

CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDO DE VANADIO POR SPUTTERING RF Y CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

GROWTH OF THIN FILMS OF VANADIUM OXIDE BY RF SPUTTERING AND CHARACTERIZATION BY RAMAN SPECTROSCOPY

**Julián Hernández-Torres¹, Erick. O. Santos-Santiago¹, Leandro García-González¹,
Luis Zamora-Peredo¹, Teresa Hernández-Quiroz¹, Daniela Guzmán-Castillo^{1*}**

(1) Universidad Veracruzana, Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología, Bv. Adolfo Ruíz Cortines 455, Col. Costa Verde, 94294 Boca del Río, Ver. - México

*autor de contacto (e-mail: danii.guzman18@gmail.com)

Recibido: 28/06/2018 - Evaluado: 21/08/2018 - Aceptado: 24/09/2018

RESUMEN

Se fabricaron películas delgadas de óxido de vanadio por la técnica de Sputtering RF, usando un blanco de dióxido de vanadio, sobre sustratos de vidrio Corning. Las películas fueron fabricadas con diferentes valores de potencia: 40, 60, 80 y 100 W. Posteriormente, las películas fueron sometidas a tres series de tratamientos térmicos en una atmósfera de aire, usando una temperatura de 350 °C y variando el tiempo del tratamiento en una, dos y tres horas. La formación de las diferentes fases de los óxidos de vanadio fue estudiada usando microscopía Raman en función de la potencia de fabricación y de los tratamientos térmicos pos-depósito. Los resultados obtenidos mostraron que espectroscopía Raman es una técnica altamente sensible para determinar la presencia de las diferentes fases de dióxido de vanadio en películas amorfas. Se encontró que sin tratamiento térmico se puede obtener películas de pentóxido de vanadio fabricadas a 100 W.

ABSTRACT

Thin films of vanadium oxide were fabricated by the Sputtering RF technique, using a vanadium dioxide target on Corning glass substrates. The films were fabricated with different power values: 40, 60, 80 and 100 W. Subsequently, the films were subjected to three series of heat treatments in air atmosphere, using a temperature of 350 °C and varying the time of treatment in one, two and three hours. The formation of the different phases of the vanadium oxides was studied using Raman microscopy according to the fabricated power and post-deposit heat treatments. The results obtained showed that Raman spectroscopy is a highly sensitive technique to determine the presence of the different phases of vanadium oxide in amorphous films. It was found that without heat treatment it is possible to obtain films of vanadium pentoxide manufactured at 100 W.

Palabras clave: Sputtering RF, espectroscopía Raman, óxido de vanadio, tratamiento térmico

Keywords: Sputtering RF, Raman spectroscopy, vanadium oxide, heat treatment

INTRODUCCIÓN

Los óxidos de vanadio son materiales interesantes debido a sus excelentes propiedades físicas y químicas (Henrich & Cox, 1994), son utilizados en diversas aplicaciones tecnológicas como dispositivos de conmutación ópticos y eléctricos, sensores de gas, detectores de luz y catálisis (Pergament & Velichko, 2010; Huotari *et al.*, 2013). El atractivo de los óxidos de vanadio se centra en las transiciones de fase, en especial las transiciones metal-aislante (MIT). El MIT puede ser inducido por presión y / o temperatura, causando que los materiales sufran cambios en las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas (Imada *et al.*, 1998). El vanadio posee valencias múltiples (+2, +3, +4 y +5) y forma un sistema vanadio-oxígeno con múltiples óxidos de diferentes estequiometrías que son estables en una estrecha ventana de condiciones donde podemos obtener una mezcla de óxidos como VO, V₂O₃, V₄O₇, V₆O₁₁, VO₂, V₆O₁₃, V₄O₉ y V₂O₅ (Weckhuysen & Keller, 2003). Las aplicaciones de los óxidos son diversas, por ejemplo, el dióxido de vanadio (VO₂) es muy adecuado para la conmutación óptica y eléctrica (Wu *et al.*, 2013) debido a su transición de metal-aislante a temperatura de transición de ~ 68 ° C, lo que lo hace adecuado para aplicaciones de ventanas inteligentes termocrómicas (Park *et al.*, 2018). Por otra parte, el V₂O₅, por su complejidad, cristalinidad y morfología, ha sido un material muy interesante para la investigación, teniendo aplicaciones como sensores de gas (Leroy *et al.*, 2007), músculos artificiales (Livage, 2003), actuadores (Kim *et al.*, 2007), ventanas electrocrómicas (Asadov *et al.*, 2015), baterías de litio (Yao *et al.*, 2018). El V₂O₃ tiene buenas características de intercalación de iones, así como una alta capacidad teórica de almacenamiento de litio (1070mAhg⁻¹) que es mayor que la del V₂O₅ (294 mAhg⁻¹) (Li *et al.*, 2004). De manera particular, los óxidos de vanadio amorfo tienen aplicaciones como cátodos, debido a que muestran una cinética excelente, tienen una buena capacidad de retención y capacidades volumétricas que son casi el doble que las de los materiales de cátodos comerciales (Mattelaer *et al.*, 2017), por lo cual es un material interesante para fabricar.

Estos óxidos generalmente coexisten en estados combinados de oxidación, formando estructuras cristalinas complicadas, lo que hace que la fabricación de una sola fase y caracterización de estas sea un desafío, por lo cual el poder controlar la presencia de los diferentes óxidos durante su fabricación resulta fundamental. Para su fabricación como película delgada, se han utilizado diversos métodos como los son: sol-gel (Moffatt & Wigstein, 2005), deposición de laser pulsado (Beke *et al.*, 2008), Sputtering (Luo *et al.*, 2016), spray pirólisis (Mousavi *et al.*, 2013), deposición química de vapor (Warwick & Binions, 2014) y electrodeposición (Márquez, 2017), son los más utilizadas. La técnica de Sputtering ha sido utilizada para fabricar películas delgadas de óxido de vanadio debido a que pueden manipular el tiempo de deposición, presiones, flujo de gas y temperatura, y los materiales erosionados tienen una buena adhesión sobre el sustrato. La caracterización estructural de VO_x de diferente estequiometría es compleja e incompleta debido a sus múltiples estados de valencia. La difracción de rayos X (XRD), la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), y la espectroscopía Raman son usados para identificar la estructura de fase y los estados de unión. La desventaja de usar la difracción de rayos X es que no es muy sensible y no puede identificar una cantidad menor de fases de impurezas, además que no detecta fases que no sean cristalinas. El análisis XPS de los materiales de VO_x implica ajuste de curvas debido a la superposición de los picos y necesita la ayuda del análisis de XRD (Cui, Da, & Jiang, 1998). Por otro lado, debido a su alta sensibilidad, la espectroscopía Raman se ha empleado para estudiar con éxito las microestructuras de películas delgadas de óxido de metal de transición amorfo (Lee *et al.*, 1999; Lee *et al.*, 2000), lo cual la hace atractiva para estudiar las diferentes fases presentes en películas delgadas de óxido de vanadio amorfas.

En la mayoría de los trabajos utilizan dos blancos para fabricar películas delgadas en una atmósfera de oxígeno, o solo un blanco de vanadio en una atmósfera de oxígeno (Rattana *et al.*, 2018; Ling *et al.*, 2011), sin embargo, en este trabajo se propone la fabricación de películas delgadas de óxido de vanadio obtenidas por la técnica de Sputtering RF a partir de un blanco de VO₂ y sin atmósfera reactiva. También se estudia la formación de las diferentes fases de óxidos de vanadio en función de la potencia de fabricación y de los tratamientos térmicos pos-depósito usando espectroscopía Raman.

MATERIALES Y MÉTODOS

Proceso de fabricación

Se fabricaron películas delgadas de óxidos de vanadio con valores de espesor de aproximadamente 150 a 300 nm sobre sustratos de vidrio Corning de 25x75 mm, mediante un sistema de alto vacío magnetrón Sputtering RF de la marca Intercovamex modelo V3, empleando un blanco de dióxido de vanadio de 99.5 % de pureza y de un diámetro de 50.8 mm y espesor de 3.175 mm. La presión de la cámara, el flujo de argón y el tiempo de crecimiento permanecieron constantes a, 2.0×10^{-6} Torr, 15 sccm (centímetro cúbico estándar por minuto) y 0.5 h, respectivamente. Los valores de potencia para la fabricación de las películas delgadas fueron de 40, 60, 80 y 100 W, estos valores se escogieron buscando que el máximo espesor obtenido fuera de 300 nm, en el caso de la potencia de 100 W. La fabricación de las películas se realizó sin temperatura de sustrato. Previo a la fabricación, los sustratos se limpiaron en soluciones de etanol, xileno y acetona, dentro del baño ultrasónico Ultrasonic Cleaner AS5150B, con el fin de remover grasa o contaminación que pudieran tener en la superficie y así facilitar la deposición.

Proceso de tratamiento térmico pos-depósito

Las películas se sometieron a tratamientos térmicos en aire a una temperatura de 350 °C y se varió el tiempo del tratamiento. En tratamientos inferiores a 350 °C, no hay respuesta alguna de la existencia de alguna fase del óxido de vanadio, y en los tratamientos arriba de 350 °C las películas se vuelven opacas. Los procesos de tratamiento térmico se realizaron usando una mufla de la marca YAMATO modelo FO300CR. Se realizaron tres series de tratamientos térmico. La primera serie de películas se introdujeron dentro de la mufla y al llegar a la temperatura de 350 °C, se comenzó a contar el tiempo hasta llegar a 1 h, después se disminuyó la temperatura a 26 °C y se dejó enfriar las películas. Las series dos y tres fueron a la misma temperatura de 350 °C, los tiempos del tratamiento fueron de 3 y 5 h, respectivamente. La información estructural de las películas delgadas de óxidos de vanadio fue determinada usando espectroscopía Raman. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente utilizando un microscopio Thermo Scientific DXR. La longitud de onda láser y la potencia fueron de 532 nm y 10 mW, respectivamente, usando un objetivo de 50x.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran los espectros Raman de las películas fabricadas antes del tratamiento térmico. Los resultados de las películas fabricadas a 40, 60 y 80 W, no muestran alguna señal Raman. Sin embargo, la película fabricada a 100 W, muestra bandas en 120 (Shaohong, Juan, Qiucheng, Liangpeng, & Xinjun, 2016), 145 y 256 cm^{-1} relacionadas a la presencia del VO_2 (Schilbe, 2002).

En la Figura 2 se muestran los espectros Raman de las películas delgadas después del tratamiento térmico a 350 °C por 1 h. Las películas mostraron un comportamiento amorfo al no presentar modos vibracionales de alguna fase del óxido de vanadio. La desaparición de las señales de la película fabricada a 100 W se debe a que el tiempo de tratamiento térmico no permite la formación de fases del óxido de vanadio o en su caso, no puede haber una transformación de fases. Por otro lado, aparecen modos vibracionales en la película fabricada a 60 W en 120 (Shaohong *et al.*, 2016) y 424 cm^{-1} , correspondientes al VO_2 . La señal en 300 cm^{-1} hace referencia a la fase del V_2O_3 (Shaohong *et al.*, 2016), fase intermedia entre el VO y VO_2 . Por otra parte, las señales en 955 y 970 cm^{-1} , son señales referenciadas al V_2O_5 (Baddour-Hadjean *et al.*, 2008). En 175 cm^{-1} aparece una señal de algún óxido de vanadio no identificado.

La segunda serie de películas fue tratada térmicamente a una temperatura de 350 °C por 3 h, los resultados de espectroscopía Raman son mostrados en la Figura 3. La película fabricada a 40 W sigue sin mostrar señal alguna del óxido de vanadio. En la película a 60 W, las señales en 120, 175, 300 y 424 cm^{-1} desaparecen, y se forma una nueva en 510 cm^{-1} relacionada con la fase del VO_2 (Pan *et al.*, 2004), de las señales en 955 y 970 cm^{-1} que se

muestran en la película fabricada a 60 W de la Figura 2, desaparece la señal en 970 y aparece una en 918 cm^{-1} , manteniéndose la señal en 956 cm^{-1} relacionadas al V_2O_5 (Rattana *et al.*, 2018).

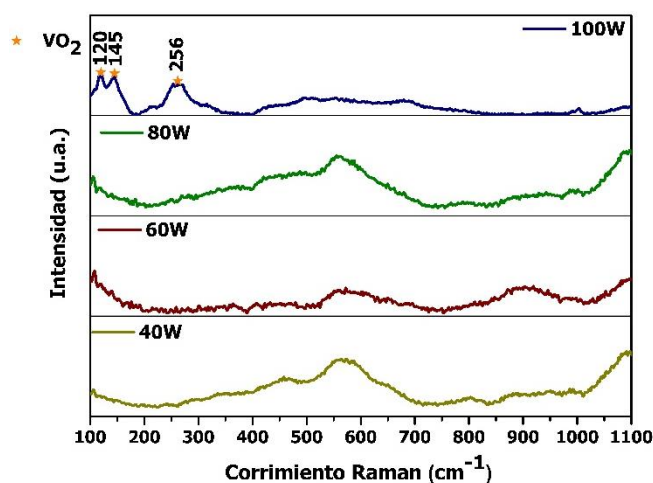


Fig. 1: Espectros Raman de películas fabricadas a 40, 60, 80 y 100 W, sin tratamiento térmico pos-depósito.

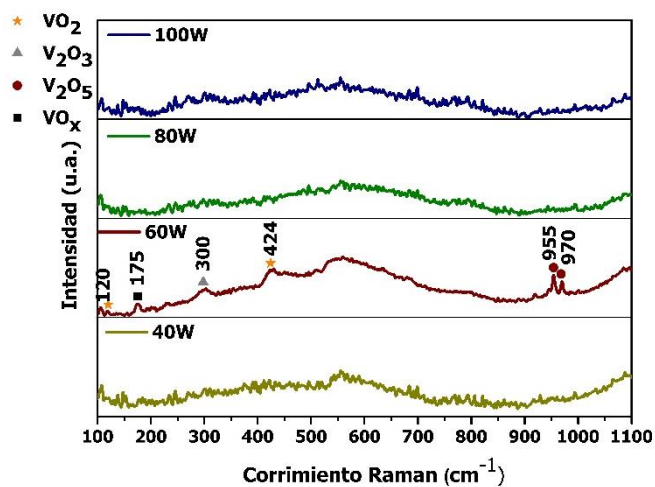


Fig. 2: Espectros Raman de películas fabricadas a 40, 60, 80 y 100 W, al ser sometidas al tratamiento térmico pos-depósito a una temperatura de 350 °C por 1 h.

En las películas fabricadas a 80 y 100 W, se forman modos vibracionales similares, relacionados al VO_2 (135, 172, 196, 325, 385, 475 y 800 cm^{-1}) (Ureña-Begara *et al.*, 2017; Shaohong *et al.*, 2016). Se presentan las fases del V_2O_3 en 214 cm^{-1} (Shaohong *et al.*, 2016), y 956 cm^{-1} vinculada al V_2O_5 , en la película fabricada a 80 W.

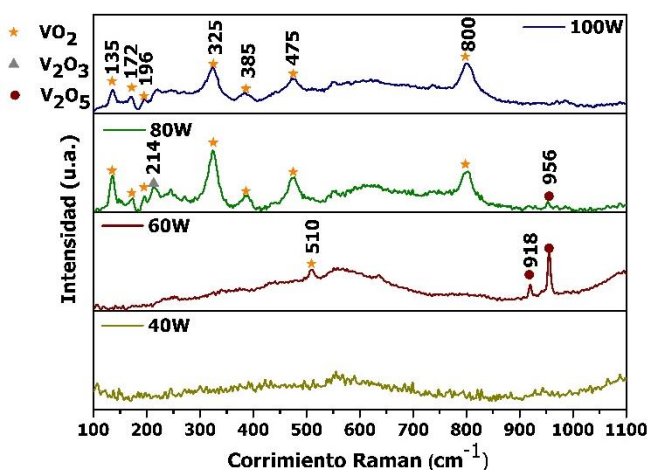


Fig. 3: Espectros Raman de películas fabricadas a 40, 60, 80 y 100 W, al ser sometidas al tratamiento térmico pos-depósito a una temperatura de 350 °C por 3 h.

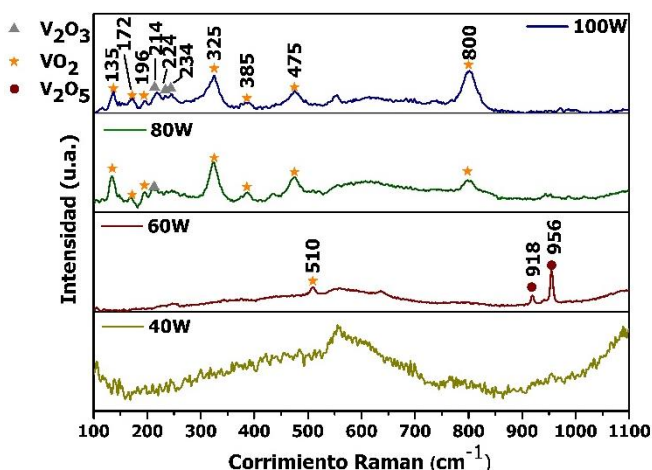


Fig. 4: Espectros Raman de películas fabricadas a 40, 60, 80 y 100 W, al ser sometidas al tratamiento térmico pos-depósito de recocido a una temperatura de 350 °C por 5 h.

La tercera serie de películas fueron sometidas a tratamientos térmicos a 350 °C por 5 h, los espectros Raman de las películas mencionadas se muestran en la Figura 4. En la película fabricada con una potencia de 40 W, muestra un comportamiento amorfo, por lo tanto, no es recomendable este valor de potencia para la fabricación de películas. Con un incremento en el tiempo del tratamiento de 3 a 5 h, en la película fabricada a 60 W no

muestra algún cambio en las fases ya presentes de 510, 918 y 956 cm^{-1} . Las señales correspondientes al VO_2 (135, 172, 196, 325, 385, 475 y 800 cm^{-1}) en las películas de 80 y 100 W se estabilizan ya que no se modificaron al incrementar el tiempo del tratamiento de 3 a 5 h. La fase del V_2O_3 en 214 cm^{-1} , en la película fabricada a 80 W permanece constante, a diferencia de la película a 100 W, donde a cinco horas de tratamiento, aparecen señales relacionadas a esta fase en 214, 234 y 244 cm^{-1} (Shaohong *et al.*, 2016).

De los resultados obtenidos de espectroscopía Raman se observa que esta técnica es una herramienta eficaz en el análisis de fases de óxido de vanadio en sistemas amorfos. Se encuentra que a potencias altas de 100 W y sin tratamiento térmico es posible fabricar películas delgadas con la fase VO_2 , y con tratamientos térmicos a 3 y 5 h, se obtienen películas con una mezcla de fases de VO_2 , V_2O_3 y V_2O_5 . A una potencia de fabricación menor, 80 W y tratamientos de recocido 1, 3 y 5 h, se pueden obtener películas con una mezcla de fases de VO_2 , V_2O_3 y V_2O_5 . Se obtienen películas de VO_2 , V_2O_3 y V_2O_5 , en películas fabricadas utilizando una potencia de 60 W y al ser tratadas térmicamente a 1 h, en los tratamientos de 3 y 5 h, se obtienen películas de VO_2 y V_2O_5 . No se obtienen señales en películas fabricadas a 40 W.

CONCLUSIONES

Se logró estudiar el efecto de variar (incrementar) la potencia en la fuente RF del sistema de Sputtering, y la importancia del tiempo de los tratamientos térmicos pos-depósito. Antes del tratamiento térmico se pueden obtener fases del VO_2 en películas fabricadas a una potencia de 100 W. Sin embargo, en las películas fabricadas a menor potencia, se pueden obtener fases del óxido de vanadio con tratamientos térmicos a una temperatura de 350 °C con tiempos de 1, 3 y 5 h. Se demostró que la técnica de espectroscopía Raman es eficaz para detectar fases de óxido de vanadio en las películas delgadas, aunque tengan un comportamiento amorfo.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), a través del proyecto 183355, por los beneficios otorgados para que se realizará este trabajo de investigación.

REFERENCIAS

1. Asadov, A., Mukhtar, S. & Gao, W. (2015). Crystal structure development of vanadium oxide thin films deposited by a magnetron sputtering technique. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 33 (4), 041802. <https://doi.org/10.1116/1.4922628>
2. Baddour-Hadjean, R., Pereira-Ramos, J.P., Navone, C. & Smirnov, M. (2008). Raman Microspectrometry Study of Electrochemical Lithium Intercalation into Sputtered Crystalline V_2O_5 Thin Films. *Chemistry of Materials*, 20 (5), 1916–1923.
3. Beke, S., Giorgio, S., Kőrösi, L., Nánai, L. & Marine, W. (2008). Structural and optical properties of pulsed laser deposited V_2O_5 thin films. *Thin Solid Films*, 516 (15), 4659–4664. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.08.113>.
4. Cui, J., Da, D. & Jiang, W. (1998). Structure characterization of vanadium oxide thin films prepared by magnetron sputtering methods. *Applied Surface Science*, 133 (3), 225–229.
5. Henrich, V.E. & Cox, P.A. (1994). The Surface Science of Metal Oxides. *Hardcover*, 29(12), 1994.
6. Huotari, J., Lappalainen, J., Puustinen, J. & Lloyd Spetz, A. (2013). Gas sensing properties of pulsed laser deposited vanadium oxide thin films with various crystal structures. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 187, 386–394.

7. Imada, M., Fujimori, A. & Tokura, Y. (1998). Metal-insulator transitions. *Reviews of Modern Physics*, 70(4), 1039–1263.
8. Kim, Y.K., Park, S.J., Koo, J.P., Kim, G.T., Hong, S. & Ha, J. S. (2007). Control of adsorption and alignment of V2O5 nanowires via chemically functionalized patterns. *Nanotechnology*, 18 (1), 015304. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/1/015304>
9. Lee, S.-H., Cheong, H.M., Tracy, C.E., Mascarenhas, A., Pitts, J.R., Jorgensen, G., *et al.* (2000). Alternating current impedance and Raman spectroscopic study on electrochromic α -WO₃ films. *Applied Physics Letters*, 76 (26), 3908–3910.
10. Lee, S.-H., Cheong, H.M., Zhang, J.-G., Mascarenhas, A., Benson, D.K. & Deb, S.K. (1999). Electrochromic mechanism in α -WO₃- γ thin films. *Applied Physics Letters*, 74(2), 242–244.
11. Leroy, C.M., Achard, M.F., Babot, O., Steunou, N., Massé, P., Livage, J., *et al.* (2007). Designing nanotextured vanadium oxide-based macroscopic fibers: Application as alcoholic sensors. *Chemistry of Materials*, 19(16), 3988–3999.
12. Li, H., Balaya, P. & Maier, J. (2004). Li-Storage via Heterogeneous Reaction in Selected Binary Metal Fluorides and Oxides. *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (11), A1878.
13. Ling, Z., Jianhui, T., Hao, F. & Jingzhong, C. (2011). Study on mixed vanadium oxide thin film deposited by RF magnetron sputtering and its application. *Physics Procedia*, 18, 73–76.
14. Livage, J. (2003). Actuator materials: Towards smart artificial muscle. *Nature Materials*, 2(5), 297–299.
15. Luo, Y.Y., Pan, S.S., Xu, S.C., Zhong, L., Wang, H. & Li, G.H. (2016). Influence of sputtering power on the phase transition performance of VO₂ thin films grown by magnetron sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*, 664, 626–631.
16. Márquez, J. (2017). Diseño de Electro catalizadores de Platino modificados con Óxidos de Vanadio (V2Ox) para la Cátodos de Baterías. *Ciencia e Ingeniería*, 38(1), 53-64.
17. Mattelaer, F., Geryl, K., Rampelberg, G., Dendooven, J. & Detavernier, C. (2017). Amorphous and Crystalline Vanadium Oxides as High-Energy and High-Power Cathodes for Three-Dimensional Thin-Film Lithium Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9(15), 13121–13131.
18. Moffatt, C. & Wigstein, A. (2005). Sol-gel synthesis of VO₂ thin films and the effects of W and Re doping. Sensor Technology. Technical report. FOI – Swedish Defence Research Agency. FOI-R--1684--SE.
19. Mousavi, M., Kompany, A. & Shahtahmasebi, N. (2013). Effect of S-doping on structural , optical and electrochemical properties of vanadium oxide thin films prepared by spray pyrolysis. *Physical Scr.*, 065701 (88). <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0031-8949/88/06/065701/meta>.
20. Pan, M., Liu, J., Zhong, H., Wang, S., Li, Z., Chen, X., *et al.* (2004). Raman study of the phase transition in VO₂ thin films. *Journal of Crystal Growth*, 268 (1), 178–183.
21. Park, J., Ahn, K., Yu, S., An, J., Hoon, T. & Kim, M. (2018). Oxidation state control of solution-processed vanadium oxide thin- films and resistive switching of VO₂ thin- film in a metastable state. *Thin Solid Films*, 648 (September 2017), 69–75.

22. Pergament, A. & Velichko, A. (2010). Metal-insulator transition i-n thin films of vanadium dioxide: The problem of dimensional effects. *Thin Solid Films*, 518 (6), 1760–1762.
23. Rattana, T., Suwanboon, S. & Kedkaew, C. (2018). Effect of oxygen gas flow rate on phase transformation and morphology of vanadium oxide thin films. *Materials Today: Proceedings*, 5 (6), 13870–13873.
24. Schilbe, P. (2002). Raman scattering in VO₂. *Physica B: Condensed Matter*, 316, 600–602.
25. Shaohong, Z., Juan, F., Qiucheng, S., Liangpeng, W. & Xinjun, L. (2016). In Situ Characterization on Thermal Transitions of VO₂(B): Toward VO₂(R) and V₂O₃. *Rare Metal Materials and Engineering*, 45 (6), 1374–1380.
26. Ureña-Begara, F., Crunteanu, A. & Raskin, J.-P. (2017). Raman and XPS characterization of vanadium oxide thin films with temperature. *Applied Surface Science*, 403, 717–727.
27. Warwick, M.E.A. & Binions, R. (2014). Chemical vapour deposition of thermochromic vanadium dioxide thin films for energy efficient glazing. *Journal of Solid State Chemistry*, 214, 53–66.
28. Weckhuysen, B.M. & Keller, D. E. (2003). Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis. *Catalysis Today*, 78 (1-4 SPEC.), 25–46.
29. Wu, C., Feng, F. & Xie, Y. (2013). Design of vanadium oxide structures with controllable electrical properties for energy applications. *Chemical Society Reviews*, 42 (12), 5157.
30. Yao, J., Li, Y., Massé, R.C., Uchaker, E. & Cao, G. (2018). Revitalized interest in vanadium pentoxide as cathode material for lithium-ion batteries and beyond. *Energy Storage Materials*, 11, 205–259.

