



EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE DEPOSICIÓN EN LOS PARÁMETROS ESTRUCTURALES Y DE TRANSICIÓN METAL-AISLANTE, DE PELÍCULAS DELGADAS DE DIÓXIDO DE VANADIO (VO₂)

¹Marciano Santamaría L., ²Evgeni S. Cruz de Gracia, ³Luiz F. Schelp, ³Thiago Mori de Almeida y ³Rafael Domínguez Della Pace.

¹Universidad de Panamá, Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y Tecnología, Departamento de Física – email: msantamaria22@yahoo.es

²Universidad Tecnológica de Panamá, Facultad de Ingeniería eléctrica. Laboratorio de Sistemas Nanoestructurados – email: evgenicruz@yahoo.com.br, ecruz@if.ufrgs.br

³Departamento de Física- UFSM, 97105-900, Santa María, RS, Brasil

RESUMEN

Se investigó el efecto de la temperatura de deposición en los parámetros estructurales y de transición de la fase metal–aislante en películas delgadas de VO₂, producidas mediante la técnica de Erosión Iónica en atmósfera reactiva. Las muestras fueron producidas como monocapas y depositadas a distintas temperaturas sobre substratos de SiO₂/Si (100). La caracterización estructural por difracción de rayos X (XRD) mostró la presencia de la fase M1 del VO₂. Los parámetros de red y el volumen de la celda unitaria cambian levemente con el aumento de la temperatura de deposición. La caracterización eléctrica de la resistencia como función de la temperatura, por el método de cuatro puntas, muestra transición de fase reversible, con histéresis térmica en todas las muestras. Conforme aumenta la temperatura de deposición, se observó un incremento en la temperatura de transición (T_{MIT}), entre 67 °C y 73 °C, para el ciclo de calentamiento, manifestándose además, una disminución en la variación de la resistencia eléctrica durante la transición, afectando la forma y tamaño del lazo de histéresis. Los resultados experimentales demuestran que las películas delgadas de VO₂ son policristalinas y que la temperatura de deposición afecta los parámetros estructurales y de transición metal–aislante, explicando la aparición de estrés en el material depositado.

PALABRAS CLAVES

Transición Metal–Aislante (MIT), Erosión Iónica, Difracción de rayos X (XRD), Temperatura de Transición Metal–Aislante (T_{MIT}), Histéresis Térmica.

ABSTRACT

We have investigated the effect of the deposition temperature in the structural parameters and the metal–insulator phase transition of VO₂ thin films, produced by sputtering technique in a reactive atmosphere. Samples were produced as monolayers and deposited on SiO₂/Si (100) substrates at different temperatures. Structural characterization by X–ray diffraction (XRD) showed the presence of VO₂ (M1) phase. The lattice parameters and the unit cell volume change slightly with increasing deposition temperature. Electrical characterization of resistance as a function of temperature using the four point method shows reversible phase transition with thermal hysteresis in all samples. As the deposition temperature increases, an increase in the transition temperature (T_{MIT}) between 67 ° C and 73 ° C for the heating cycle is observed, along with a decrease in the variation of the electrical resistance,. Also, decreases in the variation of the electrical resistance affecting the shape and size of the hysteresis loop. Experimental results show that the VO₂ thin films are polycrystalline and the temperature deposition affects the structural parameters and metal–insulator transition, explaining the appearance of stress in the material.

KEYWORDS

Metal–Insulator Transition (MIT), Sputtering, X-ray diffraction (XRD), Metal–Insulator Transition Temperature (T_{MIT}), Thermal Hysteresis.

INTRODUCCIÓN

El VO₂ es un óxido de metal de transición que presenta una variación reversible abrupta en sus propiedades eléctricas y ópticas a una temperatura crítica, acompañado de un cambio en su estructura cristalina (Morin, 1959). Se han propuesto dos modelos (Mott–Hubbard & Peierls) como mecanismos relacionados con este fenómeno (Wentzcovitch *et al.*, 1994), (Eguchi *et al.*, 2008), (Huang *et al.*, 2008). En la actualidad se acepta que el origen de la transición de fase en el VO₂, radica en los dos mecanismos principales descritos por ambos modelos.

Esta transición de fase semiconductor–metal, más comúnmente referida en la literatura como transición metal–aislante (MIT, en

inglés) de primer orden, tiene lugar muy cerca de la temperatura ambiente (~ 66 °C), con la posibilidad de producir cambios en la resistividad eléctrica en un factor de 10^5 , en el caso de monocristales masivos (Ladd, 1969), y entre 10^3 y 10^4 , en películas delgadas (Gupta *et al.*, 2010).

Las grandes variaciones en las propiedades eléctricas del VO₂, son acompañadas por agudos cambios en las propiedades ópticas en torno a T_{MIT}, pudiendo llegar a producir incrementos en la reflectancia óptica por encima del 90%, en la región del infrarrojo, a una cierta longitud de onda, cuando el material se estructura en películas delgadas (Ruzmetov *et al.*, 2008a).

En su fase metálica, para $T > T_{MIT}$, el material posee una estructura cristalina con celda unitaria con simetría tetragonal o rutilo [VO₂(R)], con grupo espacial $P4_2/mnm$ y $Z = 2$ (Leroux, 1998). Conforme disminuye la temperatura, por debajo de T_{MIT}, para $T < T_{MIT}$, la estructura del VO₂ (R) experimenta una distorsión cristalográfica que da origen a una nueva estructura cristalina cuya celda unitaria tiene simetría monoclinica [VO₂ (M1)], con grupo de simetría espacial $P2_1/C$ y $Z = 4$. Sin embargo, en la fase semiconductor, otra estructura cristalográfica identificada como VO₂ (M2) puede surgir por la aplicación de estrés (Pouget *et al.*, 1975) o mediante dopado con alto contenido de Cr (Marezio *et al.*, 1972).

Todos estos comportamientos eléctricos, ópticos y estructurales en el VO₂, han sido observados en monocristales masivos y en películas delgadas. Sin embargo, desde el punto de vista científico y tecnológico, el VO₂ nanoestructurado en películas delgadas presenta ventajas frente a las muestras masivas. Las películas delgadas de VO₂, por ejemplo, puede soportar grandes cantidades de ciclos térmicos, prácticamente sin deteriorarse y sin comprometer su funcionalidad (Ko, 2008), a diferencia de los monocristales masivos, en los cuales unos pocos ciclos térmicos provocan la aparición de grietas y rajaduras a nivel microestructural, lo que afecta los parámetros de transición y compromete el empleo del material en futuras aplicaciones (Béteille, 1999). Esto se debe posiblemente a que las películas delgadas generalmente son policristalinas, lo que permite la relajación y acomodación de las tensiones en las fronteras de grano, ocasionadas

por la distorsión cristalográfica y las variaciones en el volumen de la celda unitaria durante el cambio de fase.

Por otro lado, dependiendo de las condiciones de deposición es posible afectar los parámetros de transición. Así, las películas delgadas de VO₂ tienden a presentar distintos comportamientos en sus propiedades eléctricas, ópticas y estructurales. Por ejemplo, las características de la MIT del VO₂ son dependientes de la presión parcial de O₂ utilizado durante la deposición [(Gan, 2004) (Ruzmetov *et al.*, 2008b)]; la temperatura de transición de fase puede incrementarse o disminuirse respecto al valor teórico reportado para las muestras masivas, mediante el estrés uniaxial transferido del sustrato a la película de VO₂ (Muraoka, 2002), afectando los parámetros de red; la T_{MIT}, el ancho y forma de la histéresis térmica de la resistencia eléctrica, que acompaña a la transición de fase, pueden reducirse mediante el dopaje de VO₂ con iones de Ti o Nb (Nishikawa *et al.*, 2011).

Esto abre la posibilidad, en principio, de optimizar el comportamiento del material mediante la manipulación de las condiciones de deposición, lo que ha generado gran interés en la investigación y desarrollo de dispositivos inteligentes con aplicaciones tecnológicas e industriales, basadas en este material. Por ejemplo, el comportamiento óptico suele tener aplicaciones en efectos de modulación de la luz, sensores de temperatura, recubrimientos en ventanas con alta eficiencia energética y conmutadores ópticos. También, puede ser aplicado en la fabricación de juntas túneles magnéticas usando el VO₂ como barrera de tunelamiento con la finalidad de mejorar la inyección de corrientes polarizadas en semiconductores. Por lo tanto, este estudio tiene como objetivo contribuir a develar la física que describe su comportamiento e investigar los distintos factores que afectan sus propiedades intrínsecas y los parámetros de transición del material, en la búsqueda de condiciones de deposición apropiadas para la obtención de un material óptimo para aplicaciones científicas y tecnológicas.

En este artículo reportamos el comportamiento de los parámetros estructurales y de la transición con el incremento de la temperatura de deposición. En relación a los parámetros estructurales, los espectros de XRD muestran un corrimiento del pico experimental correspondiente

al plano (011) hacia valores más elevados del ángulo de difracción, y al mismo tiempo, una disminución en la distancia interplanar y una celda unitaria más comprimida. En lo que respecta a los parámetros de transición, las curvas de resistencia en función de la temperatura, para muestras depositadas a temperaturas menores, evidencian un corrimiento de la temperatura de transición para valores menores. Por lo tanto, las propiedades estructurales y eléctricas de las películas de VO₂ son afectadas por la temperatura del sustrato durante el proceso de deposición. Ambos resultados son discutidos en el marco del stress microestructural inducido por la tendencia del material a mantener su volumen constante al transitar de la fase R a M1 y por la diferencia en el coeficiente de expansión termal entre el sustrato y la película de VO₂.

MATERIALES Y MÉTODOS

Películas delgadas de VO₂ fueron depositadas sobre sustratos de SiO₂/Si(100), a diferentes temperaturas, empleando la técnica de erosión iónica (magnetron sputtering por radiofrecuencia, RF) en configuración reactiva. El proceso de deposición de las películas se realizó en un sistema Balzers modelo BAK 600 capaz de alcanzar una presión de base menor a 6×10^{-6} Pa. El sistema está constituido por cuatro cañones para erosión de blancos metálicos o aislantes de 51 mm de diámetro, porta-sustrato, posicionado 50 mm arriba de los cañones, y equipado con una lámpara calefactora de 1000 W y sensor de temperatura, un obturador (*shutter* en inglés) que consiste de un disco de aluminio giratorio con abertura circular, situado entre los cañones y el porta-sustrato, que permite la exposición del sustrato al plasma débilmente ionizado.

La cámara de vacío es evacuada a una presión menor a 6×10^{-6} Pa. Gas noble de alta pureza (Ar), necesario para la formación de la descarga y la erosión, y O₂, como gas reactivo en el caso de la deposición de VO₂, son admitidos en la cámara mediante los controladores de flujo, y a través de la válvula de estrangulamiento se ajusta la velocidad de bombeo del sistema de vacío para que la presión total de la cámara se mantenga en aproximadamente 0,73 Pa, bajo bombeo continuo.

La capa o “*buffer*”, de SiO₂, de 2000 Å de espesor para aislar el sustrato de la película de VO₂, fue depositada sobre los sustratos de Si (100) a temperatura ambiente, a partir de un blanco de Si oxidado (99,99%). El blanco de vanadio metálico de alta pureza (99,5%) es colocado en un cañón para erosión.

La deposición de las películas de VO₂ fue realizada a temperaturas entre 430 °C y 520 °C. La potencia RF utilizada fue de 70 W, el flujo de Ar y O₂, de 20 sccm y 1,13 sccm, respectivamente y la proporción Ar/O₂, de 97,5%/2,5%, respectivamente. Luego de la deposición, las películas se dejaron enfriar hasta la temperatura ambiente dentro de la cámara de vacío.

El análisis estructural y la determinación de fases presentes en las películas de VO₂ fue realizado mediante la extracción de difractogramas de rayos X empleando el difractómetro Bruker D8 Advance (emisión K_α del cobre, $\lambda = 1,5416 \text{ \AA}$), en la configuración Θ - 2Θ (geometría Bragg-Brentano). La caracterización de transporte electrónico, por medición de la resistencia eléctrica en función de la temperatura, se realizó empleando el método patrón de cuatro puntas, en ciclos cerrados de calentamiento-enfriamiento de las muestras, en el intervalo de temperatura entre 30 °C y 100 °C. Se estudió el efecto de la temperatura de deposición en las propiedades estructurales y de transición eléctrica de las muestras producidas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra los patrones de difracción obtenidos a temperatura ambiente, para las muestras sintetizadas a distintas temperaturas e igual tiempo de deposición, sobre sustrato de SiO₂/Si(100).

Varios aspectos merecen ser destacados del análisis del patrón XRD mostrado en la Figura 1. El primero de ellos, por un lado, nos permite establecer que las películas de VO₂ producidas son policristalinas, debido a la presencia de picos de difracción procedentes de distintos planos cristalinos, y por otro, la coexistencia de las mismas fases estequiométricas en todos los espectros XRD. El segundo aspecto a destacar, está relacionado con la intensidad de los picos de XRD mostrados en la Figura 1. Todas las muestras indican la existencia

prevaliente del pico correspondiente al plano (011) de la fase VO₂ (M1). Sin embargo, la muestra 1216 es la que mejor textura presenta, debido a que el pico correspondiente al plano (011) es el que presenta mayor intensidad, en comparación con las otras muestras. Esto es indicativo que la muestra 1216 presentó una dirección preferencial de crecimiento a lo largo de la misma orientación [011], perpendicular al plano (011), en comparación con la otra orientación [101].

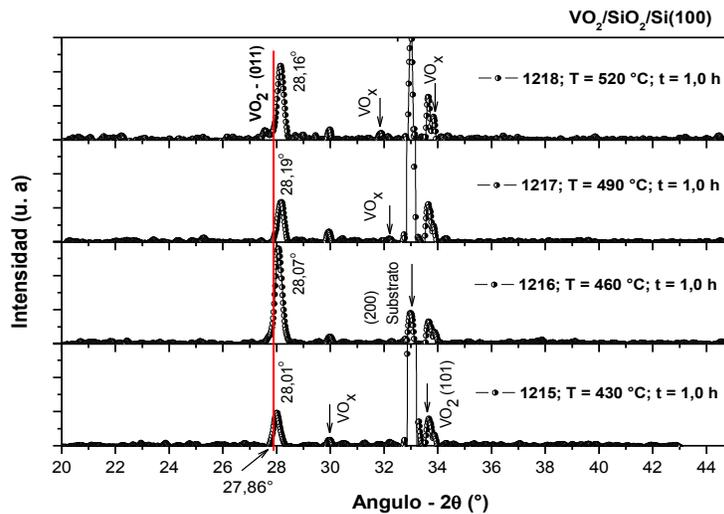


Fig. 1. XRD obtenido a temperatura ambiente, para monocapas de VO₂ sintetizadas sobre sustratos de Si (100) a diferentes temperaturas, igual contenido de O₂ e igual tiempo de deposición ($t = 1.0$ h). Se muestra la presencia de fases adicionales VO_x. La línea roja en el gráfico, indica la posición del pico teórico del VO₂ correspondiente al plano (011).

El tercer aspecto está relacionado con el leve corrimiento del pico experimental del VO₂, en relación al pico patrón correspondiente al plano (011). La línea de referencia en color rojo, indicada en el gráfico, muestra la posición del pico patrón del plano (011) de la fase monoclinica (M1) del VO₂, a $2\theta \cong 27,86^\circ$ de acuerdo a la ficha 09-0142 del ICDD (*International Centre for Diffraction Data*, en inglés), sugiriendo que los picos obtenidos presentan un corrimiento hacia valores más elevados del ángulo, a medida que aumenta la temperatura del sustrato. Montardo Escobar (2011) y Cruz de Gracia (2012) reportaron un resultado parecido para muestras depositadas a alta

temperatura (500 °C y más) utilizando potencia RF y DC, respectivamente.

El corrimiento del pico experimental del plano (011), en relación al pico patrón, observado en el difractograma de XRD, es una consecuencia de la disminución de los parámetros de red “*b*” y/o “*c*” de la estructura cristalina del VO₂ (M1), lo que provoca una disminución de la distancia interplanar entre planos (011) (Fig. 3), en correspondencia con la temperatura del sustrato durante la deposición; se observa una tendencia en el corrimiento del pico hacia valores más elevados del ángulo de difracción, conforme aumenta la temperatura de deposición de la muestra.

Debe recordarse que tanto el VO₂, formado en las diferentes muestras producidas, como el sustrato empleado para la deposición, están sometidos a una temperatura por encima de 400 °C durante la síntesis. La alta temperatura, durante la síntesis, provoca la expansión de la estructura cristalina, tanto del sustrato como de la película de VO₂ en su fase rutilo, que al enfriarse hasta la temperatura ambiente, la contrae nuevamente y adicionalmente, genera la distorsión cristalográfica del VO₂ durante la transición y la consecuente formación de la fase monoclinica M1, con un volumen de celda unitaria diferente al que corresponde a la fase rutila.

Factores como la diferencia entre el coeficiente de expansión térmico entre el sustrato y la película de VO₂, sugieren la aparición de estrés tensil en el plano de la muestra, a nivel de la microestructura de la película, provocando pequeñas variaciones en las dimensiones de los parámetros de red de la celda unitaria, dando como resultado el desplazamiento de los picos experimentales, respecto a las posiciones reportadas teóricamente, tal como es mostrado en el patrón XRD indicado en la Figura 1. Este resultado concuerda con lo que reporta Ruzmetov *et al.*, (2007), donde sugiere la influencia del sustrato como una de las causas del estrés tensil que se ejerce en la red cristalina del VO₂.

El corrimiento del pico correspondiente al plano (011), obtenido en los resultados mostrados en la Figura 1, está asociado a las propiedades intrínsecas del material, pues apareció en todas las muestras

depositadas sobre silicio con buffer de SiO₂. El leve desplazamiento del pico experimental es debido a la disminución de los parámetros de red “*b*” y “*c*” del VO₂ (M1), con una consecuente disminución de la distancia entre los planos (011) y una celda unitaria más comprimida en estas direcciones, conforme aumenta la temperatura de deposición de las muestras.

La Figura 2 muestra el comportamiento con la temperatura de deposición de los parámetros de red *b* y *c* de la celda unitaria de las películas de VO₂ en su fase monoclinica M1. Para la muestra sintetizada a la temperatura de 430 °C, se observa que los parámetros de red *b* y *c* (4,505 Å y 5,337 Å), son menores 0,27% y 0,71% respectivamente, en relación al “bulk” (4,517 Å y 5,375 Å). Sin embargo, conforme se incrementa la temperatura de deposición de las muestras, se observa un decrecimiento marcado en el comportamiento del parámetro de red *b*, en comparación con el comportamiento del parámetro de red *c*. El comportamiento mostrado en la Figura 2, indica que en muestras producidas a una temperatura de síntesis de 520 °C (*b*=4,460 Å, *c*=5,340 Å), el parámetro *b* experimenta un decrecimiento en su longitud de ~1,0 %, en relación al valor correspondiente a 430 °C (4,505 Å); mientras que el parámetro *c* experimenta un incremento en su longitud de ~0,06 %, con relación al valor obtenido en la muestra producida a la temperatura más baja de deposición (430 °C, *c*=5,337 Å). Esta tendencia en el comportamiento de los parámetros de red, sugiere, por un lado, que la estructura cristalina del material está sometida a un estrés tensil resultante en la dirección del eje cristalográfico *c*, que se incrementa con la temperatura de deposición, provocando el incremento del parámetro *c*; y por otro lado, también es afectada por un estrés compresivo en la dirección del eje *b*, que provoca una disminución del parámetro de red, al incrementarse la temperatura de deposición.

El comportamiento de los parámetros de red *b* y *c* a la temperatura de deposición de 520 °C, explica la razón por la cual el pico experimental XRD de la muestra 1218, experimentó una disminución en el ángulo de difracción, en relación a la muestra 1217. Otra consecuencia de la variación de los parámetros de red en la estructura del VO₂ (M1) es la variación de la distancia interplanar y el volumen de la celda unitaria. La Figura 3 muestra el comportamiento de estos parámetros, en función de la temperatura de deposición. Se observa que tanto la

distancia interplanar, como el volumen, tienden a disminuir lentamente con el incremento de la temperatura de deposición.

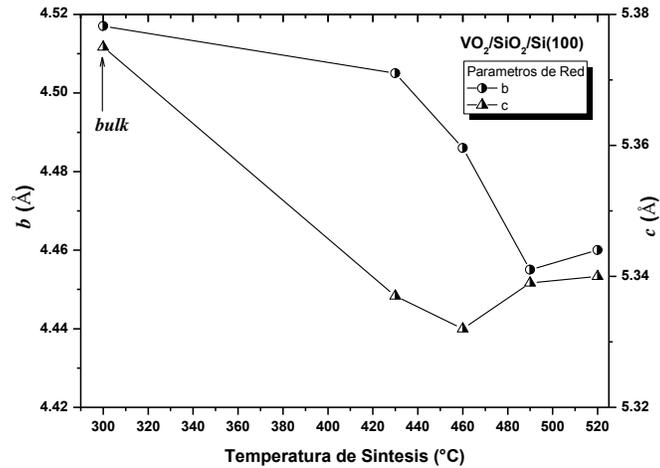


Fig. 2. Dependencia con la temperatura de deposición de los parámetros de red b y c de la celda unitaria de películas delgadas de VO_2 en la fase M1, sintetizadas sobre sustratos de $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$. La línea sólida representa una guía para los ojos.

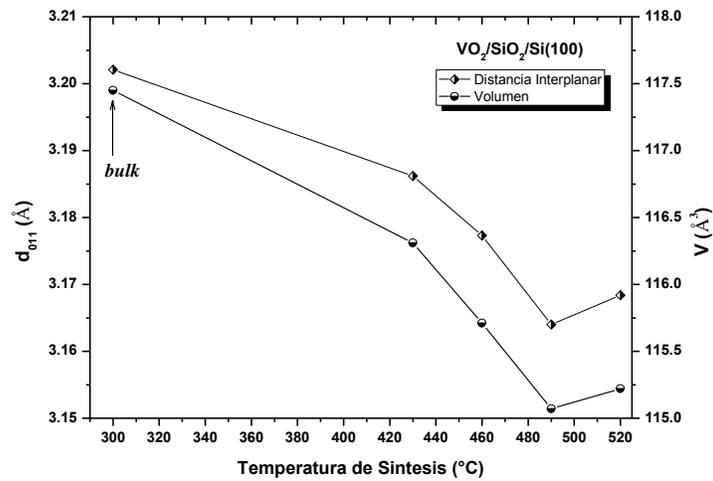


Fig. 3. Dependencia con la temperatura de deposición de la distancia interplanar y el volumen de la celda unitaria de películas delgadas de VO_2 (M1), sintetizadas sobre sustratos de $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$. La línea sólida representa una guía para los ojos.

Los resultados obtenidos sugieren que las posibles consecuencias en el comportamiento de los parámetros estructurales del material, al incrementarse la temperatura de deposición, tienen su origen en dos aspectos fundamentales. Por un lado, la distorsión cristalográfica ocasionada por la transición de fase, origina variaciones en el volumen de la celda unitaria en su fase rutila y monoclinica¹, sugiriendo que los cambios ocasionados en el volumen de la estructura cristalina del VO₂ al transitar de la fase R a M1, es una posible causa del stress intrínseco inducido en el plano (011) de la red. Hay una tendencia del material a mantener el volumen constante, pues como fue mencionado, el VO₂ es depositado a una temperatura arriba de la temperatura de transición, en la fase rutila (~ 500 °C); y por otro, la presencia de stress tensil en el plano de la muestra, ocasionado por la diferencia en el coeficiente de expansión termal entre el sustrato y la película de VO₂, capaz de producir un estrés compresivo en la dirección perpendicular, lo que provoca variaciones en los parámetros estructurales *b* y *c* del VO₂ (M1). Este comportamiento de los parámetros estructurales con el incremento de la temperatura de deposición (Figura 2), se manifiesta en los resultados presentados en la Figura 1, al presentarse un corrimiento del pico experimental correspondiente al plano (011) hacia valores más elevados del ángulo de difracción, y al mismo tiempo, produciendo una disminución en la distancia interplanar y una celda unitaria más comprimida, tal como se muestra en la Figura 3.

De los resultados obtenidos para el FWHM correspondientes al plano (011) del VO₂ (M1) y mostrados en la Figura 4, puede notarse que no hay una tendencia en el comportamiento del ancho de pico con el incremento de la temperatura de deposición de las muestras. Dado que el corrimiento del pico de difracción, respecto al pico patrón (011), es mayor a medida que se incrementa la temperatura de deposición, sugiriendo un mayor estrés en la microestructura de la película de VO₂, los resultados aquí obtenidos sugieren igualmente, que este incremento de estrés a nivel estructural del material no tiene ningún efecto en el ancho de pico de difracción (valor del FWHM encontrado).

¹ Según cálculos realizados mediante el software CaRIne Crystallografy 3.1, empleando las constantes de red y posiciones atómicas reportadas por Leroux et al. (1998), el volumen de la celda unitaria de la fase VO₂ (M1) es de **117,46 Å³**. Resultado que concuerda con el reportado en la Figura 3 para el "bulk".

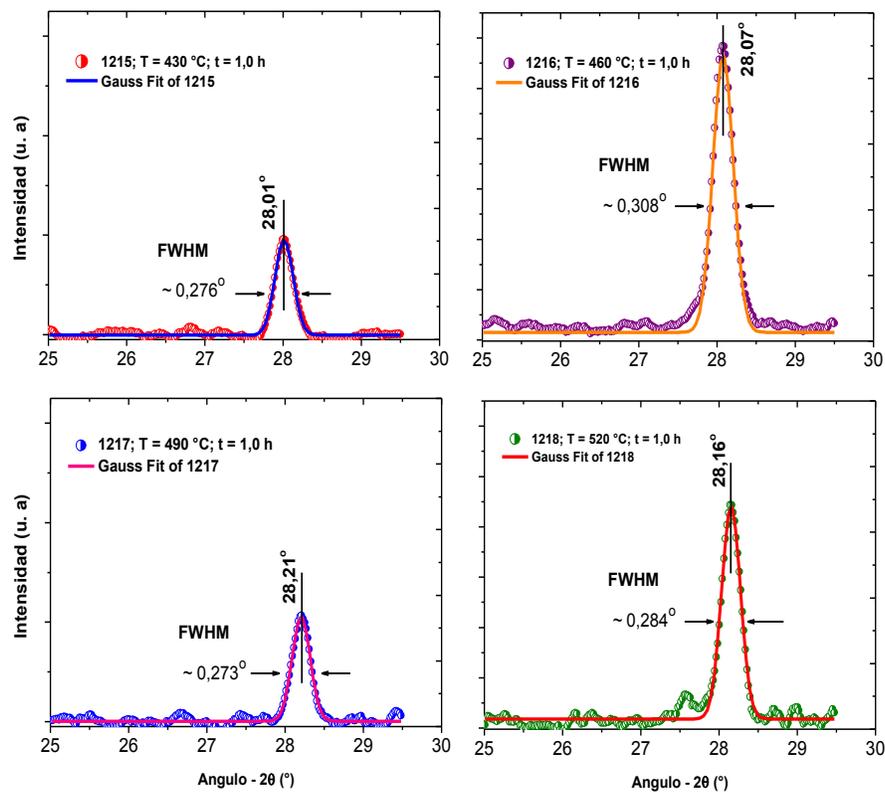


Fig. 4. Ajuste Gaussiano del pico XRD correspondiente al plano (011), obtenido a temperatura ambiente, para las muestras 1215 a 1218 depositadas a diferentes temperaturas en sustratos de Si (100) e igual tiempo de deposición. Se indica el FWHM de pico para cada una de las muestras.

Siendo que el estrés a nivel estructural del material no tiene efecto en el valor del FWHM encontrado, hemos utilizado los resultados del FWHM para estimar el tamaño promedio aparente de los granos que conforman la microestructura de la película de VO₂ (M1) y poder estudiar el efecto de tamaños de granos en el ancho de los picos. La estimación del tamaño promedio de los granos ($\langle \tau \rangle$) se realizó empleando la relación de Debye-Sherrer:

$$\langle \tau \rangle \cong \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

donde λ es la longitud de onda empleada en el XRD, β es el FWHM del pico, en radianes, y θ es el valor del ángulo correspondiente al máximo del pico. La Figura 5 contiene los resultados obtenidos para la estimación del tamaño promedio aparente de los granos en función de la temperatura, para cada una de las muestras depositadas.

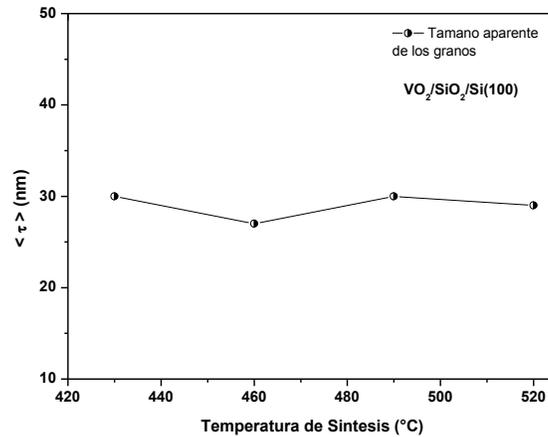


Fig. 5. Comportamiento del tamaño promedio aparente de granos con la temperatura de deposición, para las muestras 1215 a 1218 depositadas sobre substratos $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$.

De los resultados presentados en la Figura 5, se concluye que, para las condiciones de deposición utilizadas en el presente trabajo, el tamaño promedio de los granos que constituyen la microestructura del VO_2 (M1) en cada una de las muestras no depende significativamente de la temperatura de deposición, obteniéndose muestras constituidas por granos con un tamaño promedio de 29 nm.

Autores como Brassard *et al.*, (2005) y Msomi & Nemraoui (2010), evaluaron el comportamiento del tamaño promedio aparente de granos en películas de VO_2 , empleando el mismo procedimiento, y reportaron resultados que sugieren que el tamaño promedio aparente de los granos no sólo depende de la temperatura de deposición, sino también de otros parámetros, muy ligados a la temperatura del sustrato durante la deposición, como el tiempo de deposición y el espesor de la película. Los resultados reportados por Brassard *et al.*, (2005), sugieren que películas delgadas producidas a una elevada temperatura ($\sim 500^\circ\text{C}$)

experimentan un incremento en el tamaño promedio aparente de los granos, a medida que se incrementa tanto el espesor de la película como el tiempo de deposición. Por otro lado, Msomi (2010), que empleó una metodología muy similar a la nuestra, sugiere que películas delgadas producidas a distintas temperaturas (entre 450 °C y 550 °C), con espesor constante y a un tiempo de deposición constante (2,0 h), experimentan igualmente, un incremento en el tamaño promedio aparente de los granos. A la luz de estos reportes, es plausible sugerir que el comportamiento constante en el tamaño promedio aparente de los granos de las películas de VO₂ producidas, se justifica debido a un tiempo insuficiente en el proceso de deposición (1,0 h), que garantice un mayor tiempo de exposición del sustrato al plasma.

En la Figura 6 se presenta la dependencia con la temperatura de la resistencia eléctrica normalizada, calculada como $R(T)/R_{max}$, siendo $R(T)$ la resistencia a cualquier temperatura y R_{max} el valor máximo de la resistencia obtenida a la temperatura más baja de medición en cada caso. Puede observarse en la Figura 6, que todas las muestras medidas presentan la curva de histéresis térmica, característica del VO₂, en el intervalo de temperatura estudiado, manifestándose igualmente, una disminución de la resistencia eléctrica con el incremento de la temperatura, donde la transición metal-aislante, ocurre a una temperatura crítica. Se observa además, que la temperatura de transición (T_{MIT}) es dependiente de la temperatura de deposición de cada monocapa. Para monocapas depositadas a temperaturas menores existe un corrimiento de la temperatura de transición para valores menores.

Para investigar cuantitativamente los parámetros que caracterizan la MIT en cada una de la muestras, en especial la temperatura de transición, y así poder hacer comparaciones y alguna posible correlación con el comportamiento de los parámetros estructurales, empleamos la aproximación de la derivada del logaritmo de $R(T)$ con respecto a la temperatura [$d\log(R(T))/dT$], para el ciclo de calentamiento y enfriamiento. La Figura 7 es un gráfico representativo de los resultados obtenidos para la derivada respecto a la temperatura del $\log R$, en función de la temperatura, para la muestra 1217.

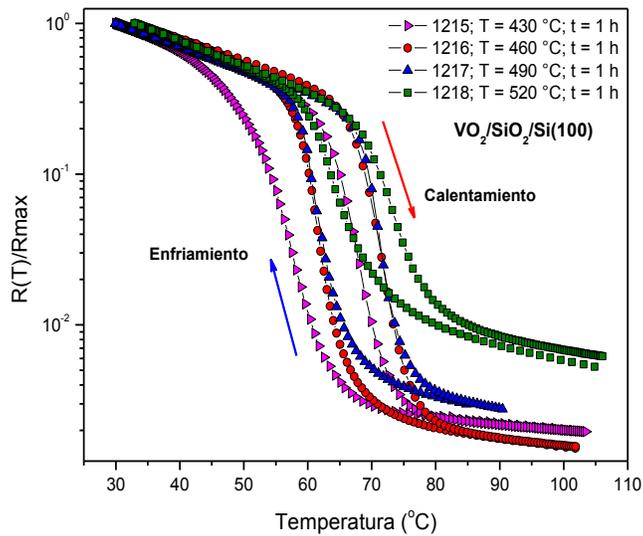


Fig. 6. Curvas de resistencia eléctrica normalizada como una función de la temperatura, mostrando el lazo de histéresis característico del VO₂, en ciclos cerrados de enfriamiento-calentamiento, para las muestras 1215 a 1218, depositadas sobre sustratos de Si (100).

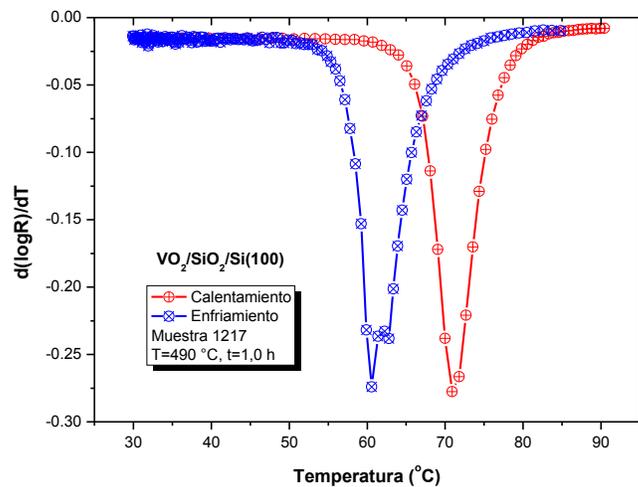


Fig. 7. Dependencia con la temperatura de la derivada logarítmica de R respecto a T, para una de las películas delgadas de VO₂ (muestra 1217), mostrando su comportamiento para el ciclo de calentamiento y enfriamiento.

En la Figura 7 puede observarse que la T_{MIT} , definida como la posición del pico de la curva de la derivada, difiere para el ciclo de calentamiento y de enfriamiento, indicando que la transición en el material no se realiza a la misma temperatura de equilibrio, lo que justifica la histéresis térmica observada en las curvas de la Figura 6 (Donev, 2008).

En la Figura 8 se observa el procedimiento empleado para la determinación de los parámetros de transición eléctrica de las películas sintetizadas, haciendo el ajuste de los resultados experimentales correspondientes al ciclo de calentamiento de la muestra 1216, mediante una curva *Gaussiana*. Obsérvese que la curva teórica acompaña satisfactoriamente los puntos experimentales, especialmente en la región de transición metal–aislante.

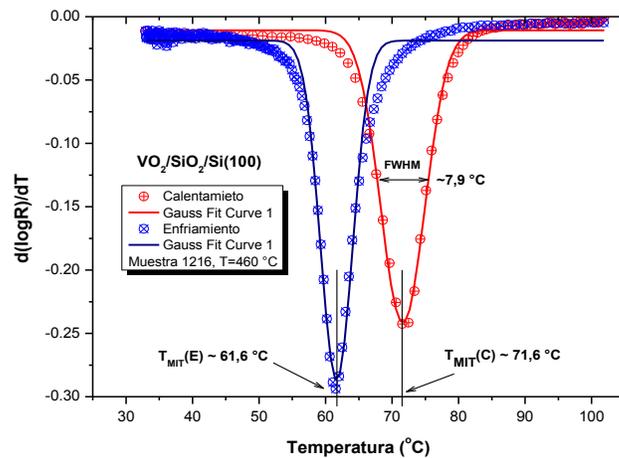


Fig. 8. Determinación de los parámetros de MIT mediante ajuste de una curva Gaussiana a los resultados experimentales de la derivada del $\log R(T)$, para el ciclo de calentamiento y enfriamiento correspondiente a la muestra 1216 sintetizada a 460 °C.

En relación, a las muestras representadas en la Figura 6, la T_{MIT} resultó con valores comprendidos entre 67 °C a 73 °C para el ciclo de calentamiento (Cuadro 1). Como fue mencionado anteriormente, para películas delgadas depositadas a temperaturas menores, existe un corrimiento de la T_{MIT} para valores menores. Estos valores son congruentes y están próximos a los reportados en la literatura para la T_{MIT} , en el caso de material masivo monocristalino es de 66 °C (Ladd, 1969) y para películas delgadas policristalinas, en ausencias de estrés y dopaje, es de 68 °C (Nishikawa *et al.*, 2011).

El ancho máximo a media altura de pico (*FWHM*), de la curva de ajuste es asociado al intervalo variable de temperatura de transición (ΔT). Obsérvese que el ΔT más estrecho sucede para la muestra 1217 sintetizada cerca a los 490 °C (5,8 °C). (Cuadro 1). Por otro lado, el ancho del lazo de histéresis térmica (ΔH), correspondiente a la diferencia entre las temperaturas de transición para las curvas de calentamiento y enfriamiento, es igualmente dependiente de las condiciones de deposición. Para monocapas sintetizadas a temperaturas menores existe un leve aumento de ΔH , como se muestra en el Cuadro 1.

Por último, el orden de magnitud de la variación de la resistencia eléctrica ΔR , denominada también amplitud de la transición (en décadas), está definido como el área bajo la curva de la derivada (Brassard *et al.*, 2005). Obsérvese que el mayor valor de ΔR (2,0) sucede para la muestra 1216. El Cuadro 1 resume los resultados obtenidos para los parámetros característicos de la MIT de las muestras cuyo comportamiento eléctrico se presenta en la Figura 6.

Los resultados del Cuadro 1 muestran que las monocapas de VO₂ depositadas sobre sustratos de SiO₂/Si(100) exhiben temperatura de transición próxima a la que se reporta en monocristales (66 °C) y películas delgadas policristalinas (68 °C), estando relacionada con la temperatura de deposición de las mismas. Sin embargo, no debemos descartar que el incremento de la T_{MIT} durante los ciclos térmicos de calentamiento-enfriamiento, encontrado en el comportamiento de las muestras, esté vinculado a la posible influencia del estrés que actúa a nivel microestructural de las películas de VO₂. La muestra 1217, presentó mayor agudeza y brusquedad en la transición, ya que su MIT se realiza en un intervalo de temperatura más pequeño, comparado con las otras muestras; sin embargo el orden de magnitud en la variación de su resistencia eléctrica durante la transición fue de 1,6 décadas, siendo la muestra 1216, la que experimentó una mayor variación en la resistencia (2.0 décadas). Este comportamiento en la muestra 1216 está de acuerdo con el patrón XRD obtenido, ya que como mencionamos, presentó una mejor dirección preferencial de crecimiento, manifestando una mejor cristalinidad y orden en su estructura.

Cuadro 1. Parámetros que caracterizan la MIT de películas delgadas de VO₂ sintetizadas en sustrato SiO₂/Si(100) a diferentes temperaturas y tiempo de deposición de 1,0 h. (C) representa calentamiento y (E) enfriamiento.

Muestra	T (°C)	T _{MIT}	ΔT	ΔH	ΔR
1215	430	67,8 (C)	8,5	10,6	1,7
		57,2 (E)			
1216	460	71,6 (C)	7,9	10,0	2,0
		61,6 (E)			
1217	490	71,4 (C)	5,8	9,7	1,6
		61,6 (E)			
1218	520	73,3 (C)	8,6	9,0	1,0
		64,3 (E)			

Tanto el ancho de histéresis térmica ΔH , como el intervalo de temperatura durante la transición ΔT , tienden a experimentar un leve aumento para monocapas depositadas a temperatura menores, sin embargo, esa tendencia en ΔT se pierde a la temperatura de 520 °C, en la muestra 1218. Este comportamiento de los parámetros de transición, pudiera entenderse preliminarmente, desde la perspectiva de la influencia del estrés que se ejerce en la estructura de las diferentes muestras cristalinas, con el incremento de la temperatura, favoreciendo en cierta medida algunos parámetros de transición eléctrica, como el intervalo de temperatura durante la transición (ΔT) y el ancho de la histéresis térmica (ΔH). Ambos parámetros tienden a disminuir con el incremento de la tensión. En ese sentido, se destaca el hecho que, dependiendo de las aplicaciones, comúnmente las investigaciones en este material están enfocadas a la optimización de sus propiedades y parámetros de transición, tratando de lograr un material que manifieste gran variación en sus propiedades eléctricas y ópticas, agudeza y brusquedad durante la transición, ancho de histéresis estrecho y, por supuesto, temperatura de transición lo más cercana a la temperatura ambiente, lo que consagraría al material en aplicaciones ópticas inmediatas como en ventanas inteligentes.

También, es bueno resaltar que, el comportamiento observado en la temperatura de transición manifestada por las muestras producidas, para el ciclo de calentamiento y enfriamiento, con el incremento de la temperatura de deposición, puede interpretarse igualmente como una

consecuencia de la presencia de estrés inhomogéneo y variable a nivel microestructural. Con el incremento de la temperatura de deposición, el estrés residual en el material también se incrementa, provocando variaciones en los parámetros estructurales y de transición eléctrica del material.

CONCLUSIÓN

Las propiedades estructurales, eléctricas y los parámetros de transición de las películas de VO₂ son afectadas por la temperatura del sustrato durante el proceso de deposición

Las películas de VO₂ depositadas son policristalinas, y la coexistencia de las mismas fases en los espectros de difracción pone de manifiesto la importancia del control preciso de los parámetros de deposición en el proceso de síntesis, lo que permite la reproducibilidad de las muestras.

Con el incremento de la temperatura del sustrato durante la deposición, el pico de difracción correspondiente al plano cristalino (011) experimenta un corrimiento hacia valores más elevados del ángulo de difracción, en relación al pico patrón, provocando variaciones en los parámetros de red *b* y *c* del VO₂ (M1). Se infiere un estrés inhomogéneo a nivel microestructural, que afecta igualmente la distancia interplanar y el volumen de la celda unitaria.

Los resultados de las medidas de transporte electrónico de las películas producidas, están de acuerdo con los resultados XRD obtenidos, ya que todas las muestras evidencian la formación de VO₂ (M1) al presentar transición eléctrica del estado aislante al semiconductor, a una temperatura crítica muy próxima a la reportada en la literatura para el caso de las películas delgadas (68 °C). Los parámetros MIT, tales como la temperatura de transición, intervalo de transición, ancho de histéresis térmica y variación de la resistencia, dependen de la temperatura de deposición de las películas de VO₂, siendo que la T_{MIT} se incrementa con el incremento de la temperatura, lo que se interpreta como una consecuencia del estrés inhomogéneo a nivel microestructural.

AGRADECIMIENTO

El desarrollo de este trabajo ha sido posible gracias al proyecto de Colaboración Internacional “Ventanas Inteligentes” COL10-036 financiado parcialmente por la Secretaría Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (SENACYT) de la República de Panamá. Igualmente, se agradece el apoyo de las siguientes Instituciones brasileñas de apoyo a la investigación: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) y Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul. (FAPERGS).

REFERENCIAS

Béteille, F., L. Mazerolles, & J. Livage. 1999. Microstructure and Metal-Insulating Transition of VO₂ Thin Films. *Mater. Res. Bull.* 34(14/15): 2177-2184.

Brassard, D., S. Fourmaux, M. Jean-Jacques, J. C. Kieffer & M. A. El Khakani. 2005. Grain Size Effect on the Semiconductor-Metal Phase Transition characteristics of Magnetron-Sputtered VO₂ Thin Films. *Appl. Phys. Lett.* 87(5): 051910 1-3; <http://dx.doi.org/10.1063/1.2001139>.

Cruz De Gracia, E. S. 2012. Optimización del VO₂ en Ventanas Inteligentes. Panamá: Dirección de Gestión de Ciencia y Tecnología. Secretaría Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (SENACYT).

Donev, E. U. 2008. Metal-Semiconductor Transition in Nanoscale VO₂ - Thin Films, Subwavelength Holes, and Nanoparticles. Tesis de PhD. Vanderbilt University. Nashville, Tennessee.

Eguchi, R., M. Taguchi, M. Matsunami, K. Horiba, K. Yamamoto, Y. Ishida, A. Chainani, Y. Takata, M. Yabashi, D. Miwa, Y. Nishino, K. Tamasaku, T. Ishikawa, Y. Senba, H. Ohashi, Y. Muraoka, Z. Hiroi, & S. Shin. 2008. Photoemission Evidence for a Mott-Hubbard Metal-Insulator Transition in VO₂. *Phys. Rev. B* 78(7): 075115; doi 10.1103/PhysRevB.78.075115.

Gan, F. Y. & P. Laou. 2004. Optical and Electrical Properties of Sputtered Vanadium Oxide Films. 22(3). J. Vac. Sci. Technol. A 22: 879; <http://dx.doi.org/10.1116/1.1676417>.

Gupta, A., J. Narayan & T. Dutta. 2010. Near bulk semiconductor to metal transition in epitaxial VO₂ thin films. Appl. Phys. Lett. 97: 151912; <http://dx.doi.org/10.1063/1.3503632>.

Huang, X., W. Yang & U. Eckern. 2008. Metal-insulator transition in VO₂: a Peierls-Mott-Hubbard Mechanism. cond-mat/9808137.

Ko, Ch. & Sh. Ramanathan. 2008. Stability of Electrical Switching Properties in Vanadium Dioxide Thin Films Under Multiple Thermal Cycles Across the Phase Transition Boundary. J. Appl. Phys. 104 (1-4): 086105; <http://dx.doi.org/10.1063/1.3000664>.

Ladd, L. A. & W. Paul. 1969. Optical and Transport Properties of High Quality Crystals of V₂O₄ Near the Metallic Transition Temperature. Solid State Commun. 7(4): 425 - 428.

Leroux, Ch., G. Nihoul, & Van Tendeloo. G. 1998. From VO₂(B) to VO₂(R): Theoretical Structures of VO₂ polymorphs and in Situ Electron Microscopy. Phys. Rev. B 57(9): 5111 - 5121.

Marezio, M., D.B. McWhan, J.P. Remeika, P.D.Dernier. 1972. Structural Aspects of the Metal-Insulator Transitions in Cr-Doped VO₂. Phys. Rev. B 5(7): 2541-2551.

Montardo, E. V. 2011. Estudo da Transição Cristalográfica em Filme Fino de VO₂ por Difração de Raios - X. Tesis de Maestría. Universidad Federal de Santa Maria, Santa Maria, Brasil.

Morin, F. J. 1959. Oxides Which Show a Metal to Insulator Transition at The Neel Temperature. Phys. Rev. Lett. 3(1): 34–36.

Msomi, V. & O. Nemraoui. 2010. The Influence of Deposition Temperature on Vanadium Dioxide Thin Films Microstructure and Physical Properties. S Afr J Sci. 106(11/12), Art. #297, 4 pages. DOI: 10.4102/sajs.v106i11/12.297.

Muraoka, Y. & Z. Hiroi. 2002. Metal–Insulator Transition of VO₂ Thin Films Grown on TiO₂ (001) and (100) substrates. Appl. Phys. Lett. 80(4): 583 - 585.

Nishikawa, M, T. Nakajima, T. Kumagai, T. Okutani & T. Tsuchiya. 2011. Adjustment of Thermal Hysteresis in Epitaxial VO₂ Films by Doping Metal Ions. J. Ceram. Soc. Jpn. 119(1391): 577-580).

Pouget, J. P., H. Launois, J. P. D'Haenens, P. Merenda & T. M. Rice. 1975. Electron Localization Induced by Uniaxial Stress in Pure VO₂. Phys. Rev. Lett. 35: 873-875. DOI:10.1103/PhysRevLett.35.873.

Ruzmetov, D., K. T. Zawilski, V. Narayanamurti & Ramanathan. 2007. Structure-Functional Property Relationships in RF-Sputtered Vanadium Dioxide Thin Films. J. Appl. Phys. 102(11): 113715-113715.

Ruzmetov, D., K. T. Zawilski, S. D., Senanayake, V. Narayanamurti & S. Ramanathan. 2008a. Infrared Reflectance and Photoemission Spectroscopy Studies across the Phase Transition Boundary in Thin Film Vanadium Dioxide. J. Phys.: Condens. Matter 20(46): 465204.

Ruzmetov, D., S. D. Senanayake, V. Narayanamurti & S. Ramanathan. 2008b. Correlation between metal-insulator transition characteristics and electronic structure changes in vanadium oxide thin films. Phys. Rev. B 77: 195442; DOI:10.1103/PhysRevB.77.195442

Wentzcovitch, R. M., W. W. Schulz & P. B. Allen. 1994. VO₂: Peierls or Mott-Hubbard? A View from Band Theory. Phys. Rev. Lett. 72(21): 3389-3392.

Recibido julio de 2013, aceptado noviembre de 2013.