

Fabricación y caracterización de películas de dióxido de vanadio (vo₂) depositadas por sputtering con corriente continua pulsada

Manufacture and characterization of vanadium dioxide (vo₂) films deposited by sputtering with pulsed direct current.

Wilmar José Torné Sandoval¹, Diana Suarez², Carlos Henríquez³, Dixon Salcedo⁴, Albeiro Cortés⁵

¹Magister en Ciencias Físicas, Universidad de Puerto Rico, Grupo de investigación de Física de materiales, Mayagüez, Puerto Rico, <https://orcid.org/0000-0001-9375-0975>, wilmartorne@gmail.com

²Master en Administración e innovación, Universidad Libre, Grupo de investigación: Kibernetics, Barranquilla Colombia, <https://orcid.org/0000-0002-3172-7152>, dianam.suarezl@unilibre.edu.co,

³Doctor en Ingeniería, Universidad Autónoma del Caribe, Grupo de investigación SINT, Barranquilla, Colombia, <https://orcid.org/0000-0002-0439-4954>, carlos.henriquez@uac.edu.co

⁴Doctor en Ingeniería, Profesor Titular, Universidad de la Costa, Grupo de Ingeniería del Software y Redes, Barranquilla, Colombia, <https://orcid.org/0000-0002-3762-8462>, dsalcedo2@cuc.edu.co

⁵Doctor en Ingeniería, Universidad SurColombiana, Grupo de investigación GTST, Neiva, Colombia, <https://orcid.org/0000-0002-2176-9754>, albecor@usco.edu.co

Recibido: 22/09/2020

Aceptado: 11/12/2020

Cite this article as: W. Torne, D. Suarez, C. Henríquez, D. Salcedo y A. Cortés “Fabricación y caracterización de películas de dióxido de vanadio (vo₂) depositadas por sputtering con corriente continua pulsada”, Prospectiva, Vol 19, N° 1, 2021.

<http://doi.org/10.15665/rp.v19i1.2532>

RESUMEN

En el presente artículo se muestra cómo se crecieron y estudiaron películas delgadas de dióxido de vanadio sobre sustratos de vidrio y zafiro mediante la técnica de “sputtering” con corriente continua (cc) pulsado. Obtener la composición y estructura cristalina correctas requirió explorar un rango de condiciones de los parámetros de deposición, pues no existe reporte previo de crecimiento de VO₂ por “sputtering” cc pulsado. La estructura cristalina de las muestras fue analizada por difracción de rayos x (XRD) y sus propiedades eléctricas fueron caracterizadas midiéndose la resistencia en función de la temperatura. La fase monoclinica del VO₂ se logró con flujo de argón de 90sccm, presión total para “sputtering” de 6.03 mTorr, presión parcial de oxígeno de ~0.33 mTorr, potencia del cañón de 300 W, frecuencia de 150 kHz, “tiempo inverso” de 2.5 µseg y temperatura del sustrato de 550°C. Las películas crecidas sobre zafiro exhibieron mejor cristalinidad y su cambio en la resistencia durante la transición superó los tres órdenes de magnitud, con curva de histéresis estrecha (3°), mientras que las crecidas sobre vidrio exhibieron un cambio en resistencia de más de dos órdenes de magnitud, con curva de histéresis ancha (12°).

Palabras Clave: Sputtering, dióxido de vanadio, presión, tiempo inverso, potencia, frecuencia, flujo.

ABSTRACT

In this article show thin films of vanadium dioxide were grown on glass and sapphire substrates by the pulsed-dc sputtering technique. To obtain the correct composition and crystal structure required the exploration of a range of conditions for deposition parameters, since there are no previous reports of VO₂ growth by pulsed-dc sputtering. The crystal structure of the samples was analyzed by x-ray diffraction (XRD) and their electrical properties were characterized measuring resistance as a function of temperature. The monoclinic VO₂ phase was obtained with a 90 sccm argon flux, total sputtering pressure of 6.03mTorr, oxygen partial pressure of ~ 0.33 mTorr, gun power of 300 W, 150 kHz frequency, inverse time of 2.5 μsec and substrate temperature of 550° C. Films grown on sapphire exhibited better crystal quality and their resistance change during the transition was greater than three orders of magnitude, with a narrow (3°) hysteresis curve, while those grown on glass exhibited a resistance change of over two orders of magnitude and a broad (12°) hysteresis curve.

Keywords: Sputtering, vanadium dioxide, pressure, inverse time, power, frequency, flux.

1. INTRODUCCIÓN

El vanadio es un metal de transición que presenta diversos estados de oxidación (+2, +3, +4 y +5). El carácter polivalente del ion de vanadio da lugar a un número extenso de fases y compuestos posibles, que existen generalmente en forma de compuestos donde el vanadio exhibe un sólo número de oxidación, o fases mixtas como VnO_{2n+1} (fase Wadsley) o VnO_{2n-1} (fase Magneli) [1]. Una de las fases más importantes de estos óxidos, debido a sus peculiares propiedades físicas lo constituye el dióxido de vanadio (VO₂), en el que el vanadio aparece con su segundo mayor estado de oxidación (+4). Las películas delgadas de dióxido de vanadio presentan una transición de fase de semiconductor a metálico (S-M), descubierta por Morin en 1959 [2], a una temperatura de alrededor de 68 °C y cuya características principal es que es aislante a temperatura ambiente y conductor de la corriente eléctrica por encima de los 68°C. Las propiedades que presentan las películas del VO₂ lo convierten en un material interesante debido a que su temperatura de transición está cerca de la temperatura ambiente. Las películas delgadas del VO₂ se pueden usar como recubrimientos termocrómicos en ventanas “inteligentes”. Estos recubrimientos poseen la capacidad de cambiar sus propiedades ópticas, activándose como sensores a través de la temperatura, la luz infrarroja o la luz solar, lo cual posibilita mejorar la eficiencia energética de los edificios [3]. Otras de las aplicaciones del VO₂ se da en los sensores de infrarrojo no refrigerados, donde se aprovecha para producir imágenes térmicas, además de emplearse como interruptor eléctrico y en moduladores ópticos [4].

La ventaja de la técnica de “sputtering” alimentación por cc con pulsos de voltaje invertido, que ha probado en años recientes ser efectiva para depositar películas aislantes de alta calidad. está determinada por la necesidad de descargar completamente la superficie dieléctrica [5]. Esta acumulación de carga eléctrica positiva es originada por la reacción del gas reactivo con el metal durante el proceso de deposición.

Aunque la técnica de “sputtering” con alimentación con cc pulsada ha sido utilizada exitosamente con una variedad de materiales, hay pocos resultados publicados para películas de óxidos de vanadio producidos de esta manera y ninguno hasta el momento para la fabricación de VO₂ en particular. Es por esta razón que nuestro estudio se enfocó en crear las condiciones necesarias para la fabricación de películas delgadas de este material, para eso fue necesario variar los parámetros de deposición porque no se conocían previamente condiciones de deposición de VO₂. Y fue indispensable encontrar dichas condiciones porque las fases de los distintos óxidos de vanadio están muy próximas unas de otras en composición, por lo que un cambio mínimo de algunas de las variables de deposición puede dar como resultado la obtención de una u otra fase.

1.1. NOMENCLATURA

XDR: difracción de Rayos X

cc: corriente Continua

W: watts

mTorr: mili Torr

Tiempo inverso: τ_{rev}

μ sec: microsegundos

$^{\circ}$ C: grados celsius

VO₂: dióxido de vanadio

sscm: centímetros cúbicos estándar por minuto

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Metodología:

Para el desarrollo de esta investigación se empleó un conjunto de técnicas las cuales se describen a continuación:

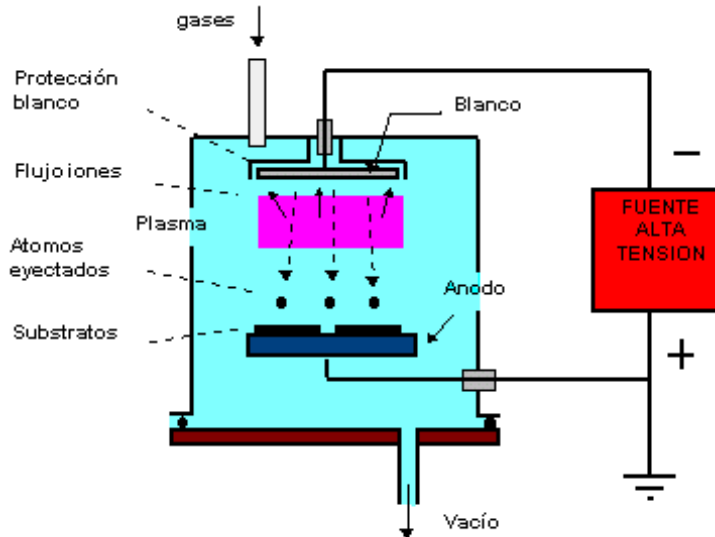
2.1. Deposición por “sputtering”

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

- Se generan iones que se aceleran hacia un blanco.
- Estos iones extraen átomos del blanco.
- Los átomos extraídos se dirigen hacia el sustrato.
- Cuando los átomos se depositan en el sustrato forman la película delgada.

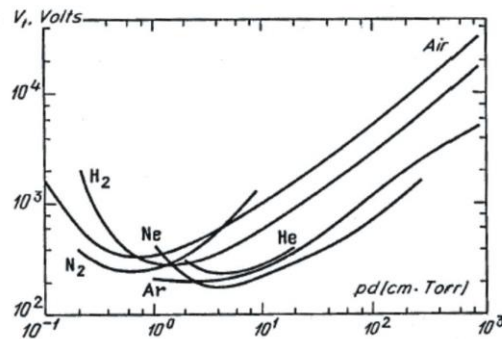
En la siguiente gráfica se observa un esquema de un sistema de “sputtering” así como los elementos utilizados para llevar a cabo la deposición.

Figura 1. Componentes de un sistema de deposición por “sputtering”. Tomado de [6]
Figure 1. Components of a “sputtering” system.



La configuración más sencilla de un sistema de “sputtering” es aquella constituida por un diodo (ver Figura 1), que en este caso está formado por un cátodo (blanco) y un ánodo, que se encuentran en un gas a baja presión y entre los cuales se aplica una alta diferencia de potencial. El gas a baja presión comienza a ionizarse cuando el voltaje aplicado es mayor o igual a cierto voltaje crítico o voltaje de ruptura. En 1889 F. Paschen describió este fenómeno publicando unas curvas (Figura 2) del voltaje aplicado entre los electrodos que produce la ruptura del medio gaseoso en función del producto $p \times d$, donde p es la presión en el medio y d es la distancia entre los electrodos. La relación $V = V(p \times d)$ se conoce como la Ley de Paschen [7]. Típicamente la función del voltaje de ruptura es una curva suave con un mínimo a un valor de $p \times d$ característico para el gas en cuestión, como se muestra en la figura 2. En esta figura podemos ver el comportamiento del voltaje de ruptura para diferentes gases: H₂, N₂, He, Ar, y el aire.

Figura 2. Curvas de Paschen para distintos gases. Tomado de [7].
Figure 2. Paschen curves for different gases.



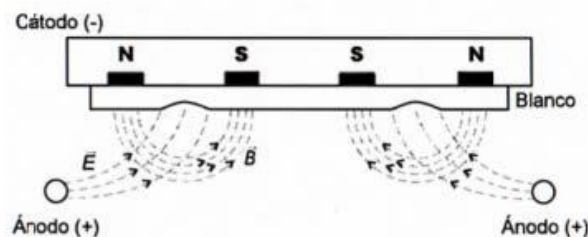
Para que ocurra la ruptura debe haber algunos electrones libres que induzcan la ionización al interactuar con las partículas neutras presentes entre el par de electrodos, de modo que una vez iniciada la descarga lleguen a liberarse suficientes electrones adicionales, y a acelerarse lo suficiente como para permitir la continuación del proceso. Se establece entonces un plasma débilmente ionizado entre los electrodos. En esta configuración, la

intensidad del campo eléctrico entre los electrodos no es uniforme, sino que es casi cero en el interior del plasma, pero elevado en las proximidades del cátodo, de forma que la caída de potencial se produce principalmente en un área cercana al cátodo. En esta zona los iones del plasma son acelerados hacia el cátodo, lo cual permite que golpeen el blanco y, si su energía suficientemente grande, puedan arrancar átomos de su superficie mediante un proceso de transferencia de momento.

Cuando un blanco es incidido por los iones pueden ocurrir varios fenómenos. Si la energía con la que llegan es muy alta, estas partículas se implantarán en el material; si es muy baja, las partículas se reflejarán sin afectar el sólido. En el caso con energía media, parte de esa energía se transfiere al blanco en forma de calor, y el resto provoca que salgan átomos de la superficie del blanco y sean emitidos hacia la descarga. En realidad, los átomos se desprenden de la superficie del material a través de una serie de colisiones: al incidir una partícula sobre un átomo del blanco, éste se desplazará de su posición y colisionará con otro átomo vecino, que a su vez colisionará con otro. Como resultado de esta cascada de colisiones, algún átomo del blanco puede llegar a su superficie con energía suficiente como para escapar de él.

La técnica de deposición utilizada en el presente trabajo empleó el efecto magnetrón para confinar el plasma incorporando en el cuerpo del cañón de “sputtering” imanes permanentes que producen campos magnéticos perpendiculares al campo eléctrico que genera la descarga, tal como se muestra en la Figura 3 [8].

Figura 3. Configuración de los imanes y de los campos magnéticos y eléctricos en el cátodo. Tomado de [8].
Figure 3. Configuration of the magnets and the magnetic and electric fields in the cathode.



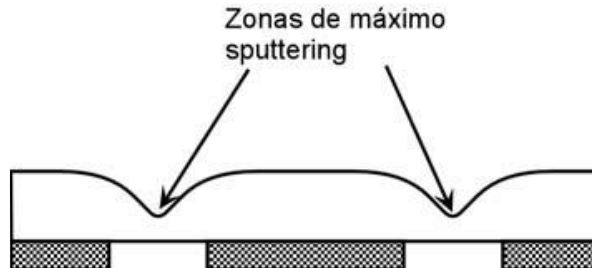
La aplicación del campo magnético transversal al campo eléctrico genera fuerzas de Lorentz que causan que los electrones, en el plasma, viajen en espiral y perpendicularmente a los dos campos y . El campo magnético confina los electrones secundarios generados en el bombardeo en una región cercana a la superficie del cátodo, los cuales son forzados a recorrer trayectorias helicoidales paralelas a las superficies del cátodo, dando como resultado dos efectos importantes: disminución del calentamiento del sustrato debido a los electrones y una mayor ionización del gas del proceso (causado por la colisión entre los átomos del gas utilizado y los electrones) con el consiguiente aumento de la corriente iónica y la obtención de un mayor ritmo de deposición. Una de las desventajas del uso de imanes para confinar el plasma de este modo es que la erosión del blanco no es uniforme y hay un gran desaprovechamiento del material. Esto es debido a que el “sputtering” es más intenso donde las líneas de campo magnético son paralelas a la superficie del cátodo. El resultado visible es que el blanco se erosiona en forma de V , tal como lo muestra la Figura 4 [8].

Una diferencia importante entre los diversos esquemas para deposición por “sputtering” está en la forma de alimentación para generar el plasma, que se distinguen generalmente entre los que usan cc y los que usan rf . El proceso de “sputtering” con rf puede producir películas aislantes con mejor calidad que las que se producen por cc pero las tasas de deposición son muy bajas [9]. Además, también existe el inconveniente de que el “sputtering” con rf puede ocasionar la remoción de átomos del sustrato y de las paredes de la cámara, lo que es indeseable. La instrumentación necesaria para efectuar “sputtering” con rf es más compleja y costosa que en el caso cc debido a la necesidad de acoplar las impedancias del cañón y la fuente, lo que no es un problema trivial a las frecuencias usadas (13.56 MHz comúnmente) y dado que la impedancia presentada

por el cañón es una variable que depende de las condiciones del plasma generado. Por estas razones, para la deposición por “sputtering” de metales es preferible el uso de alimentación *cc*. En la siguiente sección comentaremos la principal desventaja de la técnica de “sputtering” *cc* para depositar materiales que no sean buenos conductores, que está asociada a la formación de una superficie aislante sobre el blanco durante el proceso.

Figura 4. Perfil de erosión típico de un blanco circular en el “sputtering” asistido por campo magnético. Tomado de [8].

Figure 4. Typical erosion profile of a circular target in magnetic field assisted “sputtering”.



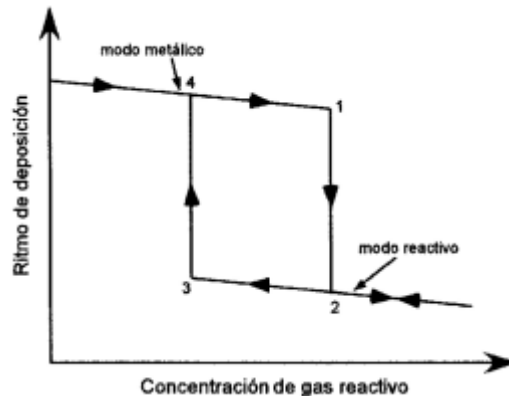
2.2. “Sputtering” reactivo

Se denomina “sputtering” reactivo al tipo de proceso en que el gas utilizado reacciona químicamente con el material desprendido del blanco, de manera que el material depositado sobre el sustrato tiene una composición que puede ser diferente a dicho blanco. En este trabajo se emplearon el oxígeno y el argón, como gas reactivo e inerte respectivamente. El oxígeno es entonces el gas oxidante que reacciona con el vanadio para producir la película de óxido. La mayor o menor concentración de oxígeno presente en la cámara puede determinar la composición de la película, al igual que afectar el proceso de “sputtering”, ya que puede oxidar la superficie del blanco. Esta oxidación es indeseada, ya que modifica su conductividad eléctrica y, por tanto, las características de la descarga y la deposición. El argón es un gas inerte que permite un rendimiento adecuado de “sputtering” y resulta una opción más económica frente a otros gases inertes de mayor rendimiento, como Kr y Xe. La proporción de concentraciones de gas reactivo a inerte durante la deposición es un parámetro de control muy importante en relación con la composición de la capa depositada y por lo tanto de sus propiedades ópticas y eléctricas. El rendimiento del proceso de “sputtering” reactivo también se afecta en función de la proporción de los dos gases usados. Una representación de la concentración del gas reactivo en función del ritmo de deposición se da en la figura 5 en forma de una curva de histéresis.

Cuando la concentración de gas reactivo es pequeña, el ritmo de deposición es parecido al del metal. Sin embargo, sobre el sustrato se deposita entonces un compuesto en el que la concentración del elemento suministrado por el gas reactivo es baja con respecto a la del metal. Este modo de operación recibe el nombre de modo metálico [8]. Si aumentamos entonces la concentración del gas reactivo llegaremos al punto en el que el ritmo de deposición cae bruscamente. Esta caída es el inicio del modo reactivo. En estas condiciones se puede formar un depósito con composición que se acerque a la deseada sobre el sustrato, pero la velocidad de deposición cae bruscamente debido a la formación del compuesto también sobre el cátodo, puesto que estos compuestos son usualmente dieléctricos o al menos tienen baja conductividad en comparación con los metales. Si se sigue aumentando la concentración de gas reactivo, se producirá una mayor formación de dieléctrico sobre el cátodo disminuyendo aún más el ritmo de deposición. Cuando la superficie del blanco está cubierta con el material dieléctrico se dice que está “envenenada”. Si el proceso se sigue en dirección contraria la presencia de gas reactivo en el cátodo y en las paredes de la cámara hace que el salto a modo metálico se produzca a concentraciones más bajas de gas reactivo que aquellas a las que

ocurrió antes el salto al modo dieléctrico. Ello significa la aparición de un ciclo de histéresis, lo que dificulta el control del proceso de “sputtering”.

Figura 5. Curva esquemática de histéresis de un proceso de “sputtering” reactivo. Tomado de [8].
Figure 5. Schematic hysteresis curve of a reactive “sputtering” process.



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. En [9], cuando la velocidad de flujo de argón se incrementa lo suficiente el efecto de histéresis se reduce hasta que eventualmente se elimina, obteniéndose una relación más simple entre el flujo de gas reactivo y la composición resultante y una relación lineal entre el flujo y su presión parcial. Con esta técnica, es posible evitar los problemas de histéresis, logrando mayor control y reproducibilidad del proceso, pero es indispensable que el sistema incorpore una bomba de la alta velocidad.

2.3. “Sputtering” cc pulsado

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

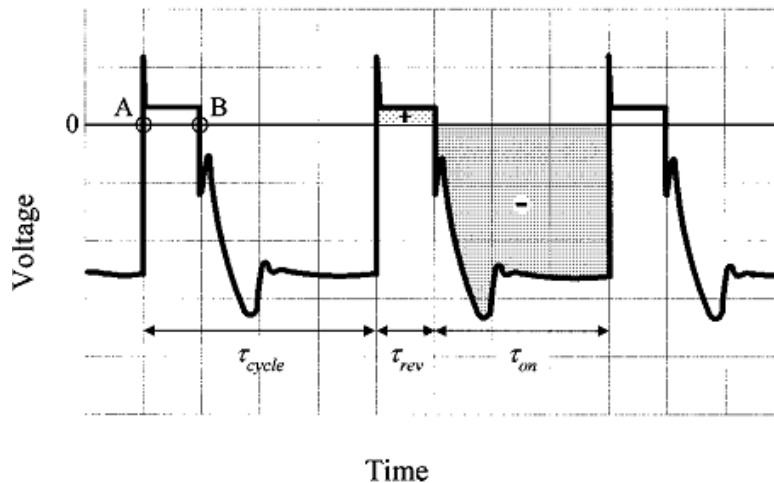
La formación de una capa aislante sobre el blanco durante la deposición permite la acumulación de carga positiva a medida que los iones de argón bombardean el blanco. Esta carga positiva reduce el potencial efectivo de aceleración, lo que hace disminuir e incluso detener el proceso de erosión. La aplicación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

Estas dificultades pueden ser evitadas aplicando pulsos positivos cortos y de bajo voltaje, (llamados “pulsos invertidos”) que interrumpan el potencial negativo aplicado normalmente al cátodo. Para este propósito se

utiliza una fuente cc pulsada con frecuencia en el rango intermedio (de 10-300 kHz para efectos del presente trabajo). Durante estos pulsos invertidos se atraerán electrones hacia el blanco que descargarán total o parcialmente la capa del material aislante depositada. La selección de características del voltaje cc pulsado aplicado al cátodo es importante para lograr un máximo de eficiencia en la erosión iónica. La duración del pulso inverso en esta investigación estuvo en el rango de $1\mu s$ a $5\mu s$. En la Figura 3.6 podemos visualizar la forma de carga y descarga y el voltaje aplicado en función del tiempo, así como la duración del ciclo total durante el proceso de deposición.

Figura 6: Característica típica de potencial del cátodo en función del tiempo durante un proceso de “sputtering” cc pulsado. Tomado de [5].

Figure 6: Typical potential characteristic of the cathode as a function of time during a pulsed cc “sputtering” process.



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

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

donde τ_{on} es el tiempo de duración de un pulso de potencial negativo (“pulso negativo”). Durante este pulso el “sputtering” reactivo se produce, pero la duración del pulso τ_{on} se mantiene corto para evitar la acumulación excesiva de carga en la superficie dieléctrica. El pulso negativo es seguido por un pulso aún más corto de potencial positivo (“pulso positivo” o “pulso invertido”). La duración del pulso invertido τ_{rev} es determinada por la necesidad de descargar completamente la superficie dieléctrica [5].

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

Todas las películas se depositaron sobre substratos de vidrio o de zafiro con tamaños que estuviesen inscritos en la superficie circular del calentador (diámetro de 1”) y pasaron por un proceso de limpieza para eliminar residuos que pudiesen afectar el resultado. Las películas se depositaron a una distancia entre 7.5 y 12 cm del blanco. El blanco utilizado fue un disco de vanadio con 99.5% de pureza, el cual tiene 2 pulgadas de diámetro y 0.125 pulgadas de espesor. El calentador utilizado para calentar los substratos durante las deposiciones es uno tipo botón, modelo x-369, de Heat Wave, Inc. El calentador puede alcanzar hasta 1200 °C. Para el

proceso de crecimiento de VO_2 se utilizaron gases oxígeno y argón, admitidos a la cámara con controles separados para regular su presión independientemente. El argón fue controlado con un controlador de flujo de masa, marca AALBORG modelo 171GFC. El flujo de oxígeno se controló con una válvula micrométrica de cuarzo.

La fuente *cc* pulsada se operó a frecuencias entre 75 y 150 kHz, lo que determina los límites posibles para el τ_{rev} . En nuestra investigación utilizamos un τ_{rev} entre 2 y 5 μseg . La potencia de operación para el crecimiento de las películas se varió entre 75W y 300W, y los tiempos de deposición estuvieron entre 15 y 60 minutos. La presión para el argón y el oxígeno estuvieron en los rangos de 5-10 y 0.2-1 *mTorr*, respectivamente, con flujo entre 29-90 *sccm* para el argón. El espesor de las películas fue determinado utilizando un perfilómetro de Tencor Instruments, modelo AS-100. La estructura cristalina de las diferentes películas depositadas se determinó por difracción de rayos X, utilizando un difractómetro Bruker AXS, modelo D8 Discover. La caracterización eléctrica se hizo midiendo la variación que experimenta la resistencia eléctrica en función de la temperatura. El equipo utilizado fue un calentador de termopar marca TEC. Con un controlador de temperatura marca Honeywell, en interface con una computadora y utilizando en programa Labview en donde se graduaba la temperatura al calentador desde 30°C hasta 100°C y viceversa en modo automático, para obtener la gráfica de la resistencia en función de la temperatura.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En la Tabla 1 se muestran las primeras muestras #6, #9, #18, #28, #31 y #35 de óxido de vanadio depositadas, los valores de los parámetros principales de estas muestras estuvieron dentro de los siguientes rangos: flujo de argón 29.9 ó 69.5 *sccm*, presión parcial de oxígeno entre 0.2 y 7 *mTorr*, presión parcial de argón entre 5.8 y 12.6 *mTorr*, temperatura de sustrato de 400 a 550 °C, potencia entre 125 y 150 W. La frecuencia fue fijada en 75kHz y el “tiempo inverso” en 2 μseg , que es un 15% del período. Bajo estas condiciones se encontró que el sistema era en general poco estable, lo cual hacía que se apagase el plasma a menudo y no fuese posible aumentar la potencia sobre ~150W. Luego de variar otros parámetros para lograr estabilidad se optó por aumentar la frecuencia a 150kHz. El rango de valores permitidos por la fuente para el “tiempo inverso” a esta frecuencia está entre 0 a 5.9 μseg . Se escogió fijar el “tiempo inverso” en 2.5 μseg , que es 37.5 % del período para la frecuencia utilizada. Esta condición permitió operación muy estable y se duplicó entonces la potencia de operación de 150W a 300W. Aun así, la tasa de deposición no era considerable por lo que se decidió bajar la presión de O_2 a 0.2 *mTorr*. Sin embargo, este valor del gas reactivo produce una capa dieléctrica sobre el blanco que no permite obtener mejores niveles de deposición y por lo tanto menor efectividad del proceso de “sputtering”.

Una investigación sobre deposición de otros óxidos por “sputtering” reactivo describen la aparición de un ciclo de histéresis que es posible eliminarla utilizando flujos de argón mayores a los usuales y lograr así mejor control de la oxidación de las películas. Por esta razón se decidió aumentar el flujo de Ar de 59.8 *sccm* a 90 *sccm* [5]. A pesar de haberse logrado una tasa de deposición relativamente alta con el flujo de 90 *sccm*, el color característico de estas muestras resultó bastante oscuro (grises o negras). El color negro o gris sugiere que las muestras tenían una concentración de oxígeno muy baja (en relación con el VO_2). Por esta razón, se procedió entonces a aumentar de forma muy gradual la presión parcial de oxígeno y bajar simultáneamente la presión parcial de argón para dejar la presión total en un valor de 6.03 *mTorr*. Después de varios ensayos se estableció una dependencia de la temperatura con la relación de las presiones de argón-oxígeno y se encontraron condiciones para obtener muestras que pudieron identificarse como VO_2 tal como se registra en la Figura 1.

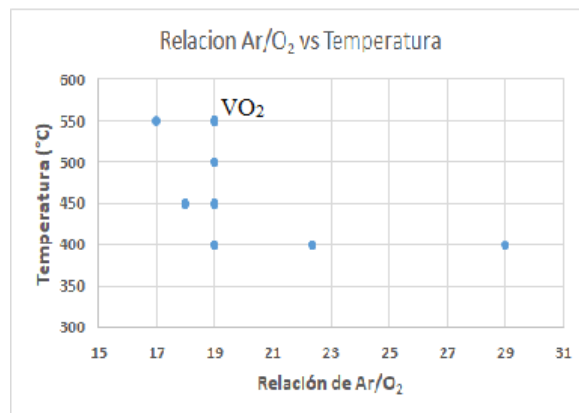
Tabla 1: Condiciones de crecimiento para las principales películas de óxidos de vanadio. Leyenda: Número de muestra = M, Substrato = S, Potencia = P, Tiempo de inversión= T_{rev} , Frecuencia = F, Flujo de argón = F_{Ar} , Flujo de oxígeno = F_{O_2} , Tiempo de deposición = T_{dep} , Temperatura = T

Table 1: Growth conditions for the main vanadium oxide films. Labels: Sample number = M, Substrate = S, Power = P, Inversion time = T_{rev} , Frequency = F, Argon flow = F_{Ar} , Oxygen flow = F_{O_2} , Deposition time = T_{dep} , Temperature = T

M	S	P (W)	T_{rev} (μ seg)	F (kHz)	F_{Ar} (sccm)	P_{Ar} (mTorr)	P_{O_2} (mTorr)	T ($^{\circ}$ C)	T_{dep} (min)
6	vidrio	150	2	75	29.9	12.6	0.7	450	60
9	vidrio	150	2	75	29.9	9	0.5	450	30
18	vidrio	150	5	75	29.9	8.5	0.5	550	25
28	vidrio	250	2,5	150	29.9	6.7	0.3	400	30
31	vidrio	200	2.5	150	29.9	6.7	0.3	400	30
35	vidrio	300	2.5	150	69.5	5.8	0.2	400	20
45	vidrio	300	2.5	150	90	5.7	0.3	400	10
47	vidrio	300	2.5	150	90	5.7	0.3	400	20
48	vidrio	300	2.5	150	90	5.7	0.3	400	25
49	vidrio	300	2.5	150	90	5.7	0.3	450	20
50	vidrio	300	2.5	150	90	5.7	0.3	500	30
51	vidrio	300	2.5	150	90	5.7	0.3	450	60
52	vidrio	300	2.5	150	90	5.7	0.3	500	60
55	vidrio	300	2.5	150	90	5.7	0.3	550	60
58	zafiro	300	2.5	150	90	5.7	0.3	550	60
59	zafiro	300	2.5	150	90	5.7	0.3	550	30

Figura 7. Temperatura en función de la relación de Argón-Oxígeno.

Figure 7. Temperature as a function of the Argon-Oxygen ratio.



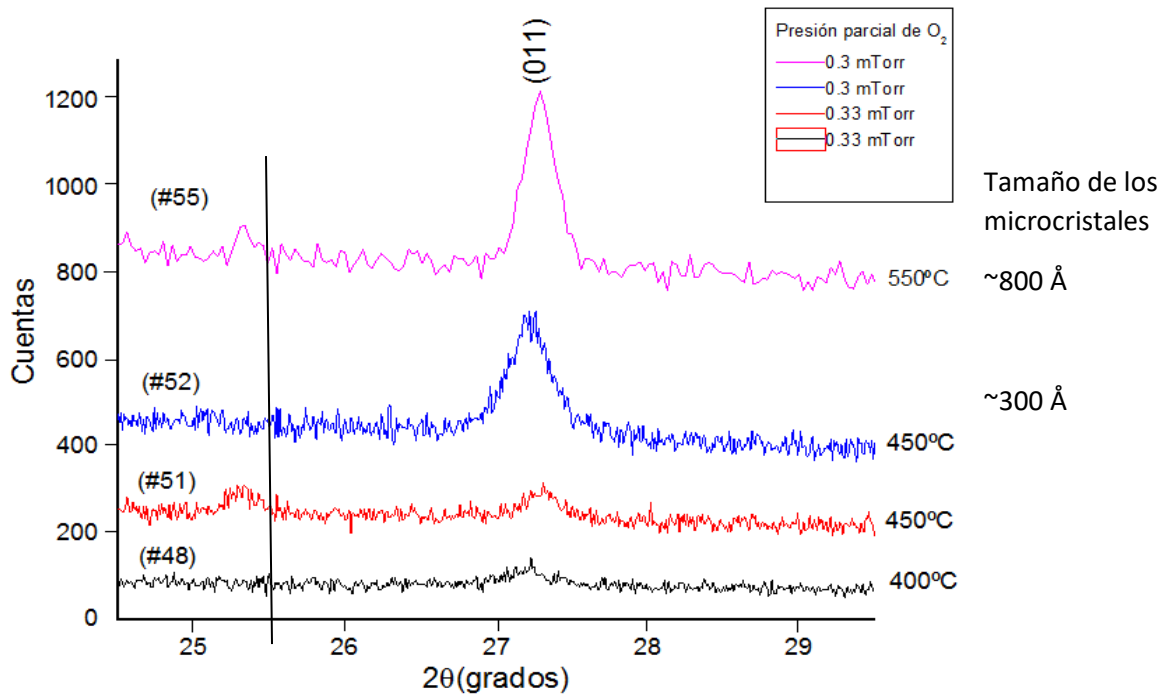
Estas muestras por su color marrón oscuro y su estructura cristalina, verificada por difracción de rayos X. Las muestras tenían además muy buena uniformidad en términos de color, lo que es indicio de espesor y composición uniforme a lo largo de la muestra y entre las que se destacan la #48, #51, #52, #55 y #59.

3.1. Estructura Cristalina

En las gráficas de la Figura 8 puede observarse que las muestras #48, #51, #52, #55 exhiben un pico cercano al ángulo $2\theta = 27.4^\circ$, correspondiente a la reflexión (011) de la estructura monoclinica del VO_2 . Para películas delgadas de VO_2 depositadas sobre sustratos amorfos, este pico y posiblemente la reflexión de segundo orden (022), que es mucho más débil son usualmente los únicos observados debido a que los cristales tienden a orientarse con sus planos (011) paralelos a la superficie del sustrato.

Figura 8. Espectros de XRD de varias muestras crecidas sobre sustrato de vidrio a diferentes temperaturas y a diferentes presiones parciales de oxígeno semejantes.

Figure 8. XRD spectra of various samples grown on glass substrate at different temperatures and similar oxygen partial pressures.



En general, además se puede observar la tendencia a que el pico sea más intenso y estrecho para temperaturas de crecimiento mayores, lo que evidencia que como se puede esperar los microcristales de ~800 Å y ~300 Å

para las muestras #55 y #52 respectivamente, las cuales tienen mayor tamaño a medida que esta temperatura fue mayor. Los tamaños de los microcristales fueron calculados con la ecuación de Scherrer (

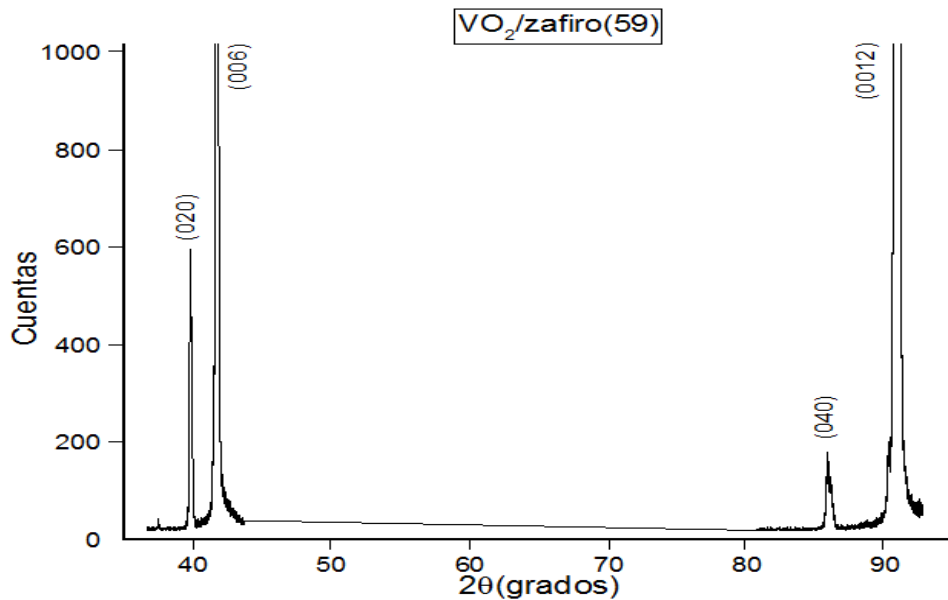
$D = \frac{K\lambda}{B \cos\theta}$, $K = 1$,), dado que no se conoce la forma del grano, en este caso, se ha tomado la constante de Scherrer como $K = 1$, B es la diferencia entre el ancho a la altura media del pico y el ancho medido por efecto del instrumento, λ la longitud de onda del instrumento.

El espectro de difracción de la muestra 55 exhibe un pico adicional al (011) en $2\theta \sim 25.4^\circ$. Este no corresponde a VO_2 y se atribuye a otro óxido de vanadio presente en la película, pero no es posible identificarlo con este pico solamente. Debido a que esta muestra se creció a la misma temperatura que la 52, pero con una presión parcial de oxígeno ligeramente mayor, es posible que esta fase adicional corresponda a una fase con mayor oxidación que el VO_2 .

Después de establecer unas condiciones adecuadas para la deposición de VO_2 , tal como se encontró en la figura 1, se procedió a emplear el zafiro como sustrato. Este cristal, en determinados planos de corte, favorece el crecimiento epitaxial del VO_2 . El zafiro es un buen conductor de calor y se funde a temperaturas muy altas, lo cual permitió alcanzar los 550°C o más durante 30 minutos sin temor a deformar el sustrato, lo que podría haber ocurrido para el vidrio. En la figura 9, se presenta el patrón de difracción de la muestra # 59, depositada sobre un sustrato de zafiro en corte c . El espesor de esta película fue de $2,800\text{\AA}$.

Figura 9. Patrón de difracción de la muestra #59 sobre zafiro.

Figure 9. Diffraction pattern of sample #59 on sapphire.



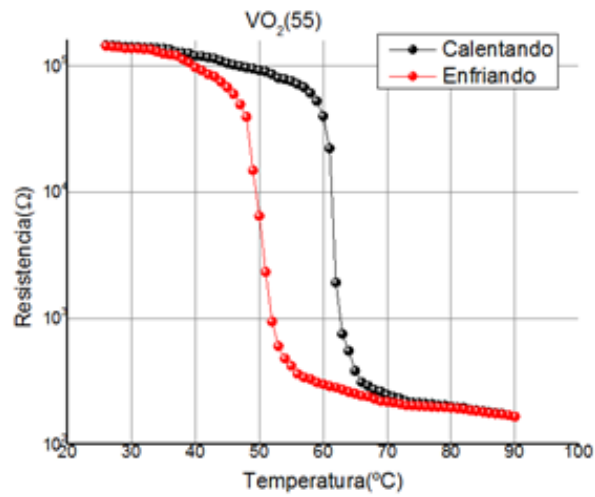
En el patrón de difracción se observan con alta intensidad los picos correspondientes a las reflexiones (006) y (0 0 12) del zafiro (indicados en la gráfica). Estas son las reflexiones esperadas para el zafiro en corte c , que significa que la superficie es paralela a la familia de planos (001) de este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

Con menor intensidad, como corresponde una película bastante delgada sobre este sustrato monocristalino, se observan los picos asignados a la reflexión (020) y su segundo orden (040) del VO_2 , lo que significa que los cristales del VO_2 en la película han crecido (1500\AA) con sus planos (010) paralelos a la superficie del sustrato, a diferencia del caso de las películas crecidas sobre vidrio. Por condiciones de interferencia, sólo se pueden observar los picos (020) y sus múltiplos. Aunque se intentó crecer películas más gruesas de $\text{VO}_2/\text{zafiro}$, se encontró que estas se despegaban del sustrato fácilmente. Por ejemplo, una muestra crecida

bajo las mismas condiciones que la # 59 pero durante 60 minutos, por lo que se esperaba tuviese el doble de grosor, se despegó en fragmentos tan pronto se retiró de la cámara. Esto se atribuyó al alto nivel de estrés en el que quedan las películas después de ser enfriadas a temperatura ambiente, luego de la deposición. A continuación, se presenta las gráficas de los patrones XRD de un grupo de muestra depositadas sobre zafiro evidenciando la reproducibilidad del proceso.

Figura 10. Histéresis para la muestra # 55.

Figure 10. Hysteresis for sample # 55



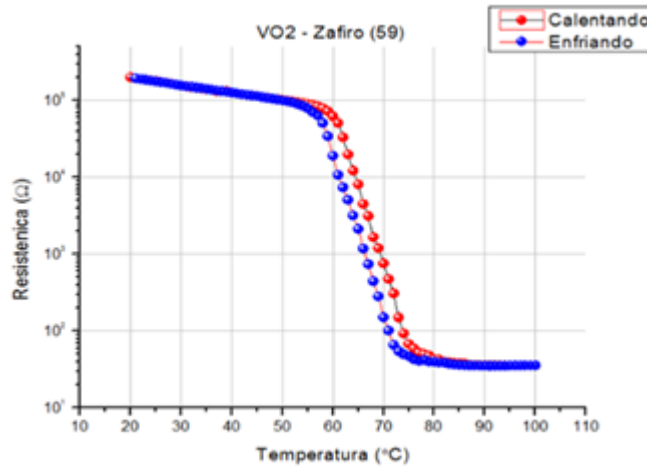
3.2. Medida de la Resistencia

A continuación, se presentan y comparan los resultados de las medidas de resistencia para la muestra # 55, crecida sobre vidrio y la muestra # 55 sobre zafiro.

En la Figura 10, se puede observar el fenómeno de histéresis para la muestra # 55. Sobre el punto medio de los dos valores de la temperatura de transición correspondientes a los procesos de calentamiento y enfriamiento, obtenemos el ancho de la curva de histéresis calculado en 12 °C.

La medida de la resistencia eléctrica en función de la temperatura muestra un cambio abrupto de la resistencia en el rango de temperatura medido, pasando de $1.3 \times 10^5 \Omega$ hasta $2.0 \times 10^2 \Omega$ entre los 50 °C y 70 °C; así este cambio en casi 3 órdenes de magnitud compara favorablemente con los obtenidos en trabajos publicados para películas de VO₂/vidrio. La temperatura de transición (durante el calentamiento), definida como aquella a la cual es más rápido el cambio en resistencia, se observó a una temperatura de ~62 °C, que es menor que el valor esperado de cerca de 68 °C, lo que sugiere que la película no es estequiométrica, de modo que en principio es posible mejorar los resultados con condiciones de fabricación ligeramente distintas.

Figura 11. Medida de la resistencia de VO₂ sobre zafiro, muestra # 59.
Figure 11. Measuring VO₂ resistance on sapphire, sample # 59.



La medida de resistencia hecha para la muestra #59, depositada sobre zafiro se presenta en la Figura 11.

Se observa en la Figura 6 que la curva de histéresis tiene un ancho de ~3°C, que es mucho menor que en el caso de la Figura 5, tal como podemos observar en la Tabla 2.

Tabla 2. Ancho de histéresis en función del espesor de la película.

Table 2. Hysteresis width as a function of film thickness.

Sustrato	Ancho (°C)	Espesor (Å)
Vidrio	~12	800
Zafiro	~3	2800

Adicionalmente, se observa que el resultado es el esperado para una muestra con mejor cristalización, como debe ocurrir sobre los sustratos de zafiro en comparación con los de vidrio. Es decir, el tamaño de los granos sobre el sustrato de zafiro es relativamente grande, y están bien orientados con respecto al sustrato, lo que se confirma con los resultados previamente presentados para la difracción de rayos X para la misma muestra. El cambio medido de la resistencia es de menos de 4 órdenes de magnitud, pasando de $7.9 \times 10^5 \Omega$ hasta 90Ω durante la transición. Este cambio, aunque substancial, es inferior a los mejores observados para VO₂/zafiro, que se acercan a los 5 órdenes de magnitud.

Por último, se evidencia que la transición (durante el calentamiento) ocurre a una temperatura muy cercana a los 68°C, que es la esperada para una muestra estequiométrica. Por otro lado, la transición ocurre en un rango de temperaturas de ~15°C, que es relativamente ancho para una muestra de VO₂/zafiro. Todo lo anterior sugiere que las condiciones de crecimiento usadas para fabricar la muestra # 59 han producido una muestra casi estequiométrica, pero con cristales relativamente pequeños (lo que podría estar asociado también al alejamiento de la estequiometría perfecta por el hecho de que hay más área de superficie).

4. CONCLUSIONES

- Se logró establecer condiciones para el crecimiento de películas delgadas VO₂ sobre sustratos de vidrio y zafiro utilizando la técnica de “sputtering” *cc* pulsado. Estas condiciones fueron: flujo de argón de 90 *sccm*, presión total de ~6 *mTorr*, presión parcial de oxígeno de 0.33 *mTorr*, potencia de 300 W, frecuencia de 150kHz, “tiempo inverso” de 2.5 μ seg y temperatura de sustrato de 550° C. Se encontró además a través de esta investigación que un flujo de argón relativamente bajo (hasta ~60 *sccm*) podría propiciar un ciclo de histéresis que hace difícil el control del proceso de oxidación con la concentración del gas reactivo.
- La técnica de “sputtering” *cc* pulsado es eficiente para la fabricación de películas dieléctricas, pero, particularmente en el crecimiento de óxidos, las condiciones de operación pueden resultar inestables. La estabilidad puede lograrse controlando el valor del tiempo inverso con respecto al periodo de la frecuencia de la fuente de energía utilizada. En este trabajo se encontró que un tiempo inverso correspondiente al 37.5% del período fue suficiente para lograr operación estable a presiones totales de ~6 *mTorr* y cuya relación Ar/O₂ en 19 a 550° fue considerable para obtener buenas películas con VO₂.
- La estructura cristalina de las películas se estudió por XRD, comprobándose que las muestras depositadas sobre sustratos de vidrio se orientan con sus planos (011) paralelos a la superficie del sustrato. En cambio, sobre zafiro en corte c las películas crecen con sus planos (010) orientados paralelos a la superficie del sustrato.
- Se observó que para la película sobre zafiro el cambio en la resistencia fue de 4 órdenes de magnitud durante la transición, mientras que para el vidrio varió entre 2 y 3 órdenes de magnitud. Los sustratos jugaron un papel importante en las características de las estructuras cristalinas.
- Las variaciones en la resistencia eléctrica presentada en este trabajo debidos a la transición aislante-metal son particulares y muy característicos de cada uno de los sustratos utilizados. Se cree que estas discrepancias son propiciadas por los parámetros y los tipos de red de cada una de las películas delgadas.

REFERENCIAS

- [1] S. Shin, S. Suga, M. Taniguchi, M. Fujisawa, H. Kanzaki, A. Fujimori, H. Daimon, Y. Ueda, K. Kosuge, and S. Kachi., *Vacuum-ultraviolet reflectance and photoemission study of the metal-insulator phase transition in VO₂, V₆O₁₃, and V₂O₃*, Physical Review B **41**, 8 (1990).
- [2]. Morin, F. J. *Oxides which show a metal to insulator transition at the Neel temperature*. Physical Review Letters **3**, 34 (1959).
- [3]. C. Batista, R. M. Ribeiro y V. Teixeira, *Synthesis and characterization of VO₂-based thermochromic thin films for energy-efficient windows*. Nanoscale Research Letters **6**, 301 (2011).
- [4]. Yi Li, Xinjian Yi y Tianxu Zhang, *Nanostructural and thermal optical properties of vanadium dioxide thin film*, Chinese Optics Letters **3**, 12 (2005).
- [5]. C.R. Aita and C. J. Gawlak, *The dependence of aluminum nitride film crystallography on sputtering plasma composition*. Journal of Vacuum Science and Technology A1, 403 (1983)
- [6]. Universidad de Vigo. España. Técnicas de producción de placas delgadas. <http://webs.uvigo.es/jserra/> Consultada 5 de Julio de 2011

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

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

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