

Crecimiento y caracterización de películas delgadas de V_6O_{13} por Sputtering Magnetron dc

Carlos S. Pitre A.*, Armando J. Rúa**, Gabriel A. Goenaga J.***, Félix E. Fernández****

* Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Ciencias Básicas, cspitrean@unal.edu.co

** Universidad de Puerto Rico, Departamento de Física

*** Departamento de Física, Graduate Center-City Universidad de New Cork

**** Universidad de Puerto Rico, Departamento de Física. Mayagüez, PR 00681

RESUMEN

Se reporta el crecimiento de películas delgadas de óxido de vanadio V_6O_{13} en fase pura sobre sustratos amorfos, por la técnica de deposición sputtering reactivo con magnetrón dc. El estudio a partir de películas delgadas de este material ha tomado mucha importancia por sus propiedades electrocromicas y su potencial uso como interruptores ópticos. Estudios de difracción de rayos x demostraron que las películas de V_6O_{13} están altamente orientadas en la dirección (00λ) . Las películas se lograron crecer bajo una atmósfera de oxígeno y argón con presión parcial de 0.8mTorr y 5.1mTorr respectivamente, y a una temperatura de sustrato de 400°C. Las películas fueron caracterizadas por sus propiedades ópticas a partir de medidas de transmitancia en el rango de luz visible y ultravioleta, así como por sus propiedades eléctricas midiéndose el cambio de resistencia en función de la temperatura. Reportamos el comportamiento que exhiben las películas de V_6O_{13} en radiación de largo de onda del IR. Las medidas de transmisión se hicieron en un rango de temperatura de 4 K a 180 K, rango en el cual el material experimenta cambio de fases de metálico. El estudio topográfico se hizo con microscopio fuerza atómica (AFM). A partir de los espectros de transmitancia en el rango de luz visible y ultravioleta se estimó en 2.75eV el ancho de banda prohibida del V_6O_{13} , resultado que está dentro del rango de valores estimado para este material.

Palabras Clave: Sputtering, películas delgadas, óxido de vanadio, electrocromico, transmitancia, AFM, ancho de banda prohibida, cambio de fase.

ABSTRACT

We report the growing of thin films of pure vanadium oxide V_6O_{13} on amorphous substrates, using the reactive sputtering technique with dc magnetron. The study of these thin films has become relevant due to their electrochromic properties and their potential to be used as optical switches. X rays diffraction studies showed that the thin films are highly oriented in the direction. They were grown under an oxygen and argon atmosphere and with a partial pressure of 0.8 mTorr and 5.1 mTorr respectively while the temperature was kept at 400 °C. Optical properties of the thin films were studied measuring transmission in the visible light and ultraviolet ranges. Additional, electrical measurements of the resistance as a function of the temperature were obtained. We report the behavior that this films exhibit in the IR wavelength range. The transmission data was gathered in the temperature range of 4 to 180K, values within the material experiences a phase change. The topographic study was done with atomic force microscope (AFM). From the transmission spectra in the visible Light and ultraviolet range a energy gap of 2.75 eV was determined for the films, result that is in agreement with the known values for this material.

Key words: Sputtering, thin films, vanadium oxide, electrochromic, transmission, AFM, energy gap, phase change

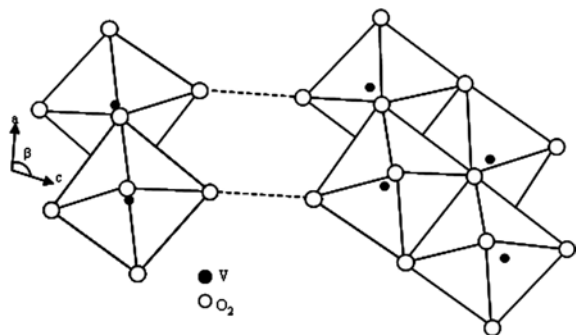
NOMENCLATURA

AFM	Microscopio de Fuerza Atómica
dc	Corriente Directa
eV	Electronvoltio
IR	Infrarrojo
K	Grados Kelvin
mTorr	miliTorr
°C	Grados Celsius
"	Pulgadas
W	Watts
SiO ₂	Dióxido de Silicio
UV	Ultravioleta
µm	Micrómetro

INTRODUCCIÓN

El vanadio es un metal de transición que presenta estados de oxidación +2, +3, +4 y +5. Sus propiedades lo hacen resistente a la corrosión por lo que históricamente se ha utilizado como aditivo en la fabricación de instrumentación quirúrgica y diversidad de herramientas y maquinaria automotriz. Existen en la naturaleza muchos óxidos de vanadio (VO, V₂O₅, V₆O₁₃, V₂O₃, VO₂, etc.), clasificados dentro de la llamada fase de Wadsley V_{2n}O_{5n-2} o dentro de la fase de Magnéli V_nO_{2n-1} los cuales presentan fases de transición de metal a semiconductor o viceversa alrededor de cierta temperatura crítica [1]. La estructura cristalina del V₆O₁₃ consiste en una red monoclinica, con parámetros de la celda unitaria: $a=11.90\pm 0.01\text{Å}$, $b=3.671\pm 0.005\text{Å}$, $c=10.122\pm 0.002\text{Å}$, $\beta=100^\circ 52' \pm 2'$ [5]. La estructura de este material comprende tres simetrías únicas (posiciones no equivalentes) de átomos de vanadio V (1), V (2) y V (3), cada uno rodeado por octaedros de oxígeno distorsionados, conectados por esquinas y bordes compartidos. La figura 1 muestra los dos tipos de estructuras elementales que pueden distinguirse en el V₆O₁₃.

FIGURA 1. Estructura elemental del V₆O₁₃. La dirección del eje b es saliendo de la página. Tomado de la referencia 7.



El estudio a partir de películas delgadas de estos materiales ha tomado mucha importancia en los últimos tiempos debido a sus propiedades electrocromáticas y a

su potencial uso como interruptores ópticos. El óxido de vanadio, V₆O₁₃ ha despertado gran interés tecnológico, ya que sus propiedades lo mantienen como un potencial candidato a material de cátodo en baterías de iones de litio. En este trabajo reportamos las condiciones generales de fabricación de películas delgadas de V₆O₁₃ por la técnica sputtering magnetron dc. Así como su caracterización óptica y eléctrica para esto se utilizó un blanco de vanadio metálico y argón como gas de proceso. La temperatura del sustrato tuvo un efecto sobre el nivel de oxidación y sobre la cristalización de la película. La estructura cristalina de las películas se estableció por difracción de rayos x, se realizó un estudio topográfico de las películas y de las propiedades ópticas de las películas se determinaron a partir de la transmitancia en el rango de luz visible y ultravioleta cercano utilizando un espectrofotómetro.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las películas se crecieron sobre vidrio de cuarzo fundido (SiO₂) utilizando sputtering reactivo [3,4]. El vidrio utilizado puede soportar temperaturas sobre los 1300°C sin fundirse, además por su bajo coeficiente medio de dilatación térmica puede ser calentado y enfriado con poco riesgo de fractura por choque térmico. El sustrato se fijó sobre el calentador a una distancia de 5cm del blanco. El blanco utilizado es de vanadio metálico de 99.5% de pureza con 2" de diámetro y 0.125" de espesor. Antes de la deposición se realizó el procedimiento de pre-sputtering para limpiar el blanco de impurezas depositadas en la superficie, con lo cual se evita afectar la tasa de extracción del material. Las condiciones de crecimiento de las muestras fueron: temperatura 400°C, presión parcial de argón 5.1mTorr, presión parcial de oxígeno 0.8mTorr, potencia de la fuente del magnetron: 110 W y tiempo de deposición 30 minutos. El espesor de las muestras fue determinado utilizando un perfilómetro de Tencor Instruments modelo AS-100, se corroboró la medida y por interferometría haciendo uso de un microscopio óptico. La estructura cristalina de las películas de V₆O₁₃ se determinó por difracción de rayos X, utilizando un difractorómetro Bruker AXS, modelo D8 Discover. Con un microscopio de fuerza atómica se determinó la morfología de las películas, así como la rugosidad de estas y el tamaño promedio de los granos. La caracterización eléctrica de las películas de V₆O₁₃ se hizo a partir de la cuantificación de la resistencia que ofrecen las películas en función de la temperatura. Se realizaron medidas de transmitancia óptica en el rango de luz visible y UV cercano con un espectrofotómetro Hitachi modelo U-2001.

RESULTADOS

El espesor de las distintas películas de V₆O₁₃ osciló entre 100nm y 120nm. Estas presentan color azul-opaco en reflexión y color verde-amarillo en transmisión. La difracción de rayos x (figura 2) demuestra el creci-

miento del material en fase pura. Se pueden observar los siete picos característicos del material, lo que evidencia la versatilidad de la técnica para la obtención de películas delgadas de V_6O_{13} de alta orientación en la dirección preferencial (00 l). La estructura es monoclinica y de grupo espacial C2/m. La difracción de rayos x muestra que el material crece en películas delgadas acorde a la forma como crece el material grueso, con dirección preferencial a lo largo del eje b.

Morfología

El análisis de la superficie de las películas de V_6O_{13} se hizo con el microscopio de fuerza atómica. En la imagen (figura 3), tomada en una región de $5 \times 5 \mu\text{m}$, podemos observar que la forma de crecimiento de los cristales no es homogénea, se midió la rugosidad sobre los granos y en las regiones que más uniformidad ofrecían el valor fue cercano a los 40 \AA .

Figura 2. Difracción de rayos x de películas delgadas de V_6O_{13} .

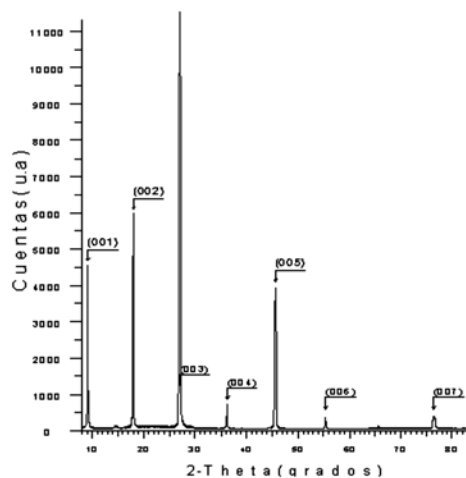
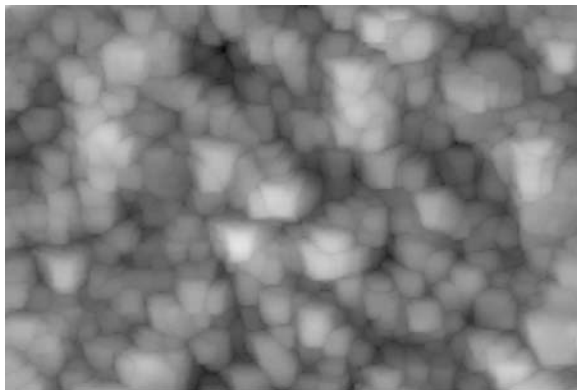


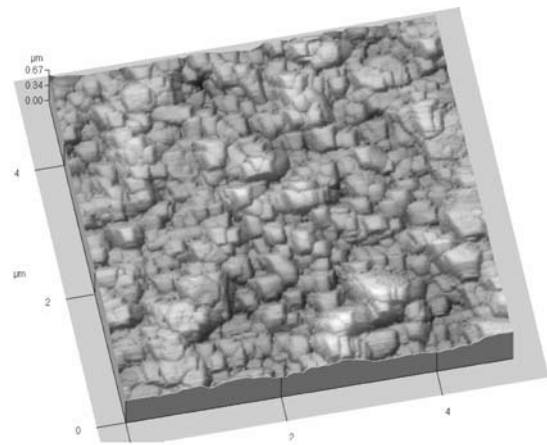
Figura 3. Imagen de AFM de película delgada de V_6O_{13} tomada sobre una región de $5 \times 5 \mu\text{m}$.



En tres zonas diferentes de $1 \times 1 \mu\text{m}$, el equipo nos proporcionó el promedio de la rugosidad rms (raíz media cuadrática) de 380 \AA . Diferentes muestras de V_6O_{13} fueron crecidas bajo las mismas condiciones y

observamos que las diferencias en rugosidad no son significativas; creemos que este resultado se debe a la incertidumbre en el rendimiento de sputtering y a la posible diferencia de temperatura en el sustrato. Sin embargo, podemos decir que el resultado es bastante similar y que las películas presentan formación de cristales sin uniformidad. La Figura 4 ilustra la imagen tridimensional de una muestra de V_6O_{13} tomada con AFM, sobre una superficie de $5 \times 5 \mu\text{m}$, con amplificación de X10 en el eje z. Aquí se puede observar la formación de cristales con mucha regularidad.

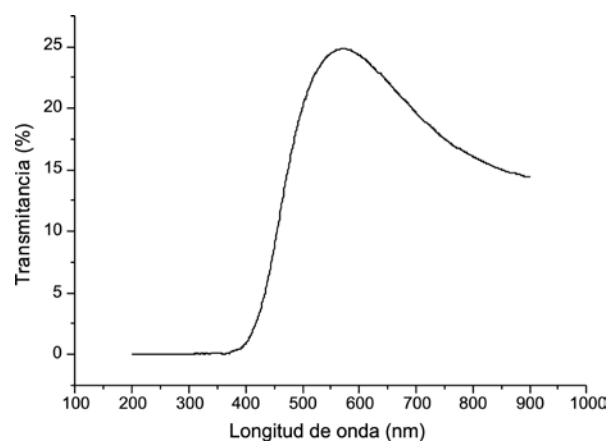
Figura 4. Imagen tridimensional de películas delgadas de V_6O_{13} sobre una región de 5×5 y amplificación de X10 en el eje z.



Caracterización óptica

La gráfica de transmitancia versus longitud de onda de las muestras de V_6O_{13} exhiben fuerte absorción alrededor de 550 nm (figura 5). En el rango de luz ultravioleta cercano no presenta transmisión. Los resultados son similares a estudios anteriores [6], sin embargo apreciamos una notable diferencia en la transmisión alrededor de 8% en las películas de la referencia, y que es atribuible a la diferencia de espesor de las muestras.

Figura 5. Transmitancia versus longitud de onda para películas delgadas de V_6O_{13}



A partir de los espectros de transmitancia se hizo el estimado del ancho de banda prohibido haciendo uso de la ley de Bouger-Lambert-Beer:

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad (1)$$

Aquí I_0 es la intensidad del rayo incidente, α es el coeficiente de absorción lineal del material y t es el espesor de la película. El coeficiente de absorción queda expresado en función de la transmitancia como:

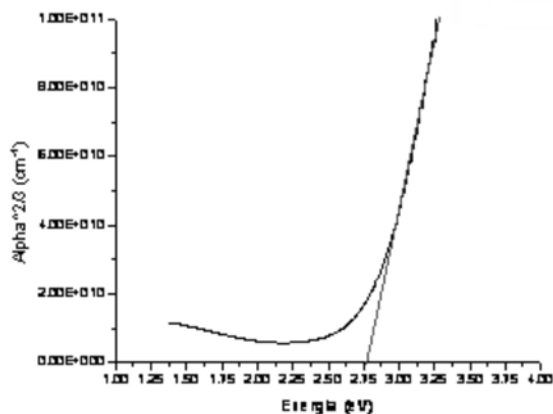
$$\alpha = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{100}{T}\right) \quad (2)$$

Como se conoce el espesor y la transmitancia de las películas se realiza un estimado del coeficiente de absorción del material para cada longitud de onda. Para el caso de semiconductores con absorción de fotones por transición directa entre la banda de valencia y la banda de conducción, el coeficiente de absorción está relacionado con la energía del fotón por la siguiente expresión:

$$\alpha \propto (\hbar\nu - E_g)^{1/2} \quad (3)$$

Donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia del fotón ($\nu = c/\lambda$), y E_g es la energía de la banda de ancha prohibida. Al graficar α^2 vs E obtenemos el estimado del ancho de banda prohibido. La figura 6 nos muestra el valor estimado para las películas de V_6O_{13} alrededor de 2.75eV.

Figura 6. Gráfica del coeficiente de absorción en función de la energía.

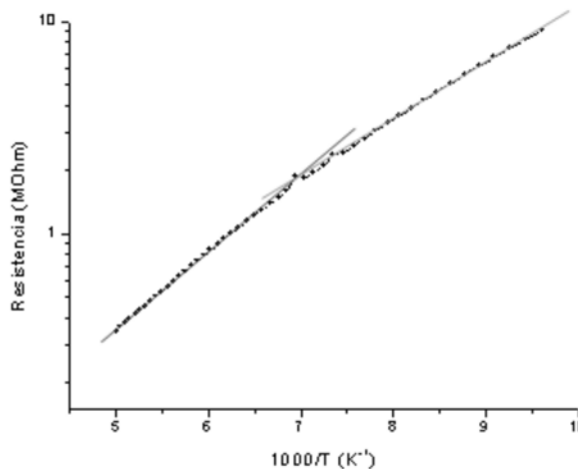


Caracterización eléctrica

El V_6O_{13} crecido en cristales macroscópicos y polvo exhibe un cambio de fase de metálico a semiconductor alrededor de 150K, con un cambio en resistividad de cuatro órdenes de magnitud [1]. Los reportes del material crecido en forma de película delgada son pocos y hasta el momento no se ha podido verificar la transición de metálico a semiconductor en películas.

Se realizaron medidas de resistencia en función de temperatura. El rango de temperatura estuvo entre 4K y 180K, el cambio de resistencia que la película de V_6O_{13} experimentó lo muestra la figura 7. Esta gráfica tipo Arrhenius no evidencia el cambio de fase que experimenta el material grueso. Podemos, sin embargo observar un cambio de pendiente de 0.65 en la curva inferior a 2.83 en la curva superior. El punto donde comienza el cambio de pendiente está aproximadamente en 145K.

Figura 7. Comportamiento eléctrico de películas de V_6O_{13}

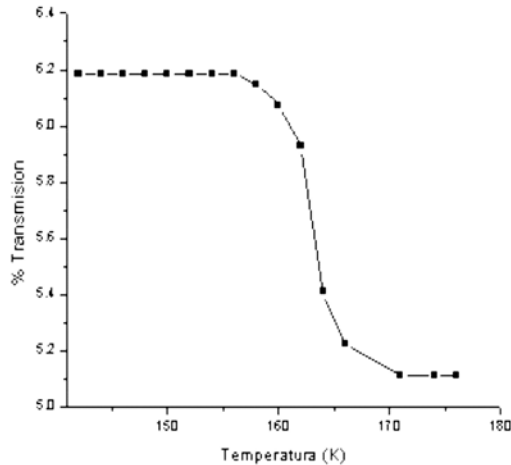


Este resultado es muy interesante ya que el comportamiento eléctrico del material grueso en este rango de temperatura está bien definido. Sin embargo es acorde a estudios similares sobre películas delgadas de V_6O_{13} [6]. El cambio de fase que experimentan las películas es semiconductor-semiconductor.

Medidas de transmisión en el infrarrojo

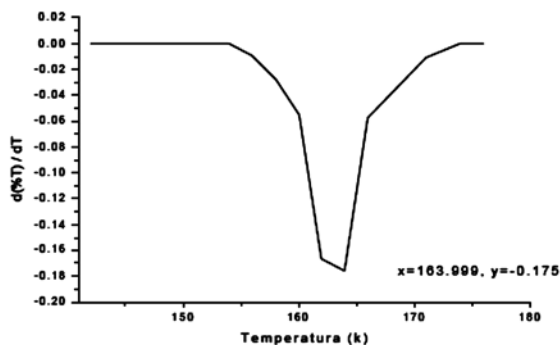
El comportamiento que exhibe el V_6O_{13} en radiaciones de largo de onda del IR no ha sido reportado hasta el momento. Hicimos las medidas de transmisión en el IR en un rango de temperatura desde 142K hasta 176K, rango de temperatura en el cual el V_6O_{13} experimenta cambio de fase de metálico a semiconductor. La película se enfrió utilizando un equipo refrigerador MMR modelo C1810 con capacidad de obtener temperaturas desde 80K hasta 700K. La temperatura se controla por medio de un equipo K-20 de MMR Technologies, Inc. El equipo utilizado para obtener el espectro de IR respecto a la temperatura, fue un láser diodo Mitsubishi ML725B11F, de 1.31 μ m de longitud de onda. Este láser es controlado por un equipo Diode Laser Driver modelo 06DLD203 de la compañía Mells Griot. La intensidad de radiación IR es recogida por un detector fotodiodo Thorlabs FDG05. La figura 8 muestra el porcentaje de transmisión en el IR en función de la temperatura.

Figura 8. Transmisión en el IR



Podemos observar en la figura 8 cómo el material absorbe notablemente después que la temperatura sobrepasa los 157K. Esto no evidencia la transición de fase que experimenta el material alrededor de esta temperatura, pero resulta interesante su comportamiento óptico para la radiación IR. Para establecer la temperatura de transición se graficó la derivada del % transmisión con respecto a la temperatura, versus la temperatura en grados Kelvin, de la que obtuvimos la temperatura crítica donde la película empieza a absorber, correspondiente a la mayor inclinación de la gráfica de transmisión en función de la temperatura. La figura 9 nos muestra el pico para la temperatura crítica en 164K.

Figura 9. Cálculo de la temperatura para la transmisión en el IR



CONCLUSIÓN

Se lograron establecer las condiciones generales para el crecimiento de películas delgadas de V_6O_{13} por la técnica de sputtering reactivo con magnetrón dc. Comprobamos la viabilidad de la técnica para este propósito, obtuvimos películas de V_6O_{13} altamente orientadas, en la dirección preferencial (00 λ). El estudio de la morfología de las películas delgadas se hizo con microscopio de fuerza atómica, cuyas imágenes muestran la cristalización del material de forma no homogénea y las películas ofrecen rugosidad rms de 380Å. Caracterizamos las películas delgadas de V_6O_{13} a partir de los espectros de transmisión en el rango de luz visible y ultravioleta cercano, exhibiendo alta absorción alrededor de 550nm. Se realizó un estimado del ancho de banda prohibida a partir de los espectros de transmitancia en el rango de luz visible y ultravioleta, obteniéndose un valor de 2.75eV.

Para la caracterización eléctrica se realizaron medidas de resistencia en función de la temperatura. No se observó el cambio de fase de semiconductor a metal para V_6O_{13} la cual ha sido reportada solo en cristales gruesos o para este material en polvo. Se observó cambio de fase de semiconductor a semiconductor alrededor de 150K, resultado que es interesante ya que es precisamente alrededor de esta temperatura que el material grueso experimenta el cambio de fase de metal a semiconductor. Reportamos por primera vez el comportamiento óptico de películas delgadas de V_6O_{13} en el rango de luz de IR. Las medidas de transmisión en el IR se hicieron entre 142K y 176K. Se calculó el valor de la temperatura crítica en 164K en la cual las películas absorben notablemente.

REFERENCIAS

- [1] S. Shin et al., Vacuum-ultraviolet reflectance and photoemission study of the metal-insulator phase transition in VO_2 , V_6O_{13} , and V_2O_3 , Physical Review B
- [2] K. Kawashima, et al., J. Cryst. Growth 26 (1974) 321
- [3] K. Wasa, and S. Hayakawa. Handbook of Sputter Deposition Technology Principles, Technology and Applications. Noyes Publications, New Jersey 1992.
- [4] S.M.Rossnagel, J. Vac. Sci. Technol. A 21(2003) S74.
- [5] Wilhelmi K.A., et al., A refinement of the crystal structure of V_6O_{13} . Acta Chem.Scand. 25(1971) 2675-2687
- [6] M.B. Sahana and S.A. Shivashankar, Metalorganic chemical vapor deposition of highly oriented thin film composites of V_2O_5 and V_6O_{13} , J. Mater. Res., 19 (2004) 10 2859-2870.
- [7] G.A.Rozgonyi and D.H.Hensler, Structural and electrical properties of vanadium dioxide thin films, J.Vac.Soc. Technol. 5, 194 (1968).