

FABRICACIÓN Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE PELÍCULAS  
DELGADAS DE SESQUIÓXIDO DE VANADIO

Por:

HORACIO COY DIAZ

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

MAESTRÍA EN CIENCIAS  
en  
FÍSICA

UNIVERSIDAD DE PUERTO RICO  
RECINTO UNIVERSITARIO DE MAYAGUEZ

2009

Aprobado por:

---

Rafael A. Ramos, Ph.D.  
Miembro del comité graduado.

---

Fecha

---

Héctor J. Jiménez González, Ph.D.  
Miembro del comité graduado.

---

Fecha

---

Félix E. Fernández, Ph.D.  
Presidente del comité graduado.

---

Fecha

---

Lourdes Rosario, Ph.D.  
Representante de Estudios Graduados.

---

Fecha

---

Héctor J. Jiménez González, Ph.D.  
Director del Departamento de Física.

---

Fecha

## ABSTRACT

In this work  $V_2O_3$  thin films were grown on  $Al_2O_3(0001)$  and  $LiTaO_3(0001)$  substrates by using the Pulsed Laser Deposition (P.L.D) technique. The crystal structure of the thin films was studied through X Ray Diffraction (X.D.R). According to the X.R.D results in  $\theta$ - $2\theta$  and azimuthal scanning, it was observed that the  $V_2O_3$  films on the  $Al_2O_3(0001)$  were grown epitaxially and that they were aligned to the basal plane of the substrate surface.

The morphology of the films was studied by Atomic Force Microscopy (A.F.M). The surfaces of the samples showed Zone II characteristics of the zone model for thin evaporated metal films, in which the r.m.s roughness and the grain size increase as the growth temperature and thickness increase.

The thin films were electrically characterized by measuring the temperature dependence of resistivity from 300K to 80K. These electrical characterization curves allowed separation of the samples deposited on  $Al_2O_3(0001)$  into two types: those showing a metal-semiconductor phase transition and those showing a semiconductor-insulator phase transition. Regarding the  $V_2O_3$  samples grown on  $LiTaO_3(0001)$ , it was observed that the electrical properties strongly depend on the thickness films.

To verify the phase transition temperature obtained through the temperature dependence resistivity plots, measurements of infrared optical transmission ( $\lambda=1.3\mu m$ ) were performed in the same temperature range used in resistivity measurements. The transition temperatures determined using both methods were found to be in very good agreement.

## RESUMEN

En este trabajo se depositaron películas finas de  $V_2O_3$ , por la técnica de deposición por laser pulsado (P.L.D), sobre sustratos de  $Al_2O_3$  (0001) y  $LiTaO_3$  (0001). La estructura cristalina de las películas se estudió por medio de difracción de rayos-x (X.D.R). De acuerdo con el estudio realizado por difracción de rayos-x en barrido  $\theta$ - $2\theta$  y barrido acimutal se encontró que las muestras de  $V_2O_3$  depositadas sobre sustratos de  $Al_2O_3$  (0001) crecieron epitaxialmente y orientadas en la misma dirección del plano cristalográfico de la superficie del sustrato.

La morfología de la superficie de las películas depositadas se estudió mediante microscopía de fuerza atómica (A.F.M). Las superficies de las muestras depositadas presentan características de la zona II del modelo de zonas para metales depositados por evaporación, donde la rugosidad “r.m.s” y el tamaño de grano se incrementan al aumentar la temperatura de deposición y el espesor de la película.

Las películas finas se caracterizaron eléctricamente midiendo la resistividad eléctrica como función de la temperatura en un rango de 300K hasta los 80K. Estas curvas de caracterización eléctrica permitieron separar las muestras depositadas sobre  $Al_2O_3$  (0001) en dos tipos: las que presentan un cambio de fase metal-semiconductor y las que presentan un cambio de fase semiconductor –aislante. Para las películas de  $V_2O_3$  sobre  $LiTaO_3$  (0001) se encontró que las propiedades eléctricas dependen fuertemente del espesor de las películas.

Para verificar la temperatura del cambio de fase obtenida a través de las graficas de resistividad como función de la temperatura, se midió la transmitancia de la películas finas a la luz infrarroja ( $\lambda=1.3\mu m$ ), en el mismo rango de temperatura utilizado en las medidas de resistividad eléctrica. Se encontró que hay buen acuerdo entre las temperaturas de transición determinadas a partir de los dos métodos.

*A María Fernanda Córdoba por su gran amor y paciencia.*

## **AGRADECIMIENTOS**

*Al profesor Félix Fernández por darme la oportunidad de trabajar bajo su dirección.*

*Al profesor Nelson Sepúlveda por su colaboración y apoyo económico.*

*Al señor Alfredo Moreu por sus consejos y valiosa colaboración*

# TABLA DE CONTENIDO

ABSTRACT.....	ii
RESUMEN .....	iii
AGRADECIMIENTOS .....	v
TABLA DE CONTENIDO.....	vi
LISTA DE TABLAS .....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	x
1 INTRODUCCIÓN .....	1
Referencias.....	3
2 TRABAJO PREVIO .....	4
2.1 V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en grueso.....	4
2.2 Películas finas de V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	7
Referencias.....	11
3 FABRICACION DE PELICULAS FINAS DE V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	12
3.1 Deposición por evaporación física.....	12
3.2 Crecimiento de películas finas.....	13
3.3 Deposición por laser pulsado.....	15
3.4. Deposición de las películas finas de V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	18
Referencias.....	22
4 CARACTERIZACION ELECTRICA.....	23
4.1 Técnica de van der Pauw para medir resistividad eléctrica.....	25
4.2 Implementación de la técnica de van der Pauw .....	28
4.2.1 Instrumentación.....	28
4.2.2 Programa para configuración de instrumentos y adquisición automática de los datos de voltaje, corriente eléctrica y temperatura.....	29
4.2.3 Calculo de la resistividad eléctrica.....	31
Referencias.....	33

5 RESULTADOS Y ANALISIS.....	34
5.1 Películas de V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> depositadas sobre sustratos de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001).....	36
5.1.1 Estructura cristalina de las películas finas de V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	36
5.1.2 Propiedades morfológicas.....	48
5.1.3 Caracterización eléctrica.....	52
5.1.4 Medidas de transmitancia en el infrarrojo ( $\lambda = 1.3\mu\text{m}$ ) como función de la temperatura.....	56
5.1.5 Deformación en las películas epitaxiales de V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	59
5.2 Películas de V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> depositadas sobre sustratos de LiTaO <sub>3</sub> (0001).....	60
5.2.1 Estructura cristalina de las películas finas de V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	61
5.2.2 Propiedades morfológicas.....	62
5.2.3 Caracterización eléctrica.....	64
5.2.4 Medidas de transmitancia en el infrarrojo ( $\lambda = 1.3\mu\text{m}$ ) como función de la temperatura.....	66
Referencias.....	68
6 CONCLUSIONES.....	69
APÉNDICE A. CONDICIONES DE DEPOSICIÓN UTILIZADAS PARA CRECER PELÍCULAS FINAS DE V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	71

## LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1 Comparación entre los parámetros de red para el $V_2O_3$ en grueso y los del sustrato $Al_2O_3$ .	8
Tabla 2.2 Comparación entre los coeficientes de expansión térmica para el $V_2O_3$ en grueso y los del sustrato $Al_2O_3$	8
Tabla 3.1 Resumen de parámetros reportados para depositar películas finas de $V_2O_3$ sobre sustratos de $Al_2O_3$ (0001).	20
Tabla 3.2 Resumen de parámetros reportados para depositar películas finas de $V_2O_3$ sobre sustratos de $LiTaO_3$ (0001).	20
Tabla 3.3 Parámetros de deposición utilizados para depositar películas finas de $V_2O_3$ .	21
Tabla 5.1. Parámetros nominales de deposición utilizados para depositar películas finas de $V_2O_3$ a partir de blancos de $V_2O_5$ y $V_2O_3$ .	35
Tabla 5.2. Parámetros nominales de deposición utilizados para depositar películas finas de $V_2O_3$ a partir de un blancos de vanadio metálico.	35
Tabla 5.3 Parámetros nominales de deposición, utilizados para depositar películas finas de $V_2O_3$ sobre sustratos de $Al_2O_3$ (0001).	36
Tabla 5.4 Valores para los ángulos $2\theta$ y $\chi$ utilizados en el barrido acimutal para la película de $V_2O_3$ crecida a $750^\circ C$ por 30 minutos.	43
Tabla 5.5 Distancia entre los planos cristalinos (0006), $(10\bar{1}4)$ y $(02\bar{2}4)$ obtenidos para la película de $V_2O_3$ crecida con una temperatura del sustrato de $750^\circ C$ y un espesor de 120nm.	47
Tabla 5.6 Parámetros de red obtenidos para la película fina de $V_2O_3$ crecida con una temperatura del sustrato de $750^\circ C$ y un espesor de 120nm.	47
Tabla 5.7 Tamaño de grano y rugosidad r.m.s para películas finas de $V_2O_3$ depositas a una temperatura del sustrato de $650^\circ C$ con espesores de 55, 90, 110 y 240(nm).	49
Tabla 5.8 Tamaño de grano y rugosidad r.m.s para películas finas de $V_2O_3$ depositas por 30 minutos a temperaturas del sustrato de 600, 650, 700 y $750^\circ C$ .	50

Tabla 5.9. Parámetros nominales de deposición utilizados para depositar películas finas de $V_2O_3$ sobre sustratos de $LiTaO_3$ (0001).	60
Tabla 5.10 Parámetros de red $a$ para el $LiTaO_3$ , $Al_2O_3$ y $V_2O_3$ en grueso, y el ajuste entre ellos.	62
Tabla 5.11 Tamaño de grano y rugosidad r.m.s para películas finas de $V_2O_3$ depositas a una temperatura del sustrato de $750^\circ C$ con espesores de 16, 21, 24 y 65(nm).	63
Tabla A.1. Parámetros nominales de deposición utilizados para depositar películas finas de $V_2O_3$ a partir de un blanco de $V_2O_5$ .	73
Tabla A.2. Parámetros nominales de deposición utilizados para depositar películas finas de $V_2O_3$ a partir de un blanco de $V_2O_3$ .	74
Tabla A.3. Parámetros nominales de deposición utilizados para depositar películas finas de $V_2O_3$ a partir de un blanco de vanadio metálico.	75

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Conductividad para un cristal de $V_2O_3$ en función de $1000/T$ .	5
Figura 2.2 a) Estructura corindón para $V_2O_3$ . b) Proyección de estructura cristalina para $V_2O_3$ en el $(11\bar{2}0)$ .	6
Figura 2.3 Diagrama de fase para el sistema $(V_{(1-x)} Mx)_2O_3$ . Temperatura en función de la presión o el dopante Ti o Cr.	7
Figura 2.4 Dependencia de los parámetros de red $c$ y $a$ con el espesor, en películas epitaxiales de $V_2O_3$ .	9
Figura 2.5 Resistencia, normalizada a la de temperatura ambiente, como función de la temperatura para películas finas epitaxiales de $V_2O_3$ sobre sustratos de $Al_2O_3$ $(11\bar{2}0)$ y $Al_2O_3$ $(0001)$ .	10
Figura 3.1 Esquema básico de un sistema de un sistema de deposición por evaporación.	12
Figura 3.2 Esquema del crecimiento atómico de películas delgadas sobre un sustrato. a). Modelo de Volmer-Weber. b) Modelo de Frank-van der Merwe. c) Modelos mixto de Stranski-Krastanov.	14
Figura 3.3 Diagrama esquemático de un sistema de P.L.D. Un pulso de alta energía es enfocado en la superficie del blanco, evaporando la pequeña región iluminada; material ionizado es eyectado formando un plasma.	15
Figura 3.4 Esquema de la interacción pulso laser –blanco.	16
Figura 3.5 Esquema del montaje experimental utilizado para crecer las películas finas de $V_2O_3$	19
Figura 4.1 Esquema del montaje experimental utilizado para medir resistividad eléctrica como función de la temperatura	24
Figura 4.2 Configuración de los cuatro contactos eléctricos, utilizados en la técnica de van der Pauw para medir la resistividad.	25
Figura 4.3 Relación entre $Q$ y $f$ . calculada utilizando la relación (2).	26

Figura 4.4 Posibles configuraciones de los cuatros contactos utilizadas en la técnica de van der Pauw para medir la resistividad eléctrica.	27
Figura 4.5 Circuito simplificado de las conexiones entre los instrumentos para implementar la técnica de van der Pauw.	29
Figura 4.6 Esquema general del funcionamiento del programa computacional implementado.	30
Figura 4.7 a) Resistividad Vs temperatura para una película fina de $V_2O_3$ , sobre $LiTaO_3$ . b) valores de $f_A$ y $f_B$ superpuestos sobre valores generados de $f$ utilizando la relación (2).	31
Figura 4.8 Resistividad a temperatura ambiente, para películas de $V_2O_3$ depositadas sobre sustrato de $LiTaO_3$ (0001) por la técnica de PLD.	32
Figura 5.1 Patrón de difracción de rayos-x, barrido $\theta$ - $2\theta$ , para las muestras crecidas a una temperatura del sustrato de $650^\circ C$ por 10, 20, 30 y 50 minutos.	37
Figura 5.2 Patrón de difracción de rayos-x, barrido $\theta$ - $2\theta$ para las muestras depositadas por 30 minutos con temperaturas del sustrato de 600, 650, 700, y $750^\circ C$ .	38
Figura 5.3 Patrón de difracción de rayos-x, barrido $\theta$ - $2\theta$ para la muestra depositada por 20 minutos y temperatura del sustrato de $650^\circ C$ .	39
Figura 5.4 a) Barrido en $\omega$ , para la reflexión (0006).de la película de $V_2O_3$ depositada por 20 minutos a una temperatura del sustrato de $650^\circ C$ . b) Marco de referencia utilizado para obtener el barrido en $\omega$ .	40
Figura 5.5 a) Esquema del cristal de $Al_2O_3$ . b) Proyección estereográfica para el $Al_2O_3$ .	41
Figura 5.6 a) Marco de referencia utilizado para realiza barrido acimutal. Tomado de la referencia [1] b) Proyección de los planos cristalinos $d$ ( $10\bar{1}4$ ), ( $\bar{1}104$ ) y ( $0\bar{1}14$ ) sobre el plano de incidencia de los rayos - x.	42
Figura 5.7 X.D.R barrido acimutal para las reflexiones $10\bar{1}4$ ( $2\theta = 32.99^\circ$ ) del $V_2O_3$ (superior) y las reflexiones $10\bar{1}4$ ( $2\theta = 35.15$ ) del sustrato.	47
Figura 5.8 Barrido acimutal. a) Reflexión $10\bar{1}4$ ( $2\theta = 32.98^\circ$ ) del $V_2O_3$ . b) Reflexión $0\bar{2}24$ ( $2\theta = 49.58^\circ$ ) del $V_2O_3$ . c) Reflexión ( $02\bar{2}4$ ) ( $2\theta = 52.54^\circ$ ) del sustrato.	44
Figura 5.9 Barrido $\theta$ - $2\theta$ para los planos cristalinos (0006), ( $10\bar{1}4$ ) y ( $02\bar{2}4$ ) de película fina de $V_2O_3$ crecida con una temperatura del sustrato de $750^\circ C$ , con un espesor de 120nm.	45
Figura 5.10 Parámetros $a$ y $c$ como para el sistema $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ en función de $x$ .	46
Figura 5.11 Volumen de la celda unitaria para el sistema $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ en función de $x$ .	47
Figura 5.12 Imágenes de A.F.M para películas finas de $V_2O_3$ depositadas a una temperatura del sustrato de $650^\circ C$ con tiempos de deposición de a) 10 minutos, b) 20 minutos, c) 30 minutos y d) 50 minutos.	48

Figura 5.13 Imágenes de A.F.M para las películas finas de $V_2O_3$ depositadas por un tiempo de 30 minutos a una temperatura del sustrato de a) 600°C, b) 650°C, c) 700°C y d) 750°C.	49
Figura 5.14 Calculo de la rugosidad $r_{ms}$ para la película de $V_2O_3$ crecida a 700°C durante 30 minutos.	50
Figura 5.15 Modelo de zonas para películas metálicas depositadas por evaporación.	52
Figura 5.16 Resistividad como función del inverso la temperatura para las muestras crecidas con una temperatura del sustrato de 650°C y diferentes tiempos de deposición.	53
Figura 5.17 Resistividad como función del inverso de la temperatura para las muestras crecidas por 30 minutos con diferentes temperaturas del sustrato.	54
Figura 5.18 Dos características diferentes mostradas en la resistividad como función del inverso la temperatura. Tipo 1: muestra crecida con una temperatura del sustrato de 650°C, con un espesor de 65nm. Tipo 2: muestra crecida con una temperatura del sustrato de 750°C, con un espesor de 120nm.	54
Figura 5.19 a) Diagrama de fase para el sistema $(V_{(1-x)}M_x)_2O_3$ . Temperatura de transición en función de la presión o el dopante Ti o Cr. b) Resistividad como función de la temperatura para las muestras crecidas a 750°C por 30 minutos.	55
Figura 5.20. Esquema del montaje experimental utilizado para medir la transmitancia en el infrarrojo ( $\lambda = 1.3\mu m$ ) como función de la temperatura.	56
Figura 5.21 Porcentaje de transmitancia en el infrarrojo ( $\lambda = 1.3\mu m$ ) y resistividad como función del inverso de la temperatura, para película fina de $V_2O_3$ crecida a una temperatura del sustrato de: a) y b) 650°C por un tiempo de 50 minutos. c) y d) 700°C por un tiempo de 30 minutos.	58
Figura 5.22 Dependencia del parámetro de red $c$ para las películas finas de $V_2O_3$ . a) sobre la temperatura del sustrato durante la deposición. b) sobre el tamaño de grano	60
Figura 5.23. Patrón de difracción de rayos-x, barrido $\theta$ - $2\theta$ para las muestras depositada por 10 minutos y temperatura del sustrato de 750°C.	61
Figura 5.24 Imágenes de A.F.M para películas finas de $V_2O_3$ depositadas sobre sustratos de $LiTaO_3$ (0001) a una temperatura del sustrato de 750°C. con tiempos de deposición de: a) 3 minutos, b) 3.5 minutos, c) 4 minutos y d) 10 minutos.	63
Figura 5.25 Imagen de A.F.M de $5\mu m$ por $5\mu m$ para películas finas de $V_2O_3$ de 24 nm de espesor.	64
Figura 5.26 Resistividad como función del inverso de la temperatura para las muestras crecidas con una temperatura del sustrato de 750°C y diferentes tiempos de deposición.	65
Figura 5.27 Resistividad como función del inverso de la temperatura para la película de $V_2O_3$ de 65nm de espesor.	66

Figura 5.28. a) Porcentaje de transmitancia en el infrarrojo ( $\lambda = 1.3\mu\text{m}$ ) como función de la temperatura, para película fina de  $\text{V}_2\text{O}_3$  de 21nm de espesor. b) Resistividad como función del inverso de la temperatura para la película de  $\text{V}_2\text{O}_3$  de 21nm de espesor.

67

## INTRODUCCIÓN

Los óxidos de los metales de transición presentan propiedades eléctricas en un rango muy amplio, que van desde los buenos metales, como el trióxido de rutenio ( $\text{ReO}_3$ ) [1], hasta los muy buenos aislantes como el óxido de niobio ( $\text{NiO}$ ) [2]. También existen óxidos de conductividad intermedia, como algunos óxidos del titanio y del vanadio que muestran propiedades interesantes, como una transición metal-aislante (M-A) cuando decrece la temperatura [3]. Para el dióxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ ) y sesquióxido de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_3$ ) esta transición es abrupta y está acompañada de grandes cambios en sus conductividades eléctricas.

La transición de fase M-A que presenta el  $\text{V}_2\text{O}_3$  ha despertado gran interés en términos teóricos [4] y experimentales [5], no solo por explorar y aplicar sus características en la fabricación de bolómetros y sensores térmicos, sino por contribuir en el entendimiento de los procesos físicos que acompañan esta transición de fase. La transición de fase M-A del  $\text{V}_2\text{O}_3$  como función de la temperatura, presión o concentración de dopantes, es considerada como un ejemplo característico de una transición de Mott-Hubbard [2]. Sin embargo, debido a los aspectos estructurales y complejas interacciones electrónicas (catión – anión – catión en el plano basal y catión – catión a lo largo del eje  $c$ ) y magnéticas (ferromagnética en dirección del eje  $c$  y anti-ferromagnética en el plano basal) [6], la transición de fase se convierte en un gran desafío para un entendimiento teórico.

En años recientes se ha logrado la fabricación de películas finas de alta calidad de  $\text{V}_2\text{O}_3$  con el propósito de estudiar sus características eléctricas y estructurales [7]. Sin embargo, el

crecimiento de películas finas de este material representa un reto debido a que el vanadio es un metal que presenta múltiples estados de valencia y puede formar una gran variedad de óxidos, tales como VO, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, VO<sub>2</sub> y V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, cuando su valencia es respectivamente dos, tres, cuatro y cinco. Adicionalmente a estas configuraciones el vanadio puede formar compuestos con valencias mezcladas. Algunos de estos compuestos son llamados “fases de Magneli” y están definidos por la fórmula estequiométrica :  $V_nO_{2n-1}$  , con el valor de  $n$  entre 3 y 9 [8].

El objetivo de este trabajo es encontrar los parámetros adecuados para crecer películas finas de V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando la técnica de P.L.D. Los parámetros de crecimiento se escogerán examinando la estructura cristalina y la resistividad eléctrica como función de la temperatura desde temperatura ambiente (300K) hasta 80K usualmente

La organización de este trabajo es la siguiente.

En el capítulo 1, TRABAJO PREVIO, se describen algunas características generales del V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en grueso, así como los aspectos más relevantes que han tenido en cuenta otros investigadores en la fabricación de películas finas de este material para que presenten transición de fase M-A cuando decrece la temperatura.

El capítulo 2, FABRICACIÓN DE PELÍCULAS FINAS DE V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, trata acerca del método de crecimiento de películas delgadas por deposición por laser pulsado (P.L.D) y se muestran las características principales del sistema experimental utilizado.

Para verificar que las muestras de V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentan transición M-A cuando decrece la temperatura es indispensable hacer medidas de resistividad eléctrica en función de la temperatura. En el capítulo 3, CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA, se describe la técnica implementada para medir la resistividad eléctrica, así como su configuración experimental.

En el capítulo 4, RESULTADOS Y ANÁLISIS, se representan y analizan los resultados obtenidos en la caracterización de las muestras, donde se obtuvo información acerca de su microestructura, morfología de la superficie, propiedades eléctricas y ópticas de las películas de V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositadas.

Por último en el capítulo 5, CONCLUSIONES, se destacan los resultados más importantes obtenidos en éste trabajo y se proponen las conclusiones correspondientes.

## Referencias.

- [1] N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori and K. Sirotori, *Electronic conduction in oxides. Second edition*, Springer Verlag ( 2000).
- [2] N. F. Mott, *The Metal-Insulator Transition. Second Edition*, Taylor & Francis (1990).
- [3] F.J Morin, *Phy. Rev. Letters* **3**, 34 (1959).
- [4] I.S. Elfimov, T. Saha-Dasgupta, and M-A. Korotin, *Phys. Rev. B* **68**, 113105 (2003).
- [5] M. Yethiraj, *J. Solid State Chem.* **88**, 53 (1990).
- [6] R. M. Moon, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 527 (1970).
- [7] B. Sass, C. Tusche, W. Felsch, N. Quaaas, A. Weismann and M. Wenderoth, *J. Phys. Condens. Matter* **16**, 77 (2004).
- [8] U. Schwingenschlogl and V. Eyert, <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0403689> (2004).

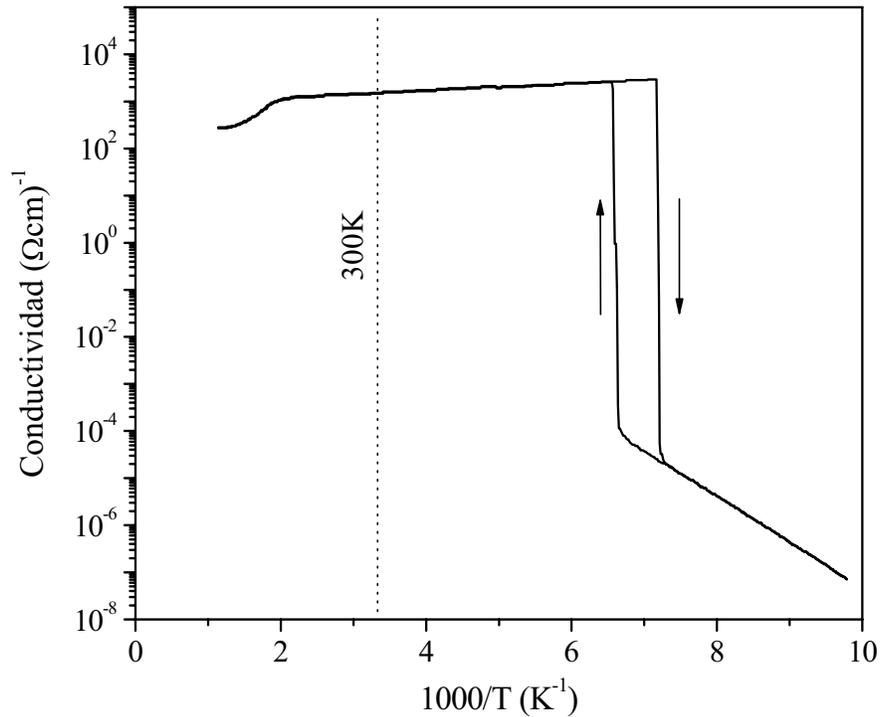
## TRABAJO PREVIO

### 2.1 $V_2O_3$ en grueso.

El  $V_2O_3$  es un material que ha recibido especial atención desde su descubrimiento in 1946 por M. Foex debido a su transición metal-aislante (M.A). El  $V_2O_3$  a temperatura y presión ambiente es un metal paramagnético con una resistividad aproximada de  $10^{-2} \Omega\text{-cm}$ . Cuando la temperatura decrece por debajo de los  $160K$  es un aislante anti-ferromagnético (por lo tanto, esta es su temperatura de Neel,  $T_{Neel}$ ) e incrementa su resistividad cerca de seis órdenes de magnitud [1]. En la figura 2.1 presenta una gráfica de la conductividad en función de  $1000/\text{Temperatura (K)}$ , donde se muestra claramente la transición M.A para un cristal de  $V_2O_3$  y un comportamiento anómalo de la conductividad a alta temperatura [2].

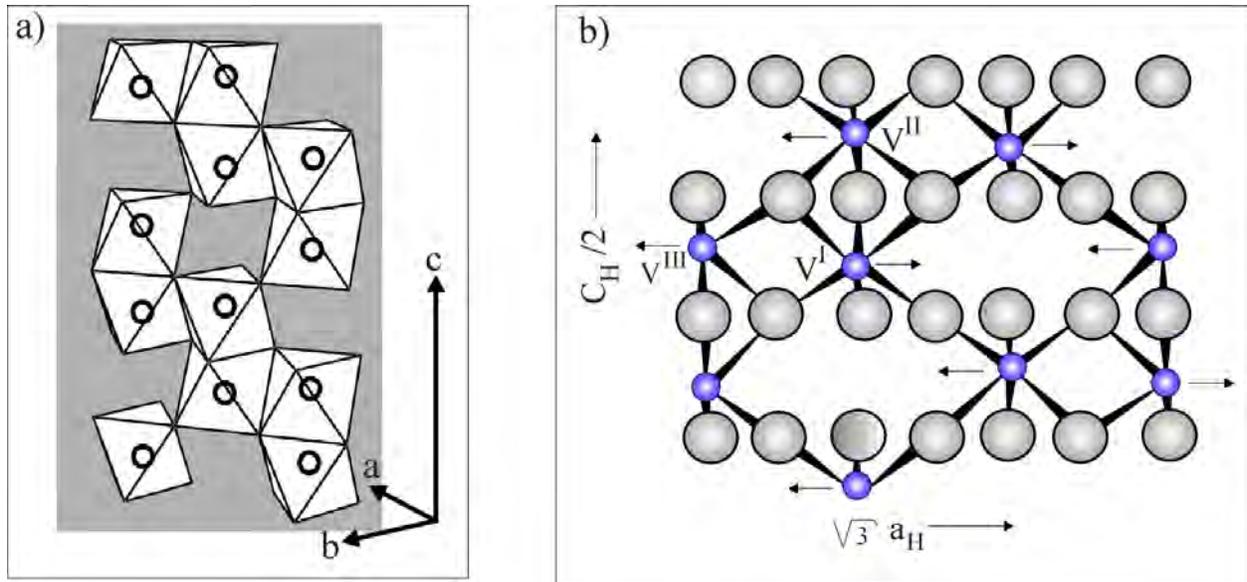
Asociado con la transición M.A, el  $V_2O_3$  tiene un cambio en su estructura cristalina. En su fase metálica presenta una estructura tipo corindón, donde los átomos de oxígeno están en una posición aproximada a un empaquetamiento compacto hexagonal con dos tercios de los sitios octaedrales ocupados por átomos de vanadio. En la figura 2.2 a) se presenta la estructura corindón para  $V_2O_3$ . Cada ion de vanadio está representado por círculo abierto ubicado en el centro de un octaedro, mientras que los iones de oxígeno están ubicados en los vértices de cada octaedro (los iones de oxígeno no aparecen en la figura). En la figura 2.2 b) se presenta la

proyección de la estructura corindón sobre el plano  $(11\bar{2}0)$ ; los iones de vanadio se representan por esferas pequeñas azules.



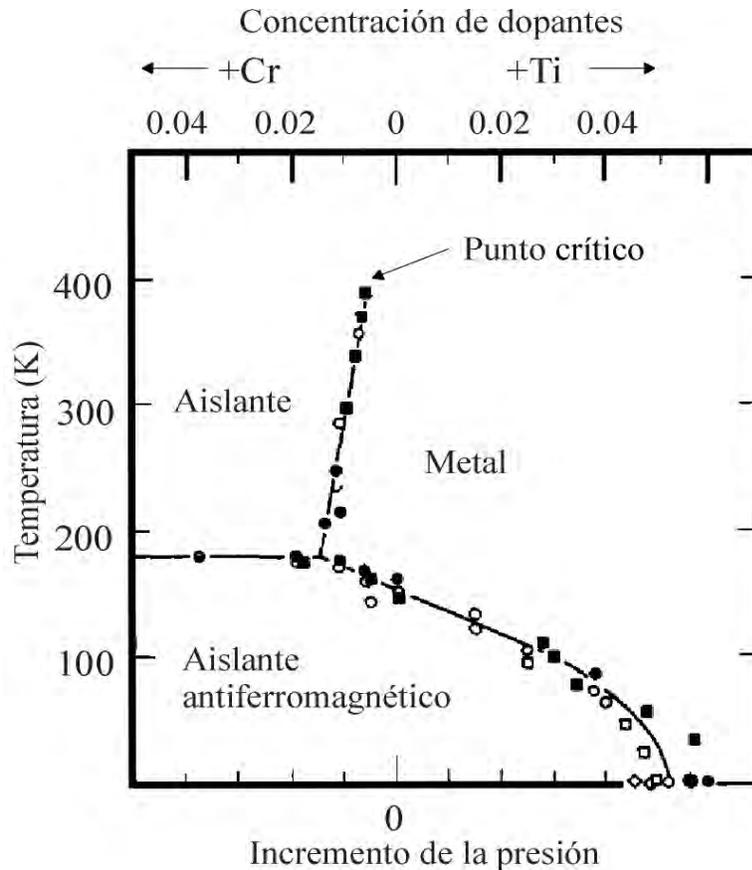
**Figura 2.1** Conductividad para un cristal de  $\text{V}_2\text{O}_3$  en función de  $1000/T$ . Tomada de la referencia [2]

En su fase aislante, a baja temperatura, el  $\text{V}_2\text{O}_3$  tiene una estructura monoclinica que involucra un aumento en la distancia interatómica de los pares de átomos de vanadio. Cuando ocurre la transición M.A la distancia entre los átomos  $\text{V}^{\text{I}}-\text{V}^{\text{II}}$ , a través de la cara compartida del octaedro, se incrementa de  $2.700\text{\AA}$  a  $2.742\text{\AA}$ ; simultáneamente la distancia  $\text{V}^{\text{I}}-\text{V}^{\text{III}}$ , a través de los bordes del octaedro, se incrementa de  $2,872\text{\AA}$  a  $2,987\text{\AA}$ ; el promedio de la distancia interatómica entre los átomos de vanadio y los de oxígeno permanece constante [3]. En la figura 2.2 b) se muestra con una flecha la dirección de desplazamiento de algunos de estos átomos de vanadio.



**Figura 2.2.** a) Estructura corindón para  $V_2O_3$ . b) Proyección de estructura cristalina para  $V_2O_3$  en el plano  $(11\bar{2}0)$ . Tomada de la referencia [3]

En cristales de  $V_2O_3$  se observa que al incrementar la presión decrece  $T_{Neel}$  y la fase anti-ferromagnética desaparece con una presión cercana a los 24Kbar. Impurezas de Ti remplazando átomos de V tienen un efecto similar a aplicar presión positiva. Además, es posible aumentar la distancia interatómica (presión hidrostática negativa), sustituyendo átomos de V por átomos de Cr. Así, existe una relación empírica entre la presión externa y la sustitución química en la cual por cada 1% de átomos de Ti o Cr que sustituyan al vanadio le corresponde un cambio en la presión de más o menos 0.4 GPa [1]. En la figura 2.3 se presenta un diagrama de fase generalizado para la transición M.A del  $V_2O_3$  como función de la cantidad de dopante Ti o Cr.



**Figura 2.3.** Diagrama de fase para el sistema  $(V_{(1-x)Mx})_2O_3$ . Temperatura de transición en función de la presión o el dopante Ti o Cr. Tomada de la referencia [1].

## 2.2 Películas finas de $V_2O_3$ .

Películas finas de  $V_2O_3$  se han crecido utilizando diversos métodos, como proceso de sol-gel [4], “sputtering” magnetrón reactivo [5] y evaporación reactiva [6]. Recientemente se ha utilizado el método de deposición por laser pulsado (P.L.D por sus siglas en ingles) para crecer este tipo de películas sobre sustratos de  $Al_2O_3$  (0001) y  $LiTaO_3$  (0001) utilizando blancos de  $V_2O_3$  [7] o  $V_2O_5$  [8]. La elección de los sustratos se debe a que tienen una estructura cristalina similar a la del  $V_2O_3$ .

Se han encontrado extraordinarias propiedades en películas ultra finas de  $V_2O_3$ , como una transición semiconductor a metal cuando decrece su espesor de 20nm a 5nm. Este comportamiento fue observado por primera vez en películas crecidas sobre sustratos de  $Al_2O_3$

(0001) por evaporación de vanadio metálico en atmósfera de oxígeno. Estas películas no muestran una transición MA térmicamente inducida cuando la temperatura se reduce por debajo de  $T_{Neel}$ [6]. Este comportamiento ha sido atribuido a un efecto de la tensión en la interfase sustrato-película, debido a la diferencia de los parámetros de red y el coeficiente de expansión térmica para el  $V_2O_3$  y el  $Al_2O_3$  (mirar tablas 2.1 y 2.2).

**Tabla 2.1** Comparación entre los parámetros de red para el  $V_2O_3$  en grueso y los del sustrato  $Al_2O_3$ . Tomada de la referencia [7].

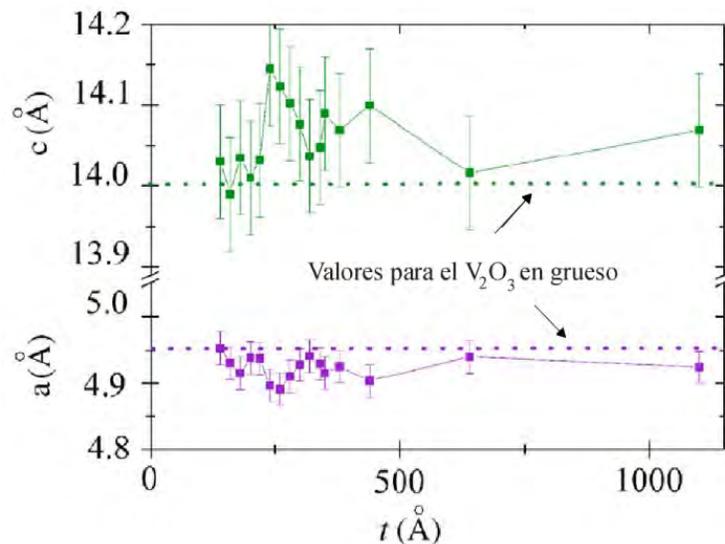
Parámetro de red (nm)	$V_2O_3$	$Al_2O_3$	Diferencia %, entre los parámetros de red para el $V_2O_3$ y $Al_2O_3$
a	0.4958	0.4758	4.1
c	1.3958	1.2992	7.2

**Tabla 2.2.** Comparación entre los coeficientes de expansión térmica a temperatura ambiente para el  $V_2O_3$  en grueso y los del sustrato  $Al_2O_3$ . Tomada de la referencia [7].

Coefficiente de expansión térmica ( $1 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )	$V_2O_3$	$Al_2O_3$
$\alpha(a)$	3.19	0.5
$\alpha(c)$	-1.15	0.66

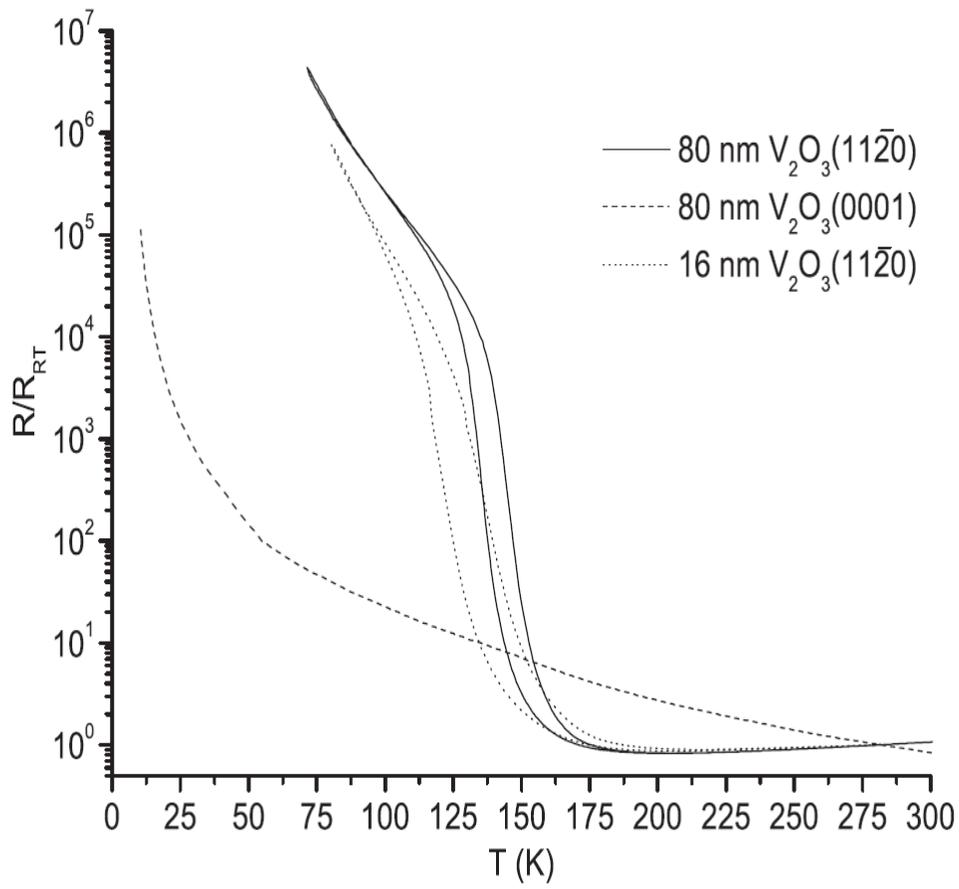
En la figura 2.4 se presenta la evolución de los parámetros de red  $a$  y  $c$ , al aumentar el espesor para películas epitaxiales de  $V_2O_3$  depositadas sobre sustratos de  $Al_2O_3$  (0001) por el método de P.L.D, utilizando un blanco de  $V_2O_5$  en una atmósfera de argón a  $600^\circ\text{C}$  [8]. Para estas películas, la red cristalina se comprime en el plano basal y se expande en la dirección  $c$ , con respecto al material en grueso. Los parámetros de la película fina cambian muy poco con el espesor; indicando que un aumento del espesor hasta 100nm no disminuye la tensión en la película fina. Sin embargo, otras investigaciones sobre películas epitaxiales de  $V_2O_3$  depositadas sobre sustratos de  $Al_2O_3$  (0001) (*corte-c*) y  $Al_2O_3$  ( $11\bar{2}0$ ) (*corte-a*) por el método de P.L.D, utilizando un blanco de  $V_2O_3$  en alto vacío, y a una temperatura del sustrato de  $750^\circ\text{C}$ ; muestran resultados diferentes [7]. En este caso el parámetro de red  $c$  es más pequeño y el parámetro  $a$  más grande

que el material en grueso. Esto se atribuye a la fuerte dependencia que tienen sobre la deformación interna de la película los procesos de relajación a la temperatura de crecimiento [7]. Para estas películas se observó que la dirección de crecimiento afecta la resistividad y la temperatura a la cual aparece la transición de fase MA. Películas depositadas sobre sustratos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) muestran una transición MA a una temperatura de 180 K, mientras las depositadas sobre el *corte-a* del sustrato, mostraron una transición MA menos acentuada a una temperatura de 186 K. En los dos casos la temperatura de transición es más alta que la del material en grueso [9].



**Figura 2.4.** Dependencia de los parámetros de red  $c$  y  $a$  con el espesor, en películas epitaxiales de  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Tomada de la referencia [8].

Por otro lado, películas epitaxiales finas de  $\text{V}_2\text{O}_3$  con espesores de 16 y 80nm crecidas por la técnica de “sputtering” magnetrón *D.C.* sobre sustratos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) y  $\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$ , a una temperatura de  $600^\circ\text{C}$  presentan propiedades eléctricas similares a la del material en grueso [5]. Estas películas mostraron transición de fase MA reversible, con un ciclo de histéresis, a una temperatura cercana a los 150K. La resistividad de estas películas a temperatura ambiente fue de  $1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  valor muy similar a la del material en grueso. Por debajo de los 150K la resistividad aumento vertiginosamente cuatro órdenes de magnitud, ver figura 2.5.



**Figura 2.5.** Resistencia, normalizada a la de temperatura ambiente, como función de la temperatura para películas finas epitaxiales de  $V_2O_3$  sobre sustratos de  $Al_2O_3$  ( $11\bar{2}0$ ) y  $Al_2O_3$  (0001). Tomada de la referencia [5].

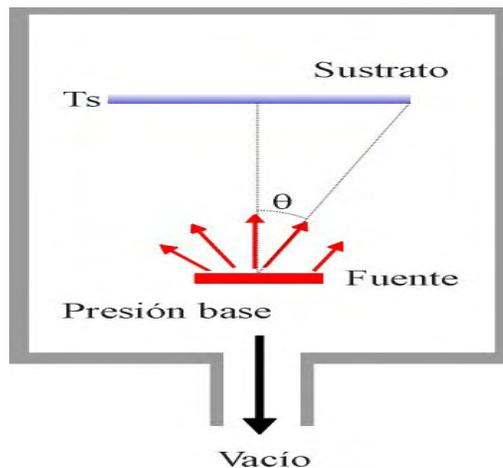
## Referencias.

- [1] D. B. McWhan, A. Menth, J. P. Remeika, W. F. Brinkman, and T. M. Rice, Phys. Rev. B **7**, 1920 (1973).
- [2] J. Feinleib and W. Paul, Phys. Rev. B **155**, 841 (1967).
- [3] P. D. Dernier and M. Marezio, Phys. Rev. B **2**, 3771 (1970).
- [4] D. P. Partlow, S. R. Gurkovich, K. C. Radford and L. J. Denes, J. Appl. Phys. **70**, 443 (1991).
- [5] B. Sass, C. Tusche, W. Felsch, N. Quaas, A. Weismann and M. Wenderoth, J. Phys. Condens. Matter **16**, 77 (2004).
- [6] Q.Luo, Q.Guo and E.G.Wang, Appl. Phys. Lett. **84**, 2337 (2004).
- [7] B.S. Allimi, S.P. Alpay and D. Goberman, J. Mater. Res. **22**, 2825 ( 2007).
- [8] C. Grygiel, Ch. Simon, B. Mercey, W. Prellier, R. Frésard and P. Limelette, Appl. Phys. Lett. **91**, 262103 (2007).
- [9] B. S. Allimi, S. P. Alpay, C. K. Xie, B. O. Wells, J. I. Budnick, and D. M. Pease, Appl. Phys. Lett. **92**, 202105 (2008).

## FABRICACION DE PELICULAS FINAS DE $V_2O_3$

### 3.1 Deposición por evaporación física.

La deposición por evaporación es el proceso en el cual un sólido inmerso en un vapor comienza a aumentar su masa debido a la transferencia de material del vapor a la superficie del sólido. Si el proceso para generar el vapor se realiza por métodos físicos (no una reacción química), el proceso se clasifica como deposición por evaporación física. La deposición normalmente se realiza en una cámara de vacío, para controlar la composición de las especies que forman el vapor.



**Figura 3.1** Esquema básico de un sistema de deposición por evaporación. Tomada de referencia [2].

La figura 3.1 presenta un esquema básico del proceso de deposición por evaporización. Los átomos evaporados viajan a través de la cámara de vacío hasta llegar a la superficie del sustrato donde se condensan. La cantidad de material que se deposita en el sustrato es una función de la distancia entre la fuente y el sustrato, del ángulo  $\theta$  que forma el material al llegar a la superficie del sustrato, la presión de deposición y la temperatura del sustrato.

### 3.2 Crecimiento de películas finas.

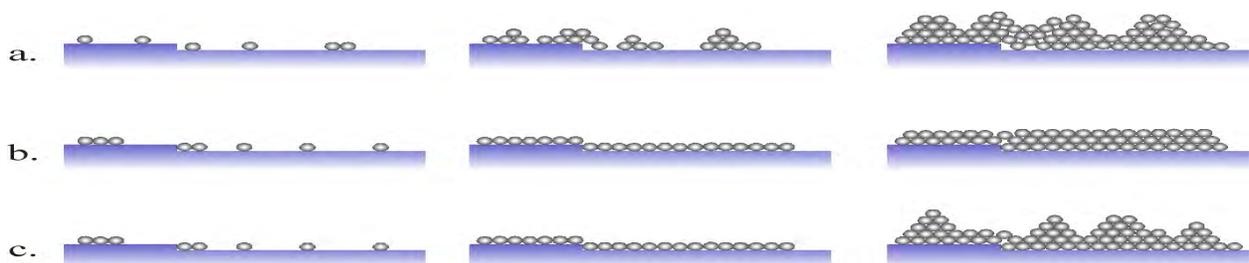
El crecimiento de capas finas es un fenómeno complejo, en el cual sucede la siguiente serie de eventos microscópicos: llegada de los átomos o moléculas a la superficie del sustrato; adsorción y difusión; nucleación y crecimiento de granos y formación de nuevas capas. El conjunto de todos estos fenómenos microscópicos determina la morfología final de la película fina. Estos a su vez dependen fuertemente de los parámetros del proceso de crecimiento, tales como: la temperatura del sustrato, presión de los gases y naturaleza del material a depositar [1].

La adsorción se presenta cuando los átomos llegan a la superficie del sustrato con cierta cantidad de energía, interaccionan con la superficie y pierden energía hasta alcanzar un equilibrio térmico, quedando adsorbidos. Cuando la interacción con la superficie es débil los átomos son reflejados por la superficie (desorción), o saltan entre diferentes posiciones de energía mínima de la superficie, para finalmente ser adsorbidos o desorbidos.

En general es difícil estimar la energía de interacción entre los átomos incidentes y la superficie, debido al número elevado de variables que intervienen. En primera aproximación se puede calcular el coeficiente de acomodación  $\alpha$ , que mide la energía de interacción entre las especies incidentes y la superficie.  $\alpha \approx \frac{(T_i - T_e)}{(T_i - T_s)}$ . Donde  $T_i$  es la temperatura de los átomos incidentes,  $T_e$  la temperatura de los átomos reflejados y  $T_s$  es la temperatura del sustrato. Esta expresión aproximada relaciona la energía suministrada al sustrato cuando hay una adsorción y la energía disipada cuando hay una reflexión. En los casos extremos  $\alpha = 0$  implica una reflexión especular de las especies incidentes,  $\alpha = 1$  implica que los átomos pierden toda su energía y son adsorbidos por la superficie [1].

En el proceso de difusión los átomos adsorbidos se mueven sobre la superficie del sustrato saltando de una posición a otra hasta encontrar una posición donde la energía de enlace es suficientemente elevada. Cuando un átomo llega a esta posición, quedará enlazado con la superficie, iniciando un sitio de nucleación. La probabilidad que los átomos sean adsorbidos depende de la distancia media entre las posiciones de fuerte adsorción (energía de enlace más elevada). Estas posiciones suelen ser escalones y defectos en la superficie [2].

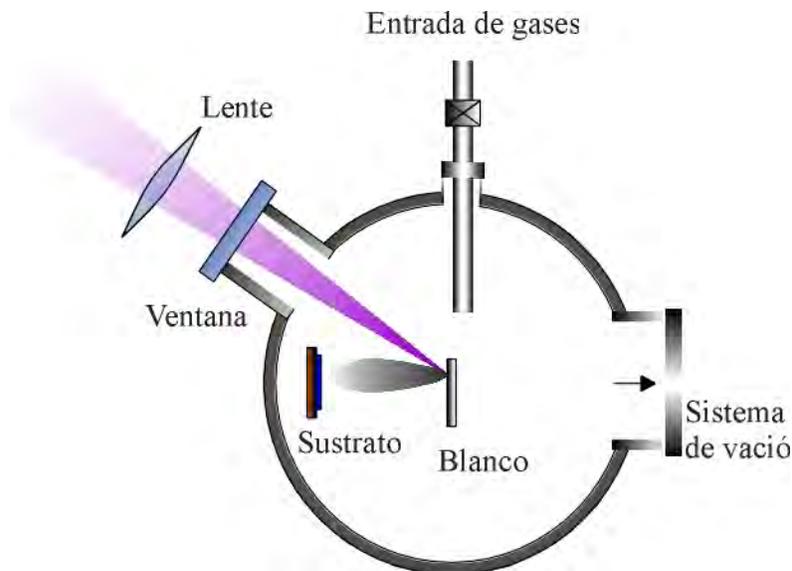
Después que los átomos o moléculas se difunden sobre la superficie comienza el proceso de nucleación y formación de capas. Tres modelos son reseñados. Cuando el crecimiento se inicia en forma de islas que se unen unas con otras (coalescencia) para terminar formando una capa, se denomina modelo de nucleación de Volmer-Weber. Este mecanismo es el más frecuente en los procesos de deposición de capas finas y ocurre usualmente cuando el material a depositar y el sustrato tienen estructuras cristalinas diferentes. El crecimiento de islas prevalece cuando la energía de interacción entre átomos incidentes es mayor que la energía de interacción con el sustrato [2]. Si el crecimiento ocurre de manera más homogénea sobre la superficie, iniciándose con la formación de una monocapa, para seguir después con otra y así capa por capa, se denomina modelo de nucleación de Frank-van der Merwe. Existe además el modelo de Stranski-Krastanov, que es un caso intermedio, donde se forma primero una o varias monocapas, para después continuar el crecimiento en forma de islas sobre las primeras monocapas. La figura 3.2, presenta un esquema de los tres modelos reseñados.



**Figura 3.2** Esquema del crecimiento atómico de películas delgadas sobre un sustrato. a). Modelo de Volmer-Weber. b) Modelo de Frank-van der Merwe. c) Modelos mixto de Stranski-Krastanov. Tomada de la referencia [1].

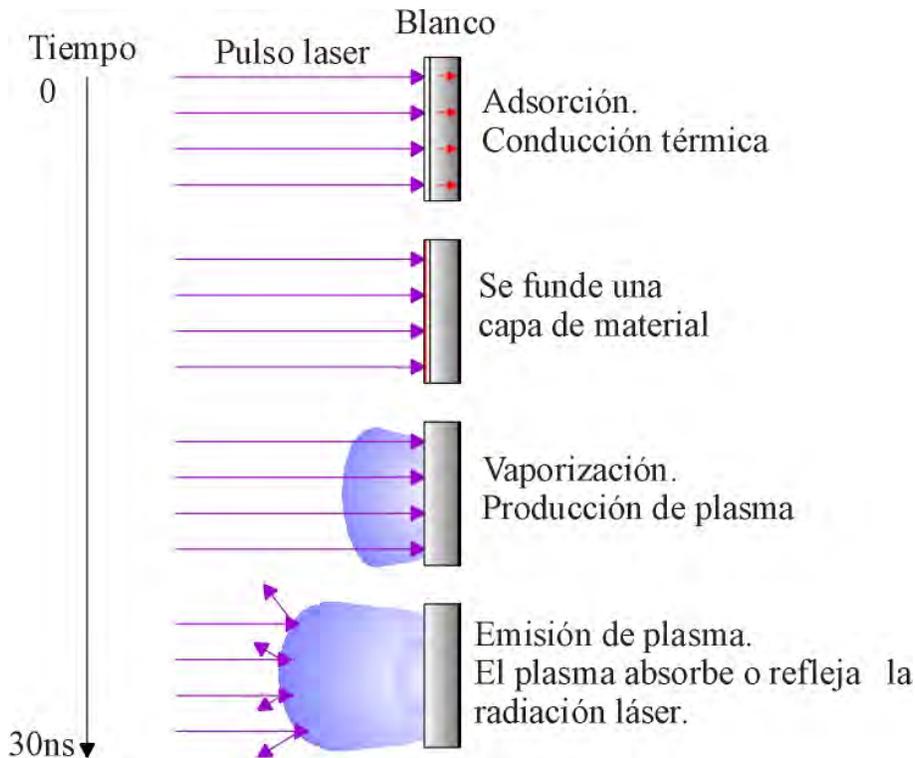
### 3.3 Deposición por laser pulsado.

La deposición por laser pulsado (P.L.D por sus siglas en ingles) es un proceso de deposición por evaporación, donde se parte del material solido o líquido que se pretende depositar para convertirlo en vapor por medio de un pulso laser de alta densidad de energía. Esta técnica se desarrolló en la década de los sesenta, pero solo fue hasta la década de los ochenta cuando la técnica adquirió gran importancia debido a que permitió depositar, de forma rápida y reproducible, películas finas de cupratos superconductores. El principio de P.L.D se ilustra en la figura 3.3, donde un pulso láser es enfocado, a través de la ventana de una cámara de vacío, en la superficie del material que se desea depositar, llamado blanco. Cuando el pulso de alta densidad de energía llega a la superficie del blanco evapora y parcialmente ioniza una pequeña región de este, creando una pluma de plasma, que bajo las condiciones adecuadas, proporciona el flujo de material necesario para crecer una película fina sobre un sustrato. Los sistemas de P.L.D, típicamente utilizan pulsos laser en longitudes de onda del ultravioleta, con una duración de 1-20ns, los cuales proporcionan una densidad de potencia del orden de  $10\text{-}500\text{MWcm}^{-2}$ . El proceso de crecimiento puede realizarse en alto vacío, o en atmósferas pasivas o reactivas [3].



**Figura 3.3** Diagrama esquemático de un sistema de P.L.D. Un pulso de alta energía es enfocado en la superficie del blanco, evaporando la pequeña región iluminada; material ionizado es eyectado formando un plasma. Tomado de la referencia [3].

Los fenómenos físicos presentes en la deposición por láser pulsado son muy complejos, pues involucran la interacción de la radiación electromagnética con la superficie del blanco, subsecuentemente la formación de un plasma con especies altamente energéticas y finalmente su expansión fuera del blanco y recondensación en el sustrato. La figura 3.4 presenta un esquema de la interacción pulso láser – blanco [4].



**Figura 3.4** Esquema de la interacción pulso láser –blanco. Tomado de la referencia [4].

Cuando la radiación láser es absorbida por la superficie del blanco la energía electromagnética es inmediatamente convertida en una excitación electrónica en forma de plasmones, para blancos metálicos y de excitones en el caso de blancos aislantes. La energía absorbida funde una pequeña capa de material, que es inmediatamente evaporada. El calentamiento de la superficie del blanco va a depender de su profundidad de penetración óptica y la constante de difusión térmica, además de la razón a la que la energía es depositada (duración del pulso láser).

El proceso de evaporación crea una fuerza de retroceso que eyecta de la superficie del blanco material removido, que es en general una combinación de vapor y material fundido. Además, la

elevada temperatura de la superficie del blanco genera emisión termoiónica de iones y electrones, además de átomos y moléculas neutras.

Cuando el plasma está formado absorbe la radiación láser por medio del mecanismo de “scattering” inelástico con electrones libres (bremsstrahlung inverso). Esta absorción es una función de la temperatura y de la densidad de carga iónica del plasma, además de la frecuencia del láser incidente. Inicialmente, cuando el plasma es emitido, tiene una densidad electrónica alta y la adsorción de la radiación incidente es alta, tal que puede llegar a opacar la radiación láser que llega a la superficie del blanco. A medida que el plasma se expande y se aleja de la superficie del blanco, su densidad electrónica disminuye, volviéndose transparente y permitiendo que la radiación láser interactue con el blanco de nuevo [4].

La distribución angular del material eyectado de la superficie del blanco ha sido ajustada por muchos autores con la función  $\cos^n\theta$ , donde  $n$  toma valores en un rango de 2 a 20, y  $\theta$  es medido con respecto a la normal del blanco. En general  $n$  depende fuertemente de la fluencia aplicada por el pulso laser y de la atmosfera presente el proceso de ablación. Para atmosferas densas  $n$  es más pequeña, ensanchando la distribución angular [5].

Las ventajas que presenta la técnica P.L.D con respecto a otras técnicas de deposición física por vapor son:

1. La fuente de energía que produce la evaporación (laser) se encuentra fuera de cámara de vacío, lo que permite el uso de cámaras de deposición más pequeñas.
2. Bajo las condiciones adecuadas la película fina depositada tiene composición similar a la del blanco, incluso para compuestos químicamente complejos [3].
3. Alta energía cinética de la especies de crecimiento, permite crear compuestos con estados electrónico lejos del equilibrio químico [5].

Las desventajas que presenta la técnica P.L.D son:

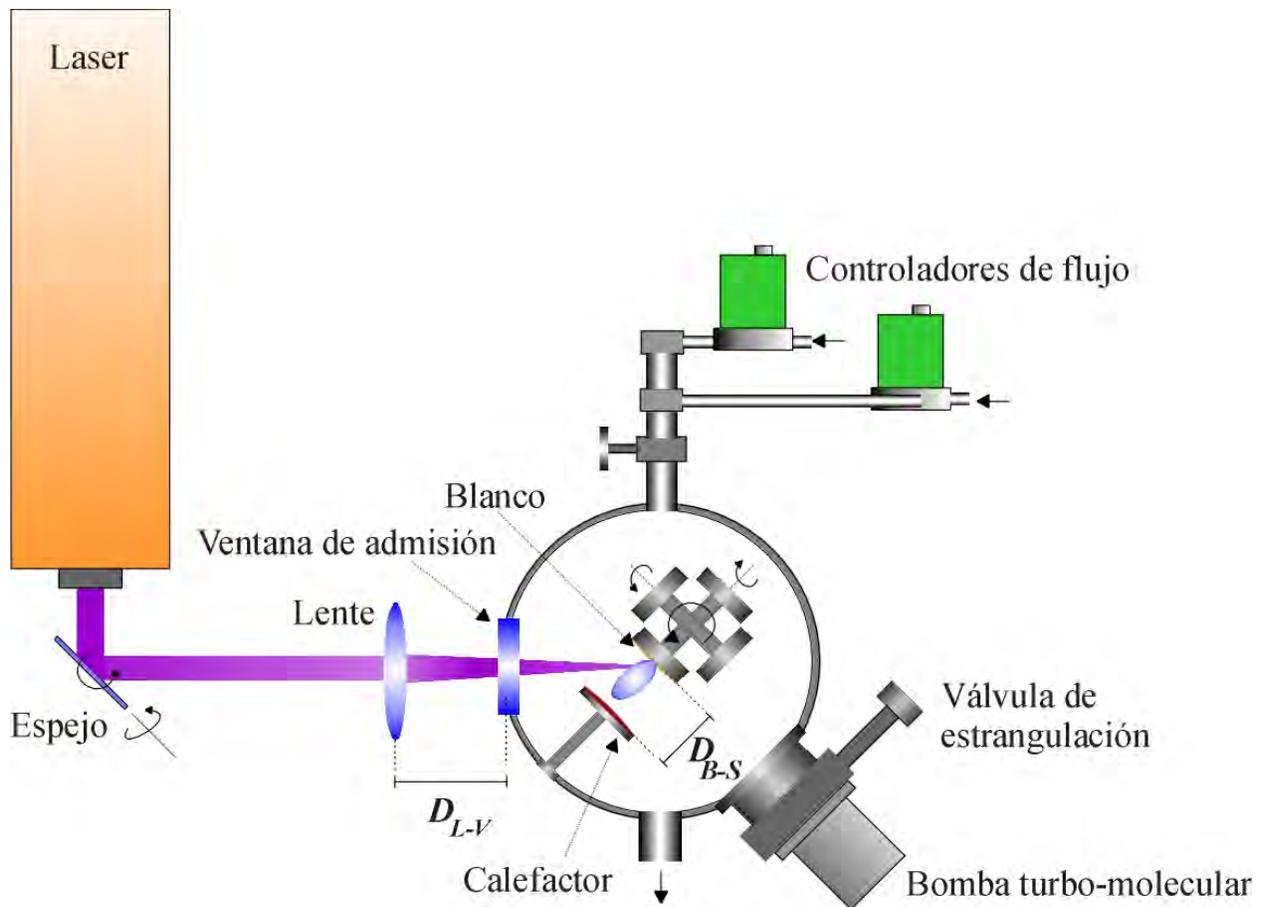
1. La eyección de partículas sólidas o gotas, que inciden sobre la película fina.
2. Defectos cristalográficos en la película fina ocasionados por el bombardeo de iones y especies neutras de alta energía producidas en el proceso de ablación.
3. Baja uniformidad del espesor de la película fina, debido a la estrecha distribución angular del material eyectado del blanco (pluma) [4].

### 3.4. Deposición de las películas finas de $V_2O_3$ .

La figura 3.5 presenta un esquema del montaje del sistema de P.L.D utilizado para crecer las películas finas de  $V_2O_3$ . Un laser de exímeros de KrF, con una longitud de onda de emisión de 248 nm, proporciona un pulso laser que es dirigido al interior de una cámara de vacío por un sistema óptico compuesto por un espejo, que controla la dirección del haz y una lente que concentra el pulso laser sobre la superficie del blanco. La cámara de vacío utilizada cuenta con algunas ventanas, entre las que está la ventana de admisión que permite la entrada del haz láser. Las demás ventanas sirven para monitorear el proceso de deposición. El sistema cuenta con una bomba turbomolecular y una bomba de rotación mecánica que permiten alcanzar vacíos de hasta  $2.7 \times 10^{-7}$  Torr, además de un conjunto de sensores que permiten medir la presión en la cámara, desde un alto vacío hasta presión atmosférica. Para controlar la cantidad de gas suministrado y la presión en el proceso de deposición el sistema de P.L D cuenta con dos controladores de flujo de masa, uno para el argón y otro para el oxígeno, además de una válvula de estrangulación (ver figura 3.5), que permite controlar la cantidad de gases evacuados por las bombas de vacío.

En películas finas depositadas por evaporación física los parámetros que más influyen en la micro-estructura de los granos son la razón de crecimiento y la temperatura del sustrato [2]. Para controlar la razón de crecimiento, el sistema de P.L.D permite cambiar la distancia blanco-sustrato ( $D_{B-S}$ ) y la distancia lente-ventana ( $D_{L-V}$ ), que controla el área de la superficie del blanco donde el láser es enfocado; además el sistema permite controlar la energía proporcionada en cada pulso laser. Para controlar la temperatura del sustrato el sistema cuenta con un calentador que alcanza temperaturas de hasta  $1000^\circ\text{C}$ , un termopar como sensor de temperatura y un controlador proporcional, integral y diferencial (P.I.D) que selecciona los valores de potencia suministrados al calentador para mantener la temperatura en un valor determinado.

El sistema cuenta con un porta-blanco con capacidad para cuatro blancos. Cada blanco gira sobre su propio eje para homogenizar la erosión en su superficie causada por la incidencia del pulso láser. Ver figura 3.5, para más detalles.



**Figura 3.5** Esquema del montaje experimental utilizado para crecer las películas finas de  $V_2O_3$

En los reportes previos se ha encontrado que se pueden crecer películas finas de  $V_2O_3$  sobre sustrato de  $Al_2O_3$  (0001), partiendo de un blanco de  $V_2O_3$  [6,7] o de  $V_2O_5$  [8] y por evaporación de vanadio metálico [9,10]. En la tabla 3.1 se resumen los parámetros reportados. Para depositar  $V_2O_3$  sobre sustratos de  $LiTaO_3$  solo se han utilizado blancos de  $V_2O_3$  [11,7]. En la tabla 3.2 se resumen los parámetros reportados. Estas condiciones no se pueden aplicar directamente, pues en los reportes se utilizaron técnicas diferentes a P.L.D, o en los casos que se utiliza P.L.D tienen montajes experimentales diferentes, pero son el punto de partida para encontrar los parámetros de crecimiento con el montaje experimental utilizado.

En este trabajo se encontraron los parámetros de deposición adecuados para crecer películas finas de  $V_2O_3$  sobre sustratos de  $Al_2O_3$  (0001) y  $LiTaO_3$  (0001). Se escogieron estos parámetros examinando la estructura cristalina y características eléctricas de las películas resultantes dentro

de un rango de parámetros de deposición. Los parámetros de deposición utilizados y el rango en que varió se resumen en la tabla 3.3. Es de notar que algunos parámetros como la presión parcial de oxígeno (columna 1), o la presión de deposición (columna 2), se tomaron constante debido a que es el valor más bajo que se puede conseguir con el montaje experimental utilizado. Los valores de fluencia y repetición de disparo del láser se eligieron basados en los reportes previos, así como el rango en que cambia la temperatura del sustrato.

**Tabla 3.1** Resumen de parámetros reportados para depositar películas finas de  $V_2O_3$  sobre sustratos de  $Al_2O_3$  (0001).

Parámetros	Blanco de $V_2O_3$		Blanco de $V_2O_5$	Vanadio metálico	
	Temperatura de sustrato ( $^{\circ}C$ )	750	600	600-650	550
Presión de deposición (Torr)	$1.7 \times 10^{-6}$	$7.5 \times 10^{-9}$	$15 \times 10^{-2}$ - $15 \times 10^{-3}$	$7.5 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-4}$ - $1 \times 10^{-6}$
Presión parcial de oxígeno (Torr).	0.0	0.0	0.0	$7.5 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-4}$ - $1 \times 10^{-6}$
Presión parcial de Argón (Torr).	0.0	0.0	$15 \times 10^{-2}$ - $15 \times 10^{-3}$	0.0	0.0
Temperatura de recocido ( $^{\circ}C$ ).	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	650-750
Presión de recocido (Torr)	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	$1 \times 10^{-8}$

**Tabla 3.2** Resumen de parámetros reportados para depositar películas finas de  $V_2O_3$  sobre sustratos de  $LiTaO_3$  (0001).

Parámetros	Blanco de $V_2O_3$	
	Temperatura de sustrato ( $^{\circ}C$ )	750
Presión de deposición (Torr)	$1.7 \times 10^{-6}$	$7.5 \times 10^{-9}$
Presión parcial de oxígeno (Torr).	0.0	0.0
Presión parcial de Argón (Torr).	0.0	0.0

En las películas depositadas sobre sustrato de  $LiTaO_3$  (0001), se utilizó un blanco de  $V_2O_3$ , fabricado de polvo de  $V_2O_3$ , comprimido en forma de pastilla de 2.54 cm de diámetro por 1 cm de espesor. La carga utilizada para comprimir la pastilla fue de 12 toneladas, suministrada por una prensa hidráulica. No se utilizó ningún aditivo adicional ni tratamiento térmico posterior para darle rigidez mecánica al blanco.

**Tabla 3. 3** Parámetros de deposición utilizados para depositar películas finas de  $V_2O_3$ .

Sustrato	$Al_2O_3(0001)$	$LiTaO_3(0001)$
Blanco	Vanadio metálico	$V_2O_3$
Temperatura del sustrato ( $^{\circ}C$ )	600-750	750
Presión de deposición (Torr)	$1 \times 10^{-4}$	$2.7 \times 10^{-5}$
Presión parcial de oxígeno (Torr).	$1 \times 10^{-4}$	0.0
Flujo de Oxígeno (sccm)	1	0.0
Distancia blanco sustrato (cm)	5	5
Fluencia estimada ( $J/cm^2$ )	3.7	3.7
Frecuencia de disparo del laser (Hz)	6	6
Tiempo de deposición (minutos)	10-50	3-10

## Referencias.

- [1] M. Ohring, *The materials science of thin films*, Academic Press (1992).
- [2] L.B Freund and S. Suresh, *Thin films materials stress, defect, formation and surface evolution*, Cambridge University Press (2003).
- [3] R. Eason, *Pulsed laser deposition of thin film. Applications-led growth of functional material*, John Wiley & Sons (2007).
- [4] J. Cheung and J. Horwiz, M.R.S bulletin (february 1992).
- [5] P. R Willmott and J. R. Huber. Rev. Mod Phys. **72**, 315 (2000).
- [6] B.S. Allimi, S.P. Alpay and D. Goberman. J. Mater. Res. **22**, 2825 (2007).
- [7] S. Yonezawa, Y. Muraoka, Y. Ueda and Z. Hiroi, Solid State Communications. **129**, 245 (2004)
- [8] C. Grygiel, Ch. Simon, B. Mercey, W. Prellier, R. Frésard and P. Limelette, Appl. Phys. Lett. **91**, 262103 (2007).
- [9] Q.Luo, Q.Guo and E.G.Wang, Appl. Phys. Lett. **84**, 2337 (2004).
- [10] A. D Rata, *Strain induced properties of epitaxial VOx thin films*, Tesis doctoral Universidad de Groningen (2004).
- [11] B. S. Allimi, M. Aindow, and S. P. Alpay, Appl. Phys Lett. **93**,112109 (2008)

## CARACTERIZACION ELECTRICA

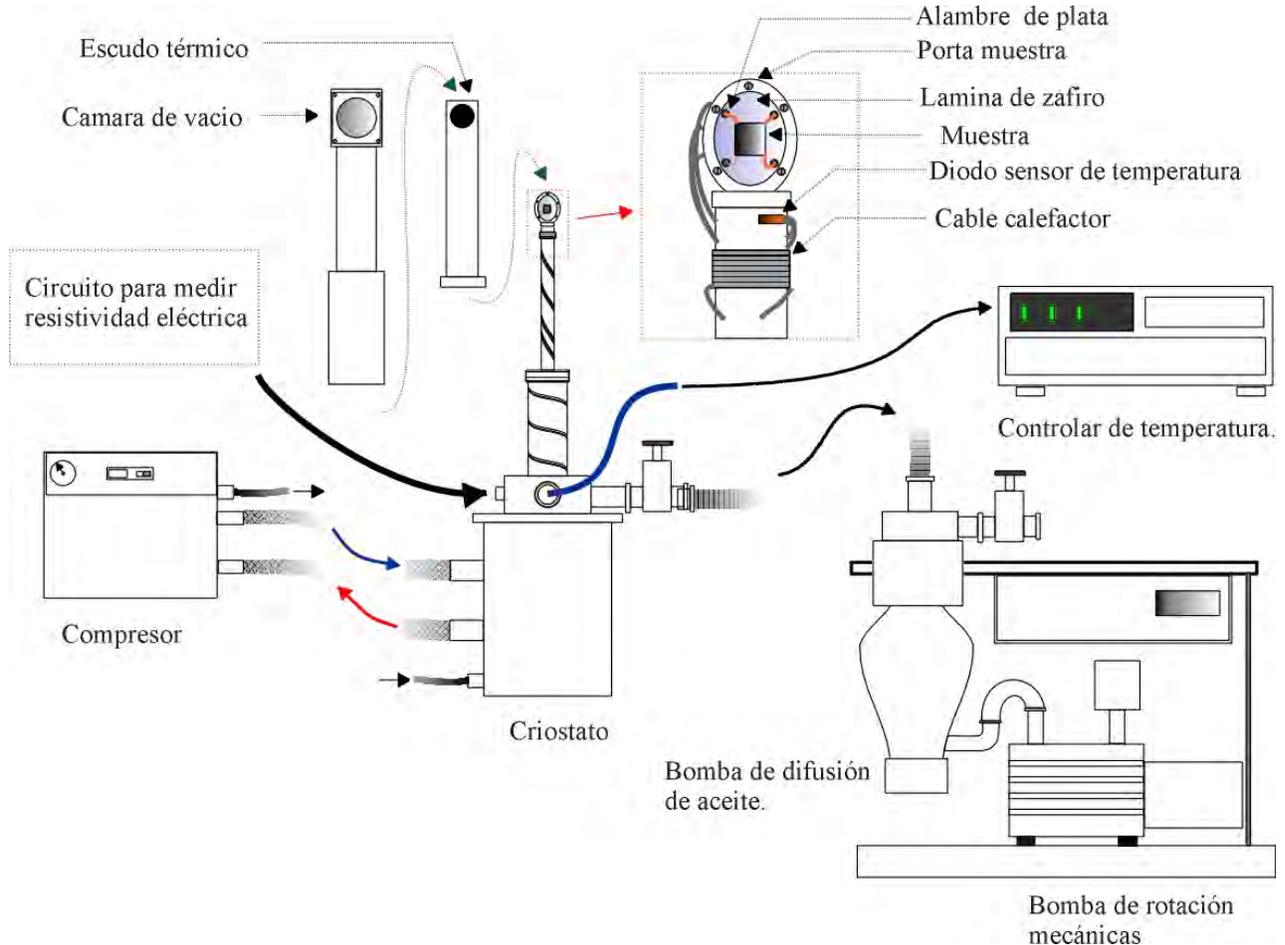
La caracterización eléctrica consiste en medidas de resistividad en función de la temperatura, desde temperatura ambiente, (300K) hasta 80K usualmente. La figura 4.1, presenta un diagrama general del montaje experimental utilizado.

El montaje experimental cuenta con un criostato de dedo frio de circuito cerrado de helio, que lleva las muestras hasta una temperatura criogénica. La muestra está térmicamente aislada de exterior por alto vacío y un escudo térmico. Para lograr la presión necesaria en el interior del criostato se utiliza un sistema de vacío, compuesto de una bomba difusora de aceite y una bomba de rotación mecánica. Para medir la presión el sistema cuenta con dos sensores de vacío, una galga Pirani para vacío moderado y sensor de ionización para alto vacío. Para medir la temperatura de la muestra se utiliza un diodo de silicio DTA-470 de Lake Shore, ubicado en el extremo del dedo frio. Para controlar la temperatura de la muestra, y su razón de cambio, se utiliza un controlador de temperatura Lake Shore modelo 332 que basado en el valor de temperatura medida por el diodo de silicio, selecciona el valor adecuado de corriente eléctrica entregada al cable calefactor, ubicado en el extremo del dedo frio.

Para efectuar la caracterización eléctrica, las muestras de  $V_2O_3$  fueron adheridas a la superficie de la lámina de zafiro del portamuestras, con grasa criogénica Apiezon N como contacto térmico entre esta y el sustrato. La lámina de zafiro tiene cuatro alambres de plata incrustados que dan

soporte mecánico a los cables que vienen del circuito para medir resistividad, así como a los alambres de oro que van a los contactos eléctricos en la muestra. Los contactos eléctricos para las películas de  $V_2O_3$  son de indio metálico, fundido directamente sobre la periferia de la superficie de la película. Los alambres de oro son conectados presionándolos contra los contactos de indio. El recuadro rojo en la figura 4.1, presenta más detalles del portamuestra, la ubicación de la muestra de  $V_2O_3$  y el sensor de temperatura.

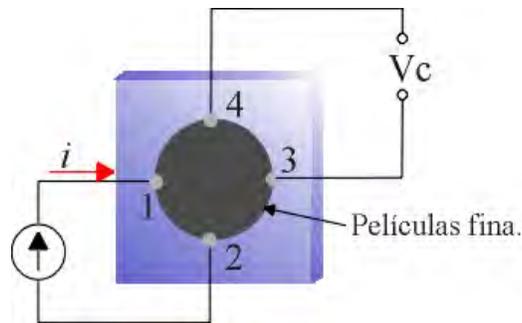
Para medir la resistividad eléctrica se utilizó la técnica de los cuatro contactos de van der Pauw, que se puede aplicar a películas finas de espesor uniforme [1]. Para medir el espesor de las películas finas se utilizó un perfilometro Tencor alphastep 100 que puede medir espesores desde los 5nm hasta 100 $\mu$ m.



**Figura 4.1.** Esquema del montaje experimental utilizado para medir resistividad eléctrica como función de la temperatura.

#### 4.1 Técnica de van der Pauw para medir resistividad eléctrica.

La técnica van der Pauw para medir la resistividad se puede aplicar a laminas o a películas finas sin importar su forma geométrica. Para aplicar esta técnica las películas finas tienen que ser homogéneas y estar completamente libres de huecos en su interior. La técnica consiste en aplicar una corriente eléctrica  $I$ , entre dos de los cuatro contactos eléctricos pequeños, ubicados en la periferia de la superficie de la muestra y medir la diferencia de potencial eléctrico  $V$ , entre los dos contactos restantes. Un esquema de los cuatro contactos eléctricos, utilizados en la técnica de van der Pauw se presenta en la figura 4.2.



**Figura 4.2.**Configuración de los cuatro contactos eléctricos, utilizados en la técnica de van der Pauw para medir la resistividad. Tomado de la referencia [1].

Para esta técnica, en general, la relación entre  $I$  y  $V$  se escribe como  $R_{ij,kl} = V_{kl}/I_{ij}$ , donde la corriente eléctrica  $I_{ij}$  es aplicada entre los contactos  $i$  y  $j$ .  $V_{kl}$  es la diferencia de potencial eléctrico medida entre los contactos  $k$  y  $l$ , con esto la resistividad eléctrica se puede calcular como:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \left[ \frac{R_{21,34} + R_{32,41}}{2} \right] f \quad (1)$$

Donde,  $d$  es el espesor de la película fina y  $f$  es un factor de ajuste que solo depende de la razón  $Q = R_{21,34}/R_{32,41}$  y se determina utilizando la ecuación trascendental (2) [1]. La figura 4.3 presenta la relación entre  $Q$  y  $f$ . generada utilizando la ecuación (2), con ayuda del programa computacional Matlab.

$$\frac{Q-1}{Q+1} = \frac{f}{\ln 2} \operatorname{arccosh} \left\{ \frac{1}{2} \exp \left[ \frac{\ln 2}{f} \right] \right\} \quad (2)$$

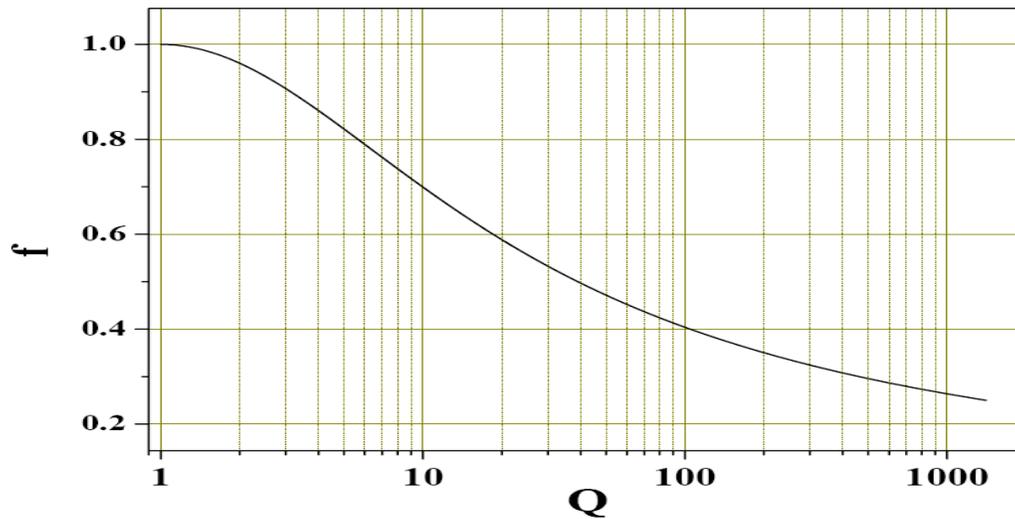
Es de notar que para calcular la resistividad eléctrica basta con medir la resistencia eléctrica  $R_{ij,kl}$  en dos configuraciones diferentes de contactos. Pero es muy conveniente tomar el promedio de todas las posibles permutaciones teniendo en cuenta la dirección de la corriente [2]. La figura 4.4 presenta todas las posibles configuraciones de los contactos utilizadas es la técnica de van der Pauw.

Teniendo en cuenta las permutaciones mostradas en la figura 4.4, la relación (1) se transforma en:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{1}{8} \left[ (R_{21,34} - R_{12,34} + R_{32,41} - R_{23,41}) f_A + (R_{43,12} - R_{34,12} + R_{14,23} - R_{41,23}) f_B \right] \quad (3)$$

Tomando  $R_A = R_{21,34} - R_{12,34} + R_{32,41} - R_{23,41}$  y  $R_B = R_{43,12} - R_{34,12} + R_{14,23} - R_{41,23}$ , tenemos.

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{1}{8} (R_A f_A + R_B f_B) \quad (4)$$



**Figura 4.3.** Relación entre  $Q$  y  $f$  calculada utilizando la relación (2).

Donde  $f_A$  y  $f_B$  se determinan utilizando la ecuación transcendental (2), utilizando  $Q_A$  y  $Q_B$ . Según las relaciones (5) y (6) respectivamente.

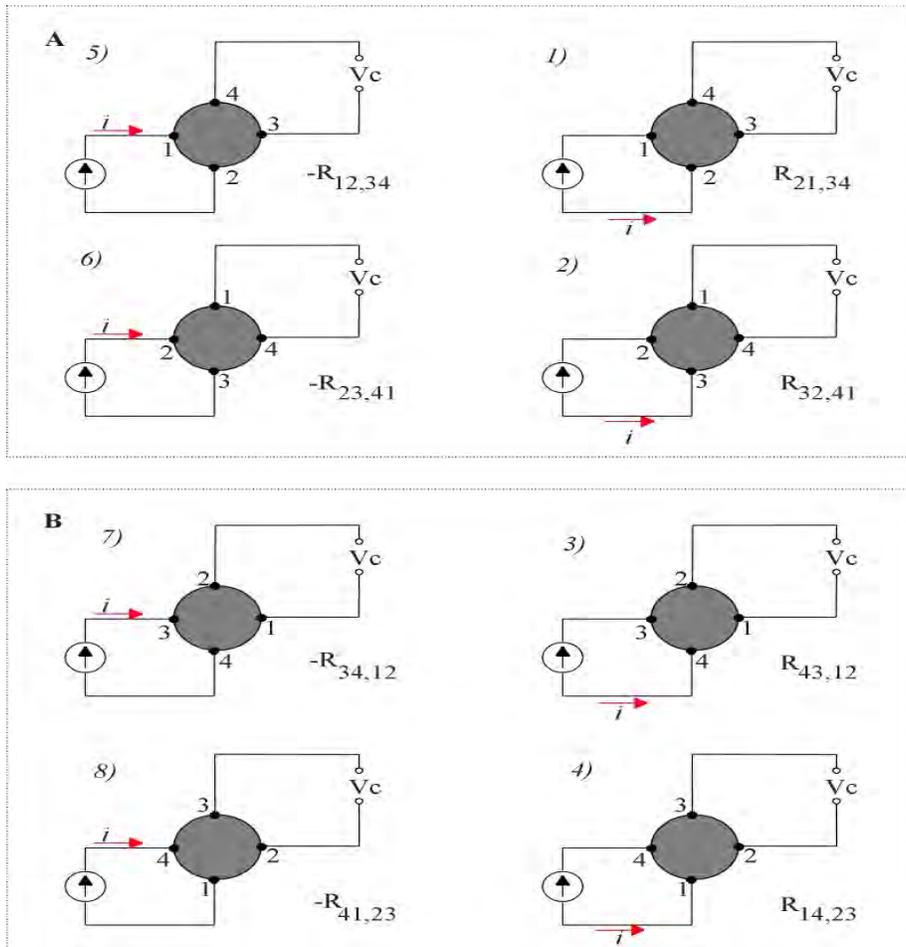
$$Q_A = \frac{R_{21,34} - R_{12,34}}{R_{32,41} - R_{23,41}} \quad (5)$$

$$Q_B = \frac{R_{43,12} - R_{34,12}}{R_{14,23} - R_{41,23}} \quad (6)$$

La relación (4) se puede escribir como:

$$\rho = \frac{\rho_A + \rho_B}{2} \quad (7)$$

Donde  $\rho_A = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{1}{4} (R_A f_A)$  y  $\rho_B = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{1}{4} (R_B f_B)$ . De esta forma se puede comparar las resistividades  $\rho_A$  y  $\rho_B$  que idealmente son iguales. Si la diferencia porcentual entre las dos es mayor del 10%, se considera que la muestra no es homogénea y por lo tanto la técnica no se puede aplicar en dicho caso [3].



**Figura 4.4.** Posibles configuraciones de los cuatro contactos utilizadas en la técnica de van der Pauw para medir la resistividad eléctrica. Tomado de la referencia [2].

## 4.2 Implementación de la técnica de van der Pauw

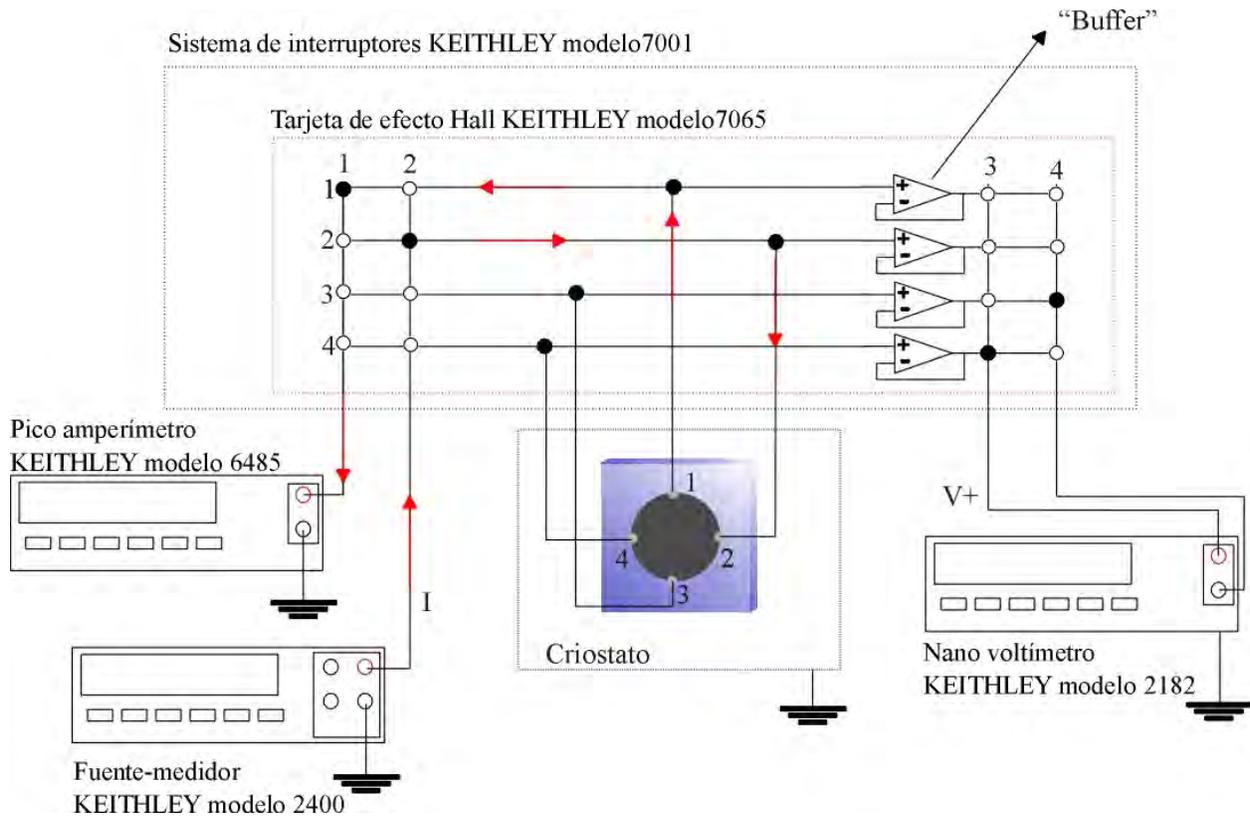
En esta sección se describen los instrumentos utilizados y su configuración para implementar la técnica de van der Pauw, así como el funcionamiento del programa computacional implementado para automatizar la toma de datos. En la última sección se describe el procedimiento utilizado para calcular el valor de la resistividad a partir de los datos tomados.

### 4.2.1 Instrumentación

Para implementar esta técnica se utilizaron los siguientes instrumentos: Fuente-medidor KEITHLEY modelo 2400; Nanovoltímetro KEITHLEY modelo 2182; picoamperímetro KEITHLEY modelo 6485; Sistema de interruptores KEITHLEY modelo 7001; tarjeta de efecto Hall KEITHLEY modelo 7065. Un circuito simplificado de las conexiones entre los instrumentos se muestra en la figura 4.5. En este caso el modelo 2400 se configuró como fuente de corriente, el nano voltímetro se configuró como medidor de voltaje, el pico amperímetro se utilizó para medir la corriente aplicada a la muestra. El sistema de interruptores modelo 7001 es un instrumento que se utiliza para comunicarse con la tarjeta de efecto Hall, ya sea por su panel frontal o por la computadora utilizando los puertos de comunicación.

La tarjeta de efecto Hall, es un instrumento diseñado para hacer mediadas de efecto Hall y para aplicar la técnica de Van der Pauw. Sirve como conmutador entre los diferentes contactos de la muestra para lograr las ocho posibles configuraciones mostradas en la figura 4.4. En su modo de alta impedancia, se puede entender como una matriz de interruptores de cuatro filas y cuatro columnas. Los puntos rellenos indican que ese interruptor está cerrado los puntos sin relleno indican que ese interruptor está abierto. La figura 4.5 muestra un ejemplo donde el interruptor (2,2) columna 2 y fila 2 está cerrado, indicando que la corriente, suministrada por la fuente es aplicada al contacto 2 de la muestra; del mismo modo, el interruptor (1,1) cerrado indica que la corriente medida por el pico amperímetro, es la que fluye entre el contacto 1 y tierra. Los interruptores (3,4) y (4,3) cerrados, indican que el voltaje se está midiendo entre los contactos 3 y 4. El “buffer” de alta impedancia mostrado en la figura 4.5, sirve para evitar que la corriente fluya por el nano voltímetro. Todos los instrumentos están conectados a una computadora utilizando su línea de instrumentación “General-Purpose Instrumentation Bus” (G.P.I.B. por sus

siglas en ingles). La computadora tiene instalada una tarjeta de control de la línea GPIB que con ayuda de un programa implementado en “LabVIEW”, controla el flujo de datos hacia, y desde los instrumentos.



**Figura 4.5** Circuito simplificado de las conexiones entre los instrumentos para implementar la técnica de van der Pauw.

#### 4.2.2 Programa para configuración de instrumentos y adquisición automática de los datos de voltaje, corriente eléctrica y temperatura.

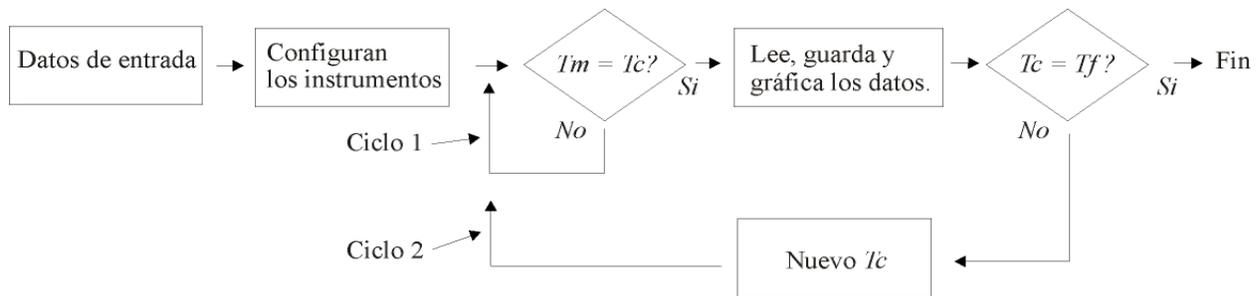
La figura 4.6 presenta un esquema que explica en forma general el funcionamiento del programa computacional implementado para la configuración de los instrumentos y la adquisición automática de los valores de corriente eléctrica, voltaje y temperatura.

Al iniciar el programa, el usuario tiene que suministrarle la temperatura inicial ( $T_i$ ), temperatura final ( $T_f$ ), incremento de la temperatura  $T_{inc}$ , corriente eléctrica a utilizar y el nombre del archivo

donde se almacenan los datos medidos. Después el programa se comunica con cada instrumento para configurarlo en el modo adecuado. Esto se debe a que se utilizan instrumentos multipropósito como el modelo 2400, que se puede configurar como fuente de voltaje o corriente, así como óhmetro, amperímetro o voltímetro. Para aplicar la técnica de van der Pauw la temperatura tiene que ser constante mientras se toma el valor de resistencia para cada una de las ocho configuraciones. Para ello el programa estabiliza la temperatura de la muestra ( $T_m$ ) en el valor de la temperatura de control ( $T_c$ ), (ciclo1 en la figura 4.6). Cuando  $T_m = T_c$ , el programa toma los valores de resistencia para cada configuración y los guarda en un archivo de texto, con el nombre asignado por el usuario y además grafica  $T_m$  versus  $R_a$ . Después de tomar, guardar y graficar los datos el programa calcula la nueva temperatura de control utilizando la relación:

$$T_c = T_i + nT_{inc} \quad (5)$$

El valor de  $n$  aumenta su valor en uno comenzando en cero, cada vez que se ejecuta el ciclo 2. (ver figura 4.6),  $T_{inc}$  es positivo si  $T_i > T_f$  y negativo en el caso contrario. La razón de cambio de la temperatura de la muestra, entre una temperatura de control y otra es de 2K/min. Cuando  $T_c = T_f$ , el programa termina su ejecución.

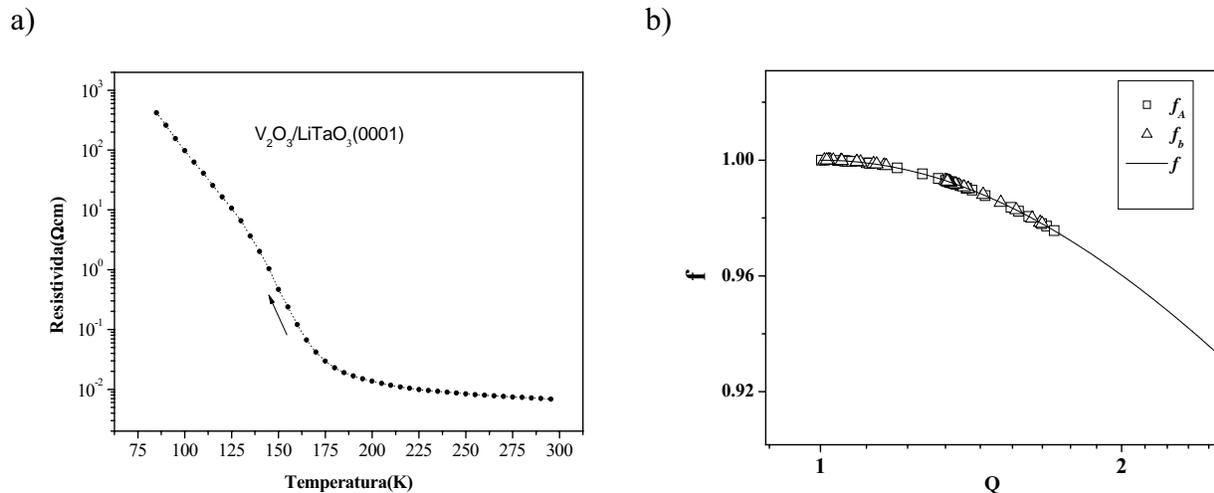


**Figura 4.6.** Esquema general del funcionamiento del programa computacional implementado.

El archivo de texto entregado por el programa tiene nueve columnas. La primera columna contiene los valores de temperatura de la muestra, medidos en grados Kelvin. Desde la segunda hasta la novena columna contienen los valores de la resistencia eléctrica, medidos en ohmios, para todas las posibles configuraciones comenzando con la primera configuración ( $R_{21,34}$ ) en la segunda columna hasta la octava configuración ( $R_{41,23}$ ) en la novena columna. Más detalle acerca de las configuraciones utilizada en la técnica de van der Pauw se presenta en la figura 4.4.

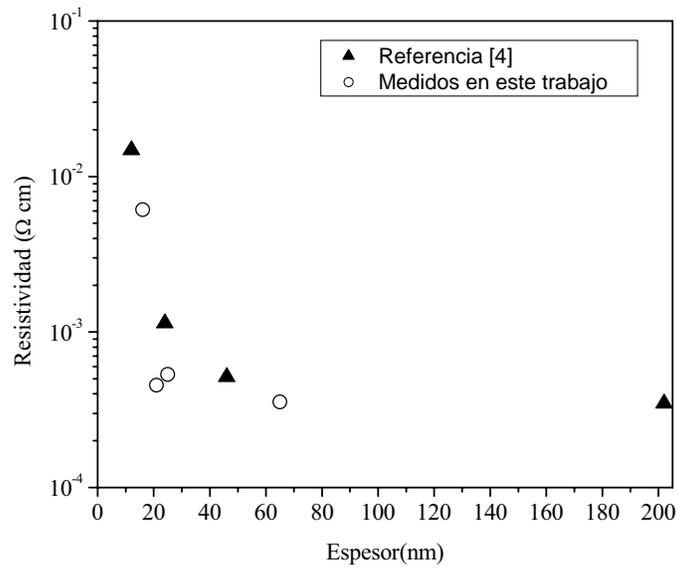
### 4.2.3 Calculo de la resistividad eléctrica.

Para calcular la resistividad eléctrica es necesario primero encontrar los valores de  $f_A$  y  $f_B$ . Para esto, se genero una tabla que contiene los valores de  $Q$  y  $f$ , utilizando la relación (2), dándoles valores a  $f$  y despejando para  $Q$ . Después, se calcularon los valores  $Q_A$  y  $Q_B$  utilizando las relaciones (5) y (6) respectivamente. Interpolando estos valores con los datos generados en la tabla para  $Q$  y  $f$  se encontraron finalmente los valores para  $f_A$  y  $f_B$ . Obtenidos los valores de  $f_A$  y  $f_B$ , se utiliza la relación (3) para calcular la resistividad eléctrica.



**Figura 4.7** a) Resistividad Vs temperatura para una película fina de  $\text{V}_2\text{O}_3$ , sobre  $\text{LiTaO}_3$ , b) valores de  $f_A$  y  $f_B$  superpuestos sobre valores generados de  $f$  utilizando la relación (2).

En la figura 4.7 a) se presenta una curva de resistividad en función de la temperatura medida con el sistema implementado para una muestra circular de  $\text{V}_2\text{O}_3$ , con 2mm de diámetro y un espesor promedio de 16nm depositada sobre un sustrato de  $\text{LiTaO}_3$ . La figura 4.7 b), presenta los valores encontrados para  $f_A$  y  $f_B$ , utilizados para calcular la resistividad, superpuestos sobre los valores generados de  $f$ , utilizando la relación (2).



**Figura 4.8.** Resistividad a temperatura ambiente para películas de  $V_2O_3$  depositadas sobre sustrato de  $LiTaO_3$  (0001) por la técnica de PLD.

La figura 4.8 muestra el valor de la resistividad a temperatura ambiente (296 K) para películas de  $V_2O_3$  de diferentes espesores depositadas sobre sustratos de  $LiTaO_3$  (0001), utilizando las mismas condiciones nominales de deposición de la referencia [4]. Es de notar que los valores de resistividad medidos a temperatura ambiente para estas películas de  $V_2O_3$  en el sistema implementado concuerdan con los valores de resistividad obtenidos en la referencia [4].

## Referencias

- [1] L. J. van der Pauw, Philips Technical Review. **20** 220 (1958).
- [2] D. C. Look, *Electrical characterization of GaAs Materials and devices*, John Wiley & Sons (1989).
- [3] Grupo de prueba de instrumentos Keithley Instruments Inc, *Manual de instrucciones tarjeta de efecto Hall modelo 7065*, (1986).
- [4] B. S. Allimi, M. Aindow, and S. P. Alpay, Appl. Phys Lett. **93**,112109 (2008).

## RESULTADOS Y ANALISIS

En este trabajo se encontró un conjunto de parámetros de deposición adecuados para crecer películas finas de  $V_2O_3$ . Para escoger estos parámetros se examinó la estructura cristalina y características eléctricas de las películas resultantes. Las tablas 5.1 y 5.2 resumen todos los parámetros de deposición utilizados en este trabajo incluyendo los que tuvieron y no tuvieron éxito. Los parámetros que se utilizaron para estudiar las propiedades físicas de las películas finas preparadas se resaltan en letra negrita. En el apéndice A se encuentra con más detalle los parámetros de deposición utilizados para cada una de las muestras obtenidas.

En las secciones 5.1 y 5.2 se presentan y analizan los resultados obtenidos en la caracterización de las películas finas de  $V_2O_3$  depositadas sobre sustratos de  $Al_2O_3$  (0001) y  $LiTaO_3$  (0001). La estructura cristalográfica se estudió mediante difracción de rayos-x (X.D.R). Las características topográficas de la superficie como rugosidad y tamaño de grano se determinaron por microscopía de fuerza atómica (A.F.M). Las propiedades eléctricas se caracterizaron por curvas de resistividad en función de la temperatura en un rango de 300K hasta los 80K usualmente.

**Tabla 5.1.** Parámetros nominales de deposición utilizados para depositar películas finas de  $V_2O_3$  a partir de blancos de  $V_2O_5$  y  $V_2O_3$ .

Parámetros	Blanco de $V_2O_5$		<b>Blanco de <math>V_2O_3</math></b>
	$Al_2O_3(0001)$	$SiO_2$ (Amorfo)	<b><math>LiTaO_3(0001)</math></b>
Sustrato	$Al_2O_3(0001)$	$SiO_2$ (Amorfo)	<b><math>LiTaO_3(0001)</math></b>
Temperatura de sustrato ( $^{\circ}C$ )	600,700	600,700	600, 700, <b>750</b>
Presión de deposición (Torr)	$15 \times 10^{-3}$	$15 \times 10^{-3}$	<b><math>2.7 \times 10^{-5}</math></b>
Presión parcial de Argón (Torr).	$15 \times 10^{-3}$	$15 \times 10^{-3}$	<b>0.0</b>
Flujo de Argón (sccm)	15	15	<b>0.0</b>
Temperatura de recocido ( $^{\circ}C$ ).	600, 700	600, 700	<b>Ninguna</b>
Tiempo de recocido (minutos)	15	15, 30	<b>Ninguna</b>
Razón de calentamiento ( $^{\circ}C$ /minutos)	Ninguna	Ninguna	<b>Ninguna</b>
Razón de Enfriamiento ( $^{\circ}C$ /minutos)	2, 10	2, 10	<b>Inercia térmica</b>
Fluencia estimada ( $J/cm^2$ )	2	2	<b>3.7</b>
Frecuencia de disparo del laser.(Hz)	2, 3	2, 3	<b>6</b>
Tiempo de deposición (minutos)	15, 45	15, 45	<b>3, 3.5, 4, 10, 15</b>

**Tabla 5.2.** Parámetros nominales de deposición utilizados para depositar películas finas de  $V_2O_3$  a partir de un blancos de vanadio metálico.

Parámetros	<b>Vanadio metálico</b>				
	$Al_2O_3(0001)$	$LiTaO_3(0001)$	$SiO_2$ (Amorfo)	ZnO/ $Al_2O_3(0001)$	$SiO_2/Si(001)$
Temperatura de sustrato ( $^{\circ}C$ )	25, <b>600, 650,700, 750</b>	650, 750	25, 650	600, 650	25, 650
Presión de deposición (Torr)	<b><math>1 \times 10^{-4}</math></b> , $5 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$
Presión parcial de oxígeno (Torr).	<b><math>1 \times 10^{-4}</math></b>	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$
Presión parcial de Argón (Torr).	$4.9 \times 10^{-3}$ , <b>0.0</b>	0.0	0.0	0.0	0.0
Flujo de Oxígeno (sccm)	<b>1</b>	1	1	1	1
Flujo de Argón (sccm)	<b>0.0</b>	0.0	0.0	0.0	0.0
Temperatura de recocido ( $^{\circ}C$ ).	<b>Ninguna</b> , 600, 650, 750	650-750	600, 650, 700	Ninguna	Ninguna, 650
Tiempo de recocido (minutos)	<b>Ninguno</b> ,30, 45	Ninguno	30, 60	Ninguno	Ninguno, 45
Razón de calentamiento ( $^{\circ}C$ /minutos)	16.6	Ninguna	16.6	Ninguna	Ninguna, 16.6
Razón de Enfriamiento ( $^{\circ}C$ /minutos)	1.6, 7, <b>Inercia térmica</b>	1.6, Inercia térmica	7, Inercia térmica	Inercia térmica	7, Inercia térmica
Fluencia estimada ( $J/cm^2$ )	<b>3.7</b>	3.7	3.7	3.7	6
Frecuencia de disparo del laser. (Hz)	2, 3, <b>6</b>	3, 6	2, 3, 4	3	3.7
Tiempo de deposición (minutos)	<b>10, 15, 20, 25, 30, 45, 50, 60, 90</b>	10	60, 75, 90	30	90, 10

## 5.1 Películas de $V_2O_3$ depositadas sobre sustratos de $Al_2O_3$ (0001).

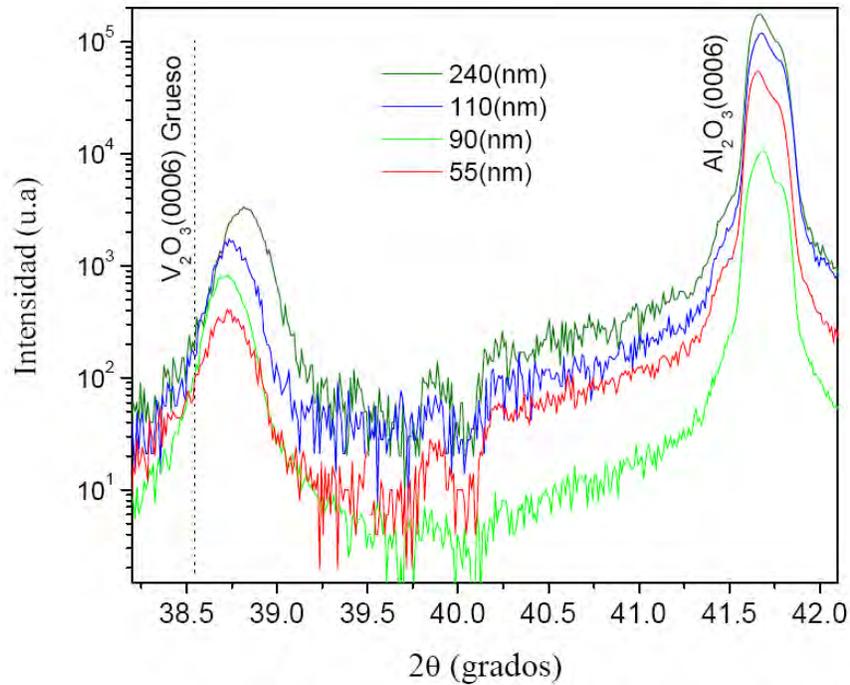
Estas películas delgadas fueron depositadas utilizando las condiciones nominales expuestas en la tabla 5.3. Para estudiar el efecto del espesor de la película fina y de la temperatura del sustrato sobre las características cristalográficas, morfológicas y eléctricas se depositaron siete muestras. En las primeras cuatro muestras se mantuvo constante la temperatura del sustrato durante el proceso de deposición a  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , tomando tiempos de deposición de 10, 20, 30 y 50 minutos para obtener espesores de las capas finas de 55, 90, 110 y 240 nm respectivamente. Para las tres muestras restantes se tomó el tiempo de deposición constante a 30 minutos y la temperatura del sustrato a  $600$ ,  $700$  y  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , los espesores obtenidos para estas muestras fueron de 120, 130 y 120nm respectivamente

**Tabla 5.3.** Parámetros nominales de deposición, utilizados para depositar películas finas de  $V_2O_3$  sobre sustratos de  $Al_2O_3$  (0001).

Blanco	Vanadio metálico
Presión de deposición (Torr)	$1 \times 10^{-4}$
Presión parcial de oxígeno (Torr).	$1 \times 10^{-4}$
Flujo de Oxígeno (sccm)	1
Distancia blanco sustrato (cm)	5
Fluencia estimada ( $\text{J}/\text{cm}^2$ )	3.7
Frecuencia de disparo del laser (Hz)	6

### 5.1.1 Estructura cristalina de las películas finas de $V_2O_3$ .

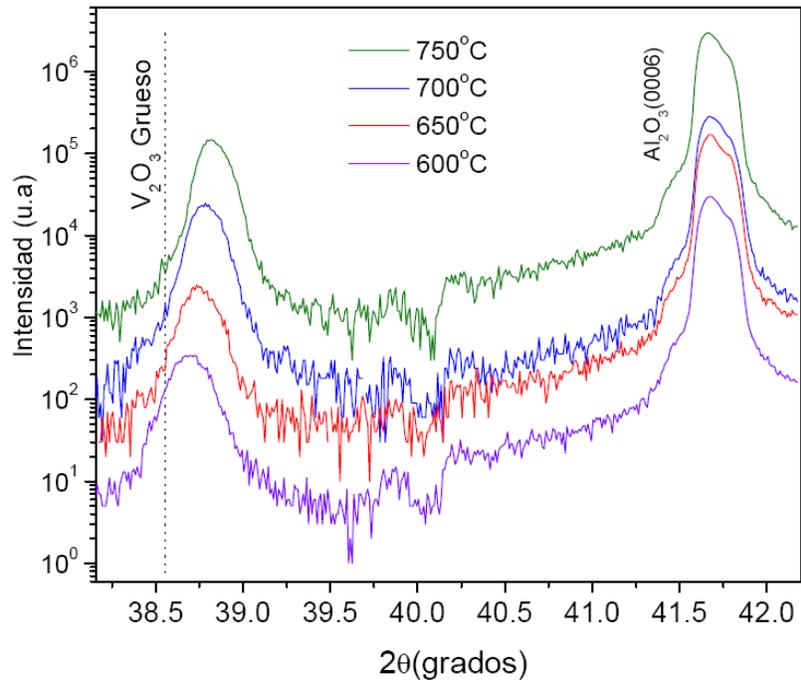
La estructura cristalina de las películas finas de  $V_2O_3$  se estudió mediante difracción de rayos  $-x$  (X.D.R) utilizando barrido  $\theta$ - $2\theta$ . Aunque todas las muestras mostraron patrones de difracción similares, a la muestra depositada a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  por 20 minutos se le realizó un estudio cristalográfico más detallado que incluye barrido  $\omega$  ("Rocking curve") y barrido acimutal. A la muestra crecida a  $750\text{ }^\circ$  por 30 minutos se le realizó barrido acimutal y barrido  $\theta$ - $2\theta$  para las reflexiones ( $10\bar{1}4$ ) y ( $0\bar{2}24$ ).



**Figura 5.1** Patrón de difracción de rayos-x, barrido  $\theta$ - $2\theta$ , para las muestras crecidas a una temperatura del sustrato de  $650^{\circ}\text{C}$  por 10, 20, 30 y 50 minutos.

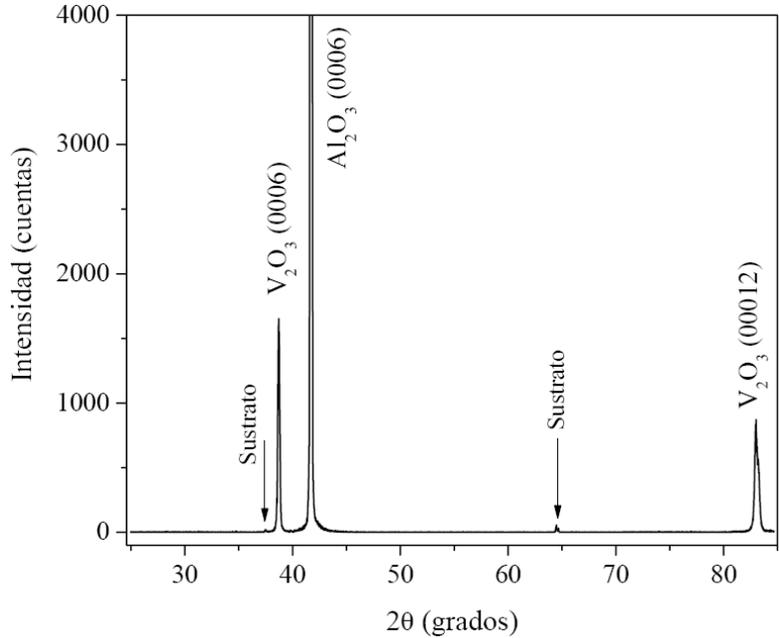
Las figuras 5.1 y 5.2 presentan los patrones de difracción de rayos-x, barrido  $\theta$ - $2\theta$  para las películas finas crecidas a  $650^{\circ}\text{C}$  con tiempos de deposición de 10, 20, 30 y 50 minutos, en la figura 5.1 y para las películas crecidas con tiempo de deposición de 30 minutos y temperatura del sustrato de  $600$ ,  $650$ ,  $700$  y  $750^{\circ}\text{C}$ , en la figura 5.2. Todos los patrones presentan dos picos, el primero es el pico de reflexión  $\text{V}_2\text{O}_3$  (0006) y el segundo es el pico de reflexión (0006) del sustrato. La ausencia de otros picos de reflexión en los patrones de difracción, aún para un barrido más amplio, indica que los granos que conforman las películas preparadas crecieron en la misma orientación de los planos de la superficie del sustrato.

Es de notar que, para todas las muestras el pico de reflexión  $\text{V}_2\text{O}_3$  (0006) aparece corrido hacia la derecha del pico de reflexión establecido para el  $\text{V}_2\text{O}_3$  (0006) en grueso (línea punteada vertical), esto puede ser indicio de que la película fina se encuentra sometida a una tensión, este tema se discutirá más adelante, en la sección 5.1.5.



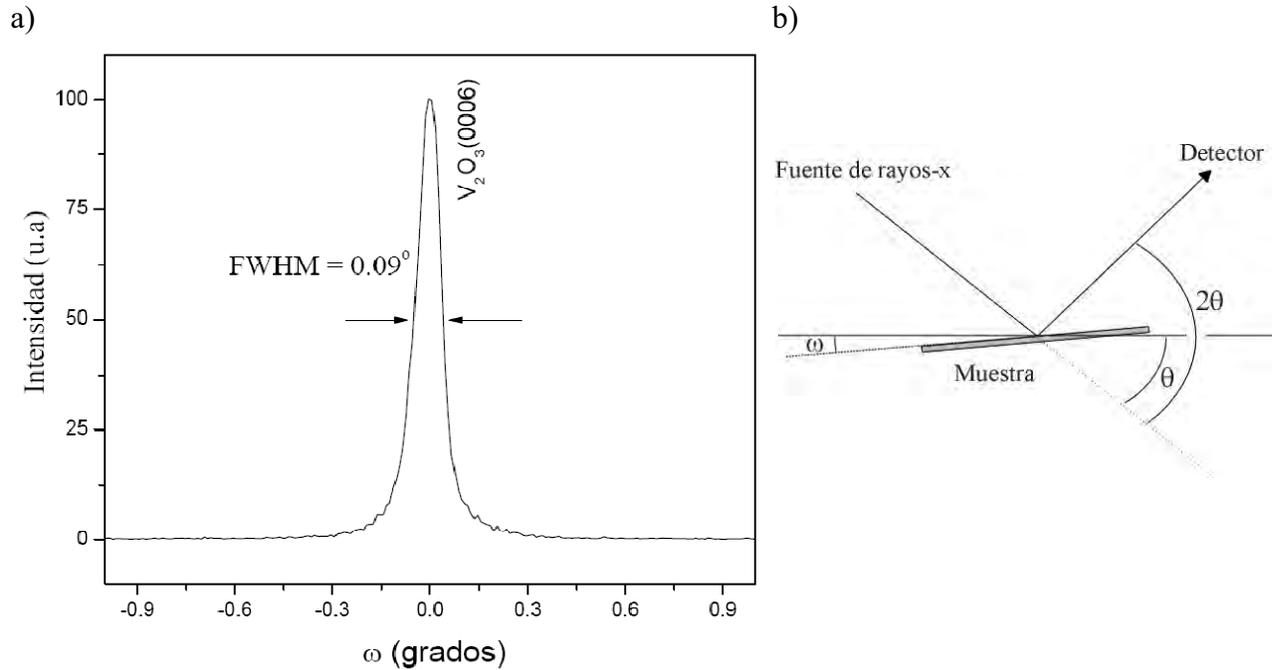
**Figura 5.2** Patrón de difracción de rayos-x, barrido  $\theta$ - $2\theta$  para las muestras depositadas por 30 minutos con temperaturas del sustrato de 600, 650, 700, y 750 °C.

La figura 5.3 presenta el patrón de difracción de rayos-x, en un barrido más amplio, para la muestra depositada a 650 °C durante 30 minutos. En el patrón de difracción se observan los picos asignados a la reflexión (0006) y su reflexión de segundo orden (00012) para el  $V_2O_5$ , además del pico correspondiente a la reflexión (0006) del sustrato. Adicionalmente se muestran dos picos marcados como “sustrato”. Estos picos pertenecen al sustrato, ya que aparecieron cuando se le realizó el barrido  $\theta$ - $2\theta$  al sustrato sin película.



**Figura 5.3** Patrón de difracción de rayos-x, barrido  $\theta$ - $2\theta$  para la muestra depositada por 20 minutos y temperatura del sustrato de  $650^{\circ}\text{C}$ .

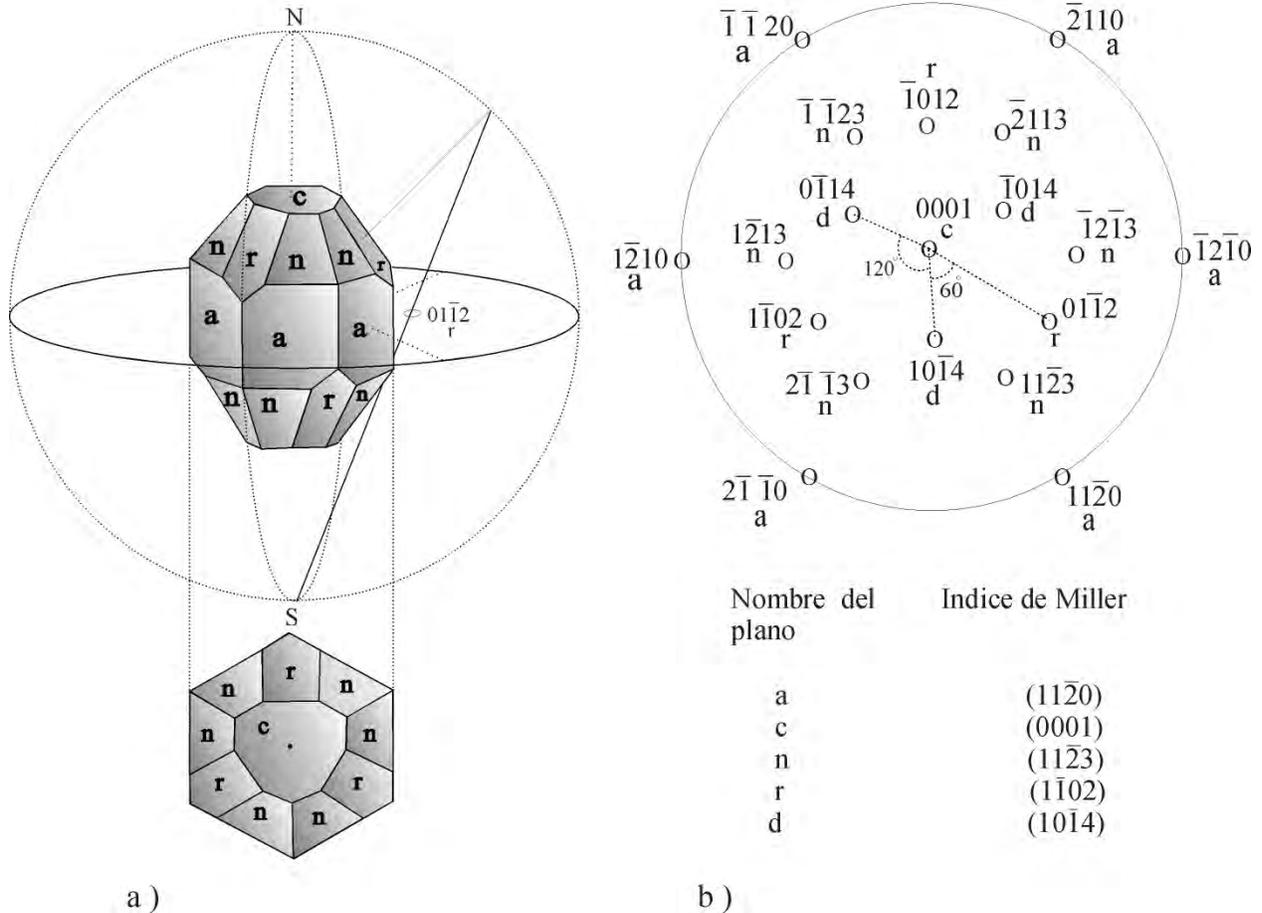
La figura 5.4 a) presenta barrido en  $\omega$  (“Rocking curve”) para la reflexión (0006) de la película fina, depositada por 20 minutos a una temperatura del sustrato de  $650^{\circ}\text{C}$ . La intensidad ha sido normalizada con respecto al valor máximo. Esta curva presenta un valor de la anchura a la mitad del pico máximo (F.W.H.M por sus siglas en inglés) de  $0.09^{\circ}$ , un valor relativamente pequeño, lo que indica, que el tamaño del grano cristalino en dirección normal al sustrato es grande. Para calcular el tamaño del grano cristalino se utilizó la formula de Scherrer [1]  $t = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos(\theta)}$ , donde  $t$  es el tamaño del grano cristalino;  $\beta$  es el F.W.H.M en radianes y  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación utilizada. Para esta muestra el tamaño de grano cristalino calculado es de alrededor de 90 nm que es igual al espesor medido para esta muestra.



**Figura 5.4** a) Barrido en  $\omega$ , para la reflexión (0006), de la película de  $V_2O_3$  depositada por 20 minutos a una temperatura del sustrato de  $650^\circ C$ . b) Marco de referencia utilizado para obtener el barrido en  $\omega$ . Tomado de la referencia [1].

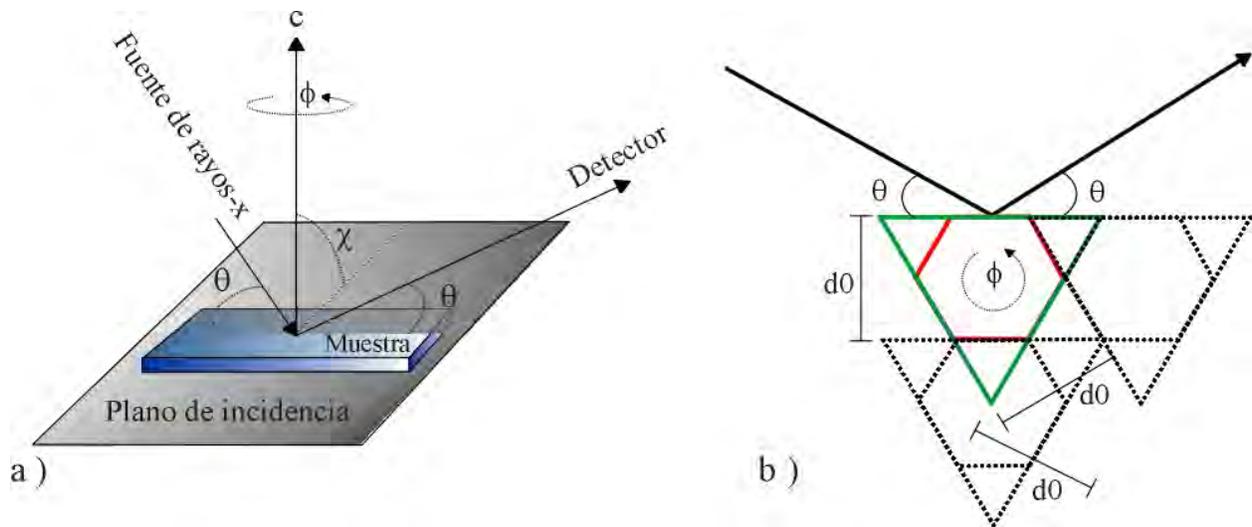
Para comprobar que la película creció epitaxialmente se investigó la orientación de los granos cristalinos en planos diferentes al de la superficie del sustrato. Para esto se realizaron barridos acimutales para la película y el sustrato.

El  $V_2O_3$  tiene una estructura cristalina hexagonal tipo corindón, igual a la estructura cristalina del  $Al_2O_3$ . Un esquema de esta estructura cristalina se muestra en la figura 5.5 a) donde se presentan algunos planos cristalinos y la proyección estereográfica del plano  $r(01\bar{1}2)$ . En la parte inferior se presenta una vista superior del cristal de  $Al_2O_3$ . En la figura 5.5b) se presenta una proyección estereográfica del cristal, es de notar que aparecen tres planos  $d$  rotados entre si  $120^\circ$ , de igual forma los planos  $r$  están rotados entre si  $120^\circ$  y  $60^\circ$  con respecto a los planos  $d$ .



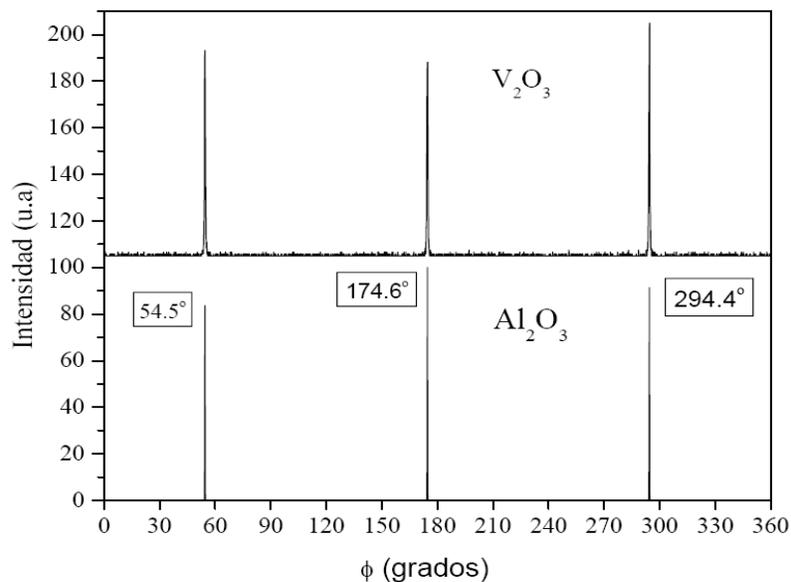
**Figura 5.5** a) Esquema del cristal de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. b) Proyección estereográfica para el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tomada de la referencia [2].

Para realizar el barrido acimutal es necesario rotar la muestra un determinado ángulo  $\chi$  de tal forma que se pueda estudiar planos cristalográficos inclinados con respecto a la superficie del sustrato. La figura 5.6 a) presenta el marco de referencia utilizado para este barrido. En el caso del sustrato se fijó el ángulo  $2\theta$  a  $35.15^\circ$ , que corresponde a la reflexión del plano cristalino  $(10\bar{1}4)$ , y el ángulo  $\chi$  a  $38.24^\circ$  que es el ángulo entre los planos  $(0001)$  y  $(10\bar{1}4)$ , calculado a partir de los parámetros de la red cristalina para el zafiro. Para la película de V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se escogió similarmente la reflexión asignada al plano cristalino  $(10\bar{1}4)$ , fijando el ángulo  $2\theta$  a  $32.98^\circ$  y el ángulo  $\chi$  a  $39.22^\circ$ . Como los planos cristalográficos  $d$   $(10\bar{1}4)$ ,  $(\bar{1}104)$  y  $(0\bar{1}14)$  del sustrato y de la película cumplen la condición de Bragg para el ángulo  $\chi$  y  $\theta$  escogido en cada caso, es de esperarse que aparezcan tres reflexiones separadas por  $120^\circ$  cuando se realice el barrido acimutal variando el ángulo  $\varphi$  entre  $0$  y  $360^\circ$ . Ver figura 5.6 b) para más detalle.



**Figura 5.6** a) Marco de referencia utilizado para realiza barrido acimutal. Tomado de la referencia [1] b) Proyección de los planos cristalinos  $d(10\bar{1}4)$ ,  $(\bar{1}104)$  y  $(0\bar{1}14)$  sobre el plano de incidencia de los rayos – x.

La figura 5.7 presenta los resultados obtenidos al realizar barrido acimutal para el sustrato y la película. Se obtuvieron los tres picos de reflexiones esperadas tanto para el sustrato como para la película fina. Como los tres picos de las reflexiones para los planos  $d$  del sustrato y de la película coinciden en el mismo ángulo  $\phi$ . Esto demuestra que los granos cristalinos de la película de  $V_2O_3$  preparada crecieron epitaxialmente sobre el sustrato, sin evidencias de maclas “Twins”.



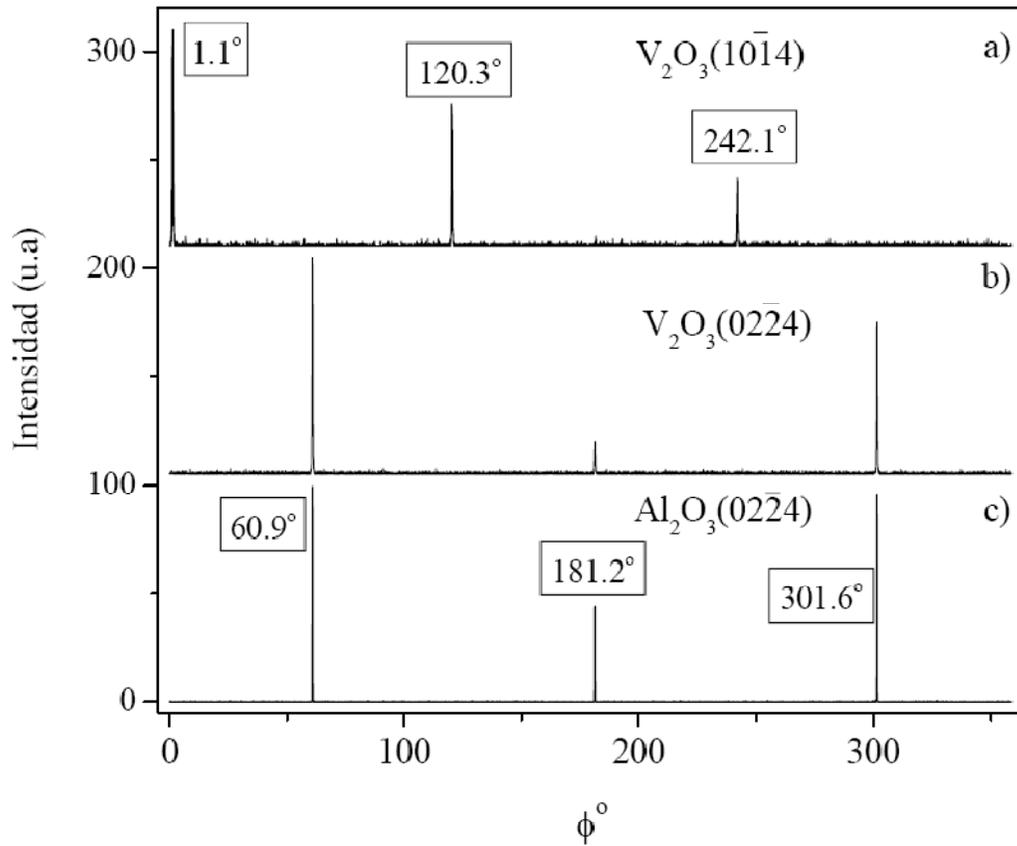
**Figura 5.7.** X.D.R barrido acimutal para las reflexiones  $10\bar{1}4$  ( $2\theta = 32.99^\circ$ ) del  $V_2O_3$  (superior) y las reflexiones  $10\bar{1}4$  ( $2\theta = 35.15^\circ$ ) del sustrato.

Las figuras 5.8 a) hasta c) muestran los resultados para el barrido acimutal para la muestra crecida a 750°C por 30 minutos a las condiciones nominales descritas en la tabla 5.3. En este caso se eligió el plano cristalino  $(02\bar{2}4)$  para el sustrato. Para la película fina se escogieron los planos cristalinos  $(02\bar{2}4)$  y  $(10\bar{1}4)$ . En la tabla 5.4 se encuentran los valores para los ángulos  $2\theta$  y  $\chi$  utilizados en este caso.

**Tabla 5.4.** Valores para los ángulos  $2\theta$  y  $\chi$  utilizados en el barrido acimutal para la película de  $V_2O_3$  crecida a 750°C por 30 minutos.

	Plano cristalográfico	$2\theta$ (grados)	$\chi$ (grados)
Sustrato $Al_2O_3$	$(02\bar{2}4)$	52.54	57.61
Película $V_2O_3$	$(10\bar{1}4)$	32.98	39.20
	$(02\bar{2}4)$	35.15	58.49

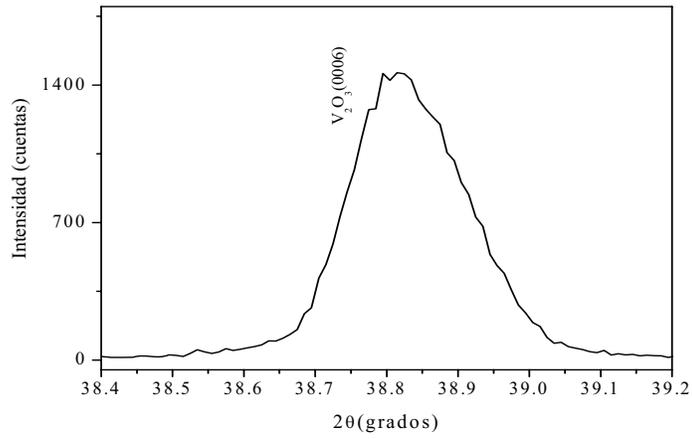
La figura 5.8 a) muestra los picos de reflexión correspondiente a los planos  $d$   $(10\bar{1}4)$ ,  $(\bar{1}104)$  y  $(0\bar{1}14)$ , para la película fina separados cada uno del otro por 120°. La figura 5.8 b) presenta los picos de reflexiones correspondientes a los planos  $(02\bar{2}4)$ ,  $(\bar{2}024)$  y  $(2\bar{2}04)$  para el  $V_2O_3$ , estos planos son paralelos a los planos  $r$   $(01\bar{1}2)$ ,  $(\bar{1}012)$  y  $(1\bar{1}02)$  y sus picos de reflexión se encuentran separados entre sí por 120°, de acuerdo la proyección estereográfica de la figura 5.5b). Los planos  $r$  se encuentran rotados 60° con respecto a los planos  $d$  y en consecuencia los picos de la reflexiones de la figura 5.8 b) están desplazados 60° de los picos de reflexiones de la figura 5.8 a). La figura 5.8 c) presenta los picos de reflexión del sustrato correspondientes a los planos  $(02\bar{2}4)$ ,  $(\bar{2}024)$  y  $(2\bar{2}04)$ , como estos tres picos coinciden en el mismo ángulo  $\varphi$  con los picos de las reflexiones para los planos  $(02\bar{2}4)$ ,  $(\bar{2}024)$  y  $(2\bar{2}04)$  del  $V_2O_3$ , esto demuestra que los granos cristalinos de esta película crecieron epitaxialmente y sin maclas sobre el sustrato.



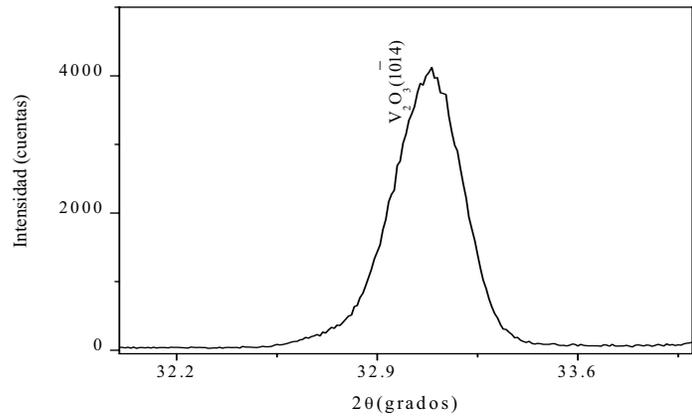
**Figura 5.8** Barrido acimutal. a) Reflexión  $10\bar{1}4$  ( $2\theta = 32.98^\circ$ ) del  $V_2O_3$ . b) Reflexión  $0\bar{2}24$  ( $2\theta = 49.58^\circ$ ) del  $V_2O_3$ . c) Reflexión  $(0\bar{2}\bar{2}4)$  ( $2\theta = 52.54^\circ$ ) del sustrato.

Las figuras 5.9 a), b) y c) presenta los picos de difracción de rayos  $-x$  barrido  $\theta$ - $2\theta$ , para los planos cristalográficos  $(0006)$ ,  $(10\bar{1}4)$  y  $(0\bar{2}\bar{2}4)$  respectivamente. Para realizar el barridos  $\theta$ - $2\theta$  en los planos  $(10\bar{1}4)$  y  $(0\bar{2}\bar{2}4)$  es necesario rotar la muestra determinados ángulos  $\chi$  y  $\phi$  de tal forma que se pueda estudiar planos cristalográficos inclinados con respecto a la superficie del sustrato. El ángulo  $\chi$  se tomó igual que en el barrido acimutal para cada plano. El ángulo  $\phi$  seleccionado corresponde al pico de mayor intensidad en el barrido acimutal para cada plano. En la tabla 5.5 se muestran los valores para los ángulos  $\phi$  y  $\chi$  en los cuales se realizó el barrido  $\theta$ - $2\theta$ , así como el valor del ángulo  $2\theta$  para los centroides de los picos y la distancia entre planos cristalinos.

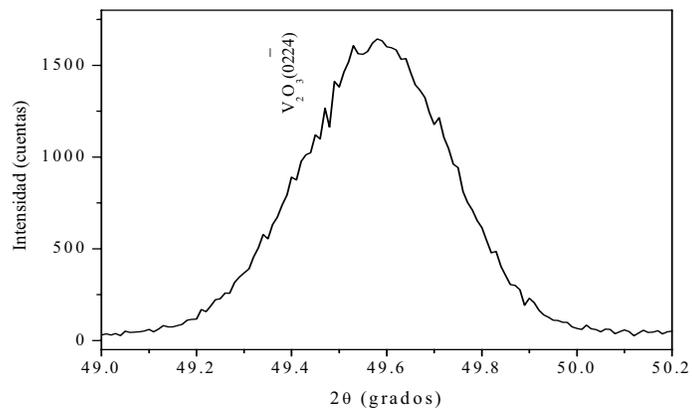
a)



b)

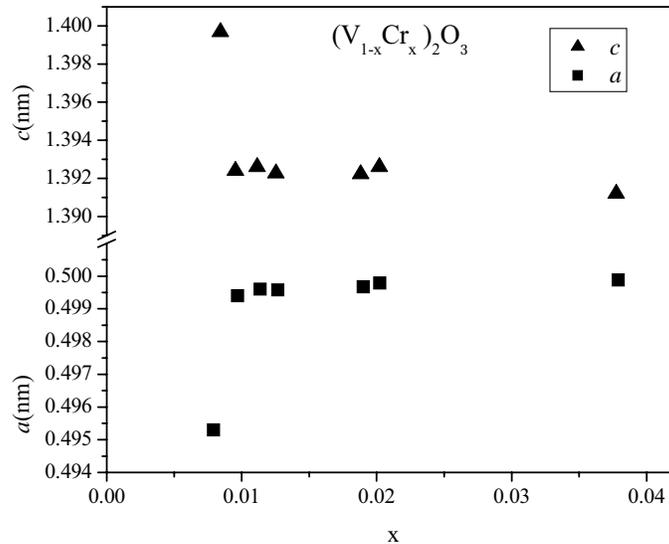


c)



**Figura 5.9** Barrido  $\theta$ - $2\theta$  para los planos cristalinos a) 0006, b)  $10\bar{1}4$  y c)  $02\bar{2}4$  de película fina de  $V_2O_3$  crecida con una temperatura del sustrato de  $750^\circ\text{C}$ , con un espesor de 120nm.

Para calcular los parámetros de red  $a$  y  $c$  para la estructura cristalina en la película de  $V_2O_3$  se utilizó la ecuación de Bragg  $2d_{hkl} \sin(\theta) = \lambda$ , con  $\lambda = 0.15406\text{nm}$  y la separación entre los planos  $d_{hkl}$  para un cristal hexagonal  $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2+hk+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$  [1]. El valor del parámetro  $a$  mostrado en la tabla 5.6 se calculó tomando el promedio entre el parámetro  $a$  calculado utilizando la separación entre los planos  $(10\bar{1}4)$  y el parámetro  $a$  calculado a partir de la separación entre los planos  $(02\bar{2}4)$ . En ambos casos se utilizó el valor del parámetro  $c$  calculado previamente con la separación entre planos  $(0006)$ . Los valores obtenidos indican que el proceso de crecimiento utilizado produce que la estructura cristalina del  $V_2O_3$  en la película se contraiga en la dirección  $c$   $(0001)$  y se expanda en el plano basal, con respecto a la estructura cristalina del material en grueso. Este comportamiento es muy similar al presentado por la estructura cristalina del  $V_2O_3$  en grueso cuando es dopado con Cr. Ver figura 5.10.



**Figura 5.10** Parámetros  $a$  y  $c$  como para el sistema  $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$  en función de  $x$ . Tomado de la referencia [3].

En la figura 5.11 se presenta una grafica del volumen de la celda unitaria para el sistema  $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$  como función de la concentración de Cr, donde se ha extrapolado una concentración de Cr “aparente” al volumen de la película de  $V_2O_3$ , que podría cuantificar el efecto de que tiene el proceso de crecimiento sobre la estructura cristalina. Esta concentración de

como “aparente” ( $x = 0.0093$ ) podría servir para determinar la temperatura de transición que presenta esta película fina. Esto se tratará en la sección 5.1.3.

Para calcular el volumen de la celda unitaria de para la película de  $V_2O_3$  utilizó la ecuación,

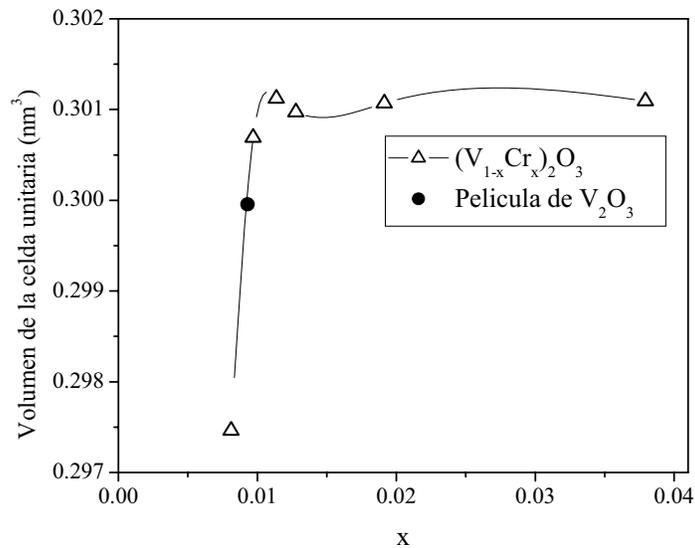
$$V_u = \frac{a^2 c \sqrt{3}}{2} \text{ donde } V_u \text{ es el volumen de la celda unitaria, } a \text{ y } c \text{ son los parámetros de red [4].}$$

**Tabla 5.5** Distancia entre los planos cristalinos (0006),  $(10\bar{1}4)$  y  $(02\bar{2}4)$  obtenidos para la película de  $V_2O_3$  crecida con una temperatura del sustrato de  $750^\circ\text{C}$  y un espesor de 120nm.

Plano cristalográfico	$\Phi$	$\chi$	Centros de masa.	Distancia entre planos (nm) para la película fina de $V_2O_3$
(0006)	$0.0^\circ$	$0.0^\circ$	$38.834^\circ$	0.23171
$(10\bar{1}4)$	$1.27^\circ$	$39.22^\circ$	$33.064^\circ$	0.27071
$(02\bar{2}4)$	$60.87^\circ$	$58.49^\circ$	$49.574^\circ$	0.18373

**Tabla 5.6** Parámetros de red obtenidos para la película fina de  $V_2O_3$  crecida con una temperatura del sustrato de  $750^\circ\text{C}$  y un espesor de 120nm.

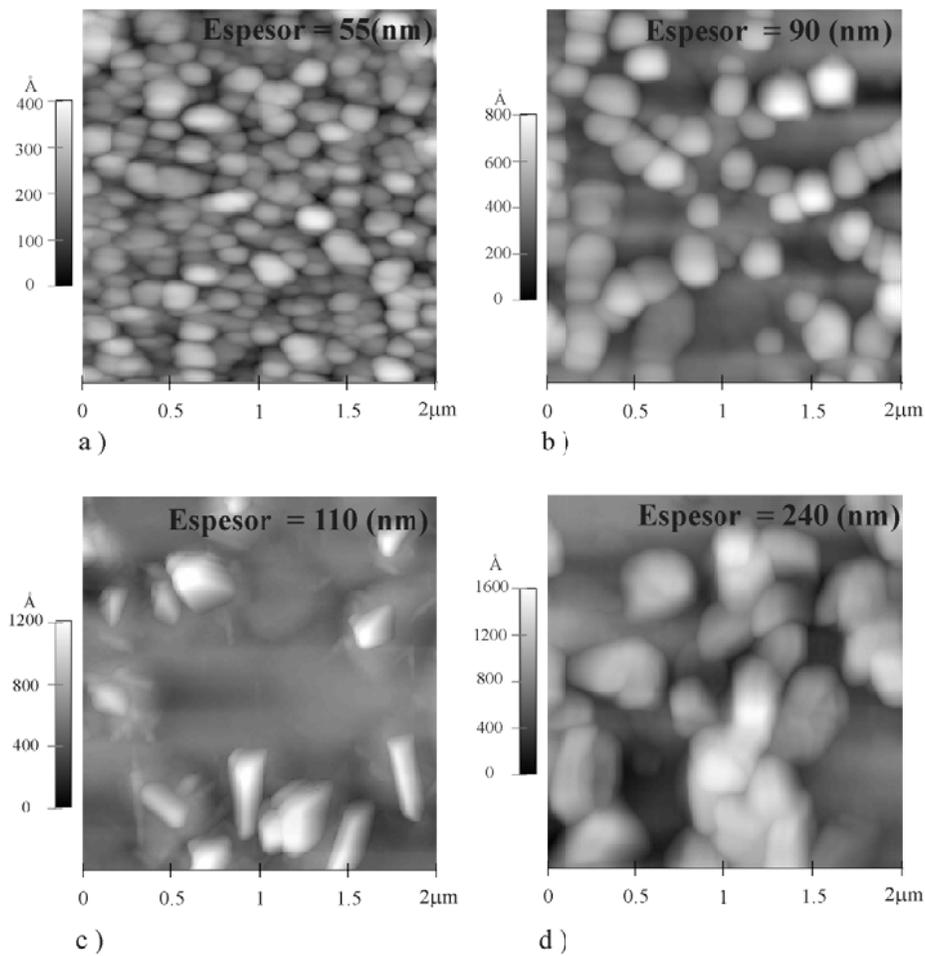
Parámetro de red	Película fina $V_2O_3$	$V_2O_3$ en grueso [5]
c (nm)	1.3903	1.40083
a (nm)	0.49913	0.49540
Volumen de la celda unitaria( $\text{nm}^3$ )	0.29995	0.297734



**Figura 5.11** Volumen de la celda unitaria para el sistema  $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$  en función de  $x$ . tomada de la referencia [3].

### 5.1.2 Propiedades morfológicas.

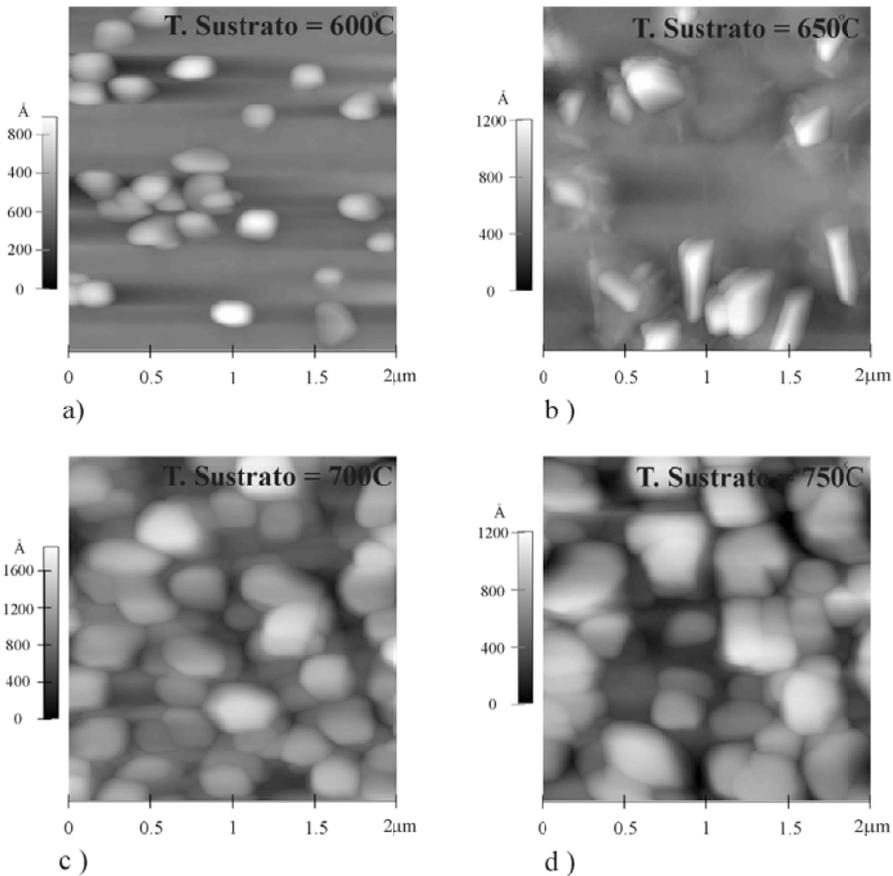
Los granos que conforman las películas de  $V_2O_3$  preparadas presentan un crecimiento epitaxial altamente orientados en el plano basal y en la dirección c (0001). Las figuras 5.12a) hasta d) presentan imágenes de A.F.M para las películas de  $V_2O_3$  depositadas a  $650^\circ\text{C}$  por tiempos de 10, 20, 30 y 50 minutos respectivamente. La tabla 5.7 contiene los valores típicos del tamaño de grano y rugosidad “r.m.s” para estas muestras.



**Figura 5.12** Imágenes de A.F.M para películas finas de  $V_2O_3$  depositadas a una temperatura del sustrato de  $650^\circ\text{C}$  con tiempos de deposición de a) 10 minutos, b) 20 minutos, c) 30 minutos y d) 50 minutos.

**Tabla 5.7** Tamaño de grano y rugosidad r.m.s para películas finas de  $V_2O_3$  depositas a una temperatura del sustrato de  $650^\circ\text{C}$  con espesores de 55, 90, 110 y 240(nm).

Espesor de la película fina de $V_2O_3$ (nm)	Tamaño de grano (nm)	Rugosidad r.m.s (nm)
240	400	21.2
110	300	16.2
90	280	15.5
55	200	6.6



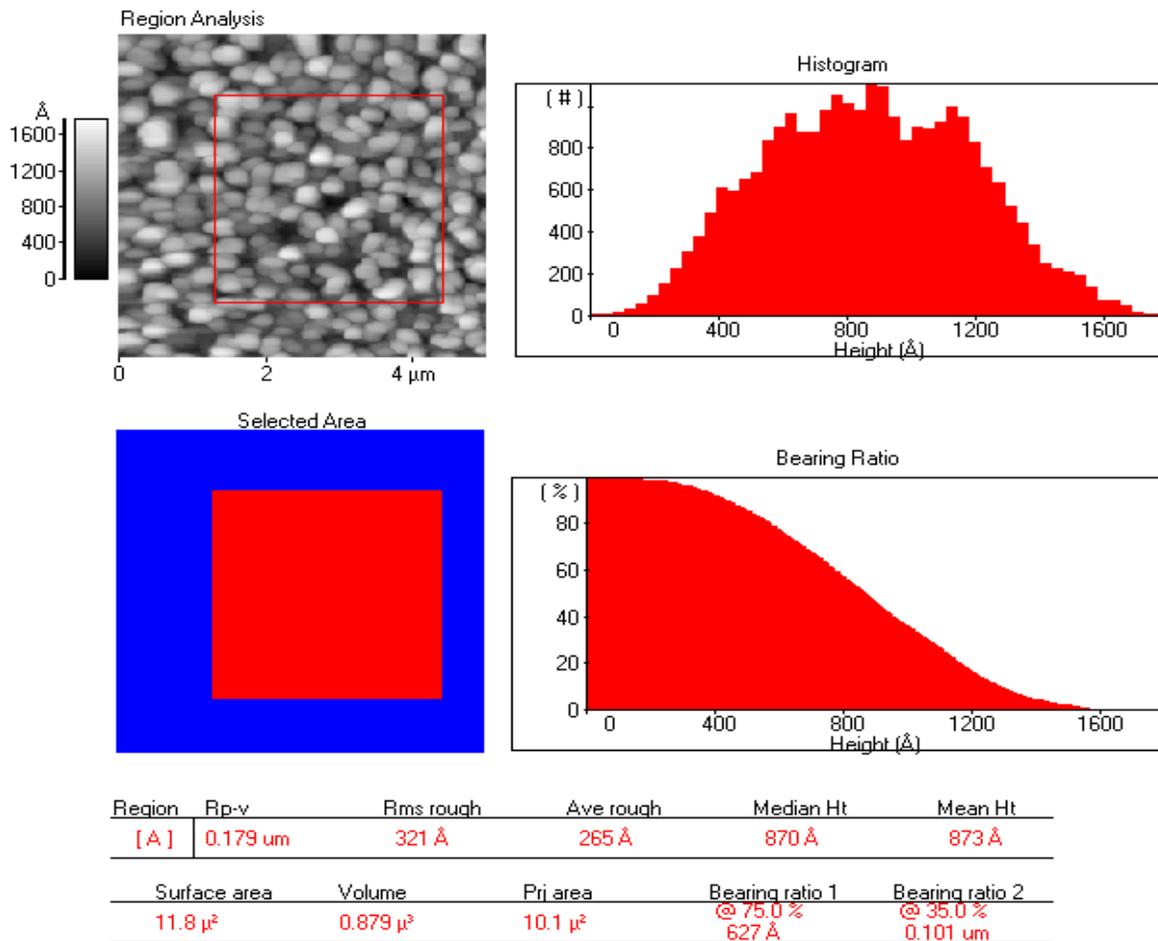
**Figura 5.13** Imágenes de A.F.M para las películas finas de  $V_2O_3$  depositadas por un tiempo de 30 minutos a una temperatura del sustrato de a)  $600^\circ\text{C}$ , b)  $650^\circ\text{C}$ , c)  $700^\circ\text{C}$  y d)  $750^\circ\text{C}$ .

Las figuras 5.13a) hasta d) presentan las imágenes de A.F.M para las películas de  $V_2O_3$  depositadas durante 30 minutos a temperatura del sustrato de 600, 650, 700 y  $750^\circ\text{C}$  respectivamente. La tabla 5.8 contiene los valores típicos del tamaño de grano y rugosidad “r.m.s” para estas muestras, así como el valor de la razón entre la temperatura del sustrato y la temperatura de fusión para el  $V_2O_3$  en grueso ( $T_s/T_f$ ).

**Tabla 5.8** Tamaño de grano y rugosidad r.m.s para películas finas de  $V_2O_3$  depositas por 30 minutos a temperaturas del sustrato de 600, 650, 700 y 750°C.

Temperatura del sustrato (°C)	T sustrato (K)/T fusión (K)	Tamaño de grano (nm)	Rugosidad r.m.s (nm)
750	0.455	496	32.2
700	0.433	376	30.1
650	0.410	297	15.5
600	0.388	224	8.5

Para calcular la rugosidad r.m.s, se tomó un área de barrido representativa de la muestra de aproximadamente  $9\mu\text{m}^2$  en cada caso. La figura 5.14 muestra el área tomada para cálculo de la rugosidad “r.m.s” de la imagen de A.F.M, de la muestra crecida a 700°C por 30 minutos, utilizando el programa computacional PSI ProScan Version 1.3.



**Figura 5.14** Cálculo de la rugosidad r.m.s para la película de  $V_2O_3$  crecida a 700°C durante 30 minutos.

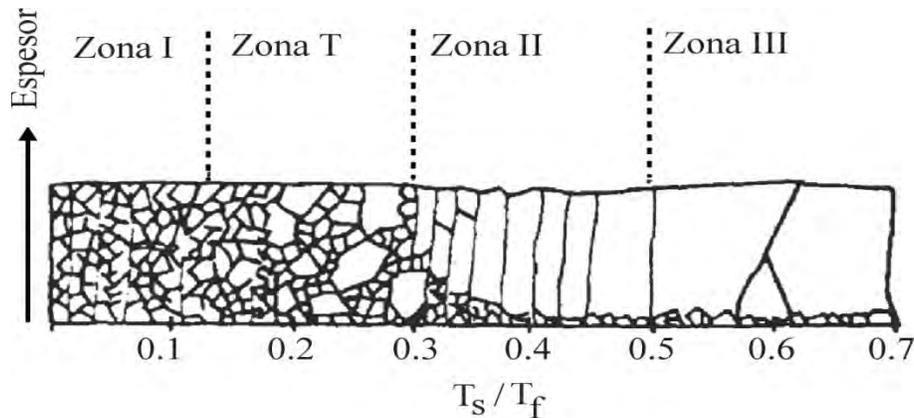
El comportamiento observado en las imágenes de A.F.M de la figura 5.12 y 5.13 se puede analizar en base al modelo de zonas para películas finas metálicas depositadas por evaporación [6]. Según el modelo de Volmer-Weber el crecimiento de la película fina se inicia en forma de islas que se unen unas con otras (coalescencia) para terminar formando una isla más grande o una capa. A medida que las islas unen, el material que va llegando se incorpora a la micro estructura por procesos de adsorción y difusión superficial, como en las etapas iniciales del crecimiento. Adicionalmente, en este punto, se presentan nuevos procesos como difusión a través de fronteras de granos y difusión a través de las juntas de los granos hacia el interior para llenar los poros [6].

El modelo de zonas para películas metálicas depositadas por evaporación, es un modelo empírico que relaciona la energía de activación de cada uno de los procesos mencionados, con la temperatura de fusión del material que forma la capa ( $T_f$ ). De esta forma, la evolución de la morfología y la estructura de la película fina depende de la relación  $T_s/T_f$ , donde  $T_s$  es la temperatura del sustrato durante el proceso de deposición. La figura 5.15 muestra el modelo de zonas, usando la nomenclatura de Thornton, elaborado en base a diez películas finas crecidas de metales diferentes [6].

La temperatura de fusión para el  $V_2O_3$  en grueso es de 2249 K [7], así todas las muestras preparadas están ubicadas en la zona II  $0.3 < T_s/T_m < 0.5$ , en esta zona el crecimiento de los granos se produce a partir de los granos pequeños formados inicialmente en la superficie del sustrato. Debido a la alta coalescencia se forman granos grandes en forma de columna, que aumentan con la relación  $T_s / T_f$  llegando a alcanzar inclusive el espesor de la película fina. [6]

Las figuras 5.12 a) hasta d) muestran la evolución de la morfología de las películas depositadas a  $650^\circ\text{C}$  ( $T_s/T_f = 0.41$ ), a medida que aumenta el espesor desde 55 hasta 240nm. Esta evolución concuerda con la zona asignada, ya que al aumentar el espesor crece el tamaño de grano. Adicionalmente el estudio realizado por medio del barrido en  $\omega$  (“Rocking curve”) para la reflexión (0006), de la muestra de 90nm depositada a  $650^\circ\text{C}$  mostró que el tamaño del grano cristalino en dirección normal al sustrato (tamaño de la columna) es comparable con el espesor de la película fina.

La evolución de la morfología de las películas depositadas por 30 minutos, cuando aumenta la temperatura del sustrato desde 600°C hasta 750°C, figura 5.13 a) hasta d), concuerda claramente con zona II, ya que el tamaño de grano y la rugosidad R.M.S aumentan al aumentar la temperatura del sustrato.



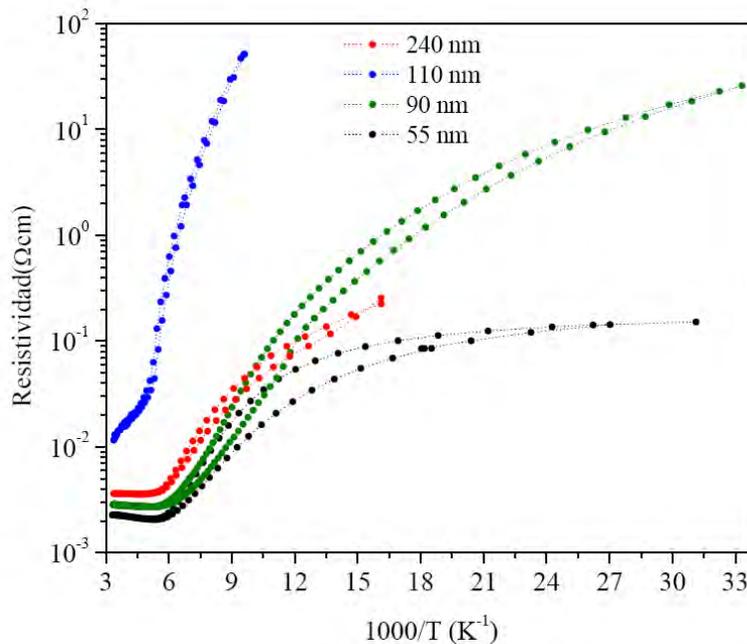
**Figura 5.15** Modelo de zonas para películas metálicas depositadas por evaporación. Tomado de la referencia [6].

### 5.1.3 Caracterización eléctrica.

La resistividad eléctrica de las películas finas fue medida en función de la temperatura, utilizando la técnica de los cuatro puntos de van der Pauw y el sistema descrito en el capítulo 4. Las figuras 5.16 y 5.17 presentan la resistividad como función del inverso de la temperatura para las muestras preparadas. La figura 5.16 presenta los resultados para las películas fabricadas a una misma temperatura del sustrato (de 650°C) pero con diferentes tiempos de deposición. En la figura 5.17, se presenta los resultados para las películas fabricadas con el mismo tiempo de deposición (30 minutos) cambiando la temperatura del sustrato.

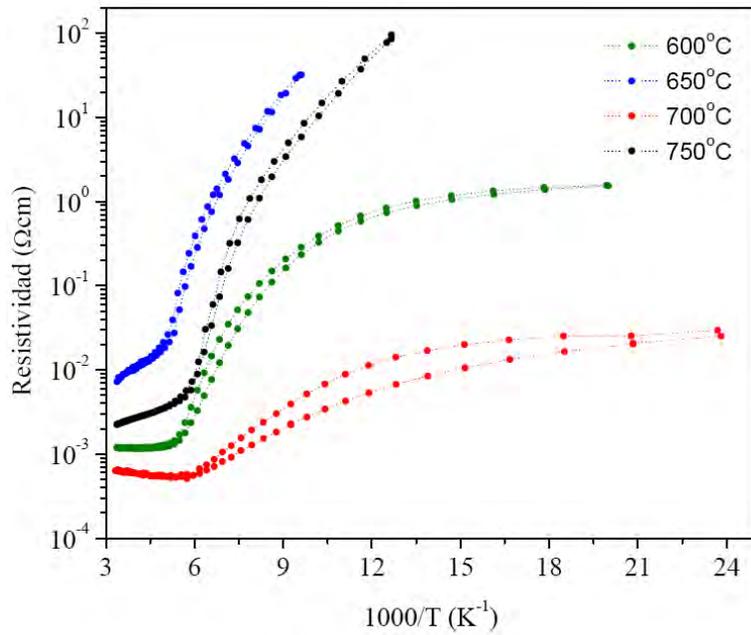
En general todas las películas presentaron un aumento en su resistividad cuando la temperatura descendió por debajo de los 190K, con histéresis en el ciclo de enfriado y calentado. Las muestras se pueden separar en dos tipos. En las del tipo 1, la resistividad decrece cuando la

temperatura desciende en el rango de 300 hasta 180K, comportamiento típico de los metales. Por debajo de 180K la resistividad aumenta gradualmente, presentando un comportamiento semiconductor, así que estas películas presentan una transición metal- semiconductor alrededor de los 180K. En las muestras del tipo 2, la resistividad aumenta cuando decrece la temperatura en el rango de 300 hasta 190K, Por debajo de los 190K la resistividad aumenta rápidamente hasta cuatro órdenes de magnitud, así que estas muestras presentan una transición semiconductor–aislante alrededor de los 190K.

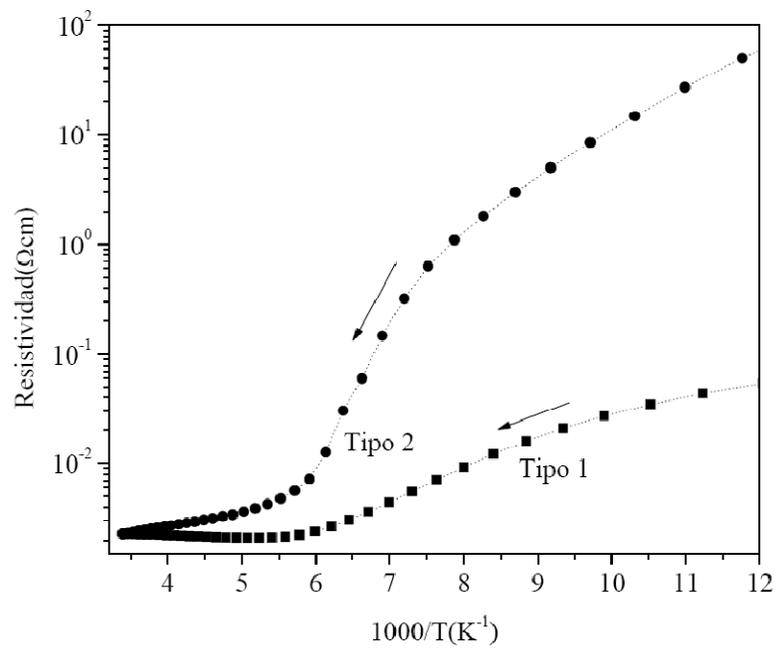


**Figura 5.16** Resistividad como función del inverso la temperatura para las muestras crecidas con una temperatura del sustrato de 650°C y diferentes tiempos de deposición.

Para este grupo de muestras no se encontró una relación clara entre el espesor o la temperatura del sustrato y el tipo de comportamiento que estas presentan. Esto puede deberse a que no se puede controlar con la precisión y resolución necesaria la presión de oxígeno durante el proceso de deposición. (La presión de oxígeno en la cámara depende en gran medida del flujo de oxígeno introducido, el cual no se puede controlar por debajo 1sccm, ya que el instrumento utilizado para este fin solo funciona en el rango de 100 hasta 1 sccm) La presión de oxígeno juega un papel importante en la estequiometría final de las películas finas de V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositadas por la técnica de P.L.D [8]. Es decir, las películas finas podrían tener una composición V<sub>2</sub>O<sub>y</sub> con  $y \sim 3$  y al parecer esto tiene gran efecto en las propiedades de transporte para este material.

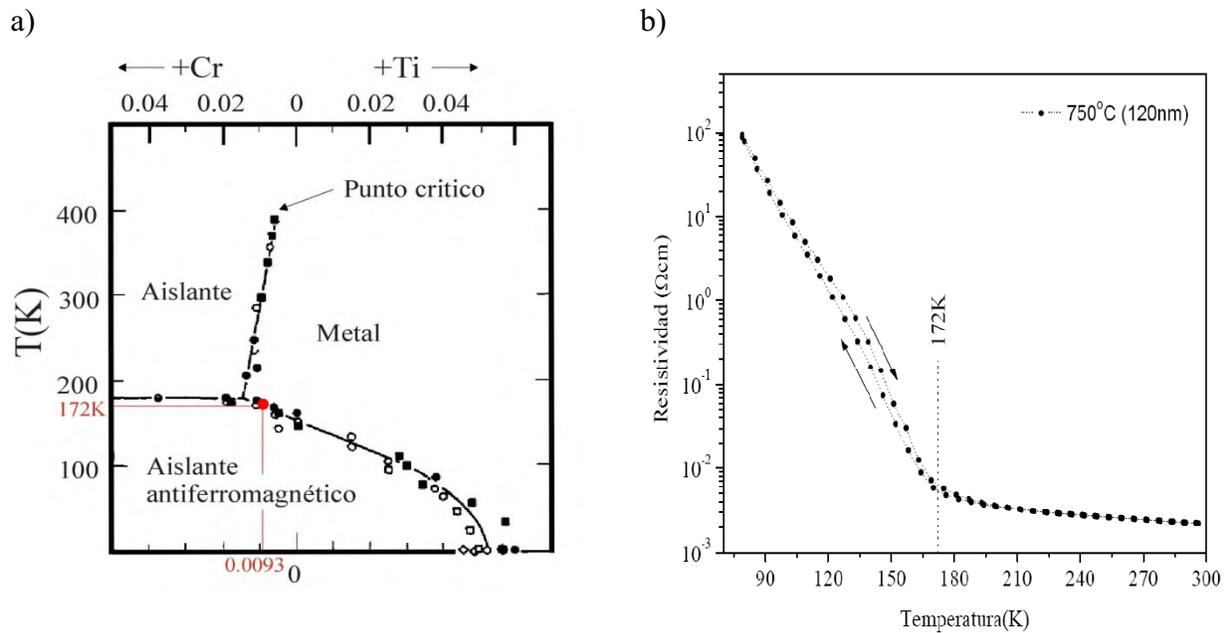


**Figura 5.17** Resistividad como función del inverso de la temperatura para las muestras crecidas por 30 minutos con diferentes temperaturas del sustrato.



**Figura 5.18** Dos características diferentes mostradas en la resistividad como función del inverso la temperatura. Tipo 1: muestra crecida con una temperatura del sustrato de 650°C, con un espesor de 65nm. Tipo 2: muestra crecida con una temperatura del sustrato de 750°C, con un espesor de 120nm.

El aumento en la temperatura de la transición para la muestra depositada a 750°C por 30 minutos podría ser causado por la tensión en la película delgada ocasionada por los parámetros de crecimiento escogidos y principalmente por efectos del desajuste (“mismatch”) con el sustrato. Al finalizar la sección 5.1.1 se le asignó a esta muestra una concentración “aparente” de Cr ( $x = 0.0093$ ), que al analizarla en base al diagrama de fases de la figura 5.19 a) nos proporciona una temperatura ( $\sim 172\text{K}$ ) donde esta muestra presentaría transición de fase. La figura 5.19 b) presenta la grafica de resistividad como función de la temperatura para esta muestra. La línea punteada vertical indica la temperatura para la transición proporcionada por el diagrama de fase. Como puede notarse, el acuerdo con la temperatura de transición observada es muy bueno.

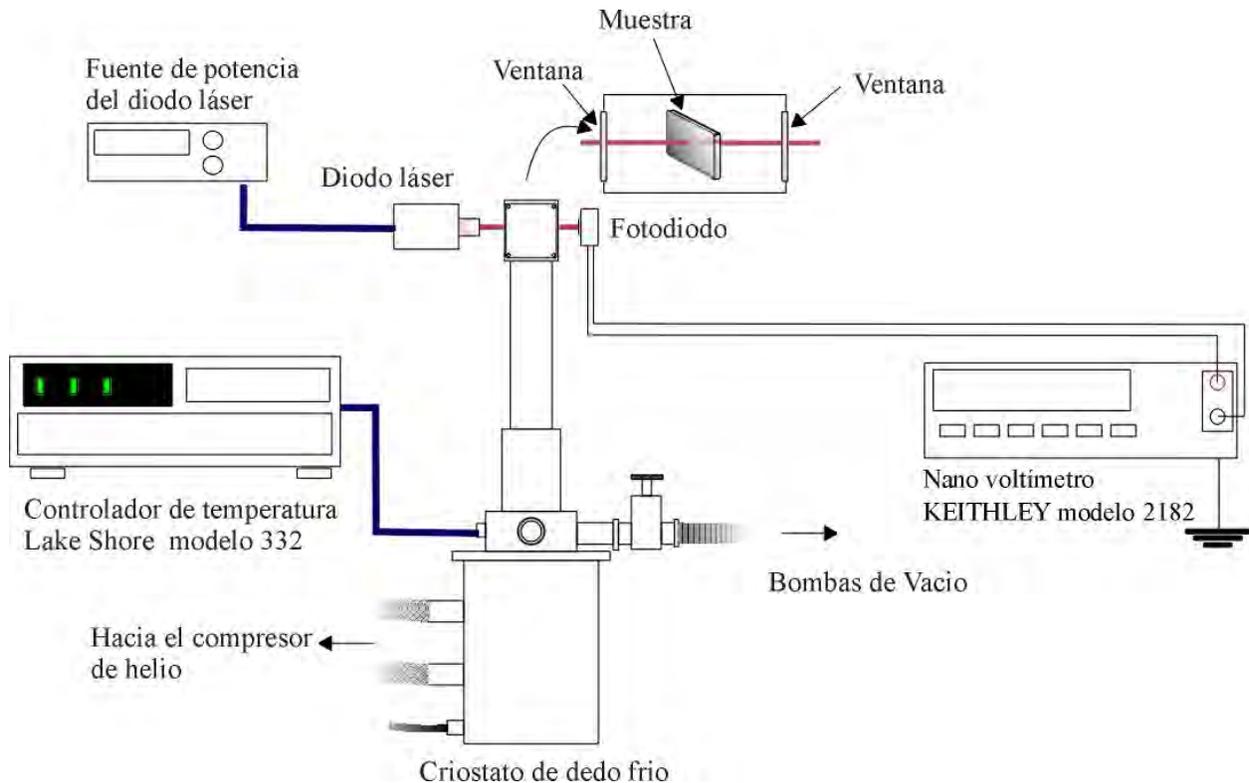


**Figura 5.19** a) Diagrama de fase para el sistema  $(V_{(1-x)}M_x)_2O_3$ . Temperatura de transición en función de la presión o el dopante Ti o Cr. Tomado de la referencia [9]. b) Resistividad como función de la temperatura para las muestras crecidas a  $750^\circ\text{C}$  por 30 minutos.

### 5.1.4 Medidas de transmitancia en el infrarrojo ( $\lambda = 1.3\mu\text{m}$ ) como función de la temperatura.

Asociado con la transición de fase metal–aislante el  $\text{V}_2\text{O}_3$  tiene cambios en sus propiedades ópticas, en especial la transmitancia en la región del infrarrojo para longitudes de onda entre 2.5 hasta 5.0  $\mu\text{m}$ , donde se ha demostrado previamente un aumento abrupto de alrededor del 40% cuando la temperatura desciende por debajo de los 150 K. [10].

En este trabajo se realizaron medidas de transmitancia en el infrarrojo ( $\lambda = 1.3\mu\text{m}$ ) en función de la temperatura con el fin de verificar la temperatura de transición de las películas finas de  $\text{V}_2\text{O}_3$  por un método diferente al de medir la resistividad eléctrica. Estas medidas se realizaron solo calentando la muestra, ya que vibraciones en el criostato ocasionadas por el mecanismo de enfriamiento no permitían un alineamiento entre el haz láser y el fotodiodo cuando descendía la temperatura.

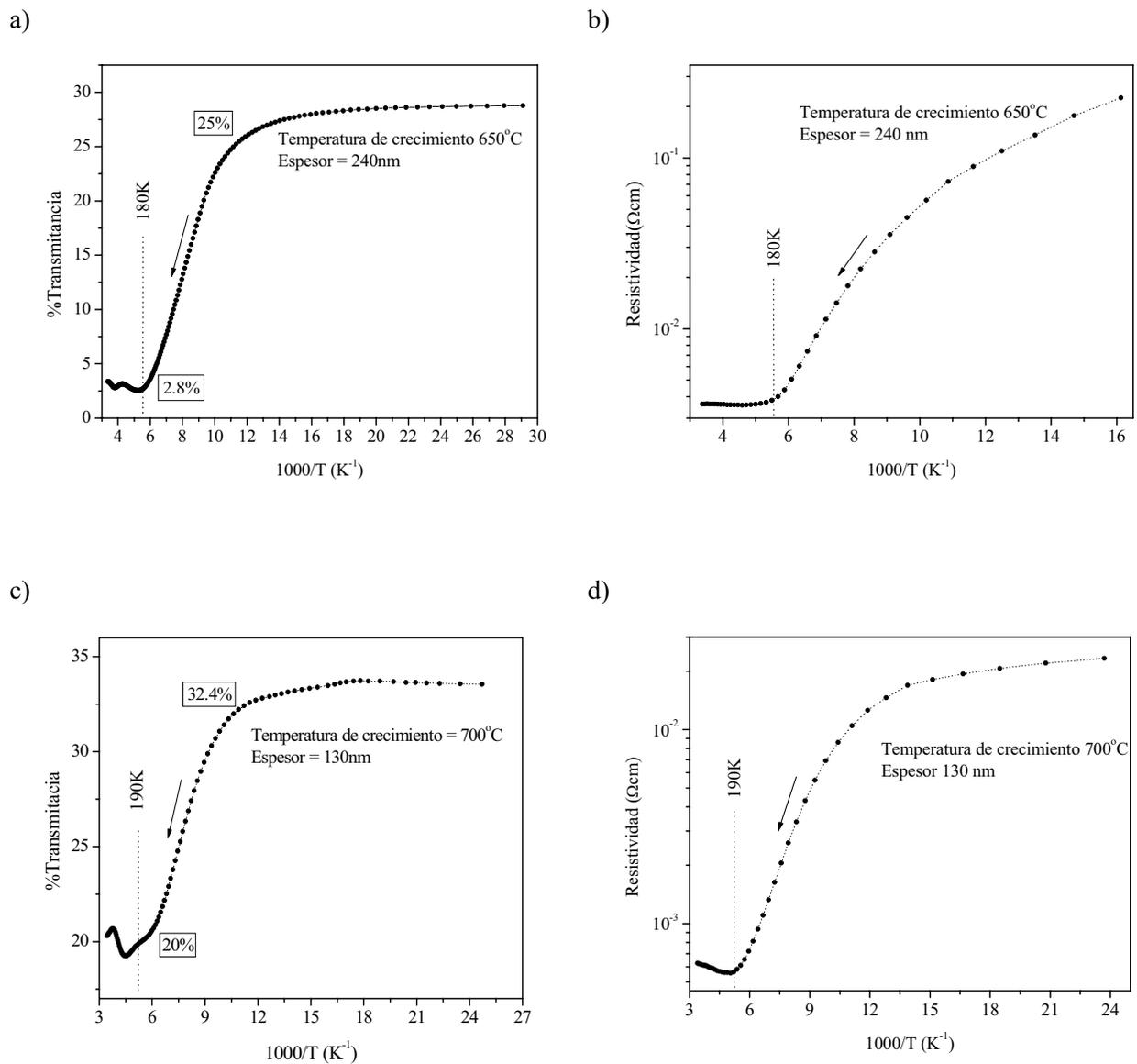


**Figura 5.20.** Esquema del montaje experimental utilizado para medir la transmitancia en el infrarrojo ( $\lambda = 1.3\mu\text{m}$ ) como función de la temperatura.

Para realizar estas medidas se realizó el montaje experimental mostrado en la figura 5.20. La corriente y la temperatura del diodo láser (con emisión a  $\lambda = 1.3 \mu\text{m}$ ) es controlado por una fuente Melles Griot 06DLD203, logrando así que la intensidad del haz laser se mantenga constante durante el tiempo que dure tomar las medidas. El haz láser entra y sale por las ventanas de cuarzo fundido ubicadas a los lados de la cámara de vacío del criostato.

Para medir la intensidad del haz laser se utilizó un fotodiodo THOR LABS PDA10SC que fue conectado al nano voltímetro KEITHEY modelo 2182. Para medir y controlar la temperatura se utilizó el controlador de temperatura Lake Shore modelo 332 configurado de la misma manera que en montaje experimental implementado para medir resistividad. El nanovoltímetro y controlador de temperatura están conectados a una computadora utilizando su bus G.P.I.B. La computadora tiene instalada una tarjeta de control del bus G.P.I.B que con ayuda de un programa implementado en “LabVIEW”, lee y guarda los datos de temperatura de la muestra y voltaje en el fotodiodo.

Para calcular el porcentaje de transmitancia se utilizó la siguiente ecuación,  $\left( \frac{V - V_{0\%}}{V_{100\%} - V_{0\%}} \right) \times 100 = \% \text{ transmitancia}$ , donde  $V_{100\%}$  es el voltaje en el fotodiodo cuando el haz láser atraviesa un sustrato igual sin película.  $V_{0\%}$  es el voltaje en el fotodiodo con el diodo láser apagado.  $V$  es el voltaje en el fotodiodo cuando el haz láser atraviesa al sustrato con la película  $V_2O_3$ .



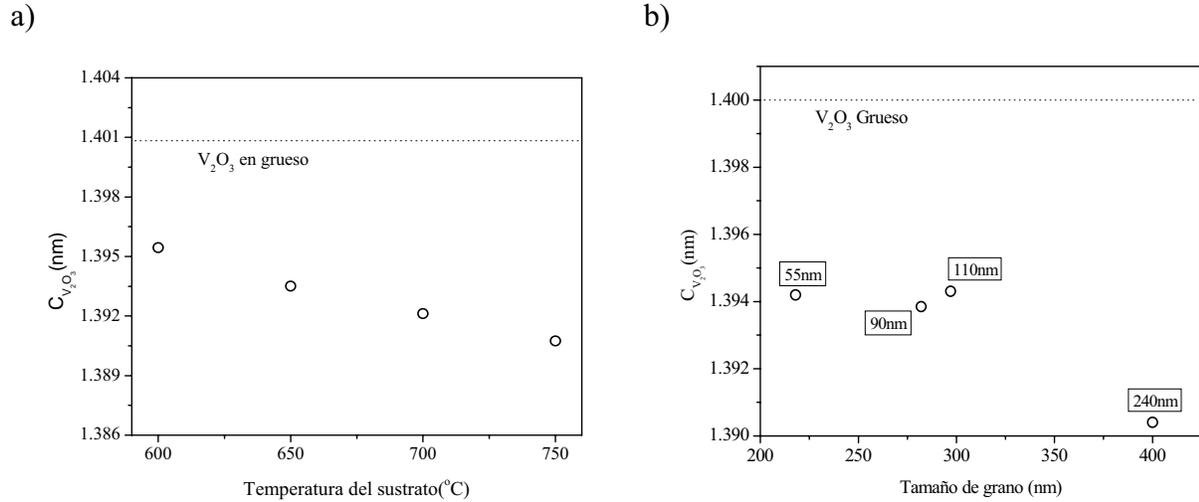
**Figura 5.21** Porcentaje de transmitancia en el infrarrojo ( $\lambda = 1.3\mu\text{m}$ ) y resistividad como función del inverso de la temperatura, para película fina de  $V_2O_3$  crecida a una temperatura del sustrato de: a) y b)  $650^\circ C$  por un tiempo de 50 minutos. c) y d)  $700^\circ C$  por un tiempo de 30 minutos.

Las figuras 5.21 a) y c) presentan curvas del porcentaje de transmitancia a  $\lambda=1.3\mu\text{m}$  como función del inverso de la temperatura, obtenida para las películas finas crecidas a una temperatura del sustrato de  $650$  y  $700^\circ C$  por un tiempo de  $50$  y  $30$  minutos respectivamente. Las

películas finas preparadas muestran un cambio en transmitancia de alrededor del 22% y 12% respectivamente cuando la temperatura aumenta desde 90K hasta 180K. Cuando la temperatura continua aumenta por encima de 180K los valores de transmitancia oscilan alrededor del 2.8% y 20% para las muestra de 240 y 130nm respectivamente. En las figuras 5.21 a) y c) también aparece con una línea punteada vertical la temperatura en la que aproximadamente estas muestras presenta transición metal - semiconductor según la curva de resistividad como función del inversos de temperatura que se incluyen en las figuras 5.21 b) y d) para efecto de comparación. Se observa que hay buen acuerdo entre las características ópticas y eléctricas de ambas muestras.

### 5.1.5 Deformación en las películas epitaxiales de $V_2O_3$

En la figura 5.2 (sección 5.1.1) se presentaron los patrones de difracción de rayos  $x$ , barrido  $\theta$ - $2\theta$  para las películas de  $V_2O_3$  crecidas con tiempo de deposición de 30 minutos y temperatura del sustrato de 600, 650, 700 y 750°C. En todos los casos el pico de reflexión  $V_2O_3$  (0006) aparece corrido a la derecha y se desplaza más a medida que la temperatura del sustrato durante la deposición es mayor. Esto significa que el parámetro de red  $c$  de los cristales que conforman la película, es más pequeño que el de  $V_2O_3$  en grueso, y se hace más pequeño para temperaturas de fabricación más altas, ver figura 5.22 a). Este comportamiento puede ser debido a la anisotropía del coeficiente de expansión térmica (C.E.T) para el  $V_2O_3$  en el rango de temperatura utilizado para depositar las películas delgadas [11]. Al aumentar la temperatura la estructura cristalina del  $V_2O_3$  se expande en el plano basal y se comprime en la dirección  $c$  (0001), causando tensión en la muestra que no puede ser liberada en el proceso de enfriamiento ya que el tamaño de grano también aumenta con la temperatura. Es de notar que para un tamaño de grano más pequeño es más fácil para la película liberar la tensión. Este comportamiento se puede notar en la figura 5.22b), donde las películas con espesores de 55, 90 y 110 nm tiene un parámetro de red  $c$  más grande que la película con espesor de 240nm.



**Figura 5.22** Dependencia del parámetro de red  $c$  para las películas finas de  $V_2O_5$ . a) sobre la temperatura del sustrato durante la deposición. b) sobre el tamaño de grano.

## 5.2 Películas de $V_2O_5$ depositadas sobre sustratos de $LiTaO_3$ (0001).

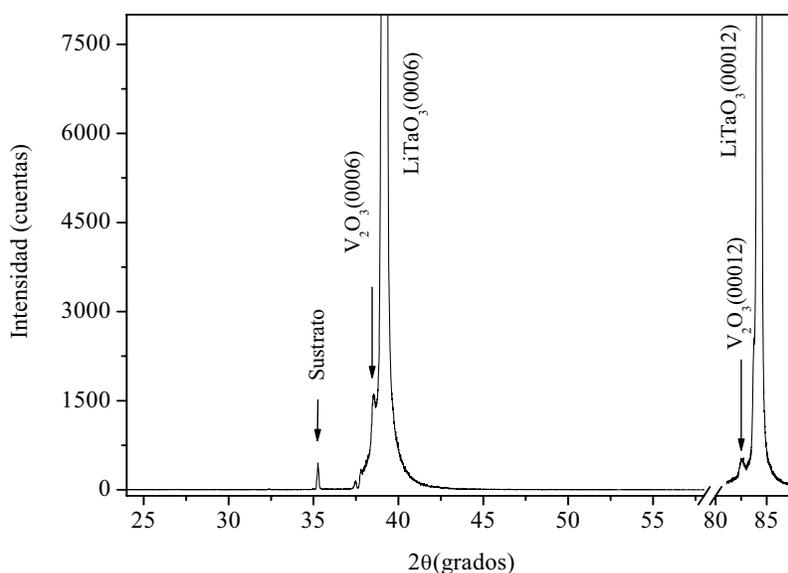
Para estudiar el efecto del espesor de la película fina sobre las características cristalográficas, morfológicas y eléctricas se depositaron cuatro muestras sobre sustratos de  $LiTaO_3$  (0001), utilizando las condiciones mostradas en la tabla 5.9. En la deposición de estas películas se mantuvo constante la temperatura del sustrato a 750 °C por tiempos de deposición de 3, 3.5, 4 y 10 minutos, que resultaron en espesores de las capas finas de 16, 21, 24 y 65 nm respectivamente.

**Tabla 5.9.** Parámetros nominales de deposición utilizados para depositar películas finas de  $V_2O_5$  sobre sustratos de  $LiTaO_3$  (0001).

Blanco	$V_2O_5$
Presión de deposición (Torr)	$2.7 \times 10^{-5}$
Presión parcial de oxígeno (Torr).	0.0
Flujo de Oxígeno (sccm)	0.0
Distancia blanco sustrato (cm)	5
Fluencia estimada ( $J/cm^2$ )	3.7
Frecuencia de disparo del laser (Hz)	6

### 5.2.1 Estructura cristalina de las películas finas de $V_2O_3$ .

El estudio de la estructura cristalina por difracción de rayos-x, solo fue posible para la película de  $V_2O_3$  de espesor de 65 nm. En las otras muestras de espesores más pequeños, no fue posible detectar los picos de las reflexiones pertenecientes al  $V_2O_3$ . Esto puede ser debido a su reducido espesor y al pequeño tamaño de los granos que presentan estas películas lo que probablemente causa que los picos no puedan resolverse con respecto a las reflexiones (0006) y (00012) del sustrato, que están en ángulos muy cercanos. La figura 5.23 presenta el patrón de difracción de rayo-x barrido  $\theta$ - $2\theta$ , para la muestra en la que se obtuvo un espesor de 65nm.



**Figura 5.23.** Patrón de difracción de rayos-x, barrido  $\theta$ - $2\theta$  para la muestra depositada por 10 minutos y temperatura del sustrato de 750°C.

En el patrón de difracción se observa los picos asignados a la reflexión (0006) y su reflexión de segundo orden (00012) para el  $V_2O_3$ . Como los planos cristalográficos (0001) son paralelos a la superficie del sustrato, esto significa que los granos que conforman la película crecieron bien orientados con los planos de la superficie del sustrato. Además de las reflexiones (0006) y (00012) del sustrato, se indica en la figura otro pico asignado al sustrato. Este corresponde a la repetición del pico (0006) debido a la presencia de radiación  $CuK\beta$  en el haz del difractómetro.

El parámetro de red  $c$  para esta muestra se calculó utilizando el promedio entre el parámetro  $c$  obtenido a partir de la separación entre los planos (0006) y el parámetro  $c$  calculado a partir de la separación entre los planos (00012). Este parámetro es 0.02% más grande que el obtenido para el material en grueso. Este comportamiento es contrario al presentado por las películas de  $V_2O_3$  crecidas sobre sustratos de  $Al_2O_3$  (0001). Esto podría deberse a la diferencia que existe entre los parámetros de red  $a$  de los sustratos ( $LiTaO_3$ ,  $Al_2O_3$ ) y el  $V_2O_3$  en grueso. Ver Tabla 5.10

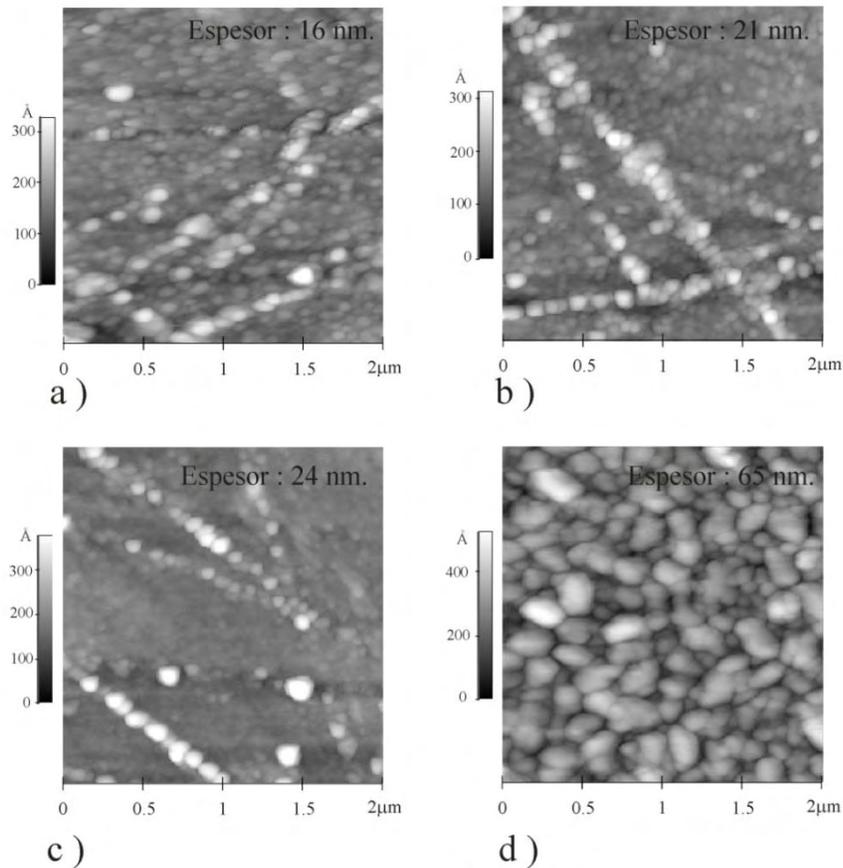
**Tabla 5.10** Parámetros de red  $a$  para el  $LiTaO_3$ ,  $Al_2O_3$  y  $V_2O_3$  en grueso, y el ajuste entre ellos.

	$a$ (nm)	Ajuste (%)
$V_2O_3$ en grueso	0.4954	- - -
$LiTaO_3$	0.5154	-4.01
$Al_2O_3$	0.4758	+3.96

### 5.2.2 Propiedades morfológicas.

Las figuras 5.24a) hasta 5.24 d) presentan las imágenes de AFM para las películas de  $V_2O_3$  depositadas sobre  $LiTaO_3$  (0001) a  $750^\circ C$  por tiempos de 3, 3.5 ,4 y 10 minutos respectivamente. La tabla 5.11 contiene los valores de rugosidad “r.m.s” para estas muestras. Que concuerdan con la observación que los granos son bastante mayores que las películas crecidas por 10 minutos.

Es de notar que para estas muestras la relación entre la temperatura del sustrato y la temperatura del fusión para el  $V_2O_3$  es de  $T_s/T_f = 0.46$ , que ubica a estas muestras en la zona II  $0.3 < T_s/T_m < 0.5$  del modelo de zonas para películas metálicas depositadas por evaporación (figura 5.15). Así, las imágenes de A.F.M, muestran la evolución de la morfología de las películas a medida que aumenta el espesor desde 16 hasta 65 nm. Esta evolución concuerda con la zona asignada en las etapas iniciales ya que inicialmente se forman muchos cristales pequeños que después de cierto espesor comienzas a unirse para formar cristales mayores.



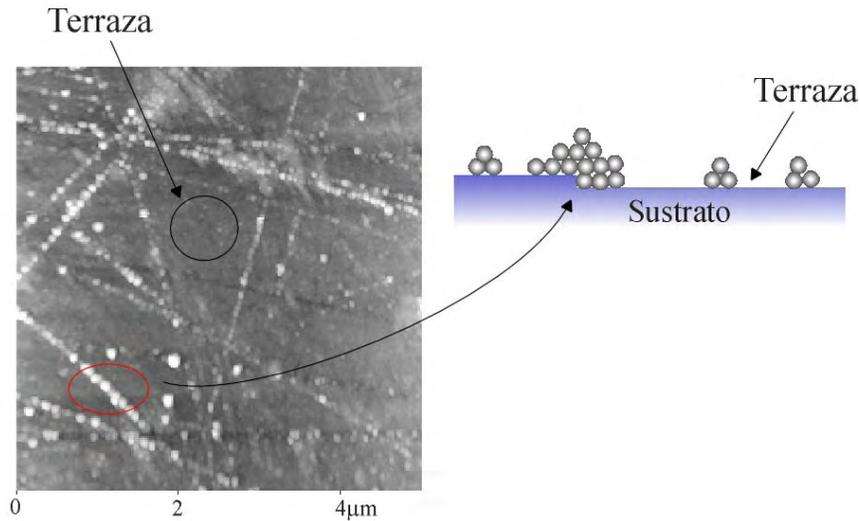
**Figura 5.24** Imágenes de A.F.M para películas finas de  $V_2O_3$  depositadas sobre sustratos de  $LiTaO_3$  (0001) a una temperatura del sustrato de  $750^\circ C$ . con tiempos de deposición de: a) 3 minutos, b) 3.5 minutos, c) 4 minutos y d) 10 minutos.

**Tabla 5.11** Tamaño de grano y rugosidad r.m.s para películas finas de  $V_2O_3$  depositadas a una temperatura del sustrato de  $750^\circ C$  con espesores de 16, 21, 24 y 65(nm).

Espesor de la película fina de $V_2O_3$ (nm)	Rugosidad r.m.s (nm)
65	11.1
24	5.7
21	4.4
16	4.3

La difusión sobre la superficie es importante en las etapas iniciales a esta temperatura relativamente alta, como se puede notar observando que la formación de los granos es mucho más rápida en los sitios de la superficie donde se presentan entrantes de terrazas y escalones [6]

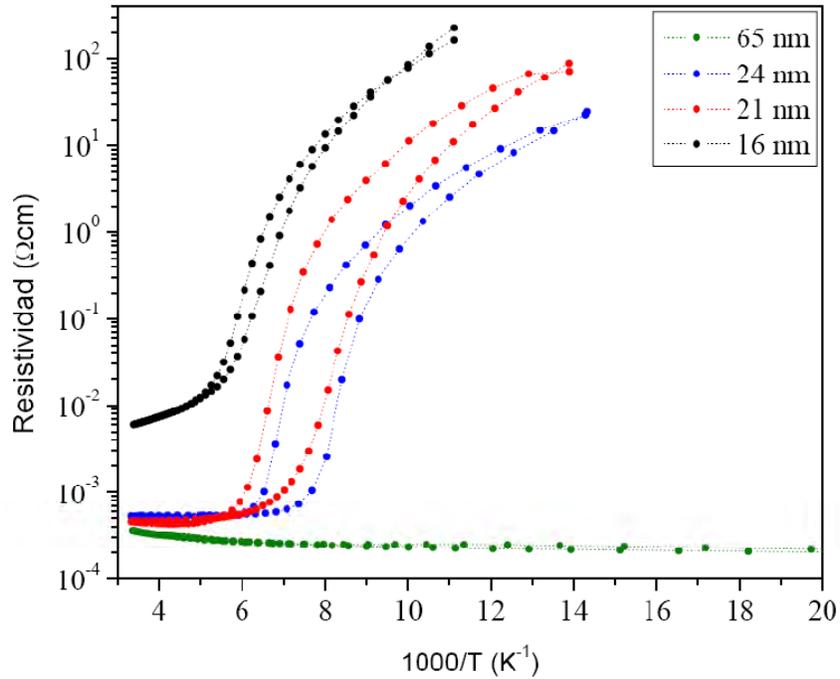
La figura 5.25 presenta una imagen de AFM de  $5\mu\text{m}$  por  $5\mu\text{m}$  de la muestra de  $24\text{nm}$  de espesor, donde se puede notar que los granos que crecen en el “escalón” son mucho más grandes que los que crecen sobre la terraza. Esto se debe a que la nucleación resulta energéticamente favorecida en los defectos de la superficie.



**Figura 5.25** Imagen de A.F.M de  $5\mu\text{m}$  por  $5\mu\text{m}$  para películas finas de  $\text{V}_2\text{O}_3$  de  $24\text{ nm}$  de espesor.

### 5.2.3 Caracterización eléctrica.

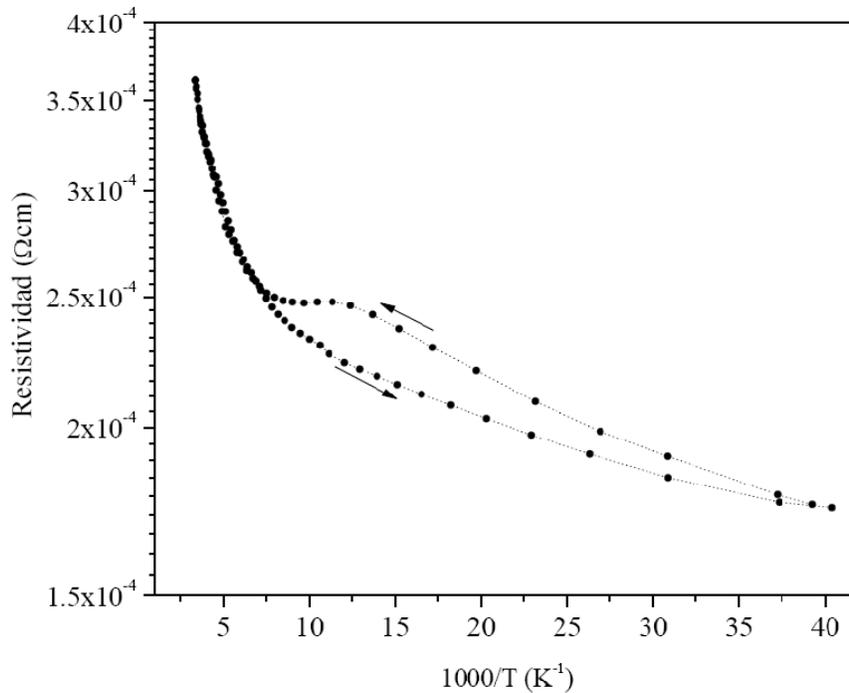
La figura 5.26 presenta las graficas de resistividad como función del inverso de la temperatura para las muestras preparadas sobre  $\text{LiTaO}_3$  (0001). Las películas de  $16$ ,  $21$  y  $24\text{nm}$  de espesor presentan un aumento gradual en su resistividad cuando decrece la temperatura desde los  $300\text{K}$  hasta aproximadamente  $184$ ,  $140$  y  $135\text{K}$  respectivamente. Por debajo de  $184\text{K}$  la muestra de  $16\text{nm}$  de espesor aumenta rápidamente su resistividad hasta cuatro órdenes de magnitud presentando una transición semiconductor–aislante alrededor de los  $184\text{K}$ . Al aumentar la temperatura esta muestra presenta un ciclo de histéresis con un ancho máximo de aproximadamente  $10\text{K}$ . Por debajo de los  $150$  y  $135\text{K}$  las muestras de  $21$  y  $24\text{ nm}$  presentaron transición semiconductor- aislante con un ancho máximo en el ciclo de histéresis de  $25\text{K}$  para cada una de las muestras.



**Figura 5.26** Resistividad como función del inverso de la temperatura para las muestras crecidas con una temperatura del sustrato de 750°C y diferentes tiempos de deposición.

La resistividad de la muestra de 65nm de espesor presenta un comportamiento típico de un metal cuando decrece la temperatura. Al calentarse esta muestra presenta una transición metal-metal con una pequeña disminución en la resistividad alrededor de los 100K y un ciclo de histéresis. Ver figura 5.27. Este comportamiento ya ha sido reportado en películas de V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crecidas sobre sustratos de LiTaO<sub>3</sub> (0001) [12] y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [13]

En general la resistividad y la temperatura de transición tienen una fuerte dependencia del espesor para estas películas, comportamiento que puede deberse en gran medida a la tensión producida en la película por el proceso de fabricación, particularmente durante el enfriamiento a partir de la temperatura de deposición.

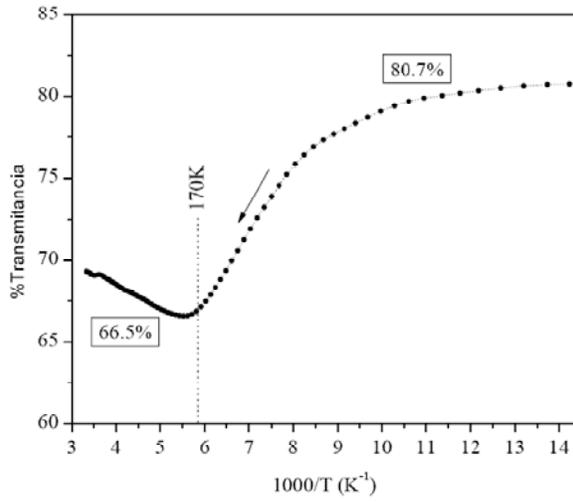


**Figura 5.27** Resistividad como función del inverso de la temperatura para la película de  $V_2O_3$  de 65nm de espesor.

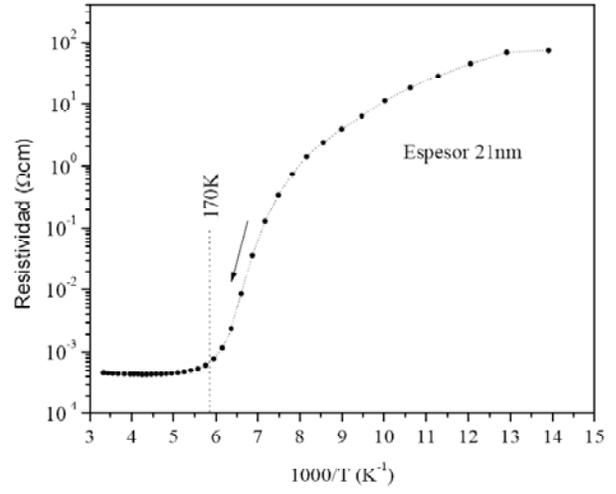
### 5.2.4 Medidas de transmitancia en el infrarrojo ( $\lambda = 1.3\mu\text{m}$ ) como función de la temperatura.

Las medidas de transmitancia en el infrarrojo ( $\lambda = 1.3\mu\text{m}$ ) como función de la temperatura se realizaron utilizando el montaje experimental descrito en la sección (5.1.4). La figura 5.28 a) presenta una grafica del porcentaje de transmitancia como función del inverso de la temperatura para la película de  $V_2O_3$  de 21 nm de espesor. Esta muestra presenta un cambio en transmitancia de alrededor del 14% cuando la temperatura aumenta desde los 100K hasta 180K. En la grafica también aparece con una línea punteada vertical la temperatura en la que aproximadamente estas muestra presenta transición semiconductor - aislante según la curva de resistividad como función del inversos de la temperatura, figuras 5.28 b).

a)



b)



**Figura 5.28.** a) Porcentaje de transmitancia en el infrarrojo ( $\lambda = 1.3\mu\text{m}$ ) como función del inverso de la temperatura, para película fina de  $\text{V}_2\text{O}_3$  de 21nm de espesor. b) Resistividad como función del inverso de la temperatura para la película de  $\text{V}_2\text{O}_3$  de 21nm de espesor.

## Referencias.

- [1] M. Birkholz, *Thin film analysis by x-ray scattering*, Wiley-VCH (2006)
- [2] H. Morkoç and Ü Özgür, *Zinc oxide fundamentals, materials and device technology*, Wiley-VCH (2009).
- [3] D. B. McWhan and J. P. Remeika, *Phys. Rev. B* **2**, 3734 (1970).
- [4] M. J. Buerger, *X-Ray Crystallography. An introduction to the investigation of crystals by their diffraction of monochromatic x-radiation*, John Wiley & Sons (1958)
- [5] JCPDS-International center for diffraction data, PCPWFWIN v.22 (2001)
- [6] M. Ohring, *The materials science of thin films*, Academic Press (1992).
- [7] Material Safety Data Sheets, Vanadium (IV) oxide 99%, Alfa Aesar Company.
- [8] N. D. Bassim, P. K. Schenck, E. U. Donev, E. J. Heilweil, E. Cockayne, M. L. Green and L. C. Feldman, *Applied Surface Science* **254**,785 (2007).
- [9] D. B. McWhan, A. Menth, J. P. Remeika, W. F. Brinkman, and T. M. Rice, *Phys. Rev. B* **7**, 1920 (1973).
- [10] F.C. Case, *J. Vac Sci Technol. A* **9**, 461 (1991).
- [11] L. J. Ecket and R. C. Bradt, *J. Appl. Phy.* **44**, 3470 (1973).
- [12] B.S. Allimi, M. Aindow, and S.P. Alpay, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 112109 (2008).
- [13] S. A Laurent, B. Mercey, D. Chippaux, P. Limelette and Ch. Simon, *Phys. Rev. B* **74**, 195109 (2006).

## CONCLUSIONES

En este trabajo se obtuvo un conjunto de parámetros de deposición con los cuales se pueden crecer películas de  $V_2O_3$  sobre sustratos de  $Al_2O_3$  (0001) y  $LiTaO_3$  (0001) por P.L.D. El estudio realizado por difracción de rayos-x para las muestras depositadas sobre sustratos de  $Al_2O_3$  (0001) a  $650^\circ C$  y  $750^\circ C$  mostraron que estas películas crecieron epitaxialmente sobre la superficie del sustrato y orientadas en la dirección (0001).

Por medio de difracción de rayos  $x$ , se determinaron los parámetros de red para una película de  $V_2O_3$  crecida a una temperatura de  $750^\circ C$  sobre  $Al_2O_3$  (0001). Los parámetros de red  $a$  y  $c$  para la película fina son respectivamente 0.75% más grande y 0.75 % más pequeño que los del material en grueso, por lo que el volumen de la celda unitaria para la película de  $V_2O_3$  es 0.74% más grande que el del material en grueso.

Se implementó un programa computacional en LabVIEW para la configuración de los instrumentos y la adquisición automática de los valores de corriente eléctrica, voltaje y temperatura necesarios para obtener gráficas de resistividad como función de la temperatura desde temperatura ambiente hasta los 30K y se utilizó el mismo para la caracterización eléctrica de las películas de  $V_2O_3$  depositadas. Las graficas de resistividad como función de la temperatura permitieron separar las muestras depositadas sobre  $Al_2O_3$ (0001) en dos tipos, las que presentan un cambio de fase metal-semiconductor y las que presentan un cambio de fase semiconductor - aislante y determinar la temperatura a las que ocurren estos cambios de fase.

Se realizó un montaje experimental que permitió obtener curvas de transmitancia en el infrarrojo ( $\lambda = 1.3\mu\text{m}$ ) como función de la temperatura para las muestras. Con estas curvas se obtuvo la temperatura de transición metal-semiconductor para las muestras de  $\text{V}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) y la temperatura de la transición semiconductor-aislante para una muestra de  $\text{V}_2\text{O}_3/\text{LiTaO}_3$  (0001). Las temperaturas de transición obtenidas están en entre 190K hasta 170K, que son aproximadamente iguales a las obtenidas en las medidas resistividad como función de la temperatura para estas muestras.

Las graficas de resistividad como función de la temperatura para las películas de  $\text{V}_2\text{O}_3$  sobre  $\text{LiTaO}_3$  (0001), mostraron que la temperatura del cambio de fase semiconductor-aislante de las muestras de 16, 21 y 24nm disminuye a medida que aumenta el espesor. Para la muestra de 65 nm de espesor, el cambio de fase semiconductor-aislante es suprimido y en cambio esta muestra presenta una transición de fase metal-metal cuando se incrementa la temperatura desde 30K hasta temperatura ambiente.

El parámetro de red  $c$  de la estructura cristalina del  $\text{V}_2\text{O}_3$  en las películas depositadas sobre sustratos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) mostraron una dependencia clara la temperatura de deposición y del espesor. Entre más alta es la temperatura de deposición y más grande es el espesor de las películas finas más pequeño el parámetro  $c$ . Sin embargo las curvas de resistividad en función de la temperatura no mostraron una dependencia clara de las condiciones de deposición utilizadas

## APENDICE A

### CONDICIONES DE DEPOSICION UTILIZADAS PARA CRECER PELÍCULAS FINAS DE $V_2O_3$

En la tabla A.1 aparecen los parámetros de deposición utilizados para crecer películas finas de  $V_2O_3$  utilizando un blanco de  $V_2O_5$  sobre sustratos de  $Al_2O_3$  (0001) y  $SiO_2$  (amorfo). En general estas muestras no presentaron las características microestructurales ni eléctricas esperadas.

En la tabla A.2 aparecen los parámetros de deposición utilizados para crecer películas finas de  $V_2O_3$  utilizando un blanco de  $V_2O_3$  sobre sustratos de  $LiTaO_3$  (0001). Las muestras resaltadas en negrita son las muestras estudiadas en el anterior trabajo. Las muestras marcadas con dos asteriscos se depositaron después de haber culminado el estudio expuesto en este trabajo. En la tabla aparece una razón de enfriamiento marcada con “Inercia térmica” que es la razón a la que se enfría la muestra cuando es apagado el calentador; con esta razón de enfriamiento le toma aproximadamente 25 minutos a una muestra enfriarse desde  $650^\circ C$  hasta  $100^\circ C$ .

En la tabla A.3 y A.4 aparecen los parámetros de deposición utilizados para crecer películas finas de  $V_2O_3$  utilizando un blanco de vanadio metálico sobre sustratos de  $Al_2O_3$  (0001),  $LiTaO_3$  (0001),  $SiO_2$  (amorfo),  $ZnO/Al_2O_3$  (0001) y  $SiO_2/Si$  (001). Las muestras depositadas sobre sustratos de  $SiO_2$  (amorfo),  $ZnO/Al_2O_3$  (0001) y  $SiO_2/Si$  (001) no presentaron las características microestructurales ni eléctricas esperadas. Para las muestras depositadas sobre  $Al_2O_3$  (0001) se utilizaron dos procedimientos. El primero fue depositar las películas a temperatura ambiente y luego realizar un tratamiento térmico o recocido; este procedimiento dio algunos resultados favorables pero difíciles de reproducir. En el segundo procedimiento se depositaron las películas a temperaturas en el rango de los  $600$  a  $750^\circ C$ ; este procedimiento dio mejores resultados. Las películas estudiadas en el anterior trabajo se depositaron con este procedimiento (muestras resaltadas con negrita).

Para la muestra Vh033 se utilizó una atmosfera de oxígeno y argón (Presiones parciales  $1 \times 10^{-4}$  y  $4.9 \times 10^{-3}$  torr respectivamente). Esta muestra no presentó diferencias apreciables en sus propiedades microestructurales y eléctricas con respecto a aquellas en las que no se utilizó argón.

**Tabla A.1.** Parámetros nominales de deposición utilizados para depositar películas finas de  $V_2O_3$  a partir de un blanco de  $V_2O_5$ .

Muestra	Sustrato	Flujo de Argón (sccm).	Flujo de oxígeno (sccm).	Presión de deposición (Torr).	Temperatura de deposición (°C)	Tiempo de deposición (minutos)	Tratamiento térmico		Razón de enfriamiento (°C/minutos).	Frecuencia de disparo del laser (Hz).	Fluencia estimada (J/cm <sup>2</sup> ).
							Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)			
Vh01	SiO <sub>2</sub>	15	0	15x10 <sup>-3</sup>	600	15	15	600	10	2	2
Vh02	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	0	15x10 <sup>-3</sup>	600	15	15	600	10	2	2
Vh03	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	0	15x10 <sup>-3</sup>	600	45	15	600	10	2	2
Vh04	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	0	15x10 <sup>-3</sup>	700	45	15	700	2	3	2
Vh05	SiO <sub>2</sub>	15	0	15x10 <sup>-3</sup>	700	30	30	700	7	3	2
Vh06	SiO <sub>2</sub>	15	0	15x10 <sup>-3</sup>	600	30	30	600	7	3	2

**Tabla A.2.** Parámetros nominales de deposición utilizados para depositar películas finas de  $V_2O_3$  a partir de un blanco de  $V_2O_3$ .

Muestra	Sustrato	Flujo de oxígeno (sccm).	Presión de deposición (Torr).	Temperatura de deposición (°C)	Tiempo de deposición (minutos)	Razón de enfriamiento (°C/minutos).	Frecuencia de disparo del laser (Hz).	Fluencia estimada (J/cm <sup>2</sup> ).
vh020	LiTaO3	0	2.5x10 <sup>-5</sup>	650	10	Inercia térmica	6	3.7
<b>vh025</b>	<b>LiTaO3</b>	<b>0</b>	<b>2.6x10<sup>-5</sup></b>	<b>750</b>	<b>10</b>	<b>Inercia térmica</b>	<b>6</b>	<b>3.7</b>
vh030	LiTaO3	0	2.4x10 <sup>-5</sup>	750	3	Inercia térmica	6	3.7
<b>vh031</b>	<b>LiTaO3</b>	<b>0</b>	<b>2.8x10<sup>-5</sup></b>	<b>750</b>	<b>3</b>	<b>Inercia térmica</b>	<b>6</b>	<b>3.7</b>
<b>vh036</b>	<b>LiTaO3</b>	<b>0</b>	<b>2.4x10<sup>-5</sup></b>	<b>750</b>	<b>4</b>	<b>Inercia térmica</b>	<b>6</b>	<b>3.7</b>
<b>vh037</b>	<b>LiTaO3</b>	<b>0</b>	<b>2.8x10<sup>-5</sup></b>	<b>750</b>	<b>3.5</b>	<b>Inercia térmica</b>	<b>6</b>	<b>3.7</b>
vh047**	LiTaO3	0	2.4x10 <sup>-5</sup>	600	3	Inercia térmica	6	3.7
vh048**	LiTaO3	0	2.7x10 <sup>-5</sup>	750	10	Inercia térmica	6	3.7
vh049**	LiTaO3	0	2.5x10 <sup>-5</sup>	750	15	Inercia térmica	6	3.7

**Tabla A.3.** Parámetros nominales de deposición utilizados para depositar películas finas de V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir de un blanco de vanadio metálico. Continúa siguiente página.

Muestra	Sustrato	Flujo de oxígeno (sccm).	Presión de deposición (Torr).	Temperatura de deposición (°C).	Tiempo de deposición (minutos).	Tratamiento térmico		Razón de calentamiento (°C/minutos).	Razón de enfriamiento (°C/minutos).	Frecuencia de disparo del laser (Hz).	Fluencia estimada (J/cm <sup>2</sup> ).
						Tiempo (minutos).	Temperatura (°C).				
Vh07	SiO <sub>2</sub>	1	1x10 <sup>-4</sup>	25	60	30	600	16.6	7	2	3.7
Vh08	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1x10 <sup>-4</sup>	25	60	30	600	16.6	7	2	3.7
Vh09	SiO <sub>2</sub>	1	1x10 <sup>-4</sup>	25	60	30	600	16.6	7	4	3.7
Vh010	SiO <sub>2</sub>	1	1x10 <sup>-4</sup>	25	75	30	600	16.6	7	2	3.7
Vh011	SiO <sub>2</sub>	1	1x10 <sup>-4</sup>	25	90	30	600	16.6	7	2	3.7
Vh012	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1x10 <sup>-4</sup>	25	90	30	600	16.6	7	2	3.7
Vh013	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1x10 <sup>-4</sup>	25	90	30	650	16.6	7	2	3.7
Vh014	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1x10 <sup>-4</sup>	25	90	45	650	16.6	7	2	3.7
<b>Vh015</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>1</b>	<b>1x10<sup>-4</sup></b>	<b>650</b>	<b>20</b>	-----	-----	-----	<b>Inercia térmica</b>	<b>6</b>	<b>3.7</b>
Vh016	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1x10 <sup>-4</sup>	650	90	-----	-----	-----	Inercia térmica	3	3.7
Vh017	SiO <sub>2</sub>	1	1x10 <sup>-4</sup>	650	90	-----	-----	-----	Inercia térmica	3	3.7
Vh018	LiTaO <sub>3</sub>	1	1x10 <sup>-4</sup>	650	25	-----	-----	-----	Inercia térmica	3	3.7
Vh021	SiO <sub>2</sub>	1	1x10 <sup>-4</sup>	25	90	60	600	16.6	7	2	3.7
Vh022	SiO <sub>2</sub>	1	1x10 <sup>-4</sup>	25	60	60	700	16.6	7	3	3.7
Vh023	SiO <sub>2</sub>	1	1x10 <sup>-4</sup>	25	60	60	650	16.6	7	3	3.7
Vh024	SiO <sub>2</sub>	1	1x10 <sup>-4</sup>	25	60	60	750	16.6	7	3	3.7
Vh026a	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1x10 <sup>-4</sup>	25	60	30	600	16.6	7	2	3.7
Vh026b	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1x10 <sup>-4</sup>	650	20	-----	-----	-----	Inercia térmica	6	3.7

Vh028	ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1x10 <sup>-4</sup>	650	30	-----	-----	-----	Inercia térmica	3	3.7
Vh029	ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1x10 <sup>-4</sup>	600	30	-----	-----	-----	Inercia térmica	3	3.7
Vh032a	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1x10 <sup>-4</sup>	600	30	-----	-----	-----	Inercia térmica	2	3.7
Vh032b	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1x10 <sup>-4</sup>	600	45	-----	-----	-----	Inercia térmica	6	3.7
Vh033*	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	5x10 <sup>-3</sup>	600	45	-----	-----	-----	Inercia térmica	3	3.7
Vh034	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1x10 <sup>-4</sup>	25	30	45	650	16.6	7	6	3.7
Vh035	SiO <sub>2</sub> /Si	1	1x10 <sup>-4</sup>	25	90	45	650	16.6	7	2	3.7
Vh038	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1x10 <sup>-4</sup>	25	90	45	750	16.6	7	6	3.7
<b>Vh039</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>1</b>	<b>1x10<sup>-4</sup></b>	<b>650</b>	<b>50</b>	-----	-----	-----	<b>Inercia térmica</b>	<b>6</b>	<b>3.7</b>
<b>Vh040</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>1</b>	<b>1x10<sup>-4</sup></b>	<b>650</b>	<b>10</b>	-----	-----	-----	<b>Inercia térmica</b>	<b>6</b>	<b>3.7</b>
Vh041	SiO <sub>2</sub> /Si	1	1x10 <sup>-4</sup>	650	10	-----	-----	-----	Inercia térmica	6	3.7
<b>Vh042</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>1</b>	<b>1x10<sup>-4</sup></b>	<b>600</b>	<b>30</b>	-----	-----	-----	<b>Inercia térmica</b>	<b>6</b>	<b>3.7</b>
<b>Vh043</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>1</b>	<b>1x10<sup>-4</sup></b>	<b>700</b>	<b>30</b>	-----	-----	-----	<b>Inercia térmica</b>	<b>6</b>	<b>3.7</b>
<b>Vh044</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>1</b>	<b>1x10<sup>-4</sup></b>	<b>750</b>	<b>30</b>	-----	-----	-----	<b>Inercia térmica</b>	<b>6</b>	<b>3.7</b>
<b>Vh045</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>1</b>	<b>1x10<sup>-4</sup></b>	<b>650</b>	<b>30</b>	-----	-----	-----	<b>Inercia térmica</b>	<b>6</b>	<b>3.7</b>
Vh046**	LiTaO <sub>3</sub>	1	1x10 <sup>-4</sup>	750	10	-----	-----	-----	1.6	6	3.7
Vh050**	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1x10 <sup>-4</sup>	750	15	-----	-----	-----	1.6	6	3.7
Vh051**	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1x10 <sup>-4</sup>	750	30	-----	-----	-----	1.6	6	3.7