

MEDICIÓN DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS EN PELÍCULAS  
DELGADAS DE DIÓXIDO DE VANADIO

Por

FRANK WILLI MENDOZA CENTENO

Tesis sometida en cumplimiento parcial de los requerimientos para el grado de  
MAESTRÍA EN CIENCIAS

en

FÍSICA

UNIVERSIDAD DE PUERTO RICO  
RECINTO UNIVERSITARIO DE MAYAGÜEZ

Mayo, 2006

Aprobada por:

---

Héctor J. Jiménez, Ph.D  
Miembro, Comité Graduado

---

Fecha

---

Esóv S. Velázquez, Ph.D  
Miembro, Comité Graduado

---

Fecha

---

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

---

Fecha

---

Halley D. Sánchez, Ph.D.  
Representante de Estudios Graduados

---

Fecha

---

Héctor J. Jiménez, Ph.D  
Director del Departamento

---

Fecha

MEDICIÓN DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS EN  
PELÍCULAS DELGADAS DE DIÓXIDO DE VANADIO.

UNIVERSIDAD DE PUERTO RICO - Mayagüez

Por: Frank W. Mendoza Centeno

Director: Félix E. Fernández Ph.D.

2006

### *Abstract*

A set of electronic instrumentation was configured to perform measurements of resistivity and Hall coefficient based on the four-point van der Pauw technique. Measurements were performed on silicon wafers and vanadium dioxide thin films. The abrupt change in resistivity at the critical semiconductor to metal transition temperature, by up to five orders of magnitude, was verified for  $VO_2$  thin films grown by Pulsed Laser Deposition on sapphire substrate, and lower for films grown on  $MgO$  and glass substrates. For the sample grown on sapphire other transport properties, obtained through Hall effect measurements, were determined.

### *Resumen*

Se configuró un conjunto de instrumentación electrónica para realizar mediciones de resistividad y coeficiente de Hall basados en la técnica de medición de cuatro puntas de van der Pauw. Se realizaron mediciones en sustratos de silicio y películas delgadas de dióxido de vanadio. Se corroboró el abrupto cambio de resistividad en la temperatura crítica de transición de semiconductor a metal, por hasta cinco ordenes de magnitud, en películas delgadas de  $VO_2$  crecidas sobre sustratos de zafiro mediante Deposición por Laser Pulsado, y menores para películas crecidas sobre sustratos de  $MgO$  y vidrio. Para la muestra sobre zafiro se determinaron otras propiedades de transporte obtenidas a partir del efecto Hall.

# Índice general

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. CONDUCCIÓN ELÉCTRICA EN SEMICONDUCTORES</b>   | <b>1</b>  |
| 1.1. SEMICONDUCTORES INTRINSECOS . . . . .  | 2         |
| 1.2. SEMICONDUCTORES EXTRINSECOS . . . . .  | 4         |
| 1.3. TÉCNICAS DE MEDICIÓN DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS BÁSICAS . . . . .   | 7         |
| <b>2. PROPIEDADES ELÉCTRICAS DEL DIÓXIDO DE VANADIO (<math>VO_2</math>)</b>   | <b>17</b> |
| 2.1. DIÓXIDO DE VANADIO . . . . .   | 17        |
| <b>3. INSTRUMENTACIÓN</b>   | <b>21</b> |
| 3.1. RECURSOS . . . . .   | 23        |
| 3.2. CONFIGURACIÓN Y CONTROL DE APARATOS . . . . .  | 28        |
| <b>4. RESULTADOS Y ANÁLISIS</b>   | <b>38</b> |
| 4.1. RESULTADOS . . . . .   | 38        |
| <b>5. CONCLUSIONES.</b>   | <b>61</b> |
| 5.1. Consideraciones. . . . .   | 62        |
| <b>A. Determinación de la Resistividad en materiales semiconductores usando el método de las 4-puntas en línea.</b> | <b>63</b> |
| A.1. Semiconductor en bloque . . . . .  | 63        |
| A.2. Semiconductor en película delgada . . . . .  | 64        |

# Índice de figuras

|   |    |
|---|----|
| 1.1. La función de Fermi y bandas de energía para portadores de carga tipo $n$ y tipo $p$ , en equilibrio térmico. . . . .  | 3  |
| 1.2. Comportamiento de la conductividad de acuerdo a la temperatura. . . . .  | 4  |
| 1.3. Voltaje de Hall en los bordes de un material semiconductor tipo " $p$ ". El campo magnético $\vec{B}$ entra en la página (indicado por una X en la figura). . . . .  | 5  |
| 1.4. Medición de la Resistencia en un sustrato de Silicio en función del inverso de la temperatura absoluta. . . . .  | 8  |
| 1.5. Método van der Pauw aplicado en películas delgadas de área arbitraria . . . . .  | 10 |
| 1.6. Técnica de van der Pauw para medir resistividad . . . . .  | 11 |
| 1.7. Dependencia del factor geométrico $F$ respecto a $Q$ , cuyo punto de interés está en que $F = 1$ si $Q = 1$ para simetrías perfectas. Esta gráfica fue elaborada de acuerdo a la ecuación (1.13). . . . .                            | 13 |
| 1.8. Geometrías sugeridas por van der Pauw en la medición de resistividad y efecto Hall. . . . .  | 13 |
| 1.9. Medición de Voltaje Hall a través de la película cuando el campo magnético $\vec{B}$ ( $\otimes$ ) entra en la superficie de la película. Los mismos voltajes deben medirse para cuando el campo lleve la dirección opuesta. . . . . | 16 |
| 2.1. Reportes de trabajos previos sobre mediciones de resistividad y efecto Hall. . . . .   | 19 |
| 2.2. Resistencia eléctrica como función de la temperatura para películas delgadas de $VO_2$ . Esta figura es tomada de [20] . . . . .   | 20 |

|   |    |
|---|----|
| 3.1. Diagrama en bloques de la configuración de instrumentos para medición de resistividad y voltaje de Hall usando la técnica de Van der Pauw. . . . .   | 26 |
| 3.2. Diagrama en bloques del acople de instrumentos de medición y panel frontal virtual usando interface GPIB . . . . .   | 29 |
| 3.3. Tabla de datos generada por el panel frontal virtual para las lecturas de voltaje en las mediciones de efecto Hall. . . . .  | 31 |
| 3.4. Panel Frontal de Control Virtual para efecto Hall. Aquí se reúnen 6 tableros de control, uno para cada instrumento, los cuales físicamente están apilados en un gabinete   | 32 |
| 3.5. Fracción de código. Controlador para tarjeta de interruptores. . . . .   | 33 |
| 3.6. Fracción de código. Cálculo del coeficiente de Hall ( $R_H$ ) con los voltajes promedio medidos. . . . .   | 34 |
| 3.7. Fracción de código. Monitoreo de medidores de voltaje y de corriente. . . . .  | 35 |
| 3.8. Panel de Control Virtual para Resistividad. . . . .  | 36 |
| 3.9. Panel de Control Virtual para medir Resistencia vs. Temperatura. Cuadro de parámetros y visualizadores. . . . .  | 37 |
| 4.1. Gráfica de voltaje de Hall en función del campo magnético, medido sobre silicio. A partir de los datos tomados se pudo estimar que el coeficiente de Hall es $1.2 \cdot 10^3 \text{ cm}^3 / \text{C}$ indicando un semiconductor tipo "p", la concentración de portadores estimada en el material fué de $7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ a $21^\circ \text{C}$ con una movilidad de $325 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ . . . . . | 41 |
| 4.2. Dibujo de la forma adoptada por las películas de $\text{VO}_2$ , después de depositarla sobre sustratos dejando un espacio libre o escalón. . . . .  | 44 |
| 4.3. Gráfica de la Resistencia de $\text{VO}_2/\text{MgO}$ en función de la Temperatura. La gráfica recoge 1470 puntos, en donde se encuentran el calentamiento y el enfriamiento de la muestra. Se nota un pequeño retraso de los puntos en el proceso de enfriamiento, logrando la temperatura ambiente por una trayectoria distinta al proceso inicial. . .  | 47 |

|  |    |
|--|----|
| 4.4. Gráfica de la Resistividad de $VO_2/MgO$ en función de la Temperatura, usando el método de van der Pauw. Aquí, únicamente se midió la resistividad mientras se calentaba la película. . . . . | 48 |
| 4.5. Gráfica de la conductividad de $VO_2/MgO$ en función del inverso de la temperatura absoluta. . . . .  | 49 |
| 4.6. Gráfica de la Resistividad de $VO_2/Al_2O_3$ en función de la Temperatura. . . . .  | 52 |
| 4.7. Gráfica de la Resistividad de $VO_2/SiO_2$ en función de la Temperatura.El blanco utilizado para esta película fue V. . . . .   | 53 |
| 4.8. Gráfica de la Resistencia de $VO_2/SiO_2$ en función de la Temperatura.El blanco utilizado para esta película fue V. . . . .  | 54 |
| 4.9. Gráfica de la Resistividad de $VO_2/SiO_2$ en función de la Temperatura.El blanco utilizado para esta película fue $V_2O_5$ . . . . .   | 55 |
| 4.10. Gráfica de la Resistencia de $VO_2/SiO_2$ en función de la temperatura.El blanco utilizado para esta película fue $V_2O_5$ . . . . .   | 56 |
| 4.11. Gráfica de la Resistividad de $VO_2/SiO_2$ en función de la temperatura. . . . .   | 57 |
| A.1. Configuración del método de las 4-puntas en sustratos . . . . .   | 64 |

# Índice de Tablas

|  |    |
|--|----|
| 3.1. Contactos en la superficie de la película para efectuar mediciones de resistividad. . . . .   | 22 |
| 3.2. Contactos en la superficie de la película para efectuar medidas de efecto Hall. . . . .   | 22 |
| 3.3. Elementos usados en este trabajo para estudiar resistividad y efecto Hall en películas delgadas de compuestos semiconductores. . . . .  | 24 |
| 4.1. Valores de resistividad encontrados con método de van der Pauw y método de las 4-puntas de prueba colineales. Estos valores fueron medidos a temperatura ambiente $\approx 21^{\circ}C$ . . . . . | 40 |
| 4.2. Parámetros de crecimiento de Películas de dióxido de vanadio en las que se efectuaron mediciones de resistividad y efecto Hall. . . . .   | 42 |
| 4.3. Mediciones de efecto Hall obtenidas en la película $VO_2/Al_2O_3$ . . . . .   | 59 |

# INTRODUCCIÓN

Usando la técnica de van der Pauw, en este trabajo se realizaron mediciones de resistividad y mediciones de coeficiente de Hall en películas delgadas de dióxido de vanadio. Se enseñan propiedades eléctricas del dióxido de vanadio. Adicionalmente, este trabajo explica de manera sucinta la implementación de un soporte de instrumentos de medición, sincronizados con programas escritos en LabView, para la adquisición de datos de voltaje, corriente y temperatura. El plan del trabajo es el siguiente.

**Capítulo 1: CONDUCCIÓN EN SEMICONDUCTORES** Este capítulo comenta algunas características que identifican a un material semiconductor como intrínseco o extrínseco y es punto de partida para mencionar y relacionar las propiedades eléctricas en un semiconductor.

**Capítulo 2: PROPIEDADES DEL DIOXIDO DE VANADIO** Aquí se hace un rápido recorrido cronológico de las principales reportes de propiedades eléctricas observados en el dióxido de vanadio. Este es un material que dentro de los sólidos presenta dos identidades, semiconductor y metal, diferenciables por una transición de fase estructural de acuerdo a una temperatura crítica.

**Capítulo 3: INSTRUMENTACIÓN** Para que la técnica de van der Pauw aquí aplicada fuese más eficiente se emplearon algunos recursos técnicos. Aquí se menciona la disposición de dichos recursos. Para llevar a cabo mediciones eléctricas sobre películas delgadas de  $VO_2$  fué necesario configurar instrumentos de medida con la posibilidad de ser controlados y monitoreados por una unidad remota o "PC".

**Capítulo 4: RESULTADOS Y ANÁLISIS** En este capítulo se presentan y comentan los resultados obtenidos para cada muestra de dióxido de vanadio analizada, corroborando la información previa

mencionada en el **Capítulo 2**.

**Capítulo 5: CONCLUSIONES** Ya al final de este trabajo, se puntualiza en aquellos aspectos sobresalientes y de mayor interés observados durante el desarrollo de este trabajo. Como punto final se darán de manera sucinta consideraciones que invitan a darle una continuación a esta primera versión de mediciones eléctricas de películas delgadas de dióxido de vanadio.

*AGRADECIMIENTOS*

*Gracias a Dios por permitirme culminar con esta fase de mi carrera, le ruego me siga dando salud y vida para continuar avante con en ella.*

*Un especial agradecimiento a mi mentor el profesor Félix E. Fernández, un ser de grandes cualidades. Soportó con paciencia mis contínuos y múltiples errores durante la ejecución de este trabajo. Admiro su ahínco como investigador y docente. Gracias profesor Félix, Dios esta con usted...*

## Capítulo 1

# CONDUCCIÓN ELÉCTRICA EN SEMICONDUCTORES

Diversos criterios pueden enunciarse para clasificar los sólidos. Uno de ellos es la conductividad eléctrica  $\sigma$ . En el caso de los semiconductores, a temperatura ambiente, normalmente poseen conductividades eléctricas comprendidas desde  $10^4$  a  $10^{-10}\Omega^{-1}cm^{-1}$ . Un ejemplo claro de ello es el silicio cristalino, que puede tener conductividades eléctricas dentro de un rango comprendido de  $10^3$  a  $10^{-5}\Omega^{-1}cm^{-1}$ . Sin embargo la diferencia entre materiales metálicos, aislantes y semiconductores esta crucialmente ligada a la temperatura. Por ejemplo la conducción en los metales disminuye cuando la temperatura aumenta, en los materiales semiconductores la conducción aumenta cuando la temperatura se incrementa. Los semiconductores son corrientemente dopados con otros materiales (impurezas) para acondicionar su conductividad y generar en ellos características de uso tecnológico. En su estado puro y a temperaturas bajas poseen una conductividad relativamente baja por lo que pueden ser denominados aislantes.

Los portadores de carga en los semiconductores se mueven siguiendo un parámetro estadístico delimitado por la función de Fermi,  $f(E)$ , distribuyendose en dos bandas de energía conocidas como banda de conducción y de valencia. La primera banda posee mayor energía que la otra y estan

separadas por una zona que no tiene estados de energía disponible para los electrones de enlace, denominada brecha de energía. De la magnitud del ancho de esta zona, depende la conducción en un semiconductor, la cual esta por debajo de los  $2eV$  [1].

En lo que sigue, se describe a grandes rasgos el comportamiento eléctrico de los semiconductores puros y dopados con impurezas en general.

## 1.1. SEMICONDUCTORES INTRINSECOS

La conductividad eléctrica en semiconductores intrínsecos es apreciable cuando los electrones saltan de la banda de valencia, dejando huecos, a la banda de conducción, manteniendose una concentración de electrones  $n$  igual a la concentración de huecos  $p$ , así que la suma de las contribuciones de portadores de carga positivos y negativos es

$$\sigma = n_n q_n \mu_n + n_p q_p \mu_p \quad (1.1)$$

donde  $\sigma$  es la conductividad eléctrica,  $n$  es la densidad numérica de cargas,  $q$  es la carga de un portador y  $\mu$  es la movilidad de los portadores[2]. Si la densidad de electrones de conducción ( $n_n$ ) es equivalente a la densidad de hueco-electrones ( $n_p$ ) tenemos

$$\sigma = nq(\mu_n + \mu_p) \quad (1.2)$$

La figura (1.1) muestra la distribución de los portadores de carga en las bandas de energía alrededor de la energía de Fermi, en el caso en que el semiconductor es considerado puro, sin impurezas atómicas y libre de defectos en su estructura cristalina, como por ejemplo el silicio puro, cuando la temperatura es  $T = 0K$ . Aquí la banda de valencia estará llena mientras la banda de conducción estará vacía, y la energía de Fermi se encontrará en un punto medio entre las dos bandas.

En cada una de estas bandas la densidad de carga se incrementa de manera exponencial con la

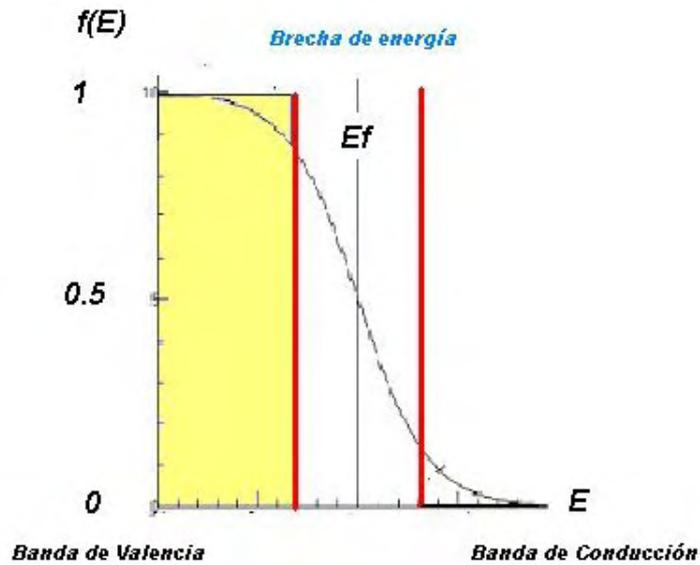


Figura 1.1: La función de Fermi y bandas de energía para portadores de carga tipo  $n$  y tipo  $p$ , en equilibrio térmico.

temperatura[3], teniendo en cuenta que la banda de valencia contiene los huecos y la banda de conducción contiene los electrones.

$$n = N_c e^{\frac{-E_g}{2kT}} \quad (1.3)$$

$$p = N_v e^{\frac{-E_g}{2kT}} \quad (1.4)$$

donde  $E_g$  representa la energía entre la banda de valencia y la banda de conducción,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta. Así que la conductividad eléctrica, también puede expresarse como un término que depende de la temperatura

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_g}{2kT}} \quad (1.5)$$

de manera que  $\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_g}{2kT}$  puede graficarse como en la figura 1.2 de donde la brecha de energía  $E_g$  puede ser encontrada a partir de

$$E_g = \frac{2k \ln \frac{\sigma_{T_2}}{\sigma_{T_1}}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (1.6)$$

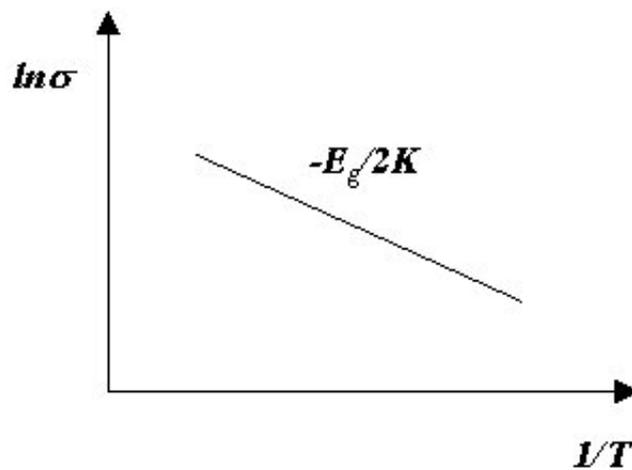


Figura 1.2: Comportamiento de la conductividad de acuerdo a la temperatura.

## 1.2. SEMICONDUCTORES EXTRINSECOS

En los materiales semiconductores extrínsecos, las impurezas pueden actuar como dopantes. Existen dos tipos de materiales extrínsecos: tipo  $n$ , en el que los portadores de carga negativa predominan en la muestra y tipo  $p$ , en el que los portadores de carga positiva predominan en la muestra. A modo de ejemplo, un material intrínseco como el silicio puede ser dopado con aluminio para obtener un material semiconductor tipo  $p$ . Si el silicio fuese dopado con fósforo, se espera que el

material sea un semiconductor tipo  $n$ . Pese a la similaridad con que actúan los portadores tipo  $p$  y  $n$  dentro de un material semiconductor extrínseco, se pueden distinguir convenientemente a través de mediciones de efecto Hall[1]. En este experimento, un campo magnético aplicado en ángulo recto a un flujo de corriente causa una deflexión lateral de los portadores de carga y seguidamente aparece un voltaje a través del material. La figura 1.3 muestra una disposición general del experimento para un semiconductor tipo  $p$ . De manera análoga sucede con un semiconductor tipo  $n$ , de modo que la polaridad del voltaje de Hall será opuesta.

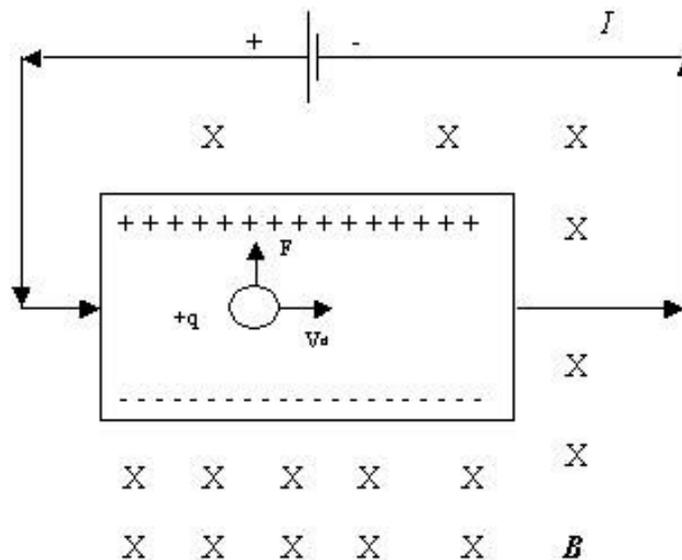


Figura 1.3: Voltaje de Hall en los bordes de un material semiconductor tipo " $p$ ". El campo magnético  $\vec{B}$  entra en la página (indicado por una X en la figura).

La figura 1.3 enmarca, a grosso modo, la configuración para la medición del voltaje de Hall, que se resume en la siguiente relación [4]

$$V_H = \frac{R_H I B}{t}, \quad (1.7)$$

donde  $V_H$  es el voltaje de Hall,  $R_H$  es el coeficiente de Hall,  $I$  es la corriente aplicada,  $B$  es el campo magnético aplicado y  $t$  representa el ancho de la muestra.  $R_H$  señala la magnitud y el signo del efecto Hall. La conducción de los portadores en semiconductores y metales tiene características opuestas según los efectos de composición y temperatura. Para metales, en general, las impurezas reducen la conductividad. En otras palabras aumenta la resistividad con el aumento de impurezas en el metal. En general, la reducción en el orden de la estructura cristalina es causante de los efectos en la reducción de la movilidad de los electrones. En el caso de los semiconductores, ciertas impurezas y el incremento en la temperatura permiten que aumente la conductividad. Estos efectos pueden explicarse mediante el modelo de bandas de energía y el comportamiento de Arrhenius[5].

## 1.3. TÉCNICAS DE MEDICIÓN DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS BÁSICAS

### 1.3.1. RESISTENCIA

En un semiconductor, la resistencia disminuye con el aumento de la temperatura porque esta aumenta las amplitudes de las vibraciones en la red del cristal. La vibración termal de los átomos puede ser absorbida por los electrones llegando al punto de romperse algunos enlaces entre los electrones de valencia y los átomos de la red generando más portadores de carga que incrementan la conducción en el material. Para un material semiconductor se tiene que la resistencia  $R$  a una temperatura  $T(K)$  se encuentra descrita por la ecuación

$$R = R_0 e^{\frac{E}{2kT}} \quad (1.8)$$

donde  $E$  representa un valor para el ancho de la banda prohibida o vano de energía,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $R_0$  es la resistencia del semiconductor a una temperatura de referencia  $T_0$ . Aunque la resistencia total viene dada como  $R_{Total} = \frac{V}{I}$ , aquí no se consideran valores de la resistencia producida por los contactos metálicos sobre el semiconductor y la resistencia de los contactos metálicos, de otro modo se tendría

$$R_T = 2R_m + 2R_c + R_s \quad (1.9)$$

Con  $R_T$  como la resistencia total,  $R_m$  es la resistencia de los contactos metálicos,  $R_c$  es la resistencia de contacto entre el metal y el semiconductor y  $R_s$  es la resistencia del semiconductor.

La ecuación (1.8) muestra el comportamiento típico de la resistencia de un semiconductor cuando cambia su temperatura. Por ejemplo, se puede observar en la figura 1.4 la gráfica obtenida experimentalmente, el cambio en la resistencia ( $\Omega$ ) de un sustrato de silicio de aproximadamente  $0.5\text{cm}^2$  de superficie y  $3.05 \times 10^{-2}\text{cm}$  de espesor, con respecto a un pequeño rango de temperatura sobre la temperatura ambiente. Los puntos en la gráfica se ajustan a una regresión lineal obteniéndose para

cualquier valor de la temperatura:

$$\log(R) = 967\left(\frac{1}{T}\right) - 2,5$$

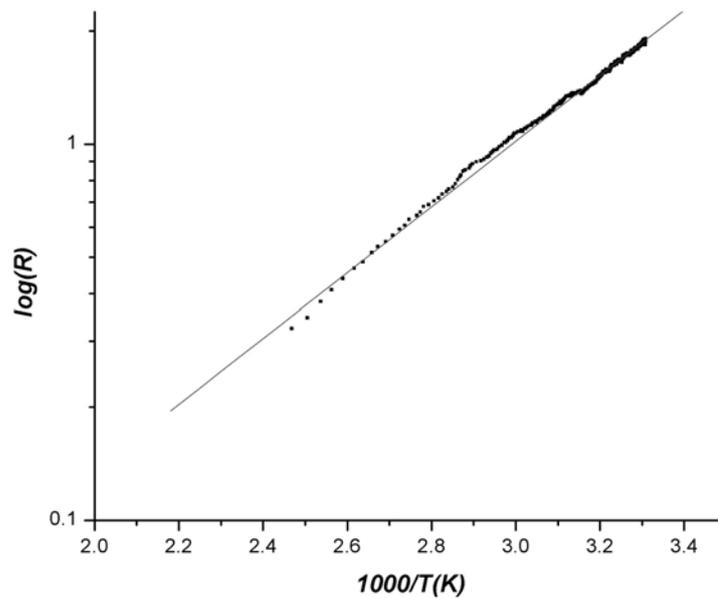


Figura 1.4: Medición de la Resistencia en un sustrato de Silicio en función del inverso de la temperatura absoluta.

En donde el valor de la pendiente proporciona información de la energía de activación del material dopante en la muestra de silicio, utilizada para el ejemplo. Esto muestra la posibilidad de poder modificar la resistencia eléctrica del material de manera controlada, y en general el carácter conductor del material. La estructura atómica, la distancia interatómica de los átomos en la red así como el tipo de enlace entre ellos, por mencionar algunos aspectos, influyen en las propiedades eléctricas del material semiconductor.

### 1.3.2. METODO DE VAN DER PAUW

Existen varias formas para medir el valor de la resistividad en un material. La técnica de medición varía según la posición y el número de contactos a usarse sobre el material en estudio. Dentro de los más conocidos se encuentran: a) el método de dos puntas, b) el método de cuatro puntas colineales y c) el método de van der Pauw.

El método más usual para hacer mediciones que describen comportamientos eléctricos es el método de las cuatro puntas colineales<sup>1</sup> y es más ventajoso que la medición con dos puntas de prueba. Esta última normalmente genera dos valores adicionales de resistencia, como se ve en la ecuación (1.9), que no son en general despreciables. En cambio en la técnica de las cuatro puntas, que están ligeramente espaciadas entre sí y linealmente organizadas, la corriente es aplicada en los terminales exteriores y el voltaje puede ser medido entre los contactos interiores. Esto hace despreciables los valores agregados de la resistencia de los contactos metálicos ( $R_m$ ) y la resistencia entre el contacto y la superficie del semiconductor ( $R_c$ ). Normalmente esta técnica es aplicable a muestras con un grosor superior a un micrómetro pero no funciona muy bien para medir películas más delgadas, ya que estas pueden ser perforadas por las puntas.

El método de van der Pauw sirve para hacer mediciones de resistividad y de manera complementaria se adapta para efectuar mediciones de efecto Hall, con las que se pueden hacer estimados de densidad de portadores de carga y movilidad. Es ideal para caracterizar películas delgadas. La técnica emplea cuatro contactos eléctricos que deben ir alrededor de la muestra. En este trabajo la técnica se efectuó sobre películas delgadas de dióxido de vanadio ( $VO_2$ ), cuyas características se describen en la sección 2.1. La película no necesariamente requiere de una geometría especial[9] para ser medida con la técnica de van der Pauw. Lo verdaderamente importante es que posea uniformidad en su superficie a medir, en particular su espesor, bajo porcentaje de rugosidad, que no tenga hendiduras y que sea continua. Los contactos deben ser tan pequeños como sea posible y

---

<sup>1</sup>En el apéndice A se especifica la determinación de la resistividad en materiales semiconductores usando el método de las 4-puntas.

ubicados en la periferia de la película, tal como se muestra en la figura 1.5.

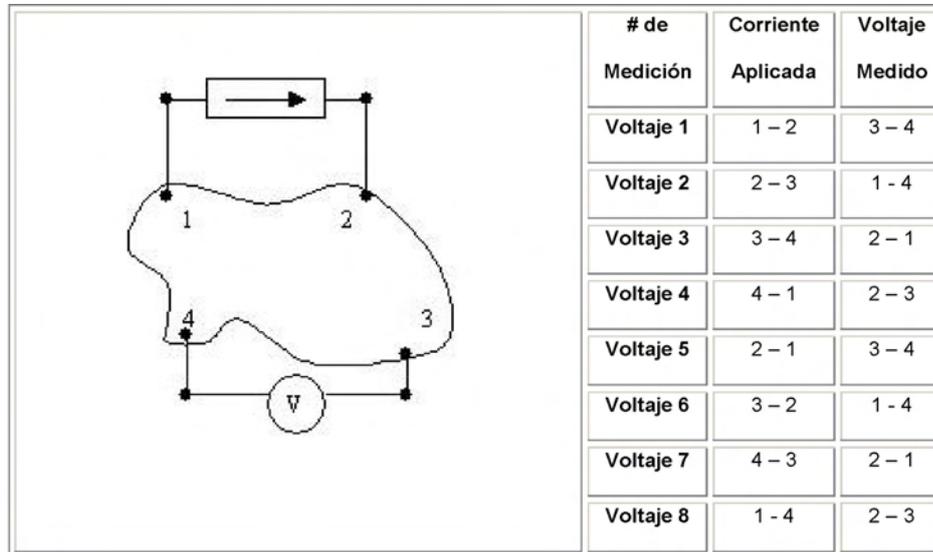


Figura 1.5: Método van der Pauw aplicado en películas delgadas de área arbitraria

En esta técnica, la corriente se aplica en dos de los contactos que se encuentran en un mismo lado de la película mientras el voltaje es leído en los dos contactos del lado opuesto, así como se observa en la figura 1.5. Este procedimiento debe repetirse alrededor de la película teniendo en cuenta que la corriente debe invertirse en cada caso. La figura 1.6 ilustra las distintas mediciones de voltaje y corriente que deben efectuarse alrededor de la película. Son ocho configuraciones que deben ser realizadas en la periferia de la muestra sin tener en cuenta la geometría que esta posea. Cuatro de las configuraciones son con la corriente aplicada en una dirección y las demás son con la dirección opuesta. En total se deben hacer ocho lecturas de voltaje, que luego son procesadas en dos grupos. Cada grupo permite evaluar una resistividad según

$$\rho_A = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{t_s}{I} (V_2 + V_4 - V_1 - V_3) F \quad (1.10)$$

$$\rho_B = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{t_s}{I} (V_6 + V_8 - V_5 - V_7) F \quad (1.11)$$

en donde  $t_s$  es el espesor de la película,  $I$  es la corriente aplicada,  $V$  es el voltaje medido en el par de puntos correspondiente y  $F$  representa un factor geométrico basado en la simetría de la película[6, 8].

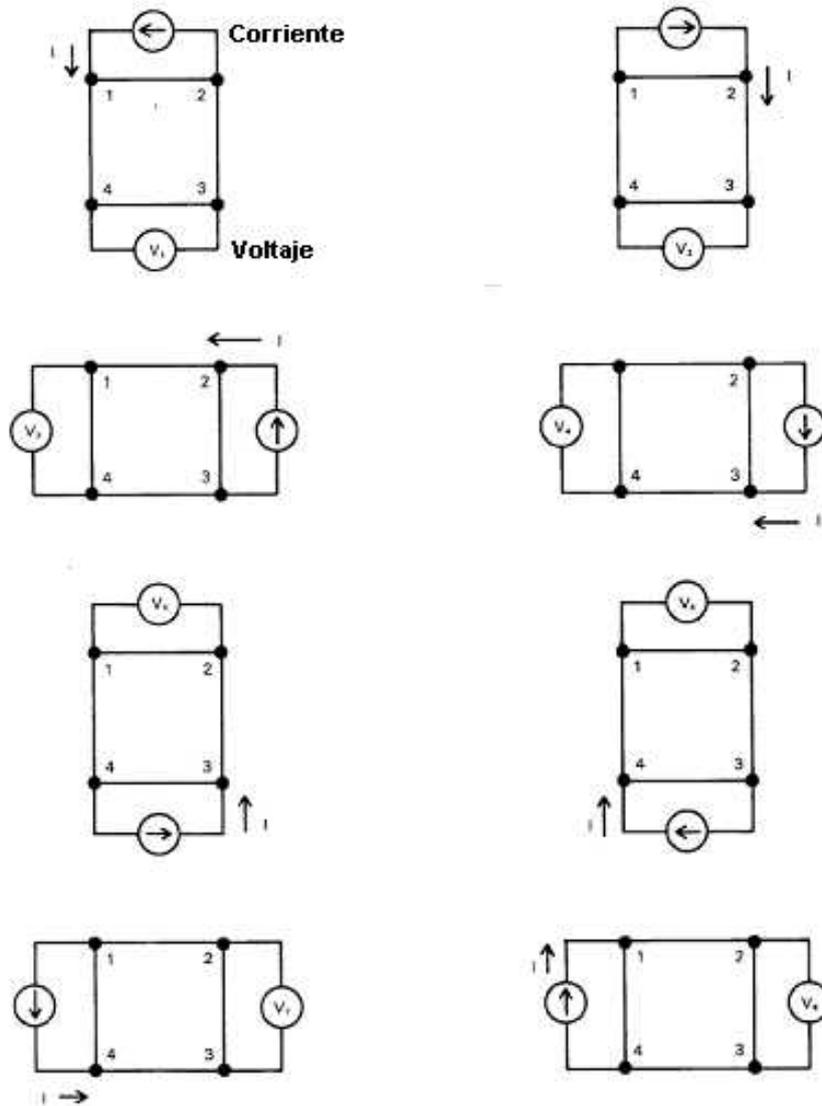


Figura 1.6: Técnica de van der Pauw para medir resistividad

La resistividad que resulta es

$$\rho_{(Promedio)} = \frac{\rho_A + \rho_B}{2} \quad (1.12)$$

Normalmente cuando la muestra tiene geometría regular, el factor geométrico es

$$F = 1$$

y para otros casos se puede encontrar un valor para  $F$  a partir de[7]

$$F \approx 1 - \left(\frac{Q-1}{Q+1}\right)^2 \frac{\ln 2}{2} - \left(\frac{Q-1}{Q+1}\right)^4 \left( \left(\frac{\ln 2}{2}\right)^2 - \left(\frac{\ln 2}{2}\right)^3 \right) \quad (1.13)$$

En donde  $Q = Q_A/Q_B$ , con

$$Q_A = \frac{V_2 - V_1}{V_4 - V_3} \quad (1.14)$$

$$Q_B = \frac{V_6 - V_5}{V_8 - V_7} \quad (1.15)$$

Van der Pauw encontró la expresión (1.13) que da un estimado de  $F$ , cuyo comportamiento se encuentra graficado en la figura 1.7 para  $Q$  entre 1 y 10.

Cuando  $Q = 1$ , entonces  $F = 1$  pero en la medida en que aumente el valor de  $Q$  se tiene que  $F$  decrece notablemente, lo que debe interpretarse como una asimetría en la muestra que puede deberse a irregularidades geométricas (espesor no uniforme). También es posible que los contactos no estén posicionados adecuadamente sobre la superficie, o quizás la muestra no está homogéneamente dopada. No siempre se tendrán películas aptas para medirse con esta técnica. Es convencional aceptar valores para  $Q < 10$ . El método de van der Pauw sugiere geometrías regulares para la muestra y colocación de electrodos en forma simétrica. La figura 1.8 muestra las geometrías sugeridas por van der Pauw.

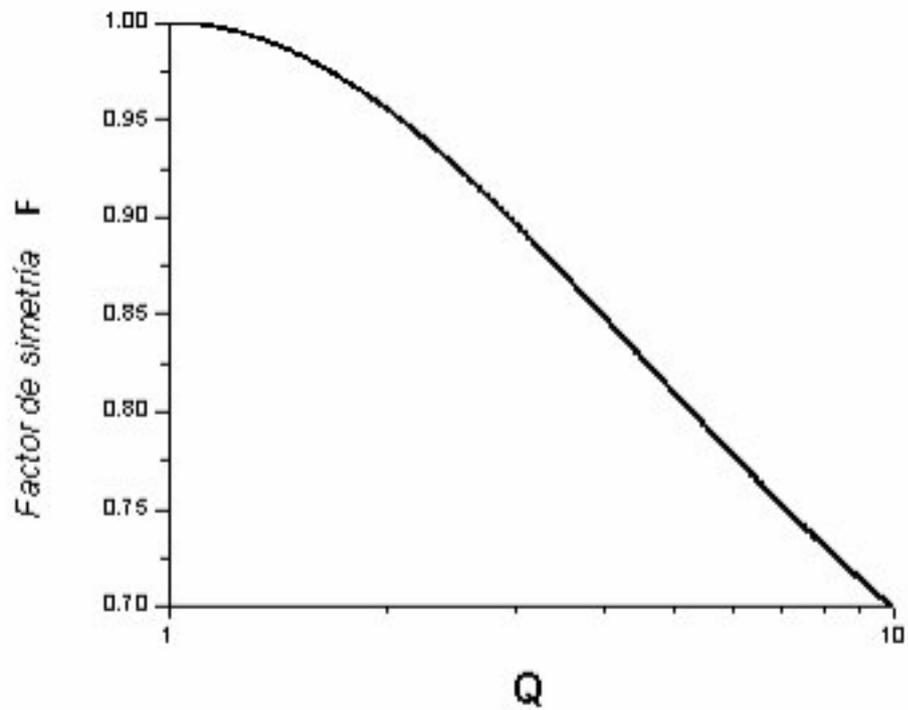


Figura 1.7: Dependencia del factor geométrico  $F$  respecto a  $Q$ , cuyo punto de interés está en que  $F = 1$  si  $Q = 1$  para simetrías perfectas. Esta gráfica fue elaborada de acuerdo a la ecuación (1.13).

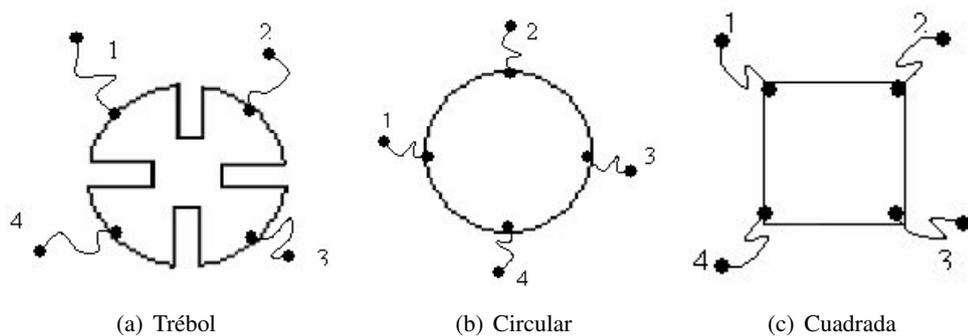


Figura 1.8: Geometrías sugeridas por van der Pauw en la medición de resistividad y efecto Hall.

### 1.3.3. COEFICIENTE DE HALL

Hall[10] encontró que un campo magnético aplicado a un conductor perpendicular a este, por donde fluye una corriente, produce un campo eléctrico perpendicular a la corriente y a su vez al campo magnético aplicado, lo cual fue denominado como Efecto Hall. Esto es un fenómeno de la conducción que es diferente para los dos tipos de portadores de carga conocidos. En la mayoría de los usos comunes de la electricidad, el sentido de la corriente es tomado de una manera convencional porque no diferencia ningún tipo de carga, positiva o negativa, para moverse. Pero el voltaje de Hall, característico del fenómeno, permite identificar la polaridad de los portadores, lo cual se ha utilizado para estudiar detalles de la conducción en los semiconductores tales como la movilidad de los portadores de carga. Si se toma el valor absoluto del coeficiente de Hall ( $R_H$ ) y se divide sobre la resistividad del material ( $\rho$ ), allí se encuentra una movilidad de Hall ( $\mu_H$ ), cuyo valor es proporcional a la movilidad por conducción  $\mu_C$ , determinable a partir de la conductividad  $\sigma$  del material semiconductor

$$\mu_C = \frac{\sigma}{qn_i}, \quad (1.16)$$

con  $q$  como la carga eléctrica de los portadores,  $n_i$  es la densidad de portadores de carga, , mientras  $i$  define si son portadores positivos o negativos.

La diferencia entre estas dos movilidades consiste básicamente en un factor que depende del mecanismo de dispersión de portadores de carga en los semiconductores ( $r$ )[11, 12]. De modo que

$$\mu_H = r\mu_C, \quad (1.17)$$

En donde  $r = 3\pi/8$  cuando se trata de dispersión por choques con la red,  $r = 315\pi/512$  si la dispersión la ocasiona la ionización de impurezas ó  $r = 1$  si la dispersión es por impurezas neutras. Inclusive se puede expresar  $R_H$  en términos de  $r$  reemplazando en la ecuación (1.17) las

respectivas movilidades, dando a lugar para un material semiconductor en donde  $n \gg p$ ,

$$R_H = -\frac{r}{nq} \quad (1.18)$$

Y análogamente, para el caso en que  $p \gg n$ , se obtiene

$$R_H = \frac{r}{pq} \quad (1.19)$$

Si los los portadores de carga, positivos y negativos, se presentan al mismo tiempo en la muestra se tiene que  $R_H$  es mucho más complejo [13]

$$R_H = \frac{r[(p - b^2n) + (\mu_n B)^2(p - n)]}{q[(p + bn)^2 + (\mu_n B)^2(p - n)^2]} \quad (1.20)$$

Esta expresión es bastante sensible a la razón de movilidades  $b = \mu_n/\mu_p$  y al valor del campo magnético. En general el factor de dispersión representa un cociente como  $\langle \tau^2 \rangle / \langle \tau \rangle^2$ , en donde  $\tau$  es el tiempo de relajación entre colisiones producidas en los portadores. Técnicamente se puede encontrar el valor del coeficiente de Hall si aplicamos el método van der Pauw, solo se debe tener en cuenta que la medición de voltaje ahora se debe hacer de modo cruzado, como se muestra en la figura (1.3.3). Tomando ocho medidas de voltaje de Hall. Cuatro de los voltajes de Hall son tomados cuando la dirección del campo magnético lleva una dirección, y los cuatro restantes estan dados cuando el campo apunta en dirección contraria. Esto indica que se deben calcular dos coeficientes de Hall y finalmente hacer un promedio de los dos [8, 14, 15].

- Cuando  $B > 0$

$$R_{H_1} = \frac{\frac{1}{4} * 10^8 t_s (V_2 - V_1 + V_5 - V_6)}{BI} \quad (1.21)$$

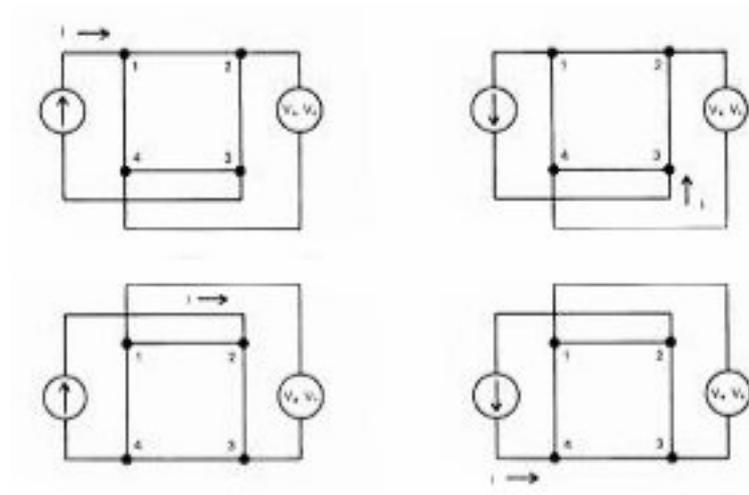


Figura 1.9: Medición de Voltaje Hall a través de la película cuando el campo magnético  $\vec{B}$  ( $\otimes$ ) entra en la superficie de la película. Los mismos voltajes deben medirse para cuando el campo lleve la dirección opuesta.

- Cuando  $B < 0$

$$R_{H_2} = \frac{\frac{1}{4} * 10^8 t_s (V_4 - V_3 + V_7 - V_8)}{BI} \quad (1.22)$$

- Promedio de  $R_{H_1}$  y  $R_{H_2}$

$$\overline{R_H} = \frac{R_{H_1} + R_{H_2}}{2} \quad (1.23)$$

## Capítulo 2

# PROPIEDADES ELÉCTRICAS DEL DIÓXIDO DE VANADIO ( $VO_2$ )

Las propiedades eléctricas del dióxido de vanadio se estudian desde hace 4 décadas, desde cristales hasta películas delgadas, encontrándose resultados atractivos en el comportamiento de la resistencia eléctrica del material con respecto a la temperatura. Posee, además, una transición de fase de primer orden que lo lleva de semiconductor a metal en cierta temperatura crítica, la cual depende de la composición exacta del material.

Este capítulo hace referencia a trabajos previos con énfasis a las películas delgadas de este material. Se muestran descripciones del cambio de resistencia en función de la temperatura, su cambio de estructura, que lo lleva de semiconductor a metal y otras mediciones de interés para este trabajo.

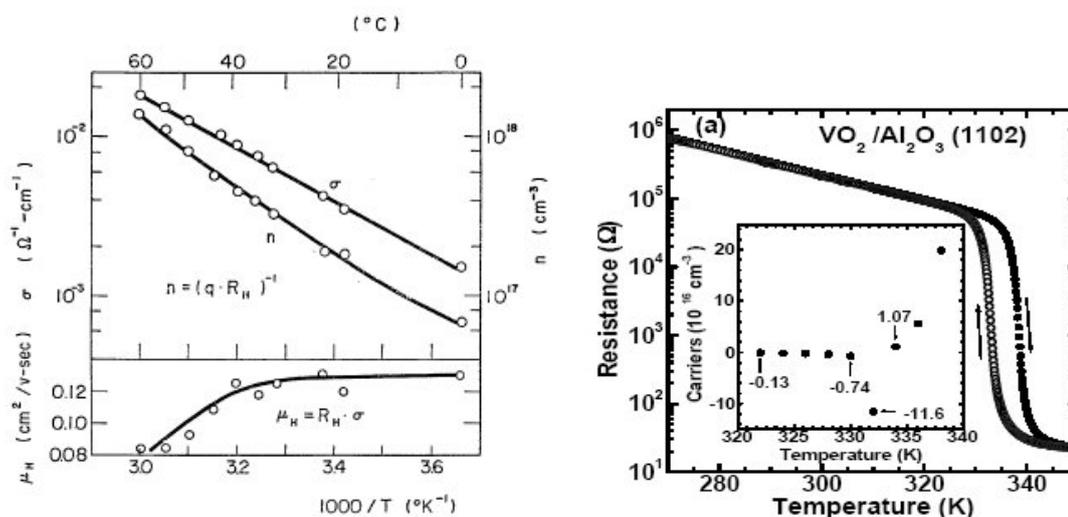
### 2.1. DIÓXIDO DE VANADIO

El óxido de vanadio es uno de los grupos de óxidos metálicos de transición más grandes con un importante valor teórico y experimental[16]. De los diferentes tipos de óxidos de vanadio, como  $V_2O_3$ ,  $VO_2$ ,  $V_2O_5$ , el dióxido de vanadio  $VO_2$  se muestra más interesante por su temperatura de

transición, la cual está cerca de la temperatura ambiente y porque cristales de  $VO_2$  han mostrado cambios de resistividad de orden  $10^5$  con respecto a un cambio de temperatura de una décima de grado a  $68^\circ C$ . Morin [17], describe en sus trabajos con cristales de  $Ti_2O_3, VO, V_2O_3, VO_2$  y policristales de  $TiO$ , las temperaturas de transición de semiconductor a metal para estos materiales. Las mediciones realizadas en dióxido de vanadio y dióxido de titanio por Morin, y trabajos posteriores hechos por Eastwood[18] mediante la técnica de las cuatro puntas colineales, confirman que dichos materiales se comportan como un semiconductor a temperatura ambiente, y cuando aumenta la temperatura la resistencia baja gradualmente. Al llegar a la temperatura de transición la resistencia cae bruscamente, señalando la transición de semiconductor a metal. Esta transición se da en un rango muy estrecho de temperatura. Si la temperatura sigue aumentando, la resistencia del material se estabiliza corroborándose un comportamiento metálico.

Otros trabajos, posteriores a los de Morin, registran mediciones de conductividad y movilidad de Hall sobre muestras en polvo de dióxido de vanadio. En un rango de temperatura de 273K a 335K lograron medir voltaje de Hall de  $3 \times 10^{-7}$  voltios con un campo magnético de 6.700 gauss en 300K aplicando una densidad de corriente de  $5 \times 10^{-4}$ . La movilidad encontrada bajo estas mediciones fué de  $0.1 \text{ cm}^2/V * \text{sec.}$ , con un lento incremento en la concentración de portadores. La figura 2.1-(a) muestra resultados obtenidos de dichas mediciones.

Usando varios procesos, también se pueden preparar películas delgadas de  $VO_2$ . Recientemente se han logrado muy buenos resultados usando la técnica de PLD (Pulsed Laser Deposition)[20, 21], en deposiciones sobre sustratos de cuarzo fundido, zafiro, y MgO obteniendo excelentes propiedades de transición eléctrica y óptica. La temperatura de transición para las películas de óxidos de vanadio, depende en gran medida de la estequiometría del material y del sustrato sobre el que es crecido. Usando láser pulsado se ha logrado depositar  $VO_2$  sobre sustratos de cuarzo [22] y de zafiro sin necesidad de recalentarlo [20].



(a) La conductividad  $\sigma$ , la concentración de portadores  $n$  y la movilidad de Hall  $\mu_H$  de  $\text{VO}_2$  en polvo como una función del inverso de la temperatura[19].

(b) Abrupto cambio de la Resistencia en función de la temperatura. La gráfica insertada muestra el número de portadores en función de la temperatura, obtenido mediante mediciones de efecto Hall[23].

Figura 2.1: Reportes de trabajos previos sobre mediciones de resistividad y efecto Hall.

En el año 2003 Se realizaron mediciones de efecto Hall en películas delgadas, que fueron crecidas en sustratos de zafiro y silicio[23], obteniéndose información de la concentración de portadores de carga en función de la temperatura. Los autores de ese trabajo muestran como desciende la resistencia cuando aumenta la temperatura evidenciando una transición de fase estructural en la temperatura crítica de 340K, donde es posible encontrar portadores de carga positivos y negativos al mismo tiempo de acuerdo a la gráfica ilustrada por la figura 2.1-(b). Y abajo de la temperatura de transición puede apreciarse valores de concentración de portadores positivos en el orden de  $10^{18}(\text{cm}^3)^{-1}$ .

Los diferentes trabajos con  $\text{VO}_2$  confirman que la estructura del sustrato juega un papel importante en la calidad de las películas de  $\text{VO}_2$ . También se encuentra que la resistencia eléctrica de las muestras cambia por hasta 4 a 5 ordenes de magnitud durante la transición de semiconductor a metal. El mecanismo de la transición no es del todo bien entendido. Se sabe que hay un cambio estructural durante la transición: el dióxido de vanadio para  $T < T_c$  es monoclinico y para  $T > T_c$  es tetragonal semejante a la del rutilo (óxido de titanio). Como ejemplo tenemos dióxido de vanadio crecido sobre sustratos de zafiro (ver figura 2.2) en direcciones (0001) y (1010) son de  $65^{\circ}\text{C}$  y

$55^{\circ}\text{C}$  respectivamente, muy acorde con la temperaturas de transición conocidas para cristales de  $\text{VO}_2$ . La película de  $\text{VO}_2$  sobre zafiro con orientación (0001) ó (1010) muestra una transición de semiconductor a metal acompañada de un cambio de su resistencia en un orden de  $10^4$  ó  $10^5$  respectivamente. Dicha transición fue observada a una temperatura de  $55^{\circ}$  con una histéresis menor que  $1^{\circ}\text{C}$  [20]. Propiedades como su transición característica en el infrarojo, que también cambia dramáticamente en la transición de fase, hacen que las películas de  $\text{VO}_2$  sean usadas en el campo tecnológico de sensores.

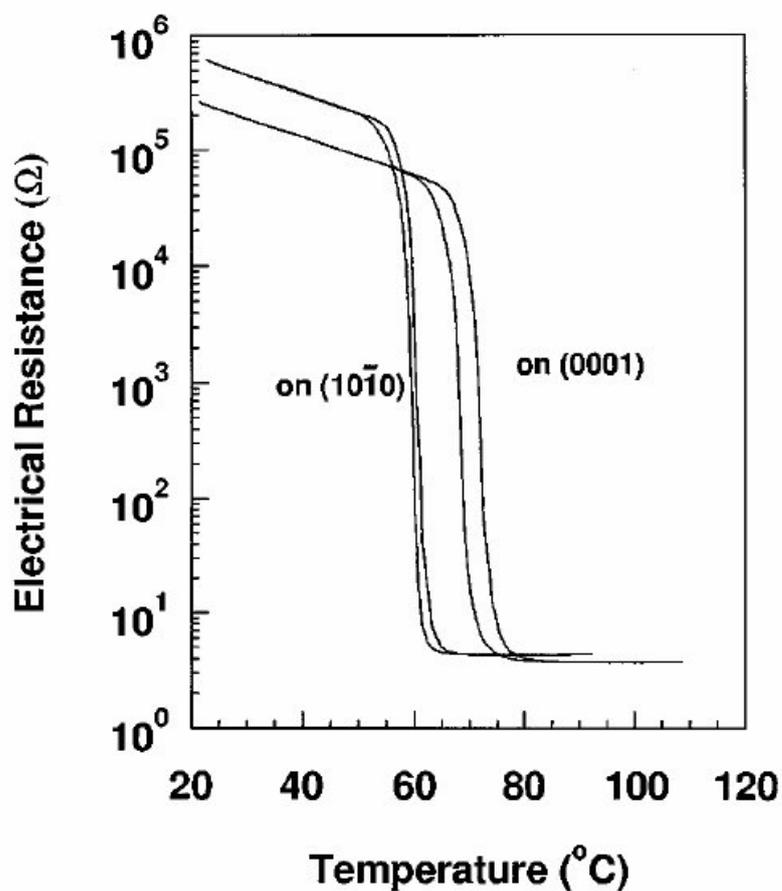


Figura 2.2: Resistencia eléctrica como función de la temperatura para películas delgadas de  $\text{VO}_2$ . Esta figura es tomada de [20]

## Capítulo 3

# INSTRUMENTACIÓN

Este trabajo tuvo como objetivo principal el hacer mediciones de propiedades eléctricas sobre películas de materiales semiconductores, y en particular, de  $VO_2$ . En primera instancia se configuraron los instrumentos de medición para caracterizar propiedades eléctricas de películas delgadas semiconductoras usando el **método de las cuatro puntas** con la técnica de **van der Pauw**. Como se mencionó en la sección (1.3.2), en la aplicación de esta técnica para la medición de la resistividad y efecto Hall, en ambos casos se ejecutan ocho (8) mediciones alrededor de la muestra, siempre inyectando una corriente entre dos contactos al material y tomando la lectura de voltaje entre los otros dos contactos.

La tabla (3.1) señala la manera como deben ser alternados los electrodos para tomar las distintas medidas de voltaje y de corriente, en este caso para encontrar la resistividad de la muestra.

En el caso de mediciones de efecto Hall, los contactos deben estar ubicados de modo que el voltaje se mida en dirección perpendicular a la corriente, en otras palabras las puntas de prueba se sitúan de forma cruzada. Es de apreciarse que no solo la corriente se invierte, sino que también el campo magnético debe invertirse. Este ejercicio nuevamente genera ocho datos de medidas de

| # Medición | Corriente | Voltaje |
|------------|-----------|---------|
| 1          | 1 - 2     | 3 - 4   |
| 2          | 2 - 3     | 1 - 4   |
| 3          | 3 - 4     | 2 - 1   |
| 4          | 4 - 1     | 2 - 3   |
| 5          | 2 - 1     | 3 - 4   |
| 6          | 3 - 2     | 1 - 4   |
| 7          | 4 - 3     | 2 - 1   |
| 8          | 1 - 4     | 2 - 3   |

Tabla 3.1: Contactos en la superficie de la película para efectuar mediciones de resistividad.

| $\vec{B}$ | # Medición | Corriente | Voltaje |
|-----------|------------|-----------|---------|
| +         | 1          | 1 - 3     | 4 - 2   |
| +         | 2          | 3 - 1     | 4 - 2   |
| +         | 3          | 2 - 4     | 1 - 3   |
| +         | 4          | 4 - 2     | 1 - 3   |
| -         | 5          | 1 - 3     | 4 - 2   |
| -         | 6          | 3 - 1     | 4 - 2   |
| -         | 7          | 2 - 4     | 1 - 3   |
| -         | 8          | 4 - 2     | 1 - 3   |

Tabla 3.2: Contactos en la superficie de la película para efectuar medidas de efecto Hall.

voltaje y de corriente, como se muestra en la tabla (3.2). El cambio de dirección de la corriente y del campo magnético sobre la película se debe hacer para ayudar a reducir factores que puedan ser parásitos en las mediciones a efectuarse, tales como efectos de pequeños aumentos en temperatura como producto del paso de la corriente sobre la superficie de la película. Si la superficie de la película no es uniforme esto produce diferencias de voltaje apreciables. En otras palabras, los voltajes medidos de la tabla (3.1) deben ser muy similares entre sí, lo cual también es indicativo de una muestra que posee un factor de simetría cercano a uno (ver la gráfica de la figura 1.7).

Las propiedades eléctricas de interés en este trabajo son la resistividad y el coeficiente de Hall. Fueron medidas en películas delgadas semiconductoras y sustratos de silicio. Para efectuar las mediciones se configuró un juego de medidores de voltaje y de corriente. Un estudio de dichas mediciones ayudó a reconocer y corroborar comportamientos de conducción eléctrica en los materiales observados, al mismo tiempo se estimaron valores de la movilidad de portadores de carga, el tipo de carga mayoritario en la muestra y su posible concentración. En la sección (3.1) se hace una descripción de los instrumentos empleados en las distintas mediciones efectuadas para este trabajo. El montaje experimental que permitió medir resistividad y efecto Hall en este trabajo consta fundamentalmente de dos partes: **Los equipos de medición**, los cuales conforman el "hardware", y una **unidad básica de control remoto**, lo que se supone sea el "software".

### 3.1. RECURSOS

Actualmente, se encuentran múltiples mecanismos de interconexión entre un dispositivo transductor y un PC o computadora. Se trata de interfaces de comunicación que reciben señales de transductores y las convierten a lenguaje de máquina para su posterior tratamiento y control. En este trabajo se empleó un "Bus" de datos IEEE - 448 (abreviación para *Institute of Electrical and Electronics Engineers*, por sus siglas en inglés), comercialmente conocido como PCI-GPIB 488-2<sup>1</sup>

<sup>1</sup>488-2 representa la segunda versión ofrecida por los estándares de ANSI/IEEE hacia el año 1992.

|                 | <b>INSTRUMENTO</b>   | <b>FUNCION</b>  |
|-----------------|--|---|
| <i>Hardware</i> | Keithley Modelo 7065   | Tarjeta de interruptores mecánicos.   |
|                 | Keithley Modelo 7001   | Controla la tarjeta Keithley Modelo 7065.   |
|                 | Keithley Modelo 2400   | Fuente de corriente D.C.  |
|                 | Keithley Modelo 6485   | Picoamperímetro.  |
|                 | Keithley Modelo 2182   | Nanovoltímetro y Termómetro.  |
|                 | coco 005-OMEGA   | Termocupla tipo T   |
|                 | G.M.W. Modelo 3472-70  | Electroimán.  |
|                 | DIM-133 con MPT 230  | Sensor de campo magnético.  |
|                 | PC   | Computadora: Pentium III-windows 2000   |
|                 | PCI-GPIB (IEEE-488.2)  | Interface IEEE - GPIB   |
| <i>Software</i> | <b>Programas</b>   | <b>Controladores ( "Drivers" )</b>  |
|                 | <i>LabView 7.0 Express</i><br><i>Origin 6.0</i><br><i>"M &amp; A Explorer 3.0"</i> | Sensor Campo Magnético<br>Picoamperímetro.<br>Termómetro<br>Nanovoltímetro<br>Targeta de Relés<br>Inversor de campo magnético |

Tabla 3.3: Elementos usados en este trabajo para estudiar resistividad y efecto Hall en películas delgadas de compuestos semiconductores.

(*Peripheral Component Interconnect - General Purpose Instrument Bus*, por sus siglas en inglés). Usando la interface GPIB se logró un acople de medidores que aparece resumido en la figura 3.1. Se acondicionó un programa de lenguaje gráfico en computadora (LabView), con rutinas en que los instrumentos ejecutan comandos de adquisición de datos y así obtener información de la medición sobre las películas trabajadas. La figura (3.1) muestra un entorno para medir resistividad y efecto Hall. Allí se puede ver, en general, la disposición de los principales aparatos que se utilizaron. En el esquema aparece una computadora, que esta enlazada con los medidores, recibe la información de los mismos y a su vez controla y monitorea su estado de funcionamiento. Todo lo hace a través de "paneles virtuales" que simulan los dispositivos electrónicos. Los componentes del montaje experimental aparecen reseñados con la función que desempeñaron en este trabajo y se listan en la tabla 3.3.

1. **Tarjeta de Interruptores Keithley Modelo 7065.** Con este dispositivo podemos cambiar las posiciones de los contactos en la muestra sin necesidad de quitarlos o moverlos físicamente de sus posiciones iniciales. Todas las señales provenientes del experimento llegan a esta tarjeta para ser distribuidos a través de sus conmutadores o interruptores mecánicos (comunmente denominados relés). Esta tarjeta soporta hasta 10 voltios de tension por 1 amperio de corriente. Para visualizar y controlar los movimientos de los interruptores es necesario utilizar el equipo Keithley modelo 7001. Este aparato básicamente provee un panel de controles para acceder a la tarjeta de interruptores.
2. **Nanovoltímetro Keithley Modelo 2182.** Con este instrumento se pueden obtener medidas de voltaje en rangos muy bajos , hasta un orden de  $10^{-9}$  voltios, gracias a su cualidad de lecturas con bajo ruido. El instrumento posee un modo especial para lecturas de temperatura en diversos rangos, de acuerdo a la termocupla que se utilice ( tipos J,K,N,T,E,R,S, y B). En este caso se utilizó una termocupla tipo T, para la cual el aparato ofrece una resolución de  $\pm 0,001^{\circ}C$  aproximadamente. Con el nanovoltímetro se obtienen los voltajes que permiten evaluar la resistividad y el coeficiente de Hall. Para mediciones que requerían de temperatura, se le instaló una termocupla de cobre-constantan tipo T.

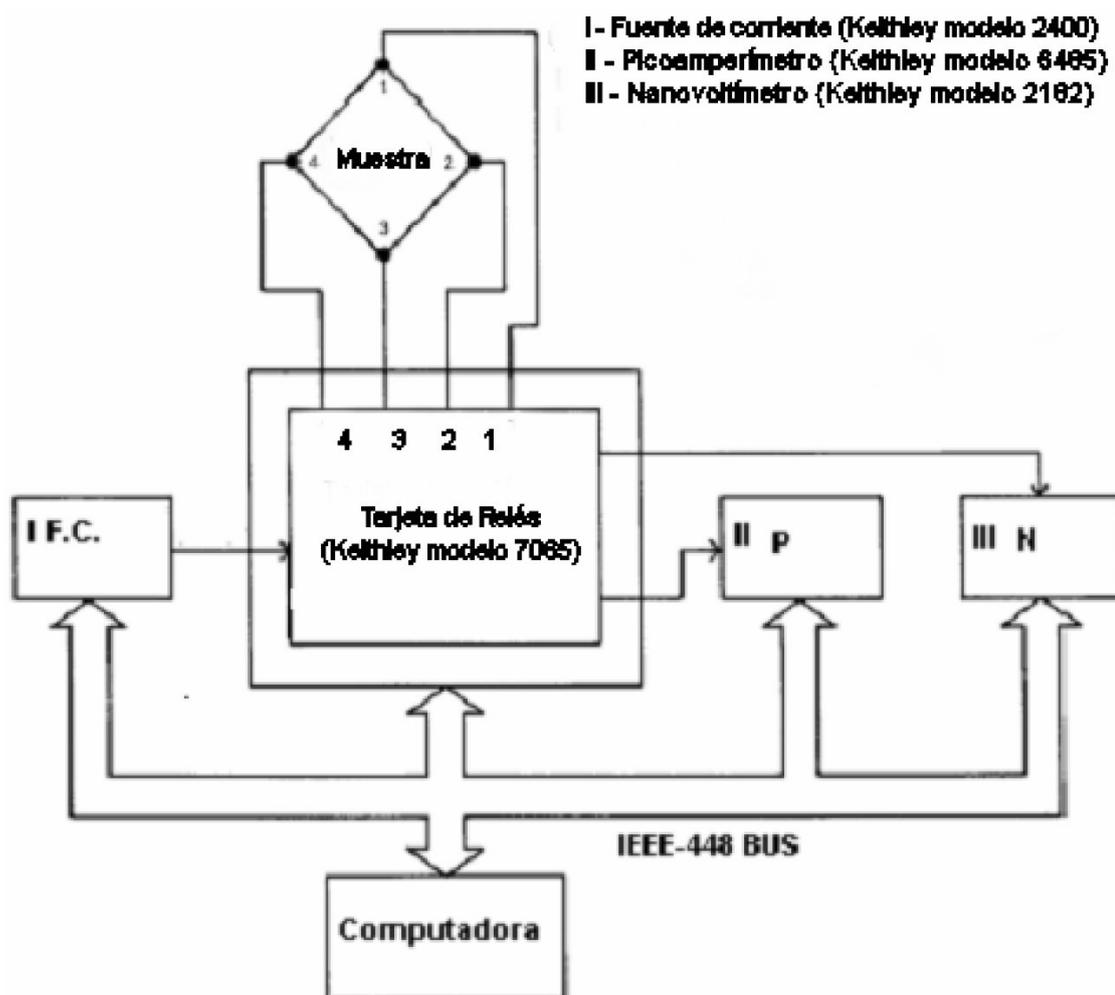


Figura 3.1: Diagrama en bloques de la configuración de instrumentos para medición de resistividad y voltaje de Hall usando la técnica de Van der Pauw.

3. **Picoamperímetro Keithley Modelo 6485.** Este instrumento puede leer corrientes desde  $1pA$  hasta  $1A$  y puede hacer hasta 100 lecturas por segundo. Dentro del experimento fue empleado como un monitor de la corriente que se inyecta a la muestra. Sus lecturas son confiables dentro de  $\pm 10^{-6}A$ .
4. **Fuente de Corriente Keithley modelo 2400.** Este elemento es bastante versátil y posee diversas funciones. Esencialmente se empleó en este trabajo para dos situaciones: como alimentador de corriente en mediciones de resistividad y efecto Hall. Suple corrientes desde  $1\mu A$  hasta  $1A$ . La otra función empleada fue en modo de ohmímetro. Puede medir en un amplio rango de  $20\Omega$  a  $200M\Omega$ . En este trabajo fue necesario medir la resistencia de algunas películas de dióxido de vanadio para corroborar su comportamiento, por lo que este instrumento fué apto para este tipo de medición.
5. **Termocupla OMEGA coco 005.** Esta es una termocupla tipo T, hecha con alambres calibre 005 AWG. Se puede usar adecuadamente en un rango de temperaturas desde  $-200^{\circ}C$  a  $400^{\circ}C$ , con hasta aproximadamente  $\pm 0,001^{\circ}C$  de resolución. La termocupla se instaló sobre la superficie de las diferentes películas de estudio para evaluar el comportamiento de sus propiedades eléctricas frente a cambios de temperaturas.
6. **G.M.W. Modelo 3472-70.** Este es un modelo de electroimán que puede suplir hasta  $3.2T$  si la distancia entre los polos es de aproximadamente  $0.5mm$ . El equipo se encuentra respaldado por una fuente de potencia **modelo 63C 60110 Power Ten** y complementado por un sistema de conmutador inversor de corriente G.M.W. modelo 5970-80 para cambiar el sentido del campo magnético.
7. **DTM 133 con MPT 230.** Este par de instrumentos conforman el microprocesador y el sensor de campo magnético. Con este juego de instrumentos se puede medir hasta  $3T$  con un rango de precisión del  $0.03\%$  y  $50\mu T$  de resolución. Con el sensor MPT 230 verificamos la magnitud del campo magnético generado en el electroimán, lo que es necesario para las mediciones de efecto Hall.

Los programas empleados se muestran en la tabla 3.3, donde tenemos los principales programas utilizados en la adquisición y procesamiento de los datos. Los equipos anteriormente descritos, poseen una interface GPIB. Esto permite un medio de comunicación adicional con el aparato. En primera instancia los instrumentos pueden manejarse desde su propio panel de controles, pero a través del GPIB y usando controladores ("*Drivers*") propios de cada modelo, se pueden crear paneles virtuales para ser manejados mediante un PC. Esto ofrece una ventaja y consiste en que los datos arrojados por el instrumento pueden ser acumulados en archivos para su posterior manipulación. LabView ó *Laboratory Instrument Engineering Workbench*, es un programa especializado en el control y adquisición de datos con instrumentos de laboratorio. Es un programa de ambiente gráfico, que permite construir rutinas versátiles para distintas clases de instrumentos electrónicos. Maneja un lenguaje de máquina y lo traduce a lenguaje  $C^{++}$  gráfico (plataformas Visual-Basic y Java). Los controladores son característicos de cada equipo, pues en ellos se encuentran grabados los paquetes de comandos a los que el aparato responde. A través de LabView se puede tener acceso a dichos controladores, solo hay que elaborar un código que organice una secuencia determinada para ejecutar una tarea requerida como medir voltaje, hacer una gráfica con los puntos que encuentre, etc. En términos generales es hacer un instrumento virtual que contiene los controladores necesarios para que el equipo genere la rutina deseada por el usuario. Es así como el PC se convierte en una *Unidad Remota de Adquisición de Datos*.

### 3.2. CONFIGURACIÓN Y CONTROL DE APARATOS

Para hacer mediciones de efecto Hall desde la unidad remota, se configuró un panel frontal virtual que facilita la interacción con seis instrumentos al mismo tiempo. En las figuras 3.2 y 3.4 se puede apreciar la forma en que están dispuestos los equipos físicamente y los controles y monitores de estos instrumentos usando un panel frontal virtual mediante una interface GPIB.

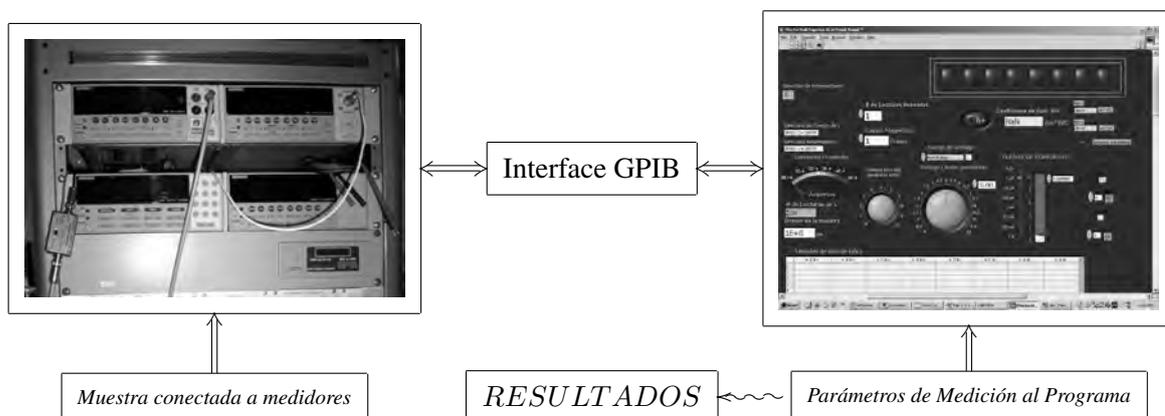


Figura 3.2: Diagrama en bloques del acople de instrumentos de medición y panel frontal virtual usando interface GPIB

1. En primera instancia aparecen los LED<sup>2</sup> que se encuentran en la parte superior derecha del panel de controles e indican el estado, de encendido o apagado, en que se encuentran los interruptores de la tarjeta 7065-Keithley. El estado del LED indica la permutación para los contactos (recordar la figura 1.3.3) de acuerdo con la técnica de van der Pauw. Hay un LED indicador adicional, el cual informa el proceso de inversión de campo magnético. Solo se activa si el campo se dirige en la otra dirección y se restablece solo cuando el campo magnético regresa a su sentido inicial.
2. En el recuadro **FUENTE DE CORRIENTE** se señala la corriente que se inyecta a la muestra. Allí se instala una escala de corriente y se da el valor correspondiente a la corriente deseada. El modelo 2400-Keithley, es quien se encarga de suplir la corriente deseada o programa.
3. Un monitor de lecturas de corriente, que simula un medidor análogo de aguja, indicará su valor tan pronto realice el número de lecturas que el usuario determine en la casilla de **# de Lecturas de I**.
4. Hay un seriado de casillas que conforman valores constantes durante el proceso de medida y luego son llevados a un algoritmo para calcular el **coeficiente de Hall**, por ejemplo:

<sup>2</sup>Ligth-emitting diode, por sus siglas en inglés.

- a)  Espesor de la muestra
  - b)  # de lecturas deseadas . Esta casilla activa la tabla que aparece en la figura (3.3), llenándola con tantos valores como el usuario programe.
  - c)  Campo Magnético . Se debe insertar el valor del campo magnético detectado por el sensor MPT 230.
  - d)  Voltaje Límite permitido . Esta casilla, que además tiene un dial, es para limitar el voltaje de entrada en la muestra, esto se hace para que no supere el voltaje límite de la tarjeta modelo 7065-Keithley. Esta limitación de voltaje se hace sobre el instrumento 2400-Keithley, lo cual es un mecanismo de protección para el instrumento modelo 7065-Keithley.
5. Las casillas que se presentan como  Dirección de [instrumento] , ubican el instrumento dentro de la interface GPIB y ponen en comunicación la unidad remota con el instrumento.
  6. En el panel también se encuentra un dial denominado  Tiempo en cada medición (ms) , y sirve para controlar la velocidad de medición. En general para valores superiores a tres milisegundos los datos son fiables.

La tabla de datos, en la figura 3.3, se simplifica cuando se hace un promedio de los valores contenidos en sus columnas, reduciéndolo a una casilla por columna. Estos valores son llevados directamente al algoritmo en donde se encuentran las ecuaciones (1.21) y (1.22). El código del programa, una parte de él en la figura 3.6, permite cargar estas ecuaciones, y en general todos los parámetros insertados en el panel de controles virtual, como un caso estructurado dentro de la rutina que se sigue dentro del programa elaborado para medir el efecto Hall, generando al finalizar la rutina el valor del coeficiente de Hall.

Las figuras 3.5, 3.6 y 3.7 muestran elementos que conforman el panel de controles virtual. Cada control está respaldado por secuencias gráficas de comandos contenidos en cajas, es decir los drivers o controladores. Cada grupo de cajas, conforma un *nodo*. Como ejemplo tenemos el *nodo de formulas* que observamos claramente en la figura 3.6. Allí se ve como llegan diferentes cables

|   | 4-2 B+ | 4-2 B+ | 1-3 B+ | 1-3 B+ | 4-2 B- | 4-2 B- | 1-3 B- | 1-3 B- |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0 |        |        |        |        |        |        |        |        |
| 1 |        |        |        |        |        |        |        |        |
| 2 |        |        |        |        |        |        |        |        |
| 3 |        |        |        |        |        |        |        |        |
| 4 |        |        |        |        |        |        |        |        |
| 5 |        |        |        |        |        |        |        |        |
| 6 |        |        |        |        |        |        |        |        |
| 7 |        |        |        |        |        |        |        |        |
| 8 |        |        |        |        |        |        |        |        |
| 9 |        |        |        |        |        |        |        |        |

media

|      |      |      |      |      |      |      |      |
|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 0E+0 |
|------|------|------|------|------|------|------|------|

Desviación estandar

|      |      |      |      |      |      |      |      |
|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 0E+0 |
|------|------|------|------|------|------|------|------|

Figura 3.3: Tabla de datos generada por el panel frontal virtual para las lecturas de voltaje en las mediciones de efecto Hall.

de datos proveniente de los demás grupos de cajas, que vistos desde el panel frontal de controles virtual, no son otra cosa más que los parámetros para llevar a cabo las mediciones deseadas.

El código para medir efecto Hall está distribuido en las figuras 3.5, 3.6 y 3.7. Estas figuras muestran facetas del contenido del código de programa para realizar mediciones de efecto Hall como una extensión de la técnica van der Pauw.

En cada figura están contenidos diagramas de bloques, estos se ejecutan de acuerdo al flujo de los datos, los cuales van siempre de derecha a izquierda. Los datos empezarán a fluir por los nodos, solo si están disponibles en terminales de entrada (casillas de entrada de parámetros en el panel frontal), al finalizar la rutina, los nodos suministran la información procesada en terminales de salida (visualizadores en el panel frontal).

Para las mediciones de Resistividad, el panel frontal virtual es análogo al visto en la figura 3.4, solo que aquí no se maneja campo magnético, ver figura 3.8, y las mediciones de voltaje son al contorno de la película, no en forma cruzada como en mediciones de efecto Hall.

El panel frontal para las mediciones de Resistividad posee los mismos parámetros que en la figura 3.4 con un visualizador adicional que nos indica la **Conductividad** y un valor aproximado del factor de simetría  $F$ .



Figura 3.4: Panel Frontal de Control Virtual para efecto Hall. Aquí se reúnen 6 tableros de control, uno para cada instrumento, los cuales físicamente están apilados en un gabinete

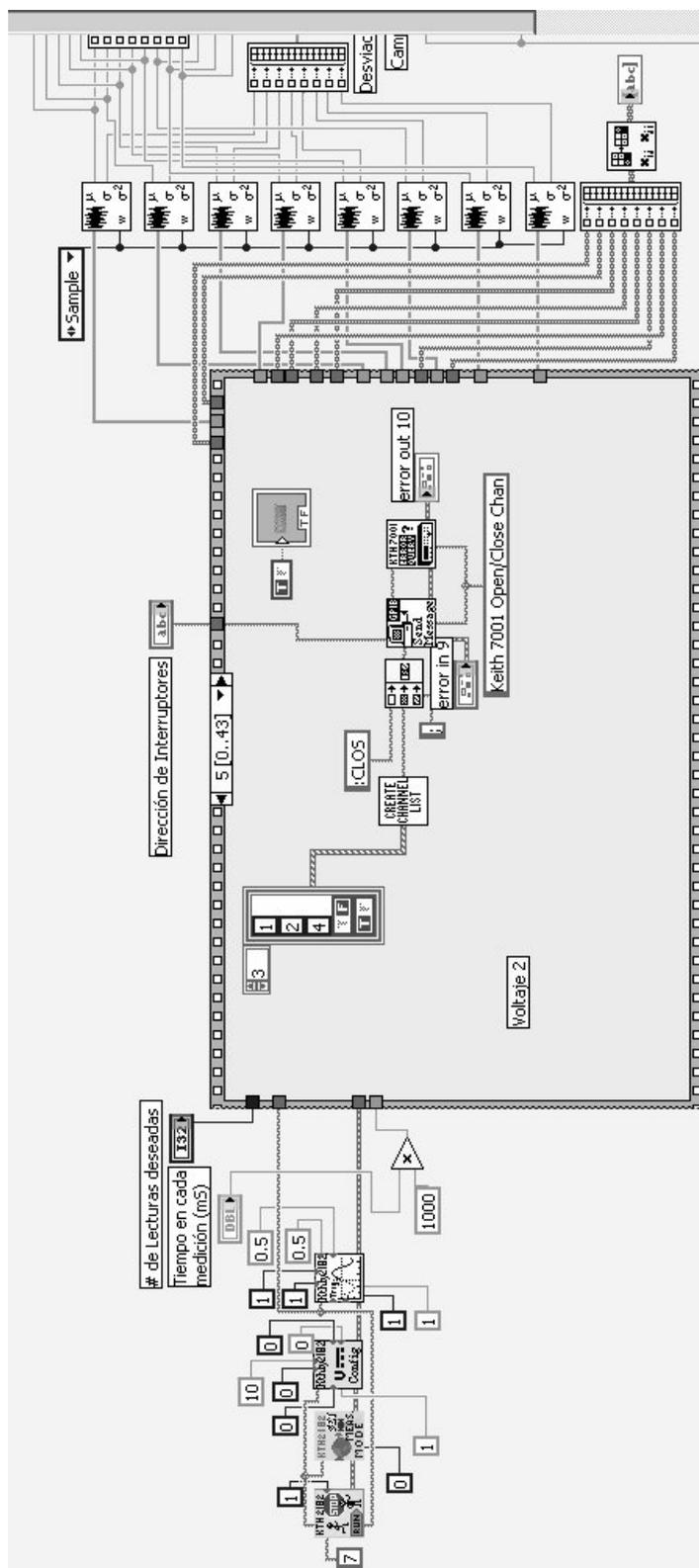


Figura 3.5: Fracción de código. Controlador para tarjeta de interruptores.

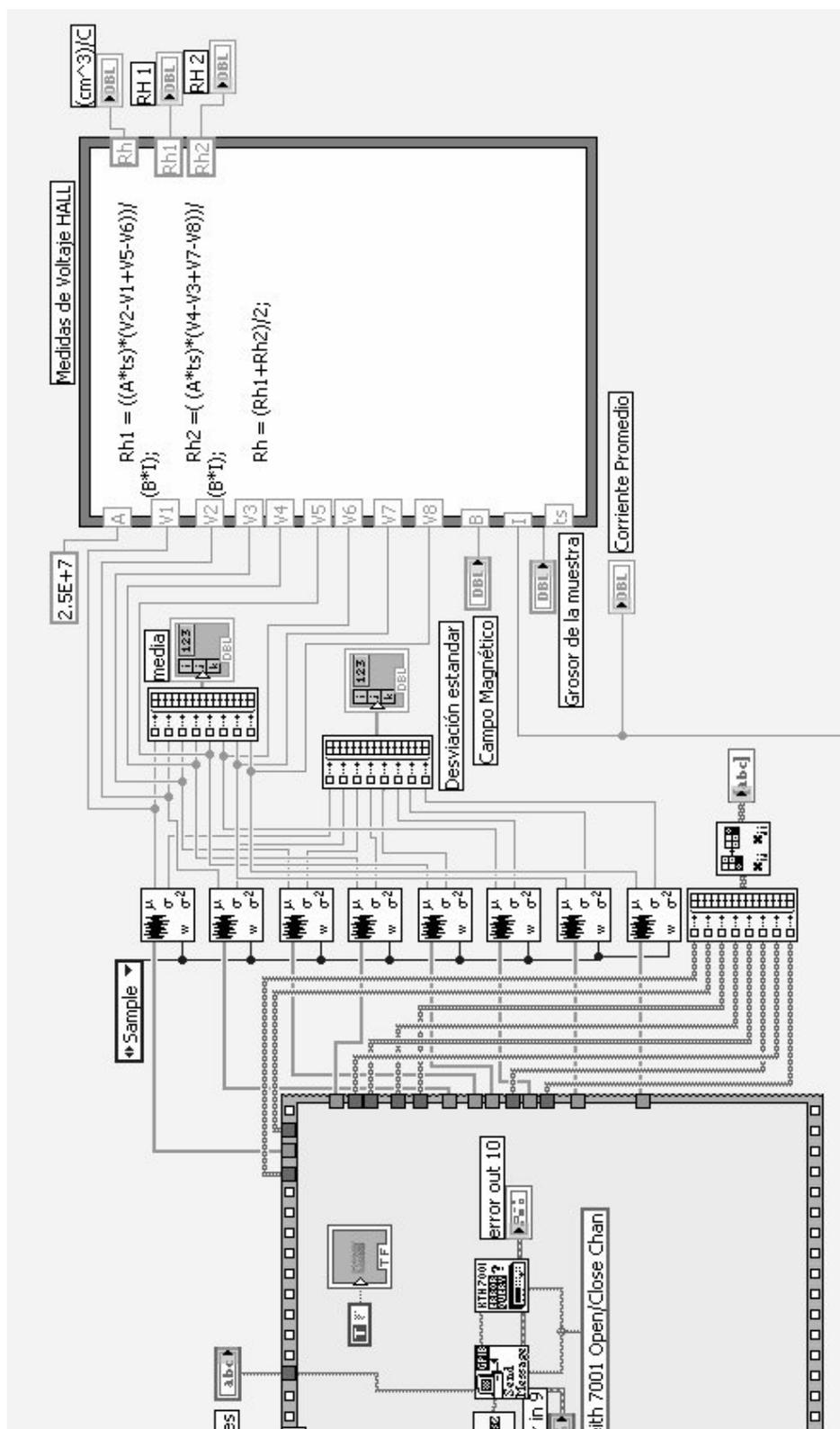


Figura 3.6: Fracción de código. Cálculo del coeficiente de Hall ( $R_H$ ) con los voltajes promedio medidos.

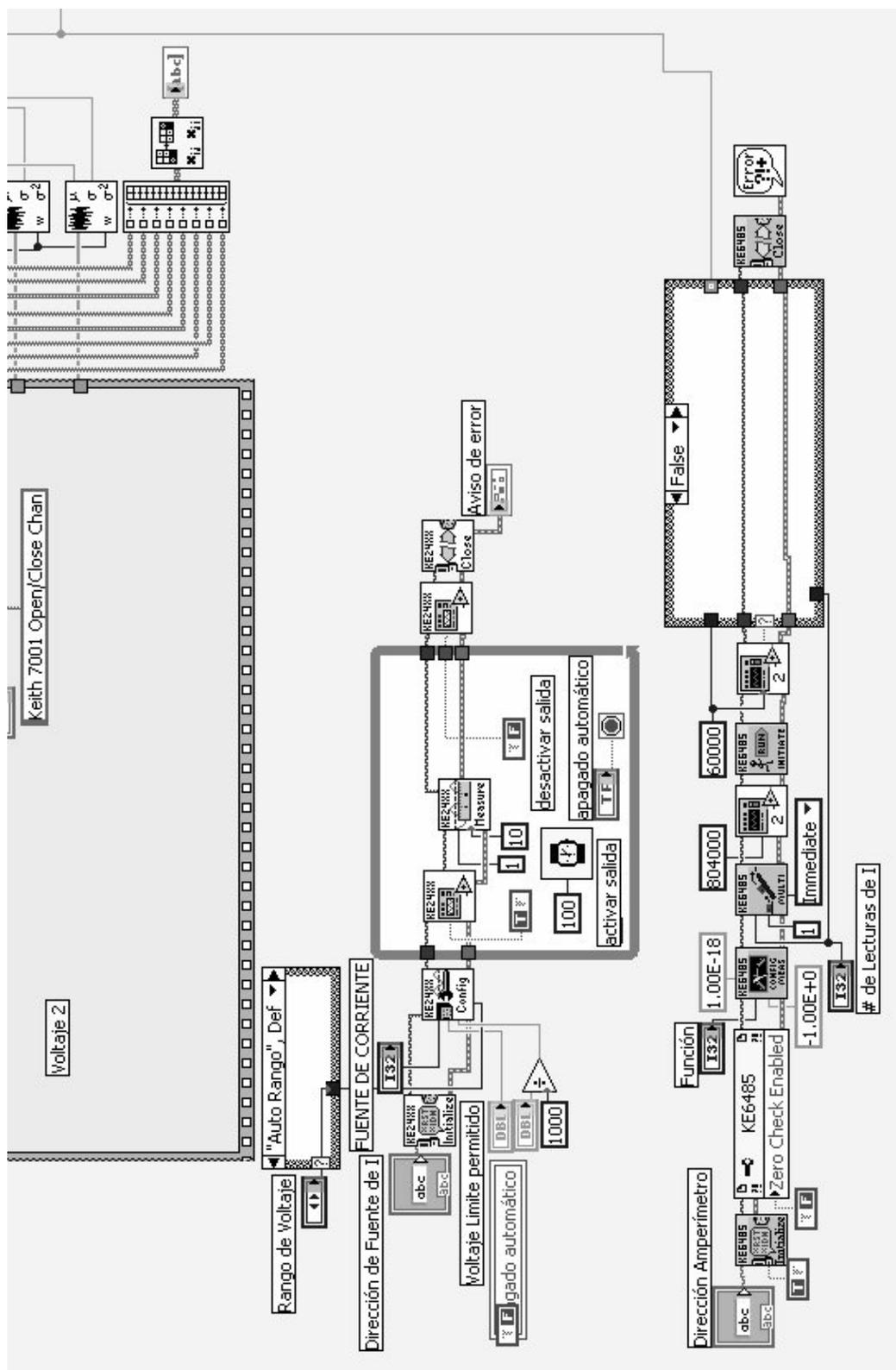


Figura 3.7: Fracción de código. Monitoreo de medidores de voltaje y de corriente.

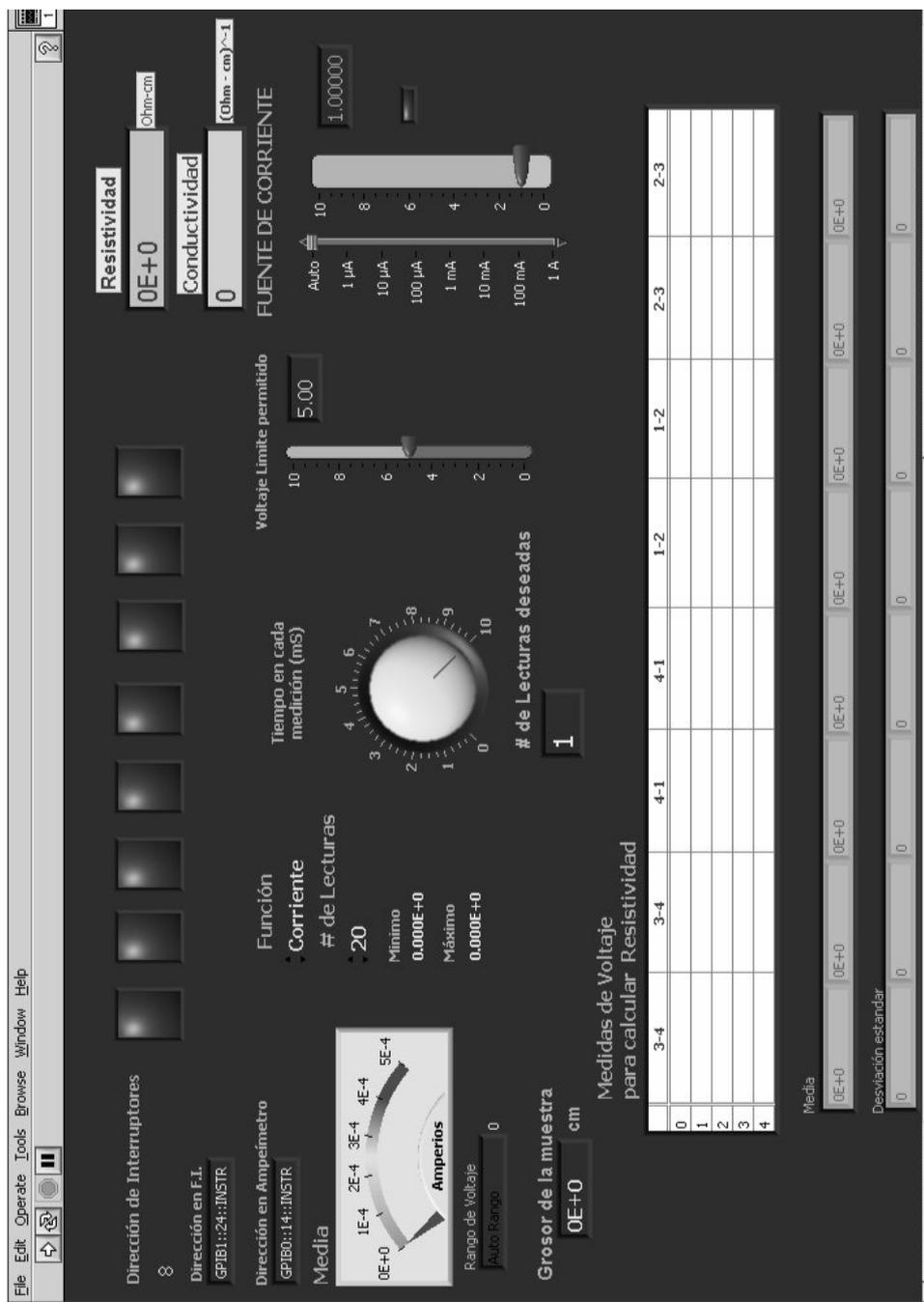


Figura 3.8: Panel de Control Virtual para Resistividad.

Se implementó un panel frontal virtual para determinar el valor de la resistencia versus la temperatura, figura 3.9. Este programa se compone de dos instrumentos, fuente de corriente modelo 2400 - Keithley y termómetro modelo 2182 - Keithley. El programa hace una gráfica de los puntos que son medidos en el experimento, lista los datos y permite guardarlos en archivos \*\*.text, \*\*.exe ó \*\*.dat.

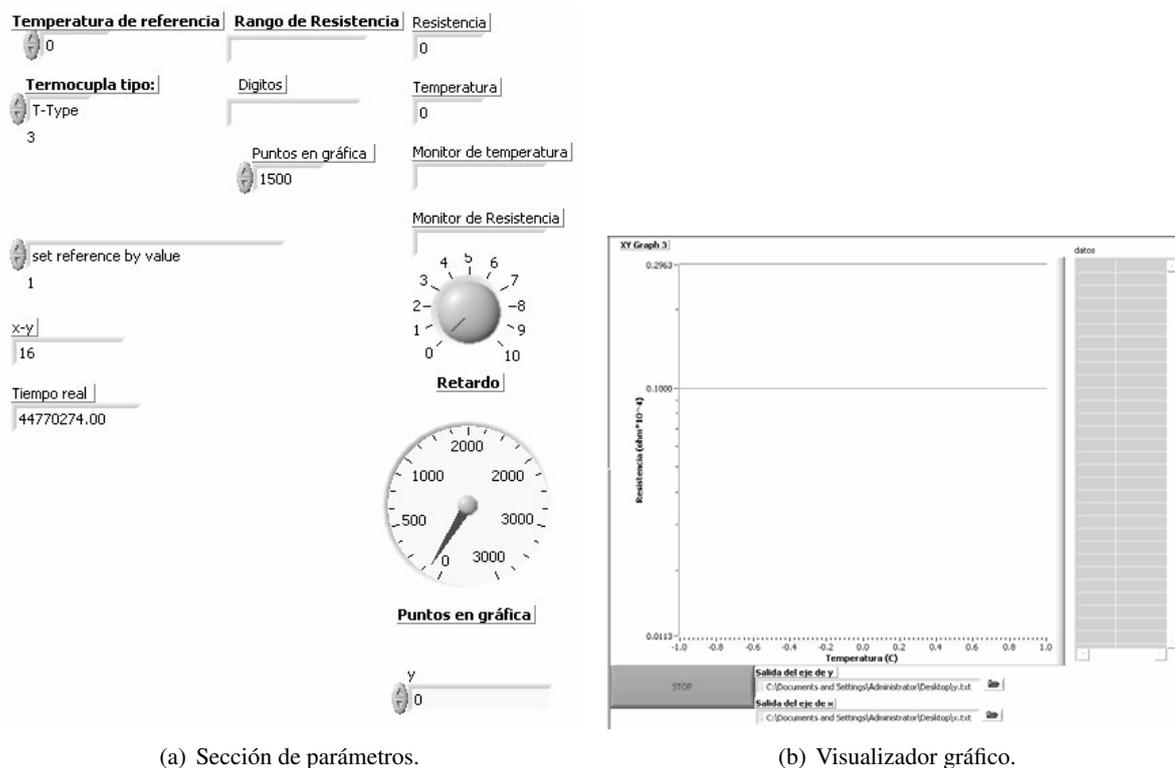


Figura 3.9: Panel de Control Virtual para medir Resistencia vs. Temperatura. Cuadro de parámetros y visualizadores.

## Capítulo 4

# RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 4.1. RESULTADOS

Con los equipos de medición dispuestos según el capítulo anterior, el trabajo se enfocó hacia las mediciones sobre el material de estudio bajo la técnica de van der Pauw. Para empezar se verificó el debido funcionamiento de los instrumentos haciendo mediciones de prueba en sustratos de silicio, poniéndose especial atención a la configuración de la unidad remota. Se tomaron mediciones sobre silicio porque este es un material semiconductor bien conocido. Primero se midió la resistencia y la resistividad en los sustratos usando el panel frontal de los instrumentos y después utilizando el panel frontal virtual de la unidad de control. El propósito de estas mediciones de prueba era verificar los algoritmos de cada programa de medición e identificar los fallos que se produjeran durante las rutinas de adquisición de datos. No se registró problema alguno. La diferencia más importante entre obtener datos desde el panel frontal de los instrumentos y adquirir datos desde la computadora está en la versatilidad y velocidad de esta última para tomar la información proveniente de los instrumentos.

Para los sustratos de silicio, las mediciones obtenidas fueron comparadas con valores típicos de la literatura sobre semiconductores. Además los fabricantes de estos sustratos proveen con sus productos información sobre la conductividad y tipo de portadores.

En el caso de las películas delgadas de  $VO_2$ , los valores obtenidos en las mediciones registran comportamientos bastante similares a los informados por trabajos previos que describen la caracterización de propiedades eléctricas para este material.

#### 4.1.1. Pruebas Iniciales con *Si*.

Se tomaron cinco sustratos de silicio. Tres de ellos tenían especificaciones de conductividad, tipo de portadores y plano de corte, conocidas. Los dos sustratos restantes eran de especificaciones desconocidas. Los sustratos fueron cortados en forma de cuadriláteros de  $10\text{mm}$  de lado. Estos sustratos eran de  $0.031\text{cm}$  de espesor, a excepción de los sustratos con características desconocidas los cuales tenían  $0.051\text{cm}$  de espesor. A continuación se midió la resistividad en cada uno de los sustratos usando el método de las cuatro puntas colineales. Los datos se presentan en la tabla 4.1.

Se instalaron alambres de oro en cada esquina de los sustratos para medir su resistividad aplicando la técnica de van der Pauw. Los alambres fueron soldados a la superficie del silicio con pasta de plata. En general, para este trabajo, la unión del alambre de oro con la superficie de las muestras medidas funcionó muy bien con pasta o pintura de plata, no solo por su alta conductividad eléctrica y estabilidad a elevadas temperaturas, sino también por la adherencia y dureza que adquiere al secar. Esto permite que los alambres de oro se queden fijos mecánicamente, evitando que estén posicionados en falso y resulten en contactos eléctricos vacilantes. Los contactos no superan los  $2\text{mm}^2$  de área.

Los resultados de las mediciones de la resistividad usando la técnica de van der Pauw, también fueron consignados en la tabla 4.1 con el propósito de comparar los valores obtenidos con las mediciones efectuadas con el otro aparato inicialmente. En la tabla 4.1 también aparecen las especificaciones del fabricante para aquellos sustratos de valores conocidos.

El porcentaje de diferencia que aparece en la tabla 4.1, muestra la cercanía de las mediciones en cada método. Sin embargo existen importantes diferencias entre los métodos. Los equipos de este trabajo tienen mayor resolución que el probador de cuatro puntas usado, el cual usa piezas mecánicas que reducen la precisión de la medición, así que la lectura en su visualizador depende de la presión que

| Muestra de Silicio   | Corriente (mA) | Resistividad ( $\Omega - cm$ ) |              | (%)  |
|----------------------|----------------|--------------------------------|--------------|------|
|                      |                | 4-puntas colineales            | van der Pauw | D.   |
| [100] Tipo n         | 10             | 0.015                          | 0.017        | 8.43 |
| [111] Tipo n         | 100            | 19.5                           | 21           | 7.40 |
| [110] Tipo p         | 234            | 2.52                           | 3.24         | 25   |
| Caract. desconocidas | 100            | 2.08                           | 2.26         | 8.29 |
| Caract. desconocidas | 100            | 2.88                           | 2.90         | 0.69 |

1 – 100 $\Omega$  \* cm Resistividad dada por el fabricante

Tabla 4.1: Valores de resistividad encontrados con método de van der Pauw y método de las 4-puntas de prueba colineales. Estos valores fueron medidos a temperatura ambiente  $\approx 21^\circ C$ .

se ejerce a los contactos de prueba sobre la superficie del sustrato. Adicionalmente hay que retirar las puntas y reubicarlas en otro sector del sustrato, y de nuevo hay que hacerlo en distintos sitios del mismo para finalmente promediar los valores. El método van der Pauw se hace más versátil con los equipos aquí utilizados. Además, usando esta técnica los alambres son de contacto permanente con la superficie de la muestra y están ubicados en puntos que cubren la periferia del material.

Como una prueba adicional de mediciones con  $S_i$ , se tomó una muestra de sustrato tipo "p", y bajo el método de van der Pauw, se midió el voltaje de Hall ( $V_h$ ) en función del campo magnético ( $B$ ) aplicado a temperatura ambiente ( $\approx 21^\circ C$ ). Los resultados se muestran en la figura 4.1. Al graficar los resultados y mediante una regresión lineal de los datos, se estimó a partir de la pendiente obtenida el valor del coeficiente de Hall. Para ello se tuvo en cuenta que de la expresión 1.7 tomada en el sistema de unidades c.g.s  $R_H$  queda expresada como

$$R_H = \frac{10^8 * tV_H}{BI} cm^3/C,$$

en donde el espesor del sustrato  $t = 3 \times 10^{-2} cm$  y la corriente aplicada de manera constante era de  $4 \times 10^{-4} A$ . De manera que el valor encontrado para el coeficiente de Hall fue de  $1.2 * 10^3 cm^3/C$ , confirmando un semiconductor tipo "p". Este valor luego fue dividido entre la medición obtenida de la resistividad,  $\rho = 3,5 \Omega * cm$ , encontrándose la movilidad de Hall,  $\mu_H = 325 cm^2/V * s$ . Finalmente, usando la expresión 1.19 se pudo determinar un número para la concentración de portadores positivos a  $21^\circ C$ ,  $p = 7 \times 10^{15} cm^{-3}$ . En la literatura se encuentra que para valores típicos del

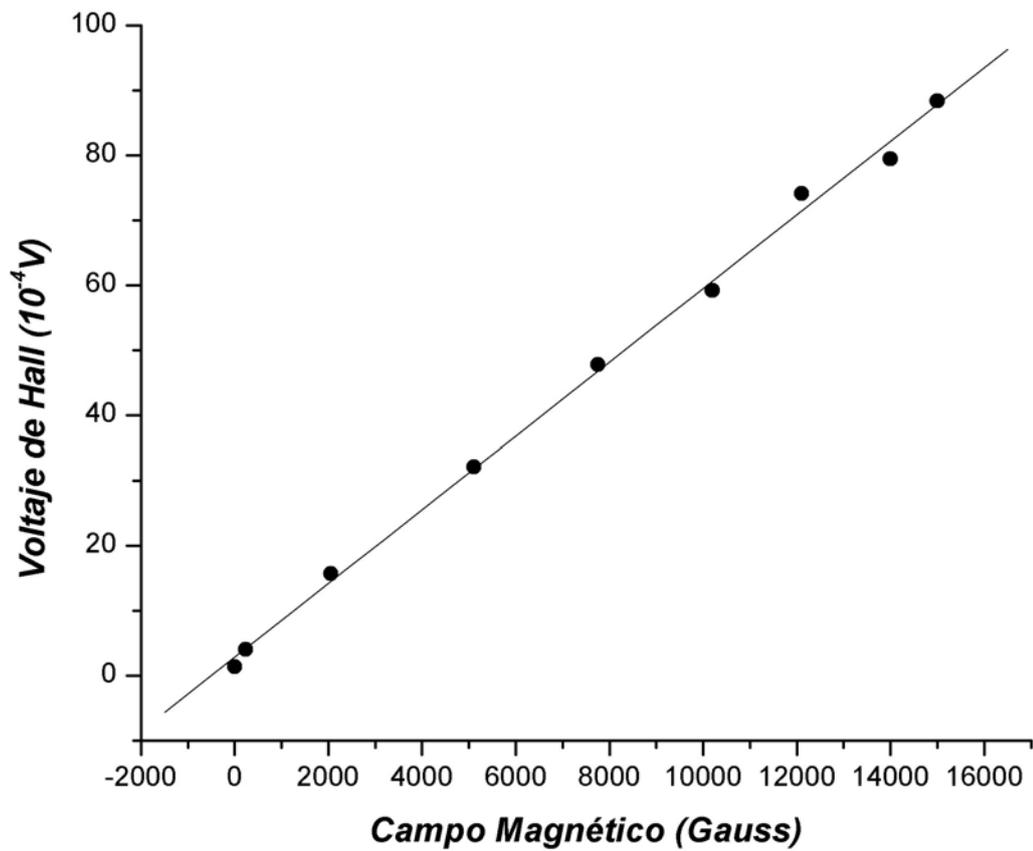


Figura 4.1: Gráfica de voltaje de Hall en función del campo magnético, medido sobre silicio. A partir de los datos tomados se pudo estimar que el coeficiente de Hall es  $1.2 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{C}$  indicando un semiconductor tipo "p", la concentración de portadores estimada en el material fué de  $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  a  $21^\circ\text{C}$  con una movilidad de  $325 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ .

silicio, dopado tipo  $p$ , las movilidades estan entre 380 y 460  $cm^2/V * s$  para concentraciones de  $\approx 10^{15} cm^{-3}$  a 300K. Ver las referencias [10] página 233 y [5] página 458.

#### 4.1.2. Mediciones eléctricas en dióxido de vanadio ( $VO_2$ .)

##### 4.1.2.1. Tipo de muestras.

Se hicieron mediciones en películas de dióxido de vanadio, crecidas por la técnica de Deposición con Laser Pulsado (**PLD**) y sobre distintos sustratos. Las muestras fueron preparadas por colaboradores del Laboratorio de películas delgadas, dirigido por el Dr. Felix Fernandez. Las películas fueron crecidas bajo condiciones de deposición resumidas en la tabla 4.2.

| Blanco<br>Material | Condiciones de crecimiento |           |                                |                        |                          |                     |
|--------------------|----------------------------|-----------|--------------------------------|------------------------|--------------------------|---------------------|
|                    | Película<br>depositada     | Sustrato  | Temperatura<br>( $^{\circ}C$ ) | Presión<br>( $mTorr$ ) | fluencia<br>( $J/cm^2$ ) | Tiempo<br>( $min$ ) |
| V                  | $VO_2$                     | $SiO_2$   | 370                            | 21                     | 4.2                      | 60                  |
| V                  | $VO_2$                     | $SiO_2$   | 550                            | 37                     | 4.2                      | 50                  |
| V                  | $VO_2$                     | $Al_2O_3$ | 550                            | 50                     | 2                        | 60                  |
| V                  | $VO_2$                     | $MgO$     | 550                            | 20                     | 14.1                     | 20                  |
| $V_2O_5$           | $VO_2$                     | $SiO_2$   | 350                            | 30                     | 2                        | 30                  |
| $V_2O_5$           | $VO_2$                     | $SiO_2$   | 550                            | 30                     | 2                        | 30                  |

Tabla 4.2: Parámetros de crecimiento de Películas de dióxido de vanadio en las que se efectuaron mediciones de resistividad y efecto Hall.

La ablación del blanco se efectuó con un *laser de excímeros*, Lambda Physik Complex 110 usado con KrF (emisión 248nm). Durante el crecimiento se mantuvo una atmósfera de oxígeno y argón a una razón de flujo de 0.6 a 1.5 sccm ("standard cubic centemeter per minute", por sus siglas en inglés). La morfología de las películas fue examinada a través de un microscopio óptico y la estructura de las mismas fue analizada mediante difracción de rayos X".

#### 4.1.2.2. Procedimiento.

Las películas fueron depositadas sobre cuadriláteros regulares. Sin embargo en algunos sustratos, usando una máscara, se dejó un espacio libre de material para producir un escalón y hacer medidas del espesor de la película (figura 4.2). En estos casos la forma geométrica de la película es irregular. Se instalaron cuatro alambres de oro de calibre 0.03 AWG en el contorno de las películas usando pasta de plata (ver capítulo 3). El objetivo de los cuatro contactos de oro estaba fijado para hacer mediciones de resistividad en las películas delgadas de  $VO_2$  usando el método de van der Pauw, pero debido a una limitación en los rangos de escala de los equipos de medición, lo cual explicamos al final de esta subsección, fué necesario medir la resistencia de las mismas usando dos contactos, de modo que se tomaron los alambres en los extremos 2 y 4 de cada película, de acuerdo a la numeración que aparece en el dibujo de la figura 4.2, para medir la resistencia eléctrica sobre el material en función de la temperatura. Se tomó el valor de la resistencia en la medida en que la película fue calentándose. Para tal efecto se usó un calentador tipo Peltier. Después se tomó el valor de la resistencia cuando ésta se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente. El enfriamiento en este caso consistía en apagar el calentador.

Para medir resistividad se usaron los cuatro alambres sobre la película, y así poder aplicar la técnica de van der Pauw. Esta técnica también se extendió a mediciones de efecto Hall sobre la película de  $VO_2$  crecida en sustrato de zafiro.

Las películas se sujetaban a la superficie del calentador usando como pegamento pasta de plata, o también podía usarse grasa conductora térmica. El calentamiento de las muestras se hacía lentamente para medir resistencia, a un ritmo de 0.05 voltios por cada 7 segundos aplicados al calentador de Peltier. Era necesario hacer un calentamiento lento de la película, puesto que el dióxido de vanadio es un material sensible a pequeños cambios de temperatura de modo que los valores de la resistencia eran más estables si el calentador lograba estabilizarse en cada incremento de temperatura. Para enfriar las muestras en las que se medía la resistencia en función de la temperatura,

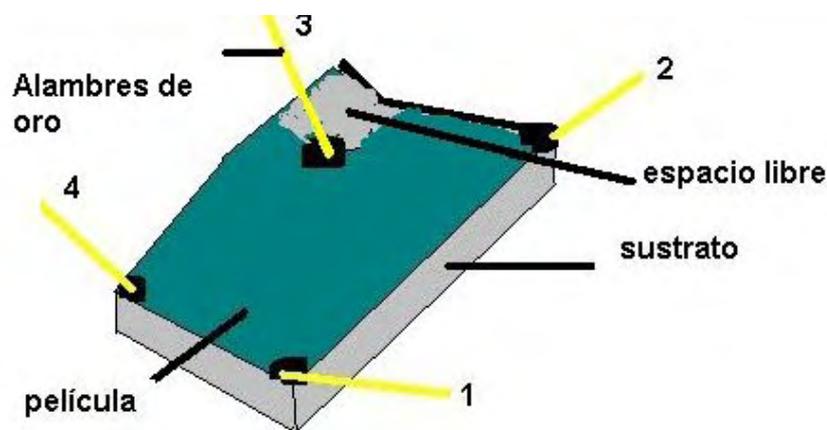


Figura 4.2: Dibujo de la forma adoptada por las películas de  $VO_2$ , después de depositarla sobre sustratos dejando un espacio libre o escalón.

solamente se cortaba el voltaje aplicado en el calentador, dejando que el sistema regresara libremente al punto de partida en la temperatura ambiente, y simultáneamente se medía la resistencia. En el calentamiento de las películas, cuando se medía resistividad, se hacía de una manera controlada, se incrementaba la potencia del calentador Peltier hasta cierto punto y se dejaba a que llegara a una temperatura de equilibrio, solo hasta ese momento se tomaba la lectura de la resistividad. El enfriamiento también era controlado, quitándole potencia al calentador hasta que adquiriera una temperatura de equilibrio, en ese instante se hacía la lectura de la resistividad. Esto debía hacerse porque la medición de resistividad requiere más tiempo, la lectura de resistividad tardaba mínimo 30 segundos.

Los equipos de medición utilizados en este trabajo están configurados para trabajar en medidas de bajo rango de corriente y voltaje. La tarjeta de relés modelo 7065-Keithley soporta 10 voltios de trabajo por un 1 amperio de corriente y esta especificación impide que se puedan medir resistividades de películas cuya resistencia superficial sea del orden de  $100M\Omega$  o más. De modo análogo, la fuente de corriente Keithley modelo 2400 en su modo de ohmímetro posee un rango de escala mínimo de 20 ohmios, lo que impide medir películas de dióxido de vanadio con una resistencia superficial de orden  $10^3\Omega$  o menos. Esto se debe fundamentalmente al proceso de calentamiento, ya

que en la temperatura crítica se espera que la resistencia de la película baje cuatro ordenes sobre el valor inicial. A esta situación se suma el rango de escala máximo que posee el picoamperímetro, el cual no permitirá una corriente circulando por la película superior a 20 miliamperios. En la práctica lo que se hizo fue medir resistencia a aquellas muestras que no se podía medir resistividad. Para otras muestras como la de  $VO_2/Al_2O_3$ , se pudo tomar ambas medidas dado a que su resistencia superficial cubre las especificaciones de ambos instrumentos

#### 4.1.2.3. Descripción de resultados.

A temperatura ambiente, la resistencia de la película de dióxido de vanadio sobre sustrato de óxido de magnesio era del orden de  $10^6$  ohmios. Cuando se calentó la película, la resistencia empezó a descender gradualmente. La figura 4.3, muestra como la resistencia baja sensiblemente con cambios de temperatura. Cada valor de la gráfica fue tomado en un lapso de tres segundos y la sensibilidad de la medición de la resistencia se da a cambios de  $0.01^\circ C$  de temperatura.

Para la película de  $VO_2$  sobre el sustrato de  $MgO$ , ocurre un importante cambio en su valor de resistencia. Esto sucedió en la región de temperaturas comprendidas entre los  $63^\circ C$  y los  $90^\circ C$ , al punto de caer hasta cuatro ordenes de magnitud. Después la resistencia se mantiene aproximadamente constante, más allá de los  $90^\circ C$ , en un orden de  $10^3$  ohmios. La película solo se examinó hasta  $170^\circ C$ . En seguida la película se dejó enfriar cortando la corriente al calentador de Peltier. Se observó entonces un paulatino crecimiento del valor de la resistencia, cerca de la misma ruta del proceso de calentamiento, como si se tratara de un proceso reversible, con una histéresis no mayor de  $1^\circ C$ . La gráfica que aparece en la figura 4.3 reúne los resultados para el calentamiento y enfriamiento de la película. Al regresar a temperatura ambiente la película vuelve a adquirir el mismo valor de resistencia, dentro del error experimental.

El comportamiento descrito anteriormente se reprodujo nuevamente al medir la resistividad del material en función de la temperatura usando el método de las cuatro puntas de van der Pauw. La gráfica ilustrada en la figura 4.4 muestra el descenso del valor de la resistividad a medida que el

material se calentaba. En el rango de  $63^{\circ}C$  a  $90^{\circ}C$  la resistividad decae cerca de cuatro ordenes de magnitud. Este comportamiento confirma trabajos previos reseñados en el capítulo 3, en donde se manifiesta que este fenómeno se debe a una transición de fase estructural, desde una estructura monoclinica bajo la temperatura crítica, a una tetragonal sobre la temperatura crítica. Observando la gráfica de la figura 4.5, en donde se presentan los resultados obtenidos como la conductividad en función del inverso de la temperatura en la escala absoluta ( $K$ ), puede notarse como la conductividad va aumentando cuando aumenta la temperatura, indicando un aumento en la concentración de portadores de carga. Así que antes de que ocurra un crecimiento abrupto de la conductividad a partir de los  $64^{\circ}C$ , la película muestra un comportamiento de material semiconductor con una energía de activación para los portadores de carga con  $\approx 0.07eV$ . El comportamiento lineal de la conductividad en función del inverso de la temperatura del material bajo la temperatura crítica, permite identificar el valor de su pendiente el cual es la energía de activación en impurezas del material semiconductor, dividido por un factor conocido como la constante de Boltzmann

$$pendiente = \frac{-E_a}{k_B},$$

para materiales extrínsecos. De acuerdo a los trabajos previos, la temperatura crítica puede ir de  $55^{\circ}C$  a  $68^{\circ}C$  y su valor depende de las condiciones de crecimiento de la película y la orientación y composición del sustrato. Normalmente para el dióxido de vanadio, dependiendo de si son cristales o películas delgadas, se estipula una temperatura crítica entre  $66^{\circ}C$  a  $68^{\circ}C$  como, por ejemplo, lo indican las mediciones reportadas por Morin[17], Kim y Kwok[20] o las de Borek[24]. Para este trabajo se determinó que la temperatura crítica se encuentra en el intervalo de temperatura en donde la resistencia ó la resistividad se reduce abruptamente, destacando la temperatura en donde el valor de la resistencia o la resistividad cambia más rápidamente. Esto también se define tomando, desde la gráfica, la pendiente ó la derivada de máximo valor en la trayectoria de la curva formada durante la transición de fase estructural.

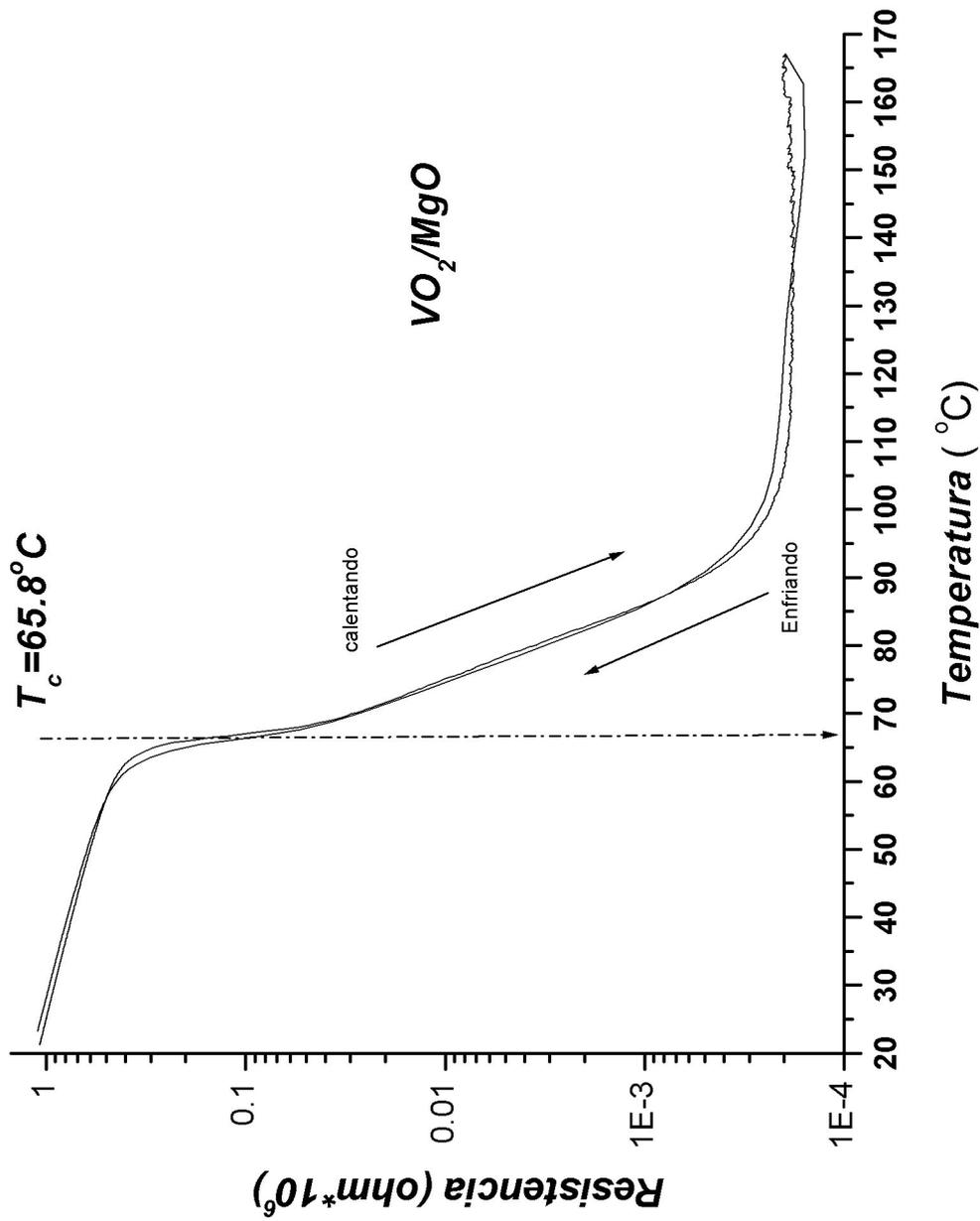


Figura 4.3: Gráfica de la Resistencia de  $VO_2/MgO$  en función de la Temperatura. La gráfica recoge 1470 puntos, en donde se encuentran el calentamiento y el enfriamiento de la muestra. Se nota un pequeño retraso de los puntos en el proceso de enfriamiento, logrando la temperatura ambiente por una trayectoria distinta al proceso inicial.

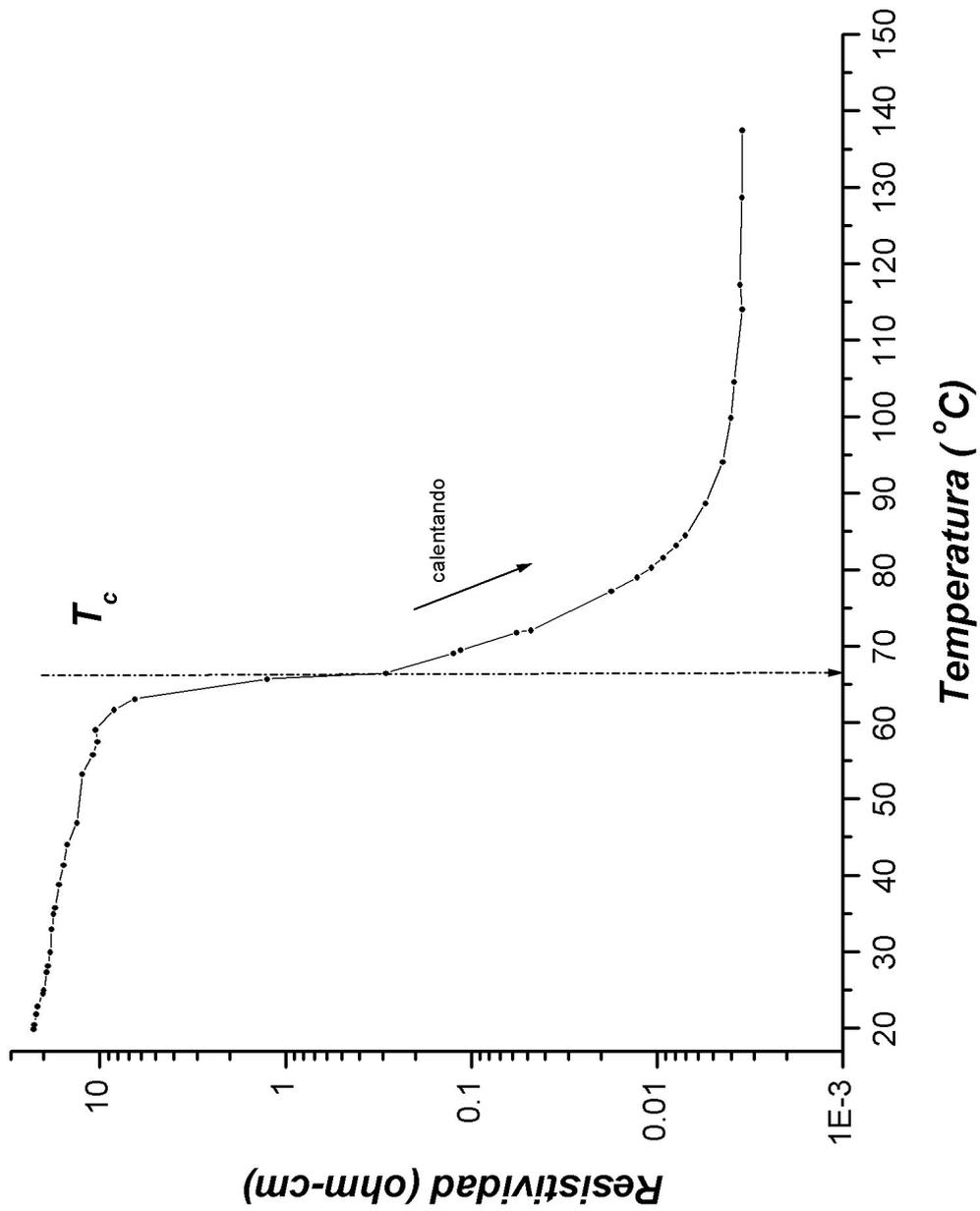


Figura 4.4: Gráfica de la Resistividad de  $VO_2/MgO$  en función de la Temperatura, usando el método de van der Pauw. Aquí, únicamente se midió la resistividad mientras se calentaba la película.

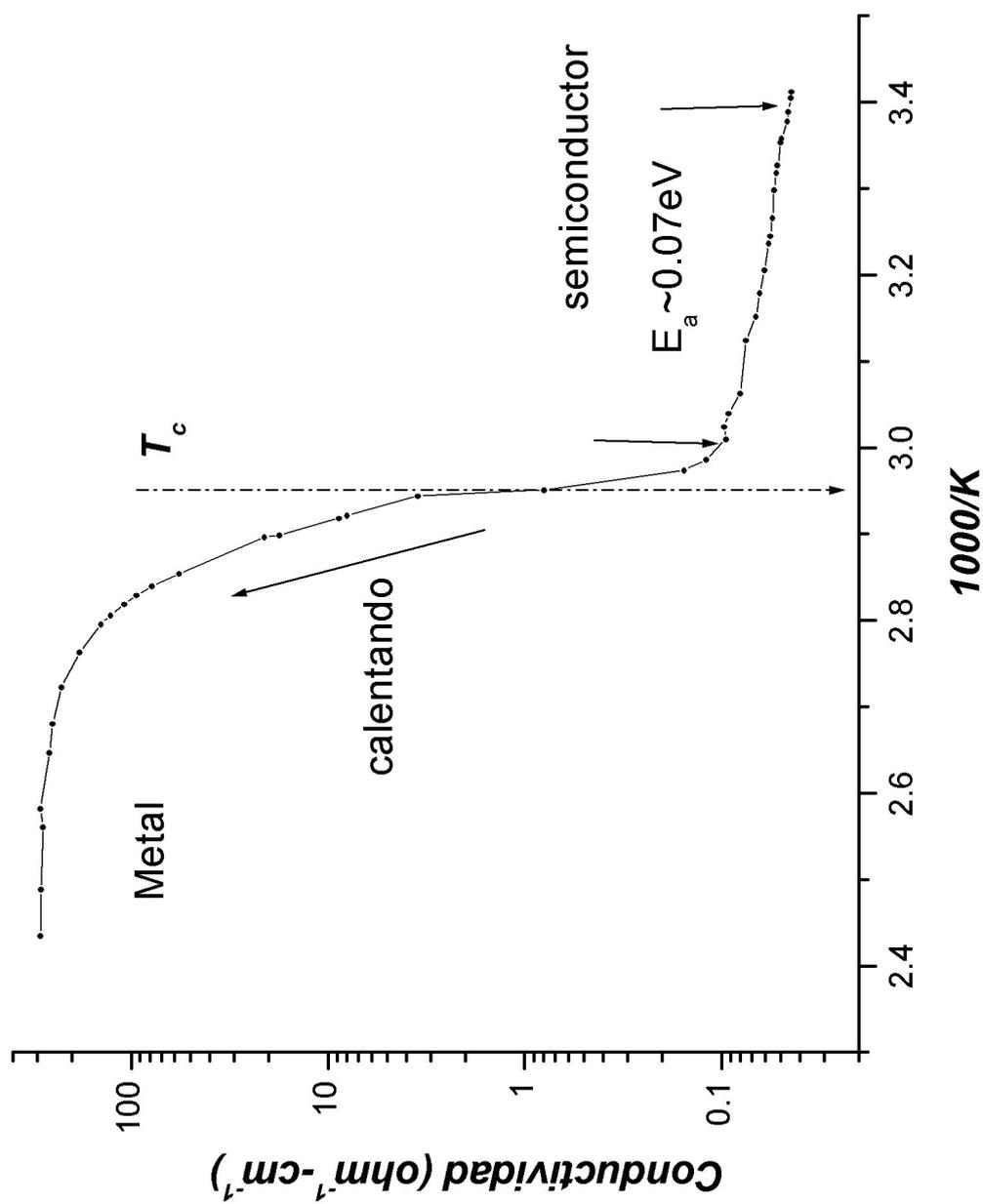


Figura 4.5: Gráfica de la conductividad de  $\text{VO}_2/\text{MgO}$  en función del inverso de la temperatura absoluta.

De modo análogo, para una película de dióxido de vanadio sobre sustrato de zafiro, se midió su resistividad eléctrica en función de la temperatura, calentando y enfriando, de manera controlada, la muestra. La gráfica que aparece en la figura 4.6 muestra el comportamiento de la medición. Esta muestra presenta un abrupto cambio de resistividad en un rango angosto de temperaturas, entre  $63^{\circ}C$  a  $69.9^{\circ}C$ , donde la resistividad cambia en un orden de  $10^5 \Omega * cm$ . Adicionalmente, se genera una histéresis al medir la resistividad cuando la película se estaba enfriando. El ancho de la histéresis no supera los  $4^{\circ}C$ .

Al principio, la película tenía una resistencia de  $\approx 30 \times 10^4 \Omega$  y su resistividad era de cerca de los  $7 \Omega * cm$ . Luego del repentino descenso de la resistividad, esta toma valores del orden de  $10^{-4} \Omega * cm$ , adquiriendo propiedades eléctricas de material conductor. El comportamiento visto en la gráfica de la figura 4.6 se asemeja bastante a los resultados encontrados por otros investigadores[20, 25, 26].

La gráfica de la película de  $VO_2$  sobre  $SiO_2$  que aparece en la figura 4.7, muestra que el cambio de la resistencia ahora ya no es tan pronunciado cerca de la temperatura crítica, con respecto a las primeras películas observadas. La resistencia cae en tres ordenes de magnitud, generando una histéresis amplia de  $\approx 6^{\circ}C$ , al enfriarse el material. Curiosamente la segunda película de dióxido de vanadio sobre sustrato amorfo, referenciada en la tabla 4.2, que también proviene de un blanco de vanadio metálico, muestra (en la figura 4.8) un comportamiento un tanto diferente con respecto a su homóloga. La resistencia cae en dos ordenes con el incremento de la temperatura, un orden menos que la anterior película. No se puede apreciar con facilidad el rango de temperaturas en donde se pueda ubicar la transición de fase estructural. La crucial diferencia de estas dos películas apunta a las condiciones de crecimiento. No son iguales y eso hace que las propiedades eléctricas sean mejores en una o en otra película. Para este caso la primera película muestra rasgos más favorables de conducción que la segunda.

Examinando las películas de dióxido de vanadio depositadas sobre  $SiO_2$ , provenientes de un blanco pentóxido de vanadio (figuras 4.9 y 4.10), cada una crecida con distintos parámetros. Las películas presentan una resistencia menor a  $10^4 \Omega$  en la temperatura ambiente. Al calentar las muestras, la resistencia bajó dos ordenes, comparado con la película sobre sustrato amorfo proveniente de blanco

de vanadio metálico y las películas depositadas en los sustratos de zafiro y óxido de magnesio. No se notó un cambio tan abrupto en la resistencia con respecto a la temperatura de estas muestras. La temperatura crítica para estas muestras está entre  $55^{\circ}C$  y  $65^{\circ}C$ . También se hizo el proceso de enfriamiento de manera natural, a las películas depositadas en sustrato amorfo, de modo que la resistencia se restableció siguiendo una histéresis más amplia con  $\approx 6 - 10^{\circ}C$ , comparado con la película de  $VO_2/MgO$ , la cual no supero  $1^{\circ}C$ , mientras que la película crecida en zafiro tenía una histéresis de  $5^{\circ}C$ .

La figura (4.11), describe los datos tomados para la resistividad en función de la temperatura, de donde se puede observar el cambio de la resistividad, confirmando lo sucedido en los valores de la resistencia de la gráfica en la figura 4.10.

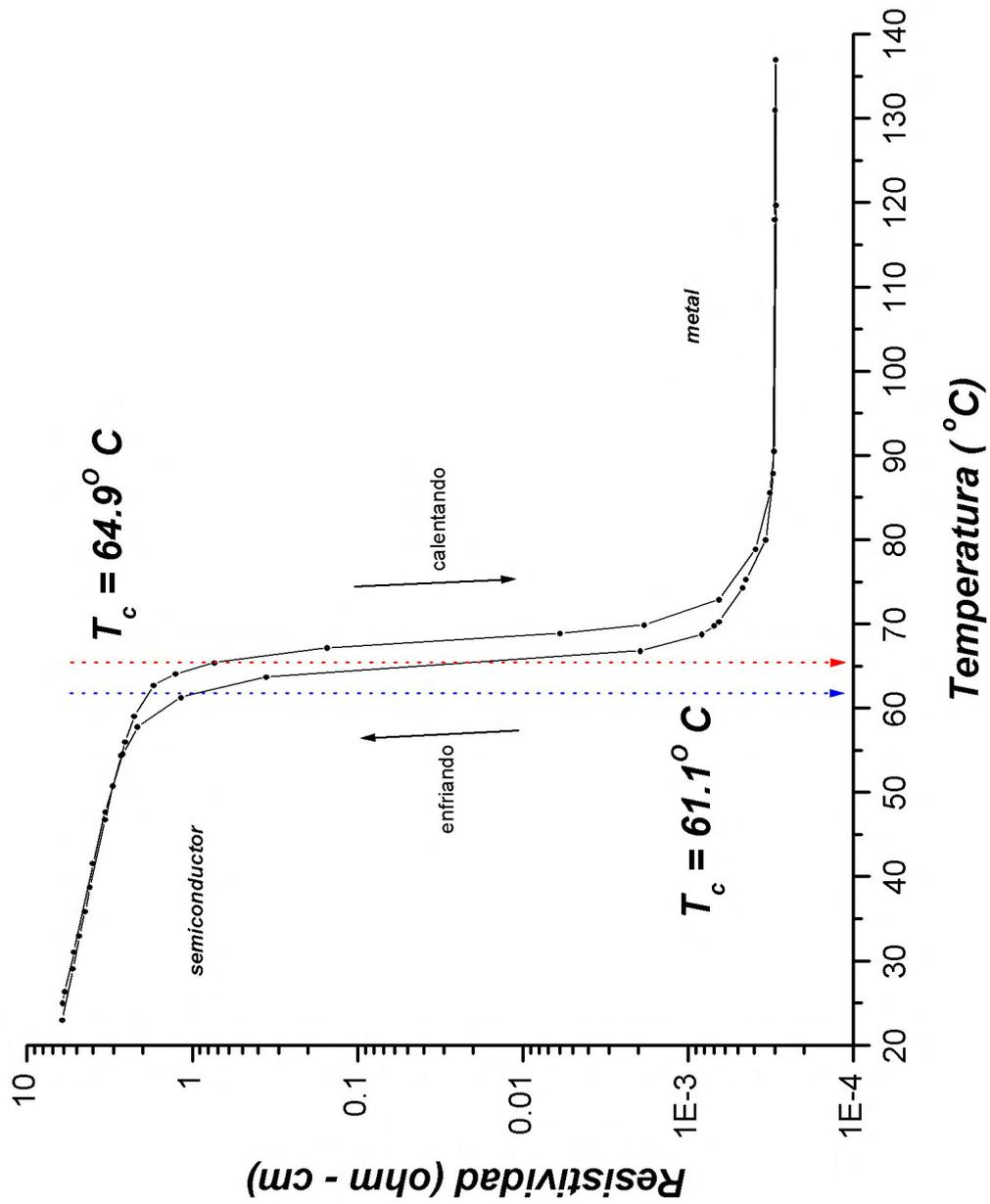


Figura 4.6: Gráfica de la Resistividad de  $VO_2/Al_2O_3$  en función de la Temperatura.

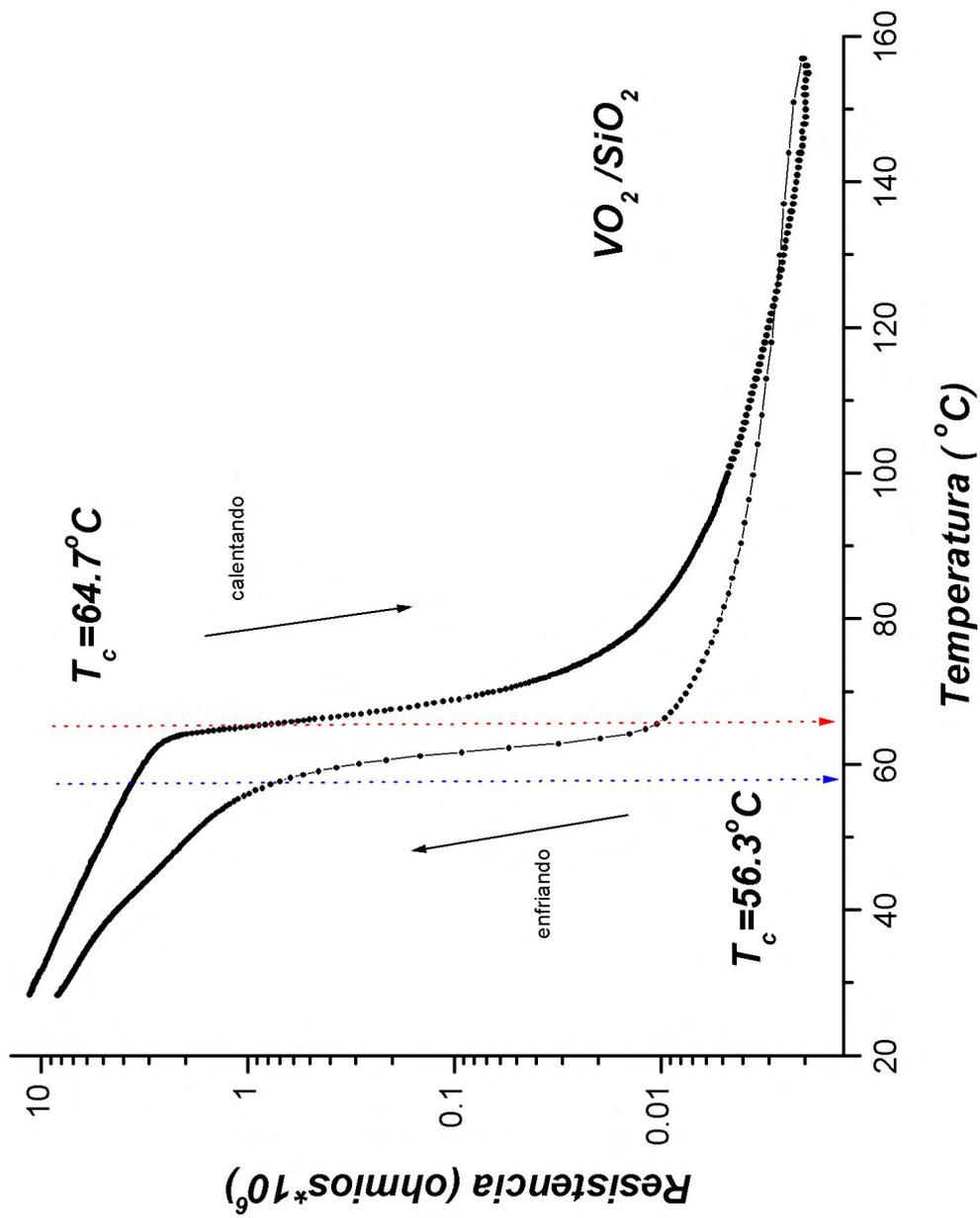


Figura 4.7: Gráfica de la Resistividad de  $VO_2/SiO_2$  en función de la Temperatura. El blanco utilizado para esta película fue V.

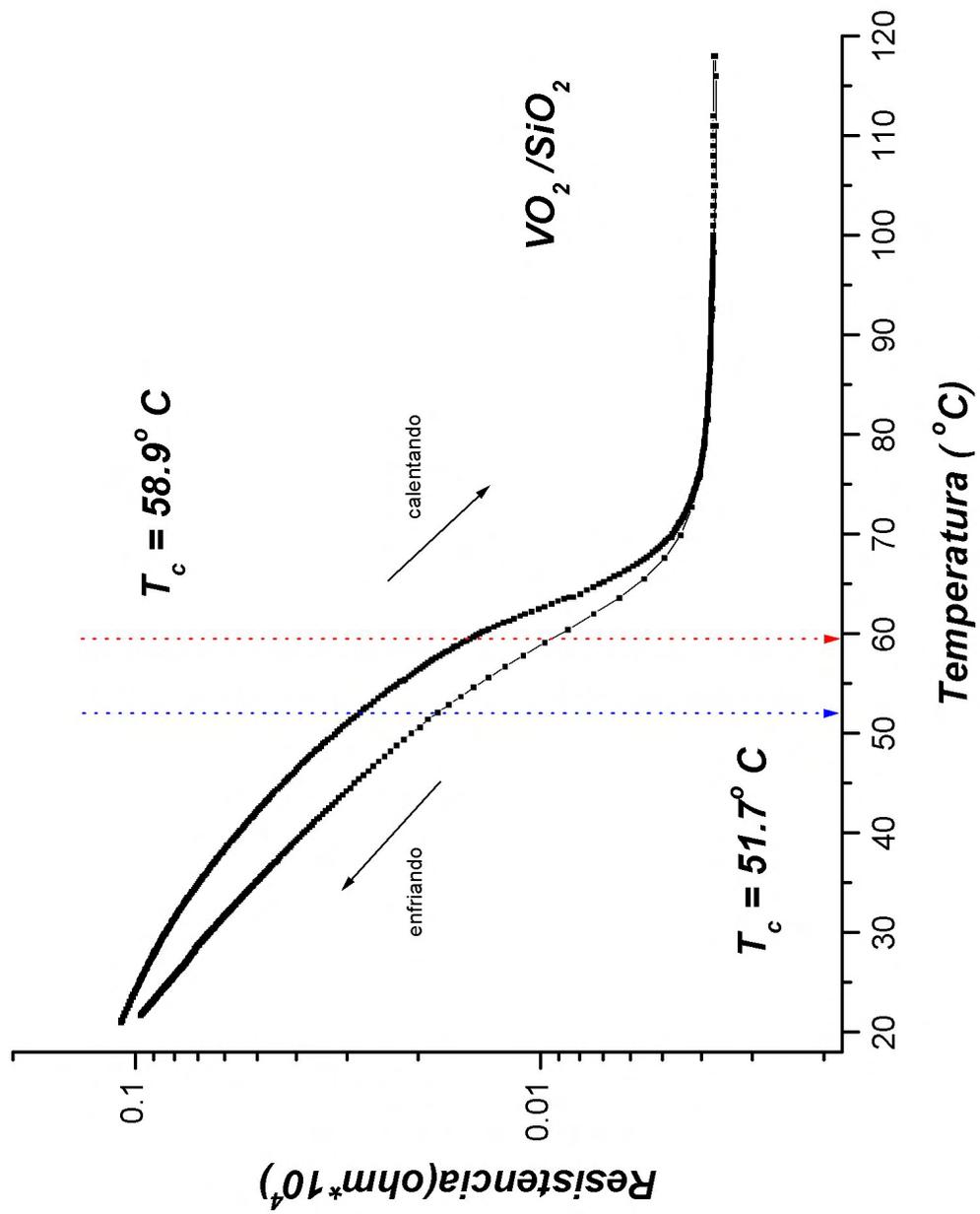


Figura 4.8: Gráfica de la Resistencia de  $VO_2/SiO_2$  en función de la Temperatura. El blanco utilizado para esta película fue V.

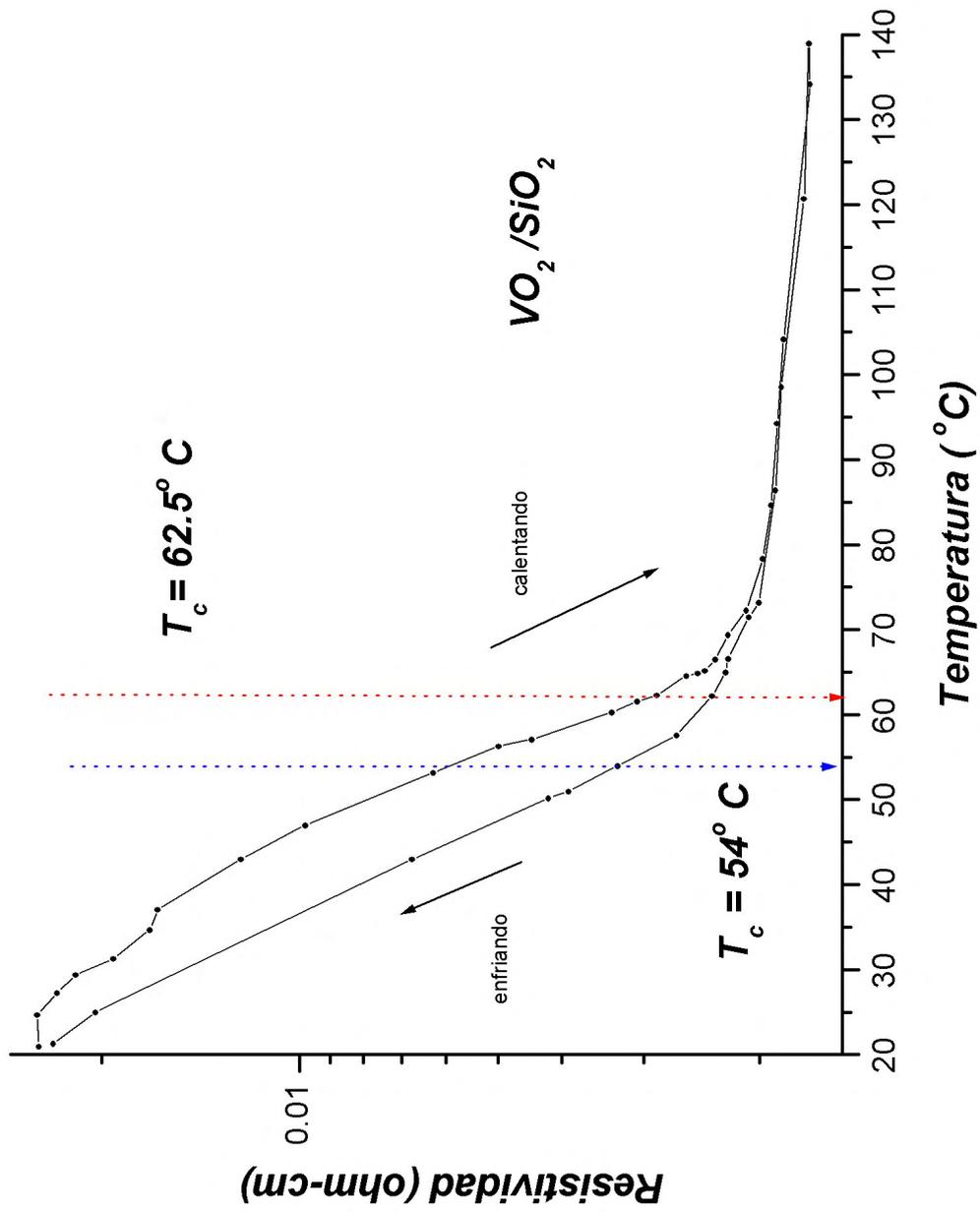


Figura 4-9: Gráfica de la Resistividad de  $VO_2/SiO_2$  en función de la Temperatura. El blanco utilizado para esta película fue  $V_2O_5$ .

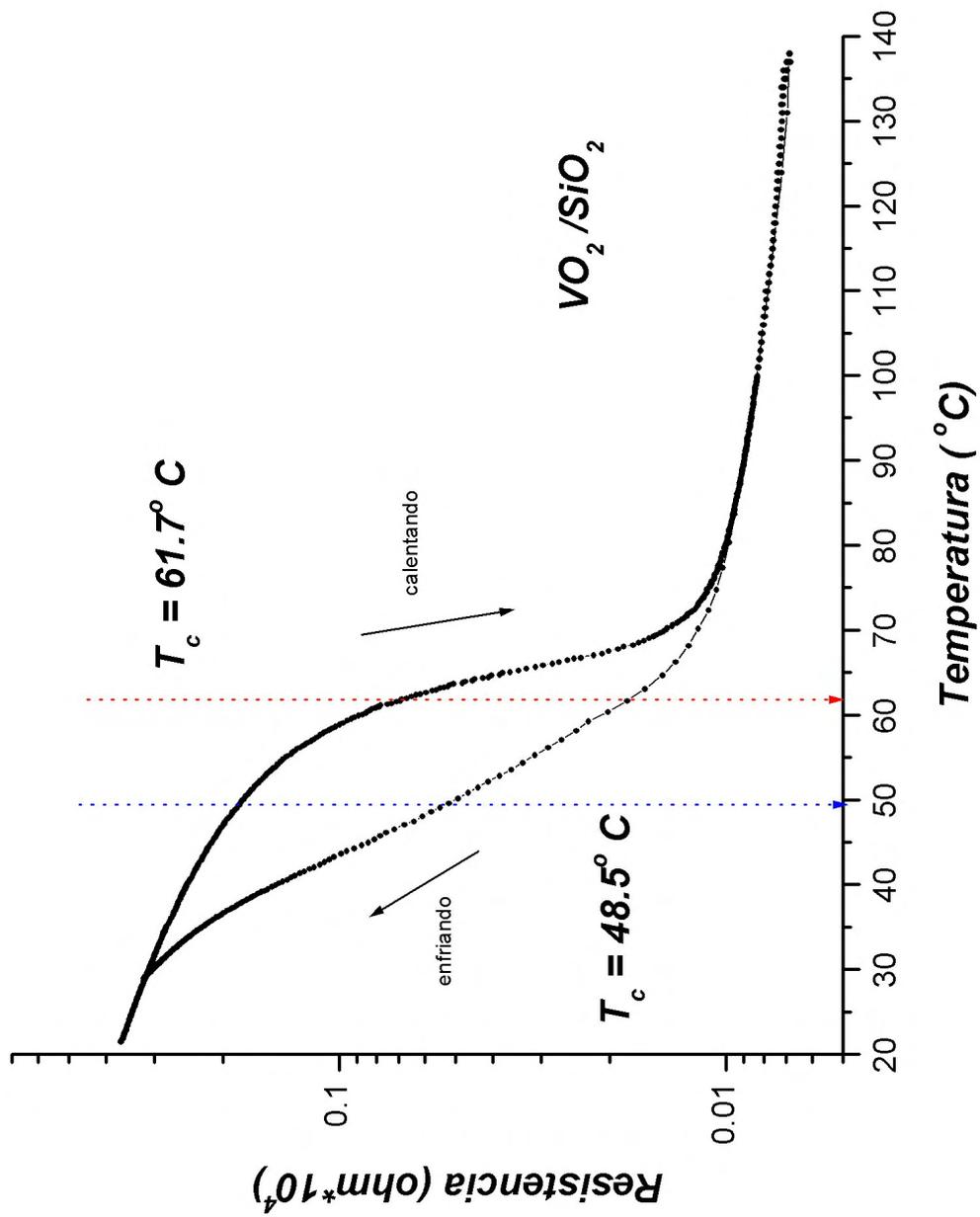


Figura 4.10: Gráfica de la Resistencia de  $VO_2/SiO_2$  en función de la temperatura. El blanco utilizado para esta película fue  $V_2O_5$ .

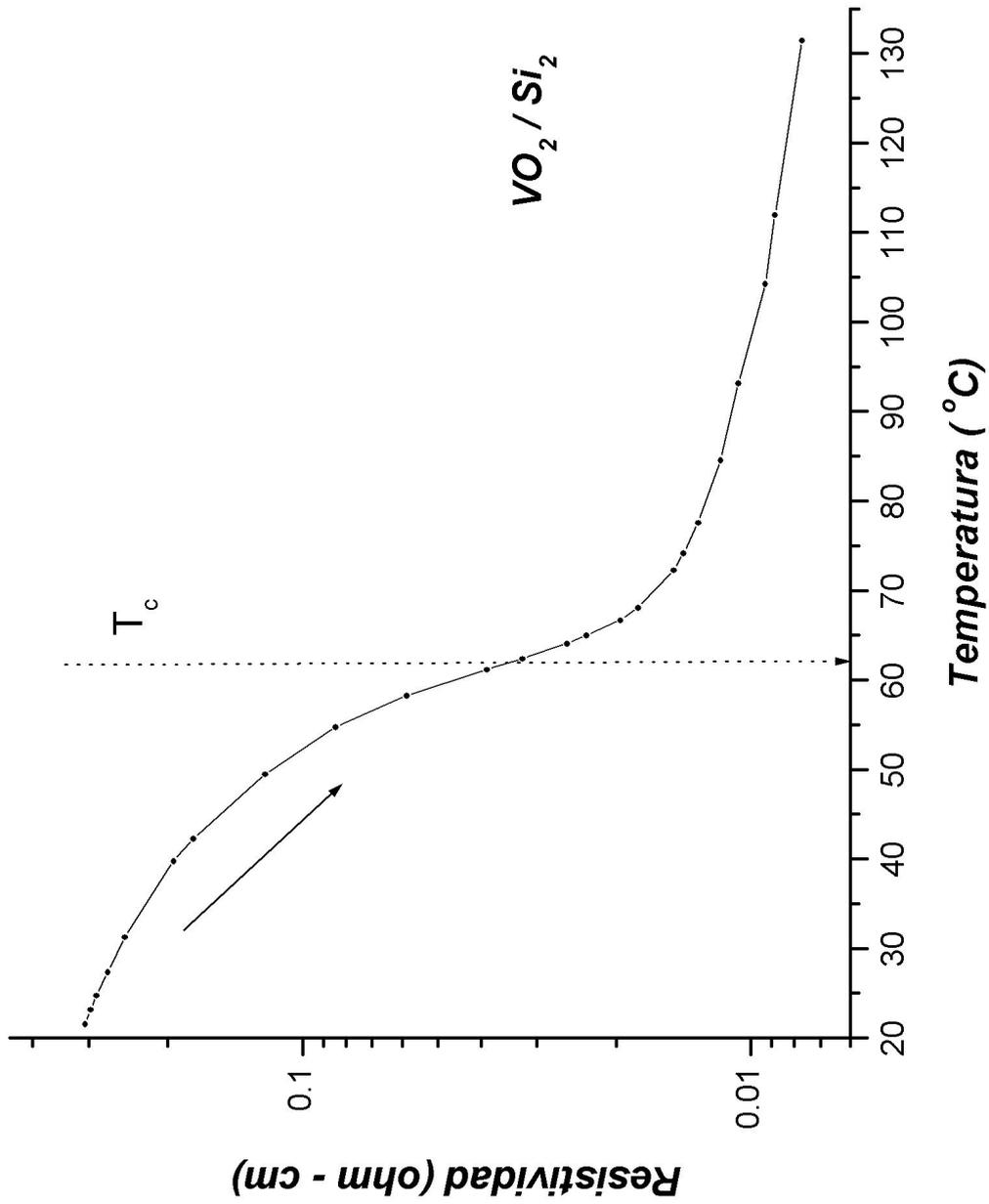


Figura 4.11: Gráfica de la Resistividad de  $VO_2 / SiO_2$  en función de la temperatura.

Se obtuvieron medidas del coeficiente de Hall a diferentes temperaturas de la película de dióxido de vanadio crecida sobre zafiro. Los voltajes de Hall medidos en la película demuestran uniformidad frente al campo magnético aplicado y la corriente. A temperatura ambiente el voltaje de Hall, para esta muestra fue de  $3.34 \times 10^{-5} V$  cuando se le aplicó una corriente de  $1 \mu A$ , y un campo magnético de  $1.6 T$ . El valor estimado del coeficiente de Hall fue de  $20.86 cm^3/C$ , con una concentración de portadores positivos de  $3.1 \times 10^{17} (cm^3)^{-1}$ .

Cuando la temperatura aumentaba en la película, el voltaje de Hall medido perdía estabilidad. Se debe primordialmente a dos razones. Una de ellas era la corriente de trabajo, aplicado a la película durante las mediciones. Es una corriente que está ubicada en el límite inferior de operación del instrumento. Y la segunda razón es el aumento de la conductividad. Ya que esta aumenta de acuerdo a la temperatura, haciendo que el coeficiente de Hall se redujera en su valor. De manera que si el campo magnético y la corriente aplicada permanecían constantes, el voltaje de Hall se hacía cada vez menos perceptible en el instrumento, por lo que había que aumentar la magnitud de la corriente y a su vez fijar una nueva intensidad en el campo magnético, lo cual fue una limitación para estas mediciones, ya que el electroimán solo puede ser alimentado con una corriente máxima de 70 amperios. Si la muestra va en medio de los polos del electroimán, esta va acompañada del calentador, la termocupla y el sensor de campo magnético. Con ese montaje en medio de los polos se logra una distancia mínima de dos centímetros, con posibilidad máxima de 66 amperios entre las bobinas lográndose un campo magnético máximo de 2.2 teslas. Lastimosamente la infraestructura empleada se hizo insuficiente para realizar mediciones de efecto Hall sobre películas delgadas de dióxido de vanadio. Fue gracias a las propiedades eléctricas básicas descritas por la película de  $VO_2/Al_2O_3$ , lo que permitió captar mediciones con el uso del efecto Hall. Para las demás muestras no fue posible captar voltaje de Hall.

En la tabla 4.3, se resumen algunas mediciones de efecto Hall encontradas en la película de  $VO_2$  sobre  $Al_2O_3$ . Con los instrumentos se determinó el valor de la resistividad y el coeficiente de Hall. En seguida se estimaron los resultados de la concentración de portadores y movilidad a través de las relaciones 1.7 y 1.19. Aquí los portadores se tomaron positivos de acuerdo a los signos arrojados por

| Campo Magnético | Corriente (mA) | VO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) |                                   | Concentración (cm <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup> | $\mu_H$ (cm <sup>2</sup> /V * s) |
|-----------------|----------------|---|-----------------------------------|--|----------------------------------|
|                 |                | T(°C)   | R <sub>H</sub> cm <sup>3</sup> /C |  |                                  |
| 1.6T            | 1              | 21  | 20                                | 3.5*10 <sup>17</sup>                           | 3.4                              |
| 1.6T            | 1              | 24.3  | 10                                | 7.4*10 <sup>17</sup>                           | 1.61                             |
| 2.2T            | 4              | 38  | 6.17                              | 1.2*10 <sup>18</sup>                           | 1.2                              |
| 2.2T            | 4              | 41  | 5.82                              | 1.27*10 <sup>18</sup>                          | 1.3                              |

Tabla 4.3: Mediciones de efecto Hall obtenidas en la película VO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

el coeficiente de Hall en el rango de temperaturas donde el material es aún semiconductor. Podemos recordar las referencias mencionadas en el Sección 2.1 ([19, 23]), en donde aparecen mediciones de efecto Hall realizadas sobre dióxido de vanadio en polvo y películas delgadas de dióxido de vanadio sobre zafiro y silicio, el resultado encontrado por los investigadores fue de portadores positivos para sus muestras con concentraciones en el orden de  $10^{17} - 10^{18} \text{cm}^{-3}$  y mobilities muy bajas. Ellos lograron calentar las muestras a temperaturas más allá de la temperatura crítica lo que les llevo a obtener resultados más amplios. En nuestro caso, nuevamente interfirió la infraestructura de los aparatos utilizados para medir, en este caso la distancia entre los polos del electroimán impidieron que el calentador entrara directamente a calentar la película. Alternativamente se usó una extensión de cobre que comunicara por conducción térmica los gradientes de temperatura necesarios para calentar la muestra. Sin embargo solo se pudo calentar hasta  $55^\circ\text{C}$  ya que la extensión de cobre disipaba por convección un importante porcentaje de la temperatura proveniente del calentador Peltier. Se ideó otro sistema para conducir calor a la muestra sin afectar la distancia entre los polos, mediante un flujo de aire caliente. No dió resultado porque el mecanismo de control del flujo implicaba un coste adicional en tiempo y materiales, además usando un prototipo se comprobó que comprometía negativamente piezas importantes del electroimán como un calentamiento innecesario de las mismas.

Las películas de dióxido de vanadio crecidas en sustrato de zafiro ofrecen mejores propiedades eléctricas dado a la orientación con que crece la estructura cristalina. En cambio las películas crecidas en cuarzo fundido (SiO<sub>2</sub>) ofrece una superficie de crecimiento difusa para el material de la película, induciendo más dispersión en los portadores de carga generando bajos valores de movili-

dad.

En el caso de la película crecida sobre sustrato de óxido de magnesio, las propiedades eléctricas también son perceptibles, pero no fue posible detectar voltaje de Hall antes de su temperatura de transición.

## Capítulo 5

# CONCLUSIONES.

Usando herramientas "LabVIEW" se configuró una unidad remota (PC), que monitorea y controla el funcionamiento de instrumentos de medición de voltaje y corriente. Con estos instrumentos se aplicó la técnica de van der Pauw para realizar medidas eléctricas en películas delgadas semiconductoras de dióxido de vanadio y sustratos de silicio.

Las mediciones eléctricas encontradas en las películas delgadas de dióxido de vanadio dependían de la manera como se prepararan, como por ejemplo el sustrato en donde eran depositadas, las condiciones de crecimiento y otros parámetros que influyen sobre las propiedades de transporte (resistividad, movilidad y concentración de portadores), ópticas, estructurales, y su morfología.

Se usaron sustratos de silicio para verificar el funcionamiento adecuado de los instrumentos, tomando mediciones sobre los sustratos y comparándolos con datos de la literatura y mediciones realizadas por otro instrumento.

Se pudo observar que las películas de dióxido de vanadio crecidas en sustratos de zafiro muestran un cambio de resistencia más notorio que el observado en películas depositadas sobre sustrato amorfo ó sobre MgO. Adicionalmente, la película sobre zafiro exhibía un cambio abrupto del orden de  $10^5 \Omega$  cercano a los  $68^\circ C$  de la temperatura de transición estructural.

Las dos primeras películas delgadas que aparecen en la tabla 4.2, fueron obtenidas de un mismo blanco (vanadio) y crecidas sobre sustratos iguales (vidrio), presentan características eléctricas no-

tablemente distintas y se atribuye a que fueron crecidas con diferentes condiciones, presentándose mejores cualidades eléctricas en la primera película que en la segunda.

Sin tener en cuenta el sustrato, la película de dióxido de vanadio obtenida de un blanco de vanadio metálico, ofrecía una alta resistencia eléctrica comparada con la película obtenida de un blanco de pentóxido de vanadio.

Se pudo graficar el comportamiento de la resistencia y la resistividad eléctrica de películas de dióxido de vanadio, depositadas en diferentes sustratos, frente a un cambio de temperatura. Se pudo ver la transición de fase estructural en la temperatura crítica esperada. Se compararon los resultados obtenidos con trabajos efectuados por otros grupos de investigación.

Se logró medir voltaje de Hall en la muestra de  $VO_2/Al_2O_3$  que fue del orden de  $10^{-5}V$  en el rango de temperaturas en el que el dióxido de vanadio aún sigue siendo semiconductor, con concentraciones de  $10^{17} - 10^{18}(cm^3)^{-1}$  encontrándose portadores de carga positivos con movilidades entre 1 y  $2 cm^2/V * s$ . No se logró medir voltaje de Hall en las muestras crecidas en sustrato de vidrio y MgO. Una de las razones fue por limitación e insuficiencia de la infraestructura en el experimento, como por ejemplo, mecanismos para elevar la magnitud del campo magnético, mecanismos para aumentar la temperatura y para aumentar los rangos de escala en los limitadores de voltaje y de corriente.

## 5.1. Consideraciones.

Este trabajo coadyuva a relacionar los resultados dados por las muestras con la manipulación de las variables de deposición de las películas, de modo que se tenga un panorama más claro de los factores que afectan las propiedades de las películas de  $VO_2$ .

Las propiedades eléctricas vistas aquí para el dióxido de vanadio son fundamentales para su adecuada caracterización. Estas películas ofrecen un amplio campo de investigación si se involucran otras condiciones de medición para la caracterización de sus propiedades eléctricas. Por ejemplo, trabajar en un rango más amplio de temperaturas, concentrar más el campo magnético, trabajar el dióxido de vanadio con dopantes dadores, entre otros.

## Apéndice A

# Determinación de la Resistividad en materiales semiconductores usando el método de las 4-puntas en línea.

Hay dos expresiones que definen el valor de la resistividad en semiconductores usando el método de las 4-puntas en línea. Las puntas están espaciadas a una distancia ( $s$ ) y las cuatro puntas se posicionan linealmente sobre la superficie del material. Por las puntas exteriores entra la corriente y por las puntas interiores se mide el voltaje.

### A.1. Semiconductor en bloque

Tal como se muestra en la figura A.1, se debe asumir que el material tiene un espesor ( $t_s$ ) mucho más grande que el espacio entre las puntas ( $s$ ) con contactos infinitesimales. Si desde las puntas, sobre la superficie del material, sale la corriente radialmente formando, en el espacio geométrico, volúmenes concéntricos de corriente con un radio  $dx$  la resistencia es

$$\Delta R = \rho \left( \frac{dx}{A} \right) \quad (\text{A.1})$$

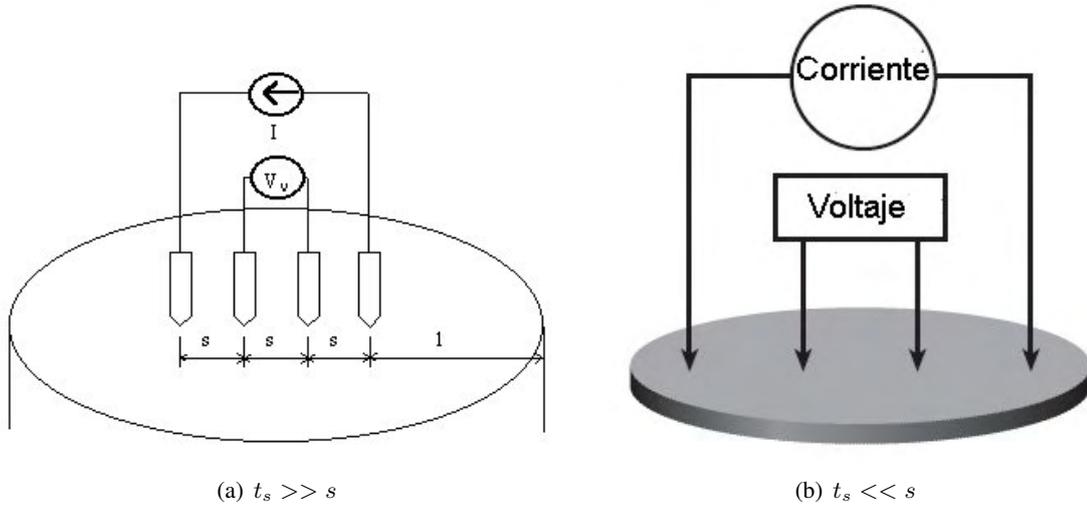


Figura A.1: Configuración del método de las 4-puntas en sustratos

Como el área para dichos volúmenes de corriente corresponde en este caso a esferas, entonces  $A = 2\pi x^2$ . Se integra entre los espacios de las puntas de prueba donde se mide el voltaje

$$R = \int_{s_1}^{s_2} \rho \left( \frac{dx}{2\pi x^2} \right) = \frac{\rho}{2\pi} \left( -\frac{1}{x} \right) \Big|_s^{2s} = \frac{1}{s} \frac{\rho}{2\pi} \quad (\text{A.2})$$

de modo que al despejar la resistividad para la anterior expresión y teniendo en cuenta que  $R = \frac{V}{I}$  se obtiene

$$\rho = 2\pi s \left( \frac{V}{I} \right) \quad (\text{A.3})$$

## A.2. Semiconductor en película delgada

Ahora si el material tiene un espesor ( $t_s$ ) mucho menor que la distancia ( $s$ ) entre las puntas de prueba, se tiene una nueva área para los volúmenes emergentes de corriente (cilindros) y teniendo en cuenta el espesor del material, entonces  $A = 2\pi x t_s$ . Este valor se puede remplazar en la ecuación A.1, lo cual integrando se obtiene

$$R = \int_{s_1}^{s_2} \rho \frac{dx}{2\pi x t_s} = \int_s^{2s} \frac{\rho}{2\pi t_s} \frac{dx}{x} = \frac{\rho}{2\pi t_s} \ln(x) \Big|_s^{2s} = \frac{\rho}{2\pi t_s} \ln(2) \quad (\text{A.4})$$

de donde se puede despejar para la resistividad, obteniéndose

$$\rho = \frac{\pi t_s}{\ln(2)} \left( \frac{V}{I} \right). \quad (\text{A.5})$$

La expresión muestra que la resistividad a medirse es independiente de la distancia entre las puntas de prueba.

# Bibliografía

- [1] R. Feynman, R. Leighton, M. Sands, The Feynman Lectures on Physics. Addison-Wesley Iberoamericana versión en español, vol III (1987) p 14-7.
- [2] P.V. Pavlov, A.F. Jojlov, Física del Estado Sólido. 1<sup>ra</sup> versión en español, Editorial MIR, Moscú (1987) pp 268-269.
- [3] J. F. Shackelford, Introduction to Materials Science for Engineers .4<sup>a</sup> Edition, Prentice Hall, New Jersey (1996) pp 468 - 488.
- [4] D. K. Schroder, Semiconductor Material and Device Characterization. John Wiley and Sons Inc. New York. (1990) p 74.
- [5] J. F. Shackelford, Introduction to Materials Science for Engineers.4<sup>a</sup> Edition, Prentice Hall, New Jersey (1996) pp.109.
- [6] L.J. Van der Pauw , A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape, Phillips. Res. Rep., 13.(1958) p 1.
- [7] Van der Pauw, L.J., A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape, Phillips. Res. Rep., 13.(1958) p 6.
- [8] P. Yu y M. Cardona, Fundamentals of semiconductors.Springer, Berlin (1996) pp.224 -228.
- [9] D. K. Schroder, Semiconductor Material and Device Characterization. John Wiley and Sons Inc. New York. (1990) pp 1 - 39.

- [10] D. K. Schroder, Semiconductor Material and Device Characterization. John Wiley and Sons Inc. New York.(1990)pp. 194.
- [11] D. K. Schroder, Semiconductor Material and Device Characterization. John Wiley and Sons Inc. New York.(1990)pp. 199.
- [12] D. Boerger, J. Kramer, and L. Partain, Generalized Hall-effect measurement geometries and limitations of van der Pauw-type Hall-effect measurements, J. Appl. Phys. 52(1), (1981) p 271.
- [13] D. K. Schroder, Semiconductor Material and Device Characterization. John Wiley and Sons Inc. New York.(1990)pp. 197.
- [14] Hall Effect Card, Instruction Manual, Keithley Instruments,(1986) 3-9.
- [15] B. Santic , U. Desnica y N. Radic , A simple method for determination of the Hall constant, J. Phys. E: Sci. Instrum. 22(1989) p 998.
- [16] G.A. Rozgony, D. H. Hensler, Structural and Electrical Properties of Vanadium Dioxide Thin Films.the journal of vacuum science and technology, vol 5,(1968) pp 194-196.
- [17] F.J. Morin, Oxides Which Show a Metal To Insulator Transition at the Neel Temperature, Phys. Rev. Lett.,(1959)pp.34-35.
- [18] H.K. Eastwood, Transport and Structural Properties of  $VO_2$  Films,Appl.Phys.Lett., vol 20,(1972)pp. 93-95.
- [19] I. Kitahiro , T. Ohashi , and A. Watanabe , Hall effect of vanadium dioxide powder, J.Phys.Soc.Japan 21(1966) p 2422.
- [20] D.H. Kim and H.S. Kwok, Pulsed Laser Deposition of  $VO_2$  thin films. App. Phys. Lett.65 (1994) p 3188.
- [21] H. Liu, O. Vasquez, V. Santiago, L. Diaz, and F.E. Fernandez, Semiconductor to Metallic Phase Transition of  $VO_2$  by Laser Excitation, J. Elec. Mat,(2004)pp. 1171-1172.

- 
- [22] H. Liu, A. Rua, O. Vasquez, V. Vikhnin, F. Fernández, L. Fonseca, O. Resto y S. Weisz, Optical and Nonlinear Optical Response of lighth Sensor Thin Films, *Sensors* (2005) pp.185-198.
- [23] H. Kim , B. Chae , D. Youn , S. Maeng , K. Kang , Temperatura dependence and control of the Mott transition in  $VO_2$ -based devices. (arXiv:cond-mat/031283 v1 3Dec2003)
- [24] M. Borek, F. Qlan, V. Nagabushnam, and R.K. Singh, Pulsed Laser Deposition of oriented  $VO_2$  thin films on R-cut sapphire substrates. *App. Phys. Lett.*63 (1993) p 3289.
- [25] K.D. Rogers, J.A. Coath, and M.C. Lovell, Characterization of epitaxially grown films of vanadium oxides, *J. Appl. Phys.* (1991) p.1414.
- [26] J.F. De Natale, P.J. Hood, and A.B. Harker, Formation and characterization of grain-oriented  $VO_2$  thin films, *J. Appl. Phys.* (1989) p.5845.
- [27] Data Acquisition and Control. Handbook, Keithley Instruments, 1<sup>st</sup>