

Universidad Autónoma de Baja California
Facultad de Ciencias



**OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE DEPÓSITO DE
PELÍCULAS DE VO_x PREPARADAS POR LA TÉCNICA DE EROSIÓN
IÓNICA**

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
FÍSICO

PRESENTA:
LUIS FERNANDO CÓRDOVA CORTEZ

DIRECTOR
DR. DUILIO VALDESPINO PADILLA

ENSENADA, B.C.

NOVIEMBRE 2024



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS,
CAMPUS ENSENADA.



“Optimización de las condiciones de depósito de películas de VO_x preparadas por la técnica de erosión iónica”

T E S I S

PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL TÍTULO DE

FÍSICO

PRESENTA

**Luis Fernando Córdova Cortez
357602**

A quien el Comité de Tesis autoriza el trabajo terminal y de acuerdo con el Art. 19 del R.G.E.P.E.P, emite los siguientes votos aprobatorios mediante rúbrica:

Dr. Emilio Valdespino Padilla
DIRECTOR

Dra. Ma. de la Paz Cruz
Jáuregui
SINODAL

Dr. Juan Crisóstomo Tapia
Mercado
SINODAL

Dr. Jesús Ramón Lerma
Aragón
SINODAL

“Por la Realización Plena del Ser”

Resumen

de la tesis de Luis Fernando Córdova Cortez presentada como requisito parcial para la obtención de la Licenciatura en Física. Ensenada, Baja California, México, abril de 2024.

Optimización de las condiciones de depósito de películas de VO_x preparadas por la técnica de erosión iónica

En esta investigación se estudió la influencia de las condiciones de depósito de películas de óxido de vanadio no estequiométrico (VO_x), preparadas sobre sustratos de Si [100], utilizando la técnica de erosión iónica d.c. asistida por magnetrón. Variando el flujo de oxígeno (0 mL/min y 3.6 mL/min) y la temperatura del tratamiento térmico *ex situ* (500 °C, 550 °C y 600 °C). Posteriormente se analizó la composición de las películas, su morfología y su resistividad. En cuanto a la composición, las muestras de 500 °C de temperatura de recocido y sin flujo de oxígeno presentaron diferentes fases de óxido de vanadio (V₂O₅, V₂O₃ y V₃O₇), al aumentar la temperatura a 600 °C se obtiene la fase pura V₂O₅ en muestras con y sin flujo de oxígeno. Las muestras de VO_x sin oxígeno presentaron una morfología de granos más grandes ($0.99 \mu\text{m} \pm 0.23 \mu\text{m}$) que las crecidas con oxígeno ($0.63 \mu\text{m} \pm 0.19 \mu\text{m}$). En base a la resistividad calculada por medio del método de cuatro puntas y el efecto Hall, las películas en presencia de flujo de oxígeno durante el depósito muestran una resistividad promedio menor que las crecidas sin presencia de flujo de oxígeno.

Palabras clave: erosión iónica, resistividad, VO_x, magnetrón, tratamiento térmico.

Resumen aprobado por:



Dr. Duilio Valdéspino Padilla
DIRECTOR

Agradecimientos

A mis padres y abuelos, por el sacrificio y apoyo incondicional que siempre me han dado, por las lecciones y valores que me han llevado a ser una persona de bien.

A mis hermanos David, Héctor y Alexis, por el apoyo en recordarme cuales eran mis objetivos y trabajar duro por ellos sin desviarme del camino; por enseñarme a ser fuerte, ordenado y siempre transparente; por enseñarme lo bonito que es aprender.

A Elisa Bustamante por su apoyo incondicional, su amistad y ser mi mayor motivación.

Doy gracias a mi *alma mater* la Universidad Autónoma de Baja California (UABC). Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y al Departamento de materiales Avanzados (DMA) por permitirme usar sus instalaciones para desarrollar mi investigación.

Agradezco a la Dra. Ma. de la Paz Cruz Jáuregui, por la asesoría y discusión de mi trabajo de investigación, desarrollada en colaboración con ella.

Al M.C. Juan Ramón Zazueta López por ayudarme con cualquier duda y por auxiliarme en los depósitos de esta investigación.

Al Dr. Marcos Luna Cervantes le agradezco el haber realizado las caracterizaciones de SEM, y al Dr. Luis Zamora Peredo y al Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología, Universidad Veracruzana (UV) por brindar las facilidades para que ello fuera posible.

Al Dr. Ignacio A. Rivero Espejel por las imágenes de SEM y al Centro de Graduados e Investigación en Química del Instituto Tecnológico de Tijuana (ITT).

A la Dra. Maria de Lourdes Arreguín Hernandez por su ayuda en la mediciones de efecto Hall.

A la Dra. Eunice Vargas Viveros por su apoyo en las mediciones de XRD y a Pedro Casillas F., Martha E. Aparicio C por su apoyo técnico.

A los doctores Ma. de la Paz Cruz Jáuregui, Duilio Valdespino Padilla, Jesús Ramón Lerma Aragón y Juan Crisóstomo Tapia Mercado, miembros del jurado, por su apoyo para la realización de este trabajo

Al Dr. Claudio Ismael Valencia por su apoyo administrativo.

Un agradecimiento especial al Dr. Duilio Valdespino Padilla por apoyarme con la dirección de mi tesis, su conocimiento, su paciencia y ser siempre un ejemplo a seguir dentro y fuera del laboratorio.

A los proyectos A1-S-14758) y PAPIIT-UNAM (proyectos IG101123 and IN103323) financiados parcialmente por CONAHCYT.

Contenido

Resumen.....	3
Agradecimientos.....	4
Contenido.....	5
Objetivo general.....	1
Objetivos específicos.....	1
Hipótesis.....	1
Introducción.....	2
Conceptos básicos.....	4
II.1 Óxidos de vanadio.....	4
II.1.1 V ₂ O ₅	5
II.1.2 VO ₂	6
II.1.3 V ₂ O ₃	7
II. 2 Crecimiento y depósito de películas delgadas.....	8
II.2.1 Crecimiento de películas delgadas.....	8
II.2.2 Técnicas de depósito de películas delgadas.....	11
II.2.2.1 Erosión iónica (sputtering).....	11
II.2.2.1.1 Erosión iónica d.c. y r.f.....	12
II.2.2.1.2 Erosión iónica tipo magnetrón.....	13
II.2.2.1.3 Erosión iónica reactiva.....	14
II.3 Técnicas de caracterización.....	15
II.3.1 Difracción de rayos X (XRD).....	15
II.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	17
II.3.3 Método de las cuatro puntas.....	19
II.3.4 Efecto Hall.....	21
Metodología.....	24
III.1 Preparación de películas delgadas de VO_x.....	24
III.1.1 Substratos.....	24
III.1.1.1 Limpieza de sustratos.....	24
III.1.2 Depósitos de películas de VO _x por erosión iónica.....	25
III.1.3 Tratamiento térmico.....	27
III.1.4 Caracterización.....	27
Resultados y discusiones.....	28
IV.1 Películas de VO _x crecidas por erosión iónica sin oxígeno.....	28
IV.1.1 Difracción de rayos X.....	28
IV.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido.....	29
IV.1.3 Método de cuatro puntas.....	31
IV.2 Películas de VO _x crecidas por erosión iónica en presencia de oxígeno.....	33
IV.2.1 Difracción de rayos X.....	33

IV.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido.....	34
IV.2.3 Método de cuatro puntas.....	36
IV.2.4 Efecto Hall.....	37
Conclusiones.....	38
V.1 Películas de VO _x crecidas por erosión iónica sin oxígeno.....	38
V.2 Películas de VO _x crecidas por erosión iónica en presencia de oxígeno.....	38
V.3 Conclusión general.....	39
V.4 Trabajo a futuro.....	39
Bibliografía.....	40

Objetivo general

Estudiar la influencia de la presencia de oxígeno y la temperatura del tratamiento térmico *ex situ* en las características morfológicas-estructurales y eléctricas de películas de VO_x depositadas por erosión iónica d.c. asistida por magnetrón, y optimizar los parámetros de depósito para obtener la fase pura del V₂O₅.

Objetivos específicos

- ❖ Crecer películas cristalinas de VO_x sobre Si [100].
- ❖ Estudiar la influencia de la presencia de oxígeno y la temperatura del tratamiento térmico *ex situ* en las características morfológicas-estructurales y eléctricas de películas de VO_x depositadas por erosión iónica d.c. asistida por magnetrón.
- ❖ Optimizar los parámetros de depósito para obtener la fase pura del V₂O₅.

Hipótesis

Se propone la posibilidad de obtener películas cristalinas de VO_x sobre Si [100] por la técnica de erosión iónica d.c. asistida por magnetrón, en presencia y ausencia de flujo de oxígeno, utilizando una potencia baja de 75 W y un tratamiento térmico *ex situ* de 500, 550 y 600 °C, debido a que estas condiciones determinan sus características morfológicas-estructurales y sus propiedades eléctricas

Capítulo I

Introducción

La ciencia de los materiales ha avanzado debido a las exigencias creadas por las necesidades tecnológicas de dispositivos más eficientes o con nuevas propiedades. Por ejemplo, se requieren pantallas con mayor resolución y más delgadas, computadoras con procesadores más rápidos y pequeños, celulares con mejores cámaras y baterías con mayor tiempo de vida útil. Es por esto, que se investigan compuestos con propiedades y reacciones específicas que son provocadas por algún estímulo en especial.

En la **Tabla I** se describe la relación entre el estímulo (entrada), la reacción del material (salida), así como la propiedad que relaciona uno con otro, además del nombre del efecto.

Tabla I

Efectos de salida generados por un estímulo particular en un material en específico.

Salida Entrada	Carga o corriente	Magnetización	Deformación	Temperatura	Luz
Campo eléctrico	Permitividad Conductividad	Efectos electromagnéticos	Efecto piezoeléctrico inverso	Efecto electro-calórico	Efecto electro-óptico
Campo magnético	Efecto magnetoeléctrico	Permeabilidad	Magneto-restricción	Efecto Magneto-calórico	Efecto magneto-óptico
Esfuerzo	Efecto piezoeléctrico	Efecto <u>Piezomagnético</u>	Constante Elástica	-	Efecto foto-elástico
Calor	Efecto piroeléctrico	-	Expansión térmica	Calor específico	-
Luz	Efecto fotovoltaico	-	Foto-restricción	-	Índice de refracción

Modificado de (Valdespino Padilla, D & Cruz Jáuregui, Ma. D. L. P. 2013).

Dependiendo de la reacción, se pueden tener aplicaciones en áreas tan diversas como la óptica, la electrónica, la médica, la energética, la comunicación y muchas otras. El

desarrollo de estas áreas ha sido impulsado en gran medida por los semiconductores, llevándonos de una era electromecánica a una era totalmente electrónica. En particular, el óxido de vanadio (VO_x) semiconductor presenta propiedades eléctricas y ópticas favorables para distintas aplicaciones.

El VO_x es un compuesto versátil, ya que puede tener diferentes propiedades dependiendo de su estequiometría. Fue inicialmente introducido por [Zhang y Passarini \(2001\)](#) por su desempeño electroquímico como catalizador en la descomposición de fenoles. Posteriormente se utilizó en los cátodos de baterías de litio en conjunto con un óxido de litio ([Jouanneau, S. , et al. , 2012](#)). También ha sido estudiado por su posible uso en capacitores electroquímicos ([Engstrom, A. M., 2013](#)).

De las 15 fases conocidas del óxido de vanadio, las más relevantes son las de VO_2 , V_2O_3 , y V_2O_5 por sus propiedades eléctricas y ópticas. De ellos, el V_2O_5 el que ha despertado un gran interés científico y tecnológico por sus posibles aplicaciones como capa conductora de huecos en celdas solares orgánicas e inorgánicas ([Gerling et al., 2015](#)), ([Chu, Sisi et al. 2018](#)), ([Guo, Q. et al., 2018](#)) con una amplia brecha de energía de $E_g \approx 2.8 \text{ eV}$ y una función de trabajo de $WF \approx 6.7 \text{ eV}$ ([Scirè, 2021](#)), valores que facilitan la extracción o inyección de portadores de carga ([Gerling et al. 2015](#)).

Las películas delgadas pueden presentar diferentes propiedades, y por ende respuestas, dependiendo de sus características como espesor, tamaño de grano y cristalinidad, entre otras; las que su vez dependen de la técnica de depósito y condiciones de preparación. El VO_x puede depositarse por varias técnicas, las más utilizadas son la de evaporación térmica, ablación láser, recubrimiento por centrifugado y erosión iónica ([Chae, B. et al., 2003](#)). Siendo esta última la preferida para una aplicación debido a su alta reproducibilidad, alta uniformidad del espesor de película en áreas grandes, escalabilidad industrial ([Muralidharan, Govindarajan et al. 2011](#)).

Los estudios previos acerca de películas de óxidos de vanadio depositadas por erosión iónica, indican que su estequiometría y características morfológico-cristalográficas dependen fuertemente de la presencia de oxígeno, la temperatura de síntesis (De Castro et al., 2013) y la potencia suministrada (Raj et al., 2015). Tales características a su vez, afectan las propiedades eléctricas como la resistividad, la movilidad y la brecha de energía, lo que se muestra en este trabajo de tesis, en la que se plantearon los siguientes dos objetivos principales: i) Estudiar la influencia de la presencia de oxígeno y la temperatura del tratamiento térmico ex situ en las características morfológicas-estructurales y eléctricas de películas de VO_x depositadas por erosión iónica d.c. asistida por magnetrón y, dada la importancia del V_2O_5 , ii) optimizar los parámetros de depósito para obtener la fase pura de V_2O_5 .

Capítulo II

Conceptos básicos

II.1 Óxidos de vanadio

Los sistemas vanadio-oxígeno pueden incluir un vasto número de compuestos como por ejemplo V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5 , VO , $\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$ (conocida como la fase de Wadsley) y $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ (fase Magnéli)(Shin et al., 1990). Dado que los más atractivos para aplicaciones electro-ópticas son los de V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5 , en este capítulo se discutirán sus características más sobresalientes entre las cuales se encuentran las mostradas en la **Tabla II**.

Tabla II

Propiedades básicas del: V_2O_3 , VO_2 y V_2O_5 . Adaptado de (Shin, S. et al. 1990)

	Valencia (número de electrones en 3d)	Estructura cristalina	Banda prohibida óptica (eV)
V_2O_5	V^{5+} ($3d^0$)	Ortorrónica	~2.0
VO_2	V^{4+} ($3d^1$)	Rutilo, Monoclónica	~0.7
V_2O_3	V^{3+} ($3d^2$)	Romboédrica, monoclónica	~0.2

II.1.1 V_2O_5

El V_2O_5 (óxido de vanadio V) se ha convertido en uno de los óxidos de vanadio más relevantes debido a sus propiedades eléctricas y ópticas anisotrópicas, gran abundancia, bajo costo de preparación, una amplia banda prohibida, excelentes propiedades termoeléctricas y gran estabilidad química y térmica (Donmez Kaya et al., 2020). Características importantes para su aplicación en catalizadores (Haber, J. 2009), dispositivos electrocrómicos, obturadores optoelectrónicos, electrodos para baterías de litio (Y. Yue & H. Liang, 2017) y transistores de efecto de campo (Guerra E. M. et al., 2009).

Existen diferentes fases cristalinas del V_2O_5 : α -, β -, δ -, γ -, ζ -, y ϵ - V_2O_5 . La más importante es la de α - V_2O_5 por su alta estabilidad termodinámica y debido a que las demás fases pueden obtenerse a partir de esta. El α - V_2O_5 cristaliza en una estructura ortorrónica con parámetros de red: $a = 11.5100 \text{ \AA}$, $b = 3.5590 \text{ \AA}$ y $c = 4.3710 \text{ \AA}$ (Figura 1),

Al aumentar la temperatura alrededor de los $280 \text{ }^\circ\text{C}$, tiene lugar un aumento de portadores de carga que puede deberse a la pérdida de oxígeno y formación de defectos y

nuevas fases de óxido de vanadio, V_6O_{13} y V_2O_3 a partir de esta temperatura [Kang et al.](#) reportó una reducción de la resistencia y un comportamiento óhmico si se aumenta la temperatura de la muestra a 480 °C. [Blum, R. P. et al.](#) mediante mapeo del band gap *in situ* determinaron una transición metal-aislante o MIT (por sus siglas en inglés Metal to Insulator transition) a 77-127 °C de una película de $V_2O_5(001)$ y un band gap promedio de ~1.8 eV, dicha transición está restringida a solo la superficie de la película y no presenta un cambio en su estructura cristalina.

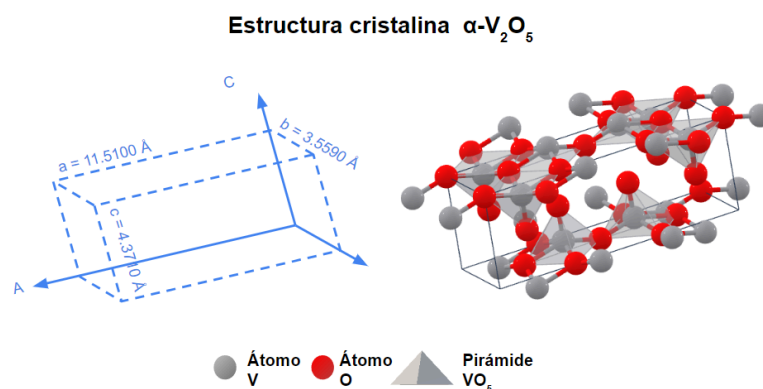


Figura 1. Estructura cristalina $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ de grupo espacial P_{mnn} . Nota. Adaptado de ([Y. Yue, H. Liang, 2017](#)).

II.1.2 VO_2

El VO_2 (óxido de vanadio IV) ha recibido mucha atención en investigación debido a la cercanía de su temperatura de MIT (arriba de los 67 °C), con la temperatura ambiente. En su fase metálica tiene una fase de rutilo (**Figura 2a**); mientras que en su fase aislante, debajo de 67 °C, adopta una estructura monoclinica (**Figura 2b**). Las variaciones en la estructura cristalina, están relacionadas con las propiedades eléctricas y ópticas. Así por ejemplo, la resistividad de una película monocristalina de VO_2 con orientación (100) cambia abruptamente en órdenes de magnitud de 10^4 en la temperatura de transición, volviéndose además, transparente al infrarrojo arriba de la temperatura de transición, estas características son muy útiles para utilizarlos como obturadores eléctricos y ópticos ([Chae, B. et al., 2003](#)).

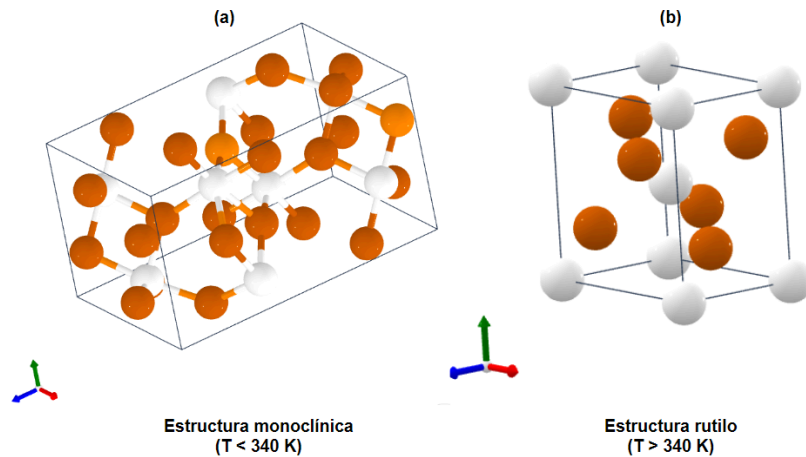


Figura 2. Diferentes estructuras cristalinas del V_2O_3 al experimentar la transición estructural. a) Estructura monoclinica y b) romboédrica. Átomos de vanadio en blanco y átomos de oxígeno en marrón. *Nota.* Recopilado de (Anubhav Jain et al., 2013).

II.1.3 V_2O_3

El V_2O_3 (óxido de vanadio III), presenta una transición de fase cristalina alrededor de los 155 K, donde su estructura romboédrica cambia a monoclinica (ver **Figura 3**); al mismo tiempo, experimenta una MIT y pasa de ser paramagnético a antiferromagnético (Thorsteinsson, E.B. et al. , 2021). Esta temperatura de transición del material en bulto, puede variar si adquiere la forma de película delgada, y además depende de las características de la misma, que a su vez son consecuencia de las condiciones y técnica de depósito (Einar B. et al., 2018).

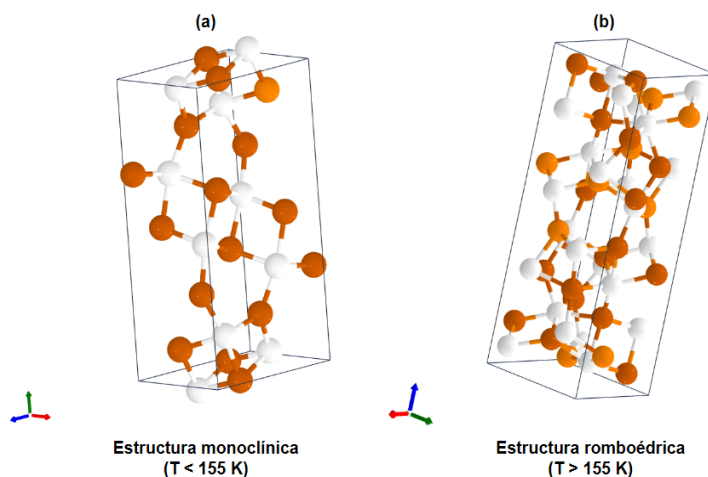


Figura 3 Estructura cristalina del V_2O_3 en su fase a) monoclinica y b) romboédrica. Átomos de vanadio en blanco y átomos de oxígeno en marrón. Nota. Recopilado de (Anubhav Jain et al., 2013).

II. 2 Crecimiento y depósito de películas delgadas

Una película delgada consiste en formar un sólido con una de sus dimensiones mucho menor que las otras dos, con espesores que varían desde pocos nanómetros hasta algunos cientos de micrómetros (Fowlie, J., 2019). Son utilizadas como recubrimientos con determinadas aplicaciones, por ejemplo: anticorrosivos, aislantes, antireflejantes, filtros de luz, entre otros. Además han hecho posible el desarrollo de dispositivos electrónicos cada vez más compactos. Las películas delgadas pueden depositarse por medio de diferentes técnicas dependiendo de la uniformidad, costo, tiempo de depósito y espesor. Una de las técnicas más utilizadas en la investigación e industria es por erosión iónica debido a su alta reproducibilidad, escalabilidad industrial y relativo bajo costo.

En esta sección abordaremos conceptos básicos sobre el crecimiento de películas delgadas y la técnica de depósito por erosión iónica utilizada para depositar las películas de VO_x del presente trabajo de tesis.

II.2.1 Crecimiento de películas delgadas

La mayoría de las técnicas de depósito de películas delgadas utilizan la fase de vapor del material a depositar, la técnica utilizada y las condiciones de depósito dictarán el crecimiento del material en la superficie del sustrato, las especies (moléculas o átomos) incidentes que se encuentran en fase de vapor experimentan fuerzas atractivas de Van der Waals por lo que empiezan a condensarse, las moléculas al acercarse más al sustrato son atraídas por este mediante fuerzas de dispersión, las especies al chocar con el sustrato pueden reflejarse, adsorberse en el sustrato al enlazarse químicamente (quimisorción), fisisorberse o

propagarse a lo largo de la superficie hasta que se re-evaporen o sean capturadas por un núcleo existente (Encinas Baca, 2006), como se esquematiza en la **Figura 4**. La superficie del sustrato tiene defectos en los que las moléculas incidentes pueden adsorberse, existen dos tipos de adsorción: la fisisorción y la quimisorción; la primera ocurre cuando las especies incidentes están a tal distancia donde las fuerzas intermoleculares de Van der Waals son lo suficientemente grandes para mantener unidas las moléculas incidentes al sustrato sin tener un enlace químico, la fisisorción puede ser más intensa si la molécula incidente es polar o es un ion. La quimisorción sucede cuando las moléculas incidentes se encuentran más cerca del sustrato y pueden formar un enlace químico con la superficie del sustrato, por lo que las energías de enlace asociadas son más altas que las de la fisisorción.

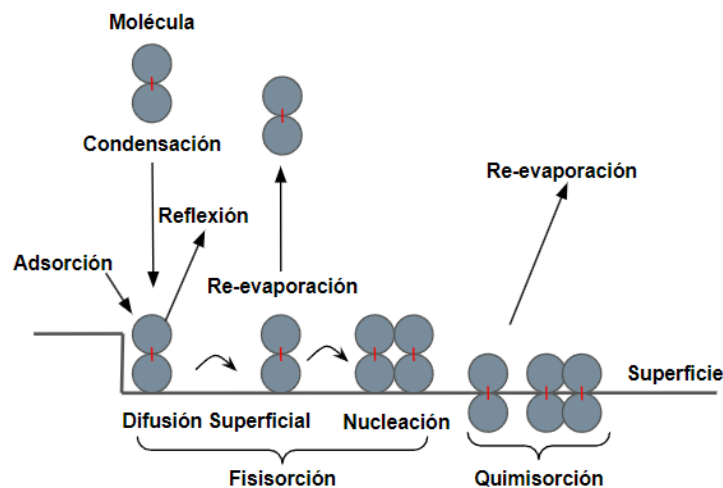


Figura 4. Proceso de depósito de partículas evaporadas por técnicas de depósito de películas delgadas. (F.A. Smidt 1990)

Después de la adsorción, las moléculas o átomos pueden moverse a sitios vecinos si adquieren suficiente energía para pasar la barrera de energía entre sitios, este movimiento se le llama difusión, el cual es muy importante ya que las especies adsorbidas pueden unirse a especies similares y empezar a formar sitios de nucleación. Existen tres tipos de nucleación dependiendo de su energía de adsorción y la energía de enlace entre especies: Nucleación de

tipo Volmer-Weber (**Figura 5a**), tipo Frank-Van der Merwe (**Figura 5b**) y tipo Stranski-Krastanova (**Figura 5c**) (Valdespino Padilla, D., 2013). Generalmente se buscan películas más uniformes y con menos defectos, estas condiciones se cumplen con la nucleación tipo Frank-Van der Merwe ya que existe gran acoplamiento atómico por su similitud en estructura entre las moléculas adsorbidas y el sustrato, sin embargo, esto casi nunca se cumple debido a que el sustrato y las especies suelen tener estructuras diferentes; el tipo más común es el de Volmer-Weber.

La nucleación tipo Volmer-Weber resulta cuando las fuerzas de atracción son más fuertes entre especies adsorbidas que entre las especies y el sustrato, por lo que las moléculas adsorbidas y las incidentes empiezan a conglomerarse en formar de islas que crecen en ancho y espesor, eventualmente las islas coalescen entre sí dejando pequeños huecos entre ellas que sirven como sitios de nucleación secundarios que son rellenados para cubrir por completo la superficie del sustrato, en este momento, se tiene una superficie con una nueva estructura la cual empieza a crecer con la llegada de más moléculas incidentes. El proceso de crecimiento de las películas afectan la morfología, orientación cristalográfica, composición (Valdespino Padilla, D., 2013) que a su vez determina sus propiedades físicas y químicas.

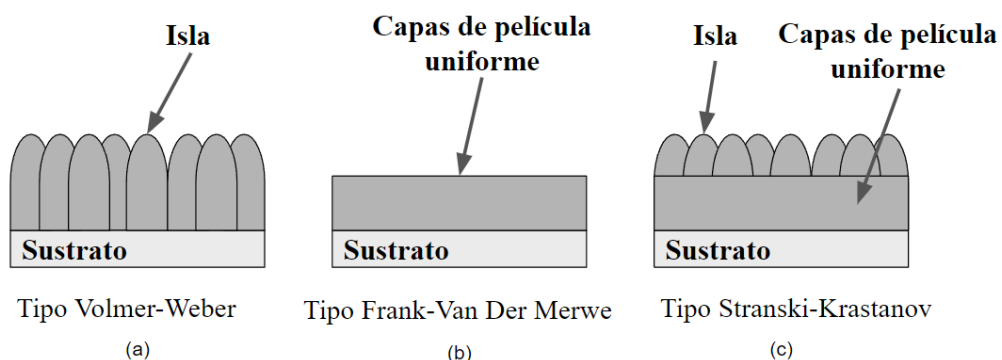


Figura 5. Nucleación tipo: a) Volmer-Weber, b) Frank-Van Der Merwe, c) Stranski-Krastanov (Encinas Baca, 2006).

II.2.2 Técnicas de depósito de películas delgadas

Las técnicas de depósito de películas delgadas se fundamentan en la deposición química o física a partir de la fase de vapor. Ambas parten de formar un vapor del material que se desea depositar, con el propósito de que el vapor se condense sobre la superficie de un sustrato para formar una película delgada. Por lo general, este proceso se realiza en vacío o en una atmósfera controlada con la finalidad de evitar la interacción del material a depositar con contaminantes. En esta sección se estudiará la técnica de deposición física de vapor, también conocida como erosión iónica o catódica.

II.2.2.1 Erosión iónica (*sputtering*)

La técnica de erosión iónica se basa en la transferencia de momento, se hacen colisionar partículas energéticas como, iones, átomos, electrones y neutrones con el material que se desea erosionar (blanco). La transferencia de momento de las partículas a los átomos o moléculas del material a erosionar, provocan, la expulsión de material en forma de vapor. La mayoría de las especies emitidas por el blanco al ser erosionado, sin importar que el blanco está formado por un solo elemento o un compuesto, son emitidas como átomos en lugar de moléculas ([Handbook Of Thin-film Deposition Processes And Techniques, s. f.](#)).

En un sistema simplificado de erosión iónica (**Figura 6**) se coloca dentro de una cámara de vacío: dos electrodos con una diferencia de potencial de varios kV (d.c. o r.f.), el blanco (posicionado en el cátodo para aumentar la cantidad de colisiones) y el sustrato (se coloca en paralelo con el blanco separado por una distancia de trabajo d_t). A continuación se extrae el aire dentro de la cámara de vacío hasta una presión cercana a 1×10^{-6} Torr y se introduce un gas para ionizar, por lo general argón, debido a su masa, baja reactividad y relativo bajo costo ([Valdespino Padilla, D., 2013](#)). Dentro de la cámara de vacío aún se encuentran electrones libres que son acelerados debido a la diferencia de potencial entre el

ánodo y el cátodo, algunos de estos electrones colisionan con los átomos de argón, cuando las colisiones son de suficiente energía, los electrones logran desprender electrones de los átomos de argón, generando cationes de argón (Ar^+), estos iones, son acelerados por la diferencia de potencial entre las terminales haciendo que los cationes de argón choquen con la superficie del blanco, provocando así, el desprendimiento de material del blanco. Durante estas colisiones se emiten electrones, conocidos como electrones secundarios, estos también son acelerados en dirección al cátodo por la diferencia de potencial chocando a su vez con los átomos de argón produciendo más iones de Ar, si la diferencia de potencial y el flujo de argón permanece constante en la cámara, se seguirán formando iones y electrones libres, y las colisiones con el blanco se mantendrán estables, por lo que se mantendrá arrojando material erosionado hacia el sustrato produciendo una película delgada en él.

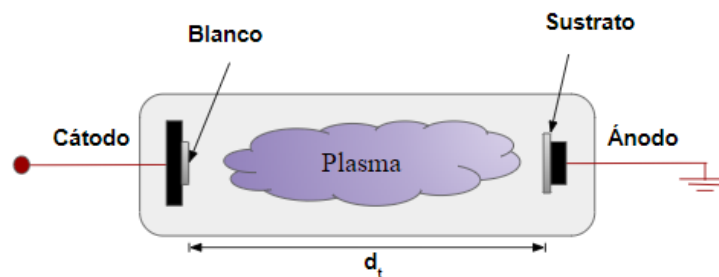


Figura 6. Configuración básica de un depósito de erosión iónica.

II.2.2.1.1 Erosión iónica d.c. y r.f.

La erosión iónica d.c. es el tipo más sencillo para la producción de plasma, su configuración es la misma que se muestra en la **Figura 6**. Es importante mencionar que en este tipo de erosión iónica no se recomienda utilizar un blanco aislante o en un blanco metálico en presencia de oxígeno (ya que puede hacer aislante su superficie), en ambos casos la corriente disminuirá demasiado y se tendrá muy poca erosión. Otro tipo de erosión iónica es la radiofrecuencia (r.f.). Para blancos aislantes se recomienda utilizar una fuente r.f. para evitar la acumulación de cargas positivas en la superficie del blanco, estas cargas generan

repulsión entre los iones de argón y el blanco, causando una reducción de colisiones y por lo tanto una tasa de depósito menor. En la erosión iónica r.f. el proceso de ionización es más eficiente que la d.c., debido a que en configuración r.f. los electrones trazan trayectorias sinusoidales por lo que estos pueden seguir ganando energía del campo eléctrico antes de chocar con el ánodo y lograr ionizar más átomos de argón.

II.2.2.1.2 Erosión iónica tipo magnetrón

La erosión tipo magnetrón es utilizada actualmente en el 95% de todos las cámaras de erosión iónica ([Handbook Of Thin-film Deposition Processes And Techniques, s. f.](#)), esta usa un imán permanente colocado en el cátodo de la fuente de voltaje, ya sea DC o RF, para hacer un cátodo extremadamente eficiente. El campo magnético del magnetrón es paralelo a la superficie del cátodo, lo que permite confinar los electrones secundarios, que son emitidos por el bombardeo de los iones de argón, a moverse en dirección perpendicular al campo eléctrico y al campo magnético ($E \times B$). La configuración de magnetrón se ilustra en la

Figura 7.

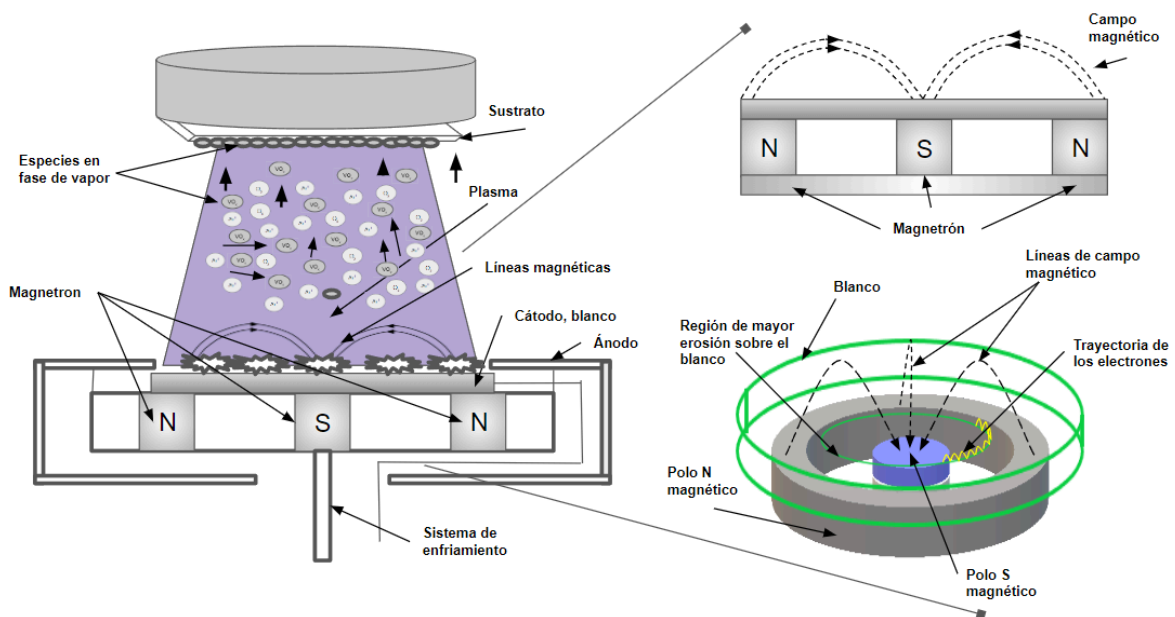


Figura 7. Configuración del magnetrón en distintas vistas: a) vista lateral mostrando arreglo de imanes, y b) vista superior mostrando la trayectoria de los electrones y las líneas de campo magnético del magnetrón. Adaptado de (Valdespino Padilla, D., 2013)

II.2.2.1.3 Erosión iónica reactiva

Para depositar películas delgadas de nitruros u óxidos, se necesita un gases reactivos como el oxígeno (para formar óxidos) o el nitrógeno (para formar nitruros), además de tener flujo de un gas inerte como el argón para formar el plasma. Un ejemplo es la erosión con argón de un blanco de vanadio metálico en la presencia de oxígeno; cuando los átomos de vanadio salen disparados hacia el sustrato, en su camino reaccionan con el oxígeno que ha sido también ionizado por los electrones libres en la cámara y también pueden reaccionar cuando los átomos de vanadio llegan al sustrato. Esto se conoce habitualmente como erosión iónica reactiva.

Si el flujo del gas reactivo, oxígeno por ejemplo, se incrementa, este empieza a ser absorbido por la película delgada en el sustrato y en las paredes de la cámara de vacío, por lo que las películas se oxidan parcialmente, si se sigue incrementando el flujo de oxígeno llegará a un punto donde la película en el sustrato y en las paredes ya no podrán absorber más oxígeno porque ya han formado un óxido completamente estequiométrico, por ejemplo V_2O_5 ; este es un punto crítico de flujo, si se aumenta el flujo por encima de este punto el gas reactivo ya no podrá reaccionar más con la película y el oxígeno sobrante empezará a formar una capa de óxido en el blanco, que por consecuencia, se reduce la emisión de átomos del blanco hacia la película disminuyendo su habilidad para absorber oxígeno y dejando más oxígeno para oxidar aún más el blanco. En este punto el plasma puede llegar a extinguirse y parar por completo la erosión, además de cambiar las características del blanco, fenómeno conocido como envenenamiento de blanco (Valdespino Padilla, D., 2013). Por lo que es importante optimizar el flujo de los gases utilizados en la erosión iónica reactiva.

II.3 Técnicas de caracterización

En este capítulo se detalla las siguientes técnicas de caracterización empleadas en el presente trabajo: difracción de rayos-x, microscopía electrónica de barrido, espectroscopia de dispersión de energía, método de Van der Pauw y efecto Hall.

II.3.1 Difracción de rayos X (XRD)

Se le llama material cristalino a aquel en el que sus átomos se encuentran en posiciones específicas, extendiéndose periódicamente a lo largo de sus dimensiones. Su estructura cristalina se forma en función de una distribución periódica de puntos en el espacio o red, con un grupo de átomos (base) que coinciden con cada punto de la red (Kittel, 1995). Para determinar la estructura cristalina de una película delgada se hace uso de la técnica de difracción de rayos X. Los rayos X se generan en un dispositivo llamado tubo de rayos X, en el tubo se aceleran electrones por una diferencia de potencial del orden de varios kV que son desprendidos de un filamento emisor de electrones posicionado en el cátodo de la fuente, los electrones acelerados colisionan con gran energía sobre una placa, comúnmente de cobre, posicionada en el ánodo, provocando la emisión de rayos X con una longitud de onda determinada por la diferencia de dos niveles electrónicos de los átomos del cobre (Valdespino Padilla, D., 2013). En la **Figura 8** se esquematiza el fenómeno de difracción de rayos X en un cristal, dicho fenómeno se describe de la siguiente manera: suponga que se emiten dos rayos X monocromáticos, coherentes y paralelos entre sí, que inciden sobre dos planos paralelos, separados por una distancia d , de un cristal. Considere que los rayos incidentes sobre el átomo P y Q, del plano cristalino superior e inferior, respectivamente, se difractan con un ángulo θ , y que el ángulo de incidencia es el mismo que el de difracción. Para que los rayos difractados interfieran constructivamente, se necesita que la diferencia de camino óptico (ΔCO), sea un múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación incidente, es decir:

$$\Delta CO = n\lambda \quad [2.1]$$

De la **Figura 8** se puede distinguir que los rayos recorren distancias distintas, la diferencia de recorrido o camino óptico (ΔCO) se puede determinar por geometría, como se muestra en la siguiente expresión:

$$\Delta CO = \overline{RQ} + \overline{RS} = 2d \operatorname{sen}\theta \quad [2.2]$$

Igualando las ecuaciones 1.5 y 1.6, la Ley de Bragg queda expresada como:

$$2d \operatorname{sen}\theta = n\lambda \quad [2.3]$$

Utilizando la ley de Bragg se puede determinar la distancia entre los planos atómicos de un cristal, por lo que esta ley es de suma importancia para la determinación de una estructura cristalina.

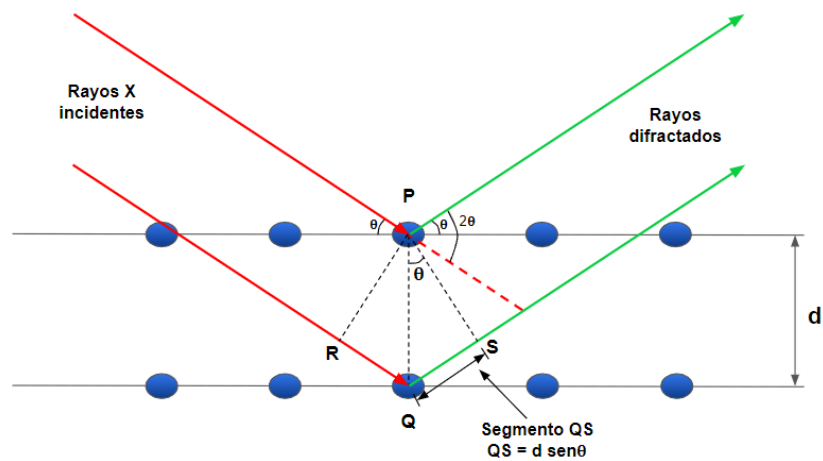


Figura 8. Esquema de la difracción de rayos X en planos atómicos separados por una distancia d . *Nota.*

Adaptado de (Valdespino Padilla, D., 2013)

Después de que la luz es difractada los rayos son captados por un sensor que barre un ángulo de 2θ , durante el barrido se tabulan todos los datos de la intensidad del rayo detectado contra su ángulo de barrido asociado, con estos datos se puede obtener la distancia entre planos de la

estructura de la muestra utilizando la ecuación 2.3; además, se puede determinar las posiciones de los átomos de la muestra por el análisis de las intensidades de la luz detectada(Valdespino Padilla, D., 2013). Los difractogramas obtenidos en este trabajo se obtuvieron por esta técnica con el equipo Bruker® D2 phaser.

wII.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*) se utiliza para determinar la morfología de una muestra(Valdespino Padilla, D., 2013). Los dos componentes más importantes de este microscopio son la columna donde viajan los electrones y la consola de control.

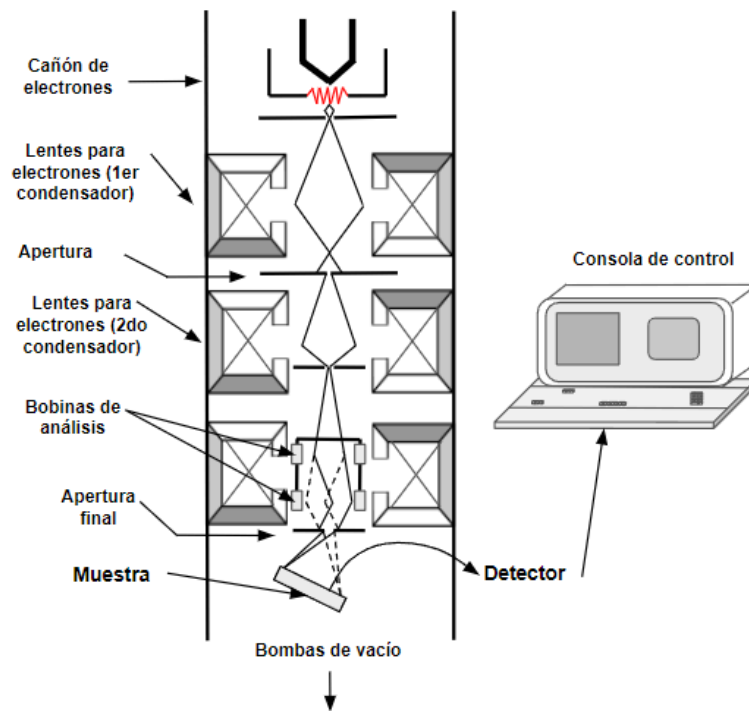


Figura 9. Los dos componentes principales de un microscopio electrónico de barrido, la consola de control y la columna donde viajan los electrones. Adaptado de (J. Goldstein, et al., 2003).

La columna consiste de un cañón de electrones y dos o más lentes para electrones, estos lentes modifican la dirección de los electrones que viajan por la columna. En la base de la columna se coloca una bomba de alto vacío alcanzando presiones del orden de 10^{-6} Torr. El

cañón de electrones genera y acelera electrones en el rango de energía de 0.1-30 keV, el rayo de electrones del cañón de electrones es demasiado grande para formar una imagen nítida, para ello, se utilizan lentes para electrones para enfocar el rayo de electrones y hacer más pequeño el punto de incidencia del rayo en la muestra, como se esquematiza en la **Figura 9**. Cuando el rayo sale del último lente, este interactúa con la muestra a una profundidad aproximada de 1 μm (J. Goldstein, D. Newbury, C. Lyman D. Joy, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, and J. Michael, 2003). Utilizando dos pares de bobinas deflectoras se barre la superficie de la muestra, el primer par de bobinas aleja el rayo del eje del microscopio y el segundo par de bobinas regresa de nuevo el rayo a la abertura de los lentes (**Figura 10**). La magnificación M de la imagen es la razón entre la longitud del patrón en la pantalla y la longitud del patrón en la muestra (L). Por ejemplo, un patrón de 100 μm de largo de la muestra proyectado en una pantalla de 10 cm genera una imagen con magnificación $\times 1000$ (J. Goldstein, D. Newbury, C. Lyman D. Joy, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, and J. Michael, 2003). Finalmente cuando se tiene interacción de electrones con la muestra, se producen diversas especies como: electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos x, generando así distintos tipos de señales. La electrónica de los detectores convierte las señales a cambios punto a punto de intensidad en la pantalla, generando una imagen. El equipo utilizado para obtener las imágenes de SEM de este trabajo fue un microscopio Jeol® JCM-6000 Plus.

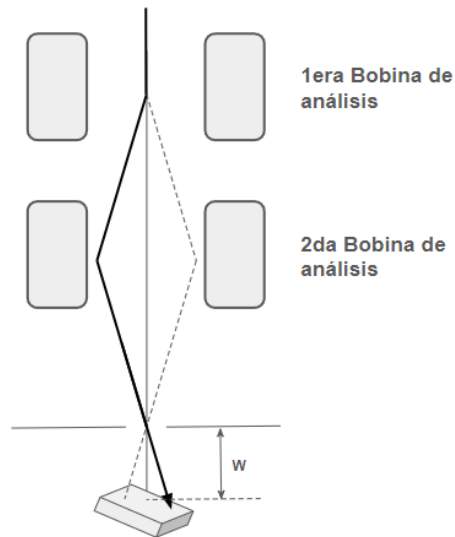


Figura 10. Sistema de deflexión de rayos dentro del último par de lentes para electrones. La distancia de trabajo w es la distancia entre la muestra y el fondo de los últimos lentes (J. Goldstein, et al., 2003).

II.3.3 Método de las cuatro puntas

Este método consiste en tener 4 puntas conductoras sobre una misma línea, separadas entre sí unas distancias s_1 , s_2 , s_3 . Estas colocadas en una película delgada con superficie semi-infinita homogénea e isotrópica de espesor d , como se muestra en la **Figura 11** (Conde Mendoza, L. A., Weingärtner, R., 2017), por la punta 1 se aplica una corriente constante que se extrae por la punta 4 y al mismo tiempo se mide la diferencia de potencial entre las puntas 2 y 3.

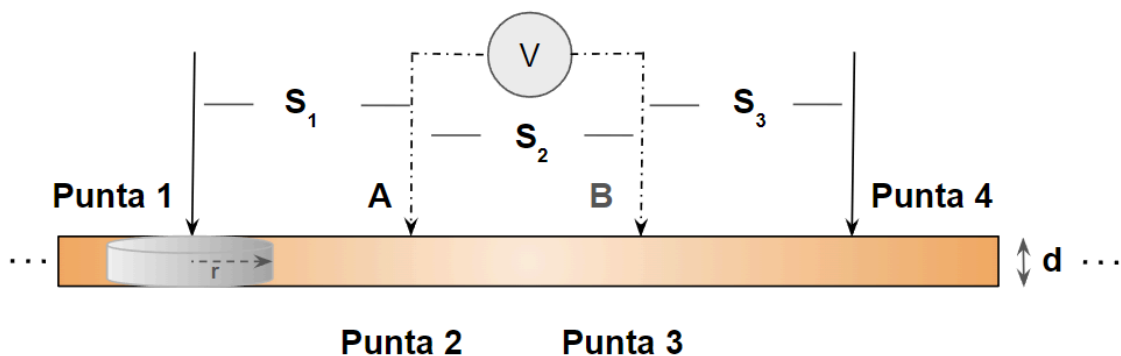


Figura 11. Diagrama del método de cuatro puntas sobre una película delgada de espesor d , isotrópica, semi-infinita y homogénea.

Para encontrar la resistividad se debe considerar la forma en que la corrientes se dispersa, por ser una película semi-infinita de espesor d , la densidad de corriente será en forma de cilindro de altura igual al espesor de la película, como se muestra en la **Figura 11**.

La densidad de corriente será:

$$j = \frac{I}{2\pi r d} \quad [2.4]$$

y el campo eléctrico:

$$E = \rho j \quad [2.5]$$

entonces, el campo eléctrico a una distancia r de la punta 1 está dado por:

$$E_r = \frac{\rho I}{2\pi r d} \quad [2.6]$$

Siguiendo el desarrollo de (Conde Mendoza, L. A., Weingärtner, R., 2017) se obtiene la diferencia de potencial en los puntos A y B:

$$V_{ab} = \frac{I\rho}{\pi d} \ln(2) \quad [2.7]$$

Y la resistividad como:

$$\rho = \frac{V_{ab}}{I} \frac{\pi d}{\ln(2)} \quad [2.8]$$

En este trabajo se utilizó un equipo de cuatro puntas diseñado y construido en el CNyN para obtener las curvas I-V y la resistividad de las películas.

II.3.4 Efecto Hall

Suponga una muestra rectangular homogénea semiconductor en la se hace circular una densidad de corriente \vec{j} (ver **Figura 12**). La superficie que pasa por AB es perpendicular a la densidad de corriente \vec{j} , por lo tanto la diferencia de potencial entre los puntos A y B es cero.

Ahora coloquemos un campo magnético, perpendicular al vector \vec{j} , como se muestra en la **Figura 12**. Es bien sabido que una partícula cargada q que circula por un campo magnético \vec{B} a una velocidad \vec{v} experimenta una fuerza conocida como fuerza de Lorentz (\vec{F}_L) dada por la siguiente expresión:

$$\vec{F}_L = q \cdot \vec{v} \times \vec{B} \quad [2.9]$$

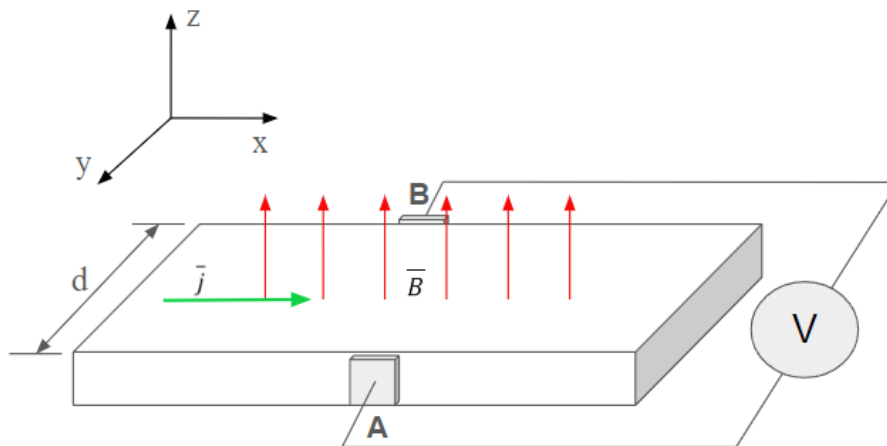


Figura 12. Arreglo experimental para medir el Efecto Hall. *Nota.* Adaptado de *Física de los semiconductores* por K.V. Shalimova, Ed. Mir, 1975.

La dirección de la fuerza de Lorentz depende del signo de los portadores de carga y del producto vectorial $\vec{v} \times \vec{B}$. En el caso del efecto Hall el vector \vec{v} es perpendicular al vector \vec{B} , por lo tanto la \vec{F}_L desviará los portadores de carga en dirección perpendicular a \vec{v} y \vec{B} resultando en una separación de cargas y la formación de un campo eléctrico \vec{E} (ver **Figura**

13), en este momento aparece una diferencia de potencial en los puntos A y B, conocida como tensión de Hall, fenómeno que se conoce como *efecto Hall* (K.V. Shalimova, 1975).

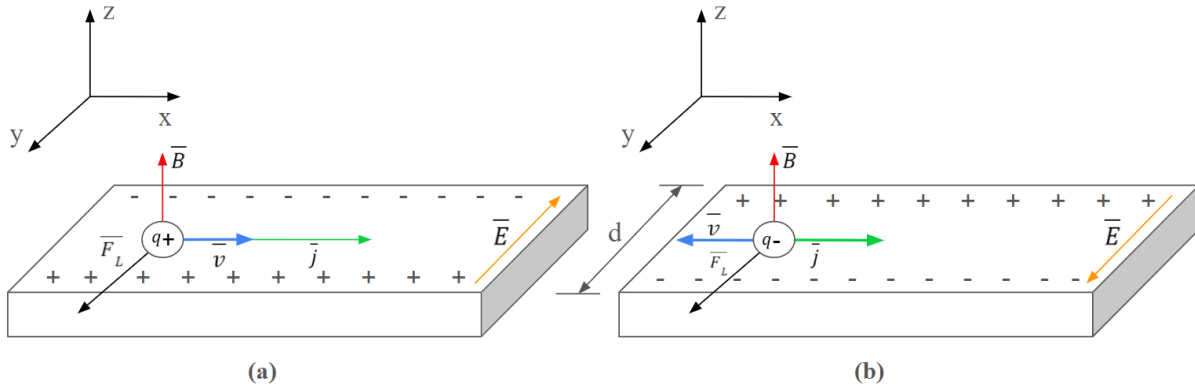


Figura 13. Desviación de portadores por Efecto Hall en películas de conducción por (a) huecos y por (b) electrones. *Nota.* Adaptado de *Física de los semiconductores* por K.V. Shalimova, Ed. Mir, 1975.

Para las direcciones de \vec{j} y \vec{B} , como las de la **Figura 13**, los huecos del semiconductor *tipo-p* (**Figura 13a**) y los electrones del semiconductor *tipo-n* (**Figura 13b**) se dirigirán al extremo de la muestra más lejano en dirección de $+y$; en el otro extremo hay una deficiencia de portadores de carga, por lo tanto se establece una carga de signo contrario al del extremo opuesto y al mismo tiempo el campo eléctrico \vec{E} . Este proceso continúa hasta que se llega al estado estacionario donde la fuerza \vec{F}_E que el campo \vec{E} aplica a los portadores de carga iguala a la \vec{F}_L . El estado estacionario para un semiconductor *tipo-p* se puede expresar como sigue:

$$F_E = qE = qvB \quad [2.10]$$

Como el ancho de la película es d , la diferencia de potencial entre A y B será como el de dos placas paralelas, así:

$$V_{AB} = Ed = vBd \quad [2.11]$$

Expresando v mediante la definición de densidad de corriente ($j = q \cdot n \cdot v$), donde p es el número de huecos libres en la unidad de volumen de la muestra (K.V. Shalimova, 1975), reescribiendo 2.18, tendremos:

$$V_{AB} = \frac{1}{qp} jBd = R_j B d \quad [2.12]$$

$$R_p = \frac{1}{qp} \quad [2.13]$$

La magnitud R_p de 2.20 es el *coeficiente de Hall* para semiconductores tipo-p, si los portadores de carga son electrones, las ecuaciones 2.19 y 2.20 se convierten en las siguientes:

$$V_{AB} = \frac{1}{qn} jBd = R_j B d \quad [2.14]$$

$$R_n = \frac{1}{qn} \quad [2.15]$$

donde, n es el número de electrones libres en la unidad de volumen de la muestra. Conociendo el *coeficiente de Hall* se puede determinar el tipo de portadores de carga y su concentración en la muestra. Las ecuaciones antes mencionadas se obtuvieron del análisis de (K.V. Shalimova, 1975). Se utilizó el equipo Ecopia Hall Effect Measurement Systems HMS-5000.

Capítulo III

Metodología

III.1 Preparación de películas delgadas de VO_x

En este capítulo se detalla la metodología de limpieza de sustratos, condiciones de depósito y del tratamiento térmico de las muestras. Las películas de VO_x se depositaron en sustratos de vidrio y Si, los que primero se sometieron a un proceso de limpieza, por la técnica de erosión iónica, con y sin oxígeno. Después de los depósitos, las muestras se sometieron a un tratamiento térmico a diferentes temperaturas. Posteriormente se caracterizaron por XRD, SEM, método de cuatro puntas y efecto Hall. Los detalles de la experimentación se presentan enseguida.

III.1.1 Sustratos

Las películas de VO_x se depositaron primero sobre sustratos de vidrio soda comerciales de la compañía Corning[®]. Posteriormente, y debido al reblandecimiento del vidrio a 500 °C, se usaron sustratos de Si [100] de la compañía University Wafer[®].

III.1.1.1 Limpieza de sustratos

Los sustratos de vidrio y Si [100] antes mencionados, se colocaron en un vaso de precipitado y se sometieron a un proceso de ultrasonido en un equipo Branson[®] (**Figura 14**). Primeramente se colocó los sustratos en un vaso de precipitados con agua destilada hasta cubrirlos por completo, después se eliminaron las burbujas (generalmente de aire) de la superficie del sustrato utilizando el modo etiquetado como “Degas” por 5 min, posteriormente se aplicaron los siguientes baños ultrasónicos de 10 min cada uno: 1) de microjabón Alconox[®] disuelto en agua destilada (1g/100mL), 2) en agua destilada, 3) en

acetona grado industrial, y 4) en etanol (al 99.5% Jalmek®). Los sustratos se almacenaron en etanol en un vaso de precipitado y se secaron con una pistola de calor.



Figura 14. Fotografía del baño ultrasónico marca Branson®

III.1.2 Depósitos de películas de VO_x por erosión iónica

Las películas de VO_x se crecieron sobre sustratos de vidrio soda y Si [100], por la técnica de erosión iónica d.c., utilizando un blanco de vanadio (al 99.9% de la compañía Kurt J. Lesker®), en una cámara de vacío Kurt J. Lesker® (ver **Figura 15**). La fuente de poder empleada fue de Advanced Energy modelo: US GUN II DC Power Supply M/N 3152164-011E, se usaron los gases argón y oxígeno de ultra alta pureza (UAP) de la compañía INFRA®. Las condiciones de depósito se muestran en la **Tabla 2.1**. Todos los depósitos tuvieron una duración de 20 min. Los sustratos se colocaron como se ilustra en la **Figura 16**.

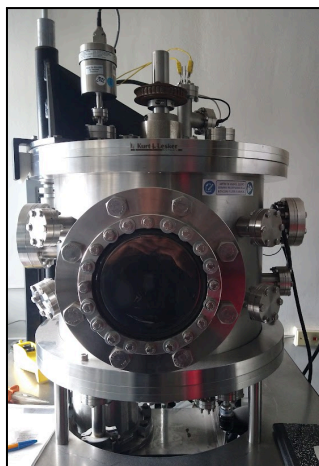


Figura 15. Cámara de vacío de la compañía Kurt J. Lesker®

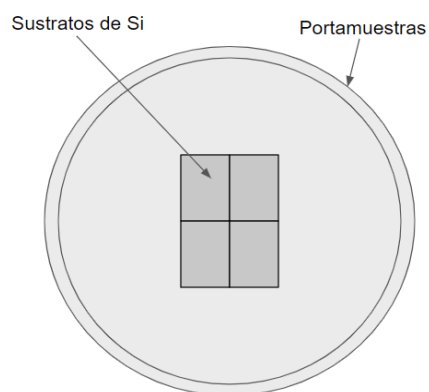


Figura 16. Posición de los sustratos en el portamuestras.

Tabla III

Condiciones de depósito

Parámetro	Sin O ₂	Con O ₂
Presión base	3.8x10 ⁻⁵ Torr	3.8x10 ⁻⁵ Torr
Presión de Ar	10 mTorr	10 mTorr
Presión de O ₂	-	1.5 mTorr
Potencia	75 W	75 W
Flujo de Ar	10 mL/min	10 mL/min
Flujo de O ₂	0 mL/min	3.6 mL/min
Distancia de trabajo	6 cm	

III.1.3 Tratamiento térmico

Después de los depósitos, las muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos a la temperatura deseada (500, 550 o 600 °C) por cuatro horas, con rampas de subida y bajada de 4 °C/min, en el horno tubular de la compañía Thermolyne® modelo 79300 (ver **Figura 17**).



Figura 17. Horno tubular Thermolyne® modelo 79300.

III.1.4 Caracterización

Posterior al tratamiento térmico, se obtuvieron los difractogramas de rayos X de las muestras utilizando el equipo Bruker® D2 phaser, las imágenes de SEM superficiales con el equipo Jeol® JCM-6000 Plus, las curvas I-V se adquirieron por medio de un equipo de cuatro puntas diseñado y construido en el CNyN por el técnico de laboratorio MC. Pedro Casillas con una fuente de corriente Keithley 224 y un electrómetro Keithley 6517A, la corriente inicial de suministro utilizada fue de -1.999×10^{-5} A y la corriente final de 1.999×10^{-5} A con un paso de corriente de 1×10^{-7} A y un tiempo de estabilización de 500 ms. Finalmente, se utilizó el equipo HMS-5000 de la

compañía Ecopia[®] para obtener la resistividad de las películas y el tipo de portadores por medio del efecto Hall.

Capítulo IV

Resultados y discusiones

A continuación se presentan los resultados y discusión sobre las películas de VO_x depositadas por erosión iónica por 20 minutos y sometidas a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas (500, 550 y 600 °C). Además, se hace la comparación de las películas depositadas con y sin oxígeno. Las muestras fueron caracterizadas por las técnicas de caracterizaciones de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), método de cuatro puntas y efecto Hall.

IV.1 Películas de VO_x crecidas por erosión iónica sin oxígeno

Enseguida se presentan y discuten los resultados de XRD, SEM, método de cuatro puntas y efecto Hall sobre las películas preparadas por erosión iónica, sin atmósfera de oxígeno, sometidas posteriormente a un tratamiento térmico a temperaturas de 500, 550 y 600 °C durante cuatro horas.

IV.1.1 Difracción de rayos X

En la **Figura 18** se aprecian los difractogramas de las películas mencionadas. La muestra con la temperatura de tratamiento térmico más baja, de 500 °C, se observan picos relacionados con tres fases cristalinas: V_2O_5 , V_2O_3 y V_3O_7 ; siendo esta última la de mayor contribución. Al incrementar la temperatura a 550 °C desaparece la fase de V_3O_7 y solo se observa una señal

(el más intenso) de V_2O_3 , mientras que los demás pertenecen al V_2O_5 . Aunque a $600\text{ }^\circ\text{C}$ se sigue observando la misma señal de V_2O_3 , su intensidad es menor, y la mayor contribución a la fase cristalina de la muestra es por la formación de V_2O_5 .

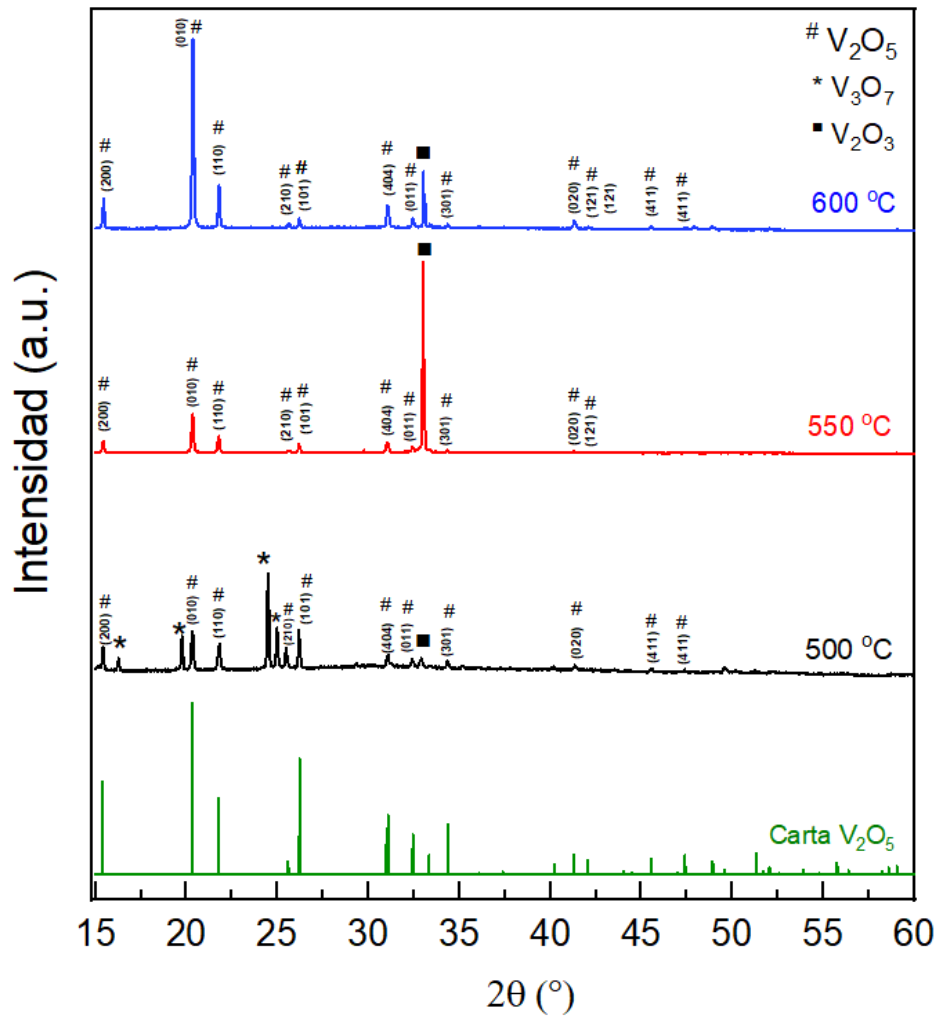


Figura 18. Difractograma de películas de VO_x depositadas por erosión iónica sin oxígeno, con tratamiento térmico posterior al depósito a diferentes temperaturas y de la carta cristalográfica del V_2O_5 de la base de datos ICSD código: 01-086-2248.

IV.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Las imágenes de SEM de las películas crecidas sin oxígeno (**Figura 19**) muestran que en todas las temperaturas con tratamiento térmico el VO_x recubre por completo la superficie del sustrato, además se tienen granos más grandes al ir aumentando la temperatura. Para la

muestra tratada a 500 °C presentan granos de $(0.26 \pm 0.06) \mu\text{m}$, mientras que a 550 °C los granos tienen un tamaño promedio de $(0.48 \pm 0.13) \mu\text{m}$ y a finalmente la muestra con el tratamiento térmico a 600 °C $(0.99 \pm 0.23) \mu\text{m}$.

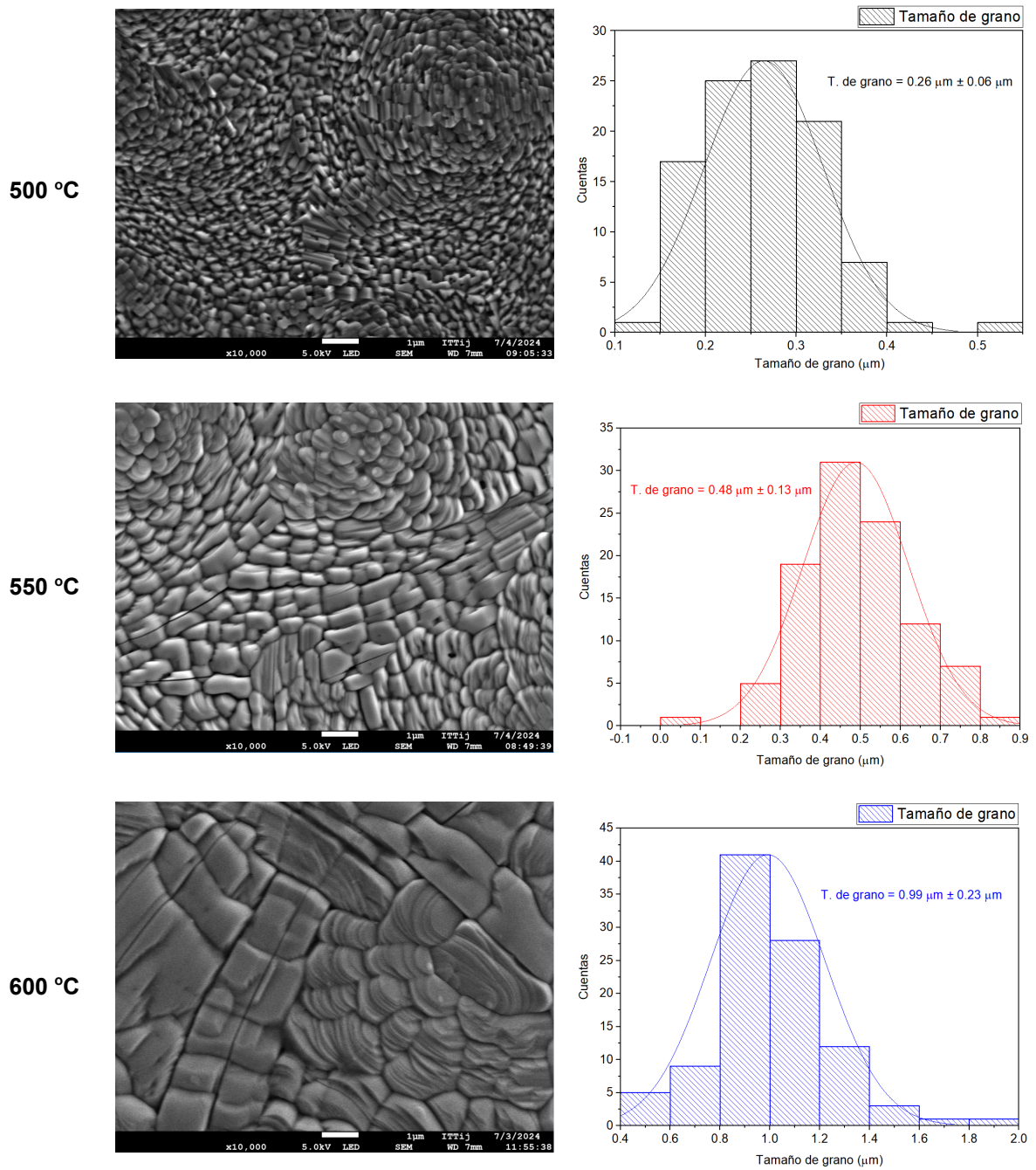


Figura 19. Imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) de películas de VO_x crecidas por erosión iónica sin oxígeno y sus respectivos histogramas del tamaño de grano.

El espesor promedio de la película de 600 °C sin oxígeno es de $(1.4 \pm 0.1) \mu\text{m}$, ilustrado en la **Figura 20**. Dicha película tiene una tasa de depósito de 93.3 nm/min

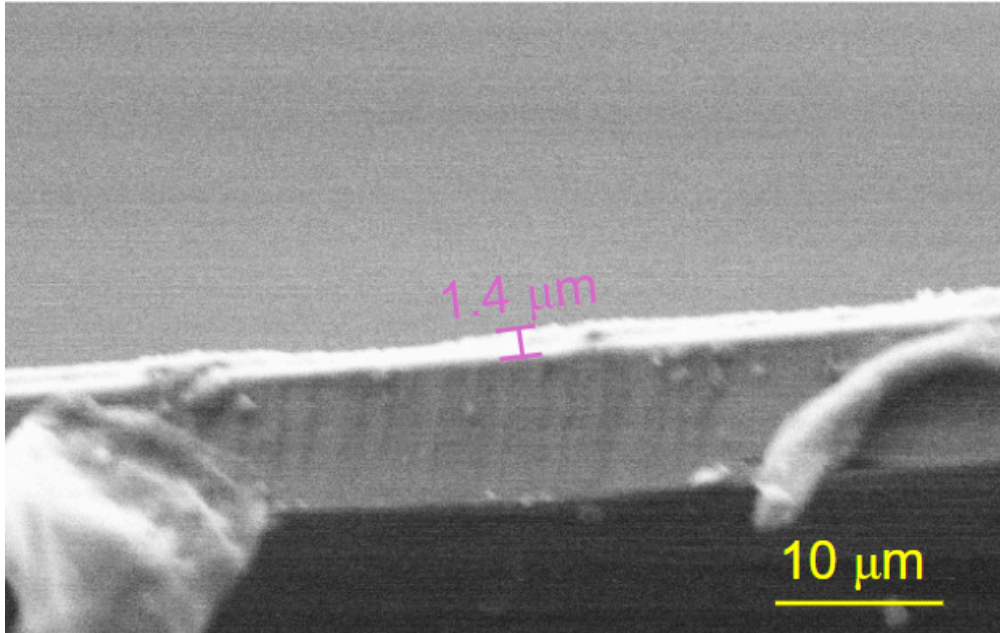


Figura 20. Imagen transversal de SEM de la película de VO_x crecida sin oxígeno a 600 °C.

IV.1.3 Método de cuatro puntas

Las curvas de corriente vs Voltaje, obtenidas por el método de cuatro puntas se aprecian en la **Figura 21**. La curva asociada a la muestra con tratamiento térmico de 500 °C, no presenta un comportamiento óhmico, por lo que no se pudo obtener la resistividad promedio por medio del método de cuatro puntas, lo cual se puede deber a corrientes parasitarias en las fronteras de grano ya que debido a la gran cantidad de fronteras de grano presentes en la muestra debido a tener granos de tamaño de $0.26 \mu\text{m}$.

La resistividad promedio, dada por la pendiente de la recta en la región con comportamiento óhmico (i.e. en la región con un comportamiento lineal de acuerdo a la ecuación. **2.14**) fue calculada por mínimos cuadrados, en el intervalo de $[-3.5 \times 10^{-8} \text{ A}, 4 \times 10^{-8} \text{ A}]$ para la muestra de 550 °C y el de $[-5.5 \times 10^{-8} \text{ A}, 5.5 \times 10^{-8} \text{ A}]$ para la de 600 °C (ver **Figura**

21). Las resistividades, de 29 ± 1 y $28 \pm 3 \Omega\text{m}$, para las muestras de $550 \text{ }^\circ\text{C}$ y $600 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, fueron similares lo que se asocia a que ambas tienen las mismas fases cristalinas (Fig. 18). Tales valores de resistividad entran en la categoría de lo esperado para semiconductores de acuerdo a Simon Min Sze y M. K. Lee (2008). Para corroborar los resultados obtenidos con el método de cuatro puntas se utilizó el equipo del efecto Hall la resistividad promedio obtenidas para las muestras se presentan en la **Tabla IV sección IV 2.4.**

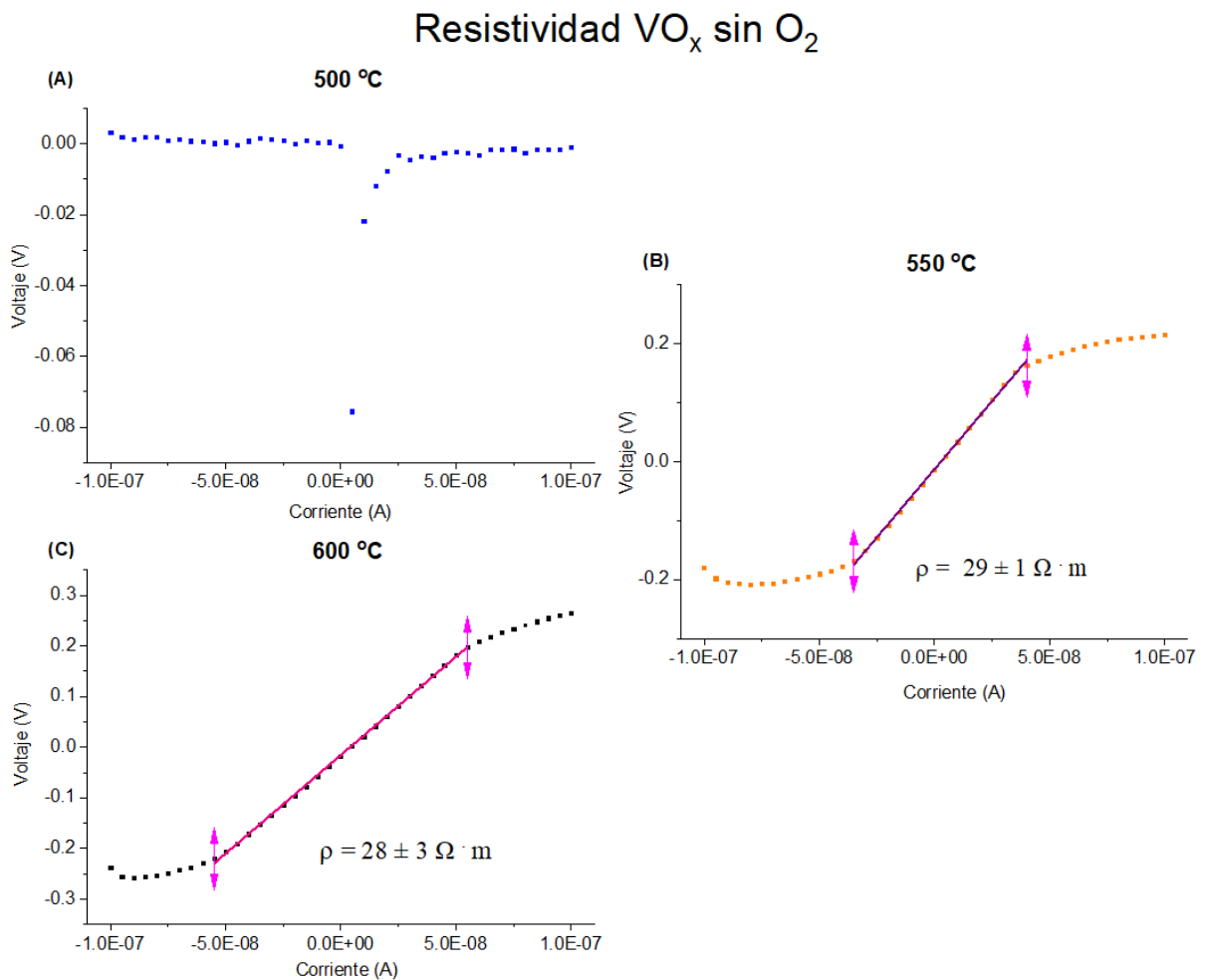


Figura 21. Curvas de Voltaje Vs. Corriente y resistividad ρ de películas de VO_x depositadas por erosión iónica sin oxígeno, con tratamiento térmico posterior a diferentes temperaturas.

IV.2 Películas de VO_x crecidas por erosión iónica en presencia de oxígeno

Aquí se presentan los resultados de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), método de cuatro puntas y efecto Hall de las películas crecidas por erosión iónica reactiva y sometidas a un tratamiento térmico *ex situ* de 500, 550 y 600 °C.

IV.2.1 Difracción de rayos X

En la **Figura 22** se aprecian los difractogramas de las muestras mencionadas. Cuando las películas se depositan en presencia de oxígeno desaparece la fase secundaria del V₃O₇. La película de 500 °C solo presentan las fases cristalinas de V₂O₅ y V₂O₃, donde ésta última presenta una única señal de difracción en el ángulo de 32.9° en 2 θ (de mayor intensidad). Tal señal disminuye su intensidad con la temperatura de 550 °C, y en conjunto con una curva ancha (indicativo de una contribución de material amorfo) se aprecian los picos correspondientes a los planos cristalinos de V₂O₅. A 600 °C, se elimina casi por completo el material amorfo y se tiene la fase cristalina del V₂O₅, teniendo un crecimiento preferencial en la dirección [010].

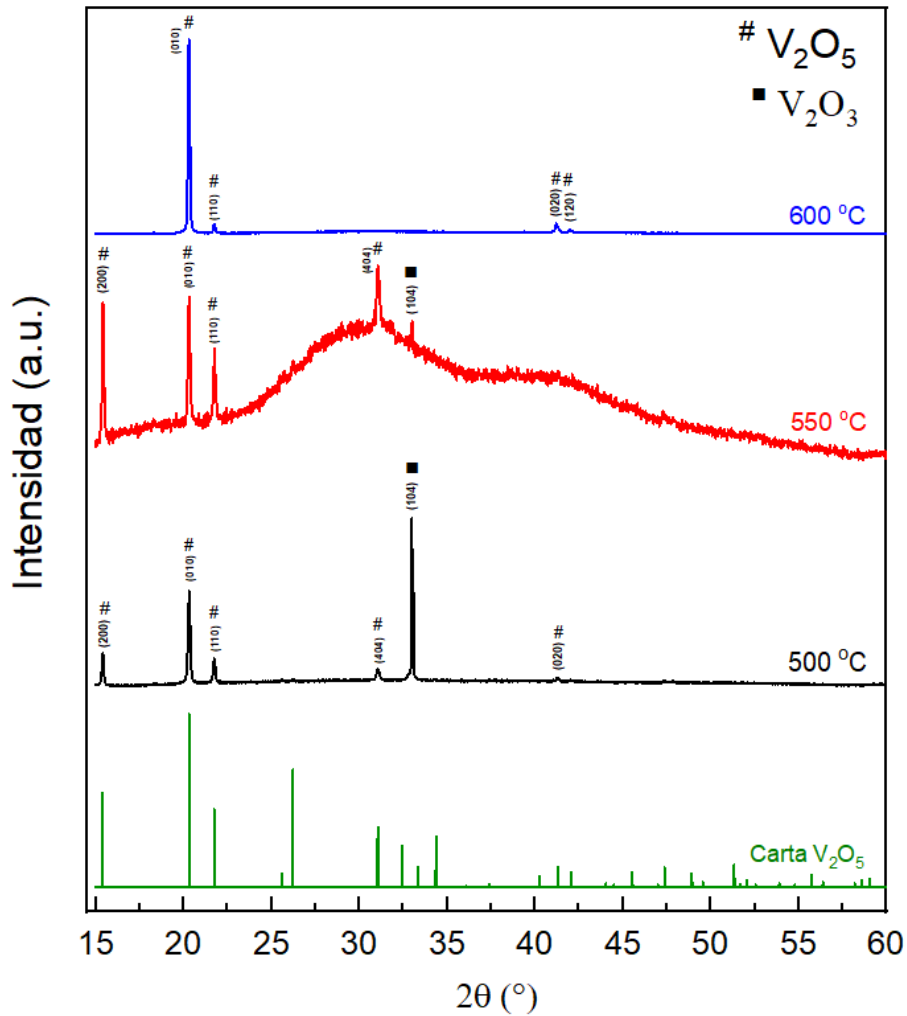


Figura 22. XRD de películas de VO_x depositadas por erosión iónica con oxígeno, con tratamiento térmico posterior a diferentes temperaturas comparadas con la carta cristalográfica del V₂O₅ de la base de datos ICSD código: 01-086-2248..

IV.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Las imágenes de SEM de las muestras con oxígeno se presentan en la **Figura 23**, de esta imagen se puede observar que la muestra de 500 °C tiene su superficie cubierta del depósito de VO_x y sus granos son aún muy pequeños para poder ser contabilizados, los granos superficiales no pertenecen a la película delgada. En la película de 550 °C el tamaño de grano aumenta hasta un tamaño de $0.35 \pm 0.06 \mu\text{m}$ y empiezan a formarse pequeños poros en la superficie en la capa de VO_x; en la muestra de 600 °C los granos aumentan de tamaño al

igual que los poros, el tamaño de grano es de $0.63 \pm 0.19 \mu\text{m}$, esto puede deberse al crecimiento preferencial en la dirección cristalográfica [010] que se observa en la **Figura 22**.

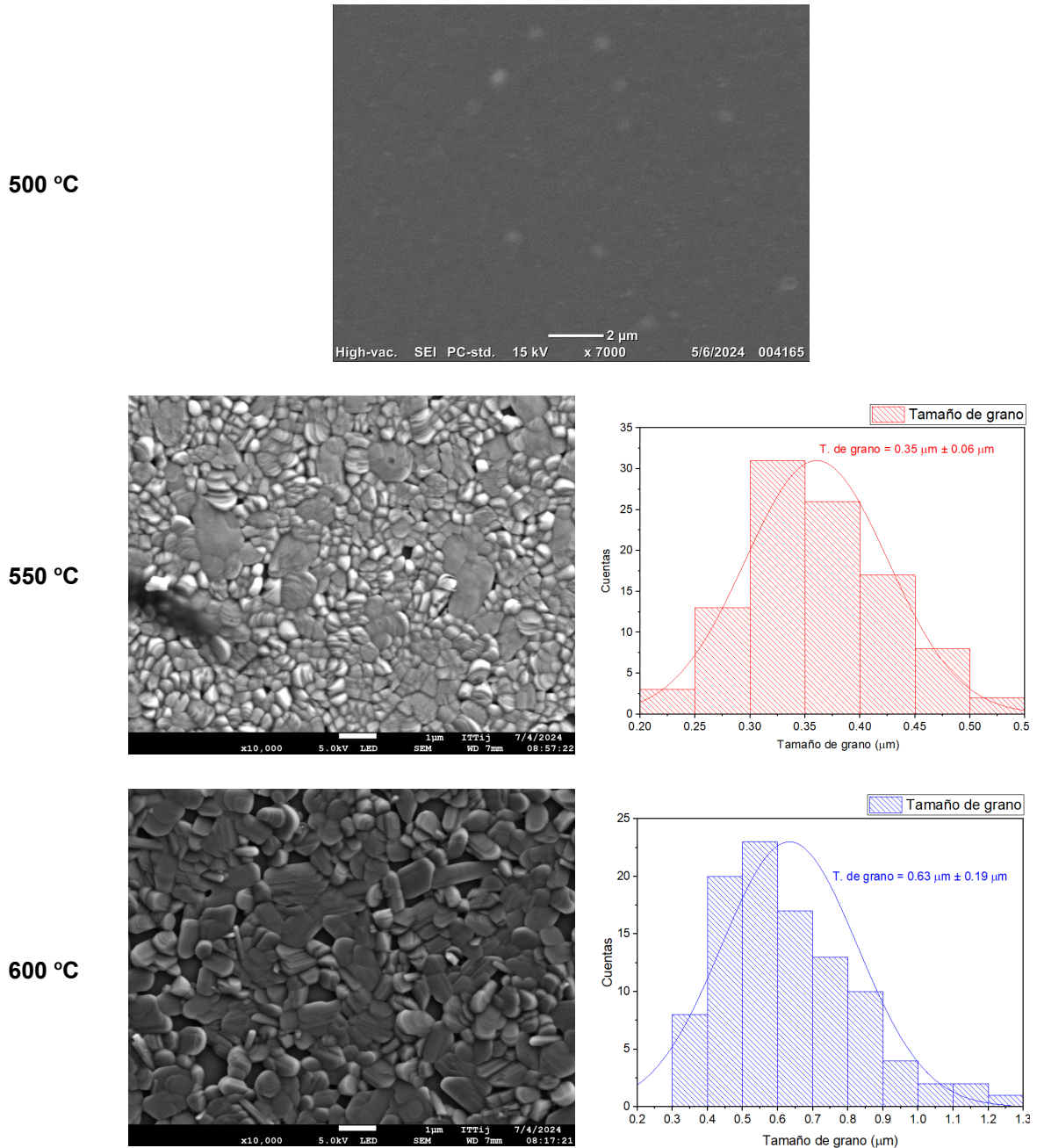


Figura 23. Imágenes de SEM de películas de VO_x crecidas por erosión iónica con oxígeno y sus respectivos histogramas del tamaño de grano..

IV.2.3 Método de cuatro puntas

La muestra de 500 °C no presenta un comportamiento óhmico (ver **Figura 24**), lo que está asociado a la mayor presencia de V_2O_3 . Con el horneado a 550 °C, la resistividad promedio fue de $27 \pm 1 \Omega m$ en el intervalo de corrientes $[-2 \times 10^{-8} A, 4 \times 10^{-8} A]$ donde el comportamiento fue óhmico. El incremento de la temperatura de horneado a 600 °C, hizo que disminuyera un poco la resistividad a $14 \pm 1 \Omega m$ (calculada en el intervalo de $[-5.5 \times 10^{-8} A, 5.5 \times 10^{-8} A]$), lo que puede deberse a la casi completa eliminación de la fase amorfa y por ende, la mayor cristalinidad (como V_2O_5) de la muestra.

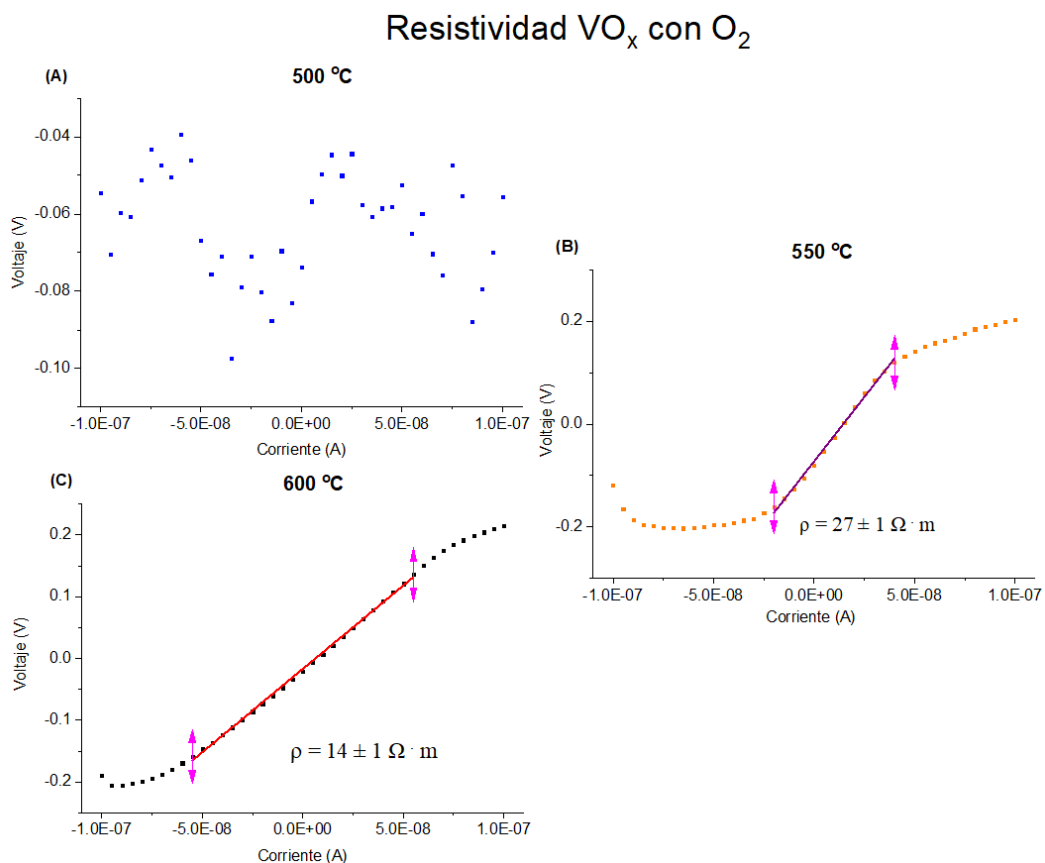


Figura 24. Curvas de Voltaje Vs. Corriente y resistividad ρ de películas de VO_x depositadas por erosión iónica con oxígeno, con tratamiento térmico posterior a diferentes temperaturas. Aproximar el segundo decimal de la resistividad.

IV.2.4 Efecto Hall

Tabla IV

Comparación de la resistividad promedio obtenida por efecto Hall y método de 4 puntas

Temperatura (°C)	Flujo Oxígeno (mL/min)	Resistividad	
		Efecto Hall ($\Omega \cdot m$)	Método 4 puntas ($\Omega \cdot m$)
500	Sin	9.75 ± 0.1	-
	3.6	9.27 ± 0.1	-
550	Sin	4.04 ± 0.1	29 ± 1
	3.6	4.19 ± 0.2	27 ± 1
600	Sin	9.15 ± 0.1	28 ± 3
	3.6	4.11 ± 0.1	14 ± 1

Aunque los valores de resistividad entre los diferentes técnicas de caracterización no sean similares, el comportamiento de la resistividad entre las muestras con oxígeno y sin oxígeno es que al depositar sin oxígeno las muestras presentan mayor resistividad; la resistividad de las muestras de 550 °C (con y sin oxígeno) se mantiene constante en ambas técnicas, en las películas de 600 °C hay una disminución de la resistividad en las muestra con oxígeno con respecto a las de sin oxígeno, esto se observa en ambas técnicas de caracterización, esta diferencia de la resistividad obtenida por ambas técnicas puede deberse a la influencia que el sustrato de Si (100) es un semiconductor y para las mediciones de Efecto Hall se recomienda el uso de materiales aislantes como el vidrio.

Capítulo V

Conclusiones

En esta sección se presentan las conclusiones obtenidas al crecer por la técnica de depósito por erosión iónica d.c. tipo magnetrón y sus respectivas caracterizaciones de las películas de VO_x , además del trabajo a futuro

V.1 Películas de VO_x crecidas por erosión iónica sin oxígeno

-Las películas crecidas sin oxígeno durante el depósito y con un tratamiento a 500, 550 y 600 °C por cuatro horas, en aire, son policristalinas al presentar tres fases cristalinas del óxido de vanadio: V_2O_5 , V_2O_3 y V_3O_7 .

-A 600 °C, la mayor contribución a la fase cristalina es del V_2O_5 , sin embargo, la fase V_2O_3 aún está presente.

-El tamaño de grano aumenta con el incremento en temperatura del tratamiento térmico, las muestras presentan tamaño de grano promedio de $0.26 \pm 0.06 \mu\text{m}$ a 500 °C, $0.48 \pm 0.13 \mu\text{m}$ para la película de 550 °C y $0.99 \pm 0.23 \mu\text{m}$ con el tratamiento térmico a 600 °C .

-Las películas crecidas sin flujo de oxígeno presentan un tamaño de grano promedio mayor que las crecidas con flujo de oxígeno.

V.2 Películas de VO_x crecidas por erosión iónica en presencia de oxígeno

-Las películas crecidas con oxígeno durante el depósito y con un tratamiento a 500, 550 y 600 °C por cuatro horas, en aire, presentan dos fases cristalinas del óxido de vanadio: V_2O_5 , V_2O_3 .

-Al aumentar la temperatura de recocido a 600 °C, el material amorfo se elimina casi por completo, teniendo la fase cristalina del V_2O_5 .

- Al aumentar la temperatura del tratamiento térmico el tamaño del grano aumenta. La muestra de 500 °C tiene su superficie cubierta de granos demasiado pequeños para poder ser contabilizados. Para la muestra de 550 °C el tamaño de grano promedio es de $0.35 \pm 0.06 \mu\text{m}$ y empiezan a formarse poros en la superficie en la capa de VO_x ; en la muestra de 600 °C los poros aumentan de tamaño al igual que los granos, el tamaño de grano es de $0.63 \pm 0.19 \mu\text{m}$.

-La película con menor resistividad es la de 600 °C y la que presenta solo la fase cristalina V_2O_5 .

V.3 Conclusión general

Al aumentar la temperatura del tratamiento térmico el tamaño de grano aumenta, las películas sin flujo de oxígeno presentan en promedio un tamaño de grano mayor que las películas con flujo de O_2 . La muestra a 600 °C con flujo de O_2 es la única con la fase pura del V_2O_5 con un tamaño de grano de $0.63 \mu\text{m} \pm 0.19 \mu\text{m}$ y una resistividad media de $14 \Omega\text{m} \pm 1 \Omega\text{m}$, siendo esta la resistividad media más baja entre el conjunto de muestras.

V.4 Trabajo a futuro

-Crecer más películas para determinar la influencia del tamaño de grano en la resistividad de las películas de VO_x

-Obtener la fase V_2O_5 a menor temperatura de recocido utilizando tratamiento térmico in situ durante el crecimiento de la película.

Bibliografía

- Anubhav Jain, Shyue Ping Ong, Geoffroy Hautier, Wei Chen, William Davidson Richards, Stephen Dacek, Shreyas Cholia, Dan Gunter, David Skinner, Gerbrand Ceder, Kristin A. Persson (2013). Commentary: *The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation*. APL Mater. 1 (1): 011002. <https://doi.org/10.1063/1.4812323>
- Blum, R. P., Niehus, H., Hucho, C., Fortrie, R., Ganduglia-Pirovano, M. V., Sauer, J., Shaikhutdinov, S., & Freund, H. J. (2007). *Surface metal-insulator transition on a vanadium pentoxide (001) single crystal*. Physical review letters, 99(22), 226103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.226103>
- Chae, B. & Youn, Doo-Hyeb & Kim, Hyun-Tak & Sunglyul, Maeng & Kang, K.. (2003). *Fabrication and Electrical Properties of Pure VO₂ Phase Films*. Journal of the Korean Physical Society. 44.
- Chu, Sisi & Zhao, Ran & Liu, Rong & Gao, Yuanhong & Wang, Xinwei & Liu, Chuan & Chen, Jun & Zhou, Hang. (2018). *Atomic-layer-deposited ultra-thin VO_x film as hole transport layer for perovskite solar cells*. Semiconductor Science and Technology. 33. 10.1088/1361-6641/aae071.
- Conde Mendoza, L. A., & Weingärtner, R. (2017). *Implementación de un sistema de medición de resistividad eléctrica en películas delgadas semiconductoras por el método de Van der Pauw* [Tesis de maestría, Pontificia Universidad Católica del Perú]. <http://hdl.handle.net/20.500.12404/8686>
- De Castro, M. S., Ferreira, C. L., & De Avillez, R. R. (2013). Vanadium oxide thin films produced by magnetron sputtering from a V₂O₅ target at room temperature. Infrared Physics & Technology, 60, 103-107. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2013.03.001>
- Donmez Kaya, Meltem & Sertel, Buse & Akin, Nihan & Çakmak, Mehmet & Ozcelik, Suleyman. (2020). *Thickness-dependent physical properties of sputtered V₂O₅ films and Ti/V₂O₅/n-Si Schottky barrier diode*. Applied Physics A. 126. 10.1007/s00339-020-04023-1.
- Einar B. Thorsteinsson, Seyedmohammad Shayestehaminzadeh, Unnar B. Arnalds; *Tuning metal-insulator transitions in epitaxial V₂O₃ thin films*. Appl. Phys. Lett. 16 April 2018; 112 (16): 161902. <https://doi.org/10.1063/1.5023180>
- Encinas Baca, C. O. (2006). *Deposición de Películas Delgadas de TiN mediante Erosión Catódica Reactiva sobre Sustratos Nanoporosos de Alúmina* [Tesis de maestría]. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.
- Engstrom, A. M. (2013). *Vanadium Oxide Electrochemical Capacitors: An Investigation into Aqueous Capacitive Degradation, Alternate Electrolyte-Solvent Systems, Whole Cell Performance and Graphene Oxide Composite Electrodes*. UC Berkeley. ProQuest ID: Engstrom_berkeley_0028E_14064. Merritt ID: ark:/13030/m56t3r4j. Retrieved from <https://escholarship.org/uc/item/4153b0zh>
- F.A. Smidt (1990), "Use of ion beam assisted deposition to modify the microstructure and properties of thin films," International Materials Review, 35, (2) 61-128.

- Fowlie, J. (2019). *Introduction to Thin Film Physics*. In: *Electronic and Structural Properties of LaNiO₃-Based Heterostructures*. Springer Theses. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-15238-3_2
- Gould, R. (2006). Thin Films. In: Kasap, S., Capper, P. (eds) *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Springer Handbooks. Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-0-387-29185-7_29
- Guerra E. M.; Silva, R. G. y Mulato, M. (2009). *Extended gate field effect transistor using V2O5 xerogel sensing membrane by sol-gel method*. *Solid state sciences*, 11 pp. 456-460.
- Guo, Q., Wang, C., Li, J., Bai, Y., Wang, F., Liu, L., Zhang, B., Hayat, T., Alsaedi, A., & Tan, Z. (2018). Low-temperature solution-processed vanadium oxide as hole transport layer for efficient and stable perovskite solar cells. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 20 33, 21746-21754.
- Haber, J. (2009). *Fifty years of my romance with vanadium oxide catalysts*. *Catalysis today*, 142 pp. 100-113.
- Hailin Cong, Dongwei Han, Bingbing Sun, Dongying Zhou, Chen Wang, Ping Liu, and Lai Feng, *ACS Applied Materials & Interfaces* 2017 9 (21), 18087-18094
- Handbook of Thin-film Deposition Processes and Techniques. (s. f.). Google Books. <https://books.google.com.mx/books?id=72BEzQEACAAJ>
- Hernández Gómez, D. F. (2021). *Confinamiento del pentóxido de vanadio V2O5 y la influencia del tamaño en sus propiedades ópticas* [Tesis de licenciatura]. Universidad de los Andes, departamento de física.
- J. Goldstein, D. Newbury, C. Lyman D. Joy, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, and J. Michael. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer, 2003.
- Jouanneau, S., Guyomard, D., Le Gal La Salle, A., Verbaere, A., Lascaud, S., Bourgeon, N., & Deschamps, M. (2012). *Óxido de litio y de vanadio, un procedimiento para su preparación y su uso como material activo de electrodo* (Patent No. 2373484). Oficina española de patentes y marcas.
- K.V. Shalimova, *Física de los semiconductores*, Ed. Mir, 1975
- Kang, Manil & Kim, Inkoo & Kim, Sokwon & Ryu, Ji-Wook & Park, Hyo. (2011). Metal-insulator transition without structural phase transition in V2O5 film. *Applied Physics Letters - APPL PHYS LETT*. 98. 10.1063/1.3571557
- Lou, Y.H., Wang, Z.K., 2017. *Aqueous-solution-processable metal oxides for high-performance organic and perovskite solar cells*. *Nanoscale* 9, 13506–13514.
- Luis G. Gerling, Somnath Mahato, Anna Morales-Vilches, Gerard Masmitja, Pablo Ortega, Cristobal Voz, Ramon Alcubilla, Joaquim Puigdollers, *Transition metal oxides as hole-selective contacts in silicon heterojunctions solar cells*, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 145, Part 2, 2016, Pages 109-115, ISSN 0927-0248, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.08.028>.
- Muralidharan, Govindarajan & Wilson, Dane & Santella, Lorenzo & Holcomb, David. (2011). *Cladding Alloys for Fluoride Salt Compatibility Final Report*. 10.2172/1006466.

- Q. Fu, H. Zhao, A. Sarapulova, S. Dsoke, *V2O5 as a versatile electrode material for postlithium energy storage systems*. (2023); 2:e202200070. <https://doi.org/10.1002/appl.202200070>
- Qaisar Abbas, Abdul G. Olabi, Rizwan Raza, Des Gibson, *Carbon/Metal Oxide Composites as Electrode Materials for Supercapacitors Applications*, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier, 2018.
- R. Enjalbert, J. Galy, *Acta Crystallogr. C* 1986, 42, 1467. (1986).
- Raj, P. D., Gupta, S., & Sridharan, M. (2015). Nanostructured V2O5 thin films deposited at low sputtering power. *Materials Science In Semiconductor Processing*, 39, 426-432. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.04.054>
- Scirè, D. (2021). Transition metal oxides as selective contacts for c-Si solar cells. ResearchGate. https://www.researchgate.net/publication/357826072_Transition_metal_oxides_as_selective_contacts_for_c-Si_solar_cells
- Shin, S., Suga, S., Takeuchi, M., Fujisawa, M., Kanzaki, H., Fujimori, A., Daimon, H., Ueda, Y., Koyamada, K., & Kachi, S. (1990). *Vacuum-ultraviolet reflectance and photoemission study of the metal-insulator phase transitions in VO2*, *V6*. . . *Physical Review B, Condensed Matter*, 41(8), 4993-5009. <https://doi.org/10.1103/physrevb.41.4993>
- Simon Min Sze, M. K. Lee. *Semiconductor devices: physics and technology*. John Wiley & Sons, 2008.
- Thorsteinsson, E.B., Shayestehaminzadeh, S., Ingason, A.S. et al. *Controlling metal-insulator transitions in reactively sputtered vanadium sesquioxide thin films through structure and stoichiometry*. *Sci Rep* 11, 6273 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-85397-x>
- Universidad Europea. (2024, March 5). Materiales inteligentes o smart materials: tipos y aplicaciones. <https://universidadeuropea.com/blog/materiales-inteligentes/#:~:text=de%20este%20sector.-,Qu%20C%20A%20son%20los%20materiales%20inteligentes%20o%20smart%20materiales.en%20I+D+i>.
- Valdespino Padilla, D., & Cruz Jáuregui, Ma. D. L. P. (2013). *Películas delgadas multiferroicas de YCrO3 depositadas por ablación láser y erosión iónica: crecimiento y caracterización ferroeléctrica y magnética* [Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México].
- Velasco Soto, M. Á. (2011). *Síntesis de óxidos de manganeso y vanadio, vía plantillas de polímeros naturales para electrodos en un capacitor electroquímico* [Tesis de maestría]. Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas.
- Y. Yue, H. Liang, *Micro- and Nano-Structured Vanadium Pentoxide (V2O5) for Electrodes of Lithium-Ion Batteries*, *Adv. Energy Mater.* (2017), 7, 1602545. <https://doi.org/10.1002/aenm.201602545>