

**FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE
SESQUIÓXIDO DE VANADIO (V_2O_3) CRECIDAS SOBRE SUSTRATOS DE SiO_2 Y
 Al_2O_3 PARA LOS CORTES A, M, C Y R.**

por

Iván Walter Castillo Cisneros

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

**MAESTRÍA EN FÍSICA
UNIVERSIDAD DE PUERTO RICO
RECINTO DE MAYAGÜEZ
2017**

Aprobado por:

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

Fecha

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

Fecha

Armando Rúa De la Asunción, Ph.D.
Miembro, Comité Graduado

Fecha

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

Fecha

Paul Sundaram, Ph.D.
Rep. de Estudios Graduados

Fecha

ABSTRACT

In this research thin films of vanadium sesquioxide (V_2O_3) were produced by the magnetron sputtering DC technique. The films were deposited on SiO_2 glass substrate and Al_2O_3 crystals in A, M, C and R cuts. The analysis of the crystalline structure was performed by X-ray diffraction in θ - 2θ and azimuthal sweep configurations. It was found that on both substrate types V_2O_3 was crystallized at the growth conditions used. The samples grown on Al_2O_3 grew epitaxially with respect to the substrate, for all four cuts. Those grown on glass did not show strong crystal orientation.

The electrical characterization was performed by measuring the resistivity vs. temperature in a range from 40 to 300 K. These characterization curves allowed identification of the metal-insulation phase change for the films grown on substrates of SiO_2 and Al_2O_3 for cuts A, M, C and R, with an increase of the resistivity below 150 K and 180 K by 2 and 4 orders of magnitude respectively. For both cases the transition temperature (T_t) depends on the thickness of the films. Such T_t is comparable with values reported by other authors. [1]

The study of the surface morphology was done by atomic force microscopy for samples grown on substrates of Al_2O_3 for cuts A and R. It was found that the roughness of the samples and the grain size is rather different in each of these two cases, one of which (A) corresponds to a fully epitaxial film while the other (R) corresponds to epitaxial growth with twins.

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se fabricaron películas delgadas de sesquióxido de vanadio (V_2O_3) por la técnica de “sputtering” con magnetrón y alimentación por corriente continua. Las películas se depositaron sobre sustratos de vidrio SiO_2 y de cristales de Al_2O_3 en cortes A, M, C y R. El análisis de la estructura cristalina se hizo por difracción de rayos X en configuraciones para barrido θ - 2θ y azimutal. Se encontró que sobre ambos tipos de sustratos se logró cristalizar V_2O_3 sin presencia de otras fases a las condiciones de crecimiento determinadas. Las muestras depositadas sobre Al_2O_3 crecieron epitaxialmente con respecto al sustrato en los cuatro cortes. Las crecidas sobre vidrio no mostraron orientación cristalina preferencial. La caracterización eléctrica se hizo midiendo la resistividad vs. temperatura en un rango de 40 hasta 300 K. Estas curvas de caracterización permitieron identificar el cambio de fase de metal-aislante para las películas crecidas en sustratos de SiO_2 y Al_2O_3 para los cortes A, M, C y R, con un aumento de la resistividad por debajo de 150 K y 180 K en 2 y 4 órdenes de magnitud respectivamente. Para ambos casos la temperatura de transición (T_t) depende en gran medida del grosor de las películas. Dicha T_t es comparable con valores reportados por otros autores. [1]

El estudio de la morfología superficial se hizo mediante microscopía de fuerza atómica para las muestras crecidas sobre sustratos de Al_2O_3 para los cortes A y R. Se encontró que la rugosidad de las muestras y el tamaño de grano es bastante distinta en estos dos casos, uno de los cuales (A) corresponde a crecimiento totalmente epitaxial mientras que el otro (R) corresponde a crecimiento epitaxial con pares cristalinos.

Declaración de derechos de autor

El presente trabajo no puede ser reproducido total o parcialmente, por cualquier medio, sin autorización por escrito del autor.

DEDICATORIA

A mis padres Walter y María, por su apoyo incondicional.

A mis hermanos Ever y Kiara, por siempre alentarme a seguir adelante.

Agradecimientos

A mi asesor de tesis profesor Ph.D. Félix Fernández, sus conocimientos, sus orientaciones, su manera de trabajar, su paciencia y su motivación han sido importantes en esta etapa de formación como investigador. Le agradezco haber inculcado en mí un sentido de seriedad, responsabilidad y rigor académico, mi más profundo y sincero agradecimiento. Especial reconocimiento merece el profesor Ph.D. Armando Rúa De la Asunción, su interés, sugerencias y por toda su ayuda en este trabajo de tesis. Quisiera hacer extensiva mi gratitud a mis compañeros y amigos del grupo de investigación de Física de materiales Ramón y Sandra por su apoyo incondicional mostrado durante todo este proceso.

Un agradecimiento muy especial merece la comprensión, paciencia y el ánimo recibido de mi familia y amigos.

A todos ellos, muchas gracias.

In Memóriam

A mis abuelos, Esperanza y Octavio.

Que Dios tenga en su gloria.

Tabla de contenido

Capítulo 1 Introducción	1
Capítulo 2 Trabajos Previos	3
Capítulo 3 Técnica de deposición	7
3.1 “Sputtering” con corriente continua (CC).....	11
3.2 Proceso físico del “Sputtering”	14
3.3 “Sputtering” con magnetrón	17
3.4 “Sputtering” Reactivo	20
3.5 Monitorización de “Sputtering”	26
Capítulo 4 Procedimiento experimental	30
4.1. Técnica de deposición.....	30
4.2. Sustratos	30
4.3. Sistema de vacío y control de presión.....	31
4.4. Sistema de “sputtering”.....	34
4.5. Procedimiento de “sputtering”	36
4.6. Caracterización	38
4.6.1. Espesor de las películas	38
4.6.2. Estructura Cristalina.....	38
4.6.3. Morfología	42
4.6.4. Propiedades Eléctricas	42

Capítulo 5 Resultados y análisis	48
5.1 Películas delgadas de V_2O_3 depositadas sobre SiO_2	49
5.1.1 Estructura cristalina.	50
5.1.2 Caracterización de propiedades eléctricas.	53
5.2 Películas delgadas de V_2O_3 depositadas sobre sustratos de Al_2O_3 para los cortes A (110), M (100), C (001) y R (012).	56
5.2.1 Estructura cristalina de las películas delgadas	56
5.2.2 Medidas eléctricas.....	68
5.2.3 Medidas de AFM	72
Capítulo 6 Conclusiones	74
Referencias	76

Lista de Figuras

Fig.1.1 Diagrama de fase experimental para el sistema $VO_x(1 \leq x \leq 2.5)$	2
Fig.2.1 Representación de la estructura del V_2O_3	4
Fig.2.2 Diagrama de fases general para la transición metal-aislante del $V_{2-y}O_3$ y $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ en función de la temperatura	5
Fig.2.3 Conductividad versus inverso de la temperatura para una muestra cristalina de V_2O_3	6
Fig.3.1 Curvas de Paschen para distintos gases	8
Fig.3.2 Representación de la configuración de los electrodos para crecer películas delgadas mediante sputtering y variación del voltaje en función de la distancia al cátodo	11
Fig.3.3 Comportamiento de la descarga en un diodo	13
Fig.3.4 Mecanismo físico del sputtering	14
Fig.3.5 Representación de las diferentes colisiones de las partículas con el blanco a diferentes rangos de energía ...	16
Fig.3.6 Regímenes de energía en un proceso de sputtering	17
Fig.3.7 Configuración de los imanes permanentes y de los campos magnéticos y eléctricos en el cátodo	18
Fig.3.8 Zonas de erosión típica de un blanco circular en un proceso “sputtering” asistido por campo magnético	19
Fig.3.9 Curva de histéresis representativa de un proceso de “sputtering” reactivo	21
Fig.3.10 Acumulación de carga eléctrica en las zonas del cátodo menos expuestas al bombardeo iónico	23
Fig.3.11 Curva de histéresis obtenida experimentalmente para el proceso de “sputtering” reactivo utilizado	25
Fig.3.12 Tarjeta del microcontrolador Arduino	26
Fig.3.13 Monitoreo del voltaje en el proceso de sputtering reactivo	28
Fig.3.14 Monitoreo de la tasa de deposición en función de la potencia	29

Fig.4.1 Sistema de “sputtering” usado en el presente trabajo	32
Fig.4.2 Partes del sistema de “sputtering”	33
Fig.4.3 Calibración de la temperatura entre el controlador y el sustrato	36
Fig.4.4 Representación esquemática de dos planos cristalinos de difracción de rayos-x	39
Fig.4.5 Medida del pico de difracción de un cristal	42
Fig.4.6 Distribución de los cuatro contactos, utilizados en la técnica de van der Pauw	43
Fig.4.7 La función f usada para determinar la resistividad	44
Fig.4.8 Posibles configuraciones de los cuatro contactos utilizados en la técnica de Van der Pauw	46
Fig.4.9 Diagrama de bloques para el instrumental utilizado para las medidas de resistividad	46
Fig.5.1 Difracción de rayos X para la muestra de sesquióxido de vanadio depositada a la temperatura de 450°C.....	50
Fig.5.2 Difracción de rayos X para la muestra de sesquióxido de vanadio depositada a la temperatura de 425°C.....	51
Fig.5.3 Difracción de rayos X para la muestra de sesquióxido de vanadio depositada a la temperatura de 400°C.....	51
Fig.5.4 Comparación de las resistividades en función de la temperatura para muestras de V_2O_3 crecidas sobre sustratos de SiO_2 , para diferentes temperaturas de crecimiento y tiempo de deposición	53
Fig.5.5 Determinación de la temperatura de transición para muestras de V_2O_3 , crecidas sobre sustratos de SiO_2	54
Fig.5.6 Patrón de difracción de rayos-x para un barrido θ - 2θ de la muestra de V_2O_3 crecida en sustrato de Al_2O_3 en corte C depositada en 15 minutos a la temperatura del sustrato de 500°C	57
Fig.5.7 Patrón de difracción para un barrido θ - 2θ , para películas de V_2O_3 con un grosor de 260 nm orientadas en la dirección del sustrato $Al_2O_3(001)$	59
Fig.5.8 (a) Representación esquemática del cristal de Al_2O_3 . (b) proyección estereográfica con la representación de la rotación de los planos del Al_2O_3	60
Fig.5.9 D.R.X en barrido azimutal para las reflexiones 024 ($2\theta = 49.833^\circ$) del V_2O_3 y ($2\theta = 52.550^\circ$) del Al_2O_3	61

Fig.5.10 Patrón de difracción de rayos-X para un barrido θ - 2θ de la muestra V_2O_3 crecida en sustrato de Al_2O_3 en corte A (110) depositada en 15 minutos y temperatura del sustrato de 500°C	63
Fig.5.11 D.R.X barridos azimutales para las reflexiones (300) ($2\theta = 68.214^\circ$) del V_2O_3 y del Al_2O_3 ($2\theta = 65.219^\circ$)...	64
Fig.5.12 Patrón de difracción de rayos X, barrido θ - 2θ para la muestra V_2O_3 crecida sobre sustrato de Al_2O_3 en corte M	65
Fig.5.13 Barridos azimutales para las reflexiones (110) ($2\theta = 37.763$) del V_2O_3 y la reflexión (110) ($2\theta = 36.256$) del Al_2O_3 para el corte M.....	66
Fig.5.14 Patrón de difracción de rayos-x, barrido θ - 2θ para la muestra de V_2O_3 crecida sobre sustrato de Al_2O_3 para el corte R (012) depositada por 15 minutos y temperatura del sustrato de 500°C	67
Fig.5.15 Comparación de las curvas de resistividad de las películas de V_2O_3 crecidas sobre Al_2O_3	69
Fig.5.16 Cálculo de las T_t enfriando y calentando las muestras de V_2O_3 crecidas sobre Al_2O_3 en cortes A, M, C y R.	71
Fig.5.17 Imágenes de AFM de las película de V_2O_3 crecidas sobre sustratos de Al_2O_3 en cortes-A y R	73

Lista de Tablas

Tabla.5.1 Parámetros nominales comunes para obtener películas delgadas de V_2O_3 sobre sustratos de: SiO_2 y Al_2O_3	49
Tabla.5.2 Medidas del tamaño de grano calculado para planos repetidos en las muestras y grosor de las películas de V_2O_3 crecidas sobre sustratos de SiO_2	50
Tabla.5.3 Temperatura de transición y ancho de histéresis para películas del V_2O_3	55
Tabla.5.4 Medidas del grosor y tamaño de grano para películas de V_2O_3 crecidas en sustratos de Al_2O_3 para el corte C, M, A y R	56
Tabla.5.5 Coeficientes de expansión termal (α) para películas(V_2O_3) y parametros de red, crecidas sobre sustratos de Al_2O_3	58
Tabla.5.6 Parámetros utilizados para el barrido azimutal de la película (V_2O_3) crecida sobre Al_2O_3 (001) a 500°C por 15min	62
Tabla.5.7 Parámetros utilizados para los barridos azimutales de la muestra de (V_2O_3) crecida sobre Al_2O_3 (110) a 500°C por 15min	64
Tabla.5.8 Parámetros utilizados para los barridos azimutales de la muestra de (V_2O_3) crecida sobre Al_2O_3 (100) (corte M) a 500° por 15 min	67
Tabla.5.9 Medidas de la temperatura de transición	71
Tabla.5.10 Rugosidad para las películas delgadas de V_2O_3 crecidas sobre sustratos de Al_2O_3 en cortes A (110) y R (012)	73

Capítulo 1

Introducción

Los óxidos de metales de transición son objeto de importantes investigaciones por presentar la capa 3d parcialmente llena de electrones, lo que determina que muchas de sus propiedades físicas sean de gran interés. En particular, el vanadio presenta estados de oxidación de +2, +3, +4 y +5 y puede exhibir múltiples fases, representadas en el diagrama experimental del sistema \mathbf{VO}_x (Fig.1.1). [2] Algunas de estas presentan transiciones estructurales en función de la temperatura que pueden estar acompañadas de cambios reversibles y abruptos en sus propiedades físicas, particularmente las ópticas, eléctricas y magnéticas. En casos en que los óxidos de vanadio exhiben transformaciones de fase con cambios significativos en sus características, sus principales aplicaciones en general son en microelectrónica, electroquímica y optoelectrónica, entre muchas otras.[3] El interés de este trabajo, en general, es estudiar las transiciones de fase de óxidos de vanadio que existen en la naturaleza. Estos óxidos se clasifican dentro de la "fase Wadsley" $V_{2n}O_{5n-2}$ ($n = 1,2,3$) o la "fase Magnéli" V_nO_{2n-1} ($n = 2,3, \dots, 9$). En esta última se encuentra el V_2O_3 en el que se enfoca la presente investigación. [4] La mayoría de estos compuestos presentan transiciones de fase de metal a semiconductor alrededor de cierta temperatura crítica (T_c). Pero en la mayor parte de los casos sólo han sido estudiados en forma de cristal, a menudo pulverizado. Pocos de los materiales se han logrado depositar como películas delgadas, aunque es en esta forma que muchos de ellos podrían encontrar aplicaciones tecnológicas. Sin embargo, las características de interés

cuando dichos materiales están en forma de películas o capas finas pueden diferir mucho con respecto a las que exhiben los cristales no sujetos a tensiones. Incluso los cambios abruptos de propiedades de interés pueden no presentarse u ocurrir en distintos grados. Por esta razón, el estudio de estos óxidos de vanadio en forma de películas puede permitir identificar cuáles y en qué condiciones exhiben características deseables. [5] Se propone en este trabajo establecer las condiciones generales para el crecimiento de películas delgadas de sesquióxido de vanadio (V_2O_3), por la técnica magnetrón “sputtering” CC (CC, corriente continua), donde los parámetros se escogerán examinando la estructura cristalina que resulte y la resistividad eléctrica medida como función de la temperatura desde temperatura ambiente hasta 80 K.

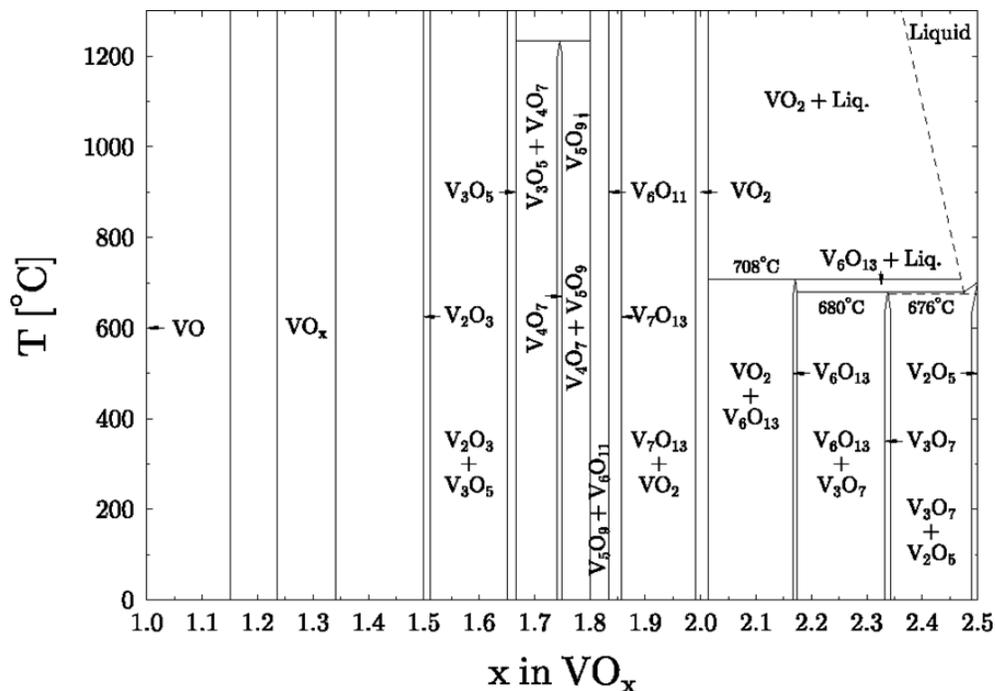


Fig.1.1 Diagrama de fase experimental para el sistema VO_x ($1 \leq x \leq 2.5$). [2]

Capítulo 2

Trabajos Previos

Son cuatro los óxidos de vanadio que forman un sólido donde todos los átomos de vanadio poseen la misma valencia. [6] Entre estos, los que tienen vanadio en los estados de oxidación de +3, +4 y +5, correspondientes a los compuestos V_2O_3 , VO_2 y V_2O_5 respectivamente, se han logrado depositar y estudiar en forma de películas delgadas, especialmente los dos últimos. Además de estos se forman sólidos en los que los átomos de vanadio presentan valencia mixta. Podemos dar como ejemplo la serie homóloga V_nO_{2n-1} ($3 \leq n \leq 9$) que existe entre el V_2O_3 y VO_2 . [7] Una segunda serie se observa también entre VO_2 y V_2O_5 , como por ejemplo V_4O_7 , V_6O_{13} y V_3O_7 , para el V_nO_{2n+1} ($3 \leq n \leq 6$). [8]

En este trabajo nos centraremos en el estudio del sesquióxido de vanadio (V_2O_3), que ha recibido especial atención durante los últimos años debido a que presenta, en cristales, una transición de fase en la que sus propiedades eléctricas cambian hasta por siete órdenes de magnitud.

El sesquióxido de vanadio (V_2O_3), posee una coloración oscura, punto de fusión de 2,243 K y una densidad de 4.870 Kg m^{-3} . A temperatura ambiente el V_2O_3 exhibe una estructura tipo corindón, con simetría romboédrica, esquematizada en la Fig.2.1. [9]

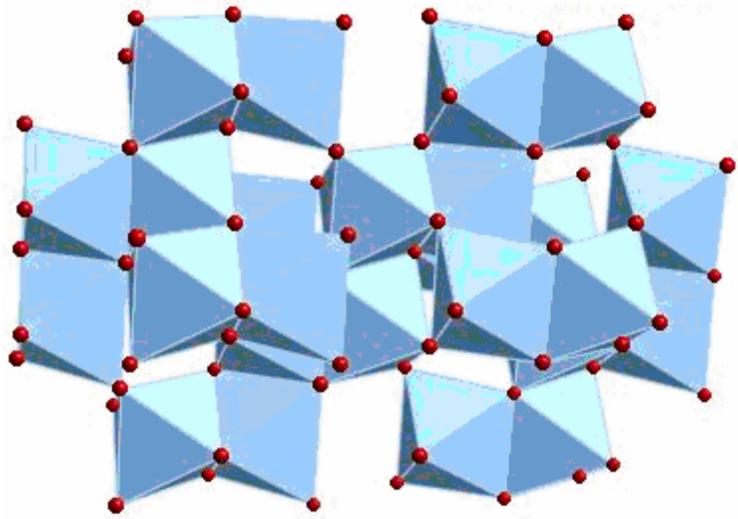


Fig.2.1 Representación de la estructura del V_2O_3 , donde las esferas rojas representan átomos de vanadio, que forman octaedros en los que están centrados los átomos de oxígeno. [9]

El V_2O_3 , en cristales ha sido ampliamente estudiado por ser uno de los primeros materiales que exhiben una transición metal–aislante tipo “Mott-Hubbard”. Este material, al enfriarse desde temperatura ambiente presenta una transición de fase paramagnética metálica (PM, por sus siglas en inglés) a antiferromagnético aislante (AFI, por sus siglas en inglés) a temperaturas aproximadas de 150 K. [10] La temperatura de la transición metal-aislante en el V_2O_3 es sensible a la presión aplicada, la desviación de la estequiometría exacta entre vanadio e oxígeno y la concentración de elementos dopantes como por ejemplo el cromo (Cr). Para el cristal simple de $V_{2-y}O_3$, la temperatura de transición metal-aislante disminuye con el defecto de vanadio (o el exceso de oxígeno). [11] En $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ con $x < 0.018$, la temperatura de transición PM a AFI presenta un ligero aumento con la concentración de cromo. Además, las muestras de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ con $0.005 < x < 0.018$ presentan una transición de fase de PM a paramagnético aislante

(PI, por sus siglas en inglés) a temperaturas más altas. La estructura cristalina del V_2O_3 es romboédrica en las fases PM e PI y monoclinica en la fase AFI. La transición de fase de PM a AFI se da con un cambio de volumen de la celda, causando que los monocristales se fracturen cuando se hacen ciclos térmicos. [11] Un diagrama de fase generalizado para el V_2O_3 en función de la temperatura y la concentración del dopante (Cr), a una presión de 1 atm, se muestra en la Fig.2.2. [10] El diagrama de fases se determinó a partir de medidas de muestras de monocristales $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ y muestras de $V_{2-y}O_3$ recocidas en una atmósfera controlada. [11]

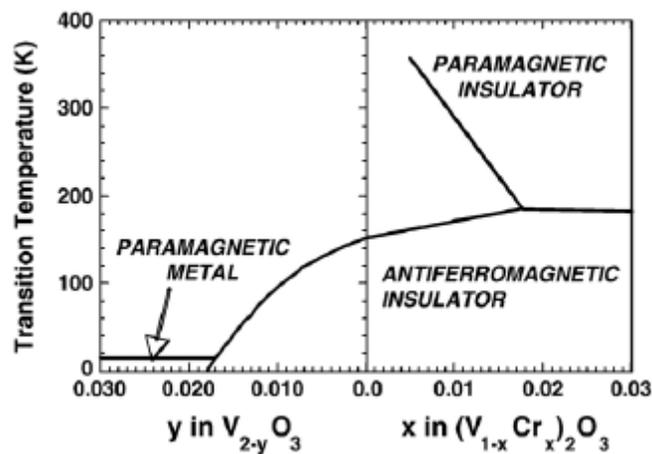


Fig.2.2 Diagrama de fases general para la transición metal-aislante del $V_{2-y}O_3$ y $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ en función de la temperatura. [10]

La estructura cristalina del V_2O_3 puede representarse como una red hexagonal ligeramente distorsionada, con los iones metálicos esencialmente en los planos basales. [12] Enfriando una muestra desde temperatura ambiente, aproximadamente en 150 K ocurre una transición de fase hacia la simetría monoclinica (fase AFI), en la que ocurre una contracción del 3.5% del volumen, indicando una transición de primer orden. [13]

Las propiedades eléctricas del V_2O_3 cristalino se muestran en la Fig.2.3. Aproximadamente en 150 K ocurre un salto de la conductividad por un factor de 10^7 . Para temperaturas más elevadas, la conductividad decrece linealmente con el aumento de la temperatura, al menos hasta 500 K. [12]

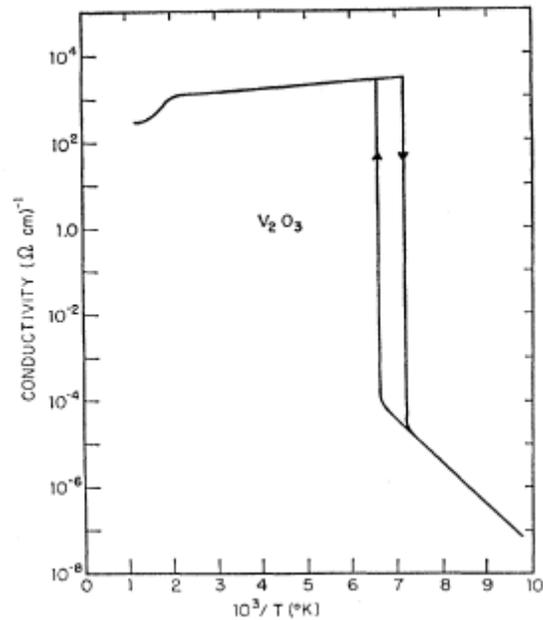


Fig.2.3 Conductividad versus inverso de la temperatura para una muestra cristalina de V_2O_3 . [12]

Capítulo 3

Técnica de deposición

Varios sistemas de “sputtering” se utilizan en la actualidad para crecer películas delgadas. La técnica usada para el presente trabajo fue “sputtering” magnetrón CC. Como las otras técnicas que usan “sputtering”, esta es clasificada dentro de los procesos de crecimiento de películas delgadas a partir de vapores generados por procesos físicos (PVD, por sus siglas en inglés). Estos procedimientos consisten en la formación de vapor del material sólido por métodos tales como evaporación o “sputtering”, con el objetivo de lograr que este se condense sobre la superficie de un sustrato, formando la película delgada.

El proceso de “sputtering” ocurre por transferencia de momentum, no por calentamiento. Éste es principalmente un proceso de bombardeo iónico en el que los iones en un plasma son acelerados mediante un campo eléctrico hacia el material que se desea depositar. Los átomos arrancados pueden luego alcanzar el sustrato y adherirse a él.

El rendimiento del flujo de “sputtering”, que es la razón de átomos extraídos al número de partículas incidentes, depende de la masa y la energía de las partículas que bombardean al blanco, así como del ángulo de incidencia. Además, el rendimiento está directamente relacionado con el tipo de material del blanco y la energía de enlace que exhiben sus partículas. [14]

En esta técnica, el plasma es producto de la ionización de los gases de proceso (Ar y O_2 en el caso del presente trabajo), que son acelerados a altas velocidades hacia el blanco mediante un campo eléctrico. El campo es consecuencia del voltaje aplicado entre los

electrodos, que origina la ruptura del medio gaseoso. El voltaje de ionización para un gas en particular puede expresarse como función del producto $p \times d$, donde p es la presión del medio y d es la distancia entre electrodos. Este proceso fue descrito por F. Paschen en 1889, mediante una fórmula empírica. [15] La fórmula, $V = \frac{apd}{\ln(pd)+b}$ se conoce como ley de Paschen donde: p es la presión del gas, d es la distancia entre electrodos y los parámetros a y b son constantes que dependen de la composición del gas. Esta relación se representa como una curva suave con un mínimo para un valor de $p \times d$ característico para el gas en cuestión, como se ve en la Fig.3.1. En esta figura se representa el voltaje de ruptura para diferentes gases como N_2 , H_2 , He, aire y Ar. Este último es el gas que se utilizó principalmente en este trabajo.

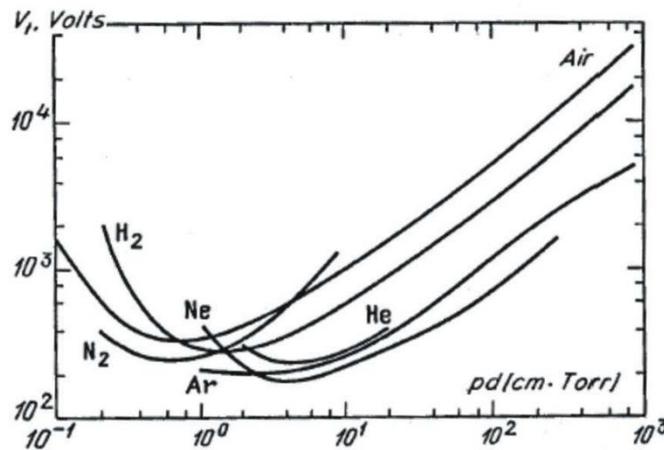


Fig.3.1 Curvas de Paschen para distintos gases. [15]

Para que ocurra la ruptura debe haber electrones libres que induzcan la ionización al interactuar con las partículas neutras presentes entre el par de electrodos, de tal manera que una vez iniciada la descarga llegue a liberar suficientes electrones adicionales y

logren acelerarse lo suficiente para permitir la continuación del proceso. Es entonces que aparece un plasma débilmente ionizado entre los electrodos. También hay que hacer notar que la intensidad del campo eléctrico entre los electrodos no es uniforme, sino que es casi cero en el interior del plasma; pero se eleva bastante en las proximidades del cátodo, de tal forma que la caída de potencial mayor se produce en zonas cercanas al cátodo. Es en esta zona donde el alto voltaje aplicado entre el cátodo y el ánodo provoca que los iones del gas de proceso sean acelerados de modo que golpeen el blanco con la energía suficiente para arrancar átomos de la superficie del cátodo mediante un proceso de transferencia de momento.

Producto de estas colisiones de los iones con el blanco se pueden dar diferentes procesos. Por ejemplo, si la energía con la que llegan es muy alta, estas partículas se incrustan en el material, si es muy baja, las partículas se reflejan. Con energías cinéticas apropiadas, parte de la energía media se trasfiere al blanco en forma de energía termal, mientras que el resto provoca que se extraigan átomos de la superficie del blanco y sean emitidos hacia la descarga. En realidad, cuando un ion con energía cinética apropiada golpea la superficie del material, transfiere parte de su energía a los átomos del blanco logrando desprenderlos a través de una serie de colisiones. Estas pueden ocurrir al incidir una partícula sobre un átomo del blanco si, este se desplaza de su posición y colisiona con otro átomo vecino, que a su vez colisiona con otro. Estas múltiples colisiones hacen posible que algunos átomos del material adquieran la suficiente energía para abandonar la superficie. Algunos de estos átomos emitidos podrán alcanzar el sustrato y adherirse a él. Sin embargo, la mayor parte de la energía proporcionada por los iones incidentes al

blanco se transforma en calor. En sistemas prácticos para deposición por “sputtering”, debido a las altas corrientes usadas, esta energía termal tiene que ser disipada mediante un circuito de refrigeración que evita el sobrecalentamiento del cátodo.

El gas de proceso utilizado en este trabajo fue una mezcla de argón y oxígeno. La función del oxígeno es la de oxidar, en mayor o menor grado, el metal depositado, lo cual determinará cual o cuales óxidos resultan. El control de la oxidación requiere el control de su concentración en el proceso. El argón se utiliza como gas inerte en el proceso para lograr una presión apropiada para producir el proceso de “sputtering” a voltajes relativamente bajos.

La presión de trabajo se consigue mediante la introducción de los gases de proceso a un flujo determinado y el control de la velocidad de extracción del sistema de bombeo de la cámara de vacío. En este trabajo la presión utilizada fue aproximadamente 21 mTorr. La presión óptima del proceso depende del sistema en concreto con el que se trabaja. La ley de Paschen implica que existe una relación entre el recorrido libre de las partículas del plasma y la presión necesaria para que se produzca la descarga. Cuanto menor es esa presión, mayor es el recorrido libre medio, y por lo tanto, mayor es la energía con la que los átomos alcanzan el blanco y el sustrato. Sin embargo, si la presión es demasiado baja no existen suficientes átomos ionizados, y por lo tanto, la descarga no es auto sostenible y se extingue rápidamente.

Si el proceso se realiza en presencia de un gas reactivo (como O_2) el “sputtering” es de tipo reactivo y entonces es posible conseguir películas con composiciones distintas a la del blanco. La proporción del gas reactivo es un parámetro muy importante, no solo por

la composición de la capa depositada, sino también porque la formación de compuestos sobre el cátodo da lugar a un cambio (usualmente una disminución) del ritmo de deposición, debido a la variación del voltaje de descarga.

3.1 “Sputtering” con corriente continua (CC)

El “sputtering” con CC permite crecer cualquier tipo de material conductor y algunos semiconductores, por ejemplo: carbono, germanio, silicio, entre otros. Sin embargo, no es adecuado su empleo para blancos aislantes (esto se consigue aplicando voltajes de radiofrecuencia (RF) entre los electrodos), así que no se pueden depositar materiales aislantes excepto, en algunos casos, mediante “sputtering” reactivo.

El proceso de “sputtering” tiene lugar en una cámara de vacío. Para evitar que el gas residual provoque la contaminación de las películas delgadas depositadas, es necesario alcanzar vacíos del orden de 10^{-5} Torr o menos antes de admitir el gas de proceso.

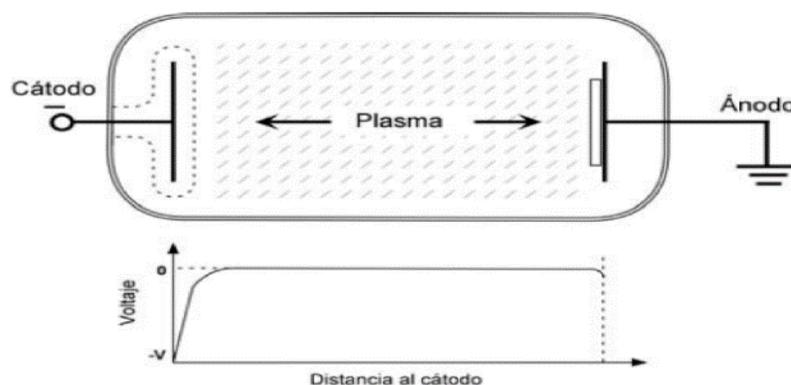


Fig.3.2 Representación de la configuración de los electrodos para crecer películas delgadas mediante sputtering y variación del voltaje en función de la distancia al cátodo. [15]

La configuración del “sputtering” más simple se muestra en la Fig.3.2, que corresponde a la de un diodo formado por dos electrodos inmersos en un gas a baja presión, entre los que se aplica un potencial CC, generando de esta forma una descarga eléctrica. Si este tipo de sistema se usase para crecer películas el sustrato se colocaría sobre el ánodo y el cátodo sería el blanco conductor cuyo material se interesa depositar.

Cuando los iones chocan con el cátodo, además de la erosión del material se producen otros efectos incluyendo la emisión de iones secundarios, radiación, y electrones secundarios, entre otros. Algunos de los electrones generados se recombinan con los iones y provocan la emisión de luz en la superficie del cátodo. La emisión de electrones secundarios contribuye a aumentar el grado de ionización del plasma, y por tanto, provoca que el bombardeo sea más intenso. Como se verá más adelante, este efecto se aprovecha para aumentar la eficiencia del proceso, mediante la utilización de imanes que confinan el movimiento de estos electrones secundarios.

En nuestro caso la presión de trabajo se consiguió mediante la introducción de los gases de proceso (Ar y O_2), hasta una presión de aproximadamente 21 mTorr. La presión óptima del proceso depende del sistema de “sputtering” con el que se está trabajando, que limita el rango posible en la práctica, y también de las características que se desea lograr para las energías cinéticas de las partículas que llegan al sustrato.

Existe una relación entre el recorrido libre medio de las partículas del plasma y la presión del gas. Cuanto menor es esa presión, mayor es el recorrido libre medio, y por lo tanto, mayor la energía con la que los átomos alcanzan el blanco y el sustrato. Sin embargo, si la presión es demasiado baja no existen suficientes átomos ionizados por lo que la

descarga se extingue rápidamente. El comportamiento de la descarga en un diodo se muestra en la Fig.3.3.

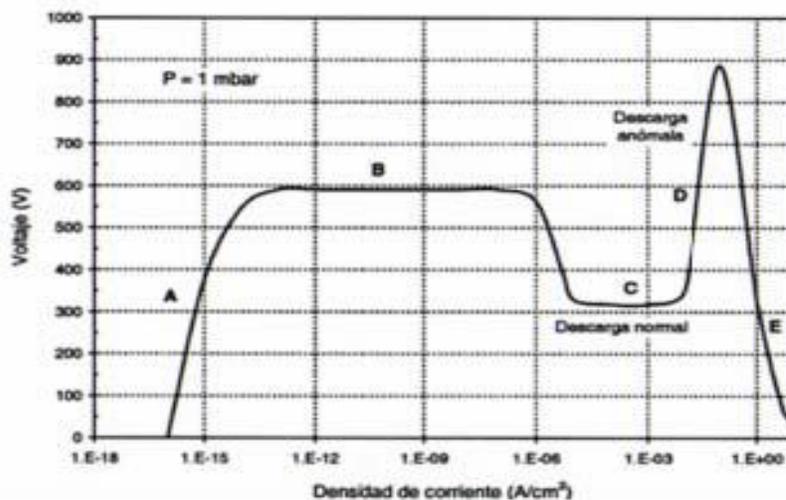


Fig.3.3 Comportamiento de la descarga en un diodo. [16]

Al aplicar una pequeña diferencia de potencial entre los electrodos se genera una pequeña corriente ya que existen pocos átomos ionizados en el gas (zona A). A medida que aumentamos el voltaje, aumenta la corriente hasta que se alcanza la zona B, en la cual las partículas ionizadas tienen energía suficiente para ionizar otras partículas y por ello aumenta la densidad de corriente manteniendo fijo el voltaje aplicado. Si se sigue aumentando la corriente iónica aparece un proceso de avalancha en el que los iones liberados por el cátodo liberan a su vez electrones secundarios que son acelerados hacia el ánodo y producen ionización más eficiente del gas. Si el número de electrones secundarios es suficiente para generar tantos iones que en su impacto sobre el cátodo se produzca el mismo número de electrones, se dice que la descarga es auto-sostenida. En este intervalo (zona C) el voltaje disminuye y la corriente aumenta. Sin embargo, el

bombardeo de la superficie del cátodo es irregular. Para conseguir una distribución uniforme es necesario aumentar la potencia para alcanzar la zona de descarga anómala (zona D), en la cual hay una relación lineal entre corriente y voltaje. Seguidamente, y sobre todo en cátodos no refrigerados, si suponemos un cierto nivel de corriente iónica, aparece un efecto de emisión termoiónica que produce un efecto de avalancha. El mismo da lugar a arcos eléctricos (alta corriente iónica con bajo voltaje) que pueden causar daño al blanco y hacer más difícil el control. La región utilizada en procesos de “sputtering” para deposiciones es la zona de descarga anómala.

3.2 Proceso físico del “Sputtering”

En el proceso de “sputtering”, la eyección de átomos es uno puramente mecánico debido al choque de iones sobre el blanco. Mientras que, en un proceso de evaporación, para arrancar los átomos se les comunica energía térmica, en “sputtering” existe una transferencia de energía mecánica, a través de intercambio de cantidad de movimiento entre el ion del gas y los átomos del blanco (Fig.3.4).

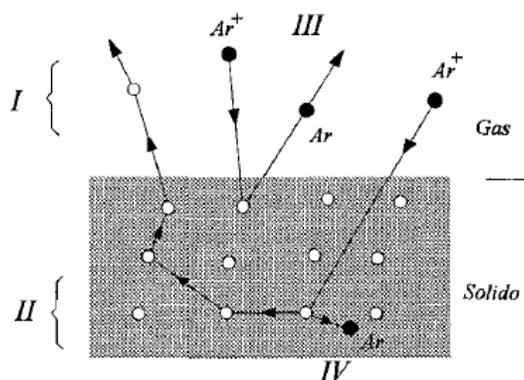


Fig.3.4 Mecanismo físico del sputtering: I, expulsión de átomos; II, colisión ion átomo, transferencia de cantidad de movimiento y generación de calor; III neutralización de los iones, expulsión de átomos gaseosos; IV, absorción de iones gaseosos. [16]

En la práctica, el blanco utilizado se calienta debido al bombardeo iónico, así que es usualmente necesario utilizar un sistema de refrigeración para evitar que el blanco se derrita o descomponga. El carácter mecánico del proceso hace que un blanco compuesto por varios elementos se erosione igual que un elemento puro. En la práctica, sin embargo, suele haber cierta pérdida de estequiometría en materiales que incluyen en su composición elementos (como el oxígeno) que son gaseosos a temperatura ambiente. En estos casos es necesario compensar añadiendo el gas en cuestión al gas de proceso y nos referimos entonces al proceso como “sputtering” reactivo.

La energía de las partículas eyectadas en el proceso de “sputtering” es mucho mayor que en el caso de evaporadas en sistemas prácticos. La energía es de 1 a 10 eV, lo que correspondería a temperaturas de evaporación superiores a 10,000 °C. Las partículas incidentes sobre el blanco (iones, átomos, entre otros) también deben tener la suficiente energía para arrancar átomos del blanco.

Generalmente se consideran tres rangos de energía en el proceso de “sputtering” (Fig.3.5). El primer rango, que es el usado en procesos para deposición de películas, está en la zona de 100 a 1000 eV, donde el momentum es transferido a los átomos en regiones cercanas a la superficie del material. Se caracteriza por secuencias de colisiones cerca del punto de impacto y es conocido como proceso “knock-on”. Aunque algunas partículas rebotan, los átomos cerca de la superficie pueden ser golpeados y extraídos ya que la transferencia de energía se difunde y es suficiente para vencer la energía de enlace de los

átomos. Aquí la sección transversal de dispersión es pequeña y las partículas incidentes alcanzan una pequeña profundidad de penetración del orden de décimas de monocapa.

En el segundo rango las partículas tienen energías superiores a ~ 1000 eV, como consecuencia aumenta la sección transversal de dispersión y transmiten rápidamente esta energía a toda una región. Los enlaces de un gran número de átomos cercanos al punto de impacto se rompen simultáneamente. Esta región se conoce como la de *cascada*, y no se utiliza en procesos de deposición.

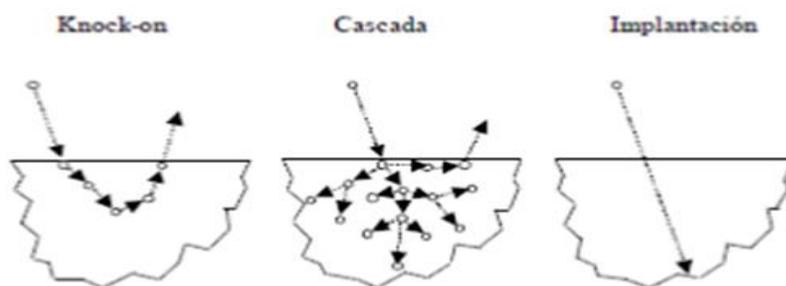


Fig.3.5 Representación de las diferentes colisiones de las partículas con el blanco a diferentes rangos de energía. [17]

El tercer rango se da para energías mayores del orden de los keV donde la sección transversal se hace pequeña. Entonces ocurre que la *cascada* se da solo por debajo de la superficie y las partículas incidentes quedan implantadas en el material y como resultado el flujo del “sputtering” decae. Esta región se conoce como de implantación.

Para el primer rango de energías, entre 100 y 1000 eV (Fig.3.6) el flujo del “sputtering”, que se define como el número promedio de átomos extraídos por ion incidente, está entre 0.2 y 2 para la mayoría de los materiales. La distribución de energía de los átomos

liberados del blanco tiene un máximo que se encuentra entre 10 y 40 eV, dependiendo de los parámetros del “sputtering”.

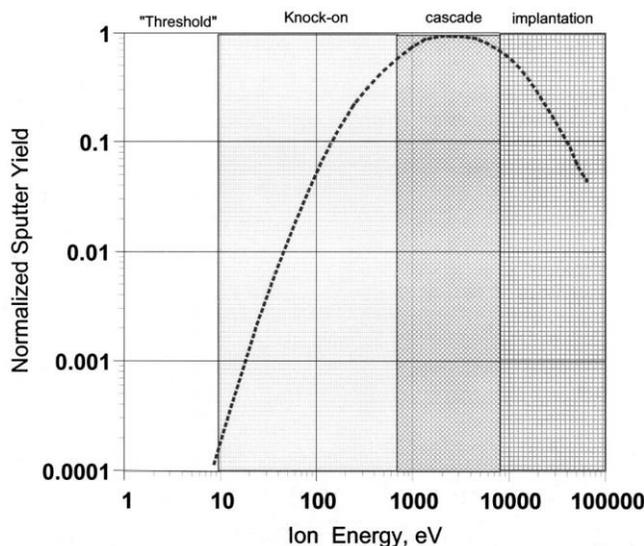


Fig.3.6 Regímenes de energía en un proceso de sputtering. [18]

3.3 “Sputtering” con magnetrón

El “cátodo con magnetrón” es un perfeccionamiento del “sputtering” utilizado originalmente y que permite aumentar el ritmo de deposición. Penning, en 1935, fue el primero en estudiar el fenómeno de “sputtering” en alto vacío con un campo magnético transversal superpuesto a la descarga CC. [19] La descarga normal en un proceso de “sputtering” no es una buena fuente de iones ya que el porcentaje de átomos ionizados no es elevado. [20] Para aumentar el ritmo de deposición es necesario aumentar la proporción de ionización del gas de proceso, mediante la aplicación de campos magnéticos perpendiculares al campo eléctrico que genera la descarga (Fig.3.7). Los electrones secundarios generados en el bombardeo quedan confinados en una región

cercana a la superficie del cátodo. Éstos son forzados a recorrer trayectorias helicoidales paralelas a la superficie del cátodo, consiguiendo así ionizar a su paso una mayor proporción de átomos del gas de proceso. Debido al choque entre los átomos del gas de proceso y los electrones, con el consiguiente aumento de la corriente iónica, el resultado es un mayor ritmo de deposición. El proceso “sputtering” CC utilizado en el presente trabajo empleó el efecto magnetrón para confinar el plasma en el área cercana al blanco en el cañón de “sputtering”, mediante imanes permanentes que producen campos magnéticos aproximadamente perpendiculares al campo eléctrico aplicado en la zona, como se muestra en la Fig.3.7.

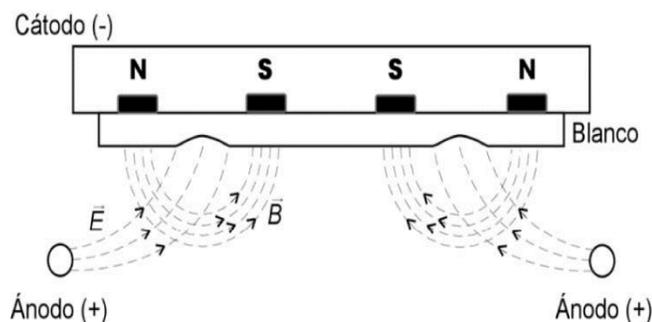


Fig.3.7 Configuración de los imanes permanentes y de los campos magnéticos y eléctricos en el cátodo. [21]

Los electrones secundarios de la colisión con el blanco y producto de la ionización del gas inerte están sometidos a la fuerza de Lorentz ejercida por los campos entre los electrodos y por los imanes permanentes. La eficiencia de la ionización causada por los electrones secundarios emitidos se incrementa como consecuencia del alargamiento de sus trayectorias antes de terminar en el ánodo. Aumenta así la densidad iónica del plasma en torno al blanco, y por ende, el ritmo de deposición. [21]

Con este método se puede trabajar a presiones y voltajes inferiores a los usados en el “sputtering” CC sin magnetrón. Asimismo, el “sputtering” con magnetrón permite la fabricación de películas delgadas de mayor calidad, con un ritmo de deposición superior, así como una mejor adhesión del depósito al sustrato por la energía de los átomos arrancados.

La desventaja del “sputtering” con magnetrón reside en la inhomogeneidad de las líneas de campo a lo largo de toda la superficie del blanco, lo que provoca un desgaste desigual del mismo, como se muestra en la Fig.3.8.

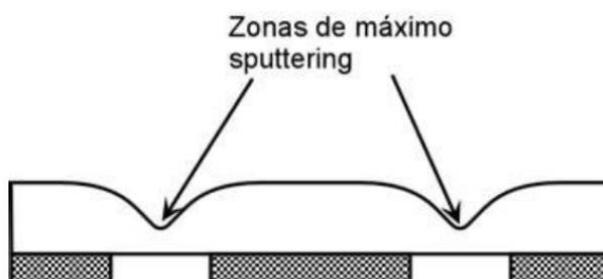


Fig.3.8 Zonas de erosión típica de un blanco circular en un proceso “sputtering” asistido por campo magnético. [22]

Si el espesor del blanco es demasiado grande, las líneas de campo del magnetrón se cierran a través del propio blanco, con lo que disminuye e incluso se anula la eficacia del mismo. Si se reduce demasiado su espesor, debido a la inhomogeneidad de desgaste, se corre el peligro de perforar el propio cátodo durante el proceso “sputtering”.

La refrigeración de un magnetrón es fundamental, debido a la cantidad de potencia eléctrica que se disipa en forma de calor. Solo una pequeña parte de la energía que proviene del bombardeo iónico se emplea en la eyección de átomos. Dada la

inhomogeneidad en la distribución del campo magnético, el bombardeo iónico y la producción de calor se concentra en las zonas de máximo “sputtering” del blanco.

3.4 “Sputtering” Reactivo

En el proceso de “sputtering” reactivo, el oxígeno reacciona químicamente con el material extraído del blanco. Como consecuencia, el material depositado sobre el sustrato va a tener una composición diferente a la del blanco. En nuestro caso se empleó argón como gas inerte y oxígeno como gas reactivo. El oxígeno es entonces el gas oxidante que reacciona con el vanadio para producir la película de óxido de vanadio. La oxidación de la película con respecto al blanco se da por dos razones: por oxidación directa de la película según se deposita o por oxidación de la superficie del blanco. La concentración de oxígeno presente en la cámara va a determinar la composición de la película, al igual que puede afectar el proceso de “sputtering”, ya que puede oxidar la superficie del blanco. Esta oxidación es generalmente indeseada, ya que modifica su conductividad eléctrica superficial. También se modifican las características de la descarga y la tasa de deposición, como consecuencia de la variación del voltaje. El argón es un gas inerte que permite un rendimiento adecuado del proceso de “sputtering”. Otros gases como el Xe y Kr producen mayor rendimiento, pero son mucho más costosos. En el caso de “sputtering” reactivo, el rendimiento es afectado por la proporción de los gases de proceso. Para la deposición es importante saber la proporción de la concentración de gas reactivo a inerte. Éste es un parámetro de control importante para la composición de las películas y por tanto de sus propiedades ópticas y eléctricas.

La generación de una capa de compuesto sobre el cátodo y las superficies internas de la cámara de vacío dan lugar a diferentes modos de deposición, afectando el ritmo de deposición; así como otros parámetros del proceso (voltaje, composición, entre otros) en dependencia con la concentración de gas reactivo. [21] Si presentamos el ritmo de deposición de un compuesto (a partir de un blanco metálico) en función de la concentración del gas reactivo observamos una dependencia en forma de curva de histéresis como se muestra en la Fig.3.9.

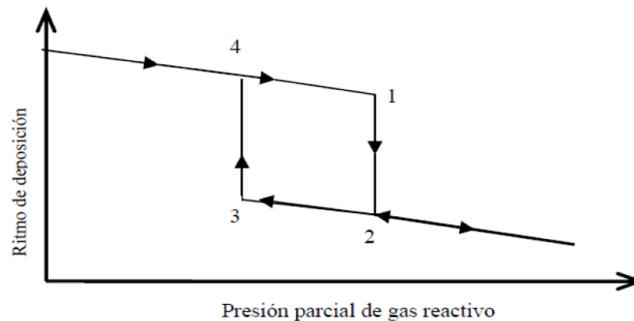


Fig.3.9 Curva de histéresis representativa de un proceso de “sputtering” reactivo. [23]

Si la concentración de gas reactivo es pequeña, la superficie del blanco permanecerá mayormente en su condición metálica y como consecuencia la tasa de “sputtering” es generalmente alta. El compuesto crecido en esta condición sobre el sustrato tiene una concentración de gas reactivo baja. Al modo de operación correspondiente a esta zona en la curva de histéresis del proceso se le conoce como “modo metálico”. [16] Ahora, si aumentamos la concentración de gas reactivo llegamos eventualmente al punto 2, donde el ritmo de deposición cae bruscamente. Éste punto de caída marca el inicio del “modo reactivo”. En adelante se puede crecer sobre un sustrato un material con una composición

con un grado mayor de reacción entre el metal y el gas reactivo (por ejemplo, más oxidado). La velocidad de deposición cae bruscamente debido a la formación de un compuesto sobre el cátodo que usualmente tiene conducción más pobre que el metal del blanco (por ejemplo, óxidos del metal en cuestión). Si seguimos aumentando la concentración de gas reactivo, será mayor la formación del compuesto sobre el cátodo y como consecuencia el ritmo de deposición disminuirá progresivamente.

Si el proceso se sigue ahora en dirección contraria en términos de la concentración de gas reactivo las acumulaciones de compuestos del metal sobre el cátodo se reducen, lo que hace que la tasa de “sputtering” aumente ligeramente. Sin embargo, no ocurre en general un salto a una tasa mucho más rápido al regresar al punto 2 sino que el salto a “modo metálico” se produce a concentraciones más bajas de gas reactivo (punto 3 en la Fig.3.9). Es decir, se produce un ciclo de histéresis, lo que dificulta el control de las variables de deposición durante el proceso de “sputtering” reactivo.

El ancho del ciclo de histéresis depende de la cantidad de gas reactivo disponible en la cámara con respecto a la capacidad de bombeo, el tamaño del cátodo (porque se forma un compuesto que tiene presencia de oxígeno) y la superficie de la cámara (porque en ella se deposita oxígeno en forma de óxido).

En el proceso de deposición reactiva es importante evitar en lo posible la aparición de arcos eléctricos, ya que existe la probabilidad de dañar el blanco, interrumpir el proceso si la fuente de potencia no logra sobreponerse a la descarga causada, así como la eyección de partículas grandes que llegan a la película depositada.

El origen de los arcos eléctricos se da por la formación de compuestos, más o menos dieléctricos, sobre zonas del propio cátodo menos expuestas al bombardeo iónico. La frecuencia de la aparición de arcos eléctricos está relacionada con la cantidad del compuesto dieléctrico formado en el cátodo producto de la oxidación del blanco.

En la Fig.3.10, se ilustra la acumulación de carga positiva, modificando el potencial eléctrico y provocando, en última instancia, la aparición de un arco eléctrico. Las fuentes de alimentación deben ser capaces de detectar y extinguir este tipo de arcos con la suficiente rapidez, pero ninguna fuente es capaz de extinguir arcos muy intensos.

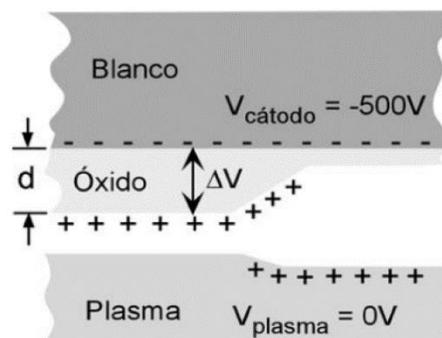


Fig.3.10 Acumulación de carga eléctrica en las zonas del cátodo menos expuestas al bombardeo iónico. [24]

Okamoto y Serikawa mostraron que es posible modificar la curva de histéresis del gas reactivo utilizando velocidades de flujo del gas inerte en el proceso mayores a las ordinarias, lo que requiere una alta velocidad de bombeo para mantener presiones apropiadas. [25] Cuando la velocidad de flujo de argón se incrementa lo suficiente, el efecto de histéresis se reduce hasta que eventualmente se elimina. Como resultado, se obtiene una relación más simple entre el flujo de gas reactivo y la composición resultante, con una relación aproximadamente lineal entre el flujo y su presión parcial.

Lamentablemente, la implantación de este tipo de solución requiere bombas de alto vacío sumamente rápidas, que resultan bastante costosas.

Debido a que el sistema de “sputtering” utilizado en este trabajo no contaba con una bomba de alta velocidad, se podía suponer que en el proceso se estaría dando un ciclo de histéresis. Entonces se determinó el ciclo de histéresis bajo las siguientes condiciones iniciales para la cámara, que se mantuvieron constantes: presión total 21 mTorr, con flujo 35 sccm de Ar, y la potencia del cañón en 300 W. Entonces se comenzó a aumentar desde 0 hasta 7 sccm de oxígeno porque es hasta este último valor que el cañón puede funcionar de manera estable bajo las condiciones iniciales adoptadas, entendiéndose que con flujos mayores de oxígeno la oxidación del blanco es excesiva. Posteriormente se comenzó a disminuir el flujo de oxígeno gradualmente. Esto dio como resultado la formación de un ciclo de histéresis que se muestra en la Fig.3.11, donde se muestra la relación entre el voltaje y el flujo de oxígeno durante el proceso de “sputtering”.

El incremento del flujo de oxígeno facilita la formación de óxidos sobre el blanco y tiende a reducir la emisión de iones. Este efecto se manifiesta con un aumento en el voltaje entre el blanco y la cámara ya que la potencia en el magnetrón se mantuvo constante.

En la gráfica se pueden identificar las regiones en las que el blanco está en su condición “metálica” y en su condición “oxidada”. Para la curva color negro, que se obtiene aumentando la concentración de O_2 , la zona metálica está en el intervalo de 0-3 sccm de O_2 y la zona oxidada está de 5-7 sccm. Para la curva color rojo, que se obtiene al reducir

el flujo de oxígeno a partir de su valor máximo, la zona oxidada se extiende desde 7 hasta ~4 sccm y a partir de entonces comienza la progresiva metalización del blanco.

A partir de 1.8 sccm el blanco ha regresado a su condición metálica. La zona metálica se caracteriza por un aumento de la corriente, y como consecuencia, aumenta la tasa de deposición en comparación a la tasa de deposición de la zona oxidada.

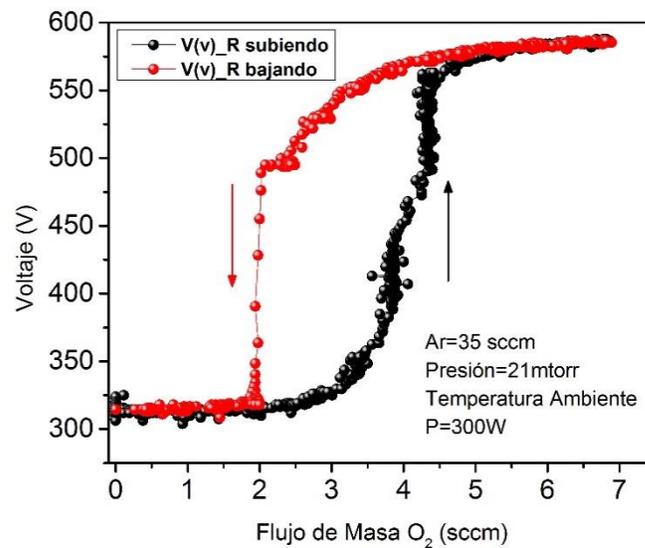


Fig.3.11 Curva de histéresis obtenida experimentalmente para el proceso de “sputtering” reactivo utilizado.

A partir de la Fig.3.11, se adoptaron los parámetros de deposición que permitiesen lograr composiciones de los óxidos de vanadio buscados, preferiblemente manteniendo la operación en la región metálica, de modo que la tasa de crecimiento fuese alta. Se puso especial cuidado de no caer en la zona de histéresis, porque en esta zona se hace mucho más difícil controlar las variables de crecimiento del proceso tales como presión y voltaje.

3.5 Monitorización de “Sputtering”

La base para el sistema de monitorización utilizado en este trabajo fue la plataforma Arduino, conformada en este caso por una placa con un sencillo microprocesador y un entorno de desarrollo para crear software para la placa. El microprocesador puede comunicarse con un programa ejecutado desde una computadora. El programa utilizado en nuestro caso se desarrolló usando la plataforma LabView.

La tarjeta del microcontrolador Arduino utilizado se muestra en la Fig.3.12 que está conformada principalmente por una placa de entrada-salida, en donde está impreso el circuito donde va instalado el microprocesador, la memoria, las conexiones de entrada y salida y la conexión para puerto USB.



Fig.3.12 Tarjeta del microcontrolador Arduino.

En la Fig.3.13, se muestra el monitoreo de voltaje vs tiempo para una potencia constante de 190 W ó 300 W durante la deposición. Inicialmente, en el “pre-sputtering” 1, hecho a una potencia de 30 W durante 5 min con un flujo de argón de 50 sccm de argón puro, el voltaje se mantiene casi constante debido a la no oxidación del blanco, para ambos casos. En el “pre-sputtering” 2, hecho con flujos de 50 sccm de Ar y, 2 sccm de O_2 , por 10 min,

observa un aumento del voltaje, producto de la oxidación del blanco, que es mayor para la potencia de 190 W al compararlo con la potencia de 300 W. Este comportamiento nos está indicando que a la potencia de 300 W el nivel de oxidación del blanco es menor. Como consecuencia se esperaría que la composición de la película sea diferente en cada caso, más oxidada cuando se aplica la potencia de 190 W.

Después de completarse el “pre-sputtering” 2, el proceso de deposición se inicia rotando el “shutter” que está sobre el blanco, lo que genera una variación del voltaje en ambos casos, rápidamente estabilizado por la fuente de potencia.

El cambio brusco se debe al cambio momentáneo de la configuración eléctrica del sistema. La deposición se realizó entonces a las mismas condiciones del “pre-sputtering” 2, durante 30 min para ambos casos. Estas películas fueron crecidas a temperatura ambiente sobre sustratos de SiO_2 , obteniendo, como resultado películas amorfas.

Estas películas nos sirvieron para poder estudiar el efecto de la potencia en relación al nivel de oxidación del blanco y la tasa de deposición. A menor potencia (190 W) la oxidación del blanco es mayor, por lo que aumenta el voltaje, con una disminución de la corriente (para mantener la potencia constante), lo que hace disminuir la tasa de deposición. Todo lo contrario pasa cuando aumentamos la potencia a 300 W. El nivel de oxidación se comprueba básicamente por el color de la película. La depositada a 190 W es color amarillo, que corresponde al pentóxido de vanadio, el óxido de vanadio más oxidado. La depositada a 300 W es, color negro, que corresponde a óxidos bajos de vanadio, que tienen colores más oscuros. La tasa de deposición para la película depositada a 190 W fue de 11.7 Å/min y para 300 W fue de 13.3 Å/min.

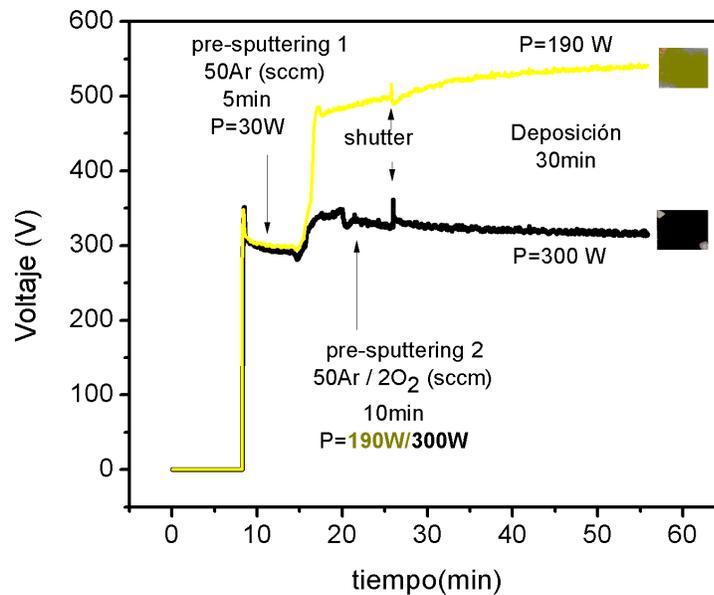


Fig.3.13 Monitoreo del voltaje en el proceso de sputtering reactivo para dos diferentes potencias de deposición y los mismos flujos de argón y oxígeno.

Por último, se analizó como cambia la tasa de deposición en función de la potencia, como se muestra en la Fig.3.14. La curva color azul corresponde al caso de “sputtering” reactivo, con flujos de Ar y O₂ de 50 y 2 sccm, respectivamente, y una presión total de 12 mTorr. La curva color rojo para deposición de vanadio usando un flujo de 50 sccm de Ar y una presión total de 12 mTorr. En ambos casos el experimento se hizo con sustratos a temperatura ambiente. En este segundo caso, en que no hay oxidación, el comportamiento para la tasa de deposición vs potencia en el intervalo de 50-100 W es claramente lineal, y se puede esperar que el comportamiento a potencias mayores a 250 W siga siendo lineal. El caso de sputtering reactivo (curva color azul) es completamente distinto.

En el intervalo de bajas potencias de 100-200 W el blanco está oxidado: el voltaje es alto pero la corriente es muy baja y como consecuencia la tasa de deposición es muy baja. Las películas obtenidas en este intervalo son de color amarillo (pentóxido de vanadio). A partir de 200-300 W en la zona de altas potencias la superficie del blanco comienza a pasar del estado oxidado al metalizado. El voltaje disminuye y la corriente aumenta, aumentando también las tasas de deposición. A las potencias mayores la superficie del blanco estará casi totalmente metalizada. Las películas obtenidas tienen menor concentración de oxígeno y toman un color negro. El aumento significativo de la tasa de deposición puede deberse en parte a que la densidad de los óxidos bajos del vanadio es generalmente menor que la del vanadio metálico y a que, además las películas amorfas de estos óxidos tendrán densidades aún más bajas.

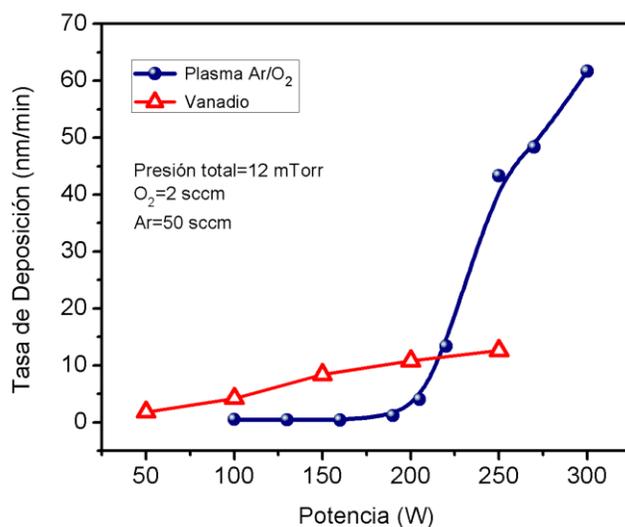


Fig.3.14 Monitoreo de la tasa de deposición en función de la potencia.

Capítulo 4

Procedimiento experimental

4.1. Técnica de deposición

Se utilizó la técnica magnetrón “sputtering” CC para crecer películas delgadas de sesquióxido de vanadio (V_2O_3). Los detalles de la técnica fueron explicados en el capítulo 3. El procedimiento y las condiciones de deposición utilizados para lograr este compuesto se explicarán a continuación.

4.2. Sustratos

Las películas crecidas se dividieron en dos grupos: las crecidas sobre vidrio de cuarzo fundido (SiO_2) y las crecidas sobre zafiro (Al_2O_3), en diferentes cortes del cristal. Las placas de vidrio tienen un espesor de 1.0 mm, mientras las de zafiro son de 0.5 mm. Las ventajas que ofrece el SiO_2 es que puede soportar temperaturas sobre los 1,000°C sin ablandarse. También presenta un bajo coeficiente medio de dilatación térmica, lo que reduce el riesgo de que se produzca una fractura por choque térmico. Además, es mucho más barato que el Al_2O_3 . También se utilizaron sustratos de Al_2O_3 porque permitió analizar el crecimiento epitaxial que se esperaba obtener sobre distintos cortes de este cristal, cuya estructura es similar a la del (V_2O_3).

Los sustratos fueron sometidos a un proceso de limpieza para facilitar la adhesión de la película.

El proceso de limpieza fue el siguiente:

- Inmersión en ~15 ml de tricloroetileno (TCE) por 10 minutos en ultrasonido.
- Inmersión en ~15 ml de acetona por 10 minutos en ultrasonido.
- Inmersión en ~15 ml de metanol por 10 minutos en ultrasonido.
- Secado a temperatura ambiente.

Una vez cumplido con este proceso los sustratos son pegados al calentador que se ubicó a 10 cm del blanco, con una delgada capa homogénea de pintura de plata para poder garantizar buena conducción térmica entre calentador y sustrato, de tal forma que reduzca al mínimo el gradiente de temperatura entre estos.

4.3. Cámara de vacío, sistema de vacío y control de presión

La cámara de vacío, que se muestra en la Fig.4.1, consiste básicamente de un cilindro de 30 cm de diámetro y 60 cm de altura aproximadamente, fabricada de acero inoxidable con una aleación de acero tipo 304. Está equipada con sensores para medir la presión interior en el rango de bajo y alto vacío. En la cámara los niveles de vacío son del orden de 10^{-5} Torr o menos, que se alcanzan a través del sistema de bombeo. Para medir las presiones se utilizó un sensor de capacitancia cerámico Varian, modelo CDG para el rango de 0-1.0 Torr y un sensor de cátodo frío, modelo Varian 525 para presiones inferiores a 10^{-5} Torr. El acceso de gas a la cámara se hace a través de una válvula manual. El flujo de argón y oxígeno utilizados en el crecimiento de las películas pasan por dos flujómetros de marca MKS, con rangos de 100 sccm y 20 sccm respectivamente. Son controlados por un dispositivo digital MKS tipo 247 de cuatro canales. Todos estos

equipos fueron monitorizados por el sistema descrito en el Capítulo 3. Todos los puertos de acceso al sistema se encuentran en un collar de acero que a su vez está colocado sobre la base de la cámara.

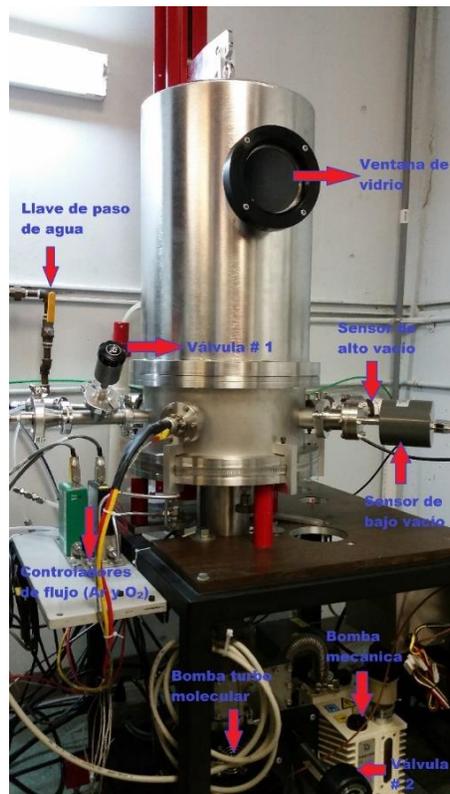


Fig.4.1 Sistema de “sputtering” usado en el presente trabajo.

El sistema posee un conjunto de válvulas que permiten controlar el flujo de gases y la presión en la cámara, que se muestran en la Fig.4.1. La válvula #1 sirve para romper vacío en la cámara una vez acabado el proceso. La válvula #2 es la que comunica la cámara con la bomba turbo, al inicio nos sirve para hacer el vacío, luego se cierra debidamente para controlar la presión en la cámara una vez que se admiten los gases de trabajo (argón y oxígeno) y alcanzar la presión de trabajo deseada para crecer las

películas. El sistema cuenta con una llave de paso que permite controlar el flujo de agua para la refrigeración del cañón.

Al interior de la cámara, mostrado en la Fig.4.2, se accede a través de un sistema mecánico que levanta la campana cilíndrica, que cuenta con una ventana de vidrio que permite observar el proceso. En la parte inferior de la base se encuentra una abertura cilíndrica de 10 cm de diámetro, que conecta al sistema de vacío de la cámara. Este consta de dos bombas de vacío conectadas en serie: una bomba mecánica de inicio marca Varian modelo SD-201 y una bomba turbo molecular Varian modelo V70, la cual alcanza una velocidad máxima de rotación de 75 krpm. En los puertos de acceso del collar y la base están conectados los equipos necesarios para producir y controlar el proceso de “sputtering”. También se muestran en la Fig.4.2 otros componentes del interior de la cámara como: calentador, cañón de “sputtering”, blanco (vanadio metálico), “shutter”, entre otros.

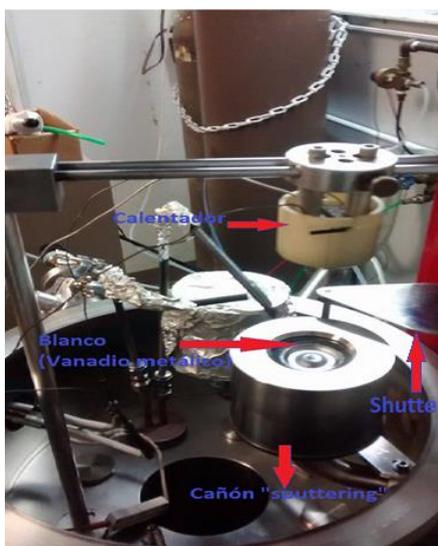


Fig.4.2 Partes del sistema de “sputtering” internamente.

4.4. Sistema de “sputtering”

El sistema de “sputtering” utiliza la cámara de vacío ya descrita, un cañón de “sputtering” tipo magnetrón, y un sistema de alimentación CC.

El cañón de “sputtering” usado en el sistema, es modelo Angstrom Sciences, que puede funcionar a una potencia máxima de 500 W en CC. Este cañón tiene una temperatura máxima de operación de ~ 100 °C, por encima de la cual sus imanes internos podrían llegar a su temperatura de Debye y desmagnetizarse, lo que malograría el magnetrón. Por eso es necesario un sistema de refrigeración que proporcione un flujo de agua de al menos 4 litros/min durante el proceso. La potencia se suministra a través de un generador Avanced Energy, modelo MDX 500. Como medida de seguridad esta fuente tiene una interfaz que evita su encendido si el sistema de refrigeración no se encuentra operando. Encima del cañón, a una distancia de 1cm se encuentra una barrera metálica (“shutter”) que cuando gira cubre al blanco, para que el material extraído no alcance el sustrato al momento de hacer el “pre-sputtering”. El blanco utilizado fue de vanadio metálico al 99.5% de pureza, fabricado por Kurt J. Lesker Company, de 2" de diámetro y 0.250" de espesor.

El calentador utilizado para calentar los sustratos durante las deposiciones es de tipo circular, modelo X-369, de Heat Wave Inc., el cual puede trabajar en una atmósfera oxidante. El calentador puede alcanzar un máximo de 800 °C y sus lados se forraron con papel aluminio para evitar en lo posible que se deposite material conductor sobre las piezas de cerámica que aíslan los conectores de corriente y que además aíslan al calentador termalmente. La fuente de potencia para el calentador incorpora un

controlador programable marca Innovac, modelo HY-P100, el cual usa un termopar tipo K para medir la temperatura del calentador. Este termopar de control está pegado en la parte inferior de la superficie útil del calentador mediante un conducto interno y, por tanto, es de esperarse que la temperatura verdadera de los sustratos sea inferior a la medida con este termopar. Entonces, para encontrar la temperatura efectiva sobre el sustrato se hizo una curva de calibración entre la temperatura indicada por el controlador y la temperatura en la superficie del sustrato, medida con un segundo termopar pegado en el sustrato. La curva de calibración obtenida se muestra en la Fig.4.3.

Esta calibración se hizo adhiriendo un sustrato al calentador con pintura de plata, para posteriormente colocarle un termopar de forma mecánica y terminar por fijarlo con la pintura como se muestra en la parte superior izquierda de la Fig.4.3, para medir como cambia la temperatura sobre el sustrato. Posteriormente se hizo vacío, llevando la cámara hasta una presión 10^{-5} mTorr para luego llevarla a una presión de argón de 21 mTorr que es el valor total usado para las deposiciones realizadas. En esta atmósfera y a esa presión se calentó el vidrio (SiO_2) hasta una temperatura máxima de 700 °C, tomándose los datos de temperatura indicada por el controlador de la fuente de potencia del calentador y en la superficie del sustrato. Dichos controladores se muestran en la parte derecha de la Fig.4.3, con una imagen del calentador. En dicha figura también se puede observar la ecuación $T_c = 1.466T_s - 8.553$, que se obtuvo después de hacer un ajuste lineal. Esta relación nos permite calcular el valor a insertar en el controlador del calentador, para obtener la temperatura buscada para el sustrato (°C).

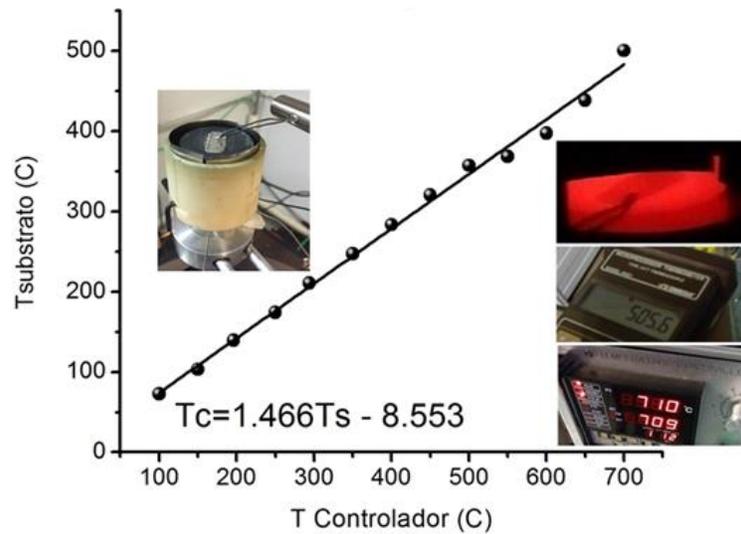


Fig.4.3 Calibración de la temperatura entre el controlador y el sustrato.

En el proceso de deposición del V_2O_3 se utilizaron gases de proceso (argón y oxígeno), admitidos a la cámara por controladores de flujo separados para regular su presión independientemente. Dentro de la cámara, ingresan a través de dos tubos separados. El argón se inyecta más cerca del blanco mientras que el oxígeno se inyecta cerca del sustrato. Con esto se pudo lograr bajar el grado de oxidación del blanco durante el proceso.

4.5. Procedimiento de “sputtering”

Las películas fueron crecidas en una atmósfera de argón y oxígeno, bajo condiciones de presión y temperatura controladas. Las potencias de operación para el cañón utilizadas

para crecer las películas fueron de 100 W, 200 W y 300 W. El crecimiento del V_2O_3 se hizo a temperaturas del sustrato desde ambiente hasta 500 °C.

Antes del “pre-sputtering” se llevó el sustrato a la temperatura deseada. Antes de cada deposición se realizó un “pre-sputtering 1” durante 5 min a una presión en promedio de 26 mTorr, en una atmósfera de argón. Posteriormente se realizó el “pre-sputtering 2” por 10 min, para lo cual se aumentó la potencia hasta alcanzar la potencia de deposición deseada y luego se admitió el flujo de oxígeno hasta llevar la cámara a una presión de 21 mTorr, que fue la condición escogida para el pre-sputtering 2. La presión se controló estrangulando la válvula principal de la cámara de vacío, colocada entre la cámara y el sistema de bombas. Esta estrangulación se realiza lentamente, de modo que el plasma no se vea afectado. Se eligió la presión de deposición de 21 mTorr, porque a esta presión el blanco se encuentra en la zona metálica mostrada en la Fig.3.13.

El proceso de pre-sputtering 1 se hizo para limpiar el blanco de impurezas en la superficie que puedan afectar la tasa de extracción del material. Asimismo, el pre-sputtering 2 se hizo para darle tiempo a la fuente de potencia de estabilizar la variación de voltaje, generado por el ingreso de gas reactivo (O_2) a la cámara. Los dos procesos de “pre-sputtering” se hacen manteniendo la barrera metálica (“shutter”) sobre el blanco. Después de completado el “pre-sputtering-2” se puede remover la barrera y comenzar la deposición sobre el sustrato.

Las deposiciones se hicieron en un intervalo de 5 a 30 minutos. Después de transcurrido el tiempo de deposición se detuvo la fuente de potencia y se cortaron los flujos de argón y

oxígeno para posteriormente dejar enfriar el calentador en la cámara a una presión de 10^{-5} Torr, hasta llegar a temperatura ambiente.

4.6. Caracterización

4.6.1. Espesor de las películas

Para medir el espesor de las películas se utilizó un perfilómetro Tencor Instruments modelo AS-100. Para este propósito, sobre una esquina del sustrato se pegó un pedazo pequeño de silicio, de tal forma que en esa parte no le cayese material y pudiera establecerse un escalón entre sustrato y la película. Para medir la altura del escalón se hace un barrido con la punta del perfilómetro desde el sustrato hasta la película (o viceversa) pasando por el escalón. Se obtiene entonces una gráfica que nos sirve para determinar el espesor del escalón.

4.6.2. Estructura Cristalina

La estructura cristalina de las diferentes películas de óxidos de vanadio se determinó por difracción de rayos X (DRX), técnica no destructiva a través de la cual se puede obtener información de las fases, orientación, y estructura cristalográfica de las películas. Cuando la película es irradiada con un haz paralelo de rayos X monocromáticos con longitud de onda (λ) del orden de la distancia interatómica o intermolecular (d), el arreglo atómico de la muestra actúa como una rejilla tridimensional. Suponemos que el haz de rayos X incide haciendo un ángulo θ con respecto a un conjunto de planos cristalinos del cristal, como se muestra en la Fig.4.4. Cada átomo dispersa el rayo incidente en todas

direcciones, pero hay interferencia constructiva de los haces dispersados sólo a ciertos ángulos 2θ respecto a la dirección incidente, según la ley de Bragg, donde en general n tiene valores enteros, pero basta considerar el caso $n=1$. [26]

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (4.1)$$

Esta ecuación relaciona la estructura cristalina y la condición geométrica para que ocurra difracción, como se muestra en la Fig.4.4.

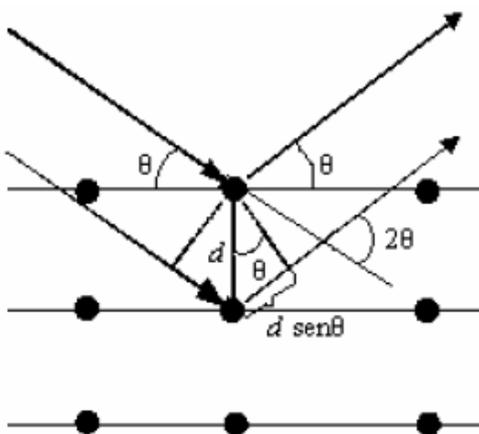


Fig.4.4 Representación esquemática de dos planos cristalinos de difracción de rayos-x. [26]

Para adquirir un difractograma de rayos X se barren los ángulos 2θ y θ coordinadamente detectándose simultáneamente la intensidad del haz difractado. La ecuación (4.1) permite calcular d a partir de cada ángulo θ medido en condiciones de difracción. Para una estructura cristalina, hay muchos conjuntos de planos que satisfacen la condición de Bragg. En el caso de una muestra policristalina completamente desordenada es posible observar en el rango 2θ medido las difracciones de todas las familias de planos atómicos para las que se cumplan también condiciones de interferencia constructiva. A partir del

análisis del patrón de difracción de la muestra, entonces es posible determinar la estructura cristalina y los parámetros de red.

Las películas crecidas por “sputtering” son usualmente policristalinas. Si sus granos están aleatoriamente orientados, entonces su patrón de rayos X es similar al que se obtiene de materiales pulverizados. Sin embargo, las películas frecuentemente muestran alguna textura u orientación cristalina preferencial, lo que significa que solo algunos picos o familias de picos son entonces observables.

Para generar rayos X en sistemas prácticos de difracción se utilizan tubos al vacío en los que un haz de electrones acelerados se hace incidir sobre un blanco metálico elemental (Cu en nuestro caso). La colisión de estos electrones con el blanco causa la expulsión de electrones de alguno de los orbitales internos del átomo. Estos niveles vacíos son entonces ocupados por algunos de los electrones en orbitales más externos, generándose en el proceso fotones con energías características del metal en cuestión. Si el nivel vacío pertenece al orbital K del átomo obtendremos en el proceso de ocupación un fotón con energías características del nivel K, pero si pertenece al orbital L entonces será de tipo L, y asimismo para el orbital M. Dentro de estos tipos existen subtipos. Si un electrón expulsado del orbital K es ocupado por un electrón del orbital L, tendremos un rayo-X tipo K_{α} , pero si es ocupado por un electrón del orbital M, entonces tendremos un rayo-X tipo K_{β} . Si un electrón expulsado del orbital L es ocupado por otro del orbital M, tendremos un rayo-X tipo L_{α} . Ahora tendremos que considerar no solo desde que suborbital procede el electrón sino también que suborbital es el que rellena, ya que, a excepción del orbital K, el resto se divide en subniveles. Así que, si un electrón

expulsado del orbital K es ocupado por otro del orbital L₃, se obtendrá un rayo X tipo K_{α1}, si es del orbital L₂ sería de tipo K_{α2} y etc. [26]

El equipo utilizado en este trabajo fue un difractómetro Bruker AXS, modelo D8, que usa un tubo de rayos X con blanco de cobre. Las radiaciones características producidas en este tubo son principalmente $CuK_{\alpha1}$ ($\lambda= 1.540560 \text{ \AA}$) y $CuK_{\alpha2}$ ($\lambda=1.544430 \text{ \AA}$), cuyo promedio se denomina CuK_{α} ($\lambda=1.54184 \text{ \AA}$). También se produce una cantidad menor de radiación $CuK_{\beta1}$ ($\lambda=1.39225 \text{ \AA}$).

Si la red está libre de deformaciones y los cristales predominan de manera general en la muestra entonces se puede estimar el tamaño de grano cristalino (t) directamente utilizando la fórmula de Scherrer:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta_B} \quad (4.2)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, θ_B es la posición del pico de difracción y B es el ancho integrado corregido, en radianes, calculado mediante la ecuación $B=B_{\text{medido}} - B_{\text{instrumental}}$, donde el segundo término es el ancho de picos medidos en el mismo instrumento a iguales condiciones, pero para cristales macroscópicos. El ancho integrado y la ubicación del pico de reflexión 2θ de la ecuación (4.2), fueron identificadas en los difractogramas como se representa esquemáticamente en la Fig.4.5. En la fórmula de Scherrer aplicada al caso de barridos θ - 2θ el tamaño de grano cristalino (o largo de coherencia cristalina) es válido para la dirección perpendicular a la superficie de la muestra.

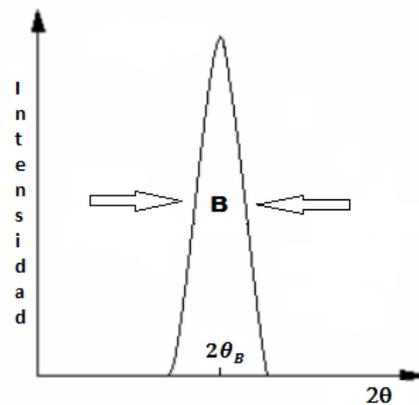


Fig.4.5 Medida del pico de difracción de un cristal.

4.6.3. Morfología

Se utilizó un microscopio de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) para el estudio de la morfología de las películas delgadas a micro y nano escala. En esta técnica se mide la deflexión de una sonda (constituida por una punta finísima adjunta a una microplaca) mientras ésta interactúa con la superficie de la muestra. Como consecuencia de la interacción, una imagen tridimensional de la topografía de la muestra o de las fuerzas entre la sonda y la superficie puede ser generada.

4.6.4. Propiedades Eléctricas

La técnica de van der Pauw nos sirvió para medir la resistividad en función de la temperatura y determinar si el material se comportaba como semiconductor, conductor o aislante y si exhibía cambios de fase y, en estos casos, determinar la temperatura de transición. Esta técnica se puede aplicar en películas finas sin importar su geometría. Para

poder aplicar esta técnica la película debe ser homogénea y estar completamente libre de huecos en su interior. La técnica consiste principalmente en aplicar corriente I , entre dos contactos contiguos de cuatro contactos eléctricos pequeños, que se ubican en la periferia de la superficie de la muestra y medir la diferencia de potencial eléctrico V , entre los dos contactos restantes. La distribución de los cuatro contactos utilizados en la técnica se muestra en la Fig.4.6. [27]

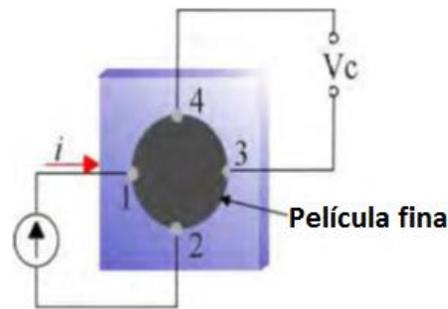


Fig.4.6 Distribución de los cuatro contactos, utilizados en la técnica de van der Pauw.

Se relaciona la corriente eléctrica I_{AB} (entre terminales A y B) y la diferencia de potencial V_{CD} , (entre terminales C y D) mediante la definición de resistencia: $R_{AB,CD} = V_{AB}/I_{CD}$. Entonces, según van der Pauw, podemos calcular la resistividad eléctrica para la configuración que se muestra en la Fig.4.6 de la siguiente manera:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \left[\frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} \right] f \left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right) \quad (4.3)$$

donde d es el espesor de la película delgada y f es un factor de ajuste que depende de la razón $R_{AB,CD}/R_{CB,DA}$ y que se determina utilizando la ecuación:

$$\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} = f \operatorname{arcosh} \left\{ \frac{1}{2} \exp \left[\frac{\ln 2}{f} \right] \right\} \quad (4.4)$$

La relación entre f y la proporción $R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$ se muestra gráficamente en Fig.4.7.

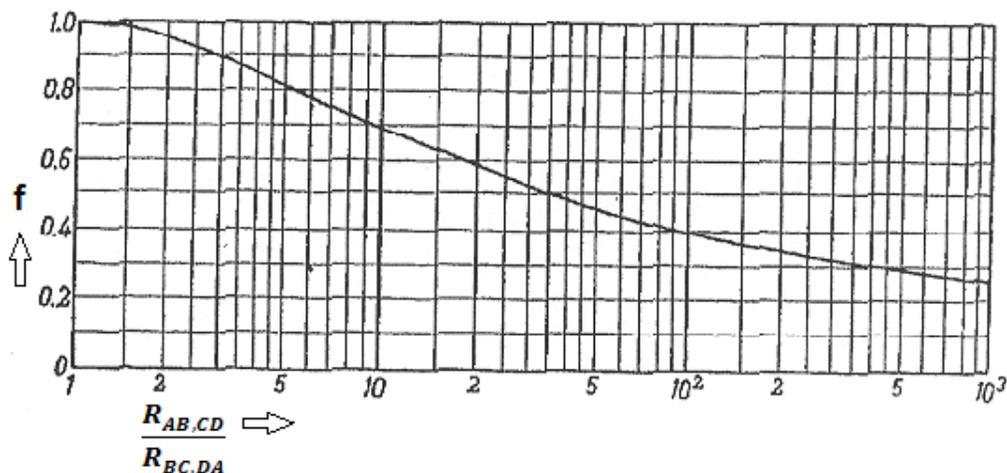


Fig.4.7 La función f usada para determinar la resistividad específica en función de $\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}$. [28]

Por tanto, para calcular la resistividad eléctrica es suficiente medir la resistencia eléctrica $R_{AB,CD}$ en configuraciones distintas para los contactos. Sin embargo, lo más conveniente para este cálculo es tomar el promedio de todas las posibles permutaciones en la dirección de la corriente. En la Fig.4.8 se hace una representación esquemática de estas.

La ecuación (4.3) se transforma entonces en:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{1}{8} [(R_{BA,CD} - R_{AB,CD} + R_{CB,DA} - R_{BC,DA})f_1 + (R_{DC,AB} - R_{CD,AB} + R_{AD,BC} - R_{DA,BC})f_2], \quad (4.5)$$

donde

$$\begin{aligned} R_1 &= R_{BA,CD} - R_{AB,CD} + R_{CB,DA} - R_{BC,DA} \\ R_2 &= R_{DC,AB} - R_{CD,AB} + R_{AD,BC} - R_{DA,BC} \end{aligned}$$

Entonces

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{1}{8} (R_1 f_1 + R_2 f_2), \quad (4.6)$$

donde f_1 y f_2 se determinan a partir de la ecuación (4.3), utilizando las relaciones (4.7) y (4.8).

$$\frac{R_{BA,CD} - R_{AB,CD}}{R_{CB,CD} - R_{BC,DA}} \quad (4.7)$$

$$\frac{R_{DC,AB} - R_{CD,AB}}{R_{AD,BC} - R_{DA,BC}} \quad (4.8)$$

La ecuación (4.6) se puede escribir como:

$$\rho = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}, \quad (4.9)$$

donde $\rho_1 = \frac{\pi d}{\ln 2} 1/4(R_1 f_1)$ y $\rho_2 = \frac{\pi d}{\ln 2} 1/4(R_2 f_2)$. Las resistividades ρ_1 y ρ_2 idealmente deberían ser iguales. Ahora bien, si encontramos que la diferencia porcentual entre los dos es mayor al 10%, esto puede deberse a que la película no es lo suficientemente uniforme, generando diferencias de potencial apreciables que no permiten determinar la resistividad con exactitud y por lo tanto la técnica no es aplicable. [28]

Para realizar las medidas de resistividad se utilizó la instrumentación que se muestra en el diagrama de bloques de la Fig.4.9, donde A-Fuente medidor KEITHLEY modelo 2400, B-picoamperímetro KEITHLEY modelo 6485, C-nanovoltímetro KEITHLEY modelo 2182, D-Controlador de temperatura Lake Shore modelo 331, E-Termopar tipo K, F-Criostato, G-Calentador y H-película.

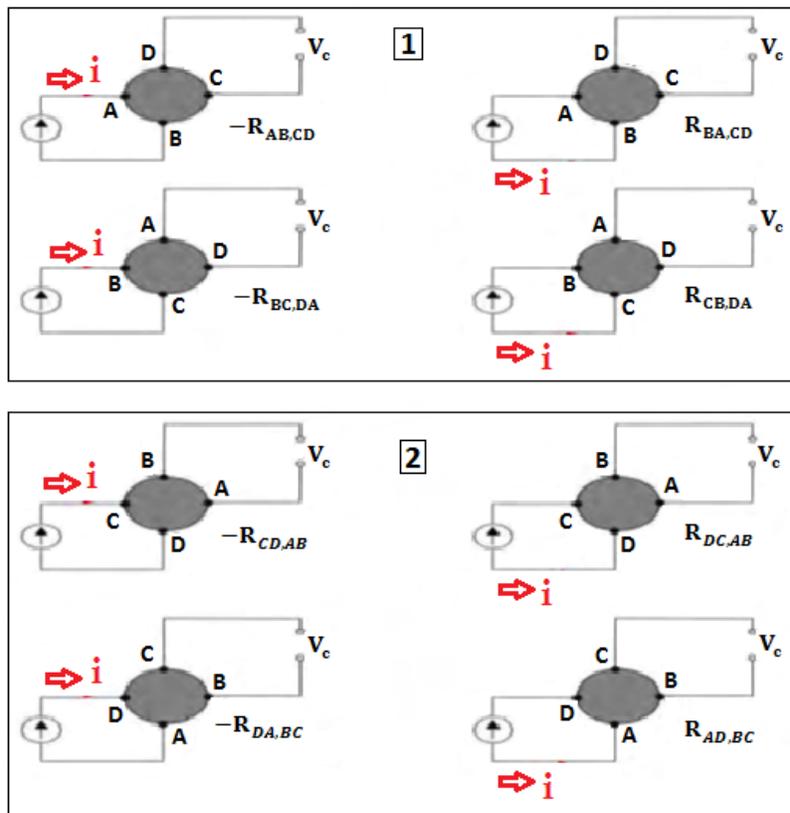


Fig.4.8 Posibles configuraciones de los cuatro contactos utilizados en la técnica de Van der Pauw para medir resistividad eléctrica.

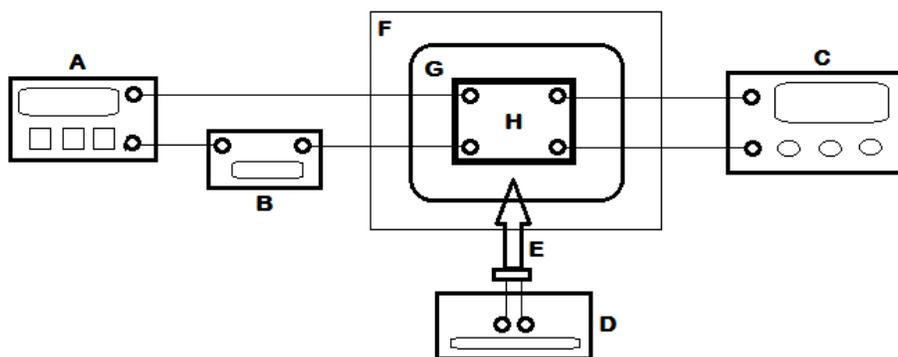


Fig.4.9 Diagrama de bloques para el instrumental utilizado para las medidas de resistividad.

El proceso se inicia haciendo cuatro contactos sobre las películas con pintura de plata, a los cuales se le pegaron alambres de oro de 0.005 pulgadas de diámetro. Las ocho diferentes configuraciones que se muestran en la Fig.4.8 se obtienen mediante cambios en conexiones hechas por el programa de control instalado en la computadora, que utiliza la plataforma LabView. Este programa permite la adquisición automática de los valores de la corriente eléctrica, voltaje y temperatura de la muestra.

Al iniciar el programa en LabView, nos pide que insertemos la temperatura inicial (T_i), temperatura final (T_f), incremento de la temperatura (T_{in}), corriente eléctrica a utilizar y el nombre del archivo donde se guardará la data. El programa se comunica entonces con cada instrumento para configurarlo apropiadamente. Para aplicar la técnica de van der Pauw la temperatura tiene que ser constante mientras se toma el valor de la resistencia para cada una de las ocho configuraciones. Para lograrlo el programa utiliza la temperatura de la muestra (T_m) y la compara con la temperatura de control (T_c). Solo cuando $T_m = T_c$, el programa toma los valores de resistividad para cada configuración, los guarda en el archivo indicado y automáticamente gráfica, mostrando el comportamiento de la resistividad en función de la temperatura.

Capítulo 5

Resultados y análisis

En el presente trabajo de investigación se encontraron parámetros de deposición que permitieron crecer películas delgadas de V_2O_3 , los cuales se eligieron teniendo en cuenta la “zona metálica” de la curva de histéresis obtenida para el proceso de “sputtering” (Fig.3.11) y las temperaturas de fabricación se eligieron tomando como referencia trabajos previos. La tabla 5.1 presenta estos parámetros, que se limitaron teniendo en cuenta las limitaciones del equipo en cuanto a la capacidad de bombeo y la potencia del cañón de “sputtering”. Para monitorizar el comportamiento de estas variables se estudió cómo cambia el voltaje aplicado al cañón en función del flujo de masa de O_2 , como se mostró en la Fig.3.11. En esta se muestra una curva de histéresis en la cual se puede identificar una zona “metálica” en la región entre 0 y 3 sccm de O_2 a una potencia de 300 W y 35 sccm de Ar. En esta zona se puede lograr suficiente estabilidad para los parámetros de deposición, permitiendo reproducir el proceso a las mismas condiciones. En este intervalo se fijaron los parámetros de deposición utilizados. Estos parámetros también fueron escogidos a partir del análisis de la estructura cristalina y características eléctricas resultantes para las películas obtenidas.

Las películas de V_2O_3 sobre sustratos de SiO_2 , se depositaron utilizando los parámetros nominales presentados en la Tabla.5.1, con temperaturas del sustrato de 450 °C, 425 °C y 400 °C, y con tiempos de deposición de 15 min, 15 min y 10 min para las muestras IV063, IV064 y IV065 respectivamente.

Se utilizaron los mismos parámetros nominales de la Tabla.5.1 para crecer películas de V_2O_3 sobre sustratos de Al_2O_3 , con temperatura de sustrato de 500 °C y tiempo de deposición de 15 min para los cortes del zafiro A, C, M y R.

Deposición por sputtering magnetrón en modo CC			
Parámetros	Pre-sputtering 1	Pre-sputtering 2	sputtering
Potencia (W)	30	300	300
Flujo de Ar (sccm)	35	35	35
Flujo de O_2 (sccm)	0	2.6	2.6
Presión total (mTorr)	22.65	23.55	21.39

Tabla.5.1 Parámetros nominales comunes para obtener películas delgadas de V_2O_3 sobre sustratos de: SiO_2 y Al_2O_3 para las muestras IV063, IV064 e IV065 y Al_2O_3 para los cortes A, M, C y R.

En las secciones 5.1 y 5.2 se presentan y analizan los resultados obtenidos de la caracterización de las películas delgadas de V_2O_3 depositadas sobre sustratos de SiO_2 y Al_2O_3 para los cortes (A, R, C y M). La estructura cristalográfica se estudió mediante D.R.X. Las características topográficas de la superficie como rugosidad y tamaño de grano se determinaron por A.F.M. Las propiedades eléctricas se caracterizaron por curvas de resistividad en función de la temperatura.

5.1 Películas delgadas de V_2O_3 depositadas sobre SiO_2 .

Las condiciones nominales usadas para las deposiciones se presentan en la Tabla.5.1. Se depositaron tres muestras para el estudio descrito a continuación. En las dos primeras se mantuvo constante el tiempo de deposición en 15 min, y se usaron temperaturas del sustrato de 450 °C y 425 °C, obteniéndose muestras con espesores de 220 nm y 340 nm respectivamente. Para la tercera muestra el tiempo de deposición fue de 10 min, con

temperatura del sustrato de 400 °C, obteniéndose un espesor de 290 nm. Los espesores fueron medidos con un perfilómetro.

Medidas de grosor de películas delgadas					
Muestra	Formula de Scherrer t: tamaño de grano (nm)			Perfilómetro Grosor (nm)	Temperatura de crecimiento (°C)
	(104)	(116)	(214)		
IV063	40	36	35	220	450
IV064	38	37	41	340	425
IV065	41	45	40	290	400

Tabla.5.2 Medidas del tamaño de grano calculado para planos repetidos en las muestras y grosor de las películas de V_2O_3 crecidas sobre sustratos de SiO_2 .

5.1.1 Estructura cristalina de películas delgadas de V_2O_3 sobre SiO_2 .

En este estudio hecho por DRX se identificaron estas muestras como sesquióxido de vanadio (V_2O_3), como se puede ver en el espectro de rayos X presentado en las figuras 5.1, 5.2 y 5.3.

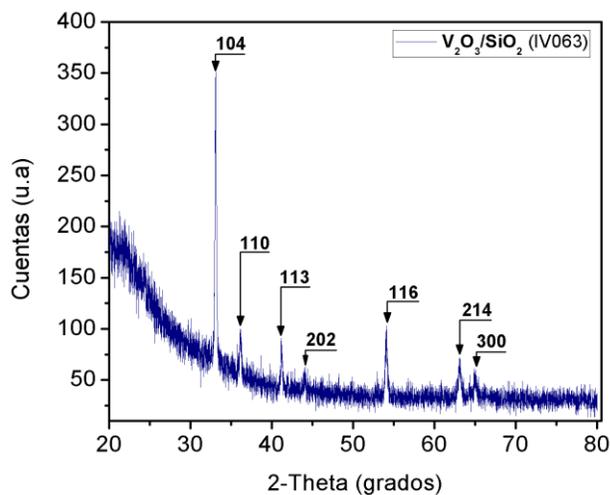


Fig.5.1 Difracción de rayos X para la muestra de sesquióxido de vanadio depositada a la temperatura de 450 °C.

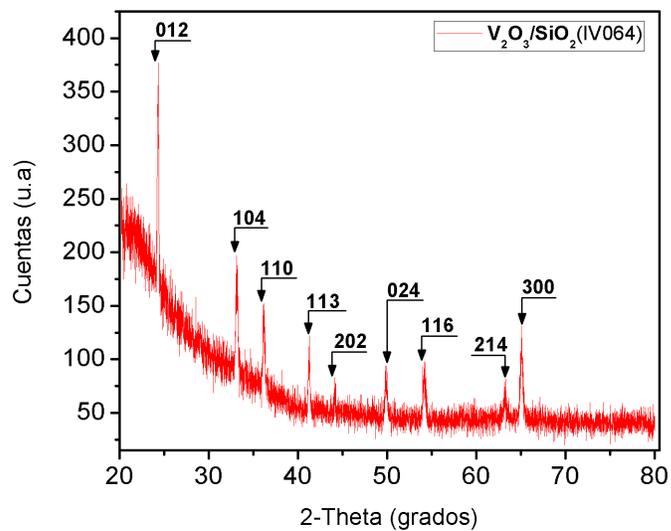


Fig.5.2 Difracción de rayos X para la muestra de sesquióxido de vanadio depositada a la temperatura de 425 °C.

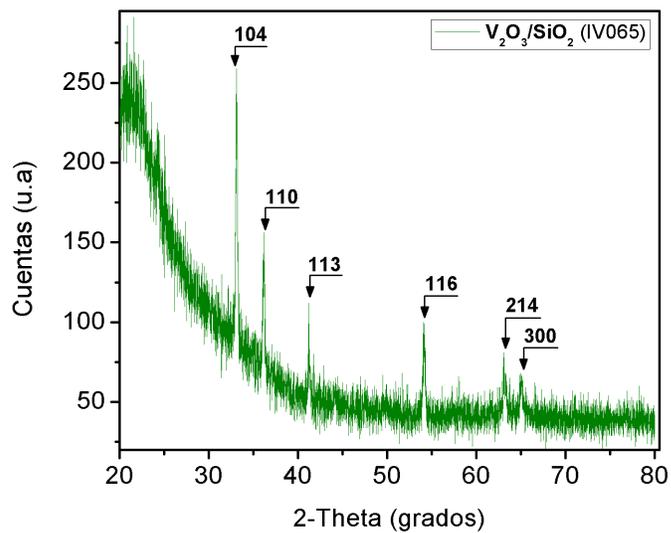


Fig.5.3 Difracción de rayos X para la muestra de sesquióxido de vanadio depositada a la temperatura de 400 °C.

En estos espectros de DRX todos los picos pueden ser asignados a la estructura hexagonal del V_2O_3 . En las tres muestras se puede notar que casi todos los picos de reflexión se observan en las tres muestras. Además, los picos que se repiten en las tres muestras sufren un corrimiento en promedio de 0.08° en el ángulo 2θ . Este comportamiento se puede deber a una reducción en las distancias entre planos atómicos, y como se observa para distintas familias de planos es probable que sean ocasionadas por un tamaño de celda unitario más pequeño en las películas de lo que se espera para cristales macroscópicos. Esta reducción se puede deber a una deficiencia de la concentración de oxígeno en la estructura.

También se puede observar una marcada tendencia en los picos de reflexión que se repiten en las tres muestras, a ser más intensos y estrechos cuando se va aumentando la temperatura de crecimiento, con tamaño de grano de los microcristales similares. El tamaño de los microcristales fue calculado por la fórmula de Scherrer y los resultados se presentan en la Tabla.5.2.

Las muestras IV063 y IV064 presentan los picos característicos con mayor intensidad debido a que las películas son más gruesas. En general, podemos afirmar que con estas condiciones de crecimiento y en este rango de temperatura, entre 400°C y 450°C , se logró crecer V_2O_3 policristalino. Debido a que se observan múltiples picos correspondientes a distintas familias, es claro que no hay ninguna orientación preferencial de los microcristales o que si hay alguna ésta es parcial.

5.1.2 Caracterización de propiedades eléctricas.

Las medidas de resistividad de las películas delgadas se hicieron en función de la temperatura, utilizando la técnica de los cuatro puntos en configuración de van der Pauw descrita en el capítulo anterior. En general, todas las películas presentaron un fuerte aumento en su resistividad cuando la temperatura descendió por debajo de ~ 150 K, como se muestra en la Fig.5.4, en ciclos de enfriado y calentado. El aumento en resistividad al bajar la temperatura es el comportamiento típico de los semiconductores. En el rango de 300 K hasta ~ 150 K, la resistividad cambia muy poco y, al menos en algunas porciones, aumenta con la temperatura, comportamiento típico de los metales. Por tanto, las películas presentaron la transición “metal-aislante” en las cercanías de 150 K, como se espera para el V_2O_3 .

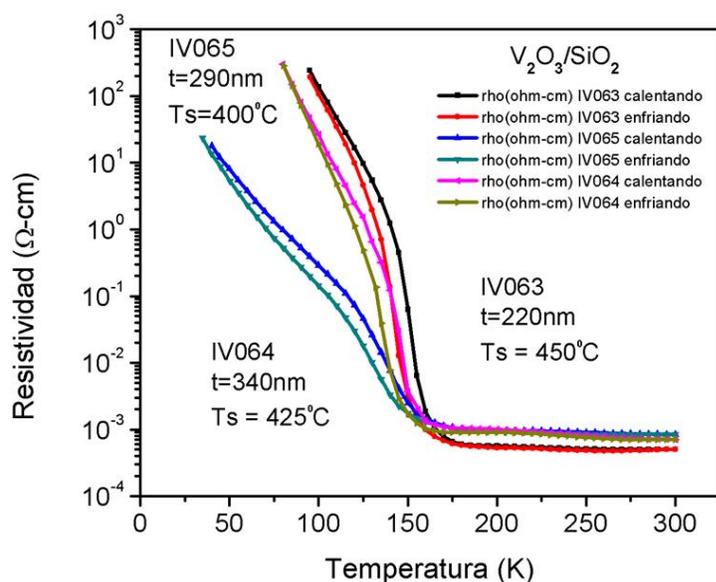


Fig.5.4 Comparación de las resistividades en función de la temperatura para muestras de V_2O_3 crecidas sobre sustratos de SiO_2 , para diferentes temperaturas de crecimiento y tiempo de deposición.

Se calculó la temperatura de transición (T_t) que experimenta el material al graficar la derivada del logaritmo de la resistividad, $\frac{d}{dT}(\text{Log}(\rho))$, en función de la temperatura en kelvins. De esta gráfica se obtuvo la temperatura de transición correspondiente a la mayor inclinación, como se muestra en la Fig.5.5. Estos resultados para T_t se muestran en la Tabla.5.3, incluyendo también el ancho de la histéresis. Estos resultados son comparables con los medidos para cristales de V_2O_3 según F. J. Morin, cuyos valores medidos calentando y enfriando son de 165 K y 153 K respectivamente, con una histéresis con ancho de 12 K. [29]

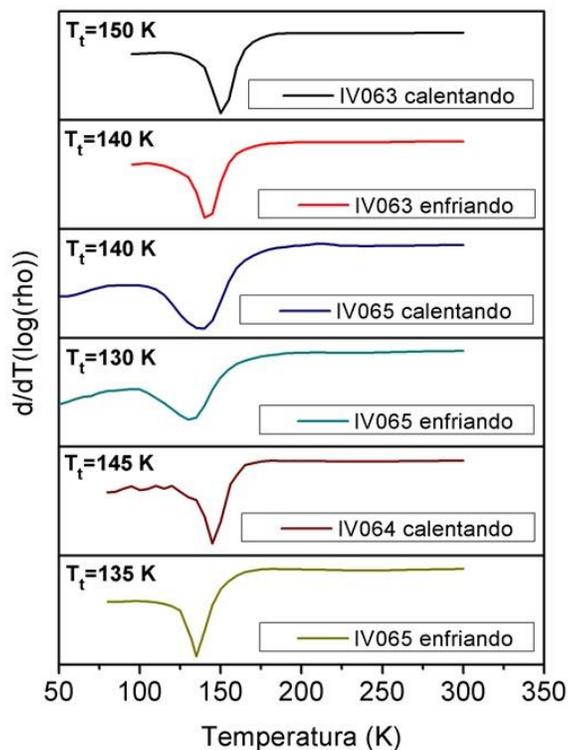


Fig.5.5 Determinación de la temperatura de transición para muestras de V_2O_3 , crecidas sobre sustratos de SiO_2 .

Medidas de la temperatura de transición en películas crecidas sobre sustratos de SiO_2			
Muestra	Calentando (K)	Enfriando (K)	Ancho de la histéresis $\Delta T(K)$
IV063	150	140	10
IV065	140	130	10
IV064	145	135	10

Tabla.5.3 Temperatura de transición y ancho de histéresis para películas del V_2O_3 .

Al comparar la histéresis encontrada para las películas crecidas sobre sustratos de SiO_2 con valores reportados para cristales, notamos que estos son mayores en 2 K. Esto puede deberse a tensiones residuales de las películas delgadas generadas durante el proceso de enfriamiento a partir de la temperatura de crecimiento.

La resistividad de la muestra IV063 cambia entre 10^0 y $10^{-3} \Omega - cm$, con un cambio de 3 órdenes de magnitud. Para la muestra IV064 el cambio es entre 3×10^{-1} y $3 \times 10^{-3} \Omega - cm$, con un cambio de 2 órdenes de magnitud. Para la IV065 está entre 5×10^{-2} y $2 \times 10^{-3} \Omega - cm$, con un cambio de menos de 2 órdenes de magnitud. Dichos cambios son mucho menores que los reportados para cristales macroscópicos puros de V_2O_3 , que son de 7 órdenes de magnitud. [12] Las temperaturas de transición encontradas para las tres muestras durante el ciclo de calentamiento y enfriado son comparables, a las reportadas en trabajos previos para cristales, en el rango de 153 K - 165 K. [13] Lo que da entender que las películas no tienen la estequiometría correcta, pero podemos concluir que las mejores condiciones para crecer dichas películas son las usadas para la primera muestra.

5.2 Películas delgadas de V_2O_3 depositadas sobre sustratos de Al_2O_3 para los cortes A (110), M (100), C (001) y R (012).

Para crecer estas películas se utilizaron los parámetros nominales mostrados en la Tabla.5.1. Fueron todas crecidas a T_s constante de 500 °C, con un tiempo de deposición de 15 min. Para medir los espesores se utilizó el perfilómetro y el cálculo del tamaño de grano se hizo mediante la fórmula de Scherrer. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla.5.4. Estos valores muestran que el grosor es comparable con el tamaño de grano de la película.

Medidas de grosor de películas delgadas		
Muestra	Formula de Scherrer t: tamaño de grano (nm)	Perfilómetro Grosor(nm)
C (001)	280	260
M (100)	112	260
A (110)	225	210
R (012)	170	260

Tabla.5.4 Medidas del grosor y tamaño de grano para películas de V_2O_3 crecidas en sustratos de Al_2O_3 para el corte C, M, A y R.

5.2.1 Estructura cristalina de las películas delgadas

El estudio de la cristalinidad y crecimiento epitaxial de las películas delgadas de V_2O_3 crecidas sobre sustratos de Al_2O_3 para los cortes A, C, M y R se hizo por DRX. Para esto se le hizo a cada muestra un barrido θ - 2θ y un estudio cristalográfico más detallado que incluyó un barrido azimutal completo.

La Fig.5.6 muestra un barrido θ - 2θ para la muestra crecida sobre sustrato de Al_2O_3 en corte C (001). Se pueden observar los picos que corresponden a reflexiones V_2O_3 (006) y Al_2O_3 (006) para el primer orden y el V_2O_3 (0012) y Al_2O_3 (0012) para el segundo

orden. Los picos correspondientes al sustrato son más intensos que los correspondientes a la muestra debido a que el sustrato es mucho más grueso que la película. La presencia de picos de reflexión (006) y (0012) únicamente, tanto para el sustrato como la película, demuestran que la película está formada por granos bien orientados en la misma dirección del corte del sustrato.

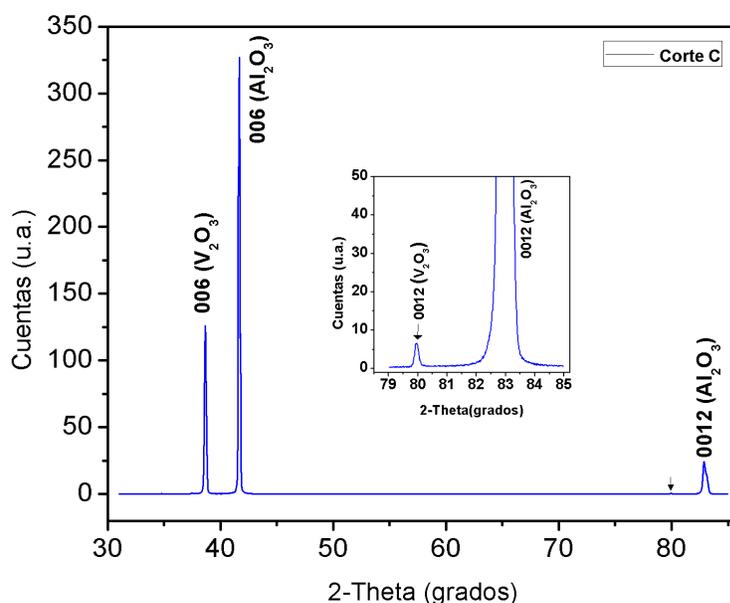


Fig.5.6 Patrón de difracción de rayos-x para un barrido θ - 2θ de la muestra de V_2O_3 crecida en sustrato de Al_2O_3 en corte C depositada en 15 minutos a la temperatura del sustrato de $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Cuando se comparó el patrón de DRX de la Fig.5.6 con los resultados obtenidos para el material en grueso, [30] el pico de reflexión V_2O_3 (006) apareció corrido hacia la derecha del pico de reflexión establecido para el V_2O_3 (006) en grueso (línea punteada vertical) mostrada en la Fig.5.7 de un barrido θ - 2θ . Dicho comportamiento puede deberse a que la película se encuentra sometida a tensiones. Un corrimiento hacia ángulos más altos, como en este caso, significa que la separación entre planos (001) de la película es

menor que la de un cristal no sometido a tensiones y que la película estaría sometida a tensión positiva, lo que puede ocurrir por diferencias entre los tamaños de red y coeficientes de expansión termal correspondientes entre película y sustrato. Los valores reportados para estos coeficientes alrededor de la temperatura de fabricación (500 °C), se muestran en la Tabla.5.5.

	Parámetros de Red (nm)		α ($\times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	
	V_2O_3	Al_2O_3	V_2O_3	Al_2O_3
a	0.4958	0.4758	3.19	0.50
c	1.3958	1.2992	-1.15	0.66

Tabla.5.5 Coeficientes de expansión termal (α) y parámetros de red, para películas (V_2O_3), crecidas sobre sustratos de Al_2O_3 . [31] [32]

Los valores de los parámetros de red implican que las películas deberían haber resultado en compresión (Tensión negativa) y no en tensión positiva. Este resultado inesperado ha sido observado también por Allimi et al, quienes lo atribuyen a las grandes diferencias en los coeficientes de expansión termal del sustrato y la película. [31]

Se utilizó el patrón DRX de la Fig.5.6, para el estudio del tamaño de grano, empleando la ecuación de Scherrer (ecuación 4.2). El ancho integrado (β) para el pico de primer orden del patrón de difracción fue de 0.18° , un valor pequeño, lo cual es un indicativo de que el tamaño de grano cristalino es relativamente grande. El tamaño de grano que resulta es de alrededor de 280 nm, que es semejante al espesor medido.

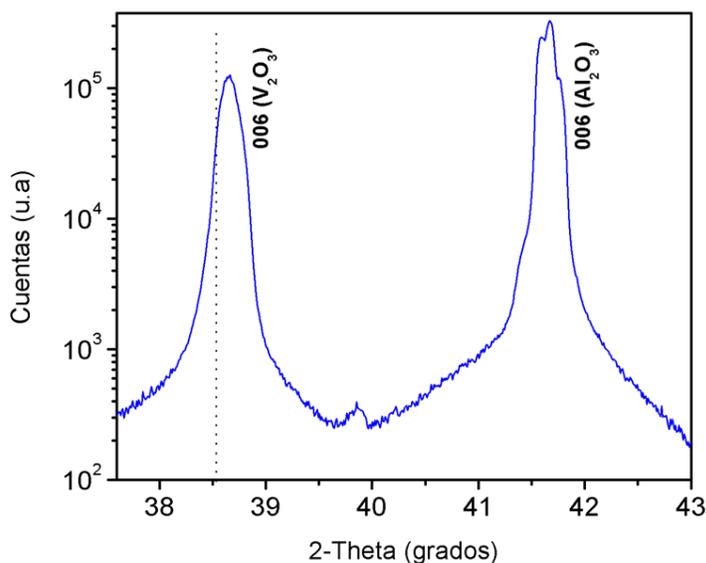


Fig.5.7 Patrón de difracción para un barrido θ -2 θ , para películas de V_2O_3 con un grosor de 260 nm orientadas en la dirección del sustrato Al_2O_3 (001). La línea (vertical punteada) indica el corrimiento con respecto al material en grueso.

Para evaluar si la película creció epitaxialmente se estudió la orientación de los granos cristalinos en planos diferentes al de la superficie del sustrato. Para esto se realizaron barridos azimutales para la película y el sustrato. Se tuvo presente que la estructura cristalina hexagonal tipo corindón del V_2O_3 , es igual a la del Al_2O_3 , excepto por los tamaños de red. Un esquema de esta estructura se muestra en la Fig.5.8 (a) indicando los planos cristalinos a , c , n , r y d con la proyección estereográfica del plano r (012). También en la parte inferior se presenta una vista superior del cristal, mirando en la dirección normal al plano c (001). La Fig.5.8 (b) muestra la proyección estereográfica para distintos planos de esta estructura, con respecto a esa misma dirección.

Para los barridos azimutales fue necesario inclinar la muestra a un ángulo χ entre dos planos, el primero de los cuales coincide con la superficie de la muestra. La configuración del haz de rayos X y el detector se mantiene fija de manera que se satisfaga la condición de Bragg para algunas de las reflexiones del segundo plano. Al girar la muestra alrededor del ángulo azimutal φ será posible entonces observar picos de reflexión cuando de hecho se satisfaga la condición de Bragg.

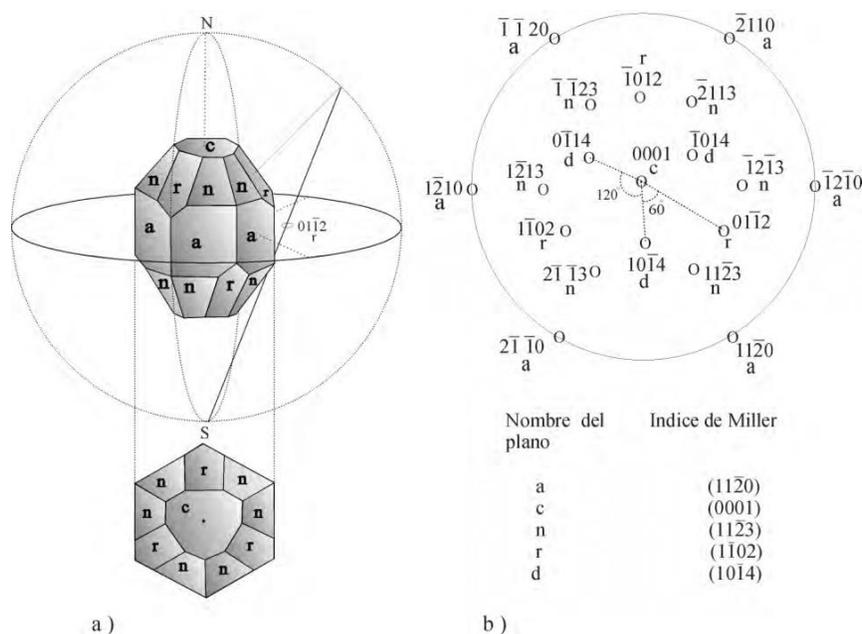


Fig.5.8 (a) Representación esquemática del cristal de Al_2O_3 que es idéntico al del cristal de V_2O_3 . (b) proyección estereográfica con la representación de la rotación de los planos del Al_2O_3 . [33]

Para el caso del sustrato en corte C se fijó el ángulo 2θ a 52.550° , que corresponde a la reflexión (024), y el ángulo χ a 57.60385° que es el ángulo entre los planos (001) y (012), calculado a partir de los parámetros de red cristalina para el zafiro. Para la película de V_2O_3 se escogió similarmente la reflexión asignada al plano cristalino (024), fijando el ángulo 2θ a 49.833° y el ángulo χ a 59.23687° . Como los planos cristalinos

$r(1\bar{1}2)$, $(\bar{1}02)$ y (012) del sustrato son equivalentes por simetría, y lo mismo ocurriría para la película si crece epitaxialmente, se espera que aparezcan tres reflexiones separadas por 120° . Esto ocurre para el sustrato (gráfica inferior en la Fig.5.9).

En la misma Fig.5.9 (gráfica superior) se muestran los resultados del barrido azimutal para la película. En esta se pueden observar seis picos de reflexión, separados por ángulos de 60° . Tres de los picos coinciden en el mismo ángulo ϕ que los del sustrato. Este resultado demuestra que la película de V_2O_3 depositada creció epitaxialmente sobre el sustrato de corte C (001) pero que se formaron “pares cristalinos” (“twins”) rotados 60° entre sí alrededor del eje c de la estructura.

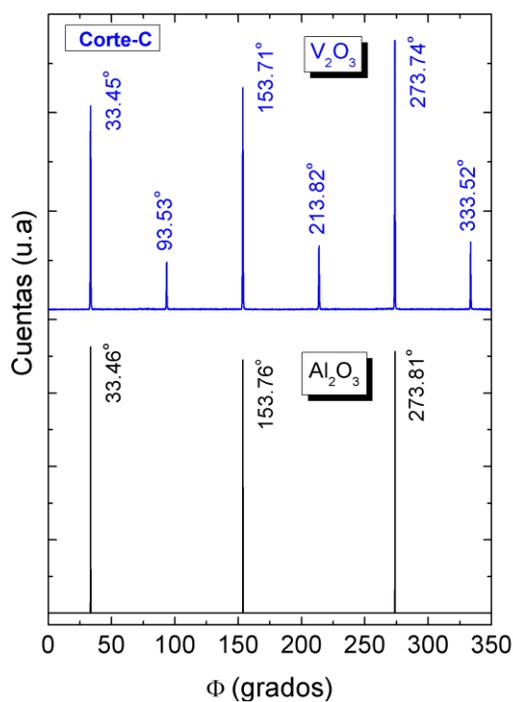


Fig.5.9 D.R.X en barrido azimutal para las reflexiones 024 ($2\theta = 49.833^\circ$) del V_2O_3 y ($2\theta = 52.550^\circ$) del Al_2O_3 .

	Plano cristalográfico	2θ	χ(grados)
Película V ₂ O ₃	024	52.550	59.236
Sustrato Al ₂ O ₃	024	49.833	57.603

Tabla.5.6 Parámetros utilizados para el barrido azimutal de la película (V₂O₃) crecida sobre Al₂O₃ (001) a 500 °C por 15 min.

El parámetro de red c para la estructura cristalina de la película delgada de V₂O₃ se calculó, utilizando la ecuación de Bragg $2d_{hkl} \sin(\theta) = \lambda$, con $\lambda=0.15406\text{nm}$ para determinar la separación entre planos ($d_{h,k,l}$), cuyo valor se utilizó en la ecuación (5.1) para la separación entre planos de un cristal hexagonal [34], de donde finalmente se obtiene el parámetro c .

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.1)$$

El valor del parámetro c calculado fue de 1.40016 nm para la separación entre planos (006), que se determinó por la medida de la posición del pico (006), del cual se obtuvo $d_{hkl} = 0.23336 \text{ nm}$. Dicho valor del parámetro c es 0.05% menor que los reportado para cristales macroscópicos de V₂O₃ en Bulk, alrededor de 1.40083 nm. [1]

Ahora analizaremos la estructura cristalina de películas delgadas crecidas a las mismas condiciones en sustratos de Al₂O₃ corte-A (110). En la Fig.5.10 se muestra el barrido θ - 2θ . En este patrón de difracción se observan los picos asignados a la reflexión (110) (primer orden) y la reflexión (220) (segundo orden) para el V₂O₃ y los respectivos picos asignados al sustrato, (110) y (220). No se observan otras reflexiones. Esto indica que los granos que conforman la película copiaron la orientación cristalina del sustrato.

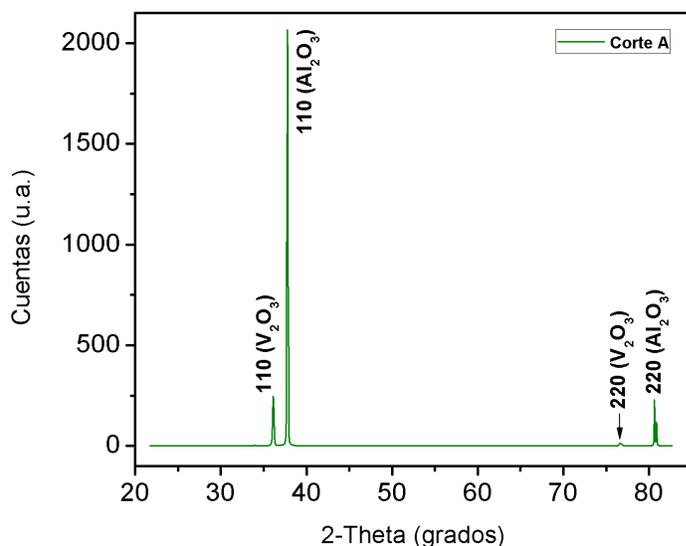


Fig.5.10 Patrón de difracción de rayos-X para un barrido θ - 2θ de la muestra V_2O_3 crecida en sustrato de Al_2O_3 en corte A (110) depositada en 15 minutos y temperatura del sustrato de $500\text{ }^\circ\text{C}$.

De igual forma que en el caso anterior, se investigó el posible crecimiento epitaxial de la película estudiando la orientación de sus granos cristalinos en el plano paralelo a la superficie del sustrato haciendo barridos azimutales para la película y el sustrato.

En el caso del sustrato en corte A se fijó el ángulo 2θ , que corresponde a la reflexión (300) y el ángulo χ entre los planos (110) y (100). Similar reflexión se escogió para la película asignada al plano cristalino (300), fijado a un ángulo 2θ y el ángulo χ . Los valores de 2θ y χ para el sustrato y la película, se muestran en la Tabla.5.7. Como los planos cristalinos m (100) y ($\bar{1}00$) del sustrato y de la película cumplen la condición de Bragg para el ángulo χ y θ , es de esperarse que aparezcan rotados 180° .

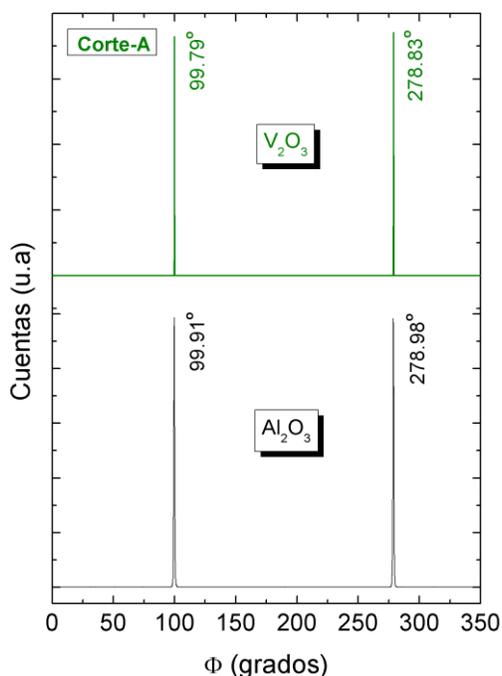


Fig.5.11 D.R.X barridos azimutales para las reflexiones (300) ($2\theta = 68.214^\circ$) del V_2O_3 y del Al_2O_3 ($2\theta = 65.219^\circ$).

En la Fig.5.11 se muestran los resultados para el barrido azimutal de la película. En esta se puede observar dos picos de reflexión separados 180° . Los dos picos de reflexión coinciden en el mismo ángulo ϕ del sustrato. Este resultado muestra que la película de V_2O_3 depositada creció completamente epitaxial.

	Plano cristalino	2θ (grados)	χ (grados)
Sustrato Al_2O_3	300	68.214	30
Película V_2O_3	300	65.219	30

Tabla.5.7 Parámetros utilizados para los barridos azimutales de la muestra de (V_2O_3) crecida sobre Al_2O_3 (110) a $500^\circ C$ por 15 min.

Ahora analizaremos las películas de V_2O_3 crecidas sobre sustratos de Al_2O_3 en corte M, a las mismas condiciones de crecimiento que las anteriores. En la Fig.5.12 se presenta el

patrón de difracción θ - 2θ en el cual se le asigna la reflexión (300) para la película y el sustrato. Para este último, debido a que el ángulo es suficientemente alto, el pico se desdobla debido a los contenidos de radiación $CuK_{\alpha 1}$ y $CuK_{\alpha 2}$ en el haz emitido por el tubo de rayos X. El único pico observado para la película corresponde a la reflexión (300), que al ser más ancho y estar a un ángulo más bajo no llega a exhibir desdoblamiento bajo condiciones utilizadas. La observación de este pico nos indica que la película creció altamente orientada en la misma dirección del sustrato.

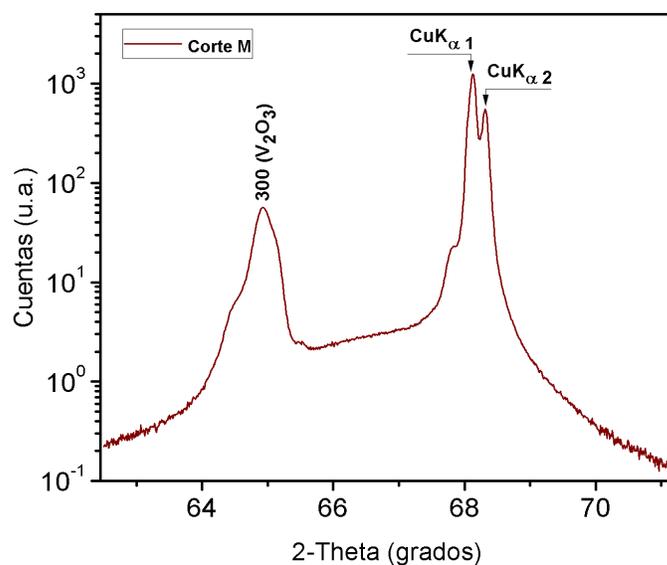


Fig.5.12 Patrón de difracción de rayos X, barrido θ - 2θ para la muestra V_2O_3 crecida sobre sustrato de Al_2O_3 en corte M.

De igual manera que los casos anteriores se procedió a investigar el crecimiento epitaxial de la película de V_2O_3 crecida sobre el sustrato de corte M (100). Para esto el sustrato se fijó a un ángulo 2θ , que corresponde a la reflexión (110) y al ángulo χ entre los planos

(100) y (110). Para la película se escogió similar reflexión, fijando el ángulo 2θ a la reflexión del plano (110) y el ángulo χ . En la Tabla.5.8 se muestran los valores de 2θ y χ calculado a partir de los parámetros de red.

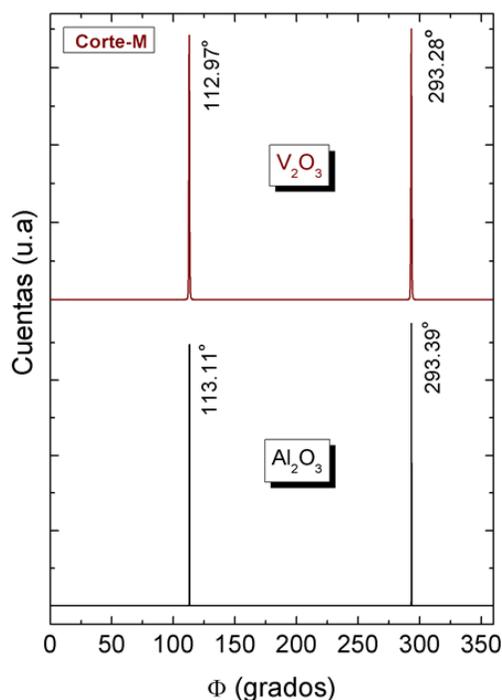


Fig.5.13 Barridos azimutales para las reflexiones (110) ($2\theta = 37.763$) del V_2O_3 y la reflexión (110) ($2\theta = 36.256$) del Al_2O_3 para el corte M.

En la Fig.5.13 se presentan los resultados para el barrido azimutal de la película. En esta se pueden observar dos picos de reflexión correspondientes a los planos (110) y ($\bar{1}\bar{1}0$) separados 180° . Los dos picos de reflexión coinciden en el mismo ángulo ϕ que el sustrato. Estos resultados demuestran que la película creció epitaxialmente sobre el sustrato.

	Plano cristalino	2θ (grados)	χ (grados)
Sustrato Al_2O_3	110	37.763	30
Película V_2O_3	110	36.256	30

Tabla.5.8 Parámetros utilizados para los barridos azimutales de la muestra de (V_2O_3) crecida sobre Al_2O_3 (100) (corte M) a 500 °C por 15 min.

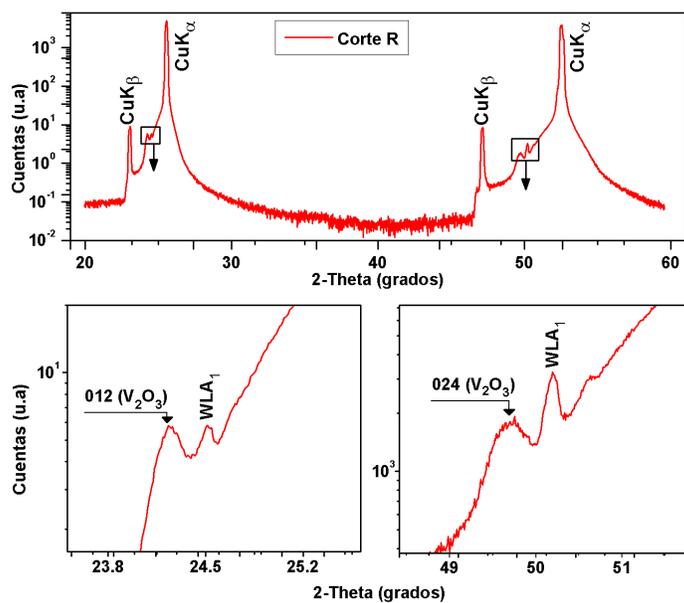


Fig.5.14 Patrón de difracción de rayos-x, barrido θ - 2θ para la muestra de V_2O_3 crecida sobre sustrato de Al_2O_3 para el corte R (012) depositada por 15 minutos y temperatura del sustrato de 500 °C.

En la Fig.5.14 se muestra el resultado para un barrido θ - 2θ para películas de V_2O_3 con un grosor de 260 nm crecidas sobre sustratos de Al_2O_3 en corte R (012). En el difractograma sólo se observaron los picos (012) (primer orden) y (024) (segundo orden), para reflexiones del V_2O_3 . Estos picos se muestran en los recuadros de la Fig.5.14. Todos los otros picos observados corresponden a reflexiones (012) y (024) del sustrato, excepto que aparecen reflexiones “fantasma” debidas a los distintos componentes de la radiación

utilizada: $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, CuK_{β} y WLA_1 . Estos resultados muestran que la película de V_2O_3 está altamente orientada con la superficie del sustrato.

5.2.2 Medidas eléctricas

La resistividad eléctrica de las películas delgadas de V_2O_3 crecidas sobre sustratos de Al_2O_3 en cortes A, M, C y R se midió en función de la temperatura, utilizando la técnica de los cuatro puntos de van der Pauw y el sistema descrito en el capítulo 4. En la Fig.5.15 se presentan los resultados para dichas películas fabricadas con los mismos parámetros nominales de deposición a una temperatura de sustrato de 500 °C, pero para diferentes cortes del sustrato.

En general todas las películas presentaron un aumento de la resistividad cuando la temperatura descendió por debajo de ~180 K, con histéresis en el ciclo de enfriado y calentado. En estas muestras la resistividad decrece cuando la temperatura desciende de 300 a ~180 K, comportamiento típico de los metales. Por debajo de 180 K la resistividad aumenta abruptamente, presentando un comportamiento típico de semiconductores, así que estas películas presentan una transición “metal–aislante” alrededor de 180 K. Por debajo de 180 K la resistividad aumenta rápidamente hasta más de 4 órdenes de magnitud para la muestra crecidas sobre sustrato en corte A y más gradualmente para las crecidas sobre otros cortes.

En la gráfica Fig.5.15 también podemos notar que la transición se amplía en todos los casos en comparación con lo que se observa para cristales de V_2O_3 . [35] Este comportamiento también ha sido informado en películas. [36]

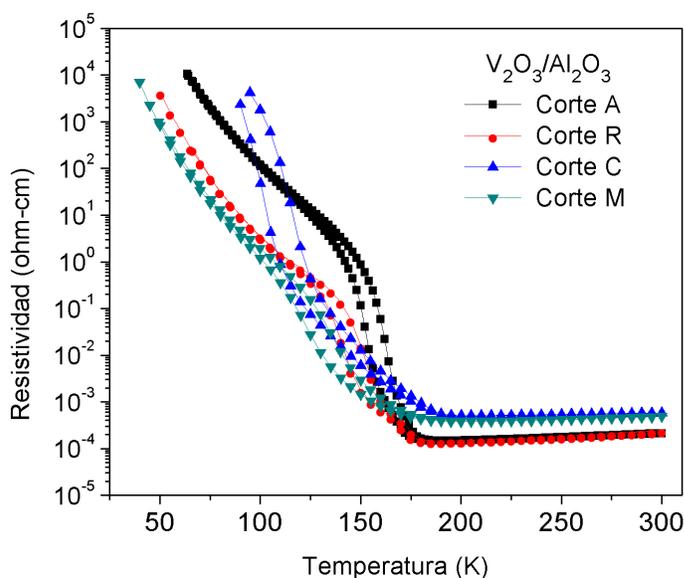


Fig.5.15 Comparación de las curvas de resistividad de las películas de V_2O_3 crecidas en Al_2O_3 .

Ahora analizaremos en más detalle los resultados para la resistividad eléctrica de las películas crecidas sobre los distintos cortes del Al_2O_3 . Se calcularon los valores para T_t , tomando el máximo de la derivada del logaritmo de la resistividad. Como se muestra en la Fig.5.16, para las películas depositadas sobre los cortes de A, R, C y M, los valores de las T_t para los ciclos de calentado y enfriado que presentan histéresis, se muestra en la Tabla.5.8, el cálculo de la histéresis se hizo restando, en cada caso, las temperaturas de transición encontradas durante enfriamiento y calentamiento. Al comparar estos valores con la T_t reportados en trabajos previos para monocristales de V_2O_3 , encontramos que para el ciclo de enfriado y calentado varía entre 153 K - 165 K y 165 K - 175 K respectivamente, [29] [35] [37] cuyos valores son comparables a los encontrados en el presente trabajo. Al comparar los valores reportados por otros autores para películas

crecidas sobre sustratos de Al_2O_3 , encontramos la temperatura de transición para el corte C metal-aislante en 150 K [38] y para el corte A aislante-aislante en 185 K. [35] Este cambio en las temperaturas de transición puede deberse a la tensión residual que resulta a medida que las películas se enfrían desde la temperatura de deposición de 500 K, aunque también la desviación con respecto a la estequiometría correcta puede tener un efecto importante. Otros autores mencionan múltiples factores microestructurales que pueden tener una influencia importante en las propiedades eléctricas tales como tamaño de grano, dislocaciones y defectos puntuales. Además, también hacen referencia a la desorientación cristalográfica (anisotropía), como un factor que contribuye a los cambios de resistividad. [1] Las películas pueden entonces aún mostrar la transición esperada, aunque con un desplazamiento en la temperatura de transición.

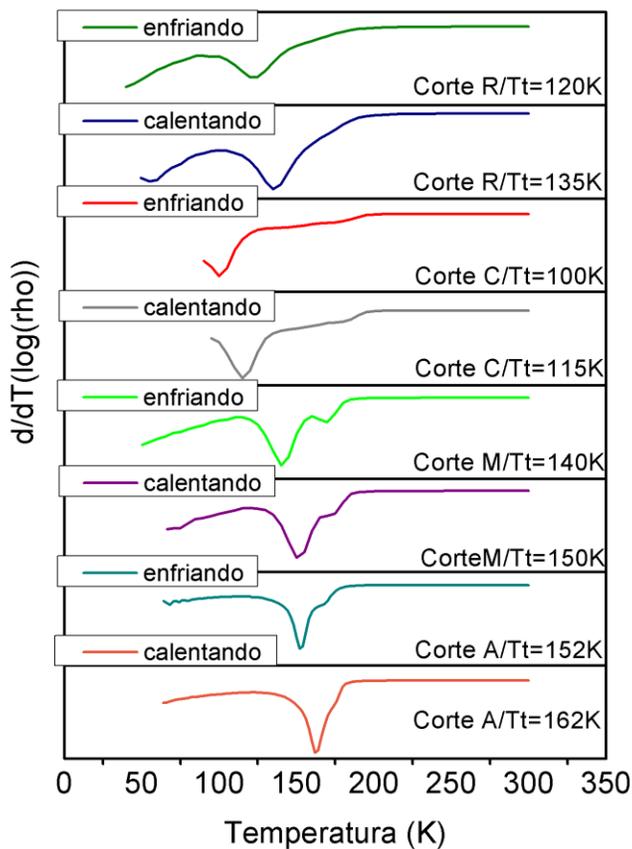


Fig.5.16 Cálculo de las T_t enfriando y calentando las muestras de V_2O_3 crecidas sobre Al_2O_3 en cortes A, M, C y R.

Medidas de la temperatura de transición en películas crecidas sobre sustratos de Al_2O_3 , para diferentes cortes.			
Corte	Calentando (K)	Enfriando (K)	Ancho de la histéresis $\Delta T(K)$
A (110)	162	152	10
M (100)	150	140	10
C (001)	115	100	15
R (012)	135	120	15

Tabla.5. 9 Medidas de la temperatura de transición.

5.2.3 Medidas de AFM

Todas las películas crecidas sobre zafiro resultaron ser epitaxiales con el sustrato, excepto que en algunos casos se identificó la existencia de pares cristalinos. En la Fig.5.17 se presentan imágenes de AFM para las películas de V_2O_3 sobre zafiro en cortes A y R, respectivamente. En el primer caso la película era completamente epitaxial, mientras que en el segundo se verificó que existían pares cristalinos. En la imagen (A), que corresponde al primer caso, se pueden apreciar granos bastante aislados, con tamaños de menos de ~ 400 nm, sobre un campo mucho más plano. Para el cálculo de la rugosidad r.m.s, se utilizó el programa computacional WS×M 5.0, [39] con el cual se tomaron áreas de barrido representativas de las muestras (A) y (B). Los valores obtenidos se muestran en la Tabla.5.10. Se verificó que para la muestra (A) la rugosidad es alta cuando se toman en cuenta los granos, pero bastante baja (~ 2 nm r.m.s) en las áreas planas. Esta baja rugosidad es de esperarse para una película completamente epitaxial.

Para la imagen (B), que corresponde a la muestra depositada sobre zafiro en corte R, se observa una morfología bastante más compleja, sin regiones planas. En la Tabla.5.10 se presentan valores típicos de rugosidad “r.m.s”, tamaño de grano calculado por la fórmula de Scherrer y grosor para estas muestras.

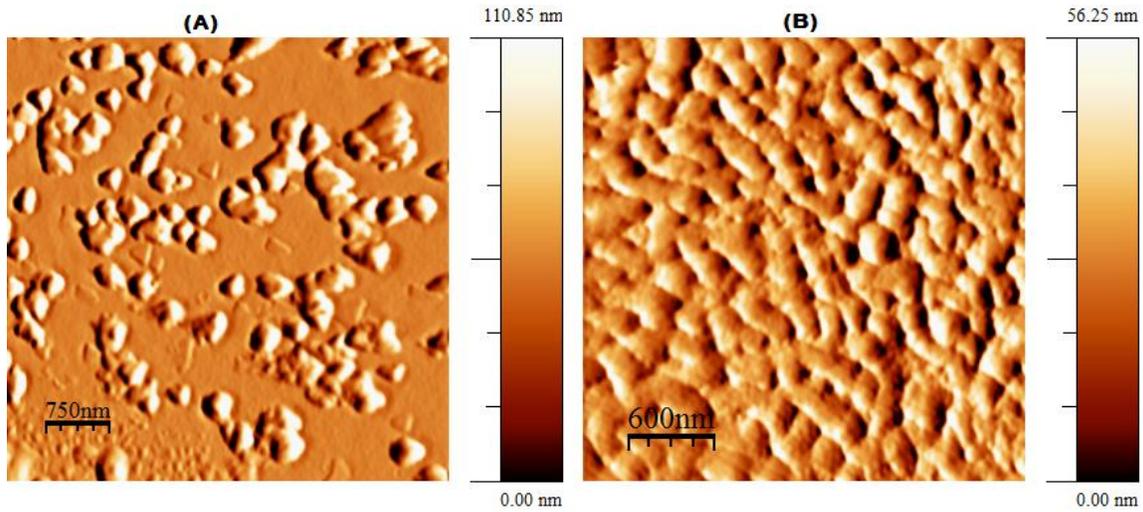


Fig.5.17 Imágenes de AFM de las películas de V_2O_3 crecidas sobre sustratos de Al_2O_3 en cortes-A y R por 15 min a temperatura del sustrato de 500 °C, para las muestras (A) y (B) respectivamente.

Muestras	Área (μm^2)	Rugosidad (nm)	Grosor (nm)	Tamaño de grano (nm) (por formula de Scherrer)
(A)	30	22	210	225
	0.4	2		
(B)	10	13	260	168

Tabla.5.10 Rugosidad para las películas delgadas de V_2O_3 crecidas sobre sustratos de Al_2O_3 en cortes A (110) y R (012) para las muestras (A) y (B) respectivamente.

Capítulo 6

Conclusiones

En el presente trabajo de investigación se obtuvieron los parámetros adecuados para crecer películas delgadas de V_2O_3 sobre sustratos de SiO_2 y Al_2O_3 en cortes A, M, C y R, por la técnica de “sputtering” con magnetrón. Se pudo demostrar la aplicabilidad de la técnica para este propósito, lográndose películas epitaxiales sobre Al_2O_3 en todos los cortes, excepto que en el caso de los cortes C y R las películas crecen formando pares cristalinos. Para las muestras crecidas sobre SiO_2 se obtuvo también una buena cristalización, pero los microcristales no exhibieron orientación preferencial, lo que no es inesperado al crecer sobre sustratos amorfos. Este estudio de la estructura de las muestras fue hecho por DRX con barridos θ - 2θ y azimutal.

La caracterización eléctrica se realizó midiendo la resistividad vs. temperatura para las muestras. El cambio de fase de metal a semiconductor se pudo observar claramente en todos los casos. Se concluyó que las mejores condiciones para crecer V_2O_3 sobre SiO_2 , es con temperatura de crecimiento de 450 °C, con un flujo de O_2 de 2.6 sccm y tiempo de deposición de 15 min. Con una temperatura de transición al calentar de 150 K y un cambio de resistividad de 2 órdenes de magnitud. Para las muestras crecidas sobre Al_2O_3 en corte A la resistividad aumenta abruptamente hasta 4 órdenes de magnitud y más gradualmente para los cortes C, M y R, mostrando temperaturas de transición al calentar de 162 K, 115 K, 150 K y 135 K respectivamente. Para todos estos casos se concluyó que

dichos valores son comparables a los reportados por otros autores para cristales en el intervalo de 150 K - 160 K.

En el estudio de la morfología superficial de la película crecida sobre sustrato de Al_2O_3 para el corte A, muestra valores de rugosidad altos cuando se toman los granos, pero bastante bajos en áreas planas. Comportamiento típico de una película que creció completamente epitaxial. Para el corte R la rugosidad es relativamente más homogénea, al no presentar zonas planas.

Hubiese sido deseable estudiar los espectros de transmitancia y determinar los índices de refracción, coeficiente de absorción y ancho de banda óptico para las películas depositadas, en función de la temperatura. De esta manera se podría extender la comparación con las propiedades conocidas para cristales macroscópicos de V_2O_3 . En trabajos futuros se podría también estudiar cómo cambian estas propiedades cuando el V_2O_3 es dopado, por ejemplo, con cromo. Esto es de interés porque se sabe que las propiedades ópticas y eléctricas pueden variarse así considerablemente en cristales macroscópicos.

Referencias

- [1] P. D. Dernier and M. Marezio, *Phys. Rev. B* **2**, 3771 (1970).
- [2] H. Katzke, P. Tolédano, and W. Depmeier, *Phys. Rev. B* **68**, 24109 (2003).
- [3] M. Morinaga and J. B. Cohen, *Acta Crystallogr. A* **35**, 745 (1979).
- [4] D. Weber, C. Wessel, C. Reimann, C. Schwickert, A. Müller, T. Ressler, R. Pöttgen, T. Bredow, R. Dronskowski, and M. Lerch, *Inorg. Chem.* **51**, 8524 (2012).
- [5] A. D. Rata, A. R. Chezán, M.W. Haverkort, H.H. Hsieh, H.J. Lin, C.T. Chen, L.H. Tjeng, and T. Hibma, *Phys. Rev. B* **69**, 75404 (2004).
- [6] J. Cui, D. Da, and W. Jiang, *Applied Surface Science* **133**, 225 (1998).
- [7] M. Demeter, M. Neumann, and W. Reichelt, *Surface Science* **41**, 454 (2000).
- [8] G. Nihoul, C. Leroux, V. Madigou, and J. Durak, *Solid State Ion.* **117**, 105(1999).
- [9] <http://www.webelements.com/webelements/compounds/text/V/O3V2-1314347.html>.
- [10] P. A. Metcalf, S. Guha, L. P. Gonzalez, J. O. Barnes, E. B. Slamovich, and J. M. Honig, *Thin Solid Films* **515**, 3421 (2007).
- [11] D.B. McWhan and T.M. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 1384 (1969).
- [12] D. Adler, *Rev. Mod. Phys.* **40**, 714 (1968).
- [13] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- [14] H. O. Pierson and H. O. Pierson, *Handbook of chemical vapor deposition*, 2nd ed. Norwich, NY: Noyes Publications, 1999.
- [15] J. Yoon, "Aluminum/Aluminum oxide structured microplasma devices Paschen's lay and applications," University of Illinois at Urbana-Champaign, 2010.
- [16] S. Swann, *Phys. Technol.* **19**, 67 (1988).
- [17] G. J. Fang, Z. L. Liu, Y. Wang, Y. H. Liu, and K. L. Yao, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **19**, 887 (2001).
- [18] S. M. Rossnagel, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **21**, S74 (2003).
- [19] L. Martínez, M. Díaz, E. Román, M. Ruano, D. Llamosa P., and Y. Huttel, *Langmuir* **28**, 11241 (2012).
- [20] S. H. Baker, S.C. Thornton, A.M. Keen, C. Norris, K.W. Edmonds, and C. Binns, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 1853 (1997).
- [21] P. J. Kelly and R. D. Arnell, *Vacuum* **56**, 159 (2000).
- [22] G. Torcal, "Deposición de capas constituyentes de recubrimientos de baja emisividad," Universidad de Zaragoza, 2006.
- [23] S. Berg and T. Nyberg, *Thin Solid Films* **476**, 215 (2005).
- [24] I. Safi, *Surf. Coat. Technol.* **127**, 203 (2000).
- [25] A. Okamoto and T. Serikawa, *Thin Solid Films* **137**, 143 (1986).
- [26] B.D. Cullity and S.R. Stock, *Elements of X-ray diffraction*, vol. 3. New York, 2001.
- [27] A. A. Ramadan, R. D. Gould, and A. Ashour, *Thin Solid Films* **239**, 272 (1994).
- [28] L.J. van der Pauw, *Philips Res. Repts* **13**, 1 (1958).
- [29] F.J. Morin, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 35 (1959).
- [30] B. Sass, C. Tusche, and W. Felsch, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 77 (2004).
- [31] B. S. Allimi, S.P. Alpay, and D. Goberman, *J. Mater. Res.* **22**, 2825 (2007).
- [32] L. J. Eckert and R. C. Bradt, *J. Appl. Phys.* **44**, 3470 (1973).

- [33] G. F. Neumark, I. L. Kuskovsky, and H. X. Jiang, Eds., *Wide bandgap light emitting materials and devices*. Weinheim; [Cambridge]: Wiley-VCH, 2007.
- [34] M. Birkholz, P. F. Fewster, and C. Genzel, *Thin film analysis by X-ray scattering*. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
- [35] 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).
- [36] K. D. Rogers, J. A. Coath, and M. C. Lovell, *J. Appl. Phys.* **70**, 1412 (1991).
- [37] S. Yonezawa, Y. Muraoka, Y. Ueda, and Z. Hiroi, *Solid State Commun.* **129**, 245 (2004).
- [38] S. Autier, B. Mercey, D. Chippaux, P. Limelette, and C. Simon, *Phys. Rev. B* **74**, 19 (2006).
- [39] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baro, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 13705 (2007).