



TRANSICIÓN ELÉCTRICA EN MULTICAPAS DELGADAS DE VO₂/SiO₂ y VO₂/TiO₂, SINTETIZADAS EN SUBSTRATOS DE Si(100)

¹Evgeni S. Cruz de Gracia, ²Marciano Santamaría L. & ³Luiz F. Schelp

¹Universidad Tecnológica de Panamá, Facultad de Ingeniería eléctrica. Laboratorio de Sistemas Nano Estructurados

²Universidad de Panamá, Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y Tecnología, Departamento de Física, Centro de Investigaciones con Técnicas Nucleares

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

email: evgeni.cruz@utp.ac.pa

RESUMEN

Multicapas de VO₂/SiO₂ y VO₂/TiO₂ de tres periodos fueron sintetizadas sobre substratos monocristalinos de Si (100) con buffer de SiO₂ y TiO₂, respectivamente. La caracterización estructural por difracción de rayos X (XRD) de ambas multicapas, a temperatura ambiente, mostraron el pico de difracción correspondiente al plano cristalográfico (011) bien definido evidenciando la presencia de la fase VO₂ (M1). Para [VO₂/TiO₂] x 3, el pico de difracción originado por los planos (011), mostró un ligero corrimiento hacia valores más bajos del ángulo, en relación al pico patrón. Las medidas del transporte electrónico en función de la temperatura, para las multicapas [VO₂/SiO₂] x 3, mostraron transición eléctrica a temperaturas de 55 °C y 58 °C y ancho de histéresis (ΔH), de 9 °C y 6 °C, respectivamente. En el sistema [VO₂/TiO₂] x 3, la transición eléctrica ocurrió a 74 °C, con un ancho de histéresis sumamente estrecho (~2 °C). Nuestros resultados sugieren que el comportamiento de la histéresis, así como el corrimiento mostrado por el pico experimental del plano (011), puede ser interpretado como consecuencia de la difusión de iones de Ti⁺⁴ hacia los sitios del V⁺⁴ en el VO₂, debido a la alta temperatura del sustrato durante la deposición. Así, las impurezas de Ti⁺⁴ difundidas, actúan como núcleos de transformación de fase en el VO₂, disminuyendo la energía de activación de la transformación de fase, explicando de esta manera la estreches de la histéresis observada.

PALABRAS CLAVES

Multicapas, Transición Metal–Aislante (MIT), Temperatura de Transición Metal–Aislante (T_{MIT}), Histéresis, Difusión.

ELECTRICAL TRANSITION IN VO₂/SiO₂ AND VO₂/TiO₂ THIN FILMS MULTILAYERS DEPOSITED ON Si (100) SUBSTRATES

ABSTRACT

Three-period VO₂/SiO₂ and VO₂/TiO₂ multilayers were synthesized on Si(100) monocrystalline substrates with SiO₂ and TiO₂ buffer, respectively. The X-ray diffraction (XRD) characterization of both multilayers at room temperature showed a well-defined diffraction peak corresponding to the plane Crystallographic (011) strongly suggesting the presence of VO₂ (M1) phase. For [VO₂/TiO₂] x 3, the diffraction peak originated by the crystallographic plane (011), showed a slight shift towards lower values of the angle, relative to the standard peak. The measurements of the electronic transport as a function of temperature for the [VO₂/SiO₂] x 3 multilayers showed an electrical transition at temperatures of 55 °C and 58 °C and hysteresis (ΔH), 9 °C and 6 °C, respectively. In the [VO₂/TiO₂] x 3 system, the electrical transition occurred at 74 °C, with a very narrow hysteresis width (~2 °C). Our results suggest, that the behavior of the hysteresis as well as the displacement shown by the experimental peak of the plane (011), can be interpreted as a consequence of the diffusion of Ti⁺⁴ ions to the V⁺⁴ sites in VO₂ due to the high substrate temperature during deposition. Thus, diffused Ti⁺⁴ impurities act as nuclei of phase transformation in the VO₂, decreasing the activation energy of the phase transformation, thus explaining the narrowing of observed hysteresis.

KEYWORDS

Multilayers, Metal–Insulator Transition (MIT), Metal–Insulating Transition Temperature (T_{MIT}), Hysteresis, Diffusion.

INTRODUCCIÓN

En los metales de transición, tales como el vanadio, hierro, y sus óxidos, los electrones experimentan una fuerte repulsión de Coulomb debido al confinamiento espacial en sus orbitales. Esta fuerte interacción electrónica, colectiva o correlacionada, tiene efectos profundos en la propiedades físicas de estos materiales, pudiendo exhibir toda una multiplicidad de fenómenos exóticos (eléctricos, ópticos y magnéticos) y haciéndolos extremadamente sensibles a pequeños cambios en parámetros externos, tales como temperatura, presión o dopaje (Kotliar & Vollhardt, 2004), y más recientemente, la aplicación de un campo eléctrico (Zhou *et al.*, 2013).

Muchos de los óxidos de metales de transición exhiben una transición metal-aislante (MIT, del inglés Metal Insulator Transition), cuya manipulación es un paso esencial hacia su uso, aplicación y desarrollo de dispositivos electrónicos novedosos, basada en materiales que exhiben correlación electrónica fuerte o “Mottronics”, un término recientemente acuñado para identificar este comportamiento y que se refiere a la capacidad de un material de cambiar entre distintas fases electrónicas y magnéticas a partir de un voltaje de control (Liu *et al.*, 2013).

Uno de estos óxidos, el VO₂, es un material con un prototipo de MIT, que al presentarse en estado monocristalino puro, tiene una temperatura crítica cerca de la temperatura ambiente (~ 68 °C) (Andreev *et al.*, 2013), donde su resistencia cambia de 3 a 5 órdenes de magnitud, dependiendo del método y de las condiciones de síntesis. En concomitancia con la MIT, el VO₂ también experimenta una transición de fase estructural, presentando una estructura cristalina monoclinica con comportamiento semiconductor, por debajo de su temperatura crítica, y una estructura cristalina tetragonal rutilo con comportamiento metálico, cuando su temperatura alcanza valores por encima de la temperatura crítica, mostrando histéresis eléctrica de unos cuantos grados Celsius (Yamin *et al.*, 2016), comportamiento este, característico de las transiciones de fase de primer orden en sólidos, y que depende igualmente del método y de las condiciones de síntesis. Como si esto no fuera suficiente, el VO₂ también experimenta cambios drásticos en su comportamiento óptico cuando se sobrepasa su temperatura crítica, siendo un material relativamente transparente a la radiación infrarroja en su fase monoclinica, y la refleja, en su fase metálica (Mlyuka *et al.*, 2009).

Dado que durante la MIT, sus propiedades tales como la resistividad eléctrica, susceptibilidad magnética, transmitancia óptica y su rigidez mecánica, cambian abruptamente, el VO₂ es un material promisorio para ser utilizado en muchas aplicaciones, incluyendo los “Mottronics”. Por ejemplo, se ha aprovechado la abrupta amplificación de portadores de carga eléctrica libres durante el cambio experimentado en su resistividad en la MIT, para diseñar transistores de efecto de campo con transición de fase híbrida (hyper-FET). Esto se

logra incorporando una película de VO₂, del orden de los micrómetros, en serie con la fuente (canal) de un n-MOSFET de Si, para crear un amplificador de corriente en el momento en que la MIT del VO₂ es desencadenada a partir de un voltaje de control aplicado entre la compuerta y el drenaje del hiper-FET, proporcionando un rendimiento mejorado sobre el MOSFET convencional (Shukla *et al.*, 2015). Otra de las posibles aplicaciones, muy investigadas en la actualidad, es el empleo de VO₂ como material termocrómico, dado que sus propiedades ópticas cambian significativamente y reversiblemente con la temperatura (Miller, 2016). La transmitancia óptica del VO₂ en la región infrarroja disminuye sustancialmente en relación a la región visible cuando conmuta a la fase metálica. Dado que su temperatura de transición está relativamente cerca de la temperatura ambiente, es posible que una fina película de VO₂ se pueda utilizar como un revestimiento de ventana inteligente para la regulación de la irradiación solar, actuando como bloqueo del calor. Sin embargo, la fabricación de películas delgadas de VO₂ de alta calidad, requiere una alta temperatura de deposición por encima de 400 °C, lo que limita su implementación a gran escala, así como su compatibilidad con sustratos sensibles a la temperatura (Loquai *et al.*, 2016).

Otra limitante en las posibles aplicaciones del VO₂, es la temperatura de transición, la cual es claramente muy elevada para aplicaciones en recubrimientos en ventanas, haciendo imperativo que el mismo deba estructurarse bajo determinadas condiciones que optimicen su transición a temperaturas más próximas a la temperatura ambiente. A través de algunos procedimientos experimentales ha sido posible el decrecimiento de la temperatura de transición en el VO₂, como el dopaje con tungsteno (Mlyuka *et al.*, 2009) y en películas delgadas epitaxiales crecidas sobre sustratos de TiO₂(001), donde la disminución de la temperatura de transición es el resultado del efecto del estrés uniaxial a lo largo del eje *c* (Muraoka & Hiroi, 2002). Películas delgadas de VO₂ han sido intensamente estudiadas por varios años a partir técnicas de producción industrialmente viables, que incluyen películas sintetizadas mediante magnetron sputtering RF (Jin *et al.*, 2003), magnetron sputtering DC reactivo (Mlyuka *et al.*, 2009), ablación laser (Aliev *et al.*, 2006), Sol-Gel (Asgharinezhad *et al.*, 2016), deposición por vapor químico (CVD) a presión atmosférica (Manning *et al.*, 2004), etc.

En este estudio reportamos resultados concernientes al comportamiento de los parámetros de la transición eléctrica de multicapas delgadas de VO₂, recubiertas con SiO₂ en la forma [VO₂/SiO₂] x 3, y recubiertas con TiO₂ en la forma [VO₂/TiO₂] x 3, producidas por la técnica de Magnetron Sputtering RF, en ambiente reactivo. Ambos conjuntos de muestras fueron sintetizadas sobre substratos de Si(100)/SiO₂, con calentamiento del mismo a 460 °C, durante la deposición del VO₂.

MATERIALES Y MÉTODOS

Películas delgadas de VO₂ fueron recubiertas con materiales antireflectivos, tipo sándwiches, estructurándose en sistemas de multicapas de tres periodos [VO₂/SiO₂] x 3 y [VO₂/TiO₂] x 3. Ambos sistemas fueron sintetizados sobre substratos monocristalinos de Si (100) con buffer de SiO₂ y TiO₂, respectivamente. Las muestras fueron producidas mediante la técnica de magnetron sputtering RF, en ambiente reactivo, utilizando un sistema Balzers modelo BAK 600, capaz de alcanzar una presión de base menor a 6 x 10⁻⁶ Pa y constituido por cuatro cañones para erosión iónica de blancos metálicos o aislantes de 51 mm de diámetro, porta-substrato, 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) giratorio con abertura circular, situado entre los cañones y el porta-substrato, para permitir la exposición del substrato al plasma débilmente ionizado. El VO₂ que constituyó a cada multicapas, fue sintetizado a partir de un blanco de vanadio metálico de alta pureza (99,5%) bajo condiciones de deposición previamente establecidas en el estudio de monocapas de VO₂, (Santamaría *et al.*, 2013). El “*buffer*” de 2000 Å de SiO₂, en las multicapas [VO₂/SiO₂] x 3, fue depositado sobre el substrato de Si (100) a temperatura ambiente, a partir de un blanco de SiO₂ (99,99%) y sin el uso de máscara. El “*buffer*” de 1000 Å de TiO₂, en las multicapas [VO₂/TiO₂] x 3, fue depositado sobre el substrato de Si (100) a temperatura ambiente, a partir de un blanco de TiO₂ de alta pureza (99,95%) y sin el uso de máscaras. Se puede observar en la tabla 1 los parámetros de deposición para ambas multicapas:

Tabla 1: Parámetros para deposición del VO₂. El flujo de O₂ especificado corresponde a aproximadamente 2,5% de O₂ en la cámara según medido por el analizador de gas residual.

Muestra	Substrato	Temperatura substrato	Flujo de O ₂ (sccm)	Periodo	Espaciador	Tiempo de Deposición	Potencia (W)
1451	Si (100)	460	1,00	3	SiO ₂	01h:00min	70 RF
1452	Si (100)	460	0,59	3	SiO ₂	01h:20min	15 RF
1457	Si (100)	460	0,84	3	SiO ₂	01h:15min	50 RF
1464	Si (100)	RT	0,0	1	TiO ₂	02h:00min	40 RF
1465	Si (100)	460	0,84	3	TiO ₂	01h:15min	50 RF

Las muestras 1451, 1452 y 1457, depositadas con potencia RF, son las multicapas y pueden ser representadas esquemáticamente como:

Muestra: 1451 [VO₂ (20:00 min)/SiO₂ (54 Å) X N= 3

Muestra: 1452 [VO₂ (40:00 min) /SiO₂ (54 Å) X N= 3

Muestra: 1457 [VO₂ (25:00 min) /SiO₂ (54 Å) X N= 3,

donde la película delgada de SiO₂ (espaciador) se mantuvo constante y el periodo es bajo para controlar el crecimiento de la rugosidad. Este conjunto fue depositado con el objetivo de mejorar las características estructurales y eléctricas del VO₂ a través de la disminución del tipo de potencia aplicada. Por otro lado, la potencia RF nos ha mostrado un mejor crecimiento de grano que la potencia aplicada DC.

La muestra 1465, depositada con potencia RF, es el otro sistema de multicapa y puede ser representada esquemáticamente como:

Muestra: 1465 [VO₂ (25:00 min) /TiO₂ (54 Å) X N= 3,

donde el espaciador es una película delgada de TiO₂ y el periodo es bajo para controlar el crecimiento de la rugosidad. Este conjunto fue depositado con el objetivo de mejorar las características estructurales y ópticas del VO₂.

La muestra 1464 es una monocapa de TiO₂ y fue depositada con el objetivo de determinar la tasa de deposición de este material y estudiar sus características estructurales.

El análisis estructural y la determinación de fases presentes en las multicapas sintetizadas 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 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 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Se estudió el efecto de los recubrimientos antirreflectivos (SiO_2 y TiO_2) en el VO_2 , al estructurarlo en multicapas alternadas de tres periodos, sobre los parámetros de transición eléctrica de las muestras producidas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se presentan los patrones de difracción (XRD) obtenidos en la simetría θ - 2θ , para las multicapas $[\text{VO}_2/\text{SiO}_2] \times 3$, depositadas sobre sustratos de silicio monocristalino con orientación cristalográfica (100) y buffer de SiO_2 . Los resultados muestran la formación y presencia de varios óxidos de vanadio, en la que destacamos la aparición de un leve pico de intensidad muy baja para las multicapas 1451 y 1457, para un ángulo de difracción de $27,8^{\circ}$ (Anderson, 1954), correspondiente al plano cristalográfico [011] de la fase monoclinica del VO_2 . Un pico de mayor intensidad, correspondiente al plano cristalográfico [220], para esta misma fase del VO_2 , es observado en todas las multicapas para un ángulo de difracción de $55,4^{\circ}$ (Longo & Kierkegaard, 1970). Sin embargo, el pico de difracción más intenso lo presenta la muestra 1451, evidencia esta, que sugiere que las condiciones de síntesis para la multicapa 1451 fueron más apropiadas para la formación de la fase monoclinica del VO_2 , en cuanto a potencia y tiempo de deposición. Películas de óxido de vanadio extremadamente delgadas no promueven la formación de VO_2 , posiblemente por el corto tiempo al que se somete a la alta temperatura, el óxido de vanadio depositado en el sustrato. Así, el tiempo de deposición es importante para la definición de parámetros estructurales (stress, crecimiento de granos, etc), eléctricos (temperatura de transición) y ópticos (constantes ópticas). Hemos encontrado que muestras producidas con tiempo igual o mayor de una 1h de deposición presentan histéresis térmica. Por debajo de ese tiempo, no presentan. Por ejemplo, esto explica porque las muestras de

las multicapas VO_2/SiO_2 de la serie 1451 y 1457 (1h de deposición RF) presentan transición. Ver figura 2.

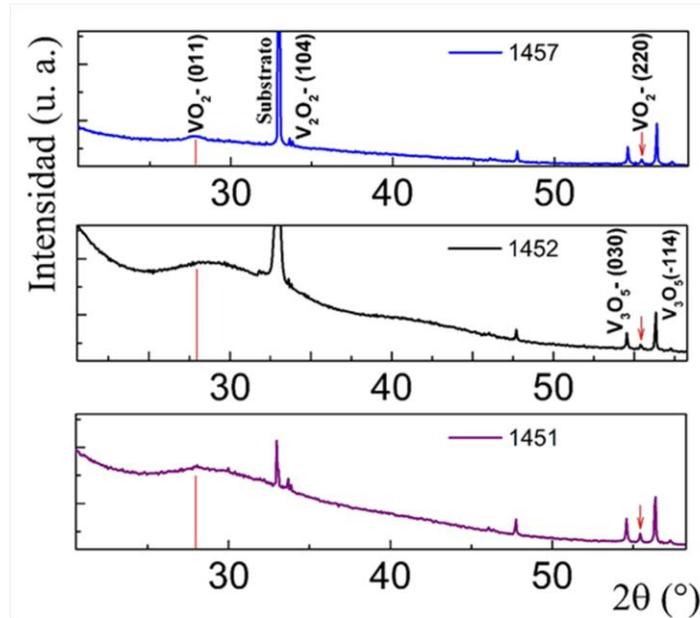


Fig. 1 Espectros de difracción de rayos X (XRD) de multicapas $[\text{VO}_2/\text{SiO}_2] \times 3$, a temperatura ambiente, depositadas sobre sustrato de Si(100) con buffer de SiO_2 de 2000 Å. Todas sintetizadas a 460 °C. En cada espectro de difracción se indica el tiempo de deposición de cada uno de los componentes de la multicapa y la potencia empleada en el caso de la síntesis del VO_2

La formación de fases adicionales de óxido de vanadio también es observada en los resultados de la figura 1. El pico correspondiente al ángulo de difracción de 33,9°, corresponde al plano cristalográfico [104] de la estructura romboédrica del V_2O_5 , según ficha cristalográfica JCPDS 00-034-0187, y los picos a 54,5° y 56,4°, concuerdan con la presencia de una red monoclinica que corresponde al compuesto V_3O_5 (Asbrink, 1980).

La formación de fases diferentes al VO_2 en la síntesis de las multicapas $[\text{VO}_2/\text{SiO}_2] \times 3$, se debe a posibles alteraciones en las condiciones de

deposición, variación en el porcentaje de oxígeno en la cámara de erosión iónica y tiempo de exposición insuficiente a la alta temperatura del óxido de vanadio depositado en el sustrato, que promueva la formación de VO₂.

Resaltamos de la figura 1, las semejanzas existentes en los espectros XRD obtenidos para las tres multicapas [VO₂/SiO₂], en cuanto a la formación de prácticamente las mismas fases de óxidos de vanadio, con excepción de la muestra 1452 que no mostró pico de difracción para la fase monoclinica de VO₂ correspondiente al plano [011]. Por otra parte, no fue posible identificar el compuesto cuyo plano cristalográfico dio origen al pico de difracción que se manifiesta a 47,7° en todos los espectros.

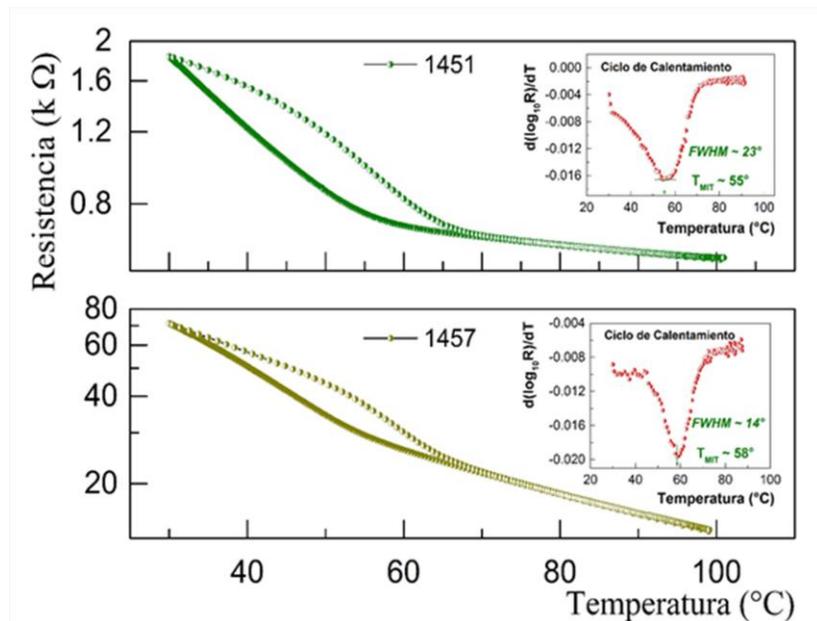


Fig. 2 Curvas de resistencia eléctrica en función de la temperatura, mostrando el lazo de histéresis característico del VO₂, en ciclos cerrados de calentamiento-enfriamiento, para multicapas 1451 y 1457 [VO₂/SiO₂] x 3, sintetizadas sobre sustratos de Si(100)/SiO₂. Inset corresponde al comportamiento de la derivada logarítmica de la resistencia eléctrica con la temperatura, durante el calentamiento de las multicapas

En la figura 2 se muestra el comportamiento de la resistencia eléctrica como función de la temperatura para las multicapas [VO₂/SiO₂], para un ciclo cerrado de calentamiento-enfriamiento, correspondiente a las muestras 1451 y 1457. Ambas muestras evidencian la aparición de una transición eléctrica, debido al cambio brusco experimentado por la resistencia eléctrica en el intervalo entre 50 °C y 60 °C, dando evidencia de la formación de la fase VO₂(M1), y en concordancia con los patrones de difracción exhibidos por ellas y que fueron mostrados en la figura 1. Adicionalmente, es notable la baja resistencia eléctrica exhibida por la muestra 1451, en comparación con la muestra 1457, intervalo de transición (FWHM) más amplio (23 °C y 14 °C, respectivamente), así como un mayor ancho de histéresis eléctrica (ΔH , el intervalo de temperatura entre el pico de la derivada durante el calentamiento y el enfriamiento, esta última, no mostrada en la figura 2) (Pellegrino *et al.*, 2012), ~ 9 °C y ~ 6 °C, respectivamente. Resaltamos el corrimiento en la temperatura de transición manifestado experimentalmente por ambas muestras (1451 y 1457), en comparación con los resultados previamente obtenidos para monocapas depositadas sobre este tipo de sustratos a la misma temperatura de síntesis (460 °C) (Santamaría *et al.*, 2013). Otro aspecto importante que debemos destacar de los resultados presentados en la figura 2, es el menor intervalo de temperatura durante la transición, así como el menor ancho de histéresis, manifestado por la muestra 1457, en comparación con la muestra 1451. Este comportamiento lo interpretamos como una consecuencia del mayor tiempo de deposición (25 min) al que se ha expuesto la síntesis de las distintas películas de VO₂ que conforman a la multicapa 1457, en comparación a la muestra 1451. En general, estos resultados sugieren que la deposición de multicapas delgadas de VO₂/SiO₂, promueve la disminución de la temperatura de transición del dióxido de vanadio, a valores más próximos a la temperatura ambiente; sin embargo, debe notarse también que la forma de estructurar el VO₂ en películas delgadas alternadas, separadas con SiO₂, disminuye drásticamente los cambios en el valor de la resistencia, alrededor de la temperatura de transición, si lo comparamos con las monocapas de VO₂ sintetizadas sobre este tipo de sustrato (hasta tres órdenes de magnitud de variación en la resistencia eléctrica) y bajo las mismas condiciones (Santamaría *et al.*, 2013).

La figura 3 muestra el comportamiento de la resistencia eléctrica como función de la temperatura de la muestra 1452, en la que puede observarse que no hay manifestación de una transición eléctrica en el intervalo de temperatura estudiado. Este comportamiento eléctrico está de acuerdo con el patrón de difracción obtenido para la muestra 1452 (figura 1), donde no se manifiesta la presencia de la fase monoclinica del VO₂.

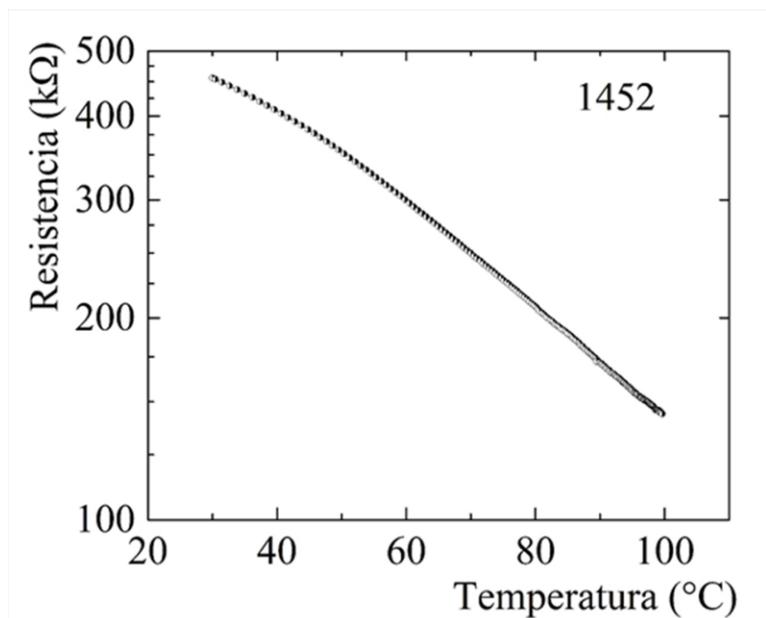


Fig. 3 Curva de resistencia eléctrica en función de la temperatura para la multicapa 1452, sintetizada sobre sustrato de Si (100)/SiO₂. No se aprecia transición eléctrica en el intervalo de temperatura estudiado

La figura 4A muestra la curva de XRD para una mono capa de TiO₂ depositada con potencia aplicada RF. Puede observarse en estos resultados que la película de TiO₂ está texturizada en la dirección de crecimiento [200]. La figura 4B presenta el resultado obtenido de la caracterización estructural obtenida a temperatura ambiente, para la multicapa [VO₂/TiO₂] x 3, depositadas sobre sustrato de Si(100) con buffer de TiO₂. El espectro XRD mostrado en la figura 4B, corrobora

la formación de la fase VO₂ (M1) en la multicapa 1465, lo que es evidente debido a la presencia del pico de difracción correspondiente al plano cristalográfico (011) a 27,74°, además, de la dirección de crecimiento [200] para el TiO₂.

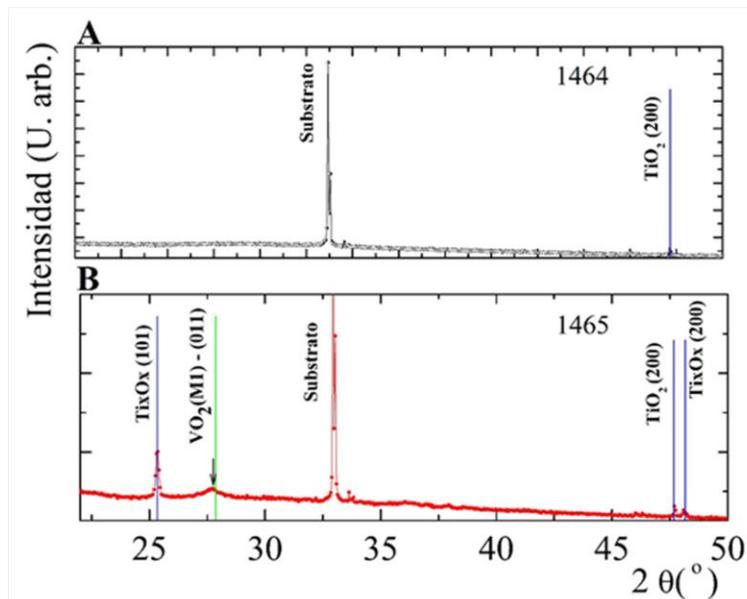


Fig. 4 A) Espectro XRD de la monocapa de TiO₂, muestra 1464 y B) Espectro XRD de multicapas [VO₂/TiO₂] x 3, muestra 1465, a temperatura ambiente, depositada sobre sustrato de Si (100) con buffer de TiO₂ de 1000 Å y sintetizada a 460 °C. Se observa un ligero corrimiento hacia la izquierda, del pico de difracción correspondiente a la fase VO₂ (M1), en relación a la posición del pico patrón reportado en la ficha cristalográfica 00-009-0142 (línea en color verde)

De acuerdo a la ficha cristalográfica 09-0142 del ICDD (*International Centre for Diffraction Data*, en inglés), la posición del pico patrón del plano (011) de la fase monoclinica (M1) del VO₂, corresponde con $2\theta \cong 27,86^\circ$ (línea color verde en la figura 4B). El resultado obtenido en el espectro XRD mostrado en la figura 4B, sugiere que el pico de difracción obtenido para la fase VO₂ (M1), identificada en la multicapa 1465, presenta un ligero corrimiento hacia un valor más bajo del ángulo de difracción, en relación al pico patrón.

Nótese también en la figura 4B la formación de otros óxidos de titanio (Ti_xO_x) en la multicapa sintetizada, con dirección de crecimiento [101] que no aparece en la monocapa (figura 4A), donde los picos de difracción posicionados a $25,3^\circ$ y $48,0^\circ$, corresponde a una de las fases polimórficas del TiO_2 , conocida como Anatase (Alemany *et al.*, 2000). Por lo tanto, la formación de estas fases polimórficas del óxido de titanio, por un lado, puede deberse al hecho que durante el proceso de erosión del blanco puro de TiO_2 , para la producción de las multicapas VO_2/TiO_2 , el Ti se está ligando con oxígeno residual de la cámara de deposición, cambiando su estequiometría (hay más oxígeno presente para la misma cantidad de Ti); y por otro, que la alta temperatura para la deposición de las películas de VO_2 , promueve la difusión de los iones de Ti hacia la capa de VO_2 . Este resultado, así como el corrimiento mostrado por el pico de difracción correspondiente al plano cristalográfico (011) de la fase $VO_2(M1)$, respecto a la posición del pico patrón, apreciado en la figura 4B para la muestra 1465 (muestra más rica en Ti), sugieren que el Ti está dopando la capa de VO_2 .

La figura 5 muestra el comportamiento de la resistencia eléctrica como función de la temperatura para la multicapa [VO_2/TiO_2], para un ciclo cerrado de calentamiento-enfriamiento, correspondiente a la muestra 1465. El cambio de pendiente mostrado en el comportamiento de la resistencia en el intervalo de temperatura entre $65^\circ C$ y $80^\circ C$, es evidencia de la manifestación de una transición eléctrica en el material, corroborando la formación de la fase $VO_2 (M1)$, en concordancia con el patrón de difracción exhibido por ella y que es mostrado en la figura 4B.

Es notable la alta resistencia eléctrica exhibida por la muestra 1465, sin embargo, durante el intervalo de temperatura en el que experimenta la transición, el cambio en la resistencia del material es inferior a un orden de magnitud. Por otra parte, tal como se indica en el gráfico inset de la figura 5, la temperatura de transición exhibida por esta multicapa es de aproximadamente $74^\circ C$, un poco mayor que la T_{MIT} experimentada por monocapas de VO_2 sintetizadas bajo las mismas condiciones de deposición ($\sim 68^\circ C$). La muestra 1465 manifiesta un intervalo de transición bastante amplio ($\sim 25^\circ C$) y un ancho de

histéresis térmica sumamente estrecho (~ 2 °C), en comparación con los resultados de las multicapas presentadas en la figura 2. Este último resultado sugiere que combinando VO₂ con TiO₂, y estructurándolo en multicapas de tres periodos [VO₂/TiO₂] x 3, es posible reducir el ancho de la histéresis térmica observado en el material, cuando el mismo es sometido a ciclos cerrados de calentamiento-enfriamiento de manera continua.

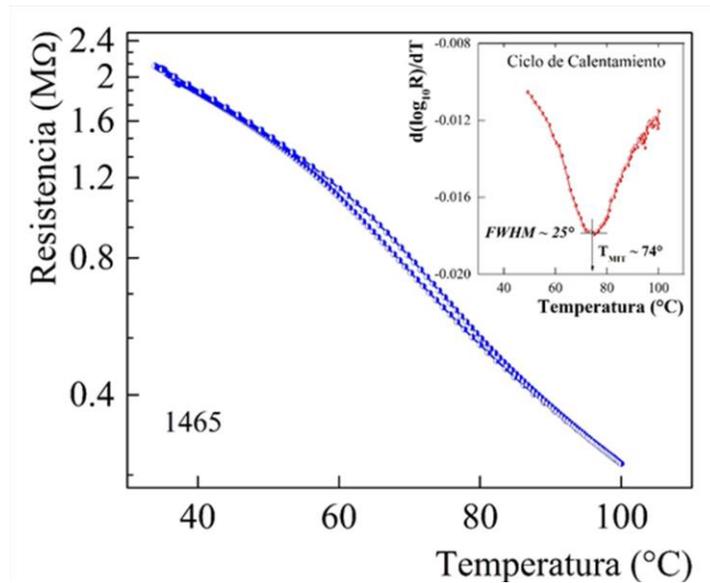


Fig. 5 Curvas de resistencia eléctrica en función de la temperatura, mostrando el lazo de histéresis característico del VO₂, en ciclos cerrados de calentamiento-enfriamiento, para la multicapa 1465 [VO₂/TiO₂] x 3, sintetizadas sobre sustratos de Si (100)/TiO₂. Inset corresponde al comportamiento de la derivada logarítmica de la resistencia eléctrica con la temperatura, durante el calentamiento de las multicapas

Puesto que en las multicapas de VO₂/TiO₂, el VO₂ es depositado a alta temperatura (460 °C), una posible interpretación para el comportamiento manifestado en el gráfico R-T (figura 5), ancho de histéresis térmica y T_{MIT}, es que la alta temperatura de deposición del sustrato durante la deposición del VO₂, promueve la difusión de iones Ti hacia la películas de VO₂ que conforman la multicapa, produciendo

que los iones de Ti difundidos ocupen algunos sitios de la red cristalina del VO₂.

Dado que el radio iónico efectivo del titanio (Ti⁺⁴) y del vanadio (V⁺⁴), es de 0,61 Å y 0,51 Å, respectivamente, la incursión de los iones de Ti⁺⁴ en los sitios del V⁺⁴ de la estructura cristalina del VO₂, puede provocar una expansión de los parámetros de red *b* y *c*, con un consecuente incremento de la distancia interplanar entre planos (011).

Previamente fue reportado, que una posible consecuencia del incremento de la temperatura de transición en el VO₂, cuando el mismo es crecido en forma de películas delgadas sobre el TiO₂ a temperaturas superiores a 400 °C, sea precisamente la difusión de iones de Ti en la película de VO₂ (Muraoka & Hiroi, 2002). Este comportamiento es observado en la figura 5, donde la temperatura de transición T_{MIT} para las multicapas [VO₂/TiO₂] x 3 sintetizadas, se manifiesta a 74 °C, un poco arriba de la temperatura reportada para películas delgadas de VO₂ monocristalino puro (~68 °C).

Nishikawa *et al.* (2011), reportaron resultados del incremento del parámetro de red *c* en películas de VO₂, debido al dopaje con iones de Ti. En este estudio se reportó igualmente, como consecuencias de introducir iones tetravalentes de Ti, como impurezas, en los sitios ocupados por el vanadio, en las películas de VO₂, un corrimiento en el pico de difracción de VO₂, hacia valores más bajos del ángulo de difracción, en relación al pico patrón.

Este mismo comportamiento es observado en los resultados mostrados en el espectro XRD presentado en la figura 4B. Este resultado lo interpretamos como consecuencia del incremento de los parámetros de red *b* y *c* de la estructura del VO₂, debido a la difusión de impurezas de radio iónico mayor, en este caso Ti⁺⁴, que el radio iónico de vanadio, hacia la red cristalina del VO₂, lo que ocasiona un incremento en la distancia interplanar de los planos cristalinos (011) y el consecuente corrimiento del pico difracción hacia un valor menor del ángulo de difracción, en relación a la posición del pico patrón tal como se manifiesta en el resultado presentado en la figura 4B.

Así mismo, vemos de los resultados mostrados en la figura 5, que el ancho de la histéresis eléctrica manifestada por la multicapa $[\text{VO}_2/\text{TiO}_2] \times 3$, es de aproximadamente 2°C . Esto también puede ser interpretado como una consecuencia de la difusión de impurezas de iones sustitutivos de Ti en los sitios de vanadio de la red cristalina de VO_2 . Los distintos valores observados en la temperatura de transición durante el calentamiento y enfriamiento del dióxido de vanadio, así como el ancho de la histéresis térmica, obtenida durante la transición de fase semiconductor-metal, es consecuencia de una nucleación heterogénea del VO_2 durante la síntesis, producto de los defectos estructurales (vacancias, impurezas, dislocaciones de pared, etc.) que actúan como núcleos de transformación de fase (Lopez *et al.*, 2002). Estos defectos, disminuyen la energía libre requerida para formar núcleos estables. Así, la difusión de impurezas de Ti en la red cristalina del VO_2 , disminuye la energía de activación de la transformación de fase estructural y eléctrica, permitiendo que ocurra a temperaturas muy próximas durante el calentamiento y el enfriamiento (Nishikawa *et al.*, 2011).

Por otro lado, la gran amplitud del intervalo de temperatura para la transición eléctrica en la multicapas VO_2/TiO_2 , puede deberse a la pobre correspondencia o falta de semejanza entre la red cristalina de las capas circundantes de TiO_2 y las películas de VO_2 depositadas.

CONCLUSIONES

En este trabajo hemos reportado resultados concernientes al comportamiento de los parámetros de la transición eléctrica de multicapas delgadas de VO_2/SiO_2 y VO_2/TiO_2 , sintetizadas sobre sustratos de Si(100). Los espectros XRD para las multicapas $[\text{VO}_2/\text{SiO}_2]$ y $[\text{VO}_2/\text{TiO}_2]$, revelaron la formación de la fase VO_2 (M1) en la mayoría de las muestras, observándose un ligero corrimiento hacia un valor más bajo del ángulo de difracción, en relación al pico patrón ($27,86^\circ$), en la multicapa con espaciador de $[\text{VO}_2/\text{TiO}_2]$.

Las medidas Resistencia-Temperatura en las multicapas $[\text{VO}_2/\text{SiO}_2]$, mostraron un corrimiento de la temperatura de transición eléctrica, hacia valores más bajos (55°C y 58°C), en relación al valor reportado

para muestras monocristalinas de VO₂ (~68 °C) (Morin, 1959). El menor intervalo de temperatura y ancho de histéresis, (14 °C y 6 °C, respectivamente) observado en la muestra 1457, fue interpretado como una consecuencia del mayor tiempo de síntesis de las distintas películas de VO₂ que conforman la multicapa.

La multicapa [VO₂/TiO₂], manifestó transición eléctrica a una temperatura de 74 °C e histéresis térmica de ~2 °C. La estrechez en el comportamiento de la histéresis térmica, fue interpretada como una posible consecuencia de la difusión de iones de Ti⁺⁴ hacia los sitios del V⁺⁴ en las películas de VO₂, ocasionada por alta temperatura del sustrato durante la deposición del VO₂. Esta interpretación es coherente con el corrimiento mostrado por el pico de difracción correspondiente al plano (011) de la fase VO₂(M1), en relación al pico patrón, pues la difusión de impurezas de radio iónico mayor (Ti⁺⁴) hacia sitios iónicos de radio menor (V⁺⁴), incrementa los parámetros de red *b* y *c*, así como la distancia entre planos cristalinos (011). De esta manera, las impurezas de Ti⁺⁴ difundidas en la red cristalina del VO₂, actúan como núcleos de transformación de fase, disminuyendo la energía de activación de la transición de fase estructural y eléctrica, permitiendo que ocurra a temperaturas muy próximas durante el calentamiento y el enfriamiento, explicando de esta manera la estreches de la histéresis eléctrica observada en nuestros resultados.

AGRADECIMIENTOS

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

Aleman, L. J., Bañares, M. A., Pardo, E. & Martín-Jiménez, F., 2000. Morphological and structural characterization of a titanium dioxide system. *Elsevier*, Volume 44, p. 271–275.

Aliev, R. A., Andreev, V. N., Kapralova, V. M., Klimov, V. A., Sobolev, A. I. & Shadrin, E. B., 2006. Effect of Grain Sizes on the Metal–Semiconductor Phase Transition in Vanadium Dioxide Polycrystalline Thin Films. *Physics of the Solid State*, p. 929–934.

Anderson, G., 1954. Studies on Vanadium Oxide, I. Phase Analysis. *Acta Chem. Scand.*, 8(9), pp. 1599-1606.

Andreev, V. N., Klimov, V. A. & Kompan, M. E., 2013. Metal–Semiconductor Phase Transition in Transplanted Thin Polycrystalline Vanadium Dioxide Films. *Technical Physics Letters*, pp. 57-62.

Asbrink, S., 1980. The crystal structure of and valency distribution in the low-temperature modification of V₃O₅. The decisive importance of a few very weak reflexions in a crystal-structure. *Acta Crystallographica B*, Volume 36, pp. 1332 - 1339.

Asgharinezhad, M., Eshaghi, A. & Arab, A., 2016. Fabrication and characterization of optical and electrical properties of vanadium doped titanium dioxide nanostructured thin film. *Elsevier, Optik*, p. 8130–8134.

Jin, P., Xu, G., Tazawa, M. & Yoshimura, K., 2003. Design, formation and characterization of a novel multifunctional window with VO₂ and TiO₂ coatings. *Applied Physics A. Materials Science & Processing*, p. 455–459.

Kotliar, G. & Vollhardt, D., 2004. Strongly Correlated Materials: Insights From Dynamical Mean-Field Theory. *Physics Today*, pp. 53–59.

Liu, M., Hoffman, J., Jing, W., Zhang, J., Nelson-Cheeseman, B. & Bhattacharya, A., 2013. Non-volatile ferroelastic switching of the

Verwey transition and resistivity of epitaxial Fe₃O₄/PMN-PT (011). *Nature, Scientific Reports*, pp. 1-7.

Longo, J. M. & Kierkegaard, P., 1970. A Refinement of the Structure of VO₂. *Acta Chem. Scand.*, 24(2), pp. 420-426.

Lopez, R., Haynes, T. E. & Boatner, L. A., 2002. Size effects in the structural phase transition of VO₂ nanoparticles. *Physical Review B*, 65(22), pp. 1-5.

Loquai, S., Baloukas, B., Zabeida, O., Klemberg-Sapieha, J.E. & Martinu, L., 2016. HiPIMS-deposited thermochromic VO₂ films on polymeric substrates. *Elsevier. Solar Energy Materials & Solar Cells*, pp. 60-69.

Manning, T. D., Parkin, I. P., Pemble, M. E., Sheel, D. & Vernardou, D., 2004. Intelligent Window Coatings: Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Tungsten-Doped Vanadium Dioxide. *Chem. Mater.*, pp. 744-749.

Miller, M. J., 2016. *Advancements in Optical Properties of Thermochromic VO₂ films through Experimental and Numerical Investigations*, s.l.: s.n.

Mlyuka, N. R., Niklasson, G. A. & Granqvist, C. G., 2009. Thermochromic VO₂ based multilayer films with enhanced luminous transmittance and solar modulation. *Phys. Status Solidi A* 206, pp. 2155-2160.

Morin, F. J., 1959. Oxide which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature. *Physical Review Letters*, pp. 34-36.

Muraoka, Y. & Hiroi, Z., 2002. Metal-insulator transition of VO₂ thin films grown on TiO₂ (001) and (110) substrates. *Appl. Phys. Lett.*, 80(4), pp. 583-585.

Nishikawa, M., Nakajima, T., Kumagai, T., Okutani, T. & Tsuchiya, T., 2011. Adjustment of thermal hysteresis in epitaxial VO₂ films by

doping metal ions. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 119(7), pp. 577-580.

Pellegrino, L., Manca, N., Kanki, T., Tanaka, H., Biasotti, M., Bellingeri, E., Siri, A. S. & Marré, D., 2012. Multistate Memory Devices Based on Free-standing VO₂/TiO₂ Microstructures Driven by Joule Self-Heating. *Advanced Materials*, 24(21), p. 2929–2934.

Santamaría, M., Cruz De Gracia, E., Schelp, L. F., Mori De A., T. & Domínguez Della Pace, R., 2013. Efecto de la Temperatura de Deposición en los Parámetros Estructurales y de Transición Metal Aislante, de Películas Delgadas de VO₂. *Tecnociencia*, 15(2), pp. 85-106.

Shukla, N., Thathachary, A. V., Agrawal, A., Paik, H., Aziz, A., Schlom, D. G., Gupta, S. K., Engel-Herbert, R. & Datta, S., 2015. A steep-slope transistor based on abrupt electronic phase transition. *Nature Communications*, pp. 1-6.

Yamin, T., Strelnik, Y. M. & Sharoni, A., 2016. High resolution Hall measurements across the VO₂ transition reveal impact of spatial phase separation. *Nature, Scientific Reports*, pp. 1-7.

Zhou, Y., Chen, X., Ko, Ch., Yang, Z., Mouli, Ch. & Ramanathan, Sh., 2013. Voltage triggered Ultra fast Metal-insulator Transition in Vanadium Dioxide Switches. *IEEE Electron Device Letters*, pp. 1-7.

Recibido 21 de febrero de 2017, aceptado 13 de noviembre de 2017.