recocidas en una atmosfera de oxígeno. Esto se debió a la pérdida de oxígeno que experimentan estas películas bajo la atmosfera de argón, dando lugar a un aumento en la naturaleza metálica de las películas de VO_x. Para muestras recocidas a 200 °C la resistividad no cambió significativamente, aunque el TCR se incrementó en ~10%, sin embargo para recocido a 300 °C las películas mostraron una caída de la resistividad al menos en un orden de magnitud. Esto es similar a la caída observada en las películas recocidas en una atmósfera de oxígeno a 300°C, aunque en el caso bajo la atmosfera de nitrógeno la transición de metal-aislador no es observada y el TCR permanece constante sobre un rango de temperatura (200 -300

°C) analizado. Las películas recocidas bajo una atmosfera de nitrógeno hasta 400 °C llegan a ser altamente conductoras.

Observando aspectos importantes de las anteriores referencias que nos sirven como punto de partida para nuestro trabajo podemos resaltar que G.A. Rozgonyi y D.H. Hensler [8] encontraron que la estructura y las características eléctricas presentadas por las películas de VO₂ variaban según el substrato. Chain [9] encontró que variando la temperatura entre 350 y 620°C sobre substrato de zafiro se establece una fuerte dependencia de las características de crecimiento y las propiedades de la película sobre la temperatura de deposición. G.A. Rozgonyi and D.H. Hensler [8] y F.Y. Gan y P. Laou [13] concluyeron que la temperatura de deposición tiene un marcado efecto sobre la temperatura de transición obtenida para las muestras. Chain [10], Kusano [11], M.G. Krishna et al.[12] y F.Y. Gan y P. Laou [13] destacaron una dependencia de las propiedades de las películas sobre la concentración de oxígeno durante la deposición. Y. Venkatasubramanian et al [14] resaltaron que las películas recocidas en una atmosfera de oxígeno cambian la morfología de la superficie cuando la temperatura del recocido aumenta de 200 a 500 °C.

CAPÍTULO III

TÉCNICA DE DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS

Los óxidos de vanadio pueden existir en varias fases debido a su carácter polivalente, lo cual hace difícil controlar con precisión el estado de oxidación y las propiedades de las películas de estos materiales crecidas por distintas técnicas. Es necesario encontrar en cada caso parámetros de control durante la deposición que permitan obtener la composición deseada. La deposición de películas delgadas de VO₂ se realizó en este trabajo mediante el método de "sputtering" con alimentación cc pulsada. En la técnica de "sputerring" cc pulsado existen variables de control adicionales a las usuales en "sputtering" cc: la frecuencia de pulsaciones, el "tiempo inverso", y el voltaje inverso. A continuación expondremos de forma detallada este método de deposición.

3.1 DEPOSICIÓN POR SPUTTERING

El "sputtering" es un mecanismo físico que consiste en la extracción de material de un blanco a partir del bombardeo por iones positivos de un gas que son acelerados mediante un campo eléctrico hacia un blanco del material que se desea depositar. Para realizar el proceso de "sputtering" es necesario formar un plasma que tenga las características apropiadas y que los iones positivos del plasma sean acelerados a velocidades altas hacia un blanco. Este método puede describirse en cuatro etapas [15].

- Se generan iones que se aceleran hacia un blanco.
- Estos iones extraen átomos del blanco.
- Los átomos extraídos se dirigen hacia el substrato.

• Cuando los átomos se depositan en el substrato forman la película delgada.

En la siguiente gráfica se observa un esquema de un sistema de "sputtering" así como los elementos utilizados para llevar a cabo la deposición.



Figura 3.1: Constituyentes de un sistema de deposición por "sputtering". Tomado de [16]

La configuración más sencilla de un sistema de "sputtering" es aquella constituida por un diodo (ver Figura 3.1), que en este caso está formado por un cátodo (blanco) y un ánodo, que se encuentran en un gas a baja presión y entre los cuales se aplica una alta diferencia de potencial. El gas a baja presión comienza a ionizarse cuando el voltaje aplicado es mayor o igual a cierto voltaje crítico o voltaje de ruptura. En 1889 F. Paschen describió este fenómeno publicando unas curvas (Figura 3.2) del voltaje aplicado entre los electrodos que produce la ruptura del medio gaseoso en función del producto $p \times d$, donde p es la presión en el medio y d es la distancia entre los electrodos. La relación $V = V(p \times d)$ se conoce como la Ley de Paschen [16]). Típicamente la

función del voltaje de ruptura es una curva suave con un mínimo a un valor de $p \times d$ característico para el gas en cuestión, como se muestra en la figura 3.2. En esta figura podemos ver el comportamiento del voltaje de ruptura para diferentes gases: H₂, N₂, He, Ar y el aire.



Figura 3.2. Curvas de Paschen para distintos gases. Tomado de [17].

Para que ocurra la ruptura debe haber algunos electrones libres que induzcan la ionización al interactuar con las partículas neutras presentes entre el par de electrodos, de modo que una vez iniciada la descarga lleguen a liberarse suficientes electrones adicionales, y a acelerarse lo suficiente como para permitir la continuación del proceso. Se establece entonces un plasma débilmente ionizado entre los electrodos. En esta configuración, la intensidad del campo eléctrico entre los electrodos no es uniforme, sino que es casi cero en el interior del plasma, pero elevado en las proximidades del cátodo, de forma que la caída de potencial se produce principalmente en un área cercana al cátodo. En esta zona los iones del plasma son acelerados hacia el cátodo, lo cual permite que golpeen el blanco y, si su energía suficientemente grande, puedan arrancar átomos de su superficie mediante un proceso de transferencia de momento. Cuando un blanco es incidido por los iones pueden ocurrir varios fenómenos. Si la energía con la que llegan es muy alta, estas partículas se implantarán en el material; si es muy baja, las partículas se reflejarán sin afectar el sólido. En el caso con energía media, parte de esa energía se transfiere al blanco en forma de calor, y el resto provoca que salgan átomos de la superficie del blanco y sean emitidos hacia la descarga. En realidad, los átomos se desprenden de la superficie del material a través de una serie de colisiones: al incidir una partícula sobre un átomo del blanco, éste se desplazará de su posición y colisionará con otro átomo vecino, que a su vez colisionará con otro. Como resultado de esta cascada de colisiones, algún átomo del blanco puede llegar a su superficie con energía suficiente como para escapar de él.

La técnica de deposición utilizada en el presente trabajo empleó el efecto magnetrón para confinar el plasma incorporando en el cuerpo del cañón de "sputtering" imanes permanentes que producen campos magnéticos perpendiculares al campo eléctrico que genera la descarga, tal como se muestra en la Figura 3.3.



Figura 3.3. Configuración de los imanes y de los campos magnéticos y eléctricos en el cátodo. Tomado de [18].

La aplicación del campo magnético transversal al campo eléctrico genera fuerzas de Lorentz que causan que los electrones, en el plasma, viajen en espiral y perpendicularmente a los dos campos \vec{E} y \vec{B} . El campo magnético confina los electrones secundarios generados en el bombardeo en una región cercana a la superficie del cátodo, los cuales son forzados a recorrer trayectorias helicoidales paralelas a las superficie del cátodo, dando como resultado dos efectos importantes: disminución del calentamiento del sustrato debido a los electrones y una mayor ionización del gas del proceso (causado por la colisión entre los átomos del gas utilizado y los electrones) con el consiguiente aumento de la corriente iónica y la obtención de un mayor ritmo de deposición. Una de las desventajas del uso de imanes para confinar el plasma de este modo es que la erosión del blanco no es uniforme y hay un gran desaprovechamiento del material. Esto es debido a que el "sputtering" es más intenso donde las líneas de campo magnético son paralelas a la superficie del cátodo. El resultado visible es que el blanco se erosiona en forma de V, tal como lo muestra la Figura 3.4 [18].



Figura 3.4. Perfil de erosión típico de un blanco circular en el "sputtering" asistido por campo magnético. Tomado de [18].

Una diferencia importante entre los diversos esquemas para deposición por "sputtering" está en la forma de alimentación para generar el plasma, que se distinguen generalmente entre los

que usan cc y los que usan rf. El proceso de "sputtering" con rf puede producir películas aislantes con mejor calidad que las que se producen por cc pero las tasas de deposición son muy bajas [19]. Además también existe el inconveniente de que el "sputtering" con rf puede ocasionar la remoción de átomos del substrato y de las paredes de la cámara, lo que es indeseable. La instrumentación necesaria para efectuar "sputtering" con rf es más compleja y costosa que en el caso cc debido a la necesidad de acoplar las impedancias del cañón y la fuente, lo que no es un problema trivial a las frecuencias usadas (13.56 MHz comúnmente) y dado que la impedancia presentada por el cañón es una variable que depende de las condiciones del plasma generado. Por estas razones, para la deposición por "sputtering" de metales es preferible el uso de alimentación cc. En la siguiente sección comentaremos la principal desventaja de la técnica de "sputtering" cc para depositar materiales que no sean buenos conductores, que está asociada a la formación de una superficie aislante sobre el blanco durante el proceso.

3.2 "SPUTTERING" REACTIVO

Se denomina "sputtering" reactivo al tipo de proceso en que el gas utilizado reacciona químicamente con el material desprendido del blanco, de manera que el material depositado sobre el substrato tiene una composición que puede ser diferente a dicho blanco. En este trabajo se emplearon el oxígeno y el argón, como gas reactivo e inerte respectivamente. El oxígeno es entonces el gas oxidante que reacciona con el vanadio para producir la película de óxido. La mayor o menor concentración de oxígeno presente en la cámara puede determinar la composición de la película, al igual que afectar el proceso de "sputtering", ya que puede oxidar la superficie del blanco. Esta oxidación es indeseada, ya que modifica su conductividad eléctrica y, por tanto, las características de la descarga y la deposición. El argón es un gas inerte que permite un rendimiento adecuado de "sputtering" y resulta una opción más económica frente a otros gases inertes de mayor rendimiento, como Kr y Xe. La proporción de concentraciones de gas reactivo a inerte durante la deposición es un parámetro de control muy importante en relación a la composición de la capa depositada y por lo tanto de sus propiedades ópticas y eléctricas. El rendimiento del proceso de "sputtering" reactivo también se afecta en función de la proporción de los dos gases usados. Una representación de la concentración del gas reactivo en función del ritmo de deposición se da en la figura 3.5 en forma de una curva de histéresis.



Figura 3.5. Curva esquemática de histéresis de un proceso de "sputtering" reactivo. Tomado de [18].

Cuando la concentración de gas reactivo es pequeña, el ritmo de deposición es parecido al del metal. Sin embargo, sobre el substrato se deposita entonces un compuesto en el que la concentración del elemento suministrado por el gas reactivo es baja con respecto a la del metal. Este modo de operación recibe el nombre de modo metálico [18]. Si aumentamos entonces la concentración del gas reactivo llegaremos al punto en el que el ritmo de deposición cae bruscamente. Esta caída es el inicio del modo reactivo. En estas condiciones se puede formar un depósito con composición que se acerque a la deseada sobre el substrato, pero la velocidad de deposición cae bruscamente debido a la formación del compuesto también sobre el cátodo, puesto que estos compuestos son usualmente dieléctricos o al menos tienen baja conductividad en comparación con los metales. Si se sigue aumentando la concentración de gas reactivo, se producirá una mayor formación de dieléctrico sobre el cátodo disminuyendo aún más el ritmo de deposición. Cuando la superficie del blanco está cubierta con el material dieléctrico se dice que está "envenenada". Si el proceso se sigue en dirección contraria la presencia de gas reactivo en el cátodo y en las paredes de la cámara hace que el salto a modo metálico se produzca a concentraciones más bajas de gas reactivo que aquellas a las que ocurrió antes el salto al modo dieléctrico. Ello significa la aparición de un ciclo de histéresis, lo que dificulta el control del proceso de "sputtering".

Okamoto y Serikawa mostraron que es posible modificar la curva de histéresis del gas reactivo utilizando velocidades de flujo del gas inerte en el proceso mayores a las ordinarias, lo que requiere una alta velocidad de bombeo para mantener presiones apropiadas.[20] Cuando la velocidad de flujo de argón se incrementa lo suficiente el efecto de histéresis se reduce hasta que eventualmente se elimina, obteniéndose una relación más simple entre el flujo de gas reactivo y la composición resultante y una relación lineal entre el flujo y su presión parcial. Con esta técnica, es posible evitar los problemas de histéresis, logrando mayor control y reproducibilidad del proceso, pero es indispensable que el sistema incorpore una bomba de la alta velocidad.

3.3 "SPUTTERING" CC PULSADO

Un inconveniente de la técnica de fabricación de películas de óxidos por "sputtering" con oxidación simultánea (es decir, "sputtering" reactivo) es que, como se describió anteriormente, el blanco metálico también resulta oxidado en el proceso. Este óxido tiene propiedades dieléctricas lo cual hace que se presentan dos dificultades: (1) reducción de eficiencia y (2) formación de arcos eléctricos. La eficiencia de extracción ("sputtering yield"), definida como el número de átomos extraídos por cada ion incidente, determinará en gran medida la rapidez de deposición del material. Esta eficiencia depende del material del blanco y en general es bastante más baja para óxidos que para metales elementales.

La formación de una capa aislante sobre el blanco durante la deposición permite la acumulación de carga positiva a medida que los iones de argón bombardean el blanco. Esta carga positiva reduce el potencial efectivo de aceleración, lo que hace disminuir e incluso detener el proceso de erosión. La aplicación de voltajes mayores entre cátodo y ánodo podrá permitir que continúe la erosión, pero ocasiona la producción de arcos eléctricos, particularmente sobre las zonas del cátodo menos expuestas al bombardeo iónico. En estas zonas el blanco metálico y el dieléctrico que resulta de la oxidación se comportan como un capacitor, causando descargas eléctricas que perturban el plasma y pueden dañar la superficie del blanco o sobrecargar la fuente de potencia.

Estas dificultades pueden ser evitadas aplicando pulsos positivos cortos y de bajo voltaje, (llamados "pulsos invertidos") que interrumpan el potencial negativo aplicado normalmente al cátodo. Para este propósito se utiliza una fuente cc pulsada con frecuencia en el rango intermedio (de 10-300 kHz para efectos del presente trabajo). Durante estos pulsos invertidos se atraerán electrones hacia el blanco que descargarán total o parcialmente la capa del material aislante de-positada. La selección de características del voltaje cc pulsado aplicado al cátodo es importante para lograr un máximo de eficiencia en la erosión iónica. La duración del pulso inverso en esta investigación estuvo en el rango de 1µs-5µs. En la Figura 3.6 podemos visualizar la forma de

carga y descarga y el voltaje aplicado en función del tiempo, así como la duración del ciclo total durante el proceso de deposición.



Figura 3.6: Característica típica de potencial del cátodo en función del tiempo durante un proceso de "sputtering" cc pulsado. Tomado de [21].

El ciclo de trabajo ("Duty cycle") η es definido por:

$$n = \frac{\tau_{on}}{\tau_{on} + \tau_{rev}}$$

donde τ_{on} es el tiempo de duración de un pulso de potencial negativo ("pulso negativo"). Durante este pulso el "sputtering" reactivo se produce, pero la duración del pulso τ_{on} se mantiene corto para evitar la acumulación excesiva de carga en la superficie dieléctrica. El pulso negativo es seguido por un pulso aún más corto de potencial positivo ("pulso positivo" o "pulso invertido"). La duración del pulso invertido τ_{rev} es determinada por la necesidad de descargar completamente la superficie dieléctrica [21].

La frecuencia de los pulsos usada en esta técnica es unos dos órdenes de magnitud más baja que las radiofrecuencias usadas en "sputtering" con alimentación rf. En la práctica se encuentra que es generalmente suficiente con usar frecuencias sobre 50 kHz.

CAPÍTULO IV

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

4.1 TÉCNICA DE DEPOSICIÓN

La técnica empleada para crecer las películas preparadas en este trabajo fue "sputtering" cc pulsado y los detalles técnicos ya fueron expuestos en el capítulo anterior. En este capítulo se describe el procedimiento usado para limpiar los substratos, el sistema utilizado para el crecimiento de las películas, el procedimiento empleado para las deposiciones, y la forma de caracterizar las películas.

4.2 SUBSTRATOS

Todas las películas se depositaron sobre substratos de vidrio o de zafiro que fueron cortados en forma rectangular, con tamaños que estuviesen inscritos en la superficie circular del calentador (diámetro de 1") y pasaron por un proceso de limpieza para eliminar residuos que pudiesen afectar el resultado. El procedimiento empleado para la limpieza fue el siguiente:

- Inmersión en 10 ml de tricloetileno (TCE) con ultrasonido por 10 minutos.
- Inmersión en 10 ml de acetona con ultrasonido por 10 minutos.
- Inmersión en 10 ml de metanol con ultrasonido por 10 minutos.
- Secado a la intemperie a temperatura ambiente.

Una vez cumplido el último paso los substratos eran adheridos al calentador con una película de pintura de plata para aumentar la conductividad térmica.

4.3 SISTEMA DE DEPOSICIÓN

Para la deposición de las películas se utilizó una cámara de alto vacío integrada con un sistema de bombeo, un cañón de "sputtering" tipo magnetrón, y un sistema de alimentación cc pulsado. A continuación detallaremos cada uno de estos elementos. La cámara de alto vacío está hecha de acero inoxidable, diseñada en forma semi-esférica. Niveles de vacío del orden de 10⁻⁸ Torr pueden ser alcanzados a través del sistema de bombeo, constituido por una bomba criogénica marca APD, modelo 8SC, que es la bomba principal, y una bomba de rotación mecánica marca Varian modelo SD-201, que es la bomba auxiliar. La bomba criogénica tiene una velocidad de bombeo para el argón de 1,250 *l/s*. El exterior de la bomba criogénica está envuelta por un calentador flexible que facilita la regeneración de la bomba, que consiste en la remoción de agua condensada de las superficies interiores. Este proceso de regeneración se efectúa periódicamente para evitar la saturación de las superficies de la bomba, lo que limitaría su velocidad (Fig. 4.1).



Figura 4.1. Sistema de "sputtering" cc pulsado.

El sistema posee un conjunto de siete válvulas que permiten controlar el flujo de gases y la presión en la cámara: la válvula neumática, al abrirse, permite que la bomba criogénica continúe bajando la presión hasta $\sim 1 \times 10^{-7}$ Torr, que se utiliza como vacío de fondo previo a la deposición. Dos válvulas son manuales (#1 y #2) de las cuales la #2 permite controlar el vacío inicial realizado con la bomba mecánica en la cámara y la #1 permite controlar el vacío previo que se hace sobre la bomba criogénica antes de encenderla. La válvula #3 es una válvula micrométrica de cuarzo que se utilizó para regular muy gradualmente la entrada del oxígeno a la cámara durante la deposición. Esta se comunica con la válvula #4, que sirve para bloquear o permitir el paso de este gas. La válvula #5 da entrada al argón. La válvula de ajuste insertada entre la válvula neumática y la bomba criogénica es una válvula de estrangulación que se utiliza para aumentar la presión en la cámara una vez se admiten los gases de trabajo (argón y oxígeno) para iniciar el "sputtering".



Figura 4.2. Interior de la cámara de "sputtering" cc pulsado.

Otros elementos importantes que constituyen el sistema de alimentación se muestran en la figura 4.2. El cañón de "sputtering" usado en el sistema es un modelo Onyx-2 DC Estándar, de Angstrom Sciences, Inc. y puede funcionar a una potencia máxima de 1000 W en cc ó 600 W en rf. Este cañón tiene una temperatura máxima de operación que es alrededor de los 500 °C, por encima de la cual los imanes internos con los que cuenta podrían llegar a su temperatura de Debye y desmagnetizarse, lo que inutilizaría el magnetrón. Por este motivo es necesario un sistema de refrigeración que proporcione un flujo de agua de al menos 5 litros/min durante la operación del cañón. La potencia se suministra a través de un generador Avanced Energy, modelo Pinnacle Plus con capacidad de 5kW. Como medida de seguridad esta fuente tiene una interface que evita su encendido si el sistema de refrigeración no se encuentra operando. Debajo del cañón, a una distancia de 2 cm se encuentra una barrera metálica ("shutter") que cuando se gira cubre al substrato, para que no le llegue material en el momento de hacer el "pre-sputtering" sobre el blanco. El blanco utilizado fue un disco de vanadio con 99.5% de pureza, fabricado por Kurt J. Lesker Company, el cual tiene 2 pulgadas de diámetro y 0.125 pulgadas de espesor.

El calentador utilizado para calentar los substratos durante las deposiciones es uno tipo botón, modelo x-369, de Heat Wave, Inc. El calentador puede alcanzar hasta 1200 °C y sus lados se cubren con una hoja fina de aluminio para evitar que se deposite material conductor sobre las piezas de cerámica que aíslan los conectores de corriente y que además aíslan el calentador termalmente. La fuente de potencia para el calentador incorpora un controlador programable marca Honeywell, modelo UDC 2500 y usa un termopar tipo K para medir la temperatura del calentador. Este termopar de control está adherido a la parte inferior de la superficie útil del calentador mediante un conducto interno y, por tanto, es de esperarse que la temperatura verdadera de los substratos sea inferior a la medida con este termopar. Para este trabajo establecimos la temperatura efectiva sobre el substrato haciendo una calibración entre la temperatura indicada por el controlador y la temperatura en la superficie del substrato, medida con un segundo termopar adherido directamente sobre un substrato similar a los utilizados posteriormente. La curva de calibración obtenida es presentada en la Figura 4.3.



Figura 4.3. Calibración de la temperatura del substrato

La calibración se hizo pegando el substrato al calentador con pintura de plata, y sobre este se pegó de igual forma un termopar para medir su temperatura en función de la temperatura indicada por el controlador bajo condiciones de vacío similares a las existentes durante las deposiciones (3-10 mTorr).

Para el proceso de crecimiento de VO_2 se utilizaron gases oxígeno y argón, admitidos a la cámara con controles separados para regular su presión independientemente. El argón fue contro-

lado con un controlador de flujo de masa, marca AALBORG modelo 171GFC. Como se mencionó anteriormente, el flujo de oxígeno se controló con una válvula micrométrica de cuarzo. Dentro de la cámara, un tubo y un aro con pequeños orificios acercaban el oxígeno y el argón al substrato y al cañón respectivamente. De esta manera se puede aminorar parcialmente la oxidación del blanco.

4.4 PROCEDIMIENTO PARA FABRICACIÓN DE PELÍCULAS

Fue necesario variar los parámetros de deposición porque no se conocían previamente condiciones de deposición de VO_2 a través de "sputtering" cc pulsado. Es indispensable encontrar dichas condiciones porque las fases de los distintos óxidos de vanadio están muy próximas unas de otras en composición, por lo que un cambio mínimo de algunas de las variables de deposición puede dar como resultado la obtención de una u otra fase.

El sistema inicialmente se llevo a una presión de vacío del orden de al menos 10⁻⁶ mTorr Posteriormente se permite la entrada al argón, y cerrando la válvula de estrangulación se sube la presión hasta un valor apropiado para producir el encendido del plasma (entre 5 y 20 mTorr). Después, de manera gradual, con la fuente de potencia se aumenta el voltaje aplicado al cañón hasta encender el plasma y dar inicio al proceso de "sputtering". La presión se reduce entonces al valor de operación (un máximo de 10 mTorr y preferiblemente ~5 mTorr o menos) y la potencia se aumenta al valor deseado para la operación. Antes de cada deposición se hizo un "presputtering" durante varios minutos en atmósfera de argón. El objetivo del "pre-sputtering" es limpiar el blanco de impurezas depositadas en la superficie que puedan afectar la pureza del material resultante. Inmediatamente después se admitía el oxígeno a la cámara, observándose el aumento en presión, que era medido con el manómetro de capacitancia. Debido a que se encontró que, bajo las condiciones utilizadas, un flujo muy bajo de oxígeno era suficiente para causar la oxidación deseada de la película, el aumento en presión medido para las muestras de VO₂ fue siempre menor de 1 mTorr.

Las películas se depositaron a una distancia entre 7.5 y 12 cm del blanco. La fuente cc pulsada se operó a frecuencias entre 75 y 150 kHz, lo que determina los límites posibles para el "tiempo inverso". En nuestra investigación utilizamos un "tiempo inverso" entre 2 y 5 μ seg. La potencia de operación para el crecimiento de las películas se varió entre 150W y 300W, y los tiempos de deposición estuvieron entre 15 y 60 minutos. La presión para el argón y el oxígeno estuvieron en los rangos de 5-10 y 0.2-1 mTorr, respectivamente, con flujo de 90 sccm para el argón. Encontrar las condiciones adecuadas para la fase de VO₂ implicó realizar muchas muestras previas.

Las primeras muestras – que no resultaron con la composición deseada – se hicieron inyectando el argón y el oxígeno por un mismo conducto, con presiones parciales de argón (de 9 a 13 mTorr) y oxígeno (de 0.5 a 1mTorr). Las presiones de trabajo relativamente altas fueron necesarias en esta etapa para estabilizar la operación del cañón. La potencia, la frecuencia y el "tiempo inverso" no excedieron los 150W, 75kHz y 2.0µseg, respectivamente. El único valor constante en estos primeros ensayos fue el flujo de argón (29.9 sccm). La temperatura se mantuvo a valores fijos entre 400 y 500 °C. Con estas condiciones de operación el sistema era poco estable, produciéndose frecuentemente arcos que apagaban el plasma y requerían reiniciar el sistema más de una vez en una misma deposición. Las películas resultantes en estas condiciones fueron de poco espesor, lo que indica una baja tasa de "sputtering" del blanco. Las películas tenían color bastante obscuro, lo que sugiere una baja concentración de oxígeno en relación a la estequiometria del VO₂. Para un segundo grupo de muestras se decidió aumentar el tiempo inverso a 5µseg y la frecuencia a 150kHz para reducir la formación de arcos. Esto aumentó substancialmente la estabilidad del sistema y se pudo aumentar la potencia por encima de 160W y reducir las presiones parciales de argón (entre 6 y 9 mTorr) y oxígeno (entre 0.3 y 0.5 mTorr). El flujo de argón para este segundo grupo de muestras se mantuvo en 29.9 sccm, al igual que el rango de temperatura (de 400-500°C). Además, como medida adicional de control, las entradas de argón y oxígeno se separaron por conductos diferentes, quedando el sistema configurado de la manera descrita en la sección anterior. Esta modificación permitió llevar el argón y el oxígeno cerca del cañón y el substrato, respectivamente. A pesar de que el sistema resultó más estable con este arreglo, los espesores obtenidos resultaron todavía muy bajos y las muestras no se depositaron de manera uniforme.

En una siguiente etapa se decidió hacer deposiciones solo con argón con la finalidad de de establecer parámetros que permitiesen una mejor eficiencia durante la deposición. Dado que no hubo oxidación del blanco en este caso, se pudieron variar otros parámetros para encontrar parámetros iniciales que produjesen tasas mayores en la deposición de películas de vanadio metálico.

En la siguiente fase solo se modificaron las presiones parciales de argón y oxígeno, pero además se intentó concentrar la distribución de argón en la vecindad del cañón introduciendo el gas mediante un anillo tubular especialmente construido. Este anillo tiene huecos con diámetro de pocas milésimas de pulgada, orientados hacia el área central, y se coloca a muy corta distancia del tambor metálico que cubre el cañón. El diámetro interno del anillo es ligeramente mayor que la apertura del cañón, de modo que no obstruya la emisión por el blanco. El oxígeno necesario para la oxidación de la muestra se introdujo por un tubo terminado en múltiples orificios, colocado cerca del substrato. En la tabla 4.1 se presentan las condiciones de fabricación para muestras que fueron estudiadas en mayor detalle.

М	S	Р	T	F	E ₄	P	Por	Т	T _{dan}
111		(W)	(μseg)	(kHz)	(sccm)	(mTorr)	(mTorr)	(°C)	(min)
6	vidrio	150	2	75	29.9	12.6	0.7	450	60
9	vidrio	150	2	75	29.9	9	0.5	450	30
18	vidrio	150	5	75	29.9	8.5	0.5	550	25
28	vidrio	250	2,5	150	29.9	6.7	0.3	400	30
31	vidrio	200	2.5	150	29.9	6.7	0.3	400	30
35	vidrio	300	2.5	150	69.5	5.8	0.2	400	20
45	vidrio	300	2.5	150	90	5.7	0.3	400	10
47	vidrio	300	2.5	150	90	5.7	0.3	400	20
48	vidrio	300	2.5	150	90	5.7	0.3	400	25
49	vidrio	300	2.5	150	90	5.7	0.3	450	20
50	vidrio	300	2.5	150	90	5.7	0.3	500	30
51	vidrio	300	2.5	150	90	5.7	0.3	450	60
54	vidrio	300	2.5	150	90	5.7	0.3	500	60
55	vidrio	300	2.5	150	90	5.7	0.3	550	60
58	zafiro	300	2.5	150	90	5.7	0.3	550	60
59	zafiro	300	2.5	150	90	5.7	0.3	550	30

Tabla 4.1: Condiciones de crecimiento para las principales películas de óxidos de vanadio. Leyenda: Número de muestra = M, Substrato = S, Potencia = P, Tiempo de inversión= T_{rev} , Frecuencia = F, Flujo de argón = F_{Ar} , Flujo de oxígeno = F_{O2} , Tiempo de deposición = T_{dep} , Temperatura = T.

4.5 CARACTERIZACIÓN

4.5.1 ESPESOR

El espesor de las películas fue determinado utilizando un profilómetro de Tencor Instruments, modelo AS-100. Para hacer posible esta medida, previo a la deposición, se pegaron sobre dos extremos opuestos de la superficie del substrato pequeños pedazos de vidrio de 0.1 mm de espesor, de modo que sobre esas partes no se depositase material y pudiésemos establecer un escalón entre la película y el substrato. La punta del profilómetro hace un barrido desde el substrato hasta la película (o viceversa) pasando por el escalón. El equipo nos ofrece una gráfica en base a la cual medimos el espesor del escalón formado por la película.

4.5.2 ESTRUCTURA CRISTALINA

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

4.5.3 CARATERIZACIÓN ELÉCTRICA.

La caracterización eléctrica se hizo midiendo la variación que experimenta la resistencia eléctrica en función de la temperatura. El equipo utilizado fue un calentador de termopar marca

TEC al cual sobre su superficie se pegó con pintura de plata el substrato y sobre este se hicieron dos contactos con indio pegados con alambres de oro de 1x10⁻³ pulgadas de diámetro que estaban unidos a una fuente marca Varían que generaba 1 voltio, que era aplicado a la superficie de la película durante todo el momento de la medida. Con un controlador de temperatura marca Honeywell, en interface con una computadora y utilizando en programa Labview se graduaba la temperatura al calentador desde 30°C hasta 100°C y viceversa en modo automático, para obtener la grafica de la resistencia en función de la temperatura.

CAPÍTULO V

RESULTADOS Y ANÁLISIS

Los procesos de fabricación y caracterización de las películas se hicieron por las técnicas y procedimientos descritos en el capítulo anterior. En este capítulo se presentan los resultados obtenidos para la variedad de condiciones ensayadas, así como una discusión del proceso que finalmente permitió obtener películas de VO₂. Los resultados de los estudios de difracción de rayos x para estas muestras se presentan en las secciones 5.2 y 5.3, y los resultados de medidas de resistencia en función de la temperatura se presentan en la sección 5.4.

5.1 DESCRIPCIÓN DE MUESTRAS OBTENIDAS

Las variables relevantes para la fabricación de películas de dióxido de vanadio por "sputtering" de pulsado realizadas en esta investigación son muchas (presión total, presiones parciales de los gases, flujos de gases, temperatura del substrato, y parámetros de alimentación del cañón: potencia aplicada, frecuencia, y "tiempo inverso") de modo que no es factible variar todo el rango de valores accesibles. Sin embargo, existen limitaciones prácticas que restringen estos rangos. Por ejemplo, la presión de operación está limitada porque no es efectivo el "sputtering" realizado a presiones mayores que ~20 mTorr y, por otro lado, el cañón de "sputtering" no puede operar de manera estable a presiones de poco menos de ~5 mTorr.

Los parámetros explorados inicialmente (flujo de argón, presiones parciales de oxígeno y argón, temperatura y frecuencia) fueron seleccionados teniendo en cuenta algunas de las referencias mencionadas en el capítulo II. La condición de "tiempo inverso" τ_{rev} se estableció dentro de los límites permitidos por la fuente de potencia a la frecuencia utilizada. Idealmente este "tiempo inverso" debía ser un valor suficientemente corto, para maximizar la fracción del ciclo durante el cual ocurre la erosión iónica, pero suficientemente largo como para evitar que la carga positiva del blanco llegue a niveles que reduzcan la eficiencia de la erosión. Los valores intermedios adecuados dependen de características del sistema y varios de los parámetros de operación, así que no se conocen inicialmente. Para las primeras muestras de óxido de vanadio depositadas, los valores de los parámetros principales estuvieron dentro de los siguientes rangos: flujo de argón 29.9 ó 59.9 sccm, presión parcial de oxígeno entre 0.7 y 1m Torr, presión parcial de argón entre 9 y 14 mTorr, temperatura de substrato de 450 a 550 °C, potencia entre 125 y 150 W. La frecuencia fue fijada en 75 kHz y el "tiempo inverso" en 2 µseg, que es un 15% del período. Bajo estas condiciones se encontró que el sistema era en general poco estable, lo cual hacía que se apagase el plasma a menudo y no fuese posible aumentar la potencia sobre ~150 W. Las películas obtenidas fueron de muy poco espesor en tiempos de deposición de ~15 a 45 minutos, lo que hacía muy difícil realizar medidas de difracción de rayos x.

Luego de variar otros parámetros con poco éxito se intentó mejorar la estabilidad aumentando el "tiempo inverso" a 5 μ seg. Este valor corresponde a 37.5% del período a la frecuencia utilizada (75kHz), y está dentro del rango (0 a 6 μ seg) permitido dentro de los límites de la fuente para esta frecuencia. Con este aumento substancial se logró que el sistema permaneciese enteramente estable. Sin embargo la tasa de deposición de las películas disminuyó, como se muestra en la tabla 5.1. Los demás parámetros de deposición de estas muestras fueron iguales (flujo de

29.9 sccm, presión total de 9 mTorr, presión parcial de oxígeno 0.5 mTorr, temperatura de 450° C y potencia de 150 W.

Muestra	Tiempo inverso	Duración	Espesor	Tasa de deposición
(#)	(µseg)	(min)	(Å)	(Å/min)
9	2.0	25	800	32
19	5.0	25	150	6

Tabla 5.1 Datos de deposición para muestras #9 y #19

La disminución es esperada, ya que el incremento del "tiempo inverso" reduce el tiempo de "sputtering" en cada ciclo. Sin embargo, con una tasa de solamente 6 Å/min se habrían requerido deposiciones de casi 7 horas para obtener espesores deseados para facilitar las medidas de caracterización por difracción, que son de al menos ~2,500 Å. Aunque habría sido posible aumentar la potencia de operación en estas condiciones, se optó por mejorar la estabilidad mediante la alternativa de aumentar la frecuencia de operación. Se escogió entonces duplicar la frecuencia de operación, a 150 kHz. El rango de valores permitidos por la fuente para el "tiempo inverso" a esta frecuencia está entre 0 a 5.9 μ seg. Se escogió fijar el "tiempo inverso" en 2.5 μ seg, que es nuevamente 37.5 % del período para la frecuencia utilizada. Esta condición permitió también operación muy estable y se duplicó entonces la potencia de operación de 150W a 300W. Aunque esta potencia está aún por debajo del límite de operación del cañón, se consideró que debía ser suficiente para obtener tasas razonables de crecimiento. Sin embargo, los resultados no reflejaron cambios significativos, por lo que se decidió variar otros factores que afectasen la tasa de crecimiento. Manteniendo otras condiciones constantes, se varió la presión total durante la deposición de las películas. Es deseable en este contexto reducir la presión total a valores en el rango de ~5 mTorr, lo que no había sido posible anteriormente debido a la inestabilidad del cañón para "tiempos inversos" correspondientes al 15 % del período de alimentación. Con la estabilidad lograda con "tiempos inversos" correspondientes al 37.5% del período fue posible reducir la presión total. Los resultados se muestran en la Tabla 5.2.

Muestra	Flujo de Ar	Presión total	Presión parcial	Duración	Tasa
(#)	(sccm)	(mTorr)	O ₂ (mTorr)	(min)	(Å/min)
27	59.8	7.0	0.3	20	25
35	59.8	6.0	0.2	20	75
40	90	6.0	0.2	20	180

Tabla 5.2 Tasas de crecimiento de las películas # 27, # 35 y # 40 para presiones totales bajas y flujos diferentes.

Estas tres muestras fueron depositadas con potencia de 300 W, frecuencia de 150 kHz, "tiempo inverso" de 2.5 seg y temperatura de 400°. Se depositaron con un flujo de 59.8 sccm para las dos primeras y 90 sccm para la última. Primero comparamos las muestras # 27 y # 35, con respecto a la presión de deposición y después las # 35 y # 40, con respecto al flujo. Al bajar la presión de fabricación para las dos primeras muestras mejoró notablemente la tasa de deposición, tal como se observa en la tabla 5.2. Aunque las presiones totales son casi iguales en estos dos casos, la tasa lograda fue mucho mayor en el segundo caso (muestra # 35). La diferencia es atribuida a la menor presión parcial de oxígeno. Una mayor concentración de gas reactivo en la cámara reduce el ritmo de deposición sobre el substrato, puesto que tiende a producir una capa dieléctrica sobre el blanco y por lo tanto menor efectividad del proceso de "sputtering". Estas muestras, y otras producidas bajo condiciones similares presentaron color variable, lo que sugirió que las condiciones no permitían buen control de la oxidación de la muestra. Como se explicó en el Capítulo III, varias investigaciones sobre deposición de otros óxidos por "sputtering" reactivo describen la aparición de un ciclo de histéresis para la composición resultante de la muestra en función de la presión parcial de oxígeno, lo que dificulta el control del proceso. Autores como Okamoto y Serikawa [20] encontraron que es posible eliminar la histéresis utilizando flujos de argón mayores a los usuales y lograr así mejor control de la oxidación de las películas. Por esta razón se decidió aumentar el flujo de Ar de 59.8 sccm a 90 sccm, como se registra en la tabla 5.2 para la muestra # 40. A pesar de haberse logrado una tasa de deposición relativamente alta con el flujo de 90 sccm, el color característico de estas muestras resultó bastante oscuro (grises o negras). El color negro o gris sugiere que las muestras tenían una concentración de oxígeno muy baja (en relación al VO₂). Por esta razón, se procedió entonces a aumentar de forma muy gradual la presión parcial de oxígeno y bajar simultáneamente la presión parcial de argón para dejar la presión total en un valor de 6.03 mTorr. Después de varios ensayos variando solamente estos dos parámetros correlacionados se obtuvieron muestras que pudieron identificarse como VO_2 por su color marrón oscuro y su estructura cristalina, verificada por difracción de rayos x. Las muestras tenían además muy buena uniformidad en términos de color, lo que es indicio de espesor y composición uniforme a lo largo de la muestra. El dióxido de vanadio se obtuvo con presiones parciales de 0.33 mTorr y 5.7 mTorr de oxígeno y argón respectivamente y flujo de argón de 90 sccm. La temperatura del substrato fue de 550° C aproximadamente. Como en las muestras inmediatamente anteriores, las condiciones de alimentación del cañón fueron: potencia de 300 W, frecuencia de 150 kHz y un "tiempo inverso" de 2.5 µseg. El aumento de la temperatura se hizo varios minutos antes de la deposición y de manera gradual desde la temperatura ambiente hasta el valor deseado. Una vez terminado el proceso de deposición, el enfriamiento se hizo bajo una atmósfera de oxígeno para evitar que las películas oxidadas perdieran oxígeno, lo que puede ocurrir en vacío a temperaturas altas.

5.2 ESTRUCTURA CRISTALINA

El estudio de XRD se realizó sobre todas las muestras que fueron depositadas con las condiciones apropiadas pero a continuación detallamos un grupo de muestras entre las cuales están #48, #51, #52, #55 y #59. Las condiciones de deposición comunes para estas muestras fueron: potencia de 300 W, frecuencia de 150 kHz, "tiempo inverso" de 2.5 µseg, un flujo de 90sccm y una presión total de ~6 mTorr. A continuación se consideran los resultados para las muestras # 48, 51, 52 y 55. Para un primer par de muestras considerado (# 48 y # 51), la presión parcial de oxígeno fue de 0.33 mTorr, pero la temperatura fue de 400° C para la primera y 450° C para la segunda. Para otro par de muestras (# 52 y # 55) la presión parcial de oxígeno fue de 0.3 mTorr, pero la temperatura fue z 550°C para la segunda. Los espectros de la difracción de rayos x se presentan en la Figura 5.1



Figura 5.1 Espectros de XRD de varias muestras crecidas sobre substrato de vidrio, a diferentes temperaturas y a diferentes presiones parciales de oxígeno semejantes

En las gráficas de la Figura 5.1 puede observarse que las cuatro muestras exhiben un pico cercano al ángulo $2\theta = 27.8^{\circ}$, correspondiente a la reflexión (011) de la estructura monoclínica del VO₂. Para películas delgadas de VO₂ depositadas sobre substratos amorfos, este pico – y posiblemente la reflexión de segundo orden (022), que es mucho más débil – son usualmente los únicos observados debido a los cristales tienden a orientarse con sus planos (011) paralelos a la superficie del substrato. Esta observación indica la presencia de la fase monoclínica de VO₂ en las muestras. En general, además se puede observar la tendencia a que el pico sea más intenso y estrecho para temperaturas de crecimiento mayores, lo que evidencia que – como se puede esperar – los microcristales de la muestra tienen mayor tamaño a medida que esta temperatura fue mayor. Los tamaños de los microcristales fueron calculados con la ecuación de Scherrer ($D = \frac{K\lambda}{R\cos\theta}$, K = 1, donde *B* es la diferencia entre el ancho a la altura media del pico y el ancho

medido por efecto del instrumento, λ la longitud de onda del instrumento). La muestra crecida a 400° C presenta un pico de muy baja intensidad, que se distingue con alguna dificultad del nivel de ruido en la medida. Esto indica que las temperaturas de crecimiento inferiores no lograrán la cristalización del material.

El espectro de difracción de la muestra 51 exhibe un pico adicional al (011) en $2\theta \sim 25.8^{\circ}$. Este no corresponde a VO₂ y se atribuye a otro óxido de vanadio presente en la película, pero no es posible identificarlo con este pico solamente. Debido a que esta muestra se creció a la misma temperatura que la 52, pero con una presión parcial de oxígeno ligeramente mayor, es posible que esta fase adicional corresponda a una fase con mayor oxidación que el VO₂, pero no es posible asegurarlo.

Puede concluirse que las condiciones de crecimiento utilizadas para la muestra 55, que mostró un pico (011) de mayor intensidad relativa y menor anchura, son adecuadas para conseguir la fase monoclínica del VO₂.

5.3 PELÍCULAS DE VO₂ SOBRE ZAFIRO

Después de establecer unas condiciones adecuadas para la deposición de VO_2 , se procedió a emplear el zafiro como substrato. Este cristal, en determinados planos de corte, favorece el crecimiento epitaxial del VO_2 .El zafiro es un buen conductor de calor y se funde a temperaturas muy altas, lo cual permitió alcanzar los 550°C o más sin temor de fundir o deformar el substrato, lo que podría haber ocurrido para el vidrio. En la figura 5.2 se presenta el patrón de difracción de la muestra # 59, depositada sobre un substrato de zafiro en corte *c*. El espesor de esta película fue

de 2,800Å. La deposición se hizo a 550°C, durante 30 minutos, y con las mismas condiciones que la muestra # 55



Figura 5.2. Patrón de difracción de la muestra # 59 sobre zafiro.

En el patrón de difracción se observan con alta intensidad los picos correspondientes a las reflexiones (006) y (0 0 12) del zafiro (indicados en la gráfica). Estas son las reflexiones esperadas para el zafiro en corte c, que significa que la superficie es paralela a la familia de planos (001) de este cristal. Por efectos de interferencia sólo son permitidas las reflexiones (006) y sus múltiplos.

Con menor intensidad, como corresponde una película bastante delgada sobre este substrato monocristalino, se observan los picos asignados a la reflexión (020) y su segundo orden (040) del VO₂, lo que significa que los cristales del VO₂ en la película han crecido (1500 Å) con sus planos (010) paralelos a la superficie del substrato, a diferencia del caso de las películas crecidas sobre vidrio. Por condiciones de interferencia, sólo se pueden observar los picos (020) y sus múltiplos. Aunque se intentó crecer películas más gruesas de VO₂/zafiro, se encontró que estas se despegaban del substrato fácilmente. Por ejemplo, una muestra crecida bajo las mismas condiciones que la # 59 pero durante 60 minutos, por lo que se esperaba tuviese el doble de grosor, se despegó en fragmentos tan pronto se retiró de la cámara. Esto se atribuyó al alto nivel de estrés en el que quedan las películas después de ser enfriadas a temperatura ambiente, luego de la deposición. A continuación presentamos las gráficas de los patrones de XRD de un grupo muestras depositadas sobre zafiro evidenciando la reproducibilidad del proceso.



Figura 5.3. Patrones de XDR de varias muestras

5.4 MEDIDAS DE LA RESISTENCIA

A continuación se presentan y comparan los resultados de las medidas de resistencia para la muestra # 59, crecida sobre zafiro, y las muestras # 55 y # 59B, ambas sobre vidrio, pero esta última crecida simultáneamente con la muestra # 59.



Figura 5.4. Resistencia del VO₂ para la muestra # 55, depositada sobre vidrio.

En la Figura 5.4 podemos observar el fenómeno de histéresis para la muestra # 55. Sobre el punto medio de los dos valores de la temperatura de transición correspondientes a los procesos de calentamiento y enfriamiento, obtenemos el ancho de la curva de histéresis. El valor calculado

para esta muestra depositada sobre vidrio es de 12°C, valor que está dentro del rango de histéresis usual para VO₂ sobre substratos amorfos, el cual varía entre 10 y 20°C. La medida de la resistencia eléctrica en función de la temperatura muestra un cambio abrupto de la resistencia en el rango de temperatura medido, pasando de 1.3 x $10^5 \Omega$ hasta 2.0 x $10^2 \Omega$ entre los 50 °C y 70 °C. Este cambio en casi 3 órdenes de magnitud compara favorablemente con los obtenidos en trabajos publicados para películas de VO₂/vidrio. Este cambio en resistencia se debe a la transición del estado semiconductor al estado metálico para el VO₂. La temperatura de transición (durante el calentamiento), definida como aquella a la cual es más rápido el cambio en resistencia, se observó a una temperatura de ~62°C, que es menor que el valor esperado de cerca de 68°C, lo que sugiere que la película no es estequiométrica, de modo que en principio es posible mejorar los resultados con condiciones de fabricación ligeramente distintas.



Figura 5.5 Medida de la resistencia de VO₂ sobre zafiro, muestra # 59.

La medida de resistencia hecha para la muestra #59, depositada sobre zafiro se presenta en la Figura 5.5. Se observa que la curva de histéresis tiene un ancho de ~3°C, que es mucho menor que en el caso anterior. Este resultado es esperado para una muestra con mejor cristalización, como debe ocurrir sobre los substratos de zafiro en comparación con los de vidrio. Es decir, el tamaño de los granos sobre el substrato de zafiro es relativamente grande, y están bien orientados con respecto al substrato, lo que se confirma con los resultados previamente presentados para la difracción de rayos X para la misma muestra. El cambio medido de la resistencia es de menos de 4 órdenes de magnitud, pasando de 7.9 x $10^5\Omega$ hasta 90 Ω durante la transición. Este cambio, aunque substancial, es inferior a los mejores observados para VO₂/zafiro, que se acercan a los 5 órdenes de magnitud. Se observa además que la transición (durante el calentamiento) ocurre a una temperatura muy cercana a los 68°C, que es la esperada para una muestra estequiométrica. Por otro lado, la transición ocurre en un rango de temperaturas de ~15°C, que es relativamente ancho para una muestra de VO₂/zafiro. Todo lo anterior sugiere que las condiciones de crecimiento usadas para fabricar la muestra # 59 han producido una muestra casi estequiométrica, pero con cristales relativamente pequeños (lo que podría estar asociado también al alejamiento de la estequiometría perfecta por el hecho de que hay más área de superficie).



Figura 5.6. Medida de la resistencia de VO₂ sobre vidrio para la muestra # 59B.

La Figura 5.6 presenta la medida de resistencia para la muestra # 59B, crecida simultáneamente con la #59, pero sobre vidrio. La temperatura de transición es muy similar, pero un poco menor que la de su muestra compañera. Puede observarse que, como en el caso de la muestra #55, el lazo de histéresis es bastante ancho, como se esperaba. La medida del ancho de la curva en este caso es de 13°C, que es solo 1°C mayor. Sin embargo, el cambio en resistencia de esta muestra #59B es de menos de dos órdenes de magnitud, un cambio menor que el de la muestra #55. Es posible que la peor calidad de esta muestra #59B se deba a la forma como se colocó el substrato sobre el calentador (a un lado, para dejar en el centro el substrato de zafiro) lo cual podría haber reducido su temperatura.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

Se lograron establecer condiciones para el crecimiento de películas delgadas VO₂ sobre substratos de vidrio y zafiro utilizando la técnica de "sputerring" cc pulsado. Estas condiciones fueron: flujo de argón de 90 sccm, presión total de ~6 mTorr, presión parcial de oxígeno de 0.33 mTorr, potencia de 300 W, frecuencia de 150 kHz, "tiempo inverso" de 2.5 µseg y temperatura de substrato de 550° C. Se encontró además a través de esta investigación que un flujo de argón relativamente bajo (hasta ~60 sccm) podría propiciar un ciclo de histéresis que hace difícil el control del proceso de oxidación con la concentración del gas reactivo.

La técnica de "sputtering" cc pulsado es eficiente para la fabricación de películas dieléctricas pero, particularmente en el crecimiento de óxidos, las condiciones de operación pueden resultar inestables. La estabilidad puede lograrse controlando el valor del tiempo inverso con respecto al periodo de la frecuencia de la fuente de energía utilizada. En este trabajo se encontró que un tiempo inverso correspondiente al 37.5 % del período fue suficiente para lograr operación estable a presiones totales de ~6 mTorr.

La estructura cristalina de las películas se estudió por XRD, comprobándose que las muestras depositadas sobre sustratos de vidrio se orientan con sus planos (011) paralelos a la superficie del substrato. En cambio, sobre zafiro en corte c las películas crecen con sus planos (010) orientados paralelos a la superficie del substrato. También que el pico de difracción es más

intenso y estrecho a temperaturas de crecimiento mayores de 500° C, lo que indica que los microcristales de la muestras tienen entonces mayor tamaño.

Se estudió el comportamiento de la resistencia de las muestras en función de la temperatura y se observó la transición de semiconductor a metal que experimenta el dióxido de vanadio en 62° C (para muestras sobre vidrio) que es menor que el valor esperado de cerca de 68° C, mientras que para el zafiro la transición ocurrió a los 68° C. De estas gráficas se pudo corroborar que la curva de histéresis es más estrecha para el zafiro (3°) que para el vidrio (12° y 13°). Se observó que para la película sobre zafiro el cambio en la resistencia fue de 4 órdenes de magnitud durante la transición, mientras que para el vidrio varió entre 2 y 3 órdenes de magnitud. Los substratos jugaron un papel importante en las características de las estructuras cristalinas.

El aporte de esta investigación recae en el hecho que por primera vez se logró el crecimiento de películas delgadas de VO₂ por "sputtering" cc pulsado.

Trabajos posteriores pueden optimizar los parámetros encontrados para depositar VO_2 que no deben estar lejos de los encontrados en esta investigación. De igual forma, así como se encontraron las condiciones para depositar VO_2 es posible encontrar los parámetros para algunas de las otras fases de los óxidos de vanadio a través de esta técnica.

REFERENCIAS

[1] S. Shin, S. Suga, M. Taniguchi, M. Fujisawa, H. Kanzaki, A. Fujimori, H. Daimon, Y. Ueda, K. Kosuge, and S. Kachi., *Vacuum-ultraviolet reflectance and photoemission study of the metalinsulator phase transition in VO*₂, *V*₆ *O*₁₃, *and V*₂ *O*₃, Physical Review B **41**, 8 (1990).

[2] Ch. Leroux y G. Nihoul, From $VO_2 B$ to $VO_2 R$.: Theoretical structures of VO_2 polymorphs and in situ electron microscopy, Physical Review B 57, 9 (1998).

[3]. Morin, F. J. *Oxides which show a metal to insulator transition at the Neel temperature*. Physical Review Letters **3**, 34 (1959).

[4] M.B. Sahana, G.N. Subbanna y S.A. Shivashankar, *Phase transformation and semiconduc*tor-metal transition in thin films of VO_2 deposited by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition, Journal of Applied Physics **92**, 11 (2002).

[5]. Z. P. Wu, I. Nashiyama y H. Naramoto, *Fundamentals of vanadium dioxide thin films as possible components of intelligent windows*. Materiales de construcción **49**, 5 (1999).

[6]. C. Batista, R. M. Ribeiro y V. Teixeira, Synthesis and characterization of VO2-based thermochromic thin films for energy-efficient windows. Nanoscale Research Letters 6, 301 (2011).

[7].Yi Li, Xinjian Yi y Tianxu Zhang, *Nanostructural and thermal optical properties of vanadium dioxide thin film*, Chinese Optics Letters **3**, 12 (2005).

[8]. G. A. Rozgonyi y D.H.Hensler, *Structural and electrical properties of dioxide thin films*, Journal of Vacuum Science and Technology **5**, 194 (1968).

[9]. E. E. Chain, *The influence of deposition temperature on the structure and optical properties of vanadium oxide films*, Journal of Vacuum Science and Technology A **4**, 432 (1986).

[10]. E. E. Chain, *Effects of oxygen in ion-beam sputter deposition of vanadium oxide*, Journal of Vacuum Science and Technology A **5**, 1836 (1987).

[11]. E. Kusano y J.A. Theil, *Deposition of vanadium oxide films by direct-current Magnetron reactive sputtering*, Journal of Vacuum Science and Technology A **6**, 1663 (1988).

[12]. M. Ghanashyam Krishna, Y. Debauge, A. K. Bhattacharya, *X-ray photoelectron spectros-copy and spectral transmittance study of stoichiometry in sputtered vanadium oxide films*, Thin Solid Films **312**, 116 (1998).

[13]. F.Y. Gan y P.Laou, *Optical and electrical properties of sputted vanadium oxide films*, Journal of Vacuum Science and Technology A **22**, 879 (2004).

[14]. C. Venkatasubramanian, O. Cabarcas, D. Allara, M. W. Horn y S. Ashok. *Correlation of temperature response and structure of annealed VOx thin films for IR detector applications*. Journal of Vacuum Science and Technology A **27**, 956 (2009).

[15]. L. Vergara Henao. *Películas delgadas de Nitruro de Aluminio depositadas por pulverización y su aplicación a dispositivos de ondas acústicas*. Tesis Doctoral. Departamento de Tecnología Electrónica E.T.S.T. de Telecomunicaciones. Universidad Politécnica de Madrid. España (2005).

 [16]. Universidad de Vigo. España. Técnicas de producción de placas delgadas. <u>http://webs.uvigo.es/jserra/</u> Consultada 5 de Julio de 2011

[17]. J. Yoon, *Aluminum/Aluminum oxide structured microsplasma devices: Paschen's law and applications*. Master of Science in Electrical and Computer Engineering. Universidad of Illinois. Urbana EE.UU. (2010).

[18]. G. Torcal Sarasa, *Deposición de capas constituyente de recubrimientos de baja emisividad*. Trabajo académicamente dirigido de la licenciatura en Física. Universidad de Zaragoza, Departamento de Física Aplicada (2005).

[19]. K. Jagannadham, A. K. Sharma, Q. Wei, R. Kalyanraman, and J. Narayan, *Structural characteristics of AlN films deposited by pulsed laser deposition and reactive magnetron sputtering: A comparative study.* Journal of Vacuum Science and Technology A **16**, 5 (1998).

[20]. W.D. Sproul, D.J. Christie, D.C. Carter. *Control of reactive sputtering processes*. Thin Solid Films **491**, 1-17 (2005).

[21]. C.R. Aita and C. J. Gawlak, *The dependence of aluminum nitride film crystallography on sputtering plasma composition*. Journal of Vacuum Science and Technology A **1**, 403 (1983).