

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS  
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**UNIDAD ZACATENCO**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ELÉCTRICA  
SECCIÓN DE ELECTRÓNICA DE ESTADO SÓLIDO**

**“Propiedades memristivas de óxido de vanadio”**

Tesis que presenta:

**Lic. Luis Ortega Reyes**

Para obtener el grado de:

**MAESTRO EN CIENCIAS EN LA ESPECIALIDAD DE INGENIERÍA  
ELÉCTRICA**

Director de tesis:

**Dr. Alejandro Ávila García**

México, D.F.

Junio, 2015

## **Agradecimientos.**

Por la realización del presente trabajo de tesis me gustaría agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante la realización de mis estudios de maestría. Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV) y a la Sección de Electrónica del Estado Sólido (SEES) por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios como integrante de esa institución.

Durante la realización del trabajo conté con el apoyo de varias personas que me brindaron su apoyo. Para la preparación de las muestras agradezco a Norma Iris González García, para las mediciones de Rayos X (XRD) a M. en C. Adolfo Tavira Fuentes, mediciones Raman a Miguel Galván Arellano, mediciones de espesores con perfilómetro al Ing. Miguel Ángel Avendaño Ibarra, imágenes AFM a M. en C. Angélica Hernández Sanabria y para el decapado con haz de Iones al Dr. Iouri Koudriavtsev.

Para la elaboración de los programas de los modelos no lineales me gustaría agradecer el apoyo brindado por el Ing. Oscar Martínez Fuentes.

También quiero agradecer a mis padres que sin su apoyo y amor incondicional no estaría aquí, a mis amigos que me brindaron su cariño y compartieron conmigo varios buenos momentos a lo largo de la maestría.

Finalmente al Dr. Alejandro Ávila García por su paciencia y apoyo que me permitió trabajar bajo su tutela.

A todos muchas gracias.

## **Contenido**

<b>Agradecimientos.</b>	<b><i>i</i></b>
<b>Resumen.</b>	<b><i>iv</i></b>
<b>Abstract.</b>	<b><i>v</i></b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b><i>vi</i></b>
<b>Lista de Tablas.</b>	<b><i>xi</i></b>
<b>Capítulo 1 Introducción.</b>	<b>1</b>
1.1 Introducción.	1
1.2 Objetivo general y objetivos particulares.	9
1.3 Referencias.	9
<b>Capítulo 2 Transición de Fase Metal-Aislante (MIT) en VO<sub>2</sub>.</b>	<b>14</b>
2.1 Descripción y propiedades.	14
2.2 Referencias.	32
<b>Capítulo 3 Caracterización del VO<sub>x</sub></b>	<b>37</b>
3.1 Síntesis del VO <sub>x</sub> .	37
3.2 Elipsometría.	38
3.3 Análisis de Rayos X.	44
3.4 Espectroscopia Raman.	47
3.5 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).	
<b>54</b>	
3.6 Análisis AFM.	56
3.7 Mediciones Eléctricas.	59
3.7.1 Mediciones I-V de dispositivos sobre sustrato de Si.	59
3.7.2 Mediciones I-V de las muestras con sustrato de Titanio.	64
3.7.3 Mediciones I-T para dispositivos con sustrato de Silicio.	68
3.7.4 Mediciones I-T para dispositivos con sustrato de Titanio.	69
3.8 Referencias.	71

<b>Capítulo 4 Modelación.</b>	<b>74</b>
4.1 Modelo lineal.	75
4.2 Modelos no lineales.	79
4.3 Comparación de los modelos.	87
4.4 Referencias.	89
<b>Capítulo 5 Conclusiones.</b>	<b>90</b>
5.1 Conclusiones.	90
5.2 Trabajo a futuro.	91
<b>Apéndice 1 Modelo de varias capas para modelar arreglos de películas y calcular los espesores de las capas.</b>	<b>92</b>
<b>Apéndice 2 Modelos del memristor.</b>	<b>95</b>

## **Resumen.**

El presente trabajo está orientado a la fabricación y al estudio de estructuras metal-aislante-metal basadas en óxido de vanadio, en la búsqueda de un comportamiento memristivo a temperatura ambiente. Se describe tal comportamiento memristivo, así como una transición metal-aislante que ha sido ampliamente estudiada en la literatura y que tiene lugar a temperaturas cercanas a  $67^{\circ}\text{C}$ . La estructura metal-aislante-metal (MIM) consta de una película de óxido de vanadio entre dos contactos metálicos. La síntesis de las películas de óxido de vanadio se realiza mediante un proceso sencillo que es la oxidación térmica en ambiente atmosférico. Dicho proceso consiste en recocer térmicamente películas de vanadio previamente evaporadas en un sustrato adecuado, sobre una plancha caliente a diferentes temperaturas durante tiempos distintos.

Mediante la caracterización básica se observó que dichas películas están compuestas por diferentes fases de óxido de vanadio:  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Las mediciones eléctricas I-V demostraron que existe comportamiento memristivo a temperatura ambiente en dichas estructuras. En cambio, de las mediciones I-T el fenómeno ampliamente conocido como transición metal-aislante que ocurre con mayor probabilidad cuando la fase dominante es  $\text{VO}_2$ , no se presentó en dichos dispositivos, lo cual es consistente con la composición multi-fases de nuestras películas. Se concluye que el comportamiento memristivo observado está asociado a los defectos producidos durante el proceso de oxidación.

Finalmente se presentan algunos modelos reportados en la literatura para estos dispositivos, entre los que se encuentra uno lineal y dos no lineales, ajustándolos a los resultados obtenidos de la medición eléctrica y se hace una comparación entre ellos.

**Abstract.**

The present work is focused on the manufacture and study of metal-insulator-metal structures based on vanadium oxide, in the search of a memristive behavior at room temperature. The Memristive behavior is described as long as a metal-insulator transition that has been widely studied in the scientific literature and which occurs at temperatures around  $67^{\circ}\text{C}$ . The metal-insulator-metal (MIM) structure consists of a vanadium oxide thin film placed between two metal contacts. Synthesis of vanadium oxide films is done by a simple process which includes thermal oxidation in atmospheric environment. The process consists of thermally annealing vanadium films previously evaporated onto a suitable substrate, kept upon a hot plate at different temperatures during different times.

Basic characterization techniques revealed that these films are composed of different vanadium oxide phases:  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Electrical I-V measurements showed the existence of memristive behavior at room temperature in such structures. However, from the I-T measurements, the phenomenon widely known as metal-insulator transition, which takes place mostly when the dominant phase is  $\text{VO}_2$ , could not be observed in such devices, which is consistent with the multi-phase composition of our films. Hence, it is concluded that the memristive behavior observed is associated with those defects produced during the oxidation process.

Finally some models reported in the literature are used for these devices, including one that is linear and two nonlinear. Then they were fitted to the experimental results of electrical measurements and a comparison between them was done.

## Lista de Figuras

- 1.1 Clasificación de los efectos de conmutación resistivos los cuales son considerados para aplicaciones de memoria no-volátiles. Los mecanismos de conmutación basados en los efectos térmicos, químicos y electrónicos/electrostáticos (las cinco clases en el centro) son además descritos en el texto. Esta revisión cubrirá los efectos de conmutación química relacionados con la reducción (redox related) (corchete rojo) [18].
- 1.2 Características I-V típicas de la conmutación resistiva A) bipolar, B) unipolar.
- 1.3 Mecanismo de conmutación por arrastre de vacancias de oxígeno en un óxido tipo-n. A) En estado de alta resistencia, existe una carencia de vacancias de oxígeno en la interfaz. Los portadores deben superar la barrera Schottky para contribuir a la corriente. B) En el caso de baja resistencia, las vacancias de oxígeno se acumulan en la interfaz, reduciendo el ancho de la región de agotamiento por lo que es posible el tuneleo.
- 1.4 Conmutación unipolar filamentaria [32].
- 2.1 Diagrama de la estructura de bandas del VO<sub>2</sub> cerca del nivel de Fermi en las fases metálica y aislante como resultado de la hibridación de los orbitales de V y O según la descripción de Goodenough [6].
- 2.2 Dependencia de la resistividad con la temperatura para películas de VO<sub>2</sub> formadas sobre sustratos de TiO<sub>2</sub> (001) y TiO<sub>2</sub> (110) [9]. La línea punteada representa la  $T_{MIT}$  para monocristales de VO<sub>2</sub> ( $T_{MIT} = 341\text{ }^{\circ}\text{K}$ ).
- 2.3 Estructura de la red Rutilo de VO<sub>2</sub> arriba de la temperatura de transición de fase estructural  $T_{SPT} \approx 66\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Los círculos grandes (rojos) son los iones de V; los círculos pequeños (azules) son los iones de O; los iones de V forman la red tetragonal. Cada ion de V es el centro de un octaedro de oxígeno. (De Eyert [19]).
- 2.4 Red monoclinica M<sub>1</sub> de la fase semiconductor del VO<sub>2</sub> a baja temperatura (debajo de  $T_{SPT}$ ). Se diferencian dos tipos de oxígenos (de Eyert [19]).
- 2.5 Transmisión óptica de películas preparadas a varias temperaturas de sustrato como función de la temperatura [21].
- 2.6 Datos XAS a temperatura ambiente para películas delgadas de VO<sub>2</sub> muestra 1 (por sputtering a 300 °C, tamaño de grano 14 nm) y muestra 2 (500 °C, tamaño de grano 20 nm). Los espectros son normalizados a la intensidad máxima y desplazados

- verticalmente por claridad. Se muestra el borde K del Oxígeno (De Ruzmetov et al. [29]).
- 2.7 Espectro XAS del borde K de O para películas delgadas de VO<sub>2</sub> (muestra 2m) a diferentes temperaturas abajo y arriba de la  $T_{MIT} = 66^{\circ}\text{C}$ . El espectro puede ser dividido en dos grupos con el ancho de  $\pi^*$  más ancho y más estrecho. Todos los espectros a  $T > T_{MIT}$  se traslapan bien y despliegan una banda  $\pi^*$  estrecha. El ensanchamiento del ancho de la línea discontinua al atravesar la  $T_{MIT}$  se atribuye a la manifestación de la MIT en la estructura de las bandas de energía (De Ruzmetov et al. [29]).
- 2.8 Película de VO<sub>2</sub> de 100 nm de espesor sobre un sustrato de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los cuadros verdes y la línea sólida conectándolos – la derivada de la temperatura de log R durante el calentamiento y un ajuste Gaussiano de los datos; diamantes rojos la derivada de la conductancia (1/R) correspondiente a los datos del calentamiento en una escala lineal; triángulos azules la derivada de la reflectancia de fotones de 0.13eV, ajuste Gaussiano de la línea azul (De Ruzmetov et al. [33]).
- 2.9 a) Reflectancia infrarroja tomada de películas de VO<sub>2</sub> como función de la energía de fotones incidentes a diferentes temperaturas; b) Cambio de Reflectancia al calentar a energías de fotón seleccionadas. (De Ruzmetov et al. [33]).
- 2.10 Dependencia de la temperatura de la resistencia de películas de Óxido de Vanadio con varias estequiometrías V-O. Las etiquetas junto a las curvas reflejan el contenido de oxígeno durante el crecimiento por Sputtering, por ejemplo, 6p8 corresponde a  $x = 6.8\%$ . Las muestras sintetizadas óptimamente 7p8 y 8p8 muestran claras MIT (De Ruzmetov et al. [34]).
- 2.11 a) Curvas Resistencia-temperatura del dispositivo ilustrando la naturaleza histerética de la transición de fase MIT. La línea vertical punteada muestra la temperatura de transición para distintas mediciones. b) Demostración del almacenamiento de información en una película de dióxido de vanadio memristiva. Cada pulso de 50V dispara la transición a un nuevo nivel de resistencia [35].
- 2.12 a) Esquemático del dispositivo. El área de la película de VO<sub>2</sub> es de  $\sim 25\text{mm}^2$ . b) Tres curvas de corriente-voltaje (I-V) para el dispositivo presentando el comportamiento histerético no lineal el cual es indicativo de un sistema memristivo [35].



- 2.13 Características I-V típicas (después de 10 ciclos) de dos dispositivos Al/VO<sub>2</sub>/FTO para diferentes tamaños de contactos de Al, después de la formación, de R. Macaluso et. al. [36].
- 3.1 Arreglo de capas realizado y utilizado por el programa del elipsómetro.
- 3.2 Valores promedio de espesor de las películas de vanadio y de óxido de vanadio contra el tiempo de recocido a 350, 400 y 450 °C.
- 3.3 Constantes ópticas n y k de las películas de óxido de vanadio tratadas a 350, 400 y 450 °C, a longitud de onda de 633nm. Las líneas a trazos son valores de referencia para material policristalino [1,2].
- 3.4 Constantes ópticas n y k de las películas de óxido de vanadio tratadas a 350, 400 y 450 °C, a longitud de onda de 824 nm.
- 3.5 Difractograma de rayos X en ángulo rasante para las cuatro muestras M1, M2, M3 y M4.
- 3.6 Resultados de espectroscopía Raman para muestras oxidadas bajo diferentes temperaturas y tiempos.
- 3.7 Resultados de espectroscopía Raman para muestras oxidadas a 500 °C bajo diferentes tiempos, depositados sobre un sustrato de titanio.
- 3.8 Espectros de absorbancia para las muestras de óxido de vanadio a diferentes temperaturas de recocido (350, 400 y 450°C) y tiempo de recocido constante 105 min.
- 3.9 a) Gráfica de las Rugosidades en función de la temperatura. b)  $r_{RMS}/L$  en función de la temperatura de oxidación.
- 3.10 Superficie de la muestra M3 (30 minutos a 450 °C). El tamaño de la imagen es de 20x20  $\mu\text{m}^2$ .
- 3.11 Distribución de los dispositivos de VO<sub>2</sub> sobre sustrato de Si para la muestra M1 oxidada térmicamente a 400 °C durante 30 minutos.
- 3.12 Mediciones I-V para el dispositivo (4,2) de la muestra M1 sintetizada por oxidación térmica a 400 °C durante 30 min.
- 3.13 Distribución de los dispositivos de la muestra M6, sintetizada a 400 °C durante 105 min.
- 3.14 Mediciones I-V para el dispositivo (4,2) de la muestra M6 sintetizada a 400 °C durante 105 min.
- 3.15 Distribución de los dispositivos de la muestra M1, sintetizada a 450 °C durante 30 min.

- 3.16 Mediciones I-V para el dispositivo (2,2) de la muestra M1 sintetizada por oxidación térmica a 450 °C durante 30 min.
- 3.17 Distribución de los dispositivos de la muestra M6, sintetizada a 450 °C durante 105 min.
- 3.18 Mediciones I-V para el dispositivo (2,2) de la muestra M6 sintetizada por oxidación térmica a 450 °C durante 105 min.
- 3.19 Disposición de los contactos para la muestra M1 recocidos a 500 °C durante 2 horas en atmósfera ambiente.
- 3.20 Mediciones I-V para el dispositivo (4,2) de la muestra M1 sintetizada sobre substrato de titanio a 500 °C durante 2 horas.
- 3.21 Disposición de los contactos para la muestra M2, fabricada a 500 °C durante 4 horas en atmósfera ambiente.
- 3.22 Mediciones I-V para el dispositivo (3,1) de la muestra M2 sintetizada por oxidación térmica a 500 °C durante 4 horas.
- 3.23 Disposición de los contactos para la muestra M3 recocidos a 500 °C durante 5 horas en atmósfera ambiente.
- 3.24 Mediciones I-V para el dispositivo (4,4) de la muestra M3 sintetizada por oxidación térmica a 500 °C durante 5 horas.
- 3.25 Mediciones I-T para diferentes dispositivos, P1\_C representa la medición calentando para el primer ciclo, P1\_E representa la medición al ir enfriando la muestra en el primer ciclo y así sucesivamente.
- 3.26 Mediciones I-T para los dispositivos sobre substrato de titanio, M1\_500 (tratamiento térmico por 2 horas a 500 °C), M2\_500 (tratamiento térmico por 4 horas a 500 °C) y M3\_500 (tratamiento térmico por 5 horas a 500 °C).
- 4.1 Estructura del dispositivo presentado por HP, está formado por un cubo de 40 nm de TiO<sub>2</sub> en dos capas. La capa inferior cuenta con una estequiometría perfecta con una razón 2:1 de oxígeno a titanio, comportándose como un aislante. La capa superior tiene una deficiencia de oxígeno de 0.5 % (TiO<sub>2-x</sub>), de manera que x esta alrededor de 0.05. Dichas vacancias convierten al material en metálico y conductivo [1].
- 4.2 Representación esquemática del dispositivo memristor como dos resistencias en serie [3].

- 4.3 Comparación del modelo lineal de arrastre de vacancias con un lazo de histéresis obtenido experimentalmente de las mediciones I-V del dispositivo M1\_400 (400 °C por 30 minutos).
- 4.4 Comportamiento de las distintas variables que constituyen el modelo lineal, como función del tiempo, bajo la aplicación de un voltaje que varía senoidalmente.
- 4.5 Comparación del modelo no lineal de arrastre de vacancias utilizando la función de Joglekar con un lazo de histéresis obtenido experimentalmente de las mediciones I-V del dispositivo M1\_400 (400°C por 30 minutos). Los lazos de histéresis del modelo no lineal utilizando la función de Joglekar con  $\eta = 1$  (línea roja) y  $\eta = -1$  (línea azul) han sido desplazados verticalmente 5mA y -5mA respectivamente para poder apreciar mejor su comportamiento.
- 4.6 Comparación del modelo no lineal de arrastre de vacancias utilizando la función de Biolek con un lazo de histéresis obtenido experimentalmente de las mediciones I-V del dispositivo M1\_400 (400°C por 30 minutos). Los lazos de histéresis del modelo no lineal utilizando la función de Biolek obtenidos usando  $\eta = 1$  (línea roja) y  $\eta = -1$  (línea azul) han sido desplazados verticalmente 5mA y -5mA respectivamente para poder apreciar mejor su comportamiento.
- 4.7 Comportamiento de las distintas variables que constituyen el modelo no lineal utilizando la función ventana propuesta por Joglekar et al., como función del tiempo, bajo la aplicación de un voltaje que varía senoidalmente.
- 4.8 Comportamiento de las distintas variables que constituyen el modelo no lineal utilizando la función ventana propuesta por Biolek et al., como función del tiempo, bajo la aplicación de un voltaje que varía senoidalmente.
- A1.1 Comparación de los resultados experimentales para la muestra M1\_400 (400°C por 30 min.) y los obtenidos por el modelo.
- A2.1 Gráficas del comportamiento de las variables que componen al modelo lineal como función del tiempo.
- A2.2 Diagrama a bloques de los modelos no lineales.
- A2.3 Diagrama esquemático para la ecuación de la memristencia.
- A2.4 Diagrama esquemático que describe la ecuación de la corriente.
- A2.5 Diagrama esquemático para la ecuación de la velocidad de arrastre de la frontera.

A2.6 Diagrama esquemático para la velocidad de arrastre usando una función ventana diferente (F. Biolek).

A2.7 Diagrama esquemático para la ecuación de la posición de la frontera  $w$ .

A2.8 Diagrama esquemático para la ecuación de la carga  $q$ .

A2.9 Variables como función del tiempo que conforman el modelo no lineal utilizando la función de Biolek, a)  $V(t)$ , b)  $I(t)$ , c)  $M(t)$ , d)  $w(t)$ , e)  $V-I$  y f)  $q(t)$ .

### **Lista de tablas**

3.1 Valores estadísticos de los espesores promedio de las películas de Vanadio y Óxido de Vanadio para las muestras obtenidas a 350, 400 y 450 °C.

3.2 Índice de refracción y el coeficiente de extinción del óxido de vanadio para las muestras tratadas a 350, 400 y 450 °C, a 633 nm de longitud de onda.

3.3 Índice de refracción y el coeficiente de extinción del óxido de vanadio para las muestras tratadas a 350, 400 y 450 °C, para 824 nm de longitud de onda.

3.4 Resultados de rayos X para las muestras M1, M2, M3 y M4.

3.5 Tabla de resultados de Raman para las muestras de óxido de vanadio sobre sustrato de silicio a diferentes tiempos y temperaturas de oxidación térmica.

3.6 Tabla de resultados de Raman para las muestras de Óxido de Vanadio sobre sustrato de Titanio a diferentes tiempos de oxidación térmica y temperatura constante de 500 °C.

3.7 Picos de absorbancia identificados para las muestras M6 a diferentes temperaturas de recocido (350°C, 400°C y 450°C) y tiempo de recocido constante (105 min).

3.8 Rugosidades RMS para las muestras tratadas a 350, 400, 450 y 500 °C durante 30 minutos, calculadas sobre imágenes de diferentes tamaños 1x1, 5x5 y 20x20  $\mu\text{m}^2$ .

4.1 Parámetros obtenidos del ajuste de los diferentes modelos con respecto a la medición experimental de referencia

## Capítulo 1. Introducción.

### 1.1 Introducción.

El presente trabajo está enfocado a observar las propiedades memristivas del óxido de vanadio. Las primeras preguntas que surgen son ¿qué es un memristor? y ¿para qué sirve?; Se definirán sus propiedades eléctricas abordándolas de manera general tomando un panorama amplio de lo que se ha reportado hasta la actualidad, así como los diferentes materiales que se han empleado para la realización de dicho dispositivo. Luego nos enfocaremos en un material en específico, el óxido de vanadio, su síntesis y la elaboración del dispositivo. Todo esto para finalmente evaluar las propiedades de nuestro dispositivo.

El memristor (o resistor con memoria) es un elemento de circuito que fue propuesto por primera vez por Leon Chua en el año 1971 tras haber analizado las relaciones matemáticas que existen entre las variables fundamentales voltaje  $v$ , corriente  $i$ , carga  $q$  y flujo magnético  $\varphi$ . Se percató de que debería de existir un cuarto elemento fundamental asociado a una variable  $M$  la cual relacionara la carga y el flujo magnético,  $M = d\varphi/dq$ . Esta relación de cambio del flujo magnético con respecto a la carga,  $M_L$  es conocida como la memristencia [1].

La principal característica de los memristores o dispositivos memristivos es que dichos elementos son capaces de recordar la carga total que fluye a través de estos al cambiar su resistencia, dicho en otras palabras el memristor es un dispositivo cuya resistencia depende de la magnitud y polaridad del voltaje aplicado entre sus terminales. Una vez que se apaga el voltaje de polarización este dispositivo recuerda su resistencia hasta que vuelve a ser polarizado nuevamente [10].

Estudios posteriores se realizaron para entender mejor el comportamiento memristivo y en el año 1976 Chua y Kang realizaron nuevos estudios para generalizar el concepto a los llamados sistemas memristivos [2].

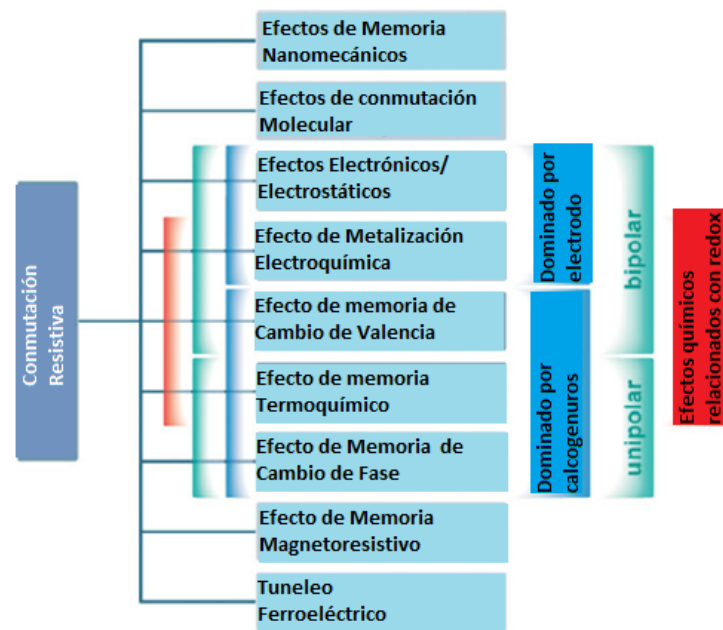
En el artículo presentado por Dimitri B. Strukov, se presenta un modelo físico de un dispositivo eléctrico que se comporta perfectamente como un memristor bajo ciertas variables de estado restringidas [3].

Posteriormente se han presentado diversos trabajos relacionados con materiales que son capaces de presentar cualidades similares a la memristividad, entre los cuales se han reportado el  $\text{TiO}_2$  por HP Labs [3][4],  $\text{VO}_2$ [5],  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [6],  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ [7],  $\text{FeO}$ [8]. Todos estos estudios han sido conducidos pensando en las potenciales aplicaciones de dichos elementos como son las memorias no volátiles de alta densidad [9], o en aplicaciones computacionales [10].

Como se dijo anteriormente han aparecido un buen número de trabajos relacionados con el efecto de la memristencia basados en diversos materiales. El objetivo de este trabajo de tesis se centra en el uso del Óxido de Vanadio  $\text{VO}_x$  para lo cual se pretende emplear un método de síntesis simple y directo y posteriormente revisar sus propiedades memristivas. En particular, el  $\text{VO}_2$  es capaz de presentar dos fenómenos interesantes, uno es conocido como la transición Metal-Aislante (MIT), el cual se presenta a  $67^\circ\text{C}$  y que consta de una caída en la resistividad de la película de  $\text{VO}_2$  al calentar la muestra y sobre pasar esa temperatura en particular; el segundo fenómeno es la presencia del efecto memristivo [5]. Dichos fenómenos pueden variar significativamente dependiendo de las condiciones de síntesis por lo cual se ha hecho una revisión de los diferentes métodos de síntesis que se han reportado hasta ahora. Dentro de un panorama general se encuentran las siguientes: deposición por láser pulsado [11], sputtering reactivo en una atmósfera de oxígeno desde un blanco de vanadio [12], evaporación reactiva [13], sol-gel [14], deposición de vapor químico [15], etc.

Sin embargo en este trabajo se propone un método más sencillo para la obtención de las películas de  $\text{VO}_2$ , el cual consta en un depósito primario de vanadio sobre el substrato mediante la evaporación para posteriormente hacer una oxidación térmica y de esta forma obtener películas de  $\text{VO}_x$ , se ha reportado un método similar para la síntesis del películas de  $\text{VO}_2$  que consiste en depositar vanadio sobre un substrato por el método de evaporación y posteriormente hacer un recocido durante varias horas para alcanzar la estequiometría deseada ( $\text{VO}_2$ ) [16]. Los resultados reportados son buenos y presentan sus mediciones de las propiedades ópticas así como de las mediciones de conductividad contra temperatura. Otro método similar para la síntesis de  $\text{VO}_2$  es mostrado en [17] y también se hace un tratamiento térmico en un ambiente controlado con una atmósfera de oxígeno.

Sin duda existe una gran variedad de métodos de síntesis y cada uno conlleva a diferentes resultados variando uno o varios de sus múltiples parámetros, por lo cual lo que se busca es utilizar un método de síntesis simple y reproducible que arroje buenos resultados, es por eso que se implementó un método sencillo pero eficaz para la síntesis de nuestras películas de VO<sub>x</sub>. Existen diversos mecanismos y fenómenos físicos que nos pueden conducir a la conmutación resistiva y en la figura 1.1 se muestra una clasificación de algunos de los mecanismos principales [18].



**Figura 1.1 Clasificación de los efectos de conmutación resistivos los cuales son considerados para aplicaciones de memoria no-volátiles. Los mecanismos de conmutación basados en los efectos térmicos, químicos y electrónicos/electrostáticos (las cinco clases en el centro) son además descritos en el texto. Esta revisión cubrirá los efectos de conmutación química relacionados con la reducción (redox related) (corchete rojo) [18].**

Tres clases de mecanismos involucran efectos químicos las cuales están relacionadas a los procesos redox en las celdas MIM y son disparados por la temperatura o voltajes eléctricos o ambos.

Primero, el **mecanismo de metalización electroquímica bipolar** o efecto de memoria (ECM) depende de un electrodo metálico activado electroquímicamente, por ejemplo *Ag*, el arrastre de cationes altamente móviles  $Ag^+$  en la capa conductora de iones 'Y', su descarga en el contra-electrodo inerte nos lleva a la formación de dendritas de *Ag* las

cuales forman filamentos conductores [19]. Al invertir el voltaje, se lleva a cabo una disolución electroquímica de esos filamentos.

Segundo, el **mecanismo de cambio de valencia** o efecto de memoria (VCM) ocurre en óxidos metálicos de transición y es disparado por la migración de aniones, tales como los aniones de oxígeno (descritos por el movimiento de las vacancias de oxígeno), cambio subsecuente en la estequiometría nos lleva a la reacción redox expresada por un cambio de valencia de los cationes de la subred y un cambio en la conductividad electrónica. Esto se puede inducir por diversos estímulos como son pulsos de voltaje en donde la polaridad del pulso determina la dirección del cambio.

Tercero el **mecanismo termoquímico** o efecto de memoria TCM, nos lleva a un cambio de la estequiometría debido al incremento de la corriente inducida de la temperatura.

Si hacemos un énfasis en el material se pueden comprometer los sistemas PCM, TCM, y VCM en un grupo en el cual los óxidos y los calcogenuros más altos (formados al disolver metales activos electroquímicamente, Ag o Cu, en sulfuros, seleniuros, o telururos de Ge, As, Sb o Ga) juegan un papel dominante así como los materiales aislantes o resistivos  $I'$  y los materiales de los electrodos juegan un papel secundario. Los materiales de los electrodos  $M'$  son cruciales para los sistemas ECM y para las memorias basadas en efectos electrostáticos/electrónicos mientras que el material  $I'$  es secundario en esos sistemas [18].

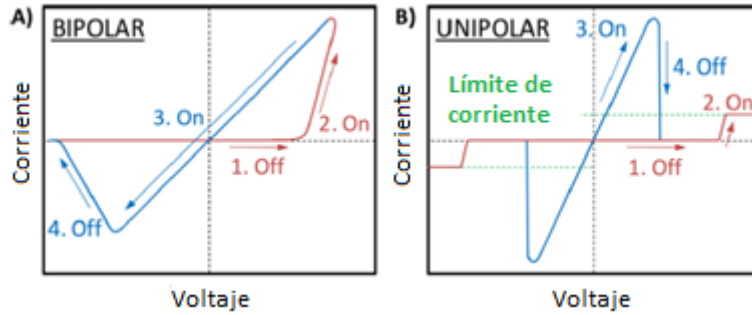
Ahora hablemos un poco sobre la **conmutación resistiva Redox**, esto se refiere al mecanismo de conmutación que se relaciona con el estado de oxidación local del material y el arrastre de los defectos puntuales bajo una polarización aplicada, lo cual conduce a una alteración en la inyección de carga en la barrera y/o la resistencia. Su estado interno se define como la resistividad.

Los dispositivos de este tipo constan de una capa de óxido aislante entre electrodos metálicos en una estructura tipo capacitor MIM.

Los óxidos utilizados en la conmutación redox se clasifican en categorías amplias: los **óxidos de estructura Perovskita** y los **óxidos de estructura binaria** con una estructura no especificada.



Los óxidos binarios pueden tener un comportamiento de **conmutación bipolar**, en el cual los voltajes de polaridad opuesta varían la resistencia opuestamente, pueden ser **unipolares** en donde los cambios de resistencia dependen únicamente de la magnitud del voltaje aplicado y no de su polaridad, figura 1.2



**Figura 1.2 Características I-V típicas de la conmutación resistiva A) bipolar, B) unipolar [30].**

Los mecanismos físicos para describir el comportamiento de ambos casos todavía no se logran comprender bien, aunque también varían en gran medida dependiendo de los parámetros de fabricación. Por ejemplo los dispositivos Redox requieren de un escalón “formador” de alto voltaje inicial antes de que la conmutación reproducible sea observada, en algunos casos esto se puede eliminar modificando las condiciones de su fabricación [20]. La cristalinidad también juega un papel importante en la magnitud de la conmutación.

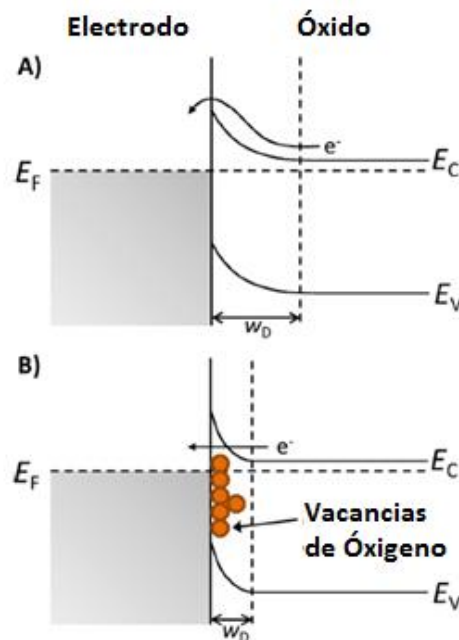
**Modelo bipolar de conmutación**, en dicho modelo se involucra un campo eléctrico de **arrastre de las vacancias de oxígeno cargadas** desde uno de los electrodos hacia el otro, lo cual estrecha la región de agotamiento en la interface y nos lleva a un cambio estable en la resistencia de contacto de la barrera Schottky, o viceversa si se polariza inversamente se provoca que las vacancias se acumulen cerca de un electrodo lo cual provoca el efecto opuesto en la barrera aumentando la resistencia interna de manera considerable, figura 1.3.

Las vacancias de oxígeno normalmente donan dos electrones por vacancia a la banda de conducción del semiconductor, lo cual reduce el ancho de la región de agotamiento  $w_D$  en una barrera Shottky mientras  $w_D \propto n^{1/2}$ , donde  $n$  es la concentración de portadores.

Cuando el ancho de la región de agotamiento es suficientemente estrecho, los electrones tunelean, reduciendo ampliamente la resistencia de contacto.

El rango de los estados de resistencia posibles por lo tanto depende de la afinidad del oxígeno del electrodo de metal y la altura de la barrera Schottky [21] [22].

Para un óxido semiconductor tipo-n un electrodo con función de trabajo más alta tiende a incrementar la barrera Schottky y la resistencia en estado apagado (off state). Para un tipo-p el electrodo tiene que tener la función de trabajo más baja para que se incremente la barrera Schottky y la resistencia de estado apagado. Todavía no está claro si la acumulación de las vacancias de oxígeno ocurren uniformemente a través de la interface completa electrodo-óxido [23], o de forma in-homogénea [24].



**Figura 1.3 Mecanismo de conmutación por arrastre de vacancias de oxígeno en un óxido tipo-n. A) En estado de alta resistencia, existe una carencia de vacancias de oxígeno en la interfaz. Los portadores deben superar la barrera Schottky para contribuir a la corriente. B) En el caso de baja resistencia, las vacancias de oxígeno se acumulan en la interfaz, reduciendo el ancho de la región de agotamiento por lo que es posible el tuneo [30].**

En otros casos la conmutación bipolar se ha descrito por un **mecanismo filamentos** [25][26][27], lo cual no se debe confundir con los filamentos formados en el mecanismo de conmutación unipolar, que tienen un origen físico distinto.

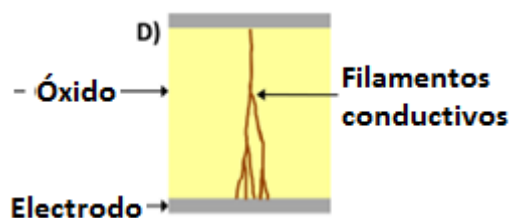
La conmutación multinivel se puede lograr con dispositivos bipolares ya que el ancho de la región de agotamiento puede ser continuamente modificado. El tiempo de retención depende de la difusión de las vacancias de oxígeno en ausencia de un campo aplicado.

El tiempo de retención debe entonces depender de la difusión de las vacancias de oxígeno en ausencia del campo aplicado.

Otro modelo para la conmutación bipolar involucra el **atrapamiento/liberación de la carga** en los estados de defectos del óxido. El modelo de trampas de carga se basa en las observaciones de la corriente limitada de carga espacial (SCLC) en los estados a baja y alta resistencia. Los cambios en los estados de resistencia son debidos al continuo llenado/vaciado de las trampas. La retención es gobernada por la frecuencia de escape de los portadores atrapados, que tienen una dependencia de la temperatura de Arrhenius con una energía característica dada por la energía de trampas profundas. Entre más profundas estén, más grande es el tiempo de retención.

Un tercer modelo se basa en la **transición de Mott metal-aislante** para ciertos óxidos [28] [29]. En dicho modelo un óxido que nominalmente es metálico se vuelve un aislante a través de interacciones entre los electrones. En el estado metálico se encuentra ligeramente lleno. Conforme los portadores son inyectados en la película, los niveles ocupados se incrementan hasta que se llega a la mitad de llenos, en ese punto las interacciones de Coulomb entre los electrones causan una apertura del ancho de banda, lo cual reduce abruptamente la conductividad. La correlación electrónica reduce la corriente de fuga mejorando el tiempo de retención del estado de alta resistencia [30].

**La conmutación unipolar en óxidos** se atribuye a la formación y ruptura de filamentos conductivos de óxido, como se ilustra en la figura 1.4.



**Figura 1.4 Conmutación unipolar filamentaria [32].**

Los pequeños filamentos conductivos son formados por un rompimiento suave y local del óxido por medio del calentamiento de Joule. A temperaturas elevadas la formación de los filamentos es más favorable porque la energía libre de formación de un óxido con valencia baja (más conductor) es siempre más negativa que su contraparte con una valencia alta [31].

Una vez que se han formado los filamentos estos se rompen con una densidad de corriente elevada, probablemente por la disolución térmica auto acelerada [32].

En el modelo de conductividad por filamento, el rango de resistencia se determina principalmente por conductividad de los óxidos antes de su ruptura, por ejemplo el ancho de banda, la posición del nivel de Fermi y la movilidad. El estado de alta resistencia es independiente del área del electrodo, ya que depende de las características del óxido principalmente, mientras que no está claro si para el estado de baja resistencia se involucra un solo filamento o múltiples, aunque si depende de la fabricación del dispositivo [30]. El tiempo de retención depende de la estabilidad de los filamentos conductores.

La mayoría de los óxidos metálicos binarios que presentan la conmutación resistiva son no estequiométricos y/o son de la forma  $MO_x$ . Esos metales ( $TaO_x$ ,  $TiO_x$ ,  $WO_x$ ) adquieren eficientemente oxígeno de la película de óxido y forman vacancias de oxígeno, lo cual sugiere el modelo de arrastre de vacancias [30].

### **Conmutación no polar.**

Existen ciertos **óxidos** que presentan un **comportamiento de conmutación bipolar y unipolar**, por ejemplo el  $TiO_2$  [33] [34], dichos dispositivos son capaces de cambiar por las condiciones de operación entre la conmutación unipolar y la bipolar y han sido nombrados **no polares** [35]. En tales dispositivos la corriente límite establecida por circuitos externos juega un papel importante. En el modo bipolar la conmutación ocurre para bajas corrientes límite, en donde no hay suficiente generación de calor que cause un rompimiento del óxido junto con la formación de filamentos conductores y solo ocurre el arrastre de las vacancias de oxígeno inducidas por el campo y en el modo unipolar la conmutación ocurre a altas corrientes límite. De acuerdo a lo anterior, la conmutación bipolar requiere menos consumo de potencia.

Hay óxidos ternarios de tipo Perovskita que presentan conmutación resistiva-redox con mecanismos similares a los óxidos binarios de conmutación bipolar [23] [36] [37].

## **1.2 Objetivo general y objetivos particulares.**

El objetivo general es el estudio de las propiedades memristivas de películas de óxido de vanadio obtenidas por oxidación térmica.

Como objetivos particulares se tienen:

1. La síntesis del óxido de vanadio  $VO_x$  mediante la oxidación de películas metálicas de vanadio evaporado en vacío previamente.
2. Caracterización básica de las películas de óxido de vanadio obtenidas.
3. Fabricación de estructuras metal-óxido de vanadio-metal para realizar la caracterización eléctrica.
4. Realización de mediciones I-V e I-T de las estructuras.
5. Estudio del posible ajuste de las curvas experimentales I-V con alguno de los modelos propuestos a la fecha en la literatura.

## **1.3 Referencias**

- [1] L. O. Chua, Memristor – the missing circuit element, IEEE Trans. Circuit Theory, Vol. 18, Issue 5, pp.507-519, (1971).
- [2] L. O. Chua, S. M. Kang, Memristive Devices and Systems, Proc. IEEE, Vol. 64, Issue 2, pp. 209-223, (1976).
- [3] D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, and R. S. Williams, The missing memristor found, Nature, Vol. 453, pp. 80-83, (2008).
- [4] J. J. Yang, M. D. Pickett, X. Li, D. A. A. Ohlberg, D. R. Stewart and R. S. Williams, Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices, Nat. Nanotechnol., Vol. 3, July (2008).
- [5] T. Driscoll, H. T. Kim, B. G. Chae, M. Di Ventra and D. N. Basov, Phase-transition driven memristive system, Appl. Phys. Lett., Vol. 95, 043503, (2009).
- [6] G. Taylor and B. Lalevic, RF Relaxation Oscillations in Polycrystalline  $TiO_2$  Films, Solid-State Electron., Vol. 19, Issue 8, pp. 669-674, (1976).

- [7] O. W. Jhonson, Field-enhanced Conductivity In  $\text{TiO}_2$  (Rutile), *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 13, No. 10, pp. 338-339, (1968).
- [8] F. A. Chudnovskii, L. L. Odynets, A. L. Pergament and G. B. Stefanovich, Electroforming and switching in oxides of transition metals: the role of metal-isolator transition in the switching mechanism, *J. Solid State Chem.*, Vol. 122, pp. 95-99, (1996).
- [9] M. J. Lee, Y. Park, D. S. Suh, E. H. Lee, S. Seo, D. Ch. Kim, R. Jung, B. S. Kang, S. E. Ahn, Ch. B. Lee, D. H. Seo, Y. K. Cha, I. K. Yoo, J. S. Kim, and B. H. Park, Two Series Oxide Resistors Applicable to High Speed and High Density Nonvolatile Memory, *Adv. Mater.*, Vol. 19, Issue 22, pp. 3919-3923, (2007).
- [10] S. Williams, How We Found the Missing Memristor, *IEEE Spectrum*, Vol. 45, no. 12, pp.28-35, (2008).
- [11] K. Nagashima, T. Yanagida, H. Tanaka and T. Kawai, Stress relaxation effect on transport properties of strained vanadium dioxide epitaxial thin films, *Phys. Rev. B*, Vol. 74, Issue 17, 172106–4, (2006).
- [12] P. Jin, K. Yoshimura and S. Tanemura, Dependence of microstructure and thermochromism on substrate temperature for sputter-deposited  $\text{VO}_2$  epitaxial films, *J. Vac. Sci. Technol., A*, Vol. 15, Issue 3, pp. 1113–1117, (1997).
- [13] P. J. HooJ. J. F. Denatale, Millimeter-wave dielectric-properties of epitaxial vanadium dioxide thin-films, *J. Appl. Phys.*, Vol. 70, Issue 1, pp. 376–381, (1991).
- [14] B. G. Chae, H. T. Kim, S. J. Yun, B. J. Kim, Y. W. Lee, D. H. Youn and K. Y. Kang, Highly oriented  $\text{VO}_2$  thin films prepared by sol-gel deposition, *Electrochem. Solid State Lett.*, Vol. 9, Issue 1, C12–C14, (2006).
- [15] M. B. Sahana, G. N. Subbanna and S. A. Shivashankar, Phase transformation and semiconductor-metal transition in thin films of  $\text{VO}_2$  deposited by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.*, Vol. 92, Issue11, pp. 6495–6504, (2002).

- [16] S. J. Jiang, C. B. Ye, M. S. R. Khan, and C. G. Granqvist, Evolution of thermochromism during oxidation of evaporated vanadium films, *Appl. Opt.*, Vol. 30, Issue 7, pp. 847-851, (1991).
- [17] F. C. Case, Reactive evaporation of anomalous blue VO<sub>2</sub>, *Appl. Opt.*, Vol. 26, Issue 8, pp. 1550-1553, (1987).
- [18] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, and K. Szot, Redox-Based Resistive Switching Memories—Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges., *Adv. Mat.*, Vol. 21, Issue 25-26, pp. 2632-2663, (2009).
- [19] M. N. Kozicki, M. Yun, L. Hilt and A. Singh, Applications Of Programmable Resistance Changes In The Metal-Doped Chalcogenides, *Electrochemical Society Proceedings*, Vol. 99-13, 298, (1999).
- [20] W. Wang, S. Fujita, and S. S. Wong, Elimination of Forming Process for TiO<sub>x</sub> Nonvolatile Memory Device, *IEEE Electron Device Lett.*, Vol. 30, pp. 763-765, (2009).
- [21] Z. L. Liao, Z. Z. Wang, Y. Meng, Z. Y. Lia, P. Gao, J. L. Gang, H. W. Zhao, X. J. Liang, X. D. Bai, and D. M. Chen, Categorization of resistive switching of metal-Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>-metal devices, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 94, 253503 (2009).
- [22] A. Sawa, T. Fujii, M. Kawasaki, and Y. Tokura, Colossal Electro-Resistance Memory effect at Metal/La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> Interfaces, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 44, L1241, (2005).
- [23] H. Sim, H. Choi, D. Lee, M. Chang, D. Choi, Y. Son, E. H. Lee, W. Kim, Y. Park, I. K. Yoo, and H. Hwang, Excellent Resistance Switching Characteristics of Pt/SrTiO<sub>3</sub> Schottky Junction for Multi-bit Nonvolatile Memory Application, in *IEEE International Electron Devices Meeting, IEDM Technical Digest*, pp. 758-761, (2005).
- [24] J. J. Yang, M. D. Pickett, X. Li, D. A. A. Ohlberg, D. R. Stewart, and R.S. Williams, Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices, *Nat. Nanotechnol.*, Vol. 3, pp. 429-433, (2008).
- [25] B. Sun, Y. X. Liu, L. F. Liu, N. Xu, Y. Wang, X. Y. Liu, R. Q. Han, and J. F. Kang, Highly uniform resistive switching characteristics of TiN/ZrO<sub>2</sub>/Pt memory devices, *J. Appl. Phys.*, Vol. 105, Issue 6, 061630 (2009).

- [26] C. Liang, K. Terabe, T. Hasegawa, and M. Aono, Resistance Switching in Anodic Oxidized Amorphous TiO<sub>2</sub> Films, *Appl. Phys. Express*, Vol. 1, Issue 6, 064002, (2008).
- [27] B. Gao, B. Sun, H. Zhang, L. Liu, X. Liu, R. Han, J. Kang and B. Yu, Unified Physical Model of Bipolar Oxide-Based Resistive Switching Memory, *IEEE Electron Device Lett.*, Vol. 30, Issue 12, pp. 1326-1328, (2009).
- [28] R. Fors, S. I. Khartsev and A. M. Grishin, Giant resistance switching in metal–insulator–manganite junctions: evidence for Mott transition, *Phys. Rev. B*, Vol. 71, Issue 4, 045305, (2005).
- [29] M. J. Rozenberg, I. H. Inoue and M. J. Sanchez, Strong electron correlation effects in non volatile electronic memory devices, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 88, Issue 3, 033510, (2006).
- [30] S. D. Ha and S. Ramanathan, Adaptive oxide electronics: A review, *J. Appl. Phys.*, Vol. 110, Issue 7, 07101, (2011).
- [31] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, and K. Szot, Redox-Based Resistive Switching Memories-Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges, *Adv. Mater.*, Vol. 21, Issue 25-26, pp. 2632-2663, (2009).
- [32] U. Russo, D. Ielmini, C. Cagli, and A. L. Lacaita, Self-accelerated thermal dissolution model for reset programming in unipolar resistive-switching memory (RRAM) devices, *IEEE Trans. Electron Devices*, Vol. 56, Issue 2, pp. 193-200, (2009).
- [33] D. S. Jeong, H. Schroeder, and R. Waser, Coexistence of Bipolar and Unipolar Resistive Switching Behaviors in a Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt Stack, *Electrochem. Solid-State Lett.*, Vol. 10, Issue 8, pp. G51-G53, (2007).



[34] W. Wang, S. Fujita, and S. S. Wong, RESET Mechanism of  $\text{TiO}_x$  Resistance-Change Memory Device, IEEE Electron Device Lett., Vol. 30, Issue 7, pp. 733-735, (2009).

[35] H. Akinaga, H. Shima, F. Takano, I. H. Inoue and H. Takagi, Resistive switching effect in metal/insulator/metal heterostructures and its application for non-volatile memory, IEEJ Trans., Vol. 2, Issue 4, pp. 453-457, (2007).

[36] R. Oligschlaeger, R. Waser, R. Meyer, S. Karthäuser and R. Dittmann, Resistive switching and data reliability of epitaxial (Ba, Sr) $\text{TiO}_3$  thin films, Appl. Phys. Lett., Vol. 88, Issue 4, 042901, (2006).

[37] C. Y. Liu, P. H. Wu, A. Wang, W. Y. Jang, J. C. Young, K. Y. Chiu and T. Y. Tseng, Bistable resistive switching of a sputter-deposited Cr-doped  $\text{SrZrO}_3$  memory film, IEEE Electron Device Lett., Vol. 26, Issue 6, pp. 351-353, (2005).

## Capítulo 2. Transición de Fase Metal- Aislante (MIT) en VO<sub>2</sub>.

### 2.1 Descripción y propiedades.

Los primeros estudios sobre la estructura cristalina del VO<sub>2</sub> fueron realizados alrededor de los años 50's por G. Anderson [1], en dicho estudio se hace una comparación del VO<sub>2</sub> con el TiO<sub>2</sub> ya que presentan estructuras similares.

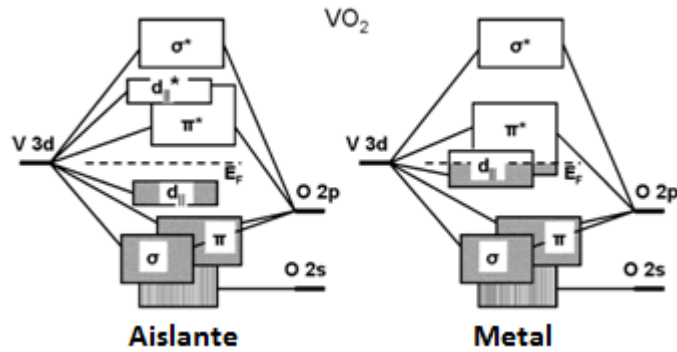
En algunas otras estequiometrias del óxido de vanadio (VO, VO<sub>2</sub> y V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y óxido de titanio (TiO y Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se reportó que también aparece la transición de fase en la cual dichos óxidos se comportan como metales [2]. También sugieren que la transición en todos los óxidos es descrita por una banda parcialmente llena la cual se separa en dos, la banda superior está vacía y la inferior con niveles ocupados los cuales son localizados y tienen un alineamiento de spin antiferromagnético.

Se ha reportado que para películas de VO<sub>2</sub> monocristalinas la MIT es más localizada con una caída de resistencia de aproximadamente 5 órdenes de magnitud y ocurren en un intervalo de temperatura de 10°C a una temperatura de transición  $T_{MIT} = 66^{\circ}\text{C}$  [3].

Un estudio sobre la temperatura a la cual ocurre la MIT relacionado con la presión hidrostática, sugiere que el aumento en ambas ocurre de manera lineal (se utilizó un pistón cilíndrico y la técnica Teflon-cell), también se concluye que si la conductividad en la fase semiconductor es debida a la densidad de portadores, entonces a una temperatura fija en la fase semiconductor, la densidad de portadores aumenta con la presión y la movilidad disminuye [4].

J. M. Longo [5] corroboró los resultados sobre la estructura del VO<sub>2</sub> propuestos por Anderson y realizó una mejora substancial a los parámetros atómicos de dicha estructura.

La estructura de bandas cerca del nivel de Fermi del VO<sub>2</sub> se describe en la figura 2.1 y está basada en la imagen de orbitales moleculares propuesta por Goodenough [6].



**Figura 2.1 Diagrama de la estructura de bandas del VO<sub>2</sub> cerca del nivel de Fermi en las fases metálica y aislante como resultado de la hibridación de los orbitales de V y O según la descripción de Goodenough [6].**

La estructura de bandas es resultado de la hibridación de los niveles V 3d y O 2p y refleja la simetría del arreglo atómico en la red cristalina.

En la fase metálica tetragonal el campo octaédrico cristalino causa la división de los niveles V 3d en los niveles  $e_g$  y  $t_{2g}$ . Los orbitales  $e_g$  son puenteados por los ligandos (oxígeno) orbitales 2p de forma que el enlace posee una simetría  $\sigma$ . Los niveles correspondientes caen más allá del nivel de Fermi y son representados por bandas anti enlace  $\sigma^*$ .

Los niveles  $t_{2g}$  son agrupados en la banda  $\pi^*$  y  $d_{||}$  que caen justo a un lado del nivel de Fermi. Los orbitales  $d_{||}$  son alineados a lo largo del eje-c del Rutilo y son consecuentemente casi de carácter 1-D.

En la fase a baja temperatura (debajo de  $T_{SPF}$ ), la dimerización de los átomos de V, por ejemplo, su emparejamiento e inclinación con respecto al eje-c como parte de la distorsión monoclinica, causan la separación de la banda  $d_{||}$  en bandas de enlace  $d_{||}$  y antienlace  $d_{||}^*$  y el desplazamiento hacia arriba de la banda  $\pi^*$  lejos del nivel de Fermi. Como resultado, una apertura del ancho de banda ocurre entre la banda superior  $d_{||}$  y la del fondo  $\pi^*$ .

El estudio realizado por Mc. Whan et. al. muestra un refinamiento de la estructura cristalina de VO<sub>2</sub> en la fase metálica. Los átomos de vanadio se encuentran localizados en las posiciones (0, 0, 0) y ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ), cada vanadio está rodeado por un octaedro de oxígeno. Los oxígenos están localizados en  $\pm(u, u, 0)$  y  $\pm(\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2}, )$ . En donde

las constantes de red y el parámetro interno del oxígeno son  $a_R = 4.5546\text{\AA}$ ,  $c_R = 2.8514\text{\AA}$  y  $u = 0.3001$  a  $360^\circ\text{K}$  [7].

Algunos estudios tratando de explicar la transición MIT comienzan a aparecer, entre ellos mencionan la transición Mott. En dicho modelo establece que solo la correlación de electrones es la causante de la transición al estado aislante, mientras que el arreglo de iones y las interacciones electrón-red son de importancia secundaria para la MIT [8]. Si dicha correlación electrón-electrón es tomada como la principal responsable para el estado aislante del  $\text{VO}_2$ , entonces se caracteriza al material como un aislante Mott o Mott-Hubbard [9].

Un estudio sobre la estructura de bandas fue presentado por Shin et. al [10]. Nos dice que la estructura de bandas es resultado de la hibridación de los niveles V 3d y O 2p y refleja la simetría del arreglo atómico en la red cristalina.

En la fase metálica tetragonal el campo octaédrico cristalino causa la división de los niveles V 3d en los niveles  $e_g$  y  $t_{2g}$ . Los orbitales  $e_g$  son puenteados por los ligandos (oxígeno) orbitales 2p de forma que el enlace posee una simetría  $\sigma$ . Los niveles correspondientes caen más allá del nivel de Fermi y son representados por bandas anti enlace  $\sigma^*$ .

Los niveles  $t_{2g}$  son agrupados en la banda  $\pi^*$  y  $d_{||}$  que caen justo a un lado del nivel de Fermi. Los orbitales  $d_{||}$  son alineados a lo largo del eje-c del Rutilo y son consecuentemente casi de carácter 1-D.

En la fase a baja temperatura (debajo de  $T_{SPT}$ ), la dimerización de los átomos de V, por ejemplo, su emparejamiento e inclinación con respecto al eje-c como parte de la distorsión monoclinica, causan la separación de la banda  $d_{||}$  en bandas de enlace  $d_{||}$  y antienlace  $d_{||}^*$  y el desplazamiento hacia arriba de la banda  $\pi^*$  lejos del nivel de Fermi. Como resultado, una apertura del ancho de banda ocurre entre la banda superior  $d_{||}$  y la del fondo  $\pi^*$ .

Shin et al. realizaron una buena caracterización de la estructura de bandas cerca del nivel de Fermi usando reflectancia UV y espectroscopia de fotoemisión. La división de  $d_{||}$  fue medida de 2.5eV, el ancho de banda óptico fue de 0.7 eV, y la elevación de  $\pi^*$  fue de 0.5eV [10].

Se ha reportado que en las películas epitaxiales de VO<sub>2</sub> crecidas sobre sustrato de zafiro se presenta una caída de resistividad de 4 órdenes de magnitud en un intervalo de ~5 °C [11], la cual está cercana a los parámetros de la MIT de VO<sub>2</sub> monocristalino.

A partir de los años 90's comenzaron a hacerse presentes diversos modelos para describir los mecanismos entre ellos se encuentra el modelo Peierls el cual indica que hay una transformación de red a una determinada temperatura de transición de fase estructural ( $T_{SPT} \sim 66^\circ\text{C}$ ) que es acompañada por los cambios en la estructura de bandas y que resultan en una apertura del ancho de banda y posteriormente la MIT [12].

A favor del modelo Peierls, Wentzcovitch et al., realizaron cálculos LDA (aproximaciones de la densidad local); sin embargo los cálculos fallaron en reproducir la apertura del ancho de banda ya que las aproximaciones LDA fueron notorios por subestimar los anchos de banda ópticos medidos [12].

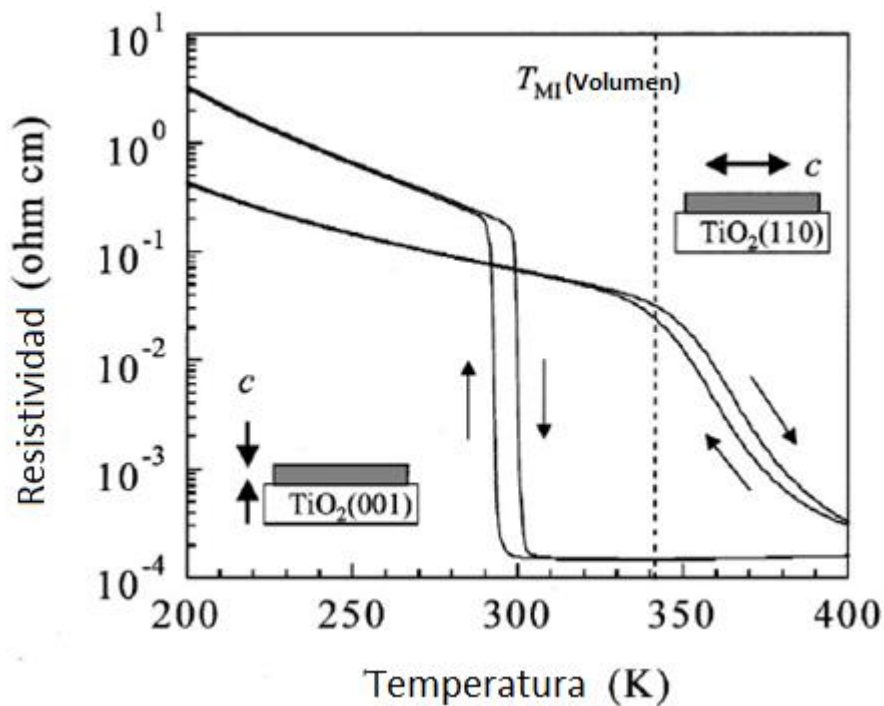
Se ha mostrado que la transición de fase semiconductor-metal en el VO<sub>2</sub> ocurre percolativamente: primero ocurre una nucleación de las regiones metálicas, después dichas regiones crecen en tamaño hasta que la fase metálica se extiende hacia el material completo [13].

Un estudio realizado por P. Jin et. al. [14] acerca del depósito de películas epitaxiales de VO<sub>2</sub> crecidas sobre sustrato de zafiro a diferentes temperaturas del sustrato mostró que se presenta una caída de resistividad de más de 4 órdenes de magnitud, la cual está cercana a los parámetros de la MIT de VO<sub>2</sub> monocristalino.

El estudio realizado por M. Imada et. al. sobre la transición MIT en diferentes materiales incluyendo al VO<sub>2</sub> señala que la transición está fuertemente correlacionado al sistema de electrones [15].

Algunos estudios sobre el depósito de películas VO<sub>2</sub> sobre diferentes sustratos se realizaron para comprobar su efecto en la transición MIT. Si una película de VO<sub>2</sub> es crecida sobre un sustrato con desajuste de red, dicha película experimentará una tensión uniaxial de su red cristalina. Al controlar la tensión en la película se puede lograr un corrimiento en la temperatura de la MIT y hacer que descienda hasta la temperatura ambiente.

Muraoka y Hiro [16] utilizaron como sustrato  $\text{TiO}_2$  con dos orientaciones diferentes (001) y (110). Realizando las mediciones de resistividad con el método de cuatro puntas, lo que se obtuvo fue que se logró reducir la  $T_{MIT}$  hasta la temperatura ambiente (341 a 300°K). Para la película de  $\text{VO}_2$  sobre un sustrato de  $\text{TiO}_2$  con orientación (001) se midió un cambio en la resistividad  $\Delta R$  de 3 órdenes de magnitud, mientras que para el sustrato de  $\text{TiO}_2$  con orientación (110) la temperatura de la  $T_{MIT}$  se elevó a 369°K y su resistividad disminuyó considerablemente  $\Delta R$  a 2 órdenes de magnitud como se muestra en la figura 2.2.

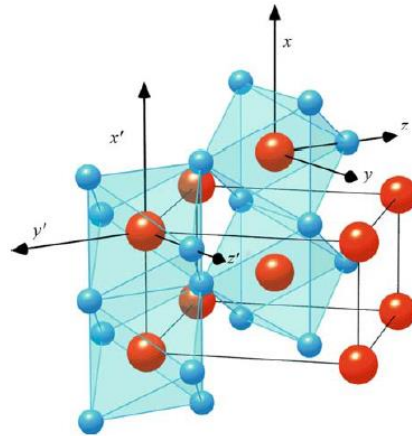


**Figura 2.2 Dependencia de la resistividad con la temperatura para películas de  $\text{VO}_2$  formadas sobre sustratos de  $\text{TiO}_2$  (001) y  $\text{TiO}_2$  (110). La línea punteada representa la  $T_{MIT}$  para monocristales de  $\text{VO}_2$  ( $T_{MIT} = 341^\circ\text{K}$ ) [16].**

Lo anterior permitió llegar a la conclusión de que existe una correlación entre el eje  $c$  del sustrato y la  $T_{MIT}$  indicando que para un eje  $c$  más corto la  $T_{MIT}$  disminuye.

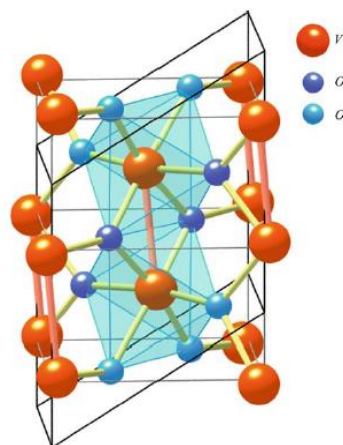
Un estudio detallado sobre la transición MIT del  $\text{VO}_2$  fue presentado por V. Eyert. Se sabe que la transición de fase en el  $\text{VO}_2$  consiste en el cambio de la estructura inicial (monoclínica) a baja temperatura semiconductor que al elevarse la temperatura a cierta  $T_{MIT}$  se reacomoda en una estructura (rutilo) del tipo metálica [17].

A altas temperaturas arriba de la temperatura de transición  $T_{MIT} \approx 66^{\circ}\text{C}$  la fase metálica del  $\text{VO}_2$  es la estructura rutilo y está basada en la red tetragonal, figura 2.3.



**Figura 2.3 Estructura de la red Rutilo de  $\text{VO}_2$  arriba de la temperatura de transición de fase estructural  $T_{SPT} \approx 66^{\circ}\text{C}$ . Los círculos grandes (rojos) son los iones de V; los círculos pequeños (azules) son los iones de O; los iones de V forman la red tetragonal. Cada ion de V es el centro de un octaedro de oxígeno. (De Eyert [17])**

A baja temperatura (debajo de la  $T_{MIT}$ ) se encuentra la fase semiconductor de  $\text{VO}_2$  que pertenece a un sistema cristalino monoclinico y con las siguientes dimensiones de celda unitaria a  $25^{\circ}\text{C}$ :  $a = 5.7517\text{\AA}$ ,  $b = 4.5378\text{\AA}$ ,  $c = 5.3825\text{\AA}$ ,  $\beta = 122.646$ .



**Figura 2.4 Red monoclinica  $M_1$  de la fase semiconductor del  $\text{VO}_2$  a baja temperatura (debajo de  $T_{SPT}$ ). Se diferencian dos tipos de oxígenos (de Eyert [17]).**

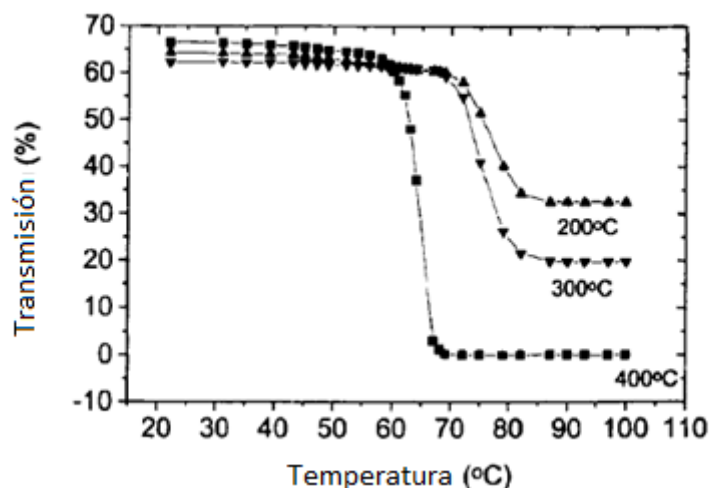
Esta estructura monoclinica (figura 2.4) se obtiene de la distorsión de la estructura tetragonal a alta temperatura. Los pares de átomos de vanadio y su inclinación con respecto al eje-c del rutilo. Como resultado se tiene la celda unitaria monoclinica con un tamaño dos veces de una celda unitaria tetragonal a alta temperatura.

Cavalleri realizó espectroscopia ultra rápida para establecer la jerarquía del dominio en el tiempo entre los efectos estructurales y electrónicos en el VO<sub>2</sub> [18]. En los experimentos de reflectividad con una punta de prueba, se indujo la MIT en películas delgadas de VO<sub>2</sub> por medio de pulsos cortos ópticos y la dinámica del cambio de reflectividad debida a la MIT, se midió con una resolución a femto-segundos. Se mostró que la transición puede disminuirse hasta 80 fs como mínimo pero no menos, llegando así a un cuello de botella estructural, aunque a tiempos mucho menores, 15 fs, se esperaban si la MIT fuera debida únicamente a los defectos electrónicos. Entonces la escala en el tiempo de femto-segundos de la MIT excluye los efectos de la temperatura. La existencia de dicho cuello de botella estructural se explicó con el argumento de que el colapso del ancho de banda es debido al movimiento estructural provocado por las distorsiones coherentes óptica-fonón en el estado excitado del sistema. Concluyendo que el arreglo atómico de la celda unitaria a alta temperatura es necesario para la formación de la fase metálica del VO<sub>2</sub>.

El estudio realizado por Gan y Laou [19], sobre películas depositadas usando un magnetron sputtering reactivo R.F. mostró que las películas de VO<sub>2</sub> depositadas por dicho método por debajo de la temperatura de transición de fase T<sub>MIT</sub> son más aislantes y muestran una transmisión óptica entre el 60% y 80 % sobre un rango espectral amplio que excede los 10  $\mu\text{m}$ . Arriba de la T<sub>MIT</sub> las películas presentan una caída en la transmisión óptica abajo del 5%.

También se presenta el efecto de la temperatura del sustrato durante el depósito en las características de las películas en la figura 2.5. Las tres películas mostradas presentan una transmisión óptica en su estado aislante, la película preparada a una temperatura de sustrato de 400 °C mostró la transmisión más baja y una transición más grande, probablemente como resultado de un mayor tamaño de grano a una temperatura de sustrato mayor y a un mayor contenido de VO<sub>2</sub> en la película.





**Figura 2.5** transmisión óptica de películas preparadas a varias temperaturas de sustrato como función de la temperatura [19].

De acuerdo con H.T. Kim [20] al realizar experimentos de micro-Raman encontraron que la transición de fase estructural no es abrupta o continua. Y ya que la temperatura o la presión afectan las vibraciones de la red, la MIT abrupta y la transición de fase estructural cerca de 340K no son distinguibles una de otra. Sin embargo de acuerdo con los datos de Raman, la transición de fase es secundaria. Así la MIT abrupta cerca de 340K ocurre independientemente de la transición de fase estructural y es atribuida a la MIT conducida por huecos.

Haverkort et al. [21], realizaron espectroscopia de absorción de rayos X en el borde  $V L_{2/3}$  (transición de electrón  $2p \rightarrow 3d$ ) para proveer evidencia para la redistribución orbital en los estados  $V 3d$  en la MIT. Esto demostró que la ocupación orbital cambia de casi isotrópica en el estado metálico a casi completamente unidimensional (a lo largo del eje  $c$ ) en el estado aislante. Los iones de  $V$  sobre el eje  $c$  se vuelven susceptibles a la *transición Peierls*. Sin embargo la polarización orbital es alcanzada debido a la fuerte correlación de los electrones y al hecho de que el sistema está cercano al régimen Mott. Así la MIT en  $VO_2$  se denomina transición orbital colaborativa Mott-Peierls.

Biermann et al [22]. reprodujeron el espectro obtenido por Koethe [26] basados en la teoría del campo medio dinámico de clusters CDMFT.

La red de la fase aislante de VO<sub>2</sub> comprende un zigzag vertical de iones V que pueden ser vistos como una cadena recta de pares V-V (llamados dímeros o clústeres). Los dos iones de V en cada dímero están ligeramente inclinados con respecto al eje vertical.

En los cálculos usando CDMFT de Biermann et al., los dímeros V-V son tomados como la unidad clave y las correlaciones electrónicas son tomadas en cuenta solo dentro del clúster incluyendo los dímeros V-V.

Este modelo reprodujo correctamente las densidades de estados de los niveles cercanos al nivel de Fermi, también reprodujo la apertura del ancho de banda en la transición de fase estructural (SPT).

Las limitaciones de los cálculos CDMFT son que estos consideran solo las bandas  $t_{2g}$  de los niveles cercanos de Fermi V 3d, y los efectos de los electrones en las bandas vecinas no son tomados en cuenta.

Un estudio realizado por Chae [23] sobre el depósito de películas de VO<sub>2</sub> sobre sustratos de zafiro por el método sol-gel permite obtener películas con alta orientación preferencial, y que muestran un cambio de resistencia de  $\sim 1.2 \times 10^4$  comparables con películas de VO<sub>2</sub> monocristalino. Las películas con orientación preferencial [010] muestran cambios de resistividad relativamente altos y una disminución de la temperatura de transición  $T_{MIT}$ .

Kim et al. [24] realizaron mediciones con una sonda (pump-probe) a femto-segundos y XRD dependientes de la temperatura para obtener una imagen clara en donde la transición metal-aislante y la transformación estructural de la red de rutilo a monoclinico y porque ocurren separadamente a diferentes temperaturas. Dicha imagen mostró que existe una fase monoclinica metálica intermedia entre MIT ( $T_{MIT} \approx 56^\circ\text{C}$ ) y la transición de fase estructural ( $T_{SPT} \approx 65^\circ\text{C}$ ). El hecho de que no se presentara una transformación de red de la fase rutilo en la MIT excluye al modelo Peierls y conduce a que el mecanismo de la MIT sea interpretado mediante la transición Mott.

En conclusión, la MIT de primer orden es originada no por una transición de fase estructural (SPT) sino por los portadores (huecos) en el VO<sub>2</sub> y ocurre entre la fase T (fase semiconductor o aislante antes de la transición de aislante a metal cerca de 340K) y la fase monoclinica a metal correlacionada (MCM) [24].

Por lo tanto el origen de la fase metálica monoclinica fue explicado con la teoría MIT controlada por huecos [20] y las mediciones del efecto Hall de la densidad de huecos apoyaron los resultados de Kim et al. [24].

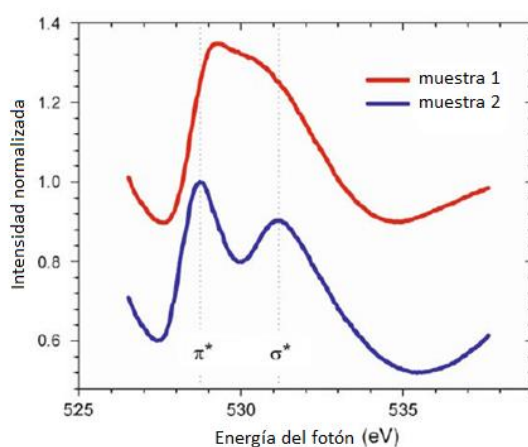
Koethe et al. [25], realizaron mediciones de fotoemisión y espectroscopia de absorción de rayos X de los niveles cercanos al nivel de Fermi en VO<sub>2</sub> durante la MIT. El espectro reveló en detalle la estructura de la densidad de estados cerca del nivel de Fermi que presenta cambios considerables durante la MIT. Sin embargo la transición MIT requiere una explicación que va más allá de los modelos de transición de Peierls y las transiciones de Hubbard estándar.

De acuerdo con un estudio realizado por Ruzmetov et al. [26] el espesor de las películas de VO<sub>2</sub> también juega un papel importante, siendo las películas más delgadas (~7nm) las que muestran una caída de resistencia más grande durante la MIT y el ancho de la transición es más estrecho.

Además del efecto de la temperatura del sustrato y el ambiente en la síntesis, utilizaron radiación UV para controlar el proceso de oxidación para disminuir la temperatura de la transición MIT y mejorar la calidad del material.

Otro estudio realizado también por Ruzmetov et al. [27] mostró las diferencias en la estructura electrónica dependiendo de la calidad de las películas.

La figura 2.6 muestra los datos de la espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) para dos películas delgadas (57nm) de VO<sub>2</sub> sobre sustratos de silicio.



**Figura 2.6 Datos XAS a temperatura ambiente para películas delgadas de VO<sub>2</sub> muestra 1 (por sputtering a 300°C, tamaño de grano 14nm) y muestra 2 (500°C,**

**tamaño de grano 20nm). Los espectros son normalizados a la intensidad máxima y desplazados verticalmente por claridad. Se muestra el borde K del Oxígeno (De Ruzmetov et al. [27]).**

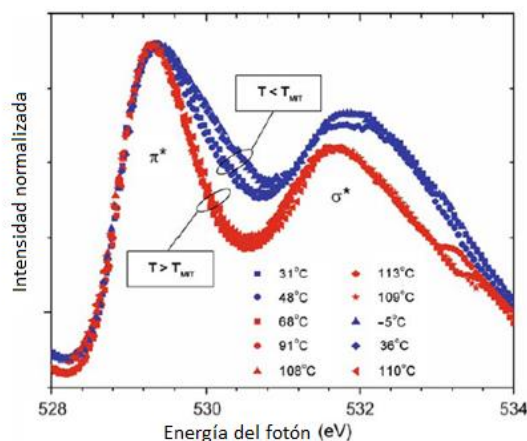
Las películas policristalinas delgadas fueron depositadas por sputtering sobre el substrato a diferentes temperaturas las cuales resultaron en diferentes morfologías. La muestra 1 tiene un tamaño de grano de 14nm y la muestra 2 de 20nm, medidos con el análisis de difracción de rayos x.

La Figura 2.7 muestra la evolución del borde K del Oxígeno medido con XAS a través de la temperatura de transición metal aislante  $T_{MIT} = 66^{\circ}\text{C}$  [27]. El espectro fue tomado a temperaturas consecutivas: T=31, 48, 68, 91, 108, 113, 109, -5, 36, 110°C.

Todas las curvas a  $T > T_{MIT}$  concuerdan bien y muestran un pico  $\pi^*$  más estrecho que el de las curvas a bajas T.

La discontinuidad del cambio del ancho de banda una vez cruzada la temperatura MIT y la forma de línea constante en cada lado de la  $T_{MIT}$  sustentan que los cambios discretos observados en la estructura de bandas de energía son atributos de la transición de fase.

La muestra 1 se realizó por sputtering a baja temperatura de substrato y se observa que tiene un tamaño de grano más pequeño que la muestra 2. Sus anchos de banda son mucho más grandes que los de la muestra 2 y hay un incremento en el espaciamiento  $\Delta$  entre las bandas  $\pi^*$  y  $\sigma^*$ .



**Figura 2.7 Espectro XAS del borde K de O para películas delgadas de VO<sub>2</sub> (muestra 2m) a diferentes temperaturas abajo y arriba de la  $T_{MIT} = 66^{\circ}\text{C}$ . El**

**espectro puede ser dividido en dos grupos con el ancho de  $\pi^*$  más ancho y más estrecho. Todos los espectros a  $T > T_{MIT}$  se traslapan bien y despliegan una banda  $\pi^*$  estrecha. El ensanchamiento del ancho de la línea discontinua al atravesar la  $T_{MIT}$  se atribuye a la manifestación de la MIT en la estructura de las bandas de energía (De Ruzmetov et al. [27]).**

Los orbitales  $\pi$  en el  $\text{VO}_2$  apuntan entre los ligandos (iones de O) y los orbitales  $\sigma$  son direccionados hacia los ligandos. Por lo tanto las interacciones V-V afectan a la banda  $\pi$ , mientras que la banda  $\sigma$  es influenciada por la configuración V-ligando y la interacción indirecta V-O-V.

El corrimiento del pico  $\sigma^*$  en la muestra 1 con menor tamaño de grano y el incremento en el desorden se puede tomar como evidencia de la distorsión del octaedro de oxígenos con respecto a los iones de V comparados con las muestras que presentan más carácter monocristalino del  $\text{VO}_2$  (muestras 2 y 2m) [27].

En la muestra 1 el depósito es a baja temperatura por lo tanto tiene más defectos y un menor orden ya que al tener menor energía los átomos, estos no pueden colocarse en lugares termodinámicamente favorables, lo que provoca que los anchos en las líneas y el ensanchamiento de los picos esté ligado directamente con la cantidad de defectos en la red cristalina.

Finalmente, del espectro XAS del borde K para el oxígeno se observa claramente la transición de fase MIT a una  $T_{MIT}$  y que presenta cambios reversibles en los anchos de las banda de  $\pi^*$  y  $\sigma^*$  dependiendo si se encuentran por arriba o debajo de la  $T_{MIT}$ .

Gatti et al. [28] realizaron cálculos GW de primeros principios (es un modelo eficiente para la aproximación Hedin's GW a la teoría de perturbación de muchos cuerpos. la auto-energía  $\Sigma$  es el producto GW de la función de Green G de un solo electrón y la interacción de Coulomb de apantallado dinámico W) sin recurrir a parámetros ajustables para estudiar la densidad de estados cerca del nivel de Fermi del  $\text{VO}_2$  en las fases aislante y metálica del  $\text{VO}_2$ . Dichos cálculos describieron bien las principales características del espectro de fotoemisión de Koethe et al. [25] en fases a alta y baja temperatura del  $\text{VO}_2$ . También encontraron evidencia en las observaciones experimentales de que la conmutación orbital de los estados 3d del Vanadio es la

principal responsable de la transición del metal isotrópico al aislante que resulta electrónicamente más unidimensional.

De acuerdo con el estudio realizado por Qazilbash et. al. [29] las imágenes obtenidas de infra rojo medio de campo cercano muestran directamente que hay una coexistencia de las fases aislante y metálica en el VO<sub>2</sub> sobre un rango finito de temperatura en la región de transición. Las regiones metálicas nuclean, después crecen conforme la temperatura aumenta, y eventualmente se conectan.

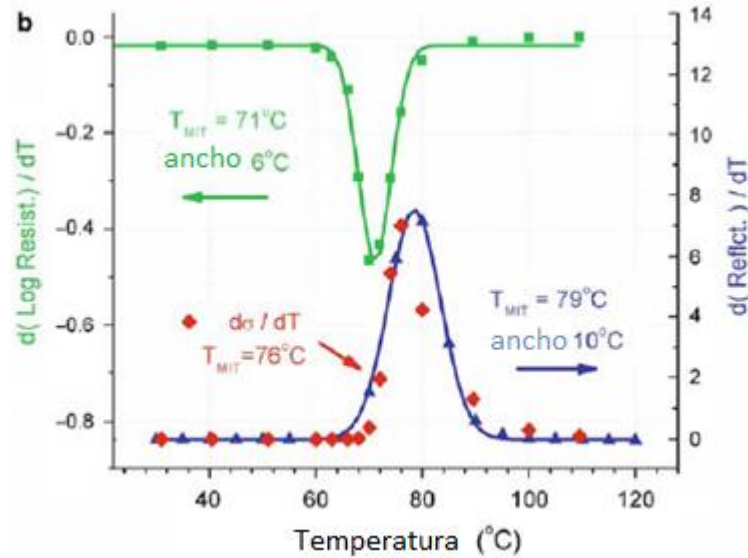
La transición Mott comúnmente lleva a un aislante anti-ferro-magnéticamente ordenado como en el V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El VO<sub>2</sub> evita ese ordenamiento magnético vía la dimerización de los iones de vanadio en la fase aislante monoclinica porque los efectos compitiendo del ordenamiento de carga que son principalmente causados por las interacciones electrón-fonón.

Posteriormente Sakuma et. al. [30] investigaron la estructura de bandas de las fases metálica y aislante del VO<sub>2</sub> por medio de los cálculos GWA (aproximación GW). Esto corroboró que los cálculos GWA son capaces de describir la transición metal-aislante propuestos por Gatti et. al. [28]

Si bien el cambio en la estructura del material y sus propiedades eléctricas durante la transición MIT no viene solo, también está acompañado de cambios en las propiedades ópticas como fue mostrado por Ruzmetov et. al. [31]

La figura 2.8 muestra la curva  $d(\log R)/dT$ , vs. T ajustada con una curva Gaussiana. El centro y su ancho son de 71 y 6°C respectivamente y corresponden a la T<sub>MIT</sub> y ancho de transición definidos convencionalmente.

También se encuentra graficada la derivada de la conductancia eléctrica  $d\sigma/dT$  tras el calentamiento. El punto más alto del gradiente de la conductancia está cercano al punto de transición de MIT y más aun, el intervalo del cambio de conductancia se traslapa con el intervalo de la transición óptica. Lo cual indica que las características ópticas de la película pueden ser mejor descritas como una función directa de la conductancia o consecuentemente de la densidad de portadores libres.



**Figura 2.8 Película de VO<sub>2</sub> de 100 nm de espesor sobre un sustrato de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los cuadros verdes y la línea sólida conectándolos – la derivada de la temperatura de log R durante el calentamiento y un ajuste Gaussiano de los datos; diamantes rojos la derivada de la conductancia (1/R) correspondiente a los datos del calentamiento en una escala lineal; triángulos azules la derivada de la reflectancia de fotones de 0.13eV, ajuste Gaussiano de la línea azul (De Ruzmetov et al. [31]).**

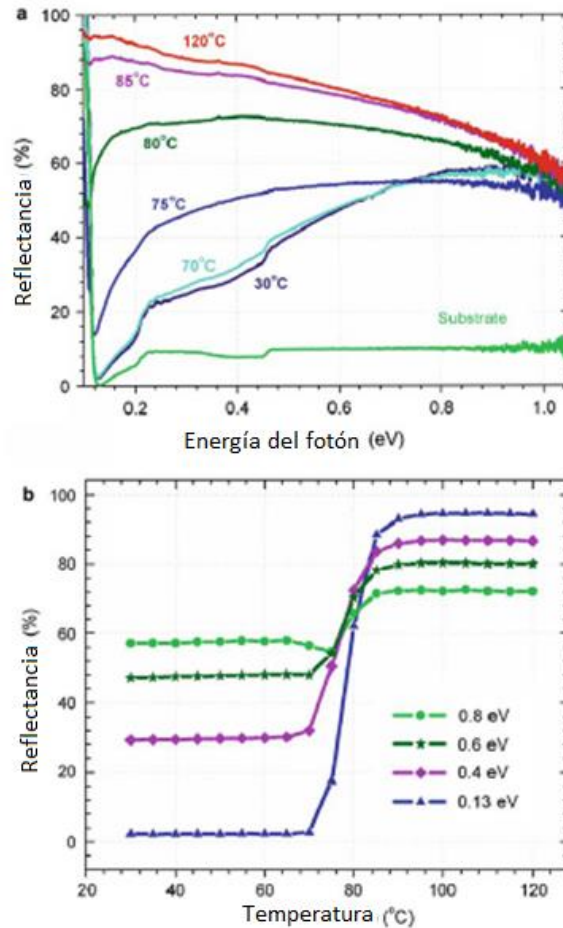
A continuación se muestran en la figura 2.9 espectros de reflectancia infrarroja de una película de VO<sub>2</sub> sobre el plano c de un sustrato de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La dependencia de la temperatura de la reflectancia se muestra en 2.9b. Se observa un rápido incremento en la reflectancia cuando la película es calentada a través de la MIT. Un cambio de reflectancia de magnitud grande ocurre a bajas energías de fotón. En la gráfica a  $h\nu = 0.13\text{eV}$  ( $\lambda = 9.54\mu\text{m}$ ) la reflectancia conmuta desde 2 hasta 94% al alcanzar la MIT, excediendo las magnitudes más grandes reportadas de reflectancia óptica y transmitancia en este material.

En la figura 2.9a se puede ver que el mayor cambio en el espectro con la temperatura ocurre dentro de un intervalo de 15°C que incluye la temperatura de transición.

Durante la transición, como ya se ha mencionado, hay la coexistencia de fases metálicas y aislantes separadas espacialmente. Cuando la longitud de onda de la radiación incidente es comparable con el tamaño característico de las regiones metálicas, el aumento en la dispersión se espera que pudiera llevar a la declinación de la reflexión.

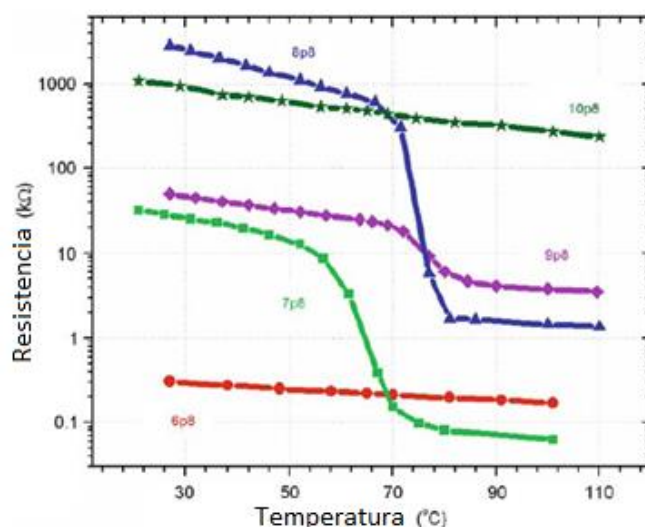
El tamaño típico de las regiones metálicas en el medio de la transición puede ser estimado en  $1-2\mu m$  [29]. Un crecimiento mayor resulta en la completa unión de la fase metálica y consecuentemente en un incremento de la reflectancia. El aumento en la dispersión entonces se espera a  $\lambda = 1 - 2\mu m$  (energía=1.2-0.6eV).



**Figura 2.9 a) Reflectancia infrarroja tomada de películas de VO<sub>2</sub> como función de la energía de fotones incidentes a diferentes temperaturas; b) Cambio de Reflectancia al calentar a energías de fotón seleccionadas (De Ruzmetov et al. [31]).**

La estequiometría también juega un papel importante al momento de presentarse la transición MIT. En la figura 2.10 se muestran diferentes caídas de resistividad para diferentes proporciones de oxígeno.





**Figura 2.10 Dependencia de la temperatura de la resistencia de películas de Óxido de vanadio con varias estequiometrias V-O. Las etiquetas junto a las curvas reflejan el contenido de oxígeno durante el crecimiento por Sputtering, por ejemplo, 6p8 corresponde a  $x = 6.8\%$ . Las muestras sintetizadas óptimamente 7p8 y 8p8 muestran claras MIT (De Ruzmetov et al. [32]).**

Como se observa de la figura 2.10, si no se controlan las proporciones de oxígeno es probable que la transición MIT no ocurra de igual forma para todos los granos de la película, por ejemplo en 7p8 aparentemente no todos los granos metálicos sobrepasaron la transición de fase y redujeron su resistencia total.

En la literatura poco se conoce sobre las aplicaciones del óxido de vanadio en sistemas memristivos. Hasta el año 2009 apareció un trabajo elaborado por Driscoll et al. [33] en el que reportan haber fabricado un memristor con óxido de vanadio y con la estequiometría  $\text{VO}_2$ , menciona algunas aplicaciones del dispositivo como son: circuitos neuromórficos, espintrónica, almacenamiento ultradenso de información, etc., mencionan las propiedades del dispositivo: fue depositado sobre un sustrato de zafiro por la técnica de sol-gel, el cableado al dispositivo se logró usando Epotec silver epoxy.

Driscoll et al. muestran el comportamiento memristivo indicando que ajustaron la temperatura de operación cerca de la transición de fase 340K (66°C). Esto pone al dispositivo de tipo de contactos coplanares en un régimen donde la resistividad es una función altamente histerética de la temperatura, como se muestra en la figura 2.11a). Posteriormente aplican un pulso de voltaje entre las terminales del dispositivo y monitorean la corriente que circula, mostrada en la figura 2.12b. Se utilizaron pulsos

con voltajes que aumentaban desde 0 hasta 50V y luego regresaban a 0V durante periodos de 5 segundos. Al observar las curvas I-V, se notan las características de los sistemas memristivos.

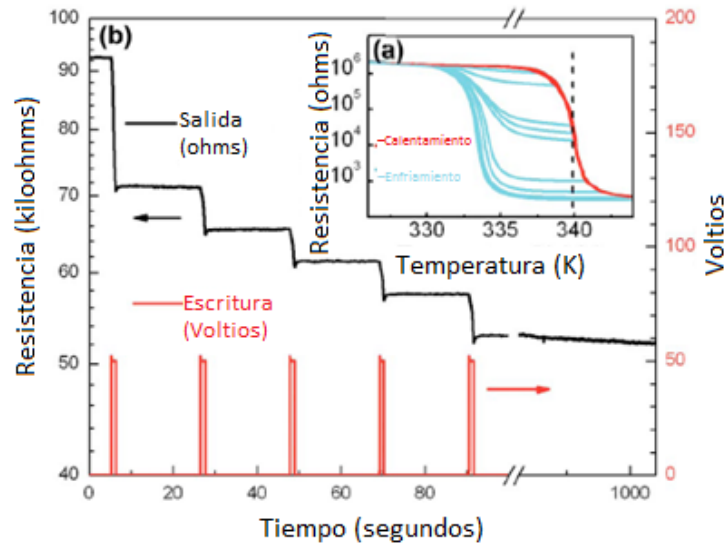


Figura 2.11 a) Curvas resistencia-temperatura del dispositivo ilustrando la naturaleza histerética de la transición de fase MIT. La línea vertical punteada muestra la temperatura de transición para distintas mediciones. b) Demostración del almacenamiento de información en una película de dióxido de vanadio memristiva. Cada pulso de 50V dispara la transición a un nuevo nivel de resistencia [33].

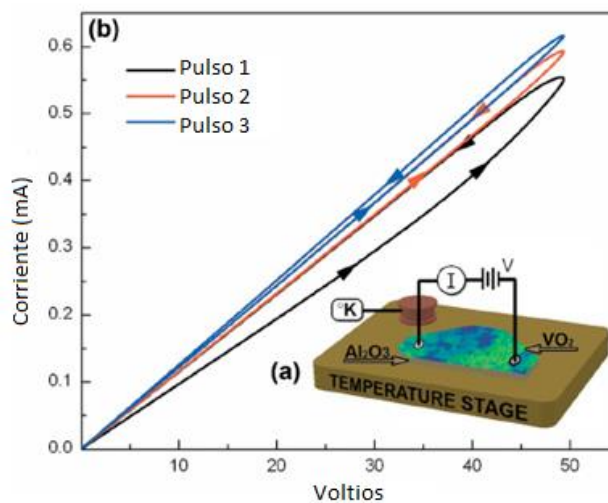


Figura 2.12 a) Esquemático del dispositivo. El área de la película de  $VO_2$  es de  $\sim 25mm^2$ . b) Tres curvas de corriente-voltaje (I-V) para el dispositivo presentando

**el comportamiento histerético no lineal el cual es indicativo de un sistema memristivo [33].**

La curva I-V no es lineal arriba de cierto voltaje umbral (20V) lo cual indica un comportamiento no óhmico; además, los trazos I-V están anclados al origen lo cual indica que no hay almacenamiento de energía de ningún tipo, dichas curvas forman un lazo cerrado.

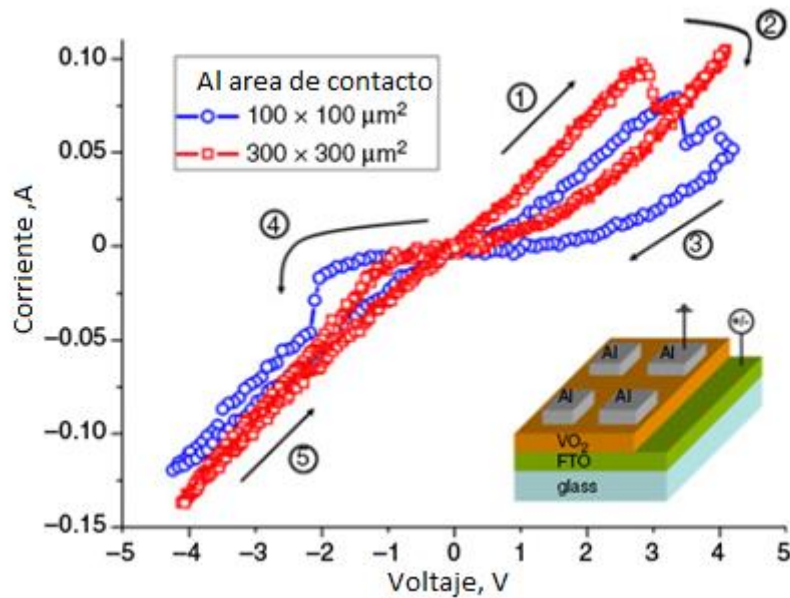
El aspecto de memoria está contenido en la histéresis aun cuando se anula la fuente de voltaje. En la figura 2.12b se observa que las pendientes son consecutivas, una empieza donde la anterior se quedó.

Ya que el comportamiento se observó en un cierto rango de temperatura alrededor de la IMT, se indica que la memristancia está asociada a la potencia disipada en el VO<sub>2</sub>. Por lo tanto se describe al dispositivo como un sistema controlado por una función par de corriente y su operación está conectada con la naturaleza percolativa del fenómeno IMT en el VO<sub>2</sub>.

Se menciona que la información almacenada en el memristor está contenida en la configuración interna de la película, que es un patrón a nanoescala de regiones electrónicamente distintas.

Otra característica importante es que la amplitud de la resistividad puede ser variada ajustando la amplitud y la duración de los pulsos.

R. Macaluso et. al. [34] recientemente han presentado el estudio de otro dispositivo memristivo en base a VO<sub>2</sub>. Reportan haber fabricado un dispositivo con estructura metal-óxido-metal. El depósito de la película de VO<sub>2</sub> (10 nm) fue mediante deposición por láser pulsado PLD sobre sustratos de óxido de estaño flúor (FTO)/vidrio. En la figura 2.13 se muestra el comportamiento obtenido de las mediciones I-V para diferentes tamaños de contacto. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente aplicándose rampas de voltaje digitales con pasos de 50mV.



**Figura 2.13** características I-V típicas (después de 10 ciclos) de dos dispositivos Al/VO<sub>2</sub>/FTO para diferentes tamaños de contactos de Al, después de la formación (de R. Macaluso et. al. [34]).

De este estudio se concluye que a pesar del tamaño de los dispositivos estos son capaces de presentar un comportamiento memristivo a temperatura ambiente sin importar el tamaño de estos.

Hasta el momento son pocos los trabajos conocidos sobre dispositivos memristivos en base a óxido de vanadio por lo cual es un campo relativamente nuevo y con un amplio panorama por explorar, también es remarcable el hecho de que no se haya presentado una teoría concluyente que explique el origen de la transición MIT a pesar de la cantidad de estudios realizados a lo largo de los años.

## 2.2 Referencias

- [1] G. Andersson, Studies on vanadium oxides. II. The crystal structure of vanadium dioxide, Acta. Chem. Scand., Vol. 10, Issue 4, pp. 623–628, (1956).
- [2] F. J. Morin, Oxides Which Show A Metal-To-Insulator Transition At The Neel Temperature, Phys. Rev. Lett., Vol. 3, Issue 1, pp. 34-36, (1959).
- [3] L. A. Ladd and W. Paul, Optical and transport properties of high quality crystals of V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> near metallic transition temperature, Solid State Commun., Vol. 7, Issue 4, pp.

- [4] C. N. Berglund and A. Jayaraman, Hydrostatic-pressure dependence of the electronic properties of VO<sub>2</sub> near the semiconductor-metal transition temperature, *Phys. Rev.*, Vol. 185, Issue 3, pp. 1034–1039, (1969).
- [5] J. M. Longo and P. Kierkegaard, A refinement of structure of VO<sub>2</sub>, *Acta. Chem. Scand.*, Vol. 24, Issue 2, pp. 420–426, (1970).
- [6] J. B. Goodenough, The two components of the crystallographic transition in VO<sub>2</sub>, *J. Solid State Chem.*, Vol. 3, pp. 490–500, (1971).
- [7] D. B. McWhan, M. Marezio, J. P. Remeika and P. D. Dernier, X-ray-diffraction study of metallic VO<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B*, Vol. 10, Issue 2, pp. 490–495, (1974).
- [8] J. P. Pouget, H. Launois, T. M. Rice, P. Dernier, A. Gossard, G. Villeneuve and P. Hagenmuller, Dimerization of a linear heisenberg chain in insulating phases of V<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B*, Vol. 10, Issue 5, pp. 1801–1815, (1974).
- [9] A. Zylbersztejn and N. F. Mott, Metal-insulator transition in vanadium dioxide, *Phys. Rev. B*, Vol. 11, Issue 11, pp. 4383–4395, (1975).
- [10] S. Shin, S. Suga, M. Taniguchi, M. Fujisawa, H. Kanzaki, A. Fujimori, H. Daimon, Y. Ueda, K. Kosuge and S. Kachi, Vacuum-ultraviolet reflectance and photoemission-study of the metal-insulator phase-transitions in VO<sub>2</sub>, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, and V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Phys. Rev. B*, Vol. 41, Issue 8, pp. 4993–5009, (1990).
- [11] P. J. Hood and J. F. Denatale, Millimeter-wave dielectric-properties of epitaxial vanadium dioxide thin-films, *J. Appl. Phys.*, Vol. 70, Issue 1, pp. 376–381, (1991).
- [12] R. M. Wentzcovitch, W. W. Schulz and P. B. Allen, VO<sub>2</sub> - Peierls or Mott-Hubbard? - a view from band theory, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 72, Issue 21, pp. 3389–3392, (1994).

- [13] H. S. Choi, J. S. Ahn, J. H. Jung, T. W. Noh and D. H. Kim, Mid-infrared properties of a VO<sub>2</sub> film near the metal-insulator transition, *Phys. Rev. B*, Vol. 54, Issue 7, pp. 4621–4628, (1996).
- [14] P. Jin, K. Yoshimura, S. Tanemura, Dependence of microstructure and thermochromism on substrate temperature for sputter-deposited VO<sub>2</sub> epitaxial films, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 15, Issue 3, pp. 1113–1117, (1997).
- [15] M. Imada, A. Fujimori and Y. Tokura, Metal-insulator transitions, *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 70, Issue 4, pp. 1039–1263, (1998).
- [16] Y. Muraoka and Z. Hiroi, Metal-insulator transition of VO<sub>2</sub> thin films grown on TiO<sub>2</sub> (001) and (110) substrates, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 80, Issue 4, pp. 583–585, (2002).
- [17] V. Eyert, The metal-insulator transitions of VO<sub>2</sub>: a band theoretical approach. *Ann. Phys. (Berlin)*, Vol. 11, Issue 9, pp. 650–702, (2002).
- [18] A. Cavalleri, T. Dekorsy, H. H. W. Chong, J. C. Kieffer and R. W. Schoenlein, Evidence for a structurally-driven insulator-to-metal transition in VO<sub>2</sub>: a view from the ultrafast timescale, *Phys. Rev. B*, Vol. 70, Issue 16, 161102(R)-4, (2004).
- [19] F. Y. Gan and P. Laou, Optical and electrical properties of sputtered vanadium oxide films, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 22, Issue 3, pp. 879–882, (2004).
- [20] H. T. Kim, B. G. Chae, D. H. Youn, S. L. Maeng, G. Kim, K. Y. Kang and Y. S. Lim, Mechanism and observation of Mott transition in VO<sub>2</sub>-based two- and three-terminal devices, *New J. Phys.*, Vol. 6, Issue 1, 52–19, (2004).
- [21] M. W. Haverkort, Z. Hu, A. Tanaka, A. Reichelt, S. V. Streltsov, M. A. Korotin, V. I. Anisimov, H. H. Hsieh, H. J. Lin, C. T. Chen, D. I. Khomskii and L.H. Tjeng, Orbital-assisted metal-insulator transition in VO<sub>2</sub>, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 95, Issue 19, 196404-4, (2005).

- [22] S. Biermann, A. Poteryaev, A. I. Lichtenstein and A. Georges, Dynamical Singlets and correlation-assisted Peierls transition in VO<sub>2</sub>, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 94, Issue 2, 026404-4, (2005).
- [23] B. G. Chae, H. T. Kim, S. J. Yun, B. J. Kim, Y. W. Lee, D. H. Youn and K. Y. Kang, Highly oriented VO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel deposition, *Electrochem Solid-State Lett.*, Vol. 9, Issue 1, pp. C12–C14, (2006).
- [24] H. T. Kim, Y. W. Lee, B. J. Kim, B. G. Chae, S. J. Yun, K. Y. Kang, K. J. Han, K. J. Yee and Y. S. Lim, Monoclinic and correlated metal phase in VO<sub>2</sub> as evidence of the Mott transition: coherent phonon analysis, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 97, Issue 26, pp. 266401–266404, (2006).
- [25] T. C. Koethe, Z. Hu, M. W. Haverkort, C. Schussler-Langeheine, F. Venturini, N. B. Brookes, O. Tjernberg, W. Reichelt, H. H. Hsieh, H. J. Lin, C. T. Chen and L. H. Tjeng, Transfer of spectral weight and symmetry across the metal-insulator transition in VO<sub>2</sub>, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 97, Issue 11, 116402-4, (2006).
- [26] D. Ruzmetov, K. T. Zawilski, V. Narayanamurti and S. Ramanathan, Structure-functional property relationships in rf-sputtered vanadium dioxide thin films, *J. Appl. Phys.*, Vol. 102, Issue 11, 113715–7, (2007).
- [27] D. Ruzmetov, S. D. Senanayake and S. Ramanathan, X-ray absorption spectroscopy of vanadium dioxide thin films across the phase-transition boundary, *Phys. Rev. B*, Vol. 75, Issue 19, 195102-1951, (2007).
- [28] M. Gatti, F. Bruneval, V. Olevano and L. Reining, Understanding correlations in vanadium dioxide from first principles, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 99, Issue 26, 266402-4, (2007).
- [29] M. M. Qazilbash, M. Brehm, B. G. Chae, P. C. Ho, G. O. Andreev, B. J. Kim, S. J. Yun, A. V. Balatsky, M. B. Maple, F. Keilmann, H. T. Kim and D. N. Basov, Mott transition in VO<sub>2</sub> revealed by infrared spectroscopy and nano-imaging, *Science*, Vol. 318, Issue 5857, pp. 1750–1753, (2007).

- [30] R. Sakuma, T. Miyake, F. Aryasetiawan, First-principles study of correlation effects in VO<sub>2</sub>: Peierls vs Mott- Hubbard, *Phys. Rev. B*, Vol. 78, Issue 7, 075106-9, (2008).
- [31] D. Ruzmetov, K. T. Zawilski, S. D. Senanayake, V. Narayanamurti and S. Ramanathan, Infrared reflectance and photoemission spectroscopy studies across the phase transition boundary in thin film vanadium dioxide, *J. Phys. Condens. Mat.*, Vol. 20, Issue 46, 465204–5, (2008).
- [32] D. Ruzmetov, S. D. Senanayake, V. Narayanamurti and S. Ramanathan, Correlation between metal-insulator transition characteristics and electronic structure changes in vanadium oxide thin films, *Phys. Rev. B*, Vol. 77, Issue 19, 195442-1951, (2008).
- [33] T. Driscoll, H. T. Kim, B. G. Chae, M. Di Ventra and D. N. Basov, Phase-transition driven memristive system, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 95, Issue 4, 043503, (2009).
- [34] R. Macaluso, M. Mosca, V. Costanza, A. D'Angelo, G. Lullo, F. Caruso, C. Cali, F. Di Franco, M. Santamaria, F. Di Quarto, Resistive switching behavior in ZnO and VO<sub>2</sub> memristors grown by pulsed laser deposition, *Electron. Lett.*, Vol. 50, Issue 4, pp. 262-263 (2014).



## Capítulo 3. Síntesis y caracterización del VO<sub>x</sub>.

### 3.1 Síntesis del VO<sub>x</sub>.

Para la síntesis del VO<sub>x</sub> se utilizó como sustrato una oblea de silicio tipo-N con orientación {100}, sobre dicho sustrato se cuenta con una película delgada de óxido de silicio SiO<sub>2</sub> de 300 nm de espesor, formando una estructura Si/SiO<sub>2</sub>. La limpieza de los sustratos se realizó por medio de lavado con diversas sustancias en una tina ultrasónica. Primero se sumergieron los sustratos 5 minutos en agua desionizada, 5 minutos en acetona como desengrasante, 5 minutos en Xileno y finalmente 5 minutos en agua desionizada para eliminar los restos de las anteriores sustancias, después se realizó un proceso de secado con nitrógeno. Sobre esta capa de óxido se evaporó vanadio con una pureza de 99.5 % (Johnson Matthey Catalog Company, No. 11097), usando un cañón de electrones. Posteriormente se procedió a realizar un tratamiento térmico en atmósfera de aire, de las películas evaporadas, colocándolas sobre una plancha caliente por periodos predefinidos de tiempo.

Se realizaron diversas muestras bajo diferentes condiciones, se utilizaron tres temperaturas de recocido y se recoció durante diferentes tiempos.

Las temperaturas utilizadas para la oxidación térmica utilizando sustratos de silicio son de 350°C, 400°C y 450°C y los tiempos de exposición al recocido son (30, 45, 60, 75, 90 y 105 min). Para las muestras sobre sustrato de Titanio la temperatura es de 500 °C y los tiempos de oxidación son (120, 240 y 300 min). Estos sustratos fueron limpiados usando el proceso ya descrito.

Tanto el espesor de la metalización inicial como del óxido obtenido y del metal remanente después de la oxidación fueron medidos usando elipsometría. Se realizaron 5 mediciones de cada muestra para poder tener una mejor aproximación de los valores obtenidos por las mediciones del elipsómetro y de nuestro modelo teórico. Los resultados del análisis de elipsometría fueron usados en un cálculo teórico para recuperar los ángulos elipsométricos medidos experimentalmente.

Para conocer la fase y la composición del material se realizaron mediciones de rayos X, espectroscopías Raman y FTIR. También se realizaron mediciones de microscopía de fuerza atómica (AFM) para conocer la morfología superficial de las películas.

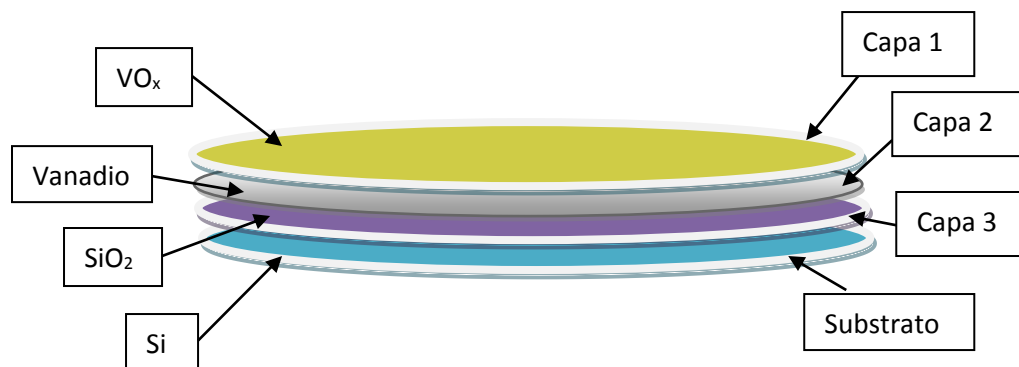
Para realizar las mediciones eléctricas, se evaporaron contactos circulares de oro de 200 nm de espesor a través de una mascarilla metálica y se abrió una ventana a través del óxido de vanadio usando un haz de iones para poder acceder a la película de vanadio metálico remanente que sirvió de contacto trasero para nuestros dispositivos.

Se procedió a realizar las mediciones de corriente contra voltaje y corriente contra temperatura para observar el comportamiento eléctrico de las películas.

### 3.2 Elipsometría.

Como se desea controlar el espesor de la película de  $\text{VO}_x$  se realizaron mediciones con el elipsómetro durante cada etapa de la síntesis y se controlaron las temperaturas y los tiempos de recocido de las películas de Vanadio depositadas sobre el sustrato.

En la figura 3.1 se muestra el arreglo de capas que constituyen a las muestras (sin los contactos de oro superiores).



**Figura 3.1 Arreglo de capas utilizado en el programa del elipsómetro.**

Los ángulos elipsométricos fueron medidos a ángulos incidentes en un rango de 45 a 80° con pasos de 5°, con longitudes de onda de 633 nm y 824 nm. A continuación se presenta la tabla de valores promedio correspondientes a los espesores de las películas de óxido de vanadio y de vanadio metálico, para las muestras tratadas a 350, 400 y 450 °C:

Material	Tiempo [min]	Promedio	Promedio	Promedio
		[nm] 350 °C	[nm] 400 °C	[nm] 450 °C
VO <sub>x</sub>	30	19.87	26.02	65.38
V	30	215.61	225.85	235.93
VO <sub>x</sub>	45	21.24	31.57	80.80
V	45	224.01	224.10	184.72
VO <sub>x</sub>	60	23.48	32.09	106.58
V	60	220.01	228.8	178.38
VO <sub>x</sub>	75	23.14	43.62	117.76
V	75	224.41	207.75	172.34
VO <sub>x</sub>	90	26.55	53.05	152.21
V	90	220.04	204.73	143.30
VO <sub>x</sub>	105	27.04	55.36	160.75
V	105	207.34	182.72	132.03

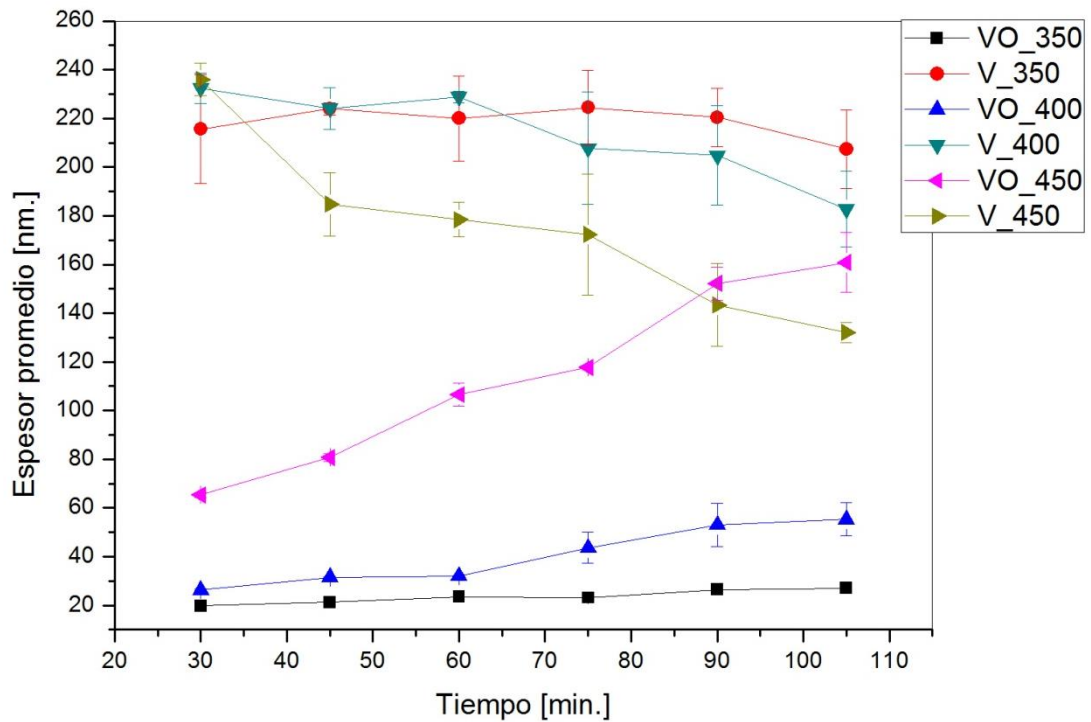
**Tabla 3.1 Valores promedio de los espesores de las películas de vanadio y óxido de vanadio de las muestras obtenidas a 350, 400 y 450 °C.**

En la tabla se observa que los valores de los espesores para las películas de óxido de vanadio a temperaturas de 350 °C varían desde ~19 nm hasta ~27 nm. Para las películas de 400 °C el espesor del óxido de vanadio está comprendido entre ~26 nm y ~55 nm. Finalmente para 450 °C el espesor está comprendido entre ~65 nm y ~160 nm.

Podemos visualizar mejor estos valores en la figura 3.2 en donde se observa la tendencia de los espesores de las películas de vanadio y óxido de vanadio conforme aumenta el tiempo de exposición a temperaturas constantes.

Las barras verticales en cada punto de la grafica representan la desviación estándar de las diferentes mediciones.

La mayor variación del espesor de las películas de óxido se observa para la temperatura de 450 °C y la menor se observa a 350 °C.



**Figura 3.2 Valores promedio de espesor de las películas de vanadio y de óxido de vanadio contra el tiempo de recocido a 350, 400 y 450 °C.**

Las razones de crecimiento promedio obtenidas de estas curvas experimentales son 1.361, 2.127 y 2.459 [nm/min] para 350, 400 y 450 °C respectivamente. Claramente el crecimiento de películas apropiadas para los dispositivos memristivos, las cuales conviene sean muy delgadas (menos de 50 nm), puede controlarse mejor oxidando a 350 o 400 °C.

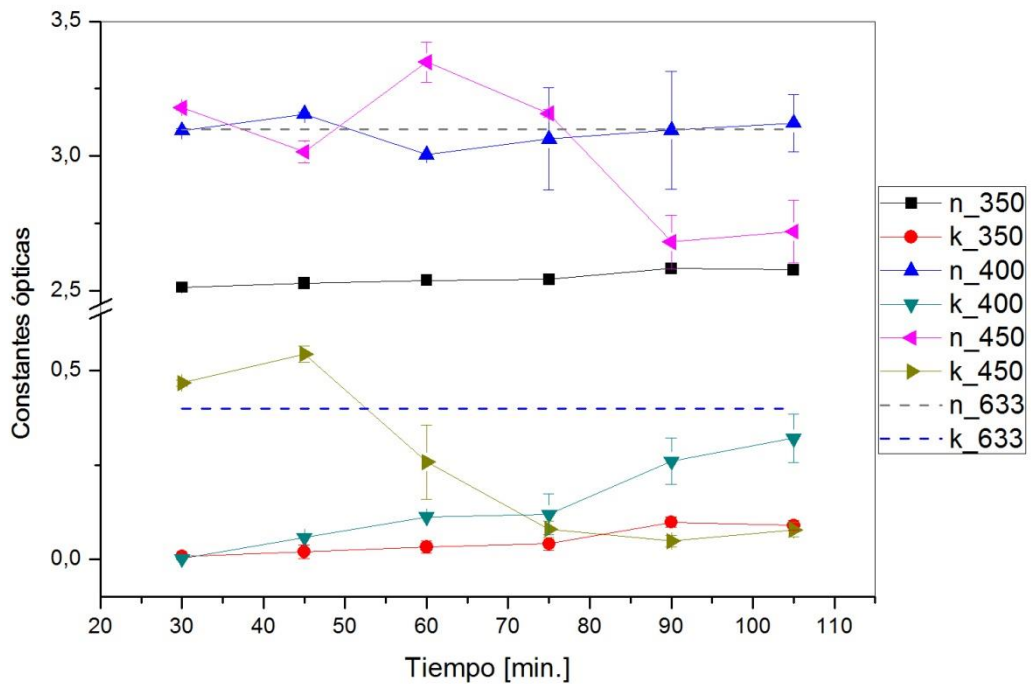
La tabla 3.2 nos presenta los promedios del índice de refracción y del coeficiente de extinción para las muestras tratadas a 350, 400 y 450 °C, calculados a una longitud de onda de 633nm.

Constantes	Tiempo [min.]	Promedio para 350°C [u.a.]	Promedio para 400°C [u.a.]	Promedio para 450°C [u.a.]
<b>n</b>	<b>30</b>	<b>2.512</b>	<b>3.094</b>	<b>3.179</b>
<b>k</b>	<b>30</b>	<b>0.008</b>	<b>0.001</b>	<b>0.467</b>
<b>n</b>	<b>45</b>	<b>2.528</b>	<b>3.155</b>	<b>3.015</b>
<b>k</b>	<b>45</b>	<b>0.019</b>	<b>0.057</b>	<b>0.543</b>
<b>n</b>	<b>60</b>	<b>2.537</b>	<b>3.005</b>	<b>3.348</b>
<b>k</b>	<b>60</b>	<b>0.032</b>	<b>0.112</b>	<b>0.257</b>

<b>n</b>	<b>75</b>	<b>2.541</b>	<b>3.063</b>	<b>3.158</b>
<b>k</b>	<b>75</b>	<b>0.041</b>	<b>0.118</b>	<b>0.079</b>
<b>n</b>	<b>90</b>	<b>2.583</b>	<b>3.096</b>	<b>2.680</b>
<b>k</b>	<b>90</b>	<b>0.098</b>	<b>0.259</b>	<b>0.048</b>
<b>n</b>	<b>105</b>	<b>2.577</b>	<b>3.122</b>	<b>2.719</b>
<b>k</b>	<b>105</b>	<b>0.089</b>	<b>0.320</b>	<b>0.078</b>

**Tabla 3.2 Índice de refracción y coeficiente de extinción del óxido de vanadio para las muestras oxidadas a 350, 400 y 450 °C, a 633 nm de longitud de onda.**

Al graficar los valores de **n** y **k** obtenemos la figura 3.3.



**Figura 3.3 Constantes ópticas  $n$  y  $k$  de las películas de óxido de vanadio oxidadas a 350, 400 y 450 °C, a longitud de onda de 633 nm. Las líneas a trazos son valores de referencia para VO<sub>2</sub> policristalino [1, 2].**

Las líneas punteadas representan los valores de las constantes ópticas reportadas para películas de VO<sub>2</sub> policristalino [1, 2]. Se observa que para el índice de refracción la

película que se acerca más al valor reportado es la tratada a 400 °C, mientras que la película a 350 °C presenta un valor por debajo del reportado.

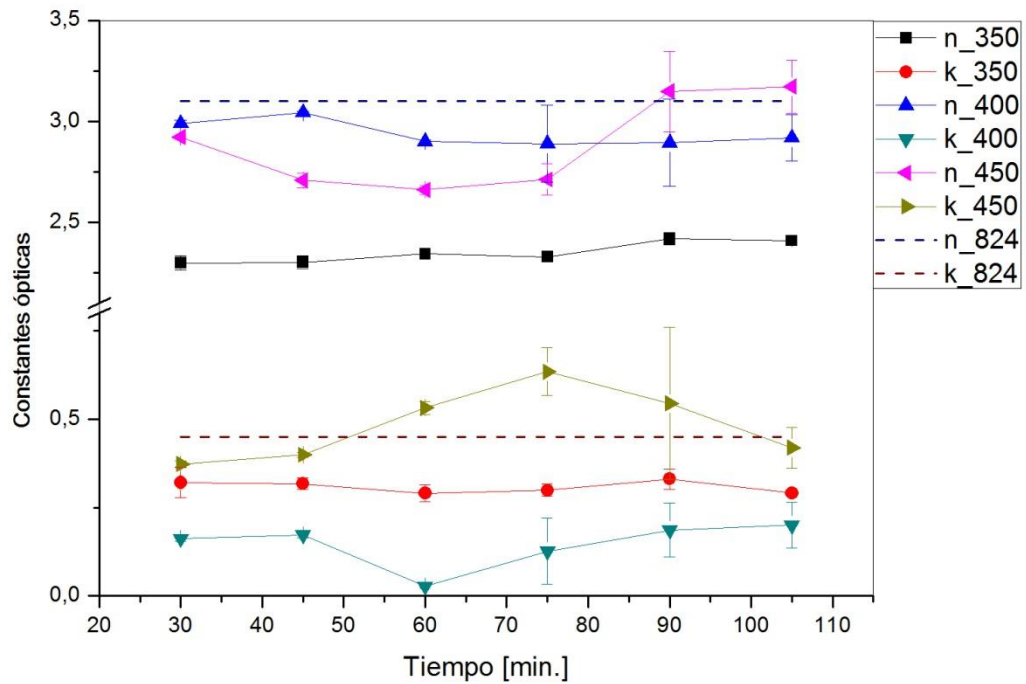
Para el coeficiente de extinción se observa que los valores para 350 y 400 °C tienen una tendencia hacia el valor reportado conforme el tratamiento térmico se hace más largo, mientras que para 450 °C se encuentra oscilando alrededor de dicho valor. Esto probablemente se deba al mayor ordenamiento cristalino que presentan las muestras oxidadas a 450 °C ya que a esa temperatura se han reportado que es probable obtener VO<sub>2</sub>. Por lo tanto es de esperar que aparezca dicha fase en análisis posteriores y por lo tanto el coeficiente de extinción medido concuerde en cierto grado con el valor reportado.

Ahora el índice de refracción y el coeficiente de extinción para una longitud de onda de 824 nm se reportan en la tabla 3.3:

Constantes	Tiempo [min.]	Promedio para 350 °C [u.a.]	Promedio para 400 °C [u.a.]	Promedio para 450 °C [u.a.]
<b>n</b>	<b>30</b>	<b>2.298</b>	<b>2.989</b>	<b>2.921</b>
<b>k</b>	<b>30</b>	<b>0.320</b>	<b>0.162</b>	<b>0.373</b>
<b>n</b>	<b>45</b>	<b>2.302</b>	<b>3.043</b>	<b>2.708</b>
<b>k</b>	<b>45</b>	<b>0.317</b>	<b>0.173</b>	<b>0.399</b>
<b>n</b>	<b>60</b>	<b>2.342</b>	<b>2.900</b>	<b>2.661</b>
<b>k</b>	<b>60</b>	<b>0.290</b>	<b>0.272</b>	<b>0.532</b>
<b>n</b>	<b>75</b>	<b>2.328</b>	<b>2.889</b>	<b>2.712</b>
<b>k</b>	<b>75</b>	<b>0.298</b>	<b>0.126</b>	<b>0.634</b>
<b>n</b>	<b>90</b>	<b>2.418</b>	<b>2.894</b>	<b>3.147</b>
<b>k</b>	<b>90</b>	<b>0.330</b>	<b>0.186</b>	<b>0.544</b>
<b>n</b>	<b>105</b>	<b>2.408</b>	<b>2.918</b>	<b>3.172</b>
<b>k</b>	<b>105</b>	<b>0.291</b>	<b>0.204</b>	<b>0.419</b>

**Tabla 3.3 Índice de refracción y coeficiente de extinción del óxido de vanadio para las muestras oxidadas a 350, 400 y 450 °C, para 824 nm de longitud de onda.**

La figura 3.4 muestra el comportamiento de la tabla 3.3:



**Figura 3.4 Constantes ópticas n y k de las películas de óxido de vanadio oxidadas a 350, 400 y 450 °C, a longitud de onda de 824 nm.**

De acuerdo con la gráfica 3.4 el valor de las constantes para el índice de refracción a 824 nm que más se acerca al reportado de nuevo corresponde a la película tratada a 400 °C y el valor más alejado corresponde a la muestra tratada a 350 °C. A 450 °C se observa que los valores oscilan cerca del reportado.

El coeficiente de extinción en 350 y 400 °C está por debajo del reportado mientras que a 450 hay una variación dentro de lo reportado.

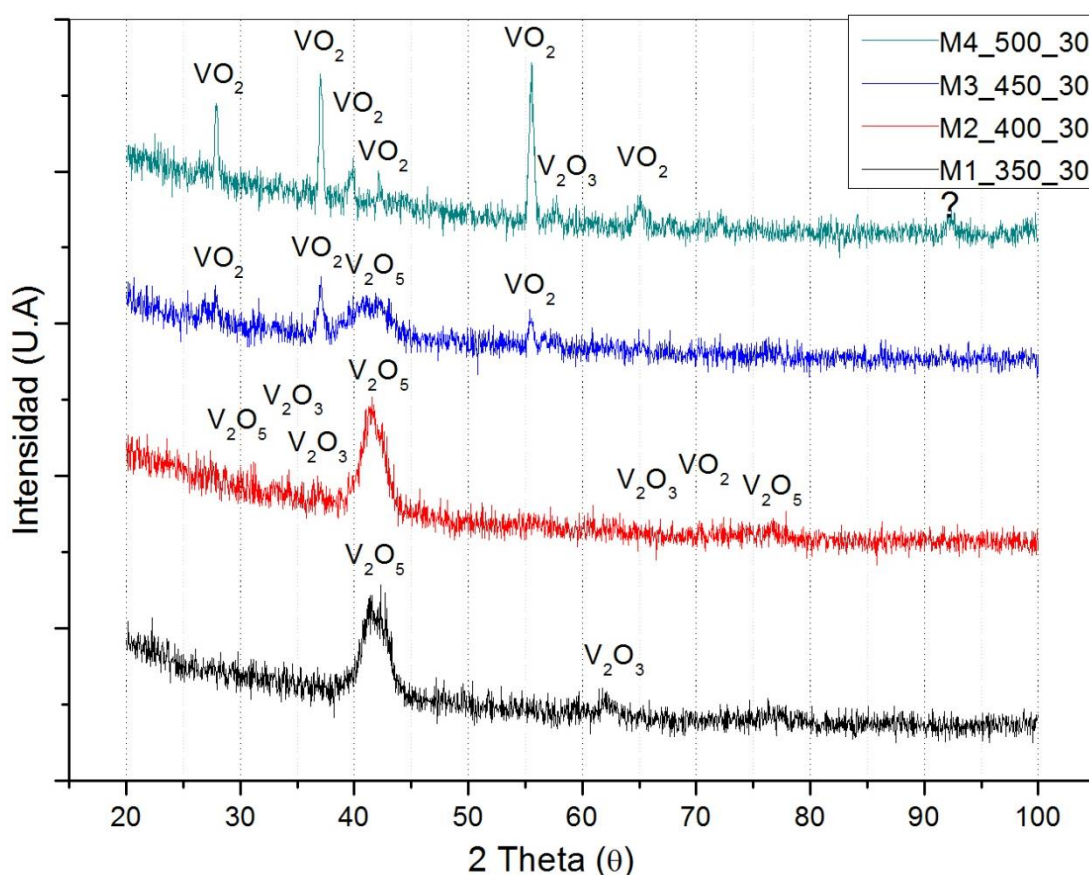
De acuerdo a estos resultados, el mejor control del espesor puede obtenerse oxidando a 350 °C, y las propiedades ópticas indican que el óxido obtenido está lejos de ser la fase VO<sub>2</sub>. La oxidación a 400 °C produce un óxido mucho más parecido a VO<sub>2</sub> y permite el control del espesor adecuado durante tiempos tan largos como 100 minutos. Las películas crecidas a 450 °C presentan variaciones en sus propiedades ópticas, que requieren mayor información para una explicación, relacionada posiblemente a la mayor razón de crecimiento. El control del espesor necesario en este caso, debe lograrse en tiempos del orden de 15 minutos o menos de oxidación.

Usando un programa en MATHCAD, se pudieron reproducir bastante bien los ángulos elipsométricos experimentales a partir de los valores de los espesores y las constantes ópticas determinadas de la medición. En el apéndice 1 se adjunta el programa.

### 3.3 Análisis de Rayos X.

Posteriormente se realizaron estudios de rayos X para poder determinar la fase de las diferentes muestras. El análisis se realizó en un sistema PANalytical XPert Powder X ray system usando un ánodo de Cu y línea de radiación  $K\alpha$  0.154 nm, el rango de escaneo fue desde 20-100 ( $^\circ$ ) en ángulo rasante de  $1^\circ$  con un tamaño de paso de 0.04 ( $^\circ$ ).

Para ello se utilizaron las muestras denominadas: M1, M2, M3 y M4 oxidadas a 350, 400, 450 y 500  $^\circ\text{C}$  respectivamente, todas durante 30 minutos. En la figura 3.5 se muestran en una gráfica los difractogramas correspondientes a las cuatro muestras:



**Figura 3.5 Difractograma de rayos X en ángulo rasante para las cuatro muestras M1, M2, M3 y M4.**



Las siguientes tablas muestran las posiciones de los picos identificados en las cuatro muestras y la fase a la que corresponden:

Muestra M1 a 350 °C.

<b>Posición [2θ]</b>	<b>Fase</b>	<b>Referencias</b>
<b>41.4020</b>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (41.32)	[3]
<b>62.1447</b>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (65.25)	[3]

Muestra M2 a 400 °C.

<b>Posición 2θ</b>	<b>Fase</b>	<b>Referencias</b>
<b>31.05</b>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	[3]
<b>33.7</b>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[3]
<b>37.1404</b>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (36.37)	[3]
<b>41.5361</b>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (41.32)	[3]
<b>62.14</b>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[3]
<b>70.2616</b>	VO <sub>2</sub> monoclinico	JCPDS card no. 00-033-1441
<b>76.6742</b>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> tetraédrico	JCPDS card no. 00-045-1074
<b>81.1380</b>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> tetraédrico	JCPDS card no. 00-045-1074
<b>86.1521</b>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hexagonal	JCPDS card no. 00-034-0187

Muestra M3 a 450 °C.

<b>Posición 2θ</b>	<b>Fase</b>	<b>Referencias</b>
<b>26.7855</b>	VO <sub>2</sub> monoclinico	JCPDS card no. 00-044-0252
<b>27.8377</b>	VO <sub>2</sub> monoclinico	JCPDS card no. 00-044-0252
<b>37.0950</b>	VO <sub>2</sub> monoclinico	JCPDS card no. 00-044-0252
<b>55.5296</b>	VO <sub>2</sub> monoclinico	JCPDS card no. 00-044-0252

Muestra M4 a 500 °C.

<b>Posición 2θ</b>	<b>Fase</b>	<b>Referencias</b>
<b>27.9473</b>	VO <sub>2</sub> monoclinico	JCPDS card no. 00-044-0252
<b>36.9903</b>	VO <sub>2</sub> monoclinico	JCPDS card no. 00-044-0252
<b>39.8472</b>	VO <sub>2</sub> monoclinico	JCPDS card no. 00-044-0252
<b>42.1083</b>	VO <sub>2</sub> monoclinico	JCPDS card no. 00-044-0252
<b>55.5040</b>	VO <sub>2</sub> monoclinico	JCPDS card no. 00-044-0252
<b>57.5288</b>	VO <sub>2</sub> monoclinico	JCPDS card no. 00-044-0252
<b>59.4300</b>	V <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	JCPDS card no. 00-038-1181
<b>65.0830</b>	VO <sub>2</sub> monoclinico	JCPDS card no. 00-044-0252
<b>72.1515</b>	VO <sub>2</sub> monoclinico	JCPDS card no. 00-044-0252
<b>84.0947</b>	V <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	JCPDS card no. 00-038-1181
<b>92.2876</b>	V <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	JCPDS card no. 00-038-1181

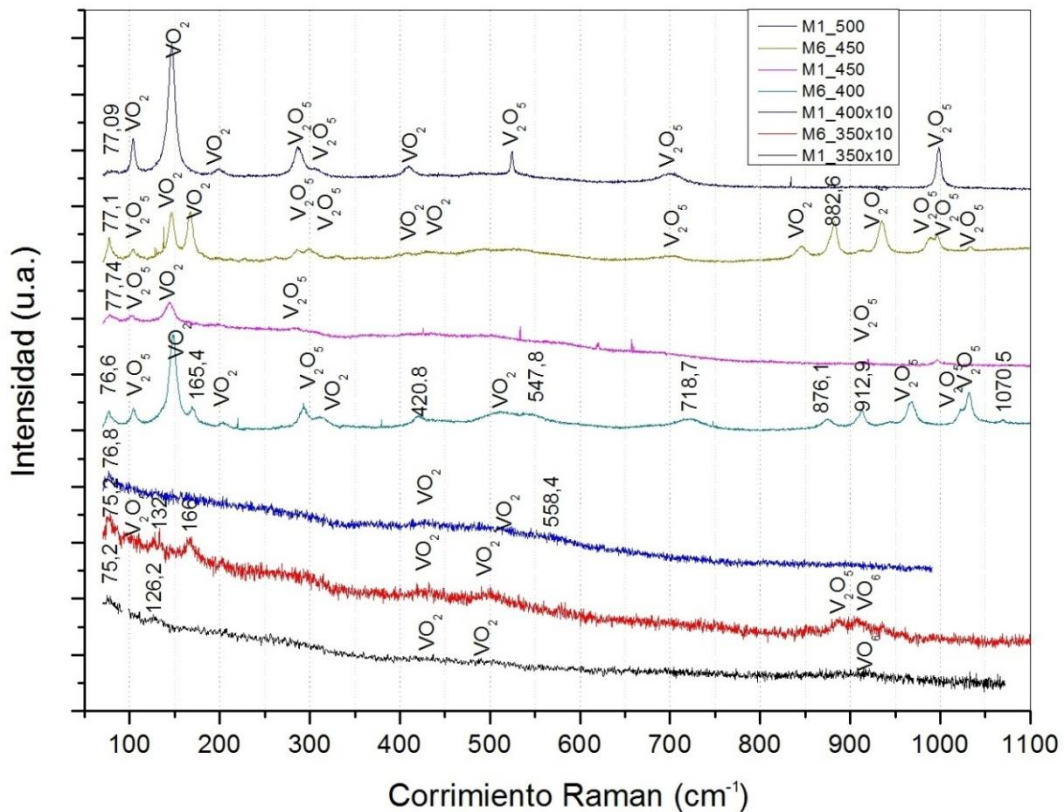
**Tabla 3.4 Resultados de rayos X para las muestras M1, M2, M3 y M4.**

En las cuatro muestras se puede observar que aparecen diferentes fases del óxido de vanadio: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (el cual tiene un exceso de oxígeno con respecto a la fase VO<sub>2</sub>), V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (que tiene menos oxígeno que VO<sub>2</sub>). A partir de la muestra tratada a 400 °C aparecen picos de la fase VO<sub>2</sub> y van evidenciando mayor cristalinidad conforme la temperatura aumenta hasta 500 °C. No obstante, la fase V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aún permanece presente a dicha temperatura.

Claramente, tales resultados están acordes con el proceso de oxidación, el cual depende de dos procesos de difusión a través de la película oxidada, que son la difusión de oxígeno desde la atmósfera hasta la interface metal-óxido y la difusión de vanadio desde ésta hacia la otra formada por el aire y el óxido de vanadio. Evidentemente es muy probable que las fases con bajo contenido de oxígeno se encuentren cerca de la interface metal-óxido y las que carecen de vanadio se encuentren más cerca de la interface aire-óxido.

### 3.4 Espectroscopía Raman.

Se realizaron mediciones de espectroscopia Raman las muestras depositadas a temperaturas de 350, 400, 450 y 500 °C durante tiempos de 30 y 105 minutos. Las mediciones de espectroscopia Raman se realizaron a temperatura ambiente en un espectrometro Horiba Jobin-Yvon HR 800 spectrometer haciendo un barrido desde 70-1100  $\text{cm}^{-1}$  la fuente utilizada fue un laser con longitud de onda 633nm. Los resultados se presentan en la figura 3.6.



**Figura 3.6 Resultados de espectroscopía Raman para muestras oxidadas a diferentes temperaturas durante distintos tiempos.**

Los valores de las muestras: M1\_350x10, M6\_350x10 y M1\_400x10 fueron multiplicadas por un factor de 10 para poder apreciar mejor los picos obtenidos.

<b>Muestra</b>	<b>Posición [cm<sup>-1</sup>]</b>	<b>Fase</b>	<b>Modo vibracional/referencia</b>
<b>M1_350</b>	75.2		
	126.2		
	433.94	VO <sub>2</sub>	A <sub>g</sub> [4]
	499.73	VO <sub>2</sub>	A <sub>g</sub> [4]
	908.27		
<b>M6_350</b>	75.2		
	101	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	A <sub>g</sub> [5]
	132.6		
	166.81		Lattice vibrations [6]
	430.5	VO <sub>2</sub>	A <sub>g</sub> [4]
	498.8	VO <sub>2</sub>	A <sub>g</sub> [4]
	879.6	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
	905.1		
<b>M1_400</b>	76.81		
	429.6	VO <sub>2</sub>	A <sub>g</sub> [4]
	507.7	VO <sub>2</sub>	A <sub>g</sub> [4]
	558.4		
<b>M6_400</b>	76.19		
	104.06	VO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	A <sub>g</sub> [5]
	148.9	VO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	A <sub>g</sub> [4]
	169.09		Lattice vibrations [6]
	203.16	VO <sub>2</sub>	A <sub>g</sub> [4]
	293.28	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V <sub>3</sub> -O [5]
	311.86	VO <sub>2</sub>	B <sub>g</sub> y A <sub>g</sub> [4]
	420.86		
	512.84	VO <sub>2</sub>	A <sub>g</sub> [4]
	543.81		
	718.78		VO-(O-O) <sup>+</sup> [7]
876.1		VO-(O-O) <sup>+</sup> [7]	

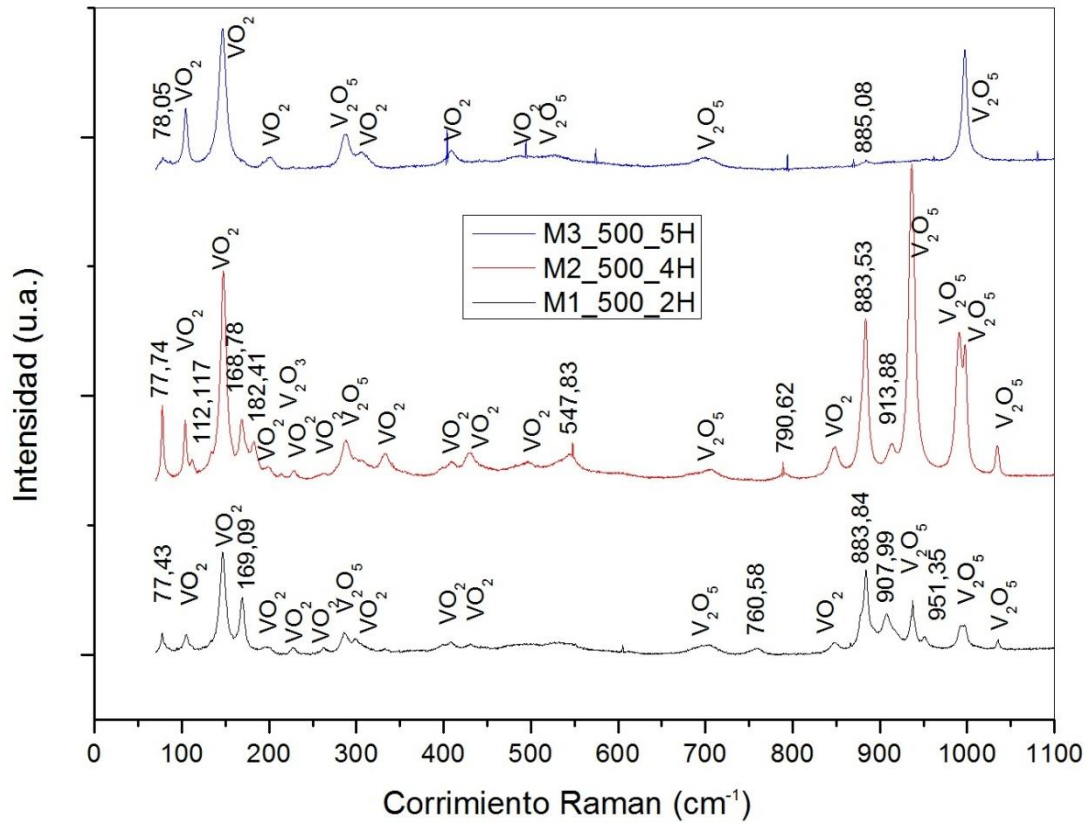
	912.95		
	967.76	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	B <sub>2g</sub> [8]
	1022.5	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	A <sub>g</sub> [8]
	1032.1	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V <sub>5+=O</sub> [9]
	1070.58		
<b>M1_450</b>	77.74		
	103.1	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	A <sub>g</sub> [5]
	145.25	VO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	A <sub>g</sub> [4]
	285.53	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Bending vibration V=O [5]
	996.56	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Stretching mode V=O [5]
<b>M6_450</b>	77.12		
	104.68	VO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	A <sub>g</sub> [5]
	146.8	VO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	A <sub>g</sub> [4]
	167.55	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	B <sub>1g</sub> [8]
	285.84	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Bending vibration V=O [5]
	298.23	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V <sub>3</sub> -O [5]
	406.93	VO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	B <sub>g</sub> [4]
	428.92	VO <sub>2</sub>	A <sub>g</sub> [4]
	702.98	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Stretching mode V <sub>2</sub> -O [5]
	846.68	VO <sub>2</sub>	B <sub>2g</sub> [4]
	882.6		Symmetric Stretching $\nu_1(\text{VO}_3)$ [6]
	935.86	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V <sup>4+=O</sup> estiramiento [9]
	989.13	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	A <sub>g</sub> [5]
	998.11	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Stretching mode V=O [5]
	1033.4	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Stretching mode V <sup>5+=O</sup> [9]
<b>M1_500</b>	77.09		

104.06	VO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	A <sub>g</sub> [5]
146.49	VO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	A <sub>g</sub> /vibraciones de red [4]
199.44	VO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	A <sub>g</sub> / vibraciones de red [4]
288.94	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Bending vibration V=O [5]
304.42	VO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	B <sub>g</sub> y A <sub>g</sub> / V <sub>3</sub> -O flexión [4]
409.72	VO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	B <sub>g</sub> / V=O flexión [4]
523.99	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Stretching mode V <sub>3</sub> -O [5]
703.29	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Stretching mode V <sub>2</sub> -O [5]
998.42	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Stretching mode V=O [5]

**Tabla 3.5** Tabla de resultados de Raman para las muestras de óxido de vanadio sobre sustrato de silicio a diferentes tiempos y temperaturas de oxidación térmica.

De los resultados se observa que aparecen las fases, VO<sub>2</sub> y V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> predominando en todas las muestras. También se presentan picos que no se identificaron y no están relacionados con alguna de las fases del óxido de vanadio o con el sustrato, se desconoce su origen. Los resultados anteriores reflejan el hecho de que la técnica detecta principalmente la región superficial de las películas, mostrando claramente en primera instancia que allí predomina la fase que sufre falta de vanadio y donde además se forma la fase estequiométrica VO<sub>2</sub>.

Se realizaron algunas pruebas creciendo óxido de vanadio sobre un sustrato de titanio, obteniendo los siguientes resultados:



**Figura 3.7 Resultados de espectroscopía Raman para muestras oxidadas a 500 °C bajo diferentes tiempos, depositados sobre un sustrato de titanio.**

De la figura 3.7 observamos que predominan picos de VO<sub>2</sub> y V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en la primera muestra tratada durante 2 horas, después de 4 horas de tratamiento térmico se observa que la intensidad de los picos de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aumenta al igual que el pico de VO<sub>2</sub> que se encuentra en ~147 cm<sup>-1</sup> y algunos de los picos que están cerca de éste. A 5 horas algunos de los picos de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> desaparecen y permanecen los picos de VO<sub>2</sub> mostrando que esta es la fase dominante para esa temperatura. Los picos se enlistan en la siguiente tabla:

Muestra	Posición [cm <sup>-1</sup> ]	Fase	Modo vibracional/Referencia
M1_500_2H	77.43		
	104.68	VO <sub>2</sub>	A <sub>g</sub> [4]
	147.11	VO <sub>2</sub>	A <sub>g</sub> [4]
	169.09		Lattice vibrations [6]
	196.04	VO <sub>2</sub>	A <sub>g</sub> [4]

	228.55	VO <sub>2</sub>	A <sub>g</sub> [4]
	262	VO <sub>2</sub>	A <sub>g</sub> [4]
	285.53	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Bending vibration V=O [5]
	299.16	VO <sub>2</sub>	B <sub>g</sub> y A <sub>g</sub> [4]
	332.61	VO <sub>2</sub>	A <sub>g</sub> [4]
	406.933	VO <sub>2</sub>	B <sub>g</sub> [4]
	430.469	VO <sub>2</sub>	A <sub>g</sub> [4]
	704.53	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Stretching mode V <sub>2</sub> -O [5]
	760.58		
	849.15	VO <sub>2</sub>	B <sub>2g</sub> [4]
	883.84		Symetric Stretching $\nu_1(\text{VO}_3)$ [6]
	907.99		
	937.41	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V <sup>4+=</sup> O [9]
	951.35		
	994.08	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Stretching mode V=O [10]
	1035.28	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Stretching mode V <sup>5+=</sup> O [9]
<b>M1_500_4H</b>	77.74		
	103.75	VO <sub>2</sub>	A <sub>g</sub> [4]
	112.117		
	147.42	VO <sub>2</sub>	A <sub>g</sub> [4]
	168.78		Latice vibrations [6]
	182.41		Latice vibrations [6]
	199.13	VO <sub>2</sub>	A <sub>g</sub> [4]
	213.69	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A <sub>1g</sub> [11]
	228.55	VO <sub>2</sub>	A <sub>g</sub> [4]
	262	VO <sub>2</sub>	A <sub>g</sub> [4]
	287.7	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Bending vibration V=O



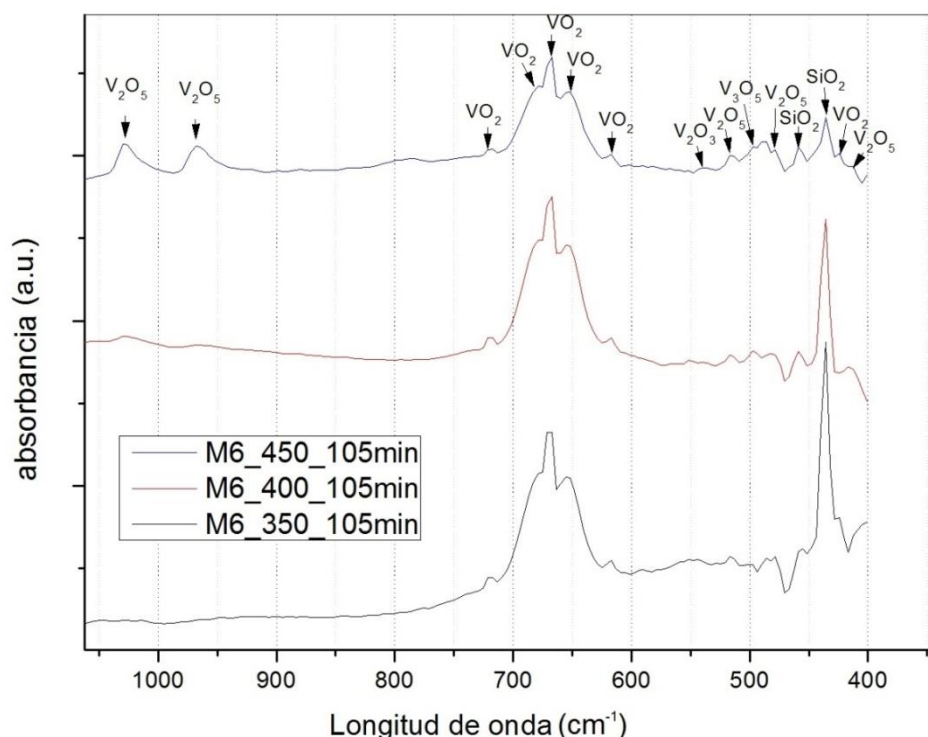
			[5]
	332.91	VO <sub>2</sub>	A <sub>g</sub> [4]
	410.34	VO <sub>2</sub>	B <sub>g</sub> [4]
	426.61	VO <sub>2</sub>	A <sub>g</sub> [4]
	494.57	VO <sub>2</sub>	A <sub>g</sub> [4]
	547.83		
	705.77	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Stretching mode V <sub>2</sub> -O [5]
	790.62		
	848.53	VO <sub>2</sub>	B <sub>2g</sub> [4]
	883.53		Symetric Stretching $\nu_1(\text{VO}_3)$ [6]
	913.88		
	936.48	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V <sup>4+=</sup> O [9]
	990.99	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Stretching mode V=O [10]
	997.805	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Stretching mode V=O [10]
	1034.97	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Stretching mode V <sup>5+=</sup> O [9]
<b>M3_500_5H</b>	78.05		
	104.37	VO <sub>2</sub>	A <sub>g</sub> [4]
	146.8	VO <sub>2</sub>	A <sub>g</sub> [4]
	201.61	VO <sub>2</sub>	A <sub>g</sub> [4]
	286.77	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Bending vibration V=O [5]
	306.59	VO <sub>2</sub>	B <sub>g</sub> y A <sub>g</sub> [4]
	408.48	VO <sub>2</sub>	B <sub>g</sub> [4]
	486.21	VO <sub>2</sub>	B <sub>g</sub> [4]
	528.01	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Stretching mode V <sub>3</sub> -O [5]
	699.89	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Stretching mode V <sub>2</sub> -O

			[5]
	885.08		Symetric Stretching $\nu_1(\text{VO}_3)$ [6]
	997.49	$\text{V}_2\text{O}_5$	Stretching mode V=O [10]

**Tabla 3.6** Tabla de resultados Raman para las muestras de óxido de vanadio sobre sustrato de titanio a diferentes tiempos de oxidación térmica y temperatura constante de 500 °C.

### 3.5 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

El equipo utilizado para las mediciones fue Nexus 670 Thermo Nicolet en la configuración de reflectancia, las muestras medidas son M6 (105 minutos de recocido) oxidadas a tres diferentes temperaturas (350, 400 y 450°C). Se obtuvieron los espectros de absorbancia (definida por el sistema experimental como  $a = -\text{Log}_{10} R$ , siendo R la reflectancia medida) ilustrados en la figura 3.8 en un rango de  $1060 \text{ cm}^{-1}$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ :



**Figura 3.8** Espectros FTIR de absorbancia para las muestras de óxido de vanadio a diferentes temperaturas de recocido (350, 400 y 450 °C) y tiempo de recocido constante 105 min.

La siguiente tabla muestra los picos identificados en los espectros de cada muestra:

<b>Posición [cm<sup>-1</sup>]</b>	<b>Fase</b>	<b>Modo vibracional/Referencia</b>
<b>1020</b>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V=O [12]
<b>980</b>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V=O [12]
<b>786</b>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	v(V-O <sub>b</sub> -V) [15]
<b>539</b>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , VO <sub>2</sub>	V-O-V, A <sub>u</sub> [13, 14]
<b>516</b>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V-O [13]
<b>497</b>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	v(3V-O <sub>c</sub> ) [15]
<b>485</b>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	[19]
<b>478</b>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	[13]
<b>458</b>	SiO <sub>2</sub>	rocking Si-OSi [16]
<b>435</b>	SiO <sub>2</sub>	O-Si-O [17]
<b>424</b>	VO <sub>2</sub>	A <sub>u</sub> [14]
<b>412</b>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	v(3V-O <sub>c</sub> ) [18]

**Tabla 3.7 Picos de absorbancia identificados para las muestras M6 a diferentes temperaturas de recocido (350, 400 y 450 °C) y tiempo de recocido constante (105 min).**

En la tabla se ilustran los picos encontrados para cada muestra. Sin embargo, en la mayoría de los casos se encuentra que hay un ligero desfase con los reportados en la literatura. Es probable que este desfase sea causado debido a la gran cantidad de defectos de las películas y también al desajuste de red que presenta una tensión o compresión de la red provocando el corrimiento de los picos en las mediciones de espectroscopia.

Podemos apreciar que los picos correspondientes al VO<sub>2</sub> están bien definidos para las tres muestras, sin embargo aparecen picos de dos fases diferentes a VO<sub>2</sub> en las muestras a 400 y 450 °C, dichas fases son V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para 400 y 450 °C se observan dos picos bastante marcados de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> los cuales van aumentando en intensidad conforme aumenta la temperatura. Los picos correspondientes a SiO<sub>2</sub> disminuyen en intensidad cuando el óxido de vanadio se vuelve más grueso.

Los resultados de FTIR observados confirman los resultados de las mediciones de espectroscopía Raman y de difracción de rayos X.

Los resultados de espectroscopía revelan la coexistencia de varias fases de óxido de vanadio dentro de las películas. Estas incluyen  $V_2O_3$ ,  $V_3O_5$ ,  $VO_2$  y  $V_2O_5$ , conteniendo  $[O]/[V] = 1.5, 1.66, 2$  y  $2.5$  respectivamente. Como resultado del método de crecimiento se espera que el contenido de oxígeno cambie significativamente a lo largo de la dirección de crecimiento, pero las diferencias laterales no deben ser descartadas. De hecho, las capas con un mayor contenido de oxígeno deben estar situadas cerca de la interface aire-película, mientras que aquellas que son más ricas en vanadio deben estar cerca de la interface aire-película. Esta imagen implica la existencia de un desorden de defectos variable dentro del volumen de las películas, el cual afectará en alguna forma las propiedades eléctricas.

### 3.6 Análisis AFM.

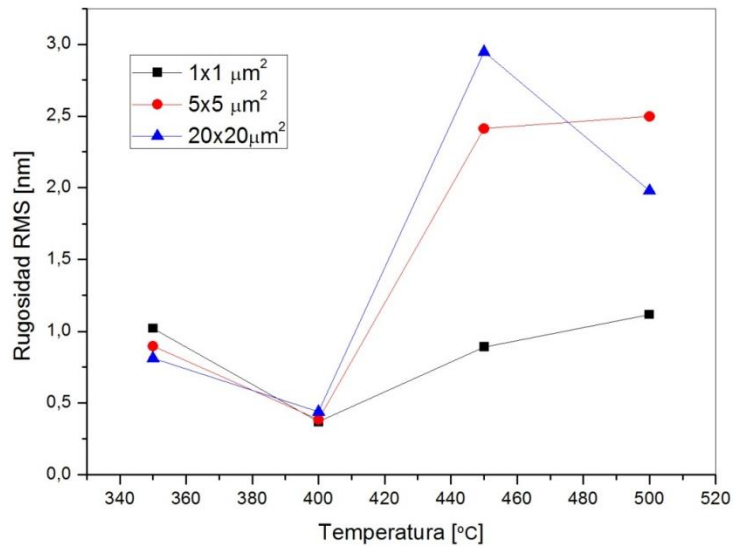
Se realizaron mediciones a las muestras oxidadas durante 30 minutos a 350, 400, 450 y 500 °C. Los tamaños de área medidos para cada muestra son:  $1 \times 1$ ,  $5 \times 5$  y  $20 \times 20 \mu m^2$ . El equipo utilizado fue un sistema Solver Next NT-MDT AFM. Se obtuvieron los siguientes valores.

<b>Tamaño de muestra <math>1 \times 1 \mu m^2</math></b>	<b>Rugosidad RMS con Filtro de orden 2 [nm]</b>
M1_350°C	1.021
M2_400°C	0.370
M3_450°C	0.892
M4_500°C	1.117
<b>Tamaño de muestra <math>5 \times 5 \mu m^2</math></b>	<b>Rugosidad RMS con Filtro de orden 2 [nm]</b>
M1_350°C	0.897
M2_400°C	0.385
M3_450°C	2.412
M4_500°C	2.497
<b>Tamaño de muestra <math>20 \times 20 \mu m^2</math></b>	<b>Rugosidad RMS con Filtro de orden 2 [nm]</b>
M1_350°C	0.812
M2_400°C	0.447

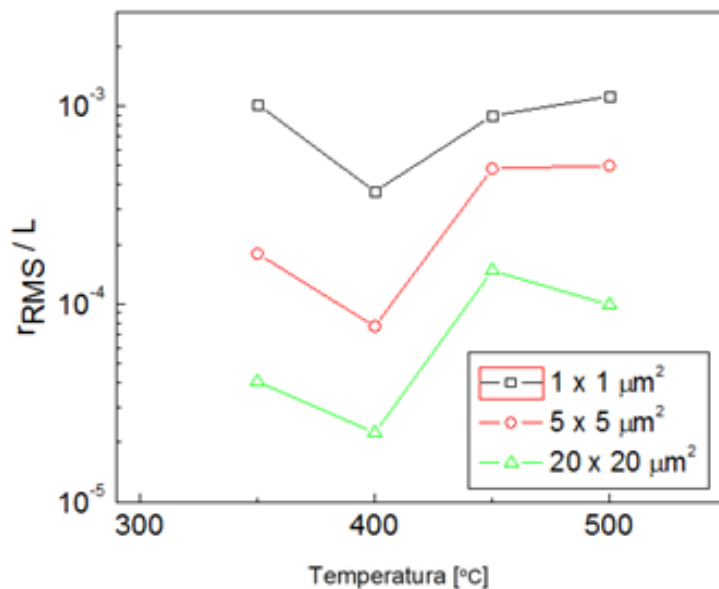
M3_450°C	2.947
M4_500°C	1.979

Tabla 3.8 Rugosidades RMS para las muestras oxidadas a 350, 400, 450 y 500 °C durante 30 minutos, calculadas sobre imágenes de diferentes tamaños 1x1, 5x5 y 20x20  $\mu\text{m}^2$ .

Las gráficas de la figura 3.9 ilustran mejor el comportamiento:



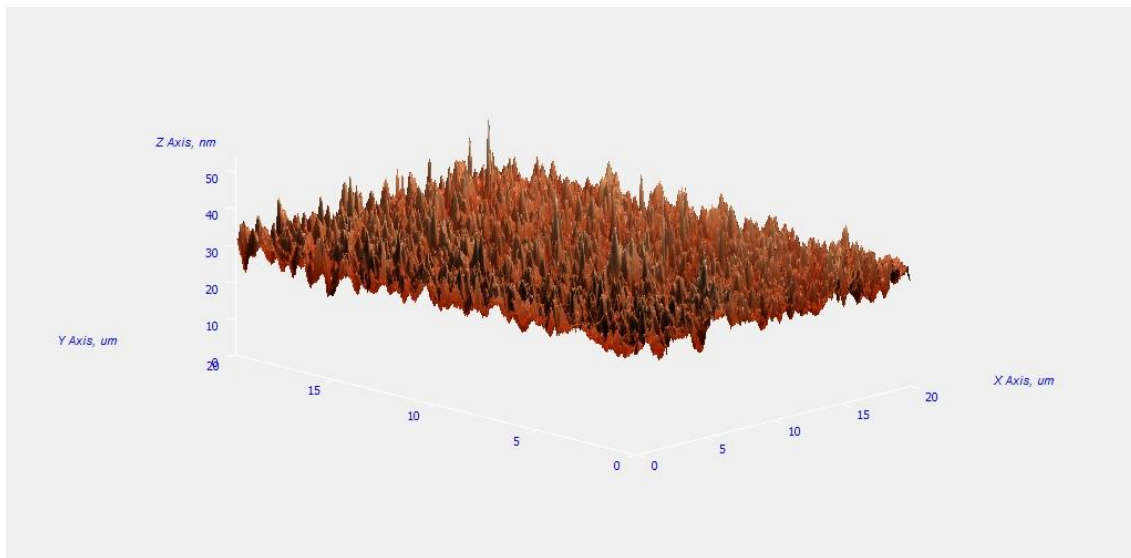
a)



b)

Figura 3.9 a) Gráfica de las rugosidades en función de la temperatura. b) La razón  $r_{\text{RMS}}/L$  en función de la temperatura de oxidación.

La figura 3.9 a) nos muestra el comportamiento de las rugosidades conforme la temperatura de oxidación va aumentando. Se observa que en las mediciones realizadas para un tamaño de muestra de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  el comportamiento presenta valores alrededor de  $\sim 1 \text{ nm}$  mientras que las mediciones realizadas a tamaños de  $5 \times 5$  y  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  muestran aumentos en la rugosidad y un comportamiento variable conforme la temperatura de oxidación aumenta. Las rugosidades obtenidas de imágenes de diferentes áreas son similares solamente para las muestras obtenidas a  $350$  y  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  y son de  $1 \text{ nm}$  o menores en estos casos. A pesar de las variaciones en los otros casos ( $450$  y  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) las muestras tienen rugosidades muy pequeñas (menores a  $3 \text{ nm}$ ) por lo tanto las superficies se pueden considerar bastante planas. En la figura 3.9 b) se presenta la razón de la rugosidad  $r_{\text{RMS}}$  sobre el tamaño lateral  $L$  de la imagen en función de la temperatura de oxidación para los distintos tamaños de área de las imágenes. Esta variable que compara la magnitud de la rugosidad con el tamaño del área observada, exhibe un comportamiento más regular que  $r_{\text{RMS}}$ . Se observa que el valor de la rugosidad  $r_{\text{RMS}}$  se vuelve más importante en el caso correspondiente a la curva de la imagen de área menor a ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ), en cambio pierde peso en los casos de áreas mayores. Esto tiene que ver con la mayor diferencia entre las magnitudes de  $r_{\text{RMS}}$  y  $L$  en estos últimos casos.



**Figura 3.10 Superficie de la muestra M3 (30 minutos a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ). El tamaño de la imagen es de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ .**

La figura 3.10 presenta la morfología superficial de la muestra con la rugosidad RMS más alta ( $2.947 \text{ nm}$ ) obtenida de las diferentes mediciones. Puede observarse que aunque existen áreas con alturas que rebasan hasta en  $\sim 20 \text{ nm}$  al promedio de los puntos

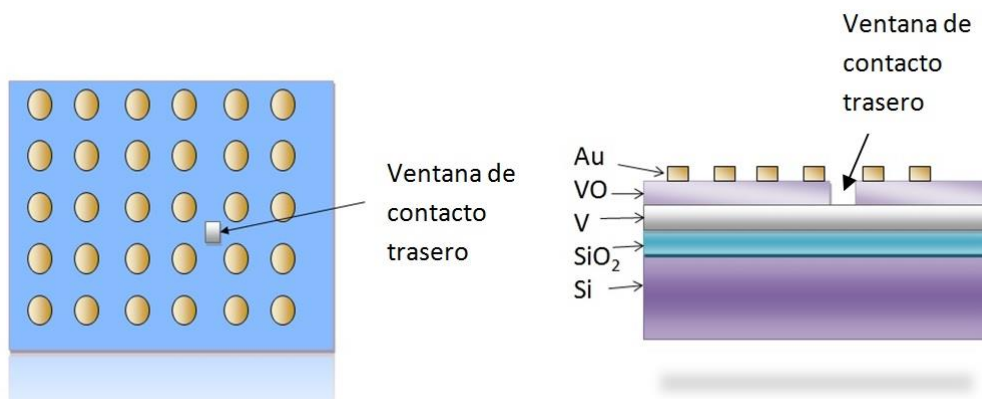
en la superficie, estas son muy pequeñas y se observan en un número pequeño, por lo cual no influyen significativamente sobre el valor de la rugosidad RMS.

### 3.7 Mediciones Eléctricas.

Se realizaron mediciones de corriente contra voltaje y corriente contra temperatura para algunos de los dispositivos realizados sobre sustratos de Silicio y Titanio. El equipo usado fue Keithley 4200 SCS System y las mediciones se realizaron a temperatura ambiente dentro de una caja para evitar interferencia luminosa.

#### 3.7.1 Mediciones I-V de dispositivos sobre sustrato de Si.

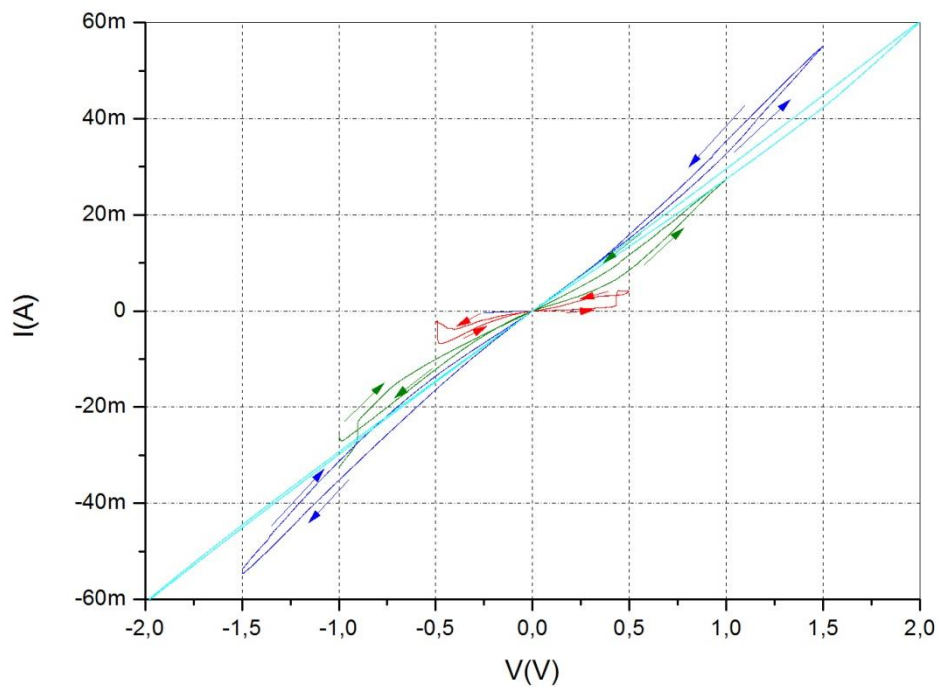
Para definir las estructuras MIM se evaporaron contactos de oro de aproximadamente  $\sim 100$  nm en la parte superior de la película y para acceder al contacto inferior se perforó una ventana con un cañón de iones, de dimensiones  $0.5 \times 0.5$  mm<sup>2</sup> de área y la profundidad aproximada es de  $\sim 26$  nm, permitiendo así contactar con la punta de prueba la película metálica de vanadio que está por debajo del óxido. En el caso de la muestra procesada a 400 °C durante 30 minutos, de espesor  $\sim 26$  nm, la distribución de los dispositivos se muestra en la figura 3.11.



**Figura 3.11 Distribución de los dispositivos de VO<sub>2</sub> sobre sustrato de Si para la muestra M1 oxidada térmicamente a 400 °C durante 30 minutos.**

Se realizaron las mediciones de varios dispositivos a temperatura ambiente. Dado que el comportamiento de estos es similar, solo se presenta una imagen típica. A continuación se muestran en la figura 3.12 las graficas I-V del dispositivo (4,2) (cuarta columna, segunda línea, contados de izquierda a derecha y abajo hacia arriba) de la muestra M1

oxidada a 400 °C por 30 min. El voltaje positivo significa mayor potencial en el contacto superior.



**Figura 3.12 Mediciones I-V para el dispositivo (4,2) de la muestra M1 sintetizada por oxidación térmica a 400 °C durante 30 min.**

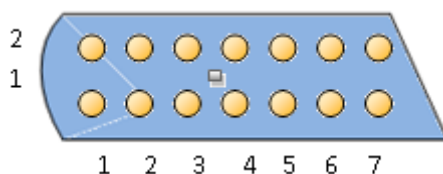
Como se ilustra, se realizaron varios barridos de voltaje con amplitudes distintas: 500 mV, 1.0 V, 1.5 V y 2 V. La mayoría de los ciclos de voltaje iniciaron en 0 V, incrementando al máximo positivo, descendiendo al mínimo y regresando a 0 V.

Al aumentar el voltaje desde 0 la estructura presenta una resistencia de apagado  $R_{off}$  y al disminuir el voltaje el camino trazado por la corriente es distinto presentando una resistencia de encendido  $R_{on}$ . Al realizar un barrido de voltaje posterior, de mayor amplitud, el camino trazado por la corriente ahora presenta una  $R_{off}$  que es similar a la  $R_{on}$  de la corriente trazada anteriormente.

Se observa que conforme se aumenta la amplitud del barrido los dispositivos se hacen menos resistivos, aumentando así la corriente que circula a través de estos. La corriente máxima presentada por estos dispositivos oscila alrededor de los ~60 mA para voltajes de hasta 2 V.

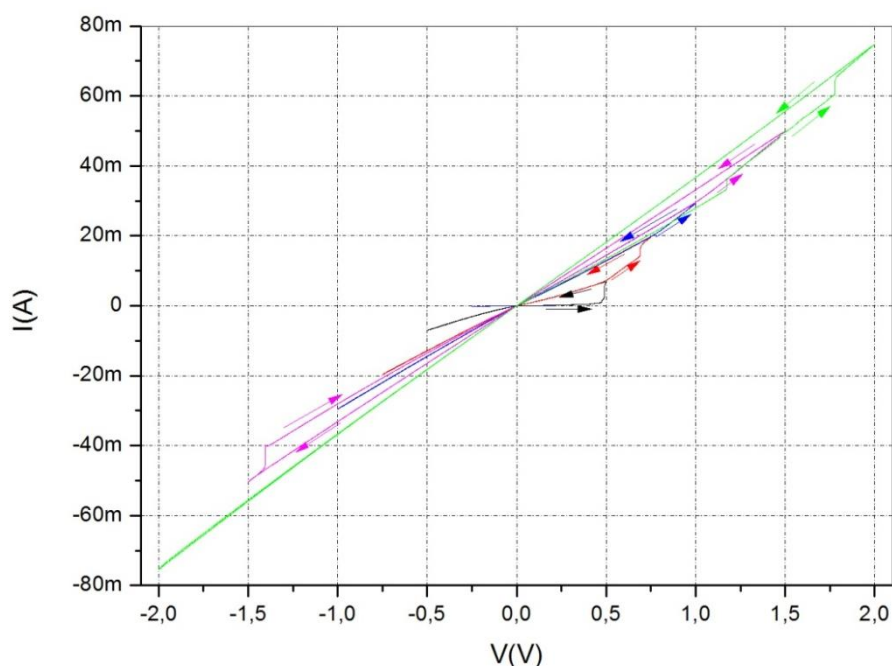
La siguiente muestra fue sintetizada a 400 °C durante 105 min. La disposición de los dispositivos se ilustra en la figura 3.13.





**Figura 3.13 Distribución de los dispositivos de la muestra, sintetizada a 400 °C durante 105 min.**

El espesor de la película del óxido de vanadio VO<sub>2</sub> es aproximadamente de ~55 nm. A continuación se muestra el comportamiento de un dispositivo en la figura 3.14.

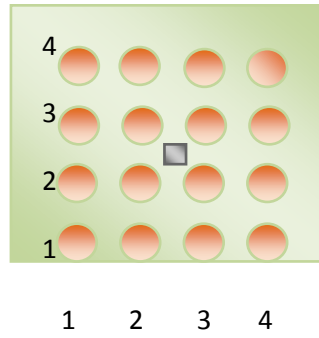


**Figura 3.14 Mediciones I-V para el dispositivo (4,2) de la muestra sintetizada a 400 °C durante 105 min.**

Observamos que el comportamiento es asimétrico respecto al origen, sin embargo es muy similar al comportamiento obtenido para la muestra tratada a 400 °C durante 30 minutos. Las curvas nuevamente forman lazos de histéresis.

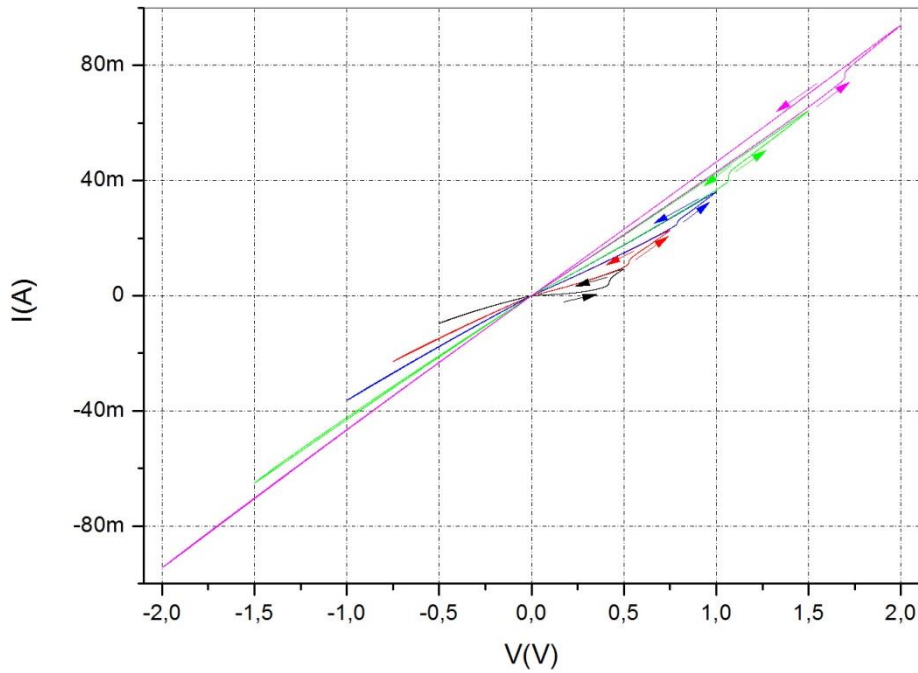
La corriente máxima obtenida a 2 V llega ahora alrededor de los ~80 mA, siendo mayor que la obtenida para los anteriores dispositivos. Esto indica que el espesor de la película no está determinando este valor de la máxima corriente.

Para la muestra oxidada térmicamente a 450 °C durante 30 minutos cuyo espesor es de ~65 nm, se tiene la configuración de dispositivos mostrada en la figura 3.15.



**Figura 3.15. Distribución de los dispositivos de la muestra sintetizada a 450 °C durante 30 min.**

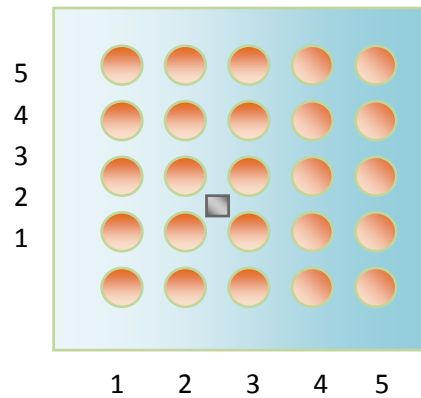
El comportamiento observado es el de la figura 3.16:



**Figura 3.16 Mediciones I-V para el dispositivo (2,2) de la muestra sintetizada por oxidación térmica a 450 °C durante 30 min.**

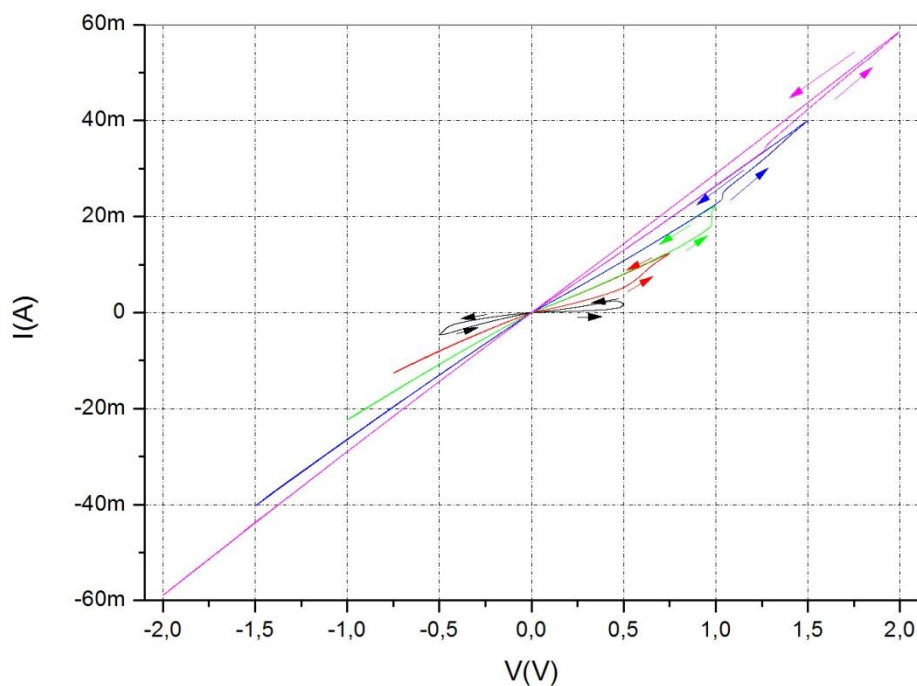
Nuevamente aparecen los lazos de histéresis pero con la diferencia de que la corriente esta alrededor de ~90 mA.

Para la muestra oxidada térmicamente a 450 °C durante 105 min cuyo espesor de la película de óxido de vanadio es de ~160 nm, se tiene la configuración de dispositivos mostrada en la figura 3.17:



**Figura 3.17 Distribución de los dispositivos de la muestra, sintetizada a 450 °C durante 105 min.**

El comportamiento eléctrico es el de la figura 3.18:



**Figura 3.18 Mediciones I-V para el dispositivo (2,2) de la muestra sintetizada por oxidación térmica a 450 °C durante 105 min.**

El comportamiento de este dispositivo demuestra ser similar al los anteriores en cuanto a la formación de lazos de histéresis, la corriente máxima alcanzada por estos dispositivos llega alrededor de 60 mA.

Como se observa de las cuatro muestras, los dispositivos presentan comportamientos similares con lazos de histéresis, al aumentar el voltaje máximo el nuevo lazo comienza en donde el anterior lazo se cerró, estos están anclados al origen lo que indica que no retienen carga alguna, dichas características indican que los dispositivos presentan un comportamiento memristivo, y lo más importante es que dicho comportamiento se presenta a temperatura ambiente.

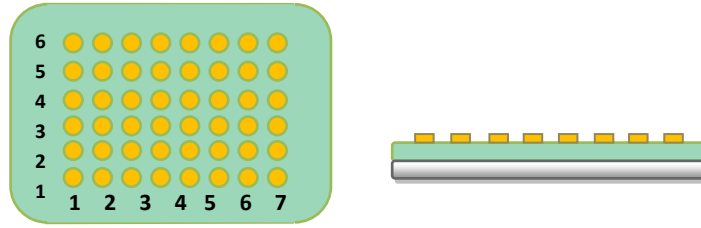
De los dispositivos analizados para las cuatro condiciones de síntesis se observó que los que presentan una magnitud de corriente más grande son los sintetizados a una temperatura de 450 °C durante 30 minutos, aproximadamente es de ~90 mA, siguiéndole los dispositivos sintetizados a 400 °C durante 105 minutos, los cuales presentan una corriente máxima cercana a ~80 mA, mientras que los restantes dispositivos presentan corrientes cercanas a ~60 mA.

Los dispositivos que presentan los lazos mejor definidos son los sintetizados a 400 °C durante 30 minutos, ya que los lazos (figura 3.12) muestran histéresis apreciables tanto para los barridos de voltaje positivo como negativo, también presentan simetría, mientras que en el resto de los dispositivos los lazos son solo apreciables para los barridos de voltaje positivos, presentando asimetría.

Al aumentar tanto el tiempo como la temperatura de síntesis se modifican los lazos de los barridos negativos haciendo que se cierren casi en su totalidad, provocando asimetría en los lazos de corriente de los dispositivos sintetizados a 400 °C por 105 min, 450 °C por 30 y 105 minutos.

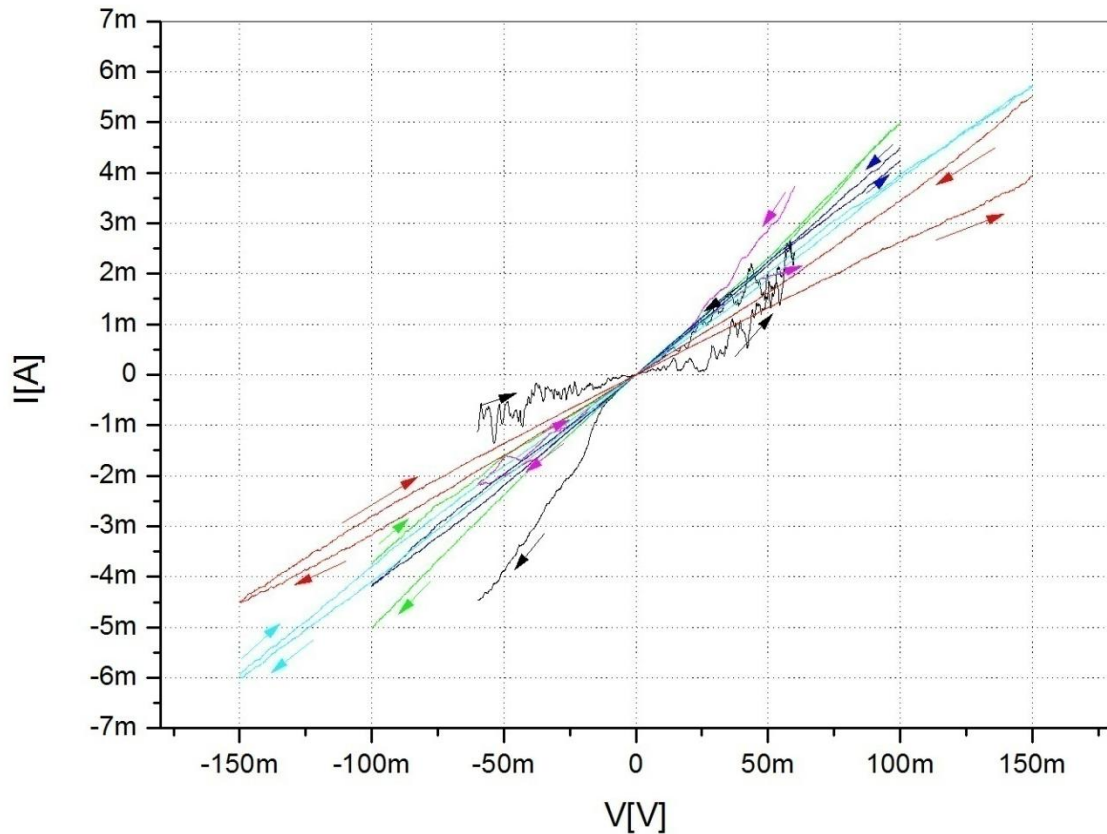
### **3.7.2 Mediciones I-V de las muestras con substrato de Titanio.**

Se realizaron mediciones I-V a temperatura ambiente de las muestras de Óxido de Vanadio depositadas sobre un substrato de Titanio recocido a una temperatura de 500 °C durante diferentes intervalos de tiempo: 2, 4 y 5 horas en atmósfera ambiente. La disposición de los contactos para la Muestra M1 recocida a 500 °C durante 2 Horas se muestra en la figura 3. 19.



**Figura 3.19 Disposición de los contactos para la muestra M1 recocidos a 500 °C durante 2 horas en atmósfera ambiente.**

Al igual que en las mediciones para los dispositivos sobre sustrato de Silicio se realizaron mediciones de varios dispositivos y se encontraron comportamientos semejantes. Se muestra una imagen típica de varios dispositivos.

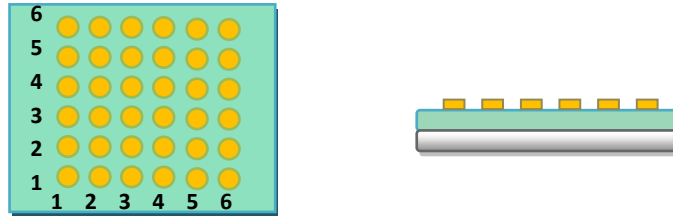


**Figura 3.20 Mediciones I-V para el dispositivo (4,2) de la muestra M1 sintetizada sobre sustrato de titanio a 500 °C durante 2 horas.**

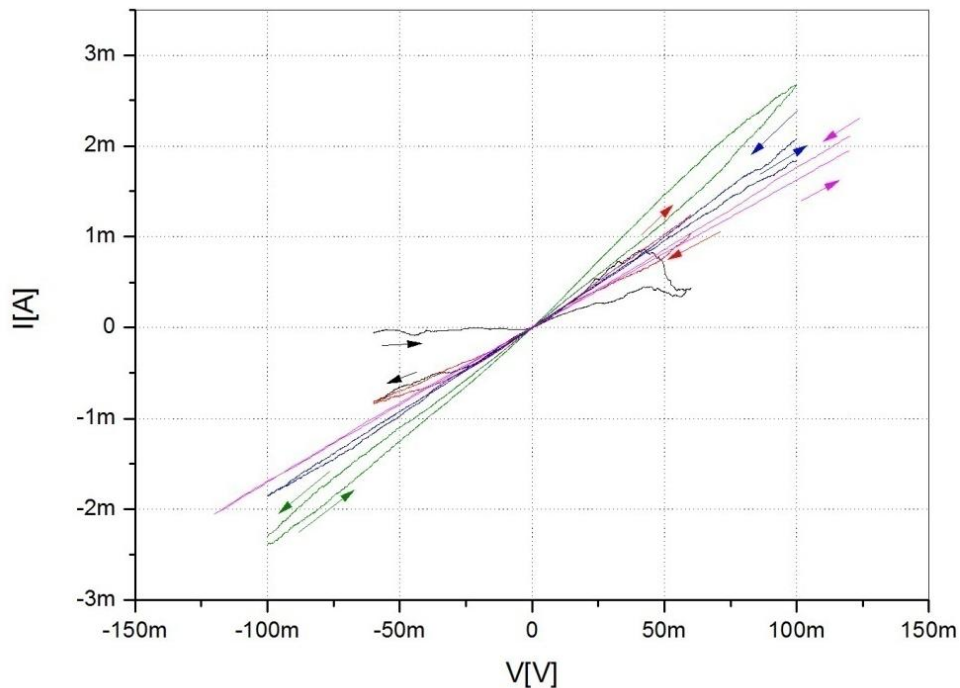
El comportamiento para el primer barrido en los dispositivos medidos nos muestra un comportamiento errático de histéresis, mientras que para barridos de voltaje posteriores

los trazos aparecen limpios y bien definidos. La corriente máxima de estos dispositivos es de aproximadamente  $\sim 5$  mA aplicando 100 mV.

Para la muestra M2 recocida a 500 °C durante 4 horas la configuración de dispositivos es mostrada en la siguiente figura:



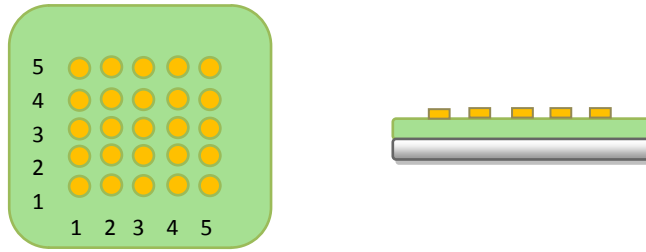
**Figura 3.21 Disposición de los contactos para la muestra M2, fabricada a 500 °C durante 4 horas en atmósfera ambiente.**



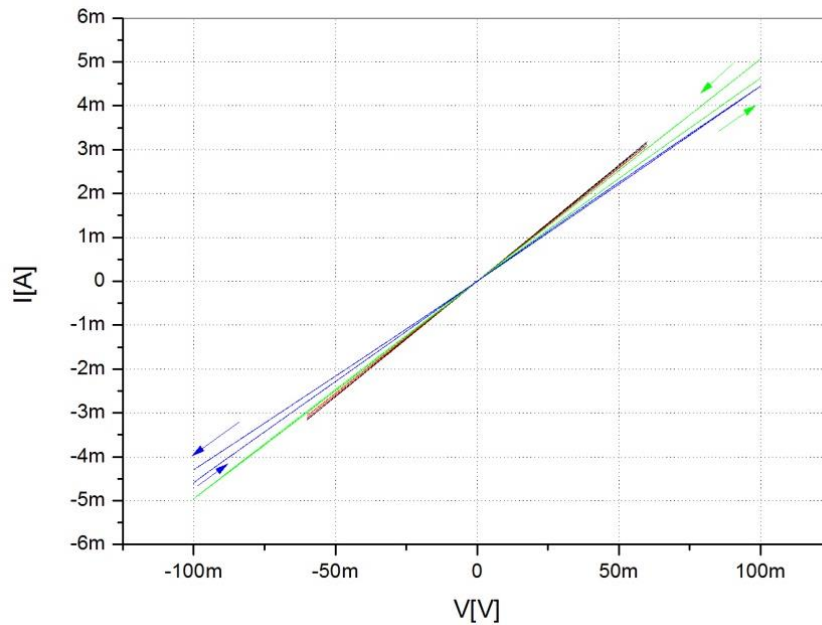
**Figura 3.22 Mediciones I-V para el dispositivo (3,1) de la muestra M2 sintetizada por oxidación térmica a 500 °C durante 4 horas.**

La figura 3.22 muestra el comportamiento presentado por el dispositivo (3,1). Los lazos de histéresis presentan la misma forma que antes aunque la corriente máxima alcanzada para estos dispositivos es de hasta  $\sim 6$  mA en algunos casos.

Para la muestra recocida térmicamente a 500 °C durante 5 horas, la disposición de los dispositivos se muestra en la figura 3.23.



**Figura 3.23 Disposición de los contactos para la muestra M3 recocidos a 500 °C durante 5 horas en atmósfera ambiente.**



**Figura 3.24 Mediciones I-V para el dispositivo (4,4) de la muestra M3 sintetizada por oxidación térmica a 500 °C durante 5 horas.**

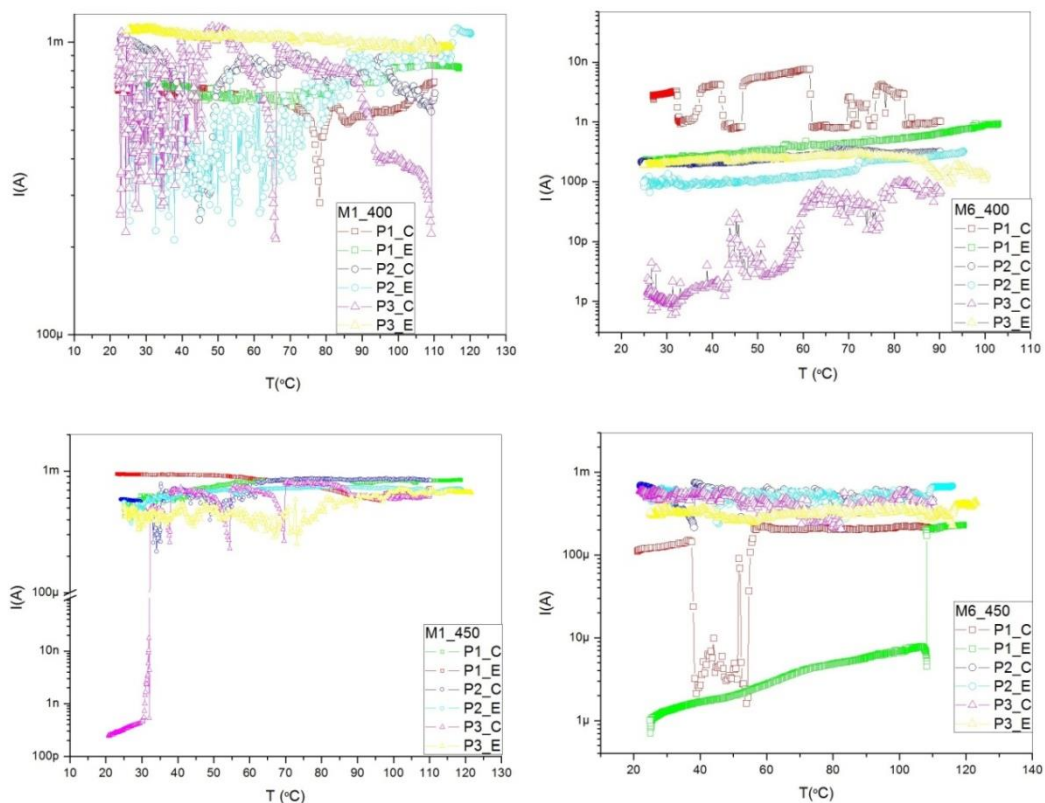
Para esta última muestra los lazos de histéresis se presentan casi cerrados para los dispositivos medidos, sin embargo aun es apreciable una ligera diferencia de corriente al inicio y al final de los barridos de voltaje. La corriente máxima oscila alrededor de ~5 mA.

Las mediciones de los dispositivos sintetizados a 500 °C a 2 y 4 horas presentan lazos de histéresis bien definidos. Los dispositivos sintetizados a 500 °C por 5 horas muestran lazos que se van perdiendo en este caso se aprecian casi cerrados. Nuevamente es importante remarcar que las características memristivas se presentan a temperatura ambiente. Al hacer una comparación sobre las corrientes observadas a 100 mv se observa que la corriente oscila entre ~5 y ~6 mA para los dispositivos.

Podemos concluir que al aumentar el tiempo de exposición a la temperatura de síntesis, los dispositivos obtenidos van aumentando su corriente, en otras palabras se van haciendo menos resistivos. También es visible que los lazos de histéresis se van perdiendo conforme el tiempo de exposición aumenta, teniendo como resultado que los lazos de histéresis se asemejen a un comportamiento casi lineal.

### 3.7.3 Mediciones I-T para dispositivos sobre sustrato de Silicio.

Se realizaron mediciones de corriente variando la temperatura desde ambiente hasta aproximadamente 110 °C a las muestras depositadas sobre sustrato de Silicio siguientes: M1\_400 (30 min. a 400 °C), M6\_400 (105 min. a 400 °C), M1\_450 (30 min. a 450 °C) y M6\_450 (105 min. a 450 °C). Estas mediciones se realizaron en un equipo 6487 Keithley picoammeter, y se utilizó también un criostato y un controlador de temperatura Lakeshore 330.



**Figura 3.25 Mediciones I-T para diferentes dispositivos, P1\_C representa la medición calentando para el primer ciclo, P1\_E representa la medición al ir enfriando la muestra en el primer ciclo y así sucesivamente.**



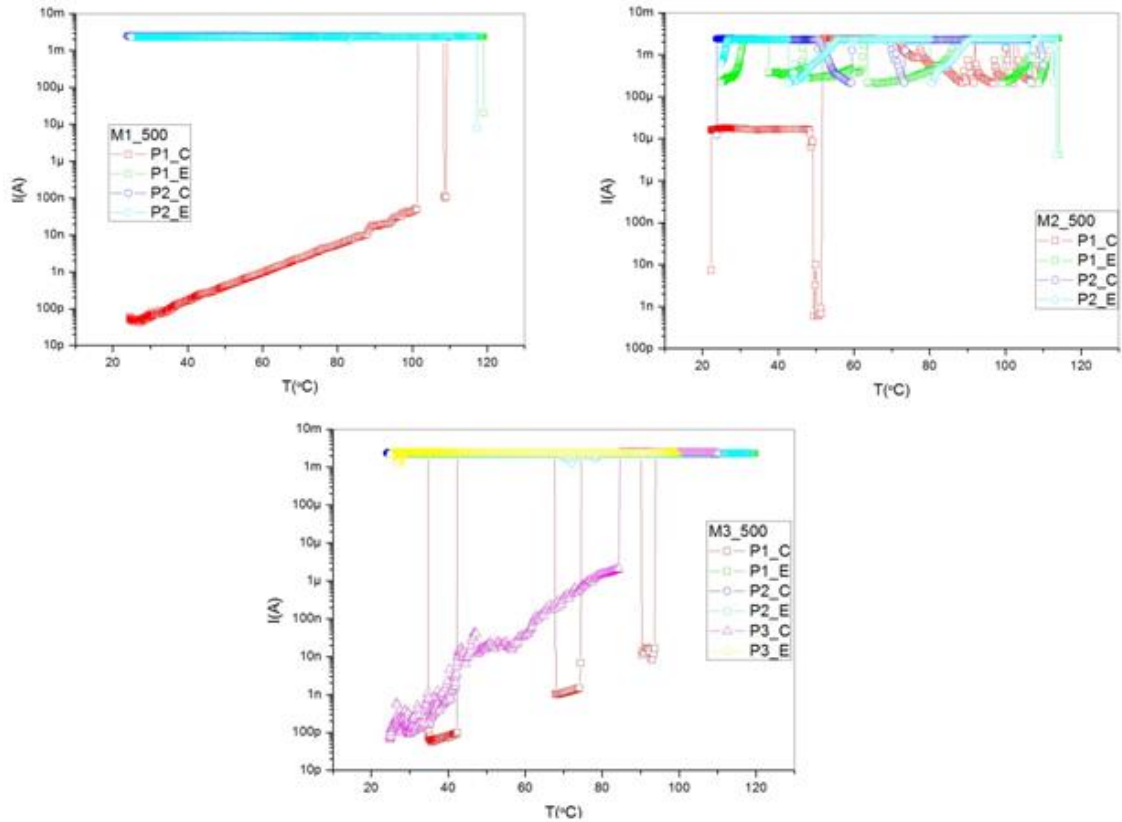
Se aplicó un voltaje constante de 10 mV a través de los dispositivos y se varió la temperatura haciendo ciclos de calentamiento-enfriamiento.

En la figura 3.25 se observan los diferentes comportamientos obtenidos para cada muestra al realizar ciclos de calentamiento-enfriamiento. Podemos apreciar que para cada muestra se presentan comportamientos diferentes entre una y otra medición. Es decir, los resultados no se comportan con regularidad y en consecuencia no son reproducibles. Lo anterior sugiere que la estructura del material es sensible a las condiciones de la medición. Es decir, puede estar cambiando bajo el efecto tanto del voltaje aplicado como del incremento de temperatura. Esto es consecuencia de la aplicación tanto del estrés eléctrico como del térmico a películas formadas por estratos, no necesariamente homogéneos, de material con contenido de oxígeno que varía y que en consecuencia contiene capas con estructura de defectos muy variable. Por otro lado, las variaciones de corriente ocurren en intervalos de distintos tamaños para las diferentes muestras. Mientras que la muestra m1\_400 sufre variaciones dentro de un orden de magnitud, las demás exhiben cambios en varios órdenes de magnitud. No obstante la poca regularidad de su comportamiento, puede notarse que las corrientes más pequeñas reflejan un comportamiento claramente semiconductor de la película, mientras que las corrientes más altas exhiben un comportamiento más bien tipo metálico, ya sea con poca variación o disminuyendo con la temperatura.

Es claro que en estas muestras no se observa la transición metal-aislante tal y como se describió en los capítulos anteriores, aunque sí exhiben transiciones de resistencia, en algunos casos entre valores reversibles.

#### **3.7.4 Mediciones I-T para dispositivos con sustrato de Titanio.**

Las mediciones I-T también se realizaron para las muestras de óxido de vanadio sobre sustrato de titanio, en este caso se aplicaron voltajes de 0.5 V a través de los dispositivos para cada medición. Los resultados se ilustran en la Fig. 3.26.



**Figura 3.26 Mediciones I-T para los dispositivos sobre sustrato de titanio, M1\_500 (oxidación térmica por 2 horas a 500 °C), M2\_500 (oxidación térmica por 4 horas a 500 °C) y M3\_500 (oxidación térmica por 5 horas a 500 °C).**

Se observa que el comportamiento para los diferentes ciclos de calentamiento-enfriamiento varía de manera aleatoria tras cada ciclo de calentamiento-enfriamiento al igual que en los dispositivos que tienen sustrato de silicio, también se observa que no hay presencia de la transición metal-aislante MIT. Como antes, los distintos comportamientos pueden atribuirse a los defectos en las películas de óxido de vanadio y a la no uniformidad de la concentración de oxígeno a través de la película.

Lo que se observa de estas últimas muestras, es que la primera medición tuvo cierta regularidad, exhibiendo un comportamiento tipo semiconductor en M1 y M3 y más metálico en M2, pero tras aumentar súbitamente la corriente llegó a un punto en donde el medidor se saturó en su valor máximo y en las mediciones posteriores hubo ciertas lecturas de corriente que volvieron a disminuir, inclusive durante intervalos largos de temperatura, como en el caso de la segunda gráfica (M2\_500) de la figura 3.26. Se observa que el primer ciclo de calentamiento (cuadros rojos) tiene un comportamiento estable hasta aproximadamente 50 °C en donde la corriente disminuye abruptamente y

se eleva súbitamente saturando la medición. Después presenta una disminución de corriente y variaciones desde 70 °C en adelante. Al efectuar la medición de enfriamiento (cuadros verdes) se observan variaciones de corriente en un intervalo de 2 mA (saturación) hasta 200  $\mu$ A aproximadamente. El segundo ciclo de calentamiento (círculos azul marino) comenzó en un estado de saturación, alrededor de 50 °C comenzó a presentar variaciones de corriente en el intervalo de 2 mA a 200  $\mu$ A, durante el ciclo de enfriamiento (círculos cian) se repite el comportamiento variando entre un estado de saturación de 2 mA y un valor límite alrededor de 200  $\mu$ A. Es decir, existe un marcado cambio de la resistencia entre un conjunto de valores correspondientes a cada corriente.

Esencialmente el comportamiento no es similar al de las muestras de silicio. Para las muestras con sustrato de titanio el primer ciclo de calentamiento se comportó de manera regular hasta que llegó a un punto en donde la corriente se disparó hasta el punto de saturación. Algunas de las mediciones presentaron variaciones en la corriente como en el caso de M2\_500 en donde el segundo ciclo C-E presenta un comportamiento errático. Las mediciones con sustrato de silicio presentan al menos un ciclo C-E que se comporta de manera lineal. Otro aspecto es que la corriente en los dispositivos con sustrato de titanio es del mismo orden que en las muestras sobre silicio, a pesar de aplicarse un voltaje mucho mayor (0.5 V) al utilizado antes (0.01 V), esta respuesta es debida al mayor espesor de las películas de óxido de vanadio que se espera de las condiciones de oxidación empleadas.

### **3.7 Referencias.**

- [1] M. Chaker, and F. Rosei, Materials research in Africa: Rising from the falls, Nat. Mater., Vol. 11, Issue 3, pp. 187–188, (2012).
  
- [2] J. B. Kana, J.M. Ndjaka, G. Vignaud, A. Gibaud, M. Maaza, Thermally tunable optical constants of vanadium dioxide thin films measured by spectroscopic ellipsometry, Opt. Commun., Vol. 284, Issue 3, pp. 807-812, (2011).
  
- [3] NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, VANADIUM OXIDES: METHOD 7504, Issue 2, (1994).
  
- [4] X. B. Chen, Assignment of the Raman Modes of VO<sub>2</sub> in the Monoclinic Insulating Phase, J. Korean Phys. Soc., Vol. 58, Issue 1, pp. 100-104, (2011).

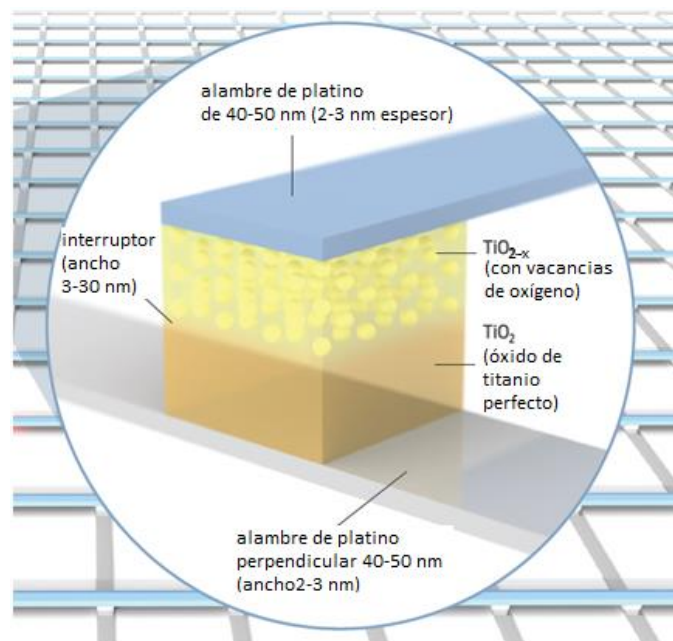
- [5] X. J. Wang, H.D. Li, Y.J. Fei, X. Wang, Y.Y. Xiong Y.X. Nie, K.A. Feng, XRD and Raman study of vanadium oxide thin films deposited on fused silica substrates by RF magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 177, Issues 1-2, pp. 8-14, (2001).
- [6] R. L. Frost, S. J. Palmer, J. Čejka, J. Sejkora, J. Plášil, S. Bahfenne and E. C. Keeffe, Raman and infrared spectroscopy of selected vanadates, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectros.*, Vol. 61, Issue 5, pp. 829-834, (2005).
- [7] D. E. Keller, F. M. F. de Groot, D. C. Koningsberger, and B. M. Weckhuysen,  $\Lambda O_4$  Upside Down: A New Molecular Structure for Supported  $VO_4$  Catalysts, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, pp. 10223-10233, (2005).
- [8] B. Zhou, and D. He, Raman spectrum of Vanadium Pentoxide from density-functional perturbation theory, *J. Raman Spectrosc.*, Vol. 39, Issue 10, pp. 1475–1481, (2008).
- [9] S. H. Lee, H. M. Cheong, M. J. Seong, P. Liu, C. E. Tracy, A. Mascarenhas, J. R. Pitts, S. K. Deb, Raman spectroscopic studies of amorphous vanadium oxide thin films, *Solid State Ion.*, Vol. 165, Issues 1-4, pp. 111–116, (2003).
- [10] C. V. Ramana, R. J. Smith, O. M. Hussain, C. M. Julien, Growth and surface characterization of  $V_2O_5$  thin films made by pulsed-laser deposition, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 22, No. 6, pp. 2453-2458, (2004).
- [11] O. Madelung, S. Kück, H. Werheit, *Non-Tetrahedrally Bonded Binary Compounds II*, Springer, pp. 535, (2000).
- [12] A. L. Ahmad, S. R. Abd Shukor, C. P. Leo, Synthesis and Characterization of Polymeric  $V_2O_5/AlO(OH)$  with Nanopores on Alumina Support, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, Vol. 6, pp. 1–5, (2006).
- [13] I. L. Botto, M. B. Vassallo, E. J. Baran, G. Minelli, IR spectra of  $VO_2$  and  $V_2O_3$ , *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 50, pp. 267-270, (1997).

- [14] R. Long, B. Qu, R. Tan, Y. Sun, X. Tan, W. Ying, B. Pan, Y. Xiong and Y. Xie, Identifying structural distortion in doped VO<sub>2</sub> with IR spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 14, Issue 20, pp. 7225–7228, (2012).
- [15] K. V. Madhuri, B. S. Naidu, O. M. Hussain, M. Eddrief, C. Julien, “Physical investigations on electron beam evaporated V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub> thin films”, *Materials Sci. and Engineering B*, Vol. 86, Issue 2, pp. 165-171, (2001).
- [16] J. A. Luna-López, J. Carrillo-López, M. Aceves-Mijares, A. Morales-Sánchez and C. Falcony, FTIR and photoluminescence of annealed silicon rich oxide films, *Superficies y Vacío*, Vol. 22, Issue 1, pp. 11-14, (2009).
- [17] Z. Chen, J. Guo, and P. Ong, Evidence for energy coupling from the Si–D vibration mode to the Si–Si and Si–O vibration modes at the SiO<sub>2</sub>/Si interface, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, Issue 11, pp. 2151, (2003).
- [18] P. Clauws, J. Broeckx, J. Vennik, Lattice vibrations of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Calculation and normal Vibrations in a Urey-Bradley Force Field, *Phys. Status solidi (b)*, Vol. 131, Issue 2, pp. 459-473, (1985).
- [19] C. Sanchez, J. Livage and G. Lucazeau, Infrared and Raman Study of Amorphous V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *J. Raman Spectrosc.*, Vol. 12, No. 1, pp. 68-72, (1982).
- [20] E. Díaz Torres y Dr. G. Romero Paredes Rubio, Transistor de Efecto de Campo con Compuerta de Silicio nanoestructurado como sensor de gases, CINVESTAV SEES México D.F. Mayo 2012.

## Capítulo 4. Modelación.

El memristor ha tomado importancia en los últimos años, después del trabajo sobre el primer memristor fabricado en la compañía HP, basado en  $\text{TiO}_2$  [1] [2]. Se han realizado varias propuestas para modelar el comportamiento memristivo de dicho dispositivo. En el mismo trabajo se presentó un modelo lineal para describir el comportamiento de su dispositivo. Este modelo está basado en el arrastre de vacancias de oxígeno.

La estructura del dispositivo consta de dos capas de  $\text{TiO}_2$ , una de ellas cuenta con una estequiometría perfecta y la otra presenta deficiencia de oxígeno  $\text{TiO}_{2-x}$ . Las vacancias de oxígeno constituyen donadores de electrones, por lo que su existencia representa un tipo de impurificación. Estas capas están empaquetadas entre dos contactos de platino como se observa en la figura 4.1.



**Figura 4.1** Estructura del dispositivo presentado por HP, está formado por un cubo de 40 nm de  $\text{TiO}_2$  en dos capas. La capa inferior cuenta con una estequiometría perfecta con una razón 2:1 de oxígeno a titanio, comportándose como un aislante. La capa superior tiene una deficiencia de oxígeno de 0.5 % ( $\text{TiO}_{2-x}$ ), de manera que x esta alrededor de 0.05. Dichas vacancias convierten al material en metálico y conductivo [1].

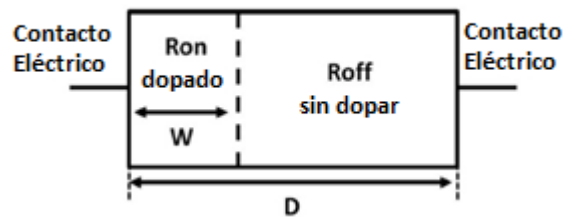
#### **4.1 Modelo lineal.**

De acuerdo con el modelo lineal se puede modelar al dispositivo como dos resistencias en serie, la memristencia depende de la posición de las fronteras entre las dos capas de óxido de titanio, representada con la variable de estado  $w$ , y depende también de la longitud del dispositivo  $D$ . Queda descrita como:

$$M(w) = R_{on} \left( \frac{w}{D} \right) + R_{off} \left( 1 - \frac{w}{D} \right), \quad (1)$$

En donde  $R_{on}$  y  $R_{off}$  son las resistencias de las regiones dopada y sin dopar respectivamente.

Podemos observar un diagrama esquemático en la figura 4.2:



**Figura 4.2 Representación esquemática del dispositivo memristor como dos resistencias en serie [3].**

La frontera entre ambas regiones se mueve con una velocidad dada como:

$$\frac{dw}{dt} = v_D = \frac{\eta \cdot \mu_D \cdot R_{on}}{D} I(t), \quad (2)$$

En donde  $\mu_D$  es la movilidad de las vacancias de oxígeno bajo un voltaje aplicado,  $I(t)$  es la corriente en función del tiempo,  $\eta$  es la polaridad del memristor siendo  $\eta = 1$  o  $\eta = -1$  para un dispositivo cuya región dopada se expande o se contrae bajo un voltaje positivo, respectivamente. Integrando (2) obtenemos el estado  $w$  en función del tiempo:

$$w(t) = w_0 + \frac{\eta \cdot \mu_D \cdot R_{on}}{D} q(t), \quad (3)$$

Al hacer  $q(0) = 0$ , y sustituir (3) en (1), obtenemos la memristencia  $M$ , como función de la carga:

$$M(q) = R_0 - \frac{\eta \cdot \Delta R}{Q_0} q(t), \quad (4)$$

En donde:

$$R_0 = R_{on} \left( \frac{w_0}{D} \right) + R_{off} \left( 1 - \frac{w_0}{D} \right), \quad (5)$$

$$Q_0 = \frac{D^2}{\mu_D \cdot R_{on}}, \quad (6)$$

$$\Delta R = R_{off} - R_{on}. \quad (7)$$

De la ecuación de Chua para la memristencia  $d\varphi = M \cdot dq$ , en donde  $\varphi$  y  $q$  representan el flujo magnético y la carga respectivamente, podemos derivar la ley de Ohm:

$$M(q(t)) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{d\varphi/dt}{dq/dt}. \quad (8)$$

Y así podemos reescribir la ecuación del voltaje como:

$$V(t) = \left[ R_0 - \frac{\eta \cdot \Delta R}{Q_0} q(t) \right] dq/dt, \quad (9)$$

Al integrar (9) en función del tiempo podemos obtener el flujo magnético:

$$\varphi = R_0 q(t) - \frac{\eta \cdot \Delta R}{2Q_0} q^2(t), \quad (10)$$

de (10) podemos obtener  $q(t)$  al resolver la ecuación cuadrática:

$$q(t) = \frac{Q_0 \cdot R_0}{\eta \cdot \Delta R} \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{2\eta \cdot \Delta R \varphi(t)}{Q_0 \cdot R_0^2}} \right), \quad (11)$$

haciendo  $q(0) = 0$ . Sustituimos (11) en (4) y obtenemos la ecuación para la memristencia explícitamente como función del flujo:



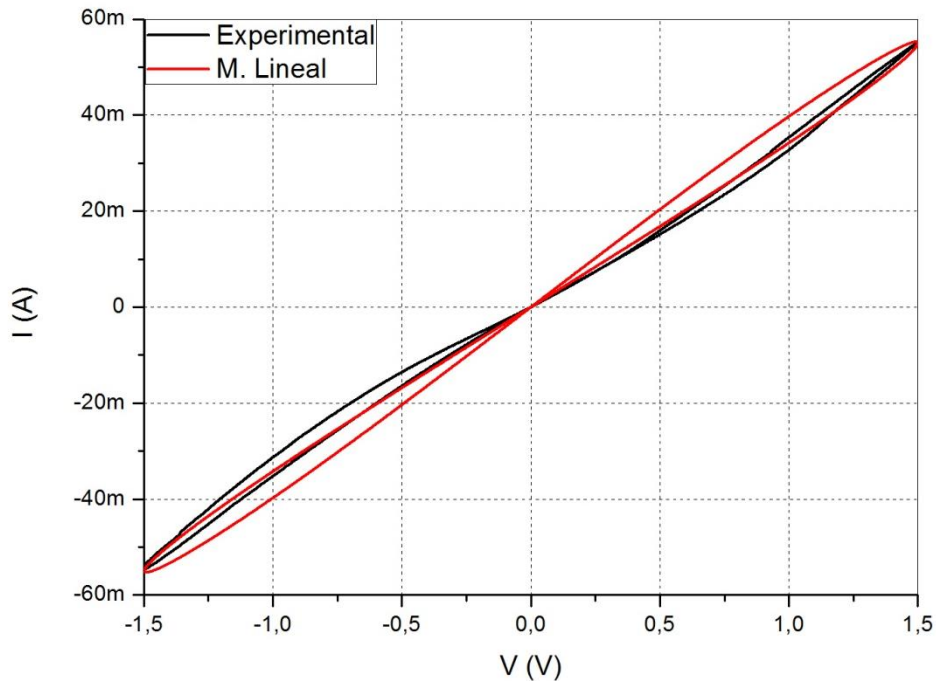
$$M(q) = R_0 \sqrt{1 - \frac{2\eta \cdot \Delta R \cdot \varphi(t)}{Q_0 \cdot R_0^2}}. \quad (12)$$

al insertar (12) en (8) podemos encontrar la corriente a través del memristor:

$$I(t) = \frac{V(t)}{R_0 \sqrt{1 - \frac{2\eta \cdot \Delta R \cdot \varphi(t)}{Q_0 \cdot R_0^2}}}. \quad (13)$$

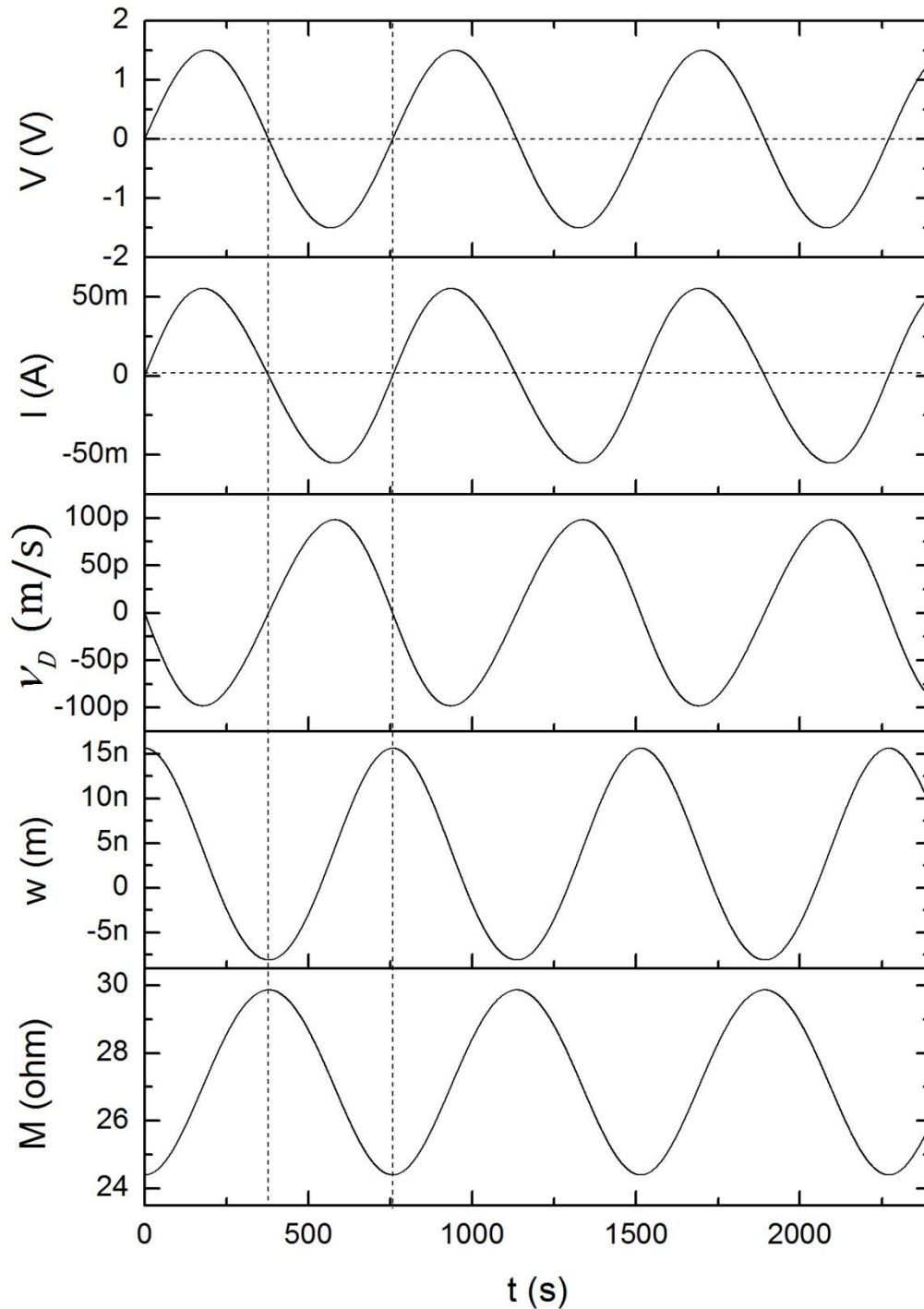
Usando las ecuaciones anteriores y proponiendo valores específicos de los parámetros en el modelo, es posible comparar el comportamiento memristivo de nuestros dispositivos con el comportamiento del modelo, usando un método de aproximación de prueba y error. En la figura 4.3 puede verse tal comparación, en el caso del dispositivo M1\_400 sintetizado a 400 °C durante 30 minutos. Puede notarse que el ajuste entre lo calculado por el modelo y los puntos experimentales no es muy bueno. Se puede ver que las magnitudes de las corrientes del modelo y el experimento son similares, aunque las formas de las curvas son diferentes.

En la tabla 4.1 se indican los valores usados en el modelo para obtener la curva teórica de la figura 4.3.



**Figura 4.3 Comparación del modelo lineal de arrastre de vacancias con un lazo de histéresis obtenido experimentalmente de las mediciones I-V del dispositivo M1\_400 (400 °C por 30 minutos).**

A continuación observamos el comportamiento de las diferentes variables en el modelo lineal.



**4.4 Comportamiento de las distintas variables que constituyen el modelo lineal, como función del tiempo, bajo la aplicación de un voltaje que varía senoidalmente.**

En la figura 4.4 observamos que las curvas de todas las variables siguen cercanamente la forma de la señal de excitación inicial. Esto es consistente con la pequeña histéresis

observada. De la ecuación (2), con  $\eta = -1$ , la velocidad  $v_D$  varía de manera opuesta a la corriente, lo que se confirma en la figura. Por definición de  $\eta$ , observamos que la magnitud de  $w$  decrece mientras el voltaje aplicado es positivo, mientras que al hacerse negativo el voltaje el valor de  $w$  comienza a aumentar. Además la memristencia  $M$  está variando en oposición de fase al valor de  $w$ , lo que es consistente con la ecuación (1).

Este modelo no considera límites para el desplazamiento de las vacancias de oxígeno dentro del dispositivo. Uno de ellos corresponde al caso donde el dispositivo está completamente dopado por las vacancias y otro en donde el dispositivo está libre de ellas.

#### **4.2 Modelos no lineales.**

La implementación de los modelos no lineales, nos permite establecer límites para una modelación más realista del comportamiento de nuestro dispositivo.

Podemos observar que al aplicar un voltaje pequeño a través de un dispositivo nanométrico se produce un campo eléctrico grande lo cual provocará que el movimiento de la frontera entre las regiones ocurra de manera no lineal. Además el valor de  $w$  nunca puede ser cero ya que ello implicaría que el dispositivo carece de vacancias de oxígeno. La velocidad de arrastre de las vacancias  $v_D$ , debe ser más grande lejos de los extremos y reducirse esencialmente a cero conforme  $w$  se aproxima a los valores de los extremos del dispositivo (0 y  $D$ ). Para implementar dichas condiciones límite se usa la multiplicación por una función ventana  $F(x)$  en la ecuación de  $v_D$ , quedando como sigue:

$$v_D = \frac{dw}{dt} = \frac{\eta \cdot \mu_D \cdot R_{on}}{D} I(t) \cdot F(x), \quad (14)$$

en donde  $x = w/D$  es la forma normalizada de la variable de estado.

Joglekar et al. [4] proponen la siguiente función ventana para satisfacer las condiciones de restricción:

$$F_p(x) = 1 - (2x - 1)^{2p}, \quad (15)$$

en donde  $p$  es un número entero positivo.  $F_p(x)$  es válida para cualquier  $p$ .

Al insertar la función ventana (15) en la ecuación de la velocidad de arrastre (14) obtenemos lo siguiente:

$$\frac{dw}{dt} = \frac{\eta \cdot \mu_D \cdot R_{on}}{D} I(t) \cdot [1 - (2x - 1)^{2p}], \quad (16)$$

El modelo de cambio de estado no lineal que se describe en (16) es físicamente más preciso que el del modelo lineal, sin embargo, la función ventana hace que la solución para  $w$  se vuelva un reto para cualquier  $p$  arbitraria. Por lo tanto se emplea una aproximación de la solución numérica en función del tiempo. Usando las siguientes ecuaciones [4] podemos obtener el comportamiento del dispositivo:

$$M(w(t_i)) = R_{on} \left( \frac{w(t_i)}{D} \right) + R_{off} \left( 1 - \frac{w(t_i)}{D} \right), \quad (17)$$

$$I(t) = \frac{v(t)}{M(w(t_i))}, \quad (18)$$

$$v_D(t_{i+1}) = \frac{\eta \cdot \mu_D \cdot R_{on}}{D} I(t_{i+1}) \cdot F_p \left( \frac{w(t_i)}{D} \right), \quad (19)$$

$$w(t_{i+1}) = v_D(t_{i+1}) \cdot [t_{i+1} - t_i] + w(t_i), \quad (20)$$

$$q(t_{i+1}) = \frac{\phi(t_{i+1})}{M(w(t_i))}, \quad (21)$$

En donde  $t_i$  corresponde al valor  $i$ -ésimo del tiempo y  $t_{i+1}$  corresponde al siguiente valor de tiempo. De la ecuación (15), cuando la región dopada satura todo el dispositivo ( $x = 1$ ), entonces  $F_p(x = 1) = 0$  para cualquier  $p$ . Por lo tanto no habrá cambio alguno en  $w$  en (20) ya que  $v_D = 0$  en (20). Esto haría que el último valor de  $w$  se mantenga durante todo el resto de la simulación sin importar el cambio en la dirección de la corriente, produciendo resultados erróneos de allí en adelante. Este modelo falla al no poder contar con una solución a este problema.

Otras funciones ventana han sido propuestas en diferentes estudios, Biolek et al. [5] han propuesto la siguiente función:

$$F_p(x) = 1 - [x - u(-I)]^{2p}, \quad (22)$$

Donde  $u(I)$  es la función escalón evaluada en el valor de la corriente:

$$u(I) = \begin{cases} 1, & \text{si } I \geq 0 \\ 0, & \text{si } I < 0 \end{cases} \quad (23)$$

Esta función resuelve la situación comentada en el caso anterior (Joglekar), al incluir la dependencia de la dirección de la corriente  $I$  mediante la función  $u(I)$ .

Strukov et al. [2] también han propuesto una función ventana:

$$F_p(x) = x - x^2. \quad (24)$$

En (24) la condición límite cuando  $w = 0$  se resolvió ya que  $F_p(x) = 0$ , mientras que se impone un comportamiento de arrastre no lineal en el volumen del dispositivo. Sin embargo esta función carece de flexibilidad, mientras que el problema del estado terminal todavía está presente. De hecho esta función es una versión escalada del modelo de Joglekar por un factor de 4 cuando  $p$  es equivalente a 1 [6].

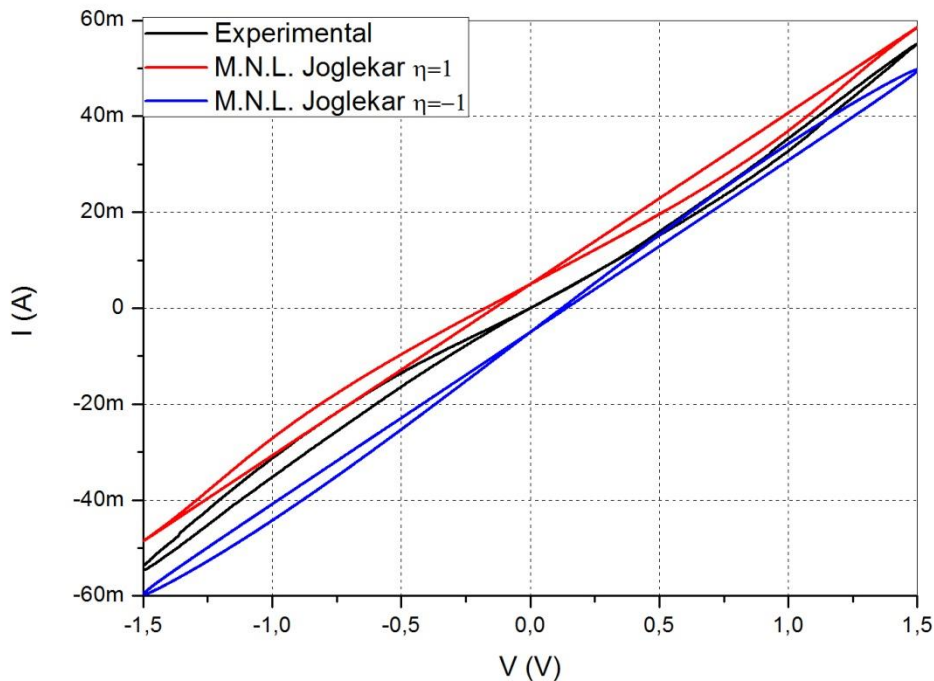
Usando la función propuesta por Joglekar [4], con un voltaje de la forma:

$$V(t) = v \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \theta), \quad (25)$$

y un flujo magnético de la forma:

$$\Phi(t) = \left(\frac{v}{\omega}\right) [\cos\theta - \cos\theta(\omega \cdot t + \theta)] \quad (26)$$

Se puede comparar dicho modelo con la curva experimental correspondiente a la muestra M1\_400 (sintetizada a 400 °C por 30 minutos), proponiendo los parámetros que se incluyen en la tabla 4.1, que fueron también resultado de un proceso de prueba y error. La comparación se ilustra en la figura 4.5.



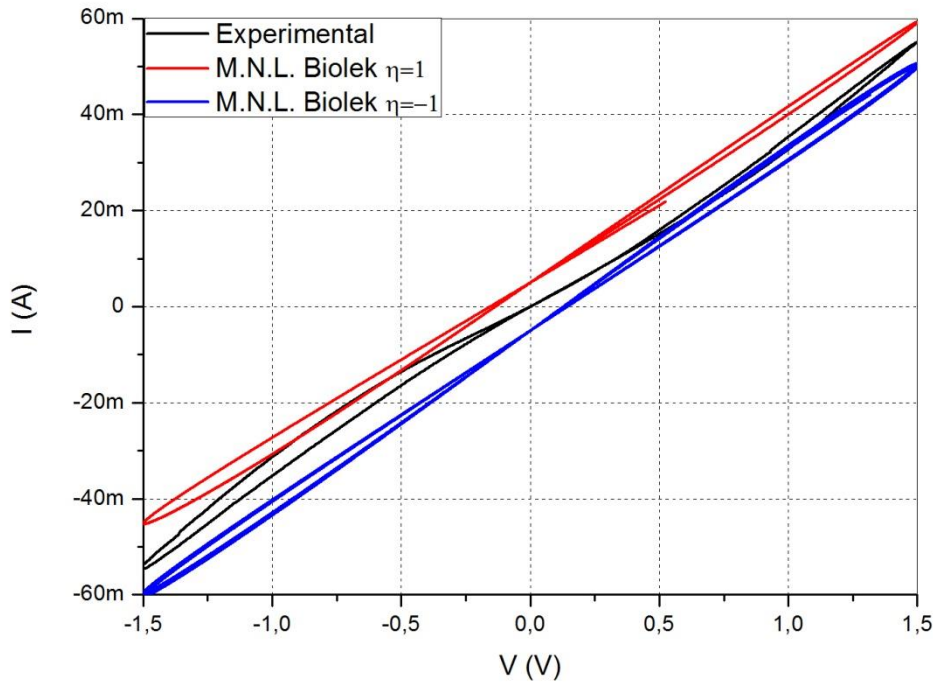
**Figura 4.5 Comparación del modelo no lineal de arrastre de vacancias utilizando la función de Joglekar con un lazo de histéresis obtenido experimentalmente de las mediciones I-V del dispositivo M1\_400 (400 °C por 30 minutos). Los lazos de histéresis del modelo no lineal utilizando la función de Joglekar con  $\eta = 1$  (línea roja) y  $\eta = -1$  (línea azul) han sido desplazados verticalmente 5mA y -5mA respectivamente para poder apreciar mejor su comportamiento.**

El código del programa completo se puede ver en el apéndice 2. En la figura 4.5 se aprecian los lazos de la simulación haciendo la comparación con los resultados experimentales. Por un lado tenemos el ajuste del modelo utilizando  $\eta = -1$  (línea azul) en donde apreciamos que el modelo básicamente no logra ajustarse a la forma del lazo experimental, pero si utilizamos  $\eta = 1$  observamos que el modelo se ajusta bastante bien tanto en la forma como en la magnitud de la corriente.

Esto está en discordancia con los resultados experimentales ya que de acuerdo con la configuración de nuestro dispositivo y la forma de realizar las mediciones el mejor ajuste debería de presentarse con  $\eta = -1$ . Una explicación a este resultado requiere realizar trabajo adicional.

Al variar los distintos parámetros se observa que pequeños cambios producen grandes diferencias en el comportamiento del dispositivo según el modelo.

Usando la función de Biolek podemos observar en la figura 4.6 la diferencia que presenta la simulación con respecto a los mismos datos que en la figura 4.5.



**Figura 4.6 Comparación del modelo no lineal de arrastre de vacancias utilizando la función de Biolek con un lazo de histéresis obtenido experimentalmente de las mediciones I-V del dispositivo M1\_400 (400 °C por 30 minutos). Los lazos de histéresis del modelo no lineal utilizando la función de Biolek obtenidos usando  $\eta = 1$  (línea roja) y  $\eta = -1$  (línea azul) han sido desplazados verticalmente 5mA y -5mA respectivamente para poder apreciar mejor su comportamiento.**

Observamos que de los lazos obtenidos utilizando la función de Biolek, concuerda mejor en forma con los resultados experimentales el correspondiente a  $\eta = -1$ .

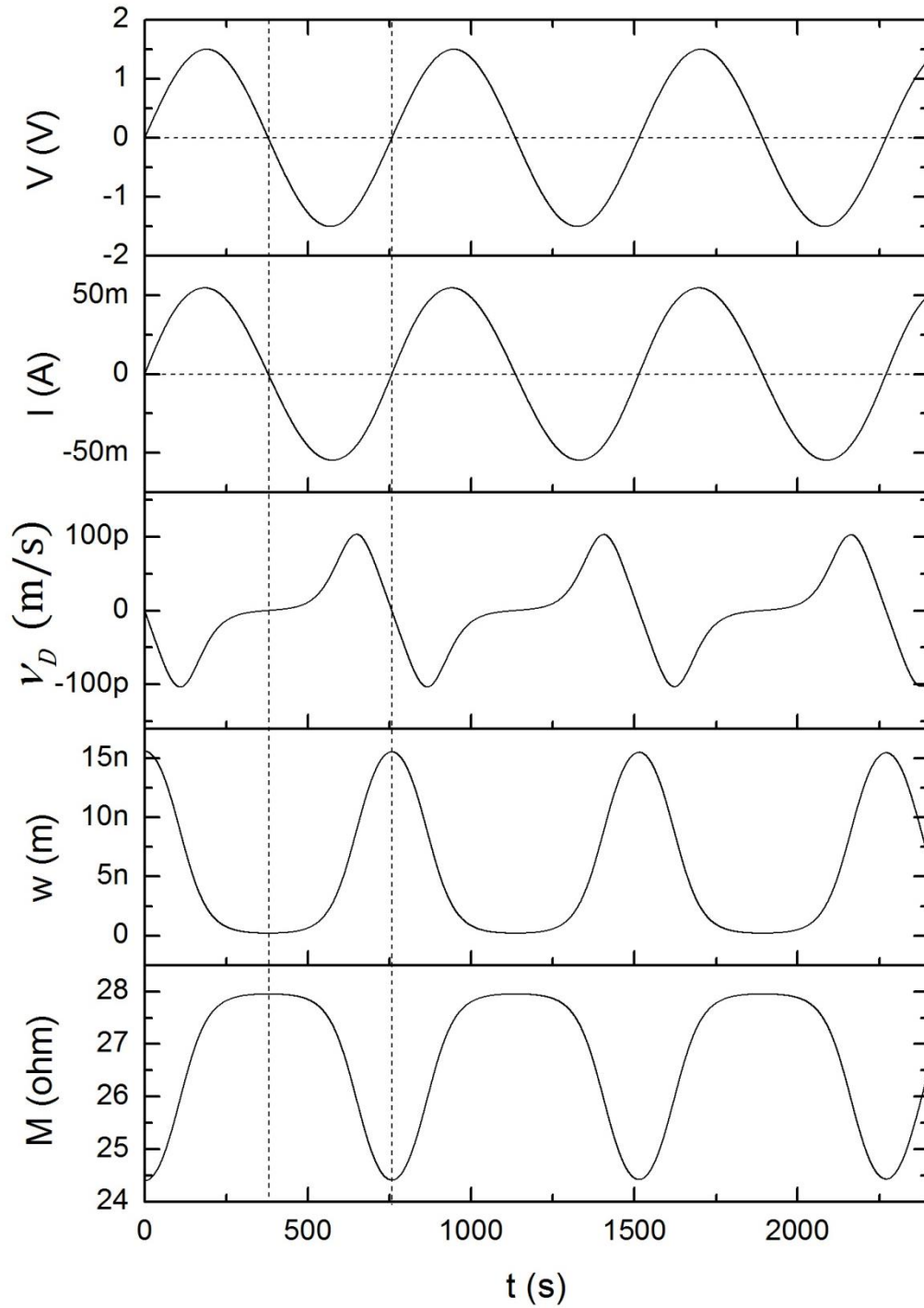
La magnitud de la corriente del modelo también es similar al resultado experimental, mientras que en el caso  $\eta = 1$  solo la parte del lazo positiva concuerda bien y la parte negativa tiene menor magnitud.

Considerando el ajuste de la forma en ambos casos, se ve que el ajuste no es mejor que en el modelo de Joglekar.

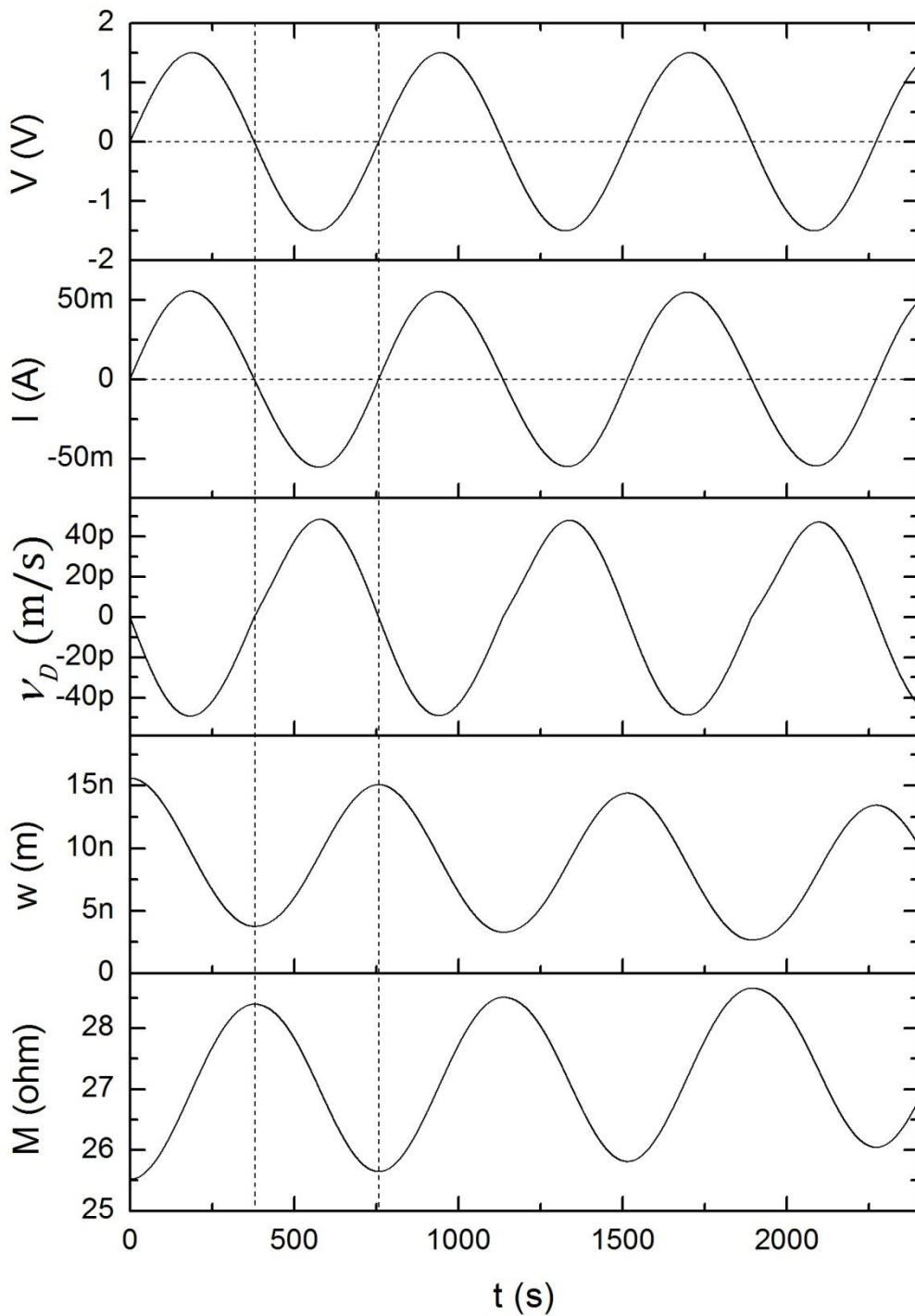
A continuación se muestra el comportamiento de las diferentes variables que constituyen a los modelos no lineales como función del tiempo.

En la figura 4.7 se observa que al incrementarse el voltaje hasta su valor máximo positivo, el valor de  $w$  decrece a un valor muy pequeño que no llega a cero ya que dicho valor está limitado por la función ventana. Para valores negativos del voltaje la magnitud de  $w$  aumenta regresando a su valor inicial.  $w$  cambia de forma rápida cuando su valor se encuentra a la mitad de su desplazamiento y de forma lenta cuando se encuentra cerca del extremo del dispositivo.  $M$  cambia de forma opuesta a  $w$  ya que al disminuir el tamaño de  $w$  el dispositivo se vuelve menos conductivo aumentando su resistividad e inversamente si  $w$  se hace grande  $M$  disminuye.





**Figura 4.7** Comportamiento de las distintas variables que constituyen el modelo no lineal utilizando la función ventana propuesta por Joglekar et al., como función del tiempo, bajo la aplicación de un voltaje que varía senoidalmente.



**Figura 4.8 Comportamiento de las distintas variables que constituyen el modelo no lineal utilizando la función ventana propuesta por Bialek et al., como función del tiempo, bajo la aplicación de un voltaje que varía senoidalmente.**

En la figura 4.8 vemos que la posición de  $w$  parte del valor propuesto inicialmente de la relación  $w_0 = D \cdot 0.6$  y disminuye cuando el voltaje aplicado es positivo. Al cambiar a negativo el voltaje aplicado,  $w$  regresa nuevamente a un valor cercano al inicial. La

velocidad  $v_D$  con la que cambia  $w$  presenta mayor magnitud a la mitad del recorrido de  $w$ , para los extremos del recorrido su valor tiende a cero. El valor de la memristencia sigue el comportamiento de forma inversa al valor de  $w$  al igual que en los anteriores modelos.

### **4.3. Comparación de los modelos.**

La tabla 4.1 muestra los parámetros obtenidos en cada uno de los modelos usando como información experimental los valores:  $D = 26 \text{ nm}$ ,  $v = 1.5 \text{ V}$ ,  $\omega = 2 \cdot \frac{\pi}{757} \text{ rads/s}$  y  $\theta = 0$  que corresponden a datos ya determinados previamente.

Parámetro	Modelo lineal		Modelo no lineal F. Joglekar		Modelo no lineal F. Biolek.	
	1	-1	1	-1	1	-1
$\mu_D [m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}]$	2.2 * 10 <sup>-18</sup>	2.1 * 10 <sup>-18</sup>	4 * 10 <sup>-18</sup>	3 * 10 <sup>-18</sup>	2.5 * 10 <sup>-18</sup>	1.9 * 10 <sup>-18</sup>
$R_{on} [\Omega]$	28	22	28	22	27	25.7
$R_{off} [\Omega]$	32	28	46	28	32	27
$p$	-	-	2	1	1	1

**Tabla 4.1 Parámetros obtenidos del ajuste de los diferentes modelos con respecto a la medición experimental de referencia.**

El valor de  $w_0$  se propuso pensando que la posición de inicio de  $w$  tendría que estar alrededor del centro del dispositivo, aproximadamente  $\sim 15 \text{ nm}$  para que tuviera un rango de movimiento que no saturara fácilmente a los modelos.

Se realizaron los ajustes de los modelos para  $\eta = 1$  y  $\eta = -1$  indicando que el ancho de la región dopada se está expandiendo o contrayendo respectivamente con la aplicación de voltaje positivo.

Algunas de las variables que se utilizaron para hacer el ajuste del modelo son los valores de las resistencias de encendido y apagado,  $R_{on}$  y  $R_{off}$  respectivamente y que se propusieron en base a las obtenidas de la gráfica I-V al estimar las pendientes que se presentan en el lazo de histéresis.

La movilidad de las vacancias también juega un papel importante en los tres modelos ya que está correlacionada con la velocidad de arrastre  $v_D$  de la frontera. Este valor se

encontró por prueba y error por comparación con los resultados experimentales. Una magnitud de velocidad pequeña corresponde a un cambio pequeño en  $w$ , lo cual disminuye el espectro de variación de la memristencia. Como se observa en la tabla 4.1,, los tres modelos admiten un valor de la movilidad similar para cada aproximación, al igual que los valores de resistencia los cuales difieren poco entre sí.

Otro parámetro que se ajustó en los modelos no lineales es  $p$  de las funciones ventana. Al ser muy grande  $p$  nuestro modelo se comportará de manera similar a un modelo lineal, por lo tanto se escogió el valor más pequeño posible.

Como vimos, cada modelo provee una aproximación diferente debido a sus características únicas. El modelo lineal presenta problemas cuando el valor de  $w$  se acerca a los extremos del dispositivo arrojando resultados erróneos. Por otro lado, los modelos no lineales han resuelto este problema aplicando funciones que delimitan el funcionamiento del dispositivo al centro del mismo y resolviendo así las dificultades cerca de los extremos.

Los tres modelos concuerdan con los valores de corriente, pero lo que los hace diferentes entre sí es la forma de los lazos de histéresis.

El modelo que más se aproximó a los resultados experimentales es el modelo no lineal utilizando la función propuesta por Joglekar y con el valor de  $\eta = 1$ , ya que los lazos resultantes presentan una tendencia a seguir la forma de los resultados experimentales y se ajustan mejor, no siendo así para el modelo no lineal con la función de Biolek que es más adecuado para describir lazos de histéresis asimétricos. El modelo lineal tampoco sigue la forma de los resultados experimentales pero sí es comparable en la magnitud de corriente.

Es importante recalcar que la configuración usada experimentalmente realmente corresponde al caso  $\eta = -1$ , lo cual requiere realizar estudios más extensos y analizar nuevas explicaciones relacionadas a los posibles defectos en las películas del material activo.

El grado de aproximación de los modelos con respecto al comportamiento de nuestros dispositivos dependerá de qué tan bien conozcamos los parámetros iniciales de nuestro dispositivo ya que como se mencionó, al realizar pequeños cambios en los parámetros se producen grandes diferencias en el comportamiento de los lazos.

Algunas de las mejoras a implementarse en el modelo pueden ser por ejemplo probar con una función de entrada de forma triangular (usada en las mediciones) en lugar de

una forma de entrada senoidal como la propuesta por Joglekar y Biolek en sus respectivos modelos.

Un análisis más a fondo de la física del funcionamiento interno del dispositivo se considera importante para un mejor modelado. Es posible lograr esto al considerar un modelo en el que la movilidad varíe en función de la posición en las regiones que conforman al dispositivo.

## Referencias

[1] S. Williams, How We Found the Missing Memristor, IEEE Spectrum, Vol. 45, Issue 12, pp.28-35, (2008).

[2] D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, and R. S. Williams, The missing memristor found, Nature, Vol. 453, pp. 80-83, (2008).

[3] N. R. Mc Donald, R. E. Pino, P. J. Rozwood and B. T. Wysocki, Analysis of Dynamic Linear and Non-linear Memristor Device Models for Emerging Neuromorphic Computing Hardware Design, in Proc. IJCNN, pp.1-5, (2010).

[4] Y. N. Joglekar and S. J. Wolf, The elusive memristor: properties of basic electrical circuits, Eur. J. Phys., Vol. 30, pp. 661–675, (2009).

[5] Z. Biolek, D. Biolek, and V. Biolková, Spice Model of Memristor With Nonlinear Dopant Drift, Radioengineering, Vol. 18, Issue 2, pp. 210-214, (2009).

[6] T. Prodromakis, A Versatile Memristor Model With Non-linear Dopant Kinetics, IEEE Trans. Electron Dev, Vol 58, Issue 9, pp. 3099-3105, (2011).

## Capítulo 5 conclusiones

### 5.1 conclusiones.

El proceso de síntesis de películas de óxido de vanadio por oxidación térmica, resulta sencillo y eficaz para la fabricación de las películas con propiedades memristivas.

Variando la temperatura y el tiempo de oxidación fue posible controlar el espesor de la película de óxido de vanadio, los valores obtenidos fueron aproximadamente desde ~29 nm hasta ~160 nm, por lo cual debajo de la película de óxido siempre permanece una capa de vanadio metálico.

Otro aspecto importante de este método de síntesis es la obtención de películas con superficies que presentan una baja rugosidad, ya que prácticamente son planas de acuerdo con los resultados de las mediciones de AFM. Esto es resultado del uso de películas de vanadio previamente evaporadas sobre superficies muy planas de silicio cristalino oxidado.

Tras realizar el análisis de diferentes espectroscopías, se ha observado que las películas oxidadas térmicamente están compuestas por una variedad de fases de óxido de vanadio a lo largo del espesor de las películas. Tales fases incluyen tanto deficiencias de oxígeno ( $V_2O_3$ ,  $V_3O_5$ ) como exceso de oxígeno ( $V_2O_5$ ) en relación a la fase  $VO_2$ .

El comportamiento de la corriente presentado en cada medición I-T cambia a lo largo de la misma. Esto es indicativo de cambios estructurales que pueden asociarse a la difusión y/o arrastre de defectos estructurales. La mezcla de fases presentes en la película de óxido de vanadio, promueve un diferente orden de tales defectos creando una estructura proclive a experimentar tales procesos e inclusive, a un posible reordenamiento cristalino por la temperatura aplicada para hacer las mediciones.

Las estructuras no presentan la transición metal-aislante reportada en la literatura para el óxido de vanadio debido a la mezcla de características de las diferentes fases presentes.

Las estructuras fabricadas presentan un comportamiento memristivo. Las mediciones I-V exhibieron lazos de histéresis en todas las muestras. A diferencia de otros trabajos en los cuales se presentan a la temperatura de transición de fase  $T_{MIT}$ , dichos lazos se presentan a temperatura ambiente, por lo cual se puede descartar que la transición de

metal-aislante MIT sea la causante del comportamiento memristivo en nuestros dispositivos.

Aunque el mecanismo más probable de acuerdo con algunos estudios en muestras de óxido de titanio es atribuido al arrastre de las vacancias de oxígeno. En nuestras estructuras de óxido de vanadio el movimiento de la frontera entre regiones mostró un comportamiento inverso.

Se logró ajustar aproximadamente los resultados experimentales con los resultados de distintos modelos. Si bien el ajuste presenta cierto grado de dificultad, se puede mejorar proponiendo nuevas funciones ventana e implementando una señal de entrada más acorde con el experimento.

Se realizó la comparación entre los diferentes modelos matemáticos, tanto lineales como no lineales utilizando la implementación de funciones ventana propuestas en la literatura.

Los modelos matemáticos nos permitieron visualizar y comprender mejor lo que ocurre en los dispositivos.

El modelo no lineal con la función ventana propuesta por Joglekar es el modelo que más se aproximó al comportamiento experimental.

## **5.2 Trabajo a futuro.**

Investigar modelos que se acerquen más al comportamiento físico real de las estructuras.

Usando el mismo método de fabricación, buscar la correlación entre las condiciones de oxidación y los resultados de las mediciones eléctricas.

Investigar con mayor detalle el efecto de los contactos metálicos en el comportamiento de las estructuras.

Investigar la discordancia en relación al movimiento de la frontera entre regiones, observada de la modelación.

## Apéndice 1 Modelo de varias capas para modelar arreglos de películas y calcular los espesores de las capas.

A continuación se presenta el código para el modelo de varias capas [ref.20 del cap. 3] utilizado para reproducir los resultados obtenidos de las mediciones con el elipsómetro.

### Modelo Elipsometría para modelar varias capas y comparar el $\Delta$ y $\psi$ de los datos experimentales con los teóricos.

Se introducen las dos longitudes de onda que maneja el elipsómetro.

longitud de onda 1 (nm):      longitud de onda 2 (nm):

$$\lambda_{01} := 632.8 \qquad \lambda_{02} := 824.3$$

Se introducen las propiedades del arreglo de capas, índices de refracción y espesores:

índice de refracción del sustrato:       $i := \sqrt{-1}$

$$n_{ss} := 3.891 - 0.0923 \cdot i$$

índices de refracción y espesor de las tres capas:

$$n1s := 2.7615 - 0.0708 \cdot i \quad d1 := 153.081 \quad \text{*capa superficial}$$

$$n2s := 3.5270 - 2.95 \cdot i \quad d2 := 128.623$$

$$n3s := 1.4301 - 0 \cdot i \quad d3 := 297.285 \quad \text{*capa siguiente al sustrato}$$

ángulos de incidencia:

$$n := 8$$

las variables n y l son para las iteraciones

$$l := 0..n - 1$$

$$\theta_0 := \begin{pmatrix} 45 \\ 50 \\ 55 \\ 60 \\ 65 \\ 70 \\ 75 \\ 80 \end{pmatrix}$$

$\theta$  son los ángulos que se van a barrer en el elipsómetro

$$\theta := \theta_0 \cdot \frac{\pi}{180}$$

las siguientes ecuaciones definen los periodos:

$$dp1_l := \frac{1}{2} \cdot \lambda_{01} \cdot \left[ (n1s)^2 - \left( \frac{1 - \cos(2 \cdot \theta_l)}{2} \right) \right]^{\frac{-1}{2}}$$

$$dp2_l := \frac{1}{2} \cdot \lambda_{01} \cdot \left[ (n2s)^2 - \left( \frac{1 - \cos(2 \cdot \theta_l)}{2} \right) \right]^{\frac{-1}{2}}$$

$$dp3_l := \frac{1}{2} \cdot \lambda_{01} \cdot \left[ (n3s)^2 - \left( \frac{1 - \cos(2 \cdot \theta_l)}{2} \right) \right]^{\frac{-1}{2}}$$

\*índice de refracción para 632.8nm  
3.891-0.0923\*i, para 824.3nm 3.6628-0.0438\*i

\*nota: las capas se numeran como en el modelo propuesto en el elipsómetro. la capa 3 es la que sigue arriba del sustrato, la capa 1 es la capa que esta en la superficie.



a continuación se introducen las ecuaciones para la **Ley de Snell** y **las tres Capas**:

$$\begin{array}{ll}
 S\theta_{s_1} := \frac{\sin(\theta_1)}{n_s} & C\theta_{s_1} := \sqrt{1 - (S\theta_{s_1})^2} \quad \text{substrato} \\
 S\theta_{1s_1} := \frac{\sin(\theta_1)}{n_{1s}} & C\theta_{1s_1} := \sqrt{1 - (S\theta_{1s_1})^2} \quad \text{capa1} \\
 S\theta_{2s_1} := \frac{\sin(\theta_1)}{n_{2s}} & C\theta_{2s_1} := \sqrt{1 - (S\theta_{2s_1})^2} \quad \text{capa2} \\
 S\theta_{3s_1} := \frac{\sin(\theta_1)}{n_{3s}} & C\theta_{3s_1} := \sqrt{1 - (S\theta_{3s_1})^2} \quad \text{capa3}
 \end{array}$$

las siguiente ecuaciones definen los **ángulos de fase** para cada capa:

capa1	capa2	capa3
$\beta_{1s_1} := 2 \cdot \pi \cdot n_{1s} \cdot \frac{C\theta_{1s_1}}{\lambda_{01}}$	$\beta_{2s_1} := 2 \cdot \pi \cdot n_{2s} \cdot \frac{C\theta_{2s_1}}{\lambda_{01}}$	$\beta_{3s_1} := 2 \cdot \pi \cdot n_{3s} \cdot \frac{C\theta_{3s_1}}{\lambda_{01}}$
$\phi_{1s_1} := \beta_{1s_1} \cdot d_1$	$\phi_{2s_1} := \beta_{2s_1} \cdot d_2$	$\phi_{3s_1} := \beta_{3s_1} \cdot d_3$
$P_{1s_1} := n_{1s} \cdot C\theta_{1s_1}$	$P_{2s_1} := n_{2s} \cdot C\theta_{2s_1}$	$P_{3s_1} := n_{3s} \cdot C\theta_{3s_1}$
$q_{1s_1} := \frac{C\theta_{1s_1}}{n_{1s}}$	$q_{2s_1} := \frac{C\theta_{2s_1}}{n_{2s}}$	$q_{3s_1} := \frac{C\theta_{3s_1}}{n_{3s}}$

las siguientes ecuaciones son los **elementos y matrices características de solución para el substrato**:

$$\begin{array}{llll}
 M_{11s_1} := \cos(\phi_{1s_1}) & M_{12s_1} := i \frac{\sin(\phi_{1s_1})}{P_{1s_1}} & N_{11s_1} := \cos(\phi_{2s_1}) & N_{12s_1} := i \frac{\sin(\phi_{2s_1})}{P_{2s_1}} \\
 M_{21s_1} := i P_{1s_1} \sin(\phi_{1s_1}) & M_{22s_1} := \cos(\phi_{1s_1}) & N_{21s_1} := i P_{2s_1} \sin(\phi_{2s_1}) & N_{22s_1} := \cos(\phi_{2s_1}) \\
 Q_{11s_1} := \cos(\phi_{3s_1}) & Q_{12s_1} := i \frac{\sin(\phi_{3s_1})}{P_{3s_1}} & & \\
 Q_{21s_1} := i P_{3s_1} \sin(\phi_{3s_1}) & Q_{22s_1} := \cos(\phi_{3s_1}) & & \\
 M_{s_1} := \begin{pmatrix} M_{11s_1} & M_{12s_1} \\ M_{21s_1} & M_{22s_1} \end{pmatrix} & & N_{s_1} := \begin{pmatrix} N_{11s_1} & N_{12s_1} \\ N_{21s_1} & N_{22s_1} \end{pmatrix} & & Q_{s_1} := \begin{pmatrix} Q_{11s_1} & Q_{12s_1} \\ Q_{21s_1} & Q_{22s_1} \end{pmatrix}
 \end{array}$$

a continuación se generalizan los **Coefficientes de reflexión de Fresnel para el substrato y para la película**:

substrato	película
$Z_{s_1} := M_{s_1} \cdot N_{s_1} \cdot Q_{s_1}$	$Z_{p_1} := M_{p_1} \cdot N_{p_1} \cdot Q_{p_1}$
$P_{0_1} := \cos(\theta_1)$	$P_{s_1} := n_s \cdot C\theta_{s_1}$
$q_{0_1} := \cos(\theta_1)$	$q_{s_1} := \frac{C\theta_{s_1}}{n_s}$

a continuación se escriben los Coeficientes de Reflexión del Sustrato y la Película:

$$R_{s1} := \frac{[(Z_{s1})_{0,0} + (Z_{s1})_{0,1} \cdot P_{s1}] \cdot P_{01} - [(Z_{s1})_{1,0} + (Z_{s1})_{1,1} \cdot P_{s1}]}{[(Z_{s1})_{0,0} + (Z_{s1})_{0,1} \cdot P_{s1}] \cdot P_{01} + [(Z_{s1})_{1,0} + (Z_{s1})_{1,1} \cdot P_{s1}]}$$

$$R_{p1} := \frac{[(Z_{p1})_{0,0} + (Z_{p1})_{0,1} \cdot q_{s1}] \cdot q_{01} - [(Z_{p1})_{1,0} + (Z_{p1})_{1,1} \cdot q_{s1}]}{[(Z_{p1})_{0,0} + (Z_{p1})_{0,1} \cdot q_{s1}] \cdot q_{01} + [(Z_{p1})_{1,0} + (Z_{p1})_{1,1} \cdot q_{s1}]}$$

$$\phi_1 := \frac{R_{p1}}{R_{s1}}$$

cambiar los psi y delta de nuevo a grados multiplicando por 180/ pi

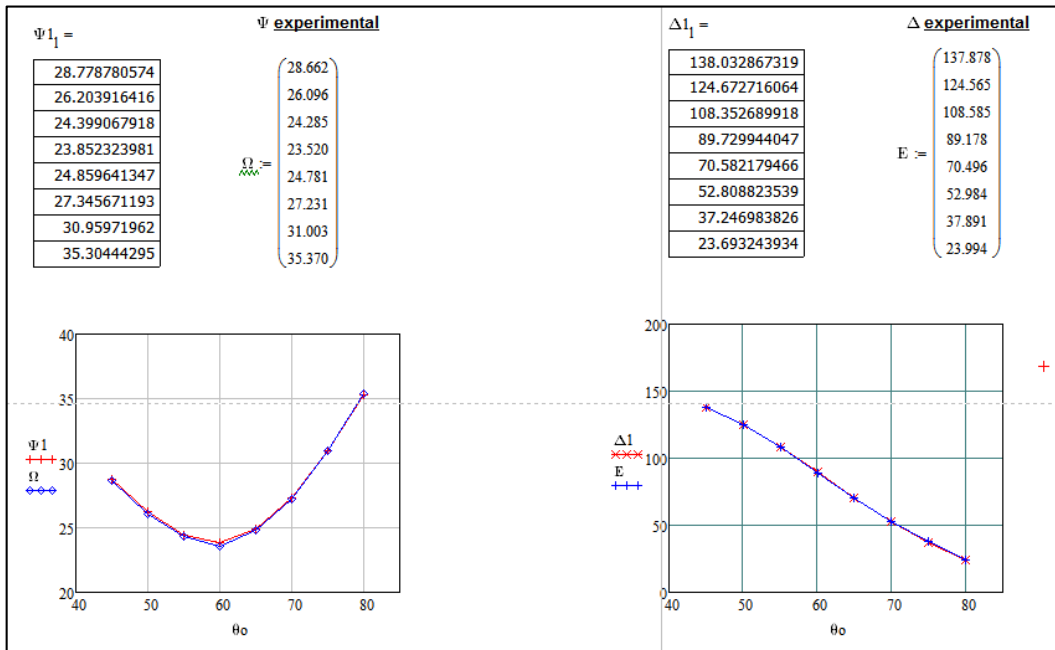
$$\Delta_1 := \arg(\phi_1) \quad \Delta_{1l} := |\Delta_1| \cdot \frac{180}{\pi}$$

$$\phi_{2l} := |\phi_1|$$

$$\Psi_{2l} := \text{atan}(\phi_{2l})$$

$$\Psi_{1l} := \text{Re}\left(\Psi_{2l} \cdot \frac{180}{\pi}\right)$$

Finalmente el programa nos arroja los valores  $\psi_{1l}$  y  $\Delta_{1l}$ , los cuales se grafican contra  $\theta_0$ . Los valores  $\psi$  y  $\Delta$  experimental se grafican en su respectiva gráfica para comparar ambos valores.



**Figura A1.1 Comparación de los resultados experimentales para la muestra M1\_400 (400 °C por 30 min.) y los obtenidos por el modelo.**

Se observa que los resultados ajustan bien con los calculados por el modelo lo cual nos da una certeza de que los valores de los espesores son correctos.

## Apéndice 2 Modelos del memristor.

Para el **Modelo Lineal** programa se realizó en Mathcad y es el siguiente:

### MODELO LINEAL CONSIDERANDO EL ARRASTRE DE VACANCIAS PARA UN MEMRISTOR DE VO<sub>x</sub>

$$\begin{aligned} \mu D &:= 2.1 \cdot 10^{-18} & \eta &:= -1 \\ D &:= 26 \times 10^{-9} & w_0 &:= D \cdot (0.6) \\ R_{on} &:= 22 & v_0 &:= 1.5 \\ R_{off} &:= 28 & t &:= 0, 0.1.. 2400 \\ r &:= \frac{R_{off}}{R_{on}} & \theta &:= 0 \\ r &= 1.273 & w &:= 2 \cdot \frac{\pi}{757} \end{aligned}$$

$$v(t) := v_0 \cdot \sin(w \cdot t)$$

$$\phi(t) := \left( \frac{v_0}{w} \right) (\cos(\theta) - \cos(w \cdot t + \theta))$$

$$R_0 := R_{on} \cdot \left( \frac{w_0}{D} \right) + R_{off} \cdot \left( 1 - \frac{w_0}{D} \right)$$

$$Q_0 := \frac{D^2}{\mu D \cdot R_{on}}$$

$$\Delta r := R_{off} - R_{on}$$

$$I(t) := \frac{v(t)}{R_0 \cdot \sqrt{1 - \frac{2 \cdot \eta \cdot \Delta r \cdot \phi(t)}{Q_0 \cdot (R_0)^2}}}$$

$$q(t) := \left( \frac{Q_0 \cdot R_0}{\eta \cdot \Delta r} \right) \cdot \left[ 1 - \sqrt{1 - \frac{2 \cdot \eta \cdot \Delta r \cdot \phi(t)}{Q_0 \cdot (R_0)^2}} \right]$$

$$M(t) := R_0 \cdot \sqrt{1 - \frac{2 \cdot \eta \cdot \Delta r \cdot \phi(t)}{Q_0 \cdot (R_0)^2}}$$

$$W(t) := w_0 + \left( \frac{\eta \cdot \mu D \cdot R_{on}}{D} \right) q(t)$$

$$V_d(t) := \left( \frac{\eta \cdot \mu D \cdot R_{on}}{D} \right) (I(t))$$

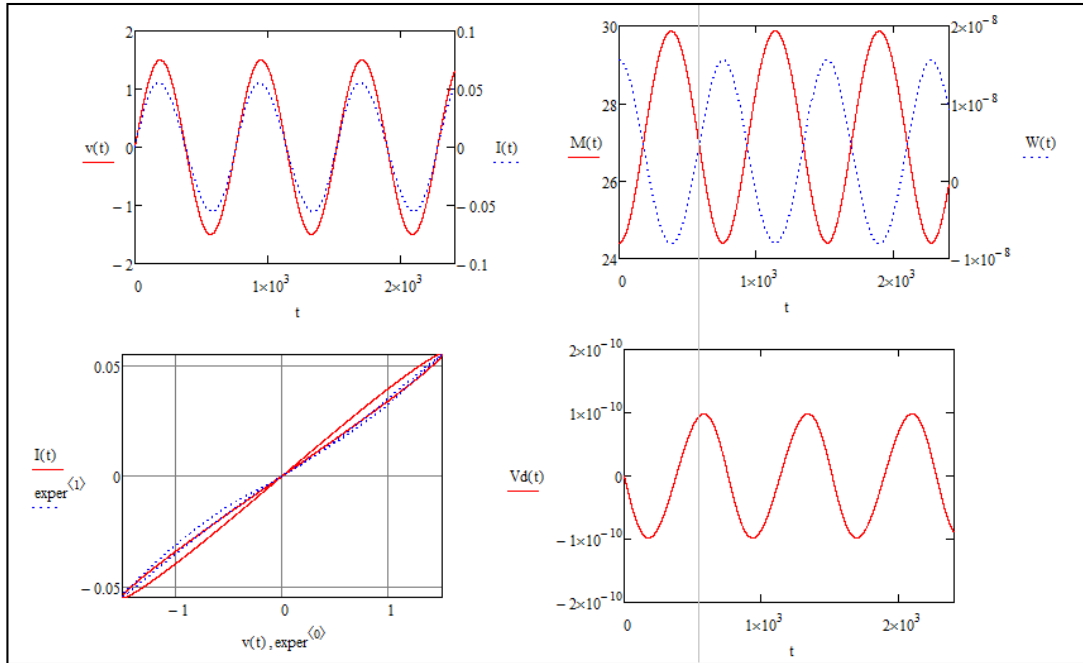
$$\frac{D}{w_0} + 1 = 2.667$$

$$Q_0 = 14.632$$

$$\Delta r = 6$$

$$R_0 = 24.4$$

$$w_0 = 1.56 \times 10^{-8}$$

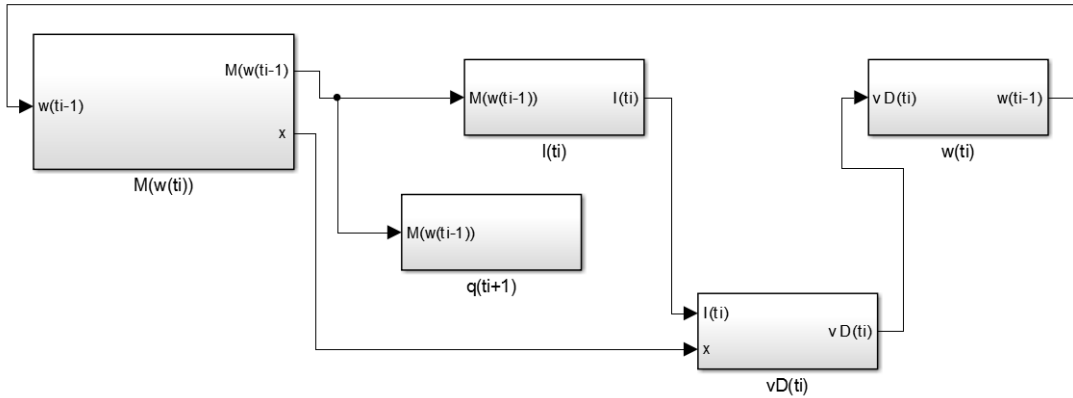


**Figura A2.1 Gráficas del comportamiento de las variables que componen al modelo lineal como función del tiempo.**

En la figura A2.1 vemos los resultados arrojados por el modelo lineal. En la primera gráfica observamos al voltaje de entrada (línea roja) y la corriente (línea azul punteada) en función del tiempo. A continuación observamos la memristancia  $M$  (línea roja) y el valor de la posición de la frontera  $w$  (línea azul punteada). Abajo se observa la gráfica de los lazos de histéresis experimental M1\_400 (línea azul punteada) y el calculado por el programa (línea roja). Finalmente se observa la gráfica de la velocidad  $v_D$  con la que se mueve la frontera entre ambas regiones.

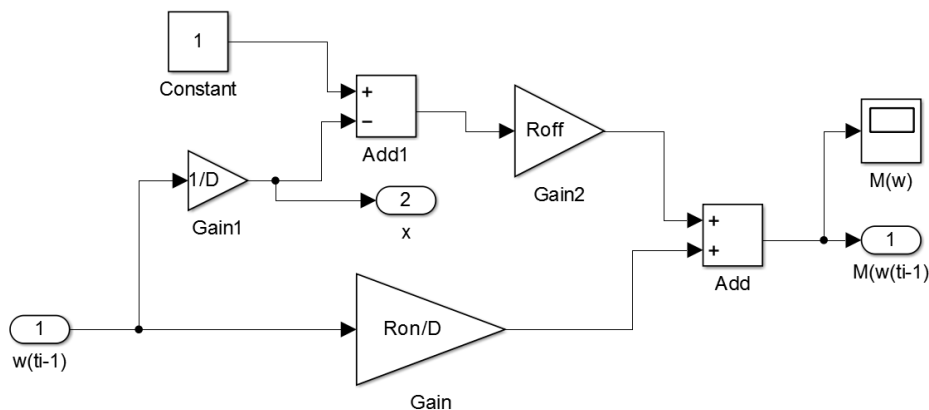
**Modelo no lineal de arrastre de vacancias.**

Los modelos no lineales se realizaron en Simulink. A continuación se muestra el diagrama a bloques que los conforma:



**Figura A2.2 Diagrama a bloques de los modelos no lineales.**

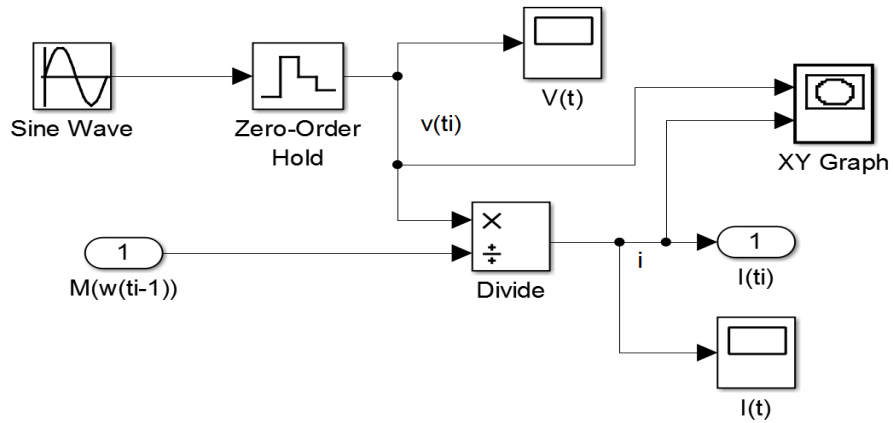
En la figura A2.2 se observa el diagrama a bloques que describe los modelos no lineales, cada bloque conforma una ecuación de dicho modelo y están interconectados entre sí.



**Figura A2.3 Diagrama esquemático para la ecuación de la memristencia.**

En la figura A2.3 se ve como está conformado el bloque de la ecuación de la memristencia. Los valores de  $R_{on}$ ,  $R_{off}$  y  $D$  son variables y se proponen en la consola de Matlab. La entrada de este bloque es  $w(t_i - 1)$  que es el valor anterior de  $w(t_i)$ . Como salidas tenemos a  $x$  que representa a  $w(t_i - 1)/D$  y a  $M(w(t_i - 1))$  que se visualiza gráficamente en función de  $t$  mediante el bloque  $M(w)$ .

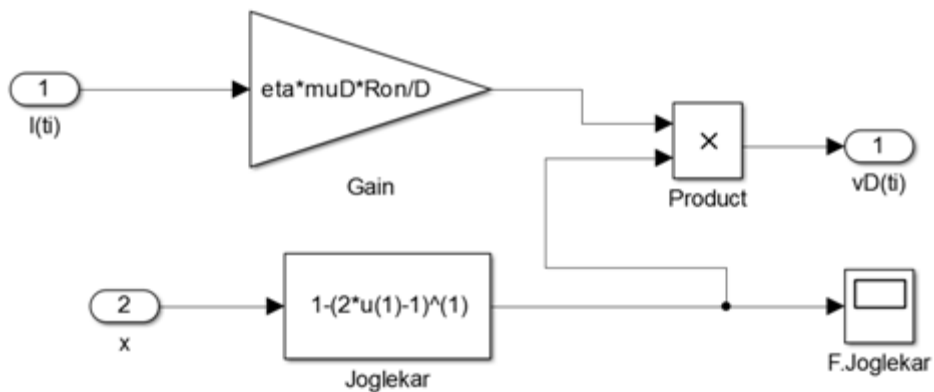
El bloque que constituye la ecuación de la corriente está compuesto a continuación:



**Figura A2.4 Diagrama esquemático que describe la ecuación de la corriente.**

La entrada de este bloque está conformada por dos señales, la primera es el bloque Sine wave que describe un voltaje de forma senoidal aplicado, se pueden definir sus características como la amplitud, fase y frecuencia. La segunda entrada viene del bloque anterior y es  $M(w(t_i - 1))$ . La salida es  $I(t_i)$  y es posible visualizarla mediante el bloque  $I(t)$ . Para observar el lazo de histéresis se coloca el bloque XY Graph que permite graficar dos funciones, en este caso se grafica la corriente  $I(t)$  contra el voltaje  $V(t)$ .

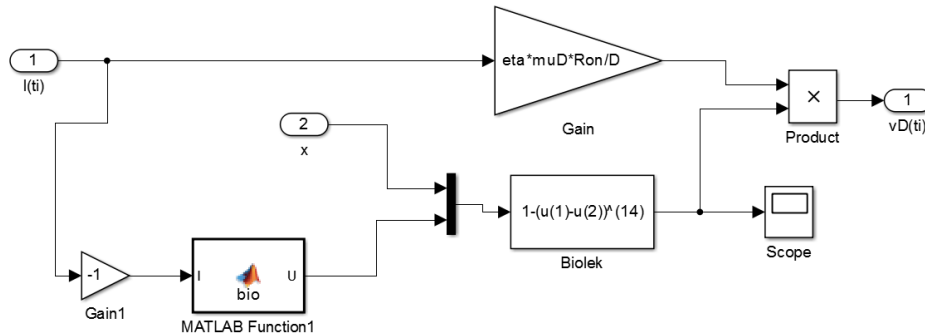
La ecuación de la velocidad  $v_D$  con que se desplaza la frontera se ilustra en el siguiente esquema:



**Figura A2.5 Diagrama esquemático para la ecuación de la velocidad de arrastre de la frontera.**

de la figura A2.5 vemos que cuenta con dos entradas la primera es la corriente  $I(t_i)$  que es la corriente en el estado actual, la segunda entrada es  $x$  que representa a  $w(t_i - 1)/D$ . El bloque de ganancia está compuesto por variables de entrada que ya han

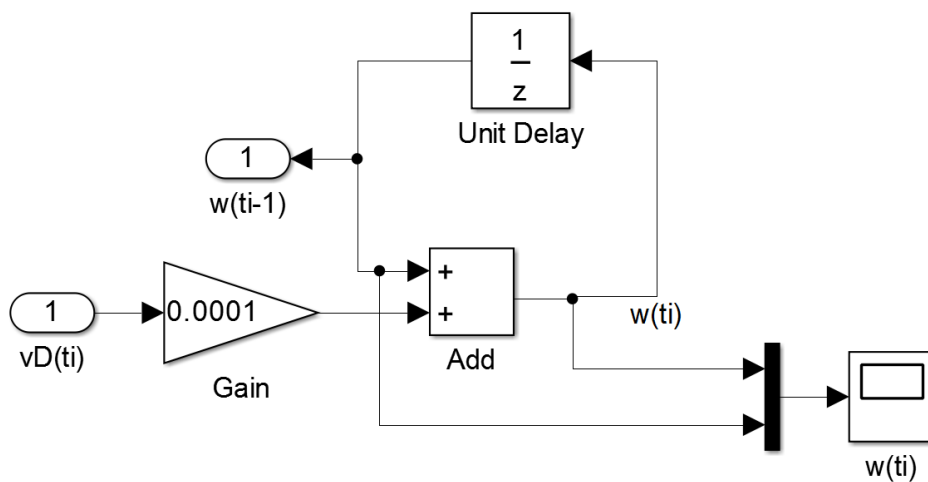
definido inicialmente, solo se agregaron  $\eta$  y  $\mu_D$  que corresponden a  $\eta$  (polaridad del dispositivo) y  $\mu_D$  (movilidad de las vacancias). El bloque Joglekar corresponde a la función ventana que se incorpora para mejorar al modelo limitando el movimiento de la frontera en el dispositivo. También es posible implementar diferentes funciones sustituyendo el bloque Joglekar por otro. A continuación se muestra la forma de hacerlo.



**Figura A2.6 Diagrama esquemático para la velocidad de arrastre usando una función ventana diferente (F. Biolek).**

En la figura A2.6 se observa la función de Biolek sustituyendo al bloque de Joglekar. El bloque de Biolek incluye una función escalón definida usando el bloque MATLAB Function.

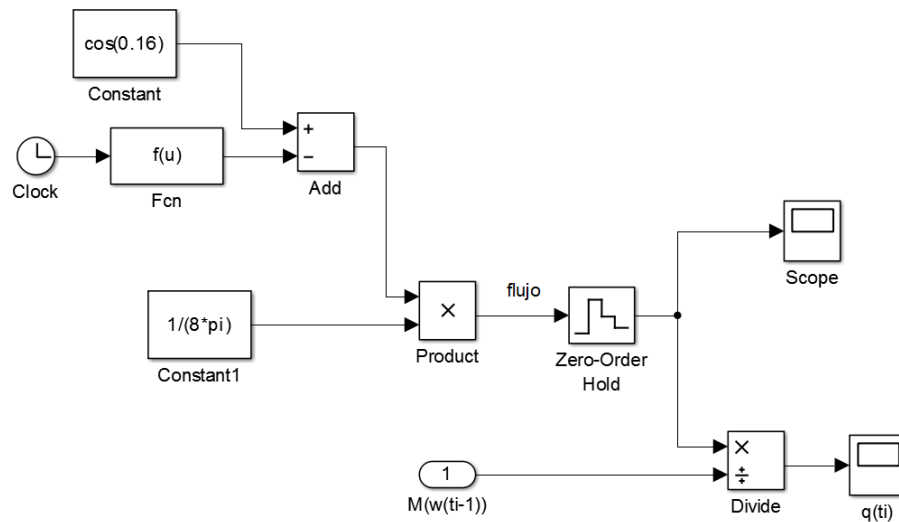
Para implementar la ecuación del valor de la posición de la frontera  $w$  se tiene el bloque mostrado en la figura A2.7.



**Figura A2.7 Diagrama esquemático para la ecuación de la posición de la frontera  $w$ .**

En la figura A2.7 que describe la ecuación de la posición de la frontera  $w$  la entrada es  $v_D(t_i)$  que es multiplicada por un intervalo de tiempo  $\Delta t$  que es constante en este caso es 0.1 ms. El bloque Unit Delay se utiliza para establecer el valor de  $w_0$ , en este caso es  $D \cdot 0.6$  siendo  $D$  la longitud del dispositivo.

La ecuación de la carga se define a continuación:

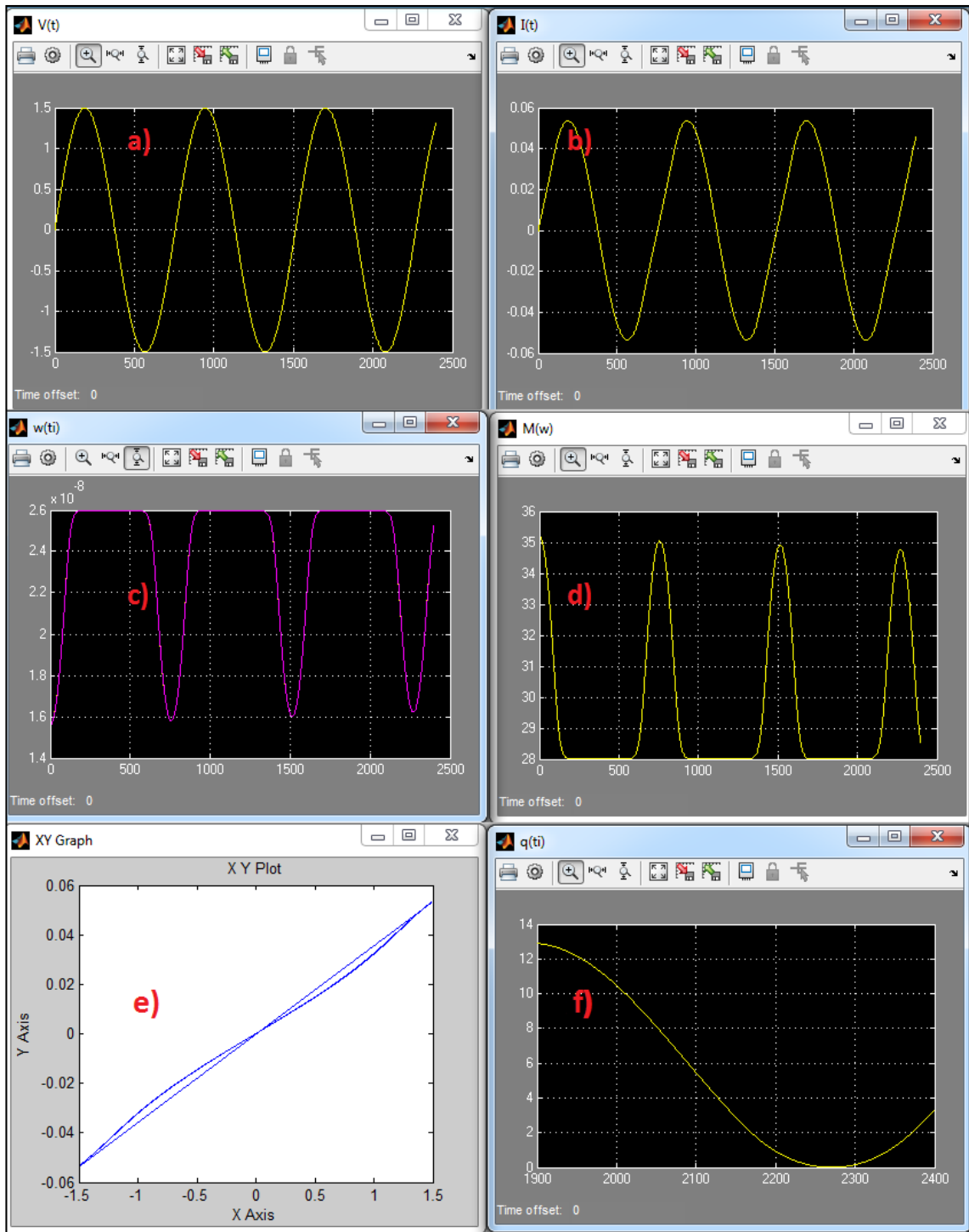


**Figura A2.8 Diagrama esquemático para la ecuación de la carga  $q$ .**

Ya que la carga está conformada por el cociente del flujo magnético y la memristencia es necesario armar la ecuación que describa al flujo magnético. Este se compone de una suma de cosenos, utilizamos los bloques Constant y Fcn para definirlos. El bloque Zero-Order Hold se utiliza para discretizar la salida del bloque que lo precede.

A continuación se muestran los resultados utilizando el modelo no lineal con la función ventana propuesta por Joglekar.





**Figura A2.9 Variables como función del tiempo que conforman el modelo no lineal utilizando la función de Biolek, a)  $V(t)$  , b)  $I(t)$ , c)  $M(t)$ , d)  $w(t)$ , e)  $V-I$  y f)  $q(t)$ .**

Como se observa, la construcción de las ecuaciones que describen a nuestro modelo se realizó mediante bloques en Simulink.