

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
SECRETARIA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

Cap MARCELO SILVA BORTOLINI DE CASTRO

**PRODUÇÃO DE FILMES FINOS DE DIÓXIDO DE VANÁDIO POR
PULVERIZAÇÃO CATÓDICA**

Rio de Janeiro

2003

SUMÁRIO

	LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	9
	LISTA DE TABELAS.....	17
	LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	18
	LISTA DE SIGLAS.....	21
1	INTRODUÇÃO.....	24
1.1	Radiação Infravermelha.....	24
1.2	Detectores de Radiação Infravermelha.....	28
1.2.1	Fotodetectores ou Detectores Quânticos.....	29
1.2.1.1	Detectores Fotovoltaicos.....	29
1.2.1.2	Detectores Fotocondutores.....	30
1.2.2	Termodetectores ou Detectores Térmicos.....	30
1.2.2.1	Célula de Golay.....	31
1.2.2.2	Termopilhas.....	32
1.2.3	Aplicação dos Detectores de Infravermelho.....	33
1.3	Enquadramento do Trabalho.....	39
2	OBJETIVO.....	40
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	41
3.1	Bolômetro.....	41
3.1.1	Constituição de um Bolômetro.....	42
3.1.2	Materiais para Bolômetros.....	45
3.2	Vanádio e seus Óxidos.....	48
4	FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	52
4.1	Radiação Eletromagnética, Corpo Negro e Excitância.....	52
4.1.1	Transmitância, Absorbância e Refletância.....	52
4.1.1.1	Reflexão.....	52
4.1.1.2	Absorção.....	53

4.1.1.3	Transmissão.....	54
4.1.1.4	Relação entre Refletância, Absorbância e Transmitância.....	55
4.1.2	Lei de Planck.....	55
4.1.3	Corpo Negro.....	60
4.1.4	Excitância Espectral.....	62
4.2	Parâmetros Importantes de um Detector.....	64
4.2.1	Incidência.....	64
4.2.2	Responsividade.....	64
4.2.3	Razão Sinal-Ruído.....	65
4.2.4	Potência Equivalente de Ruído (NEP).....	66
4.2.5	Detectividade.....	67
4.3	Semicondutores.....	67
4.4	Espectroscopia Óptica e Cálculo da Banda Proibida.....	70
4.5	Difração de Raios X.....	73
4.6	Espectroscopia de Fotoelétron Excitado por Raios X (XPS).....	77
5	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	80
5.1	Técnica de Deposição por Pulverização Catódica.....	80
5.2	Seleção do Alvo.....	82
5.3	O Equipamento.....	83
5.4	Corte e Limpeza dos Substratos.....	87
5.5	Procedimento de Deposição.....	89
5.5.1	Deposições com Atmosfera Mista de Argônio e Oxigênio.....	91
5.5.2	Designação de Deposições e Amostras.....	92
5.6	Tratamentos Térmicos.....	94
5.7	Ensaio.....	96
5.7.1	Espectroscopia Óptica.....	96
5.7.2	Difração de Raios X.....	97
5.7.3	Espectroscopia de Fotoelétron Excitado por Raios X (XPS).....	98
5.7.3.1	Calibração do Equipamento (XPS).....	98
5.7.4	Caracterização Elétrica.....	100
5.7.4.1	Coeficiente de Variação da Resistividade em Função da Temperatura (TCR)	104

6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	105
6.1	Deposições Iniciais.....	105
6.1.1	Séries C, D e E.....	105
6.1.2	Série F.....	109
6.1.3	Série G.....	109
6.2	Deposições Finais.....	114
6.2.1	Séries H, J, K.....	116
6.2.2	Séries L, M, N.....	121
6.2.3	Séries P, Q, R.....	128
6.2.4	Séries S, T, V.....	136
6.3	Análises Comparativas.....	142
6.3.1	Parâmetros de Deposição.....	142
6.3.2	Aquecimento do Substrato e Cristalinidade.....	146
6.3.3	Coloração dos Filmes e Difração de Raios X.....	146
6.3.4	Resistividade e Tratamento Térmico.....	148
6.3.5	Ciclos de Histerese.....	150
6.3.6	Bandas Proibidas.....	151
6.3.7	Coefficiente de Variação da Resistividade em Função da Temperatura (TCR)	153
7	CONCLUSÃO	157
8	COMENTÁRIOS FINAIS	158
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	159

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi produzir filmes finos de dióxido de vanádio (VO_2) por pulverização catódica, assistida por um campo magnético permanente, que servissem de base, como material fotossensível, para um termodetector do tipo bolômetro.

Utilizou-se um alvo cerâmico de 3 polegadas de diâmetro por 1/8 da polegada de espessura de pentóxido de divanádio (V_2O_5), para a deposição dos filmes. Diversos parâmetros de deposição como atmosfera gasosa, pressão, potência aplicada ao canhão de íons, tipo e temperatura dos substratos, e taxa de crescimento dos filmes foram variados, sendo os resultados analisados e comparados.

Pelo menos um filme depositado, sob cada uma das diferentes condições de deposição, foi tratado termicamente em alto vácuo (pressão inferior a 1×10^{-5} Torr ou $1,33 \times 10^{-3}$ Pa), por três horas, à temperatura de 500°C (773 K). Antes de cada tratamento, o sistema de vácuo era purgado três vezes com nitrogênio gasoso (N_2) para diminuir a pressão parcial de oxigênio. As amostras tratadas termicamente foram analisadas e comparadas com as primeiras (sem tratamento).

Os fatores de maior relevância para as propriedades dos filmes depositados são a composição de atmosfera de deposição e a temperatura do substrato. Concluiu-se, também, que o tratamento térmico foi eficaz para reduzir um filme de V_2O_5 para VO_2 , entretanto, não foi eficiente para produzir uma elevada recristalização no mesmo.

Embora os filmes produzidos não sejam constituídos apenas de VO_2 , os valores de TCR encontrados ($-0,2$ a $-1,5$ %/K à 25°C) possibilitam o emprego destes filmes como sensores de infravermelho tipo bolômetro não resfriados.

ABSTRACT

The aim of this work was to produce vanadium dioxide (VO_2) thin films by magnetron sputtering so as to use them as a heat-sensitive layer of a bolometer thermal detector.

It was used a 3 x 1/8 inch vanadium pentoxide (V_2O_5) ceramic target. The deposition conditions (atmosphere, pressure, ions gun power, kind of substrate and its temperature, growth rate) was varied. All deposited thin films were analysed and compared.

At least one deposited film, from each kind of deposition condition, was thermally treated under high vacuum (pressure less than 1×10^{-5} Torr ou $1,33 \times 10^{-3}$ Pa), for 3 hours, at 500 °C (500 K). Before each treatment, the deposition chamber was purged three times by nitrogen gas so as to reduce the oxygen partial pressure. All samples were analysed and compared.

The properties of the thin deposited films depend first of all on the gas atmosphere and the substrate temperature. Other conclusion was that the heat treatment was able to reduce a V_2O_5 to a VO_2 film. However, the heat treatment was not able to produce a high recrystallized thin film.

In spite of the produced films has only one VO_2 phase, the TCR (-0,2 a -1,5 %/K à 25 °C) makes this films able to being used as uncooled infrared bolometer sensors.

This is the first related time that someone produce VO_2 thin films by magnetron sputtering of a V_2O_5 target in Brazil.

1 INTRODUÇÃO

Os cinco sentidos do ser humano permitem a ele perceber o meio que o circunda. Apesar destas maravilhosas criações da natureza, estes sensores orgânicos são limitados. Para superar esta barreira, o homem usou de um outro dom, a sua inteligência, e criou outros sensores para ampliar sua própria capacidade.

Os sensores, também chamados de detectores, são em essência transdutores, ou seja, transformam um sinal físico (mecânico, térmico, magnético, elétrico, óptico ou químico) em um outro, de características diferentes, que sejam mais adequadas à percepção humana. Graças a estes equipamentos pode-se: perceber um princípio de incêndio, com um detector de fumaça, evitando-se um mal maior; encontrar uma mina enterrada num campo de batalha, com um detector de metais; avaliar o ínfimo alongamento de um material submetido a um esforço mecânico, com um sensor de deformação (strain gauge); etc.

Dentre os inúmeros tipos de detectores existentes, os sensores de infravermelho possibilitam a percepção da radiação eletromagnética em faixas que vão desde 1 μm até 14 μm de comprimento de onda, dependendo do detector. Suas aplicações são amplas, sendo utilizados nas mais diversas áreas de trabalho, em especial no campo militar.

Tendo em vista a sua vital necessidade no campo bélico, o estudo dos materiais empregados na construção de sensores infravermelhos é de grande interesse para o Exército Brasileiro e demais forças armadas, sendo este o principal motivador deste trabalho.

1.1 RADIAÇÃO INFRAVERMELHA

Para se entender o funcionamento de um sensor qualquer, primeiramente deve-se conhecer o seu objeto de análise, ou seja, aquilo que se deseja monitorar. No caso deste trabalho, o objeto é a radiação infravermelha.

A radiação infravermelha não difere, em essência, da luz visível ou das ondas de rádio, pois, assim como as demais, é a propagação de uma oscilação de campos magnéticos e elétricos. Posiciona-se no espectro de radiação eletromagnético entre o vermelho (luz visível)

e as microondas, conforme apresentado na FIG. 1.1. Definindo mais especificamente, inclui os comprimentos de onda entre $0,76 \mu\text{m}$ a 1mm (TOISON, 1964, pág. 4).

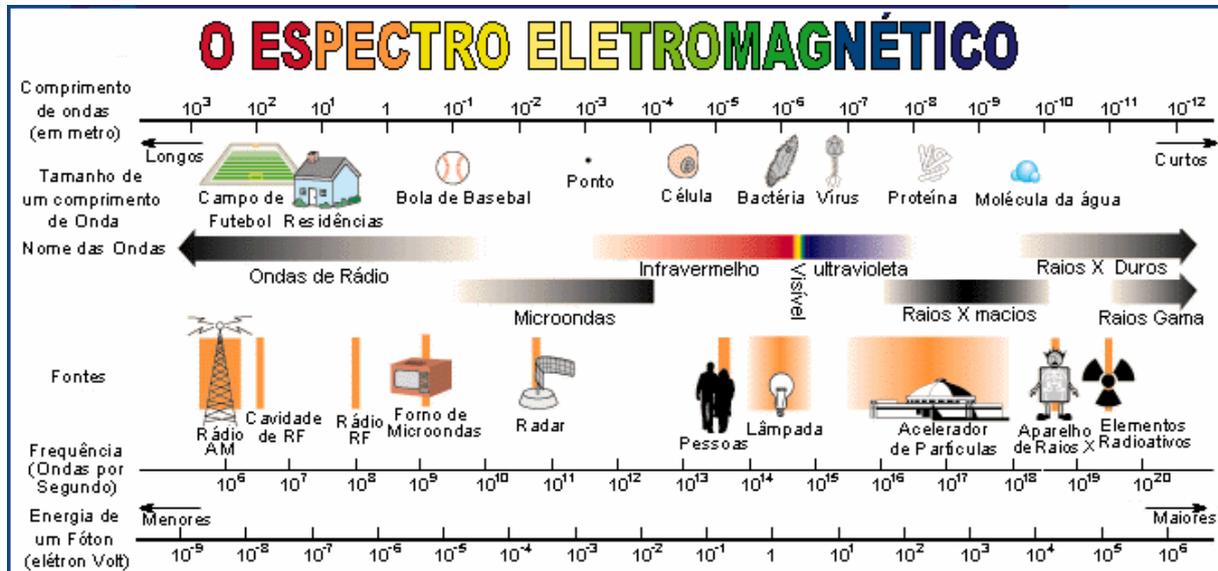


FIG. 1.1 – Espectro Eletromagnético (ELECTRO OPTICAL INDUSTRIES).

Esta forma de radiação foi descoberta em 1800 por Willian Herschel. Em seu experimento, o pesquisador utilizou um prisma para dividir o espectro solar e percorreu as zonas irradiadas com um termômetro de mercúrio (FIG. 1.2). Ocasionalmente, ele percebeu um considerável aumento de temperatura fora da região iluminada visível, próxima ao vermelho, denominando a radiação que nesta incidia de “*the invisible rays*”, “*the thermometrical spectrum*”, “*the rays that occasion heat*” e “*dark heat*”. A similaridade entre a radiação visível e a infravermelha, entretanto, somente foi demonstrada por Ampère em 1835.

Apesar de todas as radiações interagirem com a matéria, sendo de alguma forma absorvidas e degradando-se como calor, elevando a temperatura dos corpos, a radiação infravermelha destaca-se das demais neste ponto, sendo o tipo de radiação que provoca o maior efeito de aquecimento sobre estes (TOISON, 1964, pág. 5). Portanto, não foi por acaso que Herschel observou um considerável aumento de temperatura no termômetro quando o colocou sob a incidência da radiação infravermelha.

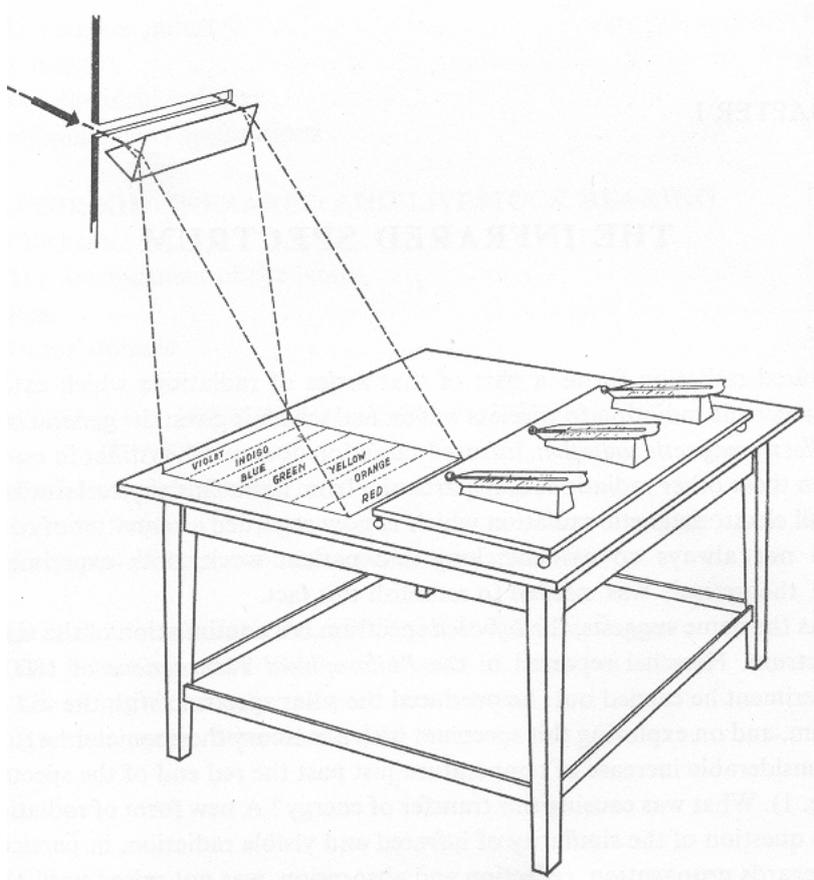


FIG 1.2 – Experimento de Herschel (TOISON, 1964, pág. 2).

Todos os corpos, mesmo aqueles que para o ser humano parecem estar frios, como o gelo, emitem radiação infravermelha, com intensidades e comprimentos de onda que dependem de sua temperatura. Esta relação será apresentada mais adiante, quando se tratará especificamente da radiação de corpo negro.

Há diversas outras aplicações para a radiação infravermelha, além do aquecimento de corpos.

A Espectroscopia Infravermelha é uma técnica de análise, utilizada nos meios científico e industrial, que proporciona importantes informações sobre a estrutura e a composição dos materiais.

Devido ao fato da radiação infravermelha penetrar em nuvens e nevoeiros melhor que a luz visível, a Fotografia Infravermelha pode frequentemente ser utilizada quando da impossibilidade dos métodos fotográficos ordinários.

Aplicações no ramo das comunicações e a possibilidade de observação em situações de ausência de luz visível tornaram a radiação infravermelha de elevado interesse para a atividade militar, especialmente nas faixas de comprimento de onda 3 – 5 μm e 8 – 14 μm . Nestas faixas ocorrem as chamadas janelas atmosféricas, onde a transmitância do ar é máxima. A FIG. 1.3 mostra este comportamento, bem como as linhas de absorção de alguns gases componentes da atmosfera terrestre, responsáveis pela forma da curva (SOUZA, 2001, pág. 9). Vale a pena ressaltar que a curva apresentada refere-se a uma camada de ar de aproximadamente 2 Km. Menores distâncias correspondem a menores absorções, e conseqüentemente a mudanças na forma da curva.

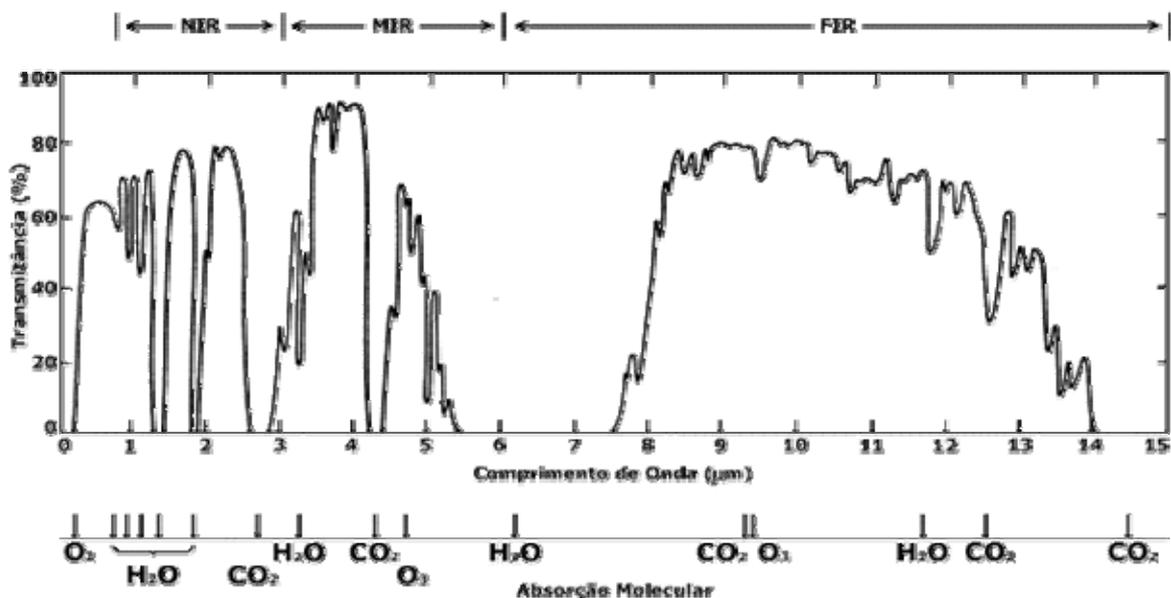


FIG. 1.3 – Espectro de transmissão da atmosfera terrestre, nas faixas do infravermelho próximo, médio e distante. O espectro corresponde a uma camada de 1830 m de ar ao nível do mar e com 40% de umidade relativa a 25°C (SOUZA, 2001, pág. 9).

O espectro infravermelho é freqüentemente subdividido por comprimentos de onda, não havendo, entretanto, um consenso entre os autores. Tidrow, em seu trabalho (TIDROW, 2001), adotou a nomenclatura: infravermelho de onda curta (SWIR - short-wave infrared) para os comprimentos de onda entre 1 e 3 μm ; infravermelho de onda média (MWIR - medium-wave infrared) indo de 3 à 5 μm ; infravermelho de onda longa (LWIR - long-wave infrared) entre 8 e 12 μm ; e infravermelho de onda muito longa (VLWIR - very-long-wave

infrared) para comprimentos de onda maiores que $12\mu\text{m}$. A subdivisão mais comum, entretanto, e utilizada em outros trabalhos neste instituto (SOUZA, 2001, pág. 10), é: infravermelho próximo (NIR - near infrared) indo de $0,75$ a $3\mu\text{m}$; infravermelho médio (MIR - medium infrared) entre 3 e $6\mu\text{m}$; infravermelho distante (FIR - far infrared) indo de 6 a $15\mu\text{m}$; e infravermelho extremo (XIR – extreme infrared) para comprimentos de onda entre 15 e $1000\mu\text{m}$.

1.2 DETECTORES DE RADIAÇÃO INFRAVERMELHA

Conforme dito anteriormente, a função de um detector de infravermelho é converter a radiação incidente sobre ele num outro tipo de sinal, sendo o elétrico o mais comum deles. Este sinal elétrico pode ser posteriormente amplificado, filtrado e processado, utilizando-se dos recursos eletrônicos hoje dominados pela engenharia.

O que parece simples na teoria, na prática não o é. Alguns fatores dificultam a detecção do infravermelho, quais sejam (SOUZA, 2001, pág. 29):

- a energia do fóton é baixa (da ordem de 1 eV);
- como o sinal elétrico gerado é pouco intenso, o ruído térmico tem que ser minimizado pelo resfriamento do detector, o que aumenta muito o seu custo de fabricação e dificulta sua operação;
- aplicações analíticas quase sempre requerem informações sobre uma larga faixa espectral, o que necessita da utilização de um detector não seletivo, isto é, muito abrangente, com resposta espectral ampla (banda larga).

Sendo assim, há detectores mais baratos e mais caros, que funcionam para vários comprimentos de onda (banda larga) ou que estão limitados a uma estreita faixa espectral (banda estreita). Todos eles têm aplicações e modos de operação específicos.

A classificação mais comum divide-os em Termodetectores, ou Detectores Térmicos, e Fotodetectores, ou Detectores Quânticos (VINCENT, 1989, pág.25-40).

1.2.1 FOTODETECTORES OU DETECTORES QUÂNTICOS

Os fotodetectores baseiam-se na possibilidade de, num semiconductor, um elétron saltar de um nível de valência para um nível de condução, através da absorção de energia. A diferença entre estes níveis de energia é chamada de banda proibida ou, “band gap” (EISBERG, 1994, P.587). Sendo assim, estes detectores respondem à incidência de radiação no nível eletrônico, sem a necessidade do aquecimento de toda a estrutura, propiciando a estes uma resposta muito mais rápida que a dos detectores térmicos.

Neste tipo de detector, a temperatura é um problema, pois a geração térmica de portadores gera um ruído que diminui a sua sensibilidade. Portanto, quanto menor a temperatura de trabalho melhor.

Dependendo das características do semiconductor, se dopado ou não, os detectores serão chamados de intrínsecos (puros, sem dopagem) ou extrínsecos (dopados). Há ainda uma classificação mais comum que divide esta classe em: detectores fotovoltaicos e detectores fotocondutivos.

1.2.1.1 DETECTORES FOTOVOLTAICOS

Em toda junção PN (diodo) se estabelece uma região de depleção ou região de carga espacial, onde não há portadores de carga. A radiação incidente nesta região, quando absorvida, excita um elétron do nível de valência para o nível de condução, deixando uma lacuna ou “buraco” na banda de valência, num processo chamado de geração de par elétron-buraco. Estes dois portadores gerados (elétron-negativo e buraco-positivo) são acelerados para direções opostas pelo campo elétrico estabelecido pela junção, gerando uma diferença de potencial (d.d.p.). Quanto maior a intensidade da radiação incidente (desde que superada a energia mínima da banda proibida), maior a geração de portadores.

Ligando-se diretamente (curto-circuitando) as extremidades deste diodo e medindo-se a corrente gerada, teoricamente, já seria possível avaliar a intensidade da radiação. Entretanto na prática, os dispositivos utilizam-se de um circuito eletrônico de leitura que polariza

inversamente o diodo (aumentando a região de depleção) e mede a variação da tensão (voltagem) ocasionada pela incidência da radiação.

Obviamente, os detectores fotovoltaicos infravermelhos devem ser constituídos por materiais com uma banda proibida inferior a energia dos fótons deste tipo de radiação, sendo os mais comuns: Si, InSb, InP e HgCdTe.

1.2.1.2 DETECTORES FOTOCONDUTORES

Os detectores fotocondutivos são constituídos por materiais mal condutores (ou pobres), cuja condutividade aumenta quando recebem a incidência da radiação, devido a geração de pares elétron-buraco. Diferentemente dos fotovoltaicos, estes detectores não geram voltagem, sendo portanto chamados de passivos.

Os materiais mais comumente utilizados para esta classe de detectores são o germânio e o silício dopados, bem como os sais de chumbo (PbS e PbSe). Os compostos HgCdTe e PbSnTe também podem ser utilizados como fotocondutores.

Quando comparados aos fotovoltaicos, estes detectores apresentam maior responsividade. Entretanto, eles perdem para os primeiros em termos de limite teórico da relação sinal ruído, além de necessitarem de maior alimentação de corrente (VINCENT, 1989, pág.39-40).

1.2.2 TERMODETECTORES OU DETECTORES TÉRMICOS

Os detectores deste tipo funcionam como transdutores, convertendo a radiação incidente sobre eles em quaisquer outros parâmetros físicos que sejam mais facilmente perceptíveis ou mensuráveis. Um simples termômetro a base de mercúrio serviria como um sensor, bastando para isto que tivesse seu bulbo pintado exteriormente por uma tinta muito absorvedora para o comprimento de onda da radiação que se deseja detectar.

Os detectores térmicos mais empregados são: Célula de Golay, Termopilhas e Bolômetros. Estes últimos serão abordados num subitem específico, devido a sua importância para este trabalho.

1.2.2.1 CÉLULA DE GOLAY

Este detector usa, por princípio de funcionamento, a expansão de um gás confinado num recipiente selado.

A radiação infravermelha, ao incidir sobre o material absorvedor (com elevado coeficiente de absorção na faixa espectral do infravermelho), provoca o aquecimento deste e do gás no interior de um recipiente adiabático selado, conforme ilustrado na FIG. 1.4. O gás aquecido expande-se, movimentando uma membrana sobre a qual há um espelho fixado. Incidindo-se um feixe de luz sobre o espelho, observar-se-á uma deflexão do feixe refletido, decorrente da movimentação da membrana. Faz-se, por fim, este feixe refletido incidir sobre uma escala apropriada que indicará a quantidade de radiação incidente.

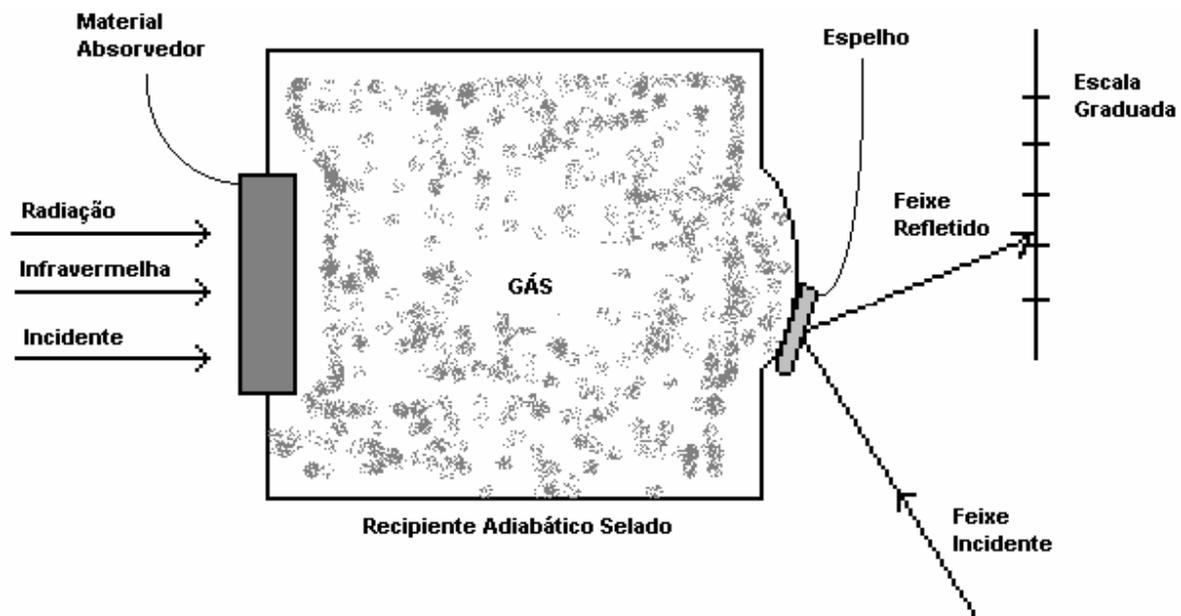


FIG. 1.4 – Representação esquemática de uma Célula de Golay.

1.2.2.2 TERMOPILHAS

Termopilhas são agrupamentos de junções de termopares conectadas em série. A radiação infravermelha incidindo sobre estas junções, aquece-as, gerando uma voltagem, por efeito Peltier, que é proporcional a energia ótica incidente. Estes detectores são, em geral, de resposta lenta, freqüentemente superiores a um segundo (http://cord.org/cm/leot/course04_mod09/mod04_09.htm). Por outro lado, eles apresentam algumas vantagens como a de possuírem uma resposta espectral praticamente linear, conforme se observa na FIG. 1.5, e de não necessitarem de alimentação de corrente, nem de resfriamento, nem de chaveamento (“chopeamento”) (FOOTE, 2001).

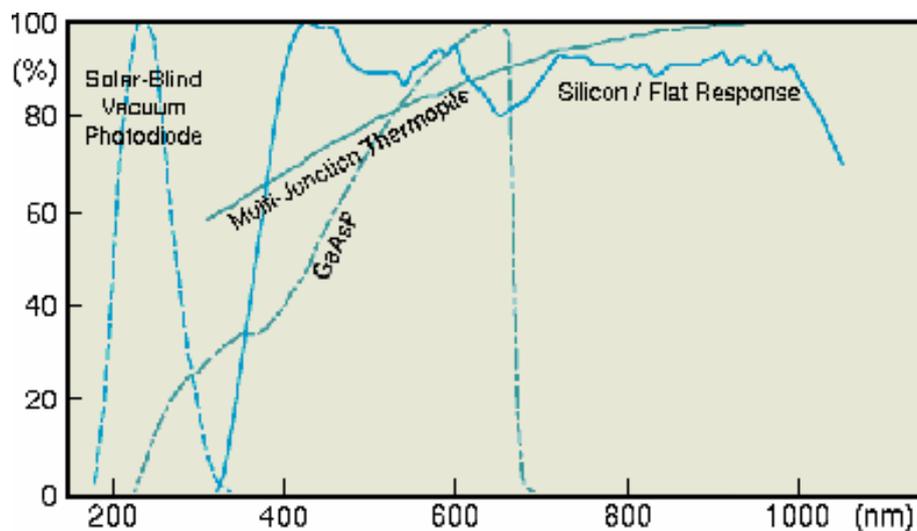


FIG. 1.5 - Responsividade relativa de termopilhas e fotodetectores (RYER, 2001).

1.2.3 APLICAÇÃO DOS DETECTORES DE INFRAVERMELHO

A Termometria Cutânea Infravermelha, ou Termografia Infravermelha (<http://www.thermotronics.com.br>), por exemplo, é um dos métodos mais avançados de diagnóstico por imagem digital da atualidade. Com o seu auxílio, os médicos são capazes de localizar inúmeras doenças e distúrbios, muitas vezes não detectadas por outros métodos, de forma precoce, não invasiva e sem nenhum contato físico. Além disto, o equipamento não emite nenhum tipo de radiação e o exame é totalmente indolor, podendo ser empregado em crianças e gestantes sem risco algum.

A pele das pessoas com saúde possui uma *simetria térmica* indicativa de normalidade. Uma vez detectada qualquer assimetria, isto indica uma alteração no organismo. Normalmente, um aumento na temperatura indica uma maior circulação sanguínea local que pode ser devida a um processo de dor ou um processo inflamatório entre outras causas. Por outro lado, a diminuição de temperatura também é importante na caracterização de doenças de má circulação sanguínea, lesões de nervos ou dores crônicas. A Termometria Cutânea é capaz de avaliar até um décimo de grau centígrado.

A FIG. 1.6 ilustra alguns exemplos de diagnósticos médicos feitos com o auxílio desta técnica.

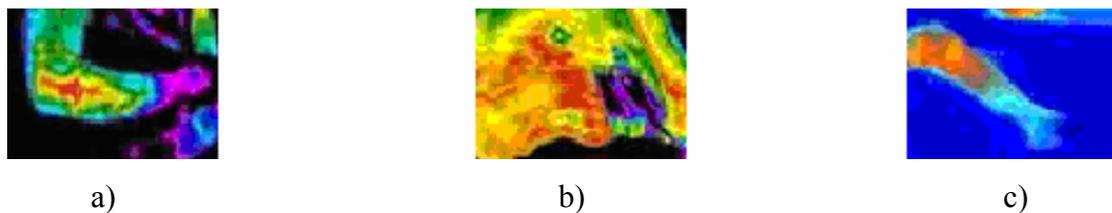


FIG. 1.6 - a) Tendinite e epicondilite em antebraço direito; b) Infecção da parede abdominal após o terceiro dia de pós-operatório; c) Diminuição da microcirculação em terço médio da perna esquerda (<http://www.thermotronics.com.br>).

O mesmo tipo de aplicação pode ser feita na Veterinária, para diagnóstico de animais, conforme o exemplo da FIG. 1.7.

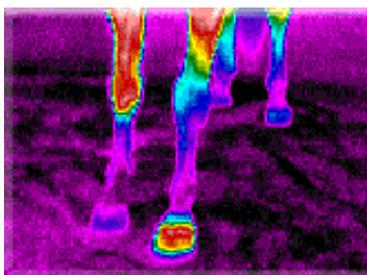


FIG. 1.7 - Casco anterior esquerdo inflamado de um cavalo (<http://www.thermotronics.com.br>).

Os conceitos da Qualidade Total nas indústrias, preconizam o emprego da manutenção preditiva, a qual é uma técnica de diagnóstico precoce, fundamentada tecnicamente nos conceitos da tolerância e da vida útil transcorrida/restante dos subconjuntos que compõem o parque fabril, sem interrupção do processo produtivo ao qual estão atrelados. A inspeção termográfica infravermelha permite a visualização de imagens não perceptíveis à visão humana, devido a sua faixa espectral de ondas, indicando principalmente superaquecimentos devidos a atrito excessivo de peças móveis, mau contato elétrico, falta de lubrificação, rolamentos defeituosos ou gastos, refrigeração insuficiente, etc.. As regiões indevidamente frias também são facilmente localizadas

Esta é uma técnica não destrutiva, onde geram-se imagens térmicas, através de um monitor colorido, chamadas de termogramas (FIG. 1.8). Baseado nestes, um técnico experiente pode emitir laudos das anomalias que estejam ocorrendo num determinado equipamento, bem como indicar as correções necessárias, visando o prolongamento da eficiência operacional.

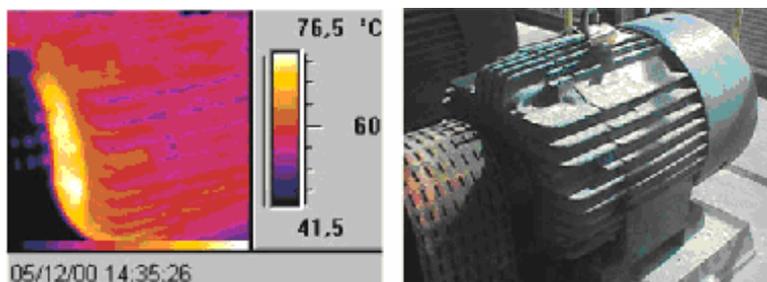


FIG. 1.8 – Aquecimento do rolamento do motor (<http://www.thermotronics.com.br>).

A termografia não interfere na produção, pois os equipamentos são verificados em pleno uso. Além disto, ela transcorre com elevada segurança (sem contato físico) e proporciona um elevado rendimento, visto que permite a inspeção de grandes superfícies em pouco tempo.

Ainda na área industrial os sensores infravermelhos podem ser utilizados para automação de operações (como termômetros e/ou interruptores), contagem de peças produzidas, no controle da qualidade e na segurança do trabalho. Nesta última, sistemas tipo “cortina” protegem o operador, desligando automaticamente uma prensa, por exemplo, caso alguma parte de seu corpo ultrapasse uma região de segurança da máquina. A FIG. 1.9 mostra exemplos destas aplicações.

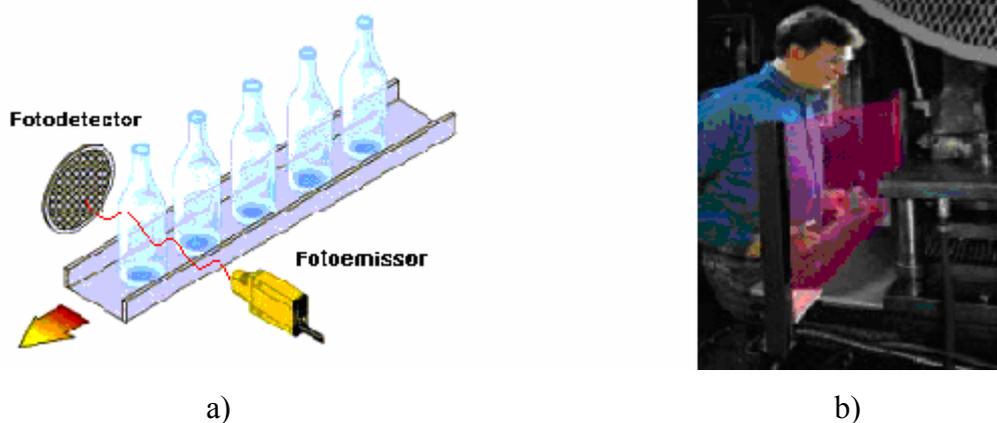


FIG. 1.9 - a) Contagem de garrafas; b) Proteção frontal de máquinas por sistemas tipo “cortina” (<http://www.thermotronics.com.br>).

Como sensores de presença, servem na segurança das instalações (quando interligados a sistemas de alarme), para a abertura ou fechamento automático de portas, ou como simples anunciadores da chegada de um cliente numa loja. Baseiam-se puramente na detecção da radiação infravermelha gerada pelo corpo humano, não sendo necessário nenhum imageamento. Exemplos destes dispositivos são facilmente encontrados em bancos, shoppings e aeroportos. A FIG. 1.10 apresenta alguns exemplos.

No ambiente militar, estes sensores ganham maior importância, dado utilizarem uma faixa do espectro eletromagnético não perceptível para os olhos humanos. São utilizados para vigilância, detecção e perseguição de alvos, identificação de assinatura térmica, telemetria e imageamento (visão noturna). A vantagem tática dada por estes equipamentos é tão grande,

que pode dizer-se serem os detectores infravermelhos tão importantes no combate atual quanto o próprio armamento.

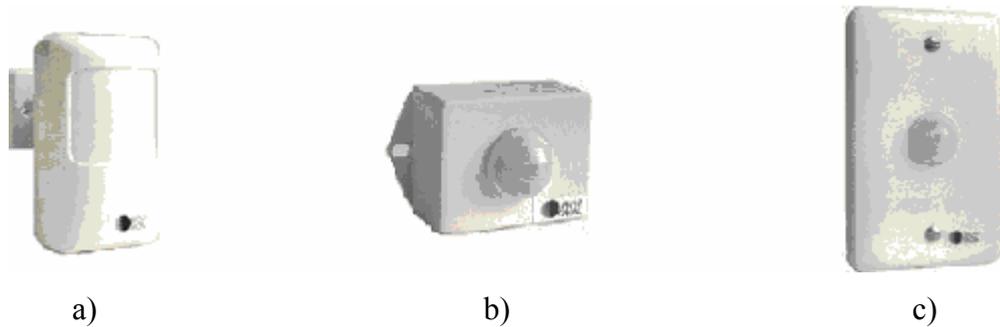


FIG. 1.10 – Sensores de presença: a) sensor infravermelho de longo alcance (10m); b) sensor infravermelho de médio alcance (6m); c) sensor infravermelho para embutir em caixas comuns 4x2 para interruptores (<http://www.rovimatec.com.br>).

Tidow e Dyer (TIDROW, 2001) chegam mesmo a afirmar que “*um interceptador ou um satélite sem um sensor de infravermelho é semelhante a um ser humano sem olhos*”.

Por motivos óbvios (segurança nacional) não há muita informação disponível sobre este emprego para os detectores infravermelho. Alguns exemplos de equipamentos utilizados pelas forças armadas de países como os Estados Unidos da América, podem ser visualizados nas FIG. 1.11 e 1.12.



FIG. 1.11 – Missil Storm Shadow e seu detector 320x256 a base de HgCdTe (MANISSADJIAN, 2000).

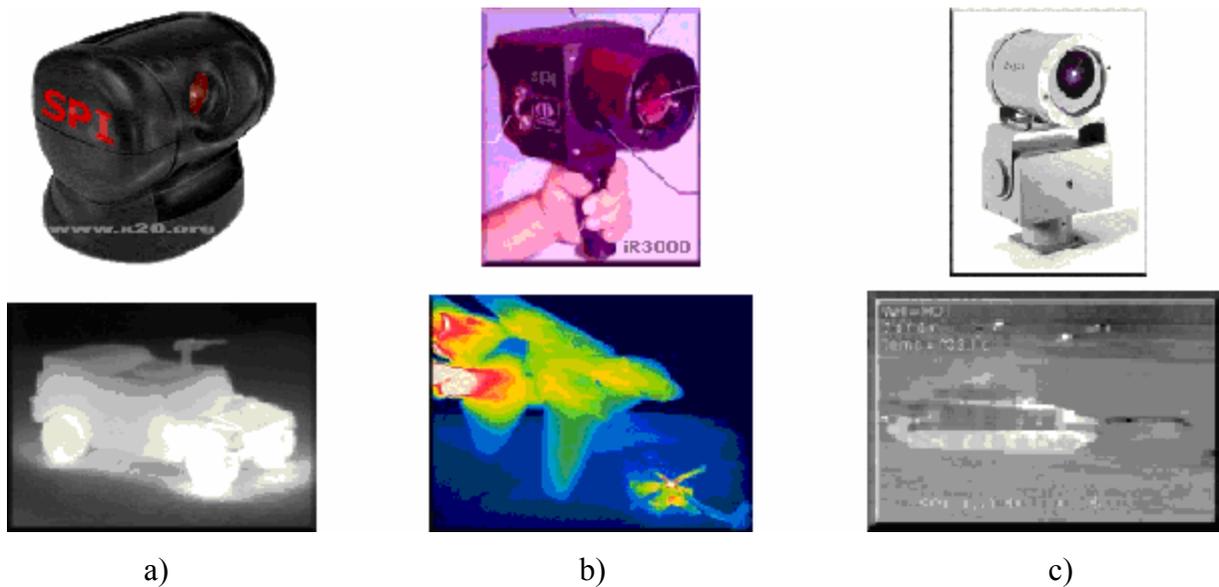


FIG. 1.12 - Equipamentos Militares de Visão Noturna por Infravermelho (o próprio na parte superior e a imagem por ele gerada na parte inferior) : a) Compact IR-5000 ; b) IR 3000 Compact Thermal Imager ; c) AN/IR 360 (<http://www.x20.org/thermal/index.htm>).

No campo aeroespacial, uma aplicação é o visor de horizonte estático. Sua finalidade é captar a radiação infravermelha emitida pela terra, radiação esta centrada na banda de emissão do CO_2 (por volta de $15 \mu\text{m}$). Com esta informação, é possível determinar-se a posição do horizonte, informação esta útil à determinação da posição de um veículo espacial (DORNELLES, 2001) ou um satélite (http://beta.most.gov.il/sela_dir/elop.html).

Nesta banda (próximo da janela de transmissão atmosférica entre 8 e $12 \mu\text{m}$), os sensores fotoelétricos (diodos, diodos Schottky, siliceto de platina, fototransistores/CCDs, etc.) precisam ser mantidos resfriados a baixas temperaturas (criogênicas), complicando enormemente a construção e a operação do sistema de imageamento. Neste caso, é mais vantajoso utilizar os sensores termoeletrônicos (piroelétricos, bolômetros ou termopilhas). A FIG. 1.13 mostra um protótipo de sensor de horizonte, desenvolvido pelo Grupo de Eletro-Óptica do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), que trabalha na faixa 14 a $16,25 \mu\text{m}$, baseado num detector tipo bolômetro imerso em lente de germânio (http://www.dea.inpe.br/grupos/sens/capacitacao_sens.php).



FIG. 1.13 - Protótipo de sensor de horizonte, desenvolvido pelo Grupo de Eletro-Óptica do INPE (http://www.dea.inpe.br/grupos/sens/capacitacao_sens.php).

Recentemente, a observação astronômica no infravermelho possibilitou novas descobertas científicas. Sua evolução acompanha o desenvolvimento de novos e melhores sensores, que iniciou-se na década de 1950, com detectores a base de sulfeto de chumbo (PbS). Um grande avanço ocorreu a partir de 1961, com o desenvolvimento de um bolômetro a base de germânio, o qual era muitas vezes mais sensível que seus antecessores, além de cobrir todo o espectro infravermelho. Atualmente, utilizam-se matrizes de detectores, termopilhas e bolômetros, instalados em telescópios na superfície da Terra ou em satélites orbitando o planeta, para fazer-se um imageamento do espaço (<http://www.ipac.caltech.edu/Outreach/Edu/history.html>). A FIG. 1.14 mostra uma recente fotografia, de alta resolução, do centro de nossa galáxia e revela detalhes sobre a poeira girando em torno do buraco negro que domina aquela região (http://www.jpl.nasa.gov/releases/2002/release_2002_184.cfm).



FIG. 1.14 - Fotografia infravermelha do centro da Via-Láctea (http://www.jpl.nasa.gov/releases/2002/release_2002_184.cfm).

1.3 ENQUADRAMENTO DO TRABALHO

No Brasil há pouco desenvolvimento na área de sensores, em especial bolômetros. Estudos sobre este tipo de detector limitam-se às áreas acadêmica e de pesquisa aeroespacial.

Dois trabalhos recentes, realizados neste instituto no ano de 2001, têm estreita relação com a presente dissertação: o Projeto de Fim de Curso do 1º Ten Márcio S. Souza, intitulado Fabricação de Camadas Absorvedoras para Detectores de Infravermelho, e o Projeto de Fim de Curso dos 1º Ten Leandro Teixeira Dornelles, 1º Ten Renato Henrique Guimarães Dias e Asp Of Vitor Cesar Dias da Silva, intitulado Desenvolvimento de Microsistemas de Imageamento para Aplicações Espaciais.

O primeiro, desenvolvido no âmbito do Departamento de Engenharia Mecânica e de Materiais, teve por objetivo produzir camadas de cobre negro, altamente absorvedoras da radiação infravermelha, que, como será apresentado mais adiante, pode ser uma das camadas de um bolômetro (camada absorvedora de radiação).

O segundo, desenvolvido no Departamento de Engenharia Elétrica, Eletrônica e Telecomunicações, visou o estudo, modelagem, projeto e fabricação de dois tipos de microsistemas componentes de uma plataforma de controle de altitude de órbita em satélites em órbita terrestre baixa (LEO - 400 Km a 1.200 Km), sendo eles: sensor de estrelas baseado em pixels ativos (APS) e sensor de horizonte estático (static horizon sensor) baseado em matrizes de termopilhas. Este faz parte de um projeto de mais longo prazo, impulsionado pela Agência Espacial Brasileira, com a participação do Instituto Militar de Engenharia e da Coordenadoria de Pós-Graduação em Engenharia (COOPE/UFRJ), que visa o desenvolvimento de circuitos integrados para aplicação em navegação espacial. Embora o sensor de horizonte estático por eles desenvolvido estivesse baseado numa matriz de termopilhas, o mesmo poderia ser feito com uma matriz de microbolômetros. Em virtude disto, alguns materiais utilizados nesta dissertação foram financiados por essa agência, enquadrando o presente trabalho no mesmo projeto.

2 OBJETIVO

O objetivo a ser alcançado com este trabalho é produzir filmes finos de dióxido de vanádio por pulverização catódica que sirvam de base (material fotossensível) para um bolômetro. É um primeiro passo para a construção do sensor completo, objetivo de mais longo prazo que extrapola este trabalho.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BOLÔMETRO

O bolômetro, ou termistor, é um detector térmico cujo parâmetro físico relevante é a variação da resistividade elétrica do material em função de sua temperatura. A palavra termistor (thermistor em inglês) deriva exatamente desta característica, ou seja, resistor sensível a temperatura, ou “thermally sensitive resistor” (RICHARDS, 1994). Embora os materiais condutores também sofram variação da resistência elétrica em função da temperatura, os dispositivos sensores baseados nestes últimos são chamados de RTD (resistive temperature detector).

Nos semicondutores, a dependência da resistência elétrica em função da temperatura deve-se à variação no número de portadores de carga disponíveis. Quando a temperatura aumenta, o número de portadores aumenta, diminuindo a resistência. Esta dependência varia com a quantidade de impurezas. Quando a dopagem é muito elevada, alcançando propriedades metálicas, estes passam a comportar-se como RTD's.

A grande vantagem dos termodetectores, especialmente os bolômetros, sobre os fotodetectores reside em (ZEROV, 2001):

- serem não seletivos em um amplo intervalo espectral;
- não necessitarem de resfriamento, trabalhando a temperatura ambiente;
- utilizam-se de materiais relativamente mais baratos;
- custo final do detector é sensivelmente menor (conseqüência direta das duas últimas características apresentadas).

A desvantagem é que os fotodetectores, resfriados a temperaturas criogênicas, apresentam maior sensibilidade. Entretanto, pesquisas mais recentes apontam para a produção de bolômetros com sensibilidade bastante próxima aos primeiros.

O dispositivo mais amplamente empregado, base dos visores térmicos, é formado por uma matriz de microbolômetros (MBA - microbolometer array) não resfriados. Zеров afirma em seu artigo (ZEROV, 2001):

“O aparecimento das matrizes de termodetectores de infravermelho não resfriados de alta sensibilidade tem sido aclamado pelos especialistas como a mais significativa realização da engenharia de infravermelho do último quarto de século.”

Além disto, o processo de fabricação de um MBA é compatível com a moderna tecnologia de processamento de circuitos integrados a base de silício. Isto permite fabricar toda a matriz de microbolômetros e a sua eletrônica de leitura num único substrato de silício.

Essas vantagens permitem às matrizes de microbolômetros servirem de base para visores térmicos menores, a um custo de fabricação de 10 a 100 vezes menor que os fotodetectores criogênicos.

3.1.1 CONSTITUIÇÃO DE UM BOLÔMETRO

Os bolômetros são constituídos por um elemento absorvedor, com capacidade calorífica C , que converte a radiação eletromagnética incidente em calor. Este fica conectado a um “sumidouro” ou dissipador de calor, mantido a uma temperatura constante T_D , por um elemento com condutância térmica G . A representação esquemática da FIG. 3.1 permite visualizar o mecanismo.

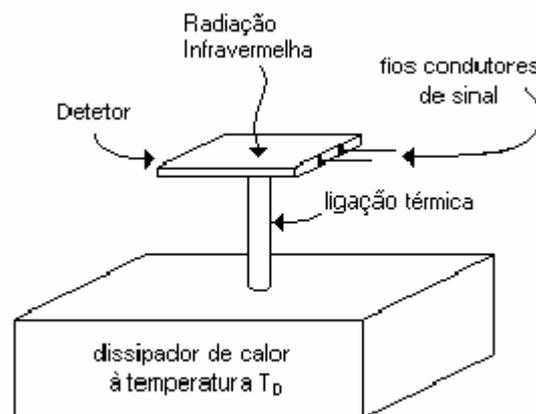


FIG. 3.1 - Representação esquemática de um bolômetro.

O dissipador possui alta capacidade calorífica e grande massa (comparado ao absorvedor) o que faz com que sua temperatura mantenha-se praticamente constante quando pequenas quantidades de calor fluem para seu interior.

Sendo assim, ao incidir uma radiação com potência P , o elemento absorvedor tem sua temperatura T_B elevada a uma taxa dada por:

$$\frac{dT_B}{dt} = \frac{P}{C} \quad (3.1)$$

até aproximar-se do valor limite:

$$T_B = T_D + \frac{P}{G} \quad (3.2)$$

com a constante térmica de tempo τ :

$$\tau = \frac{C}{G} \quad (3.3)$$

Quando cessa a radiação incidente, o elemento absorvedor volta a temperatura T_D no mesmo tempo τ .

A popularidade dos bolômetros se deve, em parte, ao fato de que a dependência da resistividade elétrica dos materiais em relação à temperatura pode ser bem elevada e já foi amplamente estudada. Em conseqüência, é relativamente simples selecionar materiais para otimização dos bolômetros para diversas aplicações.

Um dos parâmetros utilizados para caracterizar um bolômetro é o coeficiente de variação da resistência em função da temperatura ou TCR (temperature coefficient resistance), simbolizado pela letra Γ e definido pela EQ. 3.4. No caso dos semicondutores, este coeficiente é sempre negativo.

$$\Gamma = \frac{1}{R} \times \frac{dR}{dT} \quad (3.4)$$

Quanto maior a variação, ou seja, quanto maior o módulo do TCR, maior será a sensibilidade (S) do detector, a qual é dada pela expressão (ZEROV,2001):

$$S = \frac{\varepsilon R I \Gamma}{\sqrt{G(1 + \omega^2 \tau^2)}} \quad (3.5)$$

onde ε é o coeficiente de absorção do elemento sensível do detector, R é a resistência elétrica deste mesmo elemento, I é a corrente de alimentação, e ω é a frequência circular de modulação da radiação.

O absorvedor de radiação deve possuir tamanho adequado para interceptar o sinal que se deseja medir, alta absorbância na faixa de comprimento de onda de interesse e baixa capacidade calorífica. O elemento de base (substrato, no caso dos filmes finos) deve ter uma baixa capacidade calorífica e grande condutividade térmica, de tal maneira que permaneça (ou possa ser considerado) isotérmico durante a operação do bolômetro. O elemento de ligação entre a parte termicamente ativa do detector ao sumidouro de calor deve ter baixa capacidade calorífica e uma condutância térmica apropriada para a aplicação a que se destina.

A FIG. 3.2 apresenta a matriz de microbolômetros do sensor Mambo 117 do Instituto Max-Planck de Radioastronomia (Bonn - Alemanha) e a FIG. 3.3 a configuração básica de um microbolômetro, elemento de uma matriz de termodetectores.



FIG. 3.2 - Matriz de microbolômetros (REICHERTZ, 2002).



FIG. 3.3 - Configuração básica de um microbolômetro, elemento de uma matriz de termodetectores.

3.1.2 MATERIAIS PARA BOLÔMETROS

A alma de um bolômetro é, portanto, o filme de material sensível ao calor, ou seja, que apresente considerável variação de resistividade elétrica em função de uma pequena variação de temperatura. Os materiais mais utilizados para este fim são (ZEROV, 2001): óxidos de vanádio, especialmente o dióxido de vanádio (VO_2); filmes amorfos e policristalinos de silício, germânio e seus compostos; filmes amorfos de Y-Ba-Cu-O. Filmes de manganitas e de titânio aparecem como materiais promissores, mas ainda não são utilizados comercialmente.

Filmes finos amorfos e policristalinos de silício são os materiais mais amplamente utilizados em microeletrônica, servindo particularmente como materiais sensíveis ao calor em matrizes de microbolômetros não refrigerados. Dependendo das condições de fabricação, filmes de silício amorfo ($\alpha\text{-Si}$) podem ter um TCR variando de 1,8 a 6%/K. Dois são os métodos desenvolvidos para a obtenção destes: deposição química a vapor por plasma (plasma chemical vapor deposition - PCVD) e pulverização anódica. No primeiro método a resistividade é ajustada por dopagem com fósforo. Dopagens fracas resultam em filmes com resistividade acima de $10^5 \Omega\cdot\text{cm}$ e TCR de 6%/K, enquanto que dopagens mais elevadas reduzem a resistividade para $10^3 \Omega\cdot\text{cm}$ e o TCR para 2,5%/K. No caso da pulverização anódica, a resistividade depende do grau de passivação por hidrogênio, o qual é determinado

pela pressão parcial de hidrogênio da mistura Ar + H dentro da câmara de deposição. Em ambos os métodos, o TCR será maior quanto mais elevada for a resistividade do material. Os principais problemas destes filmes são stress mecânico e criação de bons contatos ôhmicos.

Um outro material que pode ser usado para a camada sensível de um bolômetro é um filme fino amorfo de nitreto de silício ($a\text{-Si:N}$), obtidos por pulverização anódica de silício numa atmosfera mista de argônio e nitrogênio.

Filmes amorfos de germânio hidrogenado ($a\text{-Ge:H}$) e silício-germânio ($a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$) são outros materiais utilizados em matrizes de microbolômetros não refrigerados. Os métodos de produção destes filmes são similares aos usados para obter $a\text{-Si:H}$, ou seja, pulverização anódica de um anodo de Ge ou $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ e deposição química a vapor por plasma (PCVD) usando uma mistura de silano (SiH_4) e germano (GeH_4).

Filmes supercondutores a alta temperatura de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (“fase preta”) são materiais conhecidos, usados em diversas aplicações, inclusive como material sensível ao calor em bolômetros que operam resfriados por nitrogênio líquido. Por outro lado, filmes amorfos semicondutores de Y-Ba-Cu-O (“fase verde”) são de mais simples obtenção por pulverização catódica reativa assistida por campo magnético (reactive magnetron sputtering) à temperatura ambiente, sob diversos substratos (SiO_2 e Si_3N_4 , por exemplo), sendo este utilizado em detectores bolométricos ou piroelétricos, não resfriados. A concentração de oxigênio é fator fundamental de controle durante sua produção, pois afeta a resistividade e o TCR. Este material apresenta um TCR de cerca de 3%/K, numa ampla faixa de temperaturas próximas da ambiente. Um processo de fabricação simples, compatível com a moderna microtecnologia do silício, e propriedades estruturais que permitem camadas auto-sustentáveis de menor capacidade calorífica, possibilitam sua aplicação em matrizes de microbolômetros. Deve-se ressaltar, entretanto, que é difícil obter bons contatos ôhmicos para estes filmes.

As manganitas (óxidos de manganês) dos tipos $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$, onde A é La, Pr, Nd e A' é Ca, Sr, Ba, são de grande interesse científico devido o gigantesco valor de magnetoresistência desses materiais. Filmes epitaxiais deste tipo apresentam grande potencial de aplicação como bolômetros não resfriados ou levemente resfriados. Esta possibilidade é explicada pela acentuada dependência da resistência em função da temperatura, na ausência de um campo magnético aplicado, no intervalo de temperatura da transição de fase metal-isolante. Valores de TCR nesta região são da ordem de 10 a 15%/K. Este último, bem como a temperatura de transição, a qual determina a temperatura de trabalho do detector, são

dependentes da composição, do processo de produção e do tratamento térmico (recozimento) utilizado. A literatura cita filmes de $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LCMO), $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LBMO), $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LSMO) e $\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (NSMO), produzidos sobre substratos de LaAlO_3 através de pulverização por pulsos de laser de alvos com composição estequiométrica. Dentre eles, o 2NSMO apresentou o maior TCR (10%/K), mas também a mais baixa temperatura de transição (225K). O LCMO obteve um TCR entre 5-9%/K e uma temperatura de transição entre 250-300K, ambos variando em função da temperatura do substrato e da pressão de oxigênio durante a deposição. Sua desvantagem advém da estreita faixa de temperaturas de trabalho ($\Delta T \approx 10\text{K}$), que gera a necessidade de utilização de estabilizadores de temperatura, bem como limita a faixa dinâmica do bolômetro. Além disto, sua elevada temperatura de fabricação (mínimo de 650 °C) e baixa resistividade geram dificuldades adicionais para a confecção de um detector.

Embora os filmes de titânio apresentem baixo TCR (0,25-0,26%/K), menores que dos filmes de semicondutores, suas baixas resistividades permitem a aplicação de correntes de alimentação mais elevadas. Isto, de acordo com a EQ. 1.5, compensa a primeira desvantagem e possibilita uma sensibilidade compatível com o requerido para fabricação de matrizes de microbolômetros. Por outro lado, a baixa resistividade gera dificuldades na eletrônica de leitura do detector, fato este compensado pela utilização de filmes de reduzida espessura (50nm). A absorção da radiação é feita por uma camada superior (ou superior e inferior, tipo sanduíche) de SiO_2 . Estima-se que a detectividade de um microbolômetro baseado em Ti possa alcançar $2,4 \times 10^9 \text{ cm.Hz}^{1/2}/\text{W}$.

A redução dos ruídos $1/f$ de corrente é um problema a ser resolvido para todos os materiais apresentados, exceto filmes de Ti, cuja solução depende da otimização das condições de produção.

O uso das grandes variações de resistividade em temperaturas próximas das transições de fase das manganitas e do dióxido de vanádio (que será apresentado mais adiante) apresentam promissores aumentos do TCR para valores entre 17 e 200%/K. Entretanto, a temperatura de trabalho dos microbolômetros neste caso devem ser muito bem estabilizadas, além da desvantagem, é claro, do estreitamento da faixa dinâmica do detector em torno da temperatura de transição. Trazer esta temperatura de transição para valores próximos da temperatura ambiente, bem como alargar a faixa dinâmica de trabalho, ainda serão objetos de futuras pesquisas.

O material mais amplamente utilizado para microbolômetros, e que apresenta os melhores parâmetros, são filmes semicondutores de óxidos de vanádio (VO_x), particularmente os de dióxido de vanádio (VO_2). Devido a estes serem o objetivo deste trabalho, reservou-se um item específico para eles a seguir.

3.2 VANÁDIO E SEUS ÓXIDOS

O vanádio é um metal que possui valência variando entre 2, 3, 4 e 5, descoberto em 1801 por del Rio. Recebeu sua designação em homenagem ao deus escandinavo Vanadis, por causa de seus belos e multicoloridos compostos. Pode ser encontrado em 65 diferentes minerais, dentre eles: carnotita, roscoelita, vanadinita e patronita (LIDE, 1999).

Existe um grande número de óxidos de vanádio, que vão desde o VO (verde) ao V_2O_5 (amarelo-marrom), forma mais estável, passando por muitos outros como V_2O_3 (preto) e VO_2 (azul-preto). Embora estas cores estejam especificadas no Handbook of Chemistry and Physics (LIDE, 1999) para as formas cristalinas ou pós dos compostos apresentados, não há uma unanimidade de descrições na literatura, quando se trata de filmes finos. Por exemplo, o dióxido de vanádio (VO_2) é descrito como tendo coloração amarela (WANG, 2001), verde escuro (TAKAHASHI, 1996), preto ou cinza (DACHUAN, 1996 e LU, 1999), marrom (GUINNETON, 2001) e cinza (BENMOUSSA, 1995 e LI-BIN, 2002).

Dentre estes óxidos dois deles destacam-se no que diz respeito à sua empregabilidade: o V_2O_5 , largamente utilizado como catalisador de reações químicas, e o VO_2 . Este último, na forma de filmes finos, é empregado para chaveamento ótico e elétrico, relés térmicos, espelhos de refletância variável, dispositivos de memória ótica, e como elemento sensível de detectores de infravermelho (bolômetros).

Estas aplicações do dióxido de vanádio (exceto a última) somente são possíveis graças a transição semicondutor-metal que este material apresenta em torno de 68°C (341 K). Nesta passagem, o VO_2 sofre uma abrupta e acentuada variação (de 3 a 5 ordens de grandeza) na resistividade, acompanhada de uma também drástica redução na transmissividade ótica, que podem ser observadas na FIG. 3.4 (BÉTEILLE, 1999).

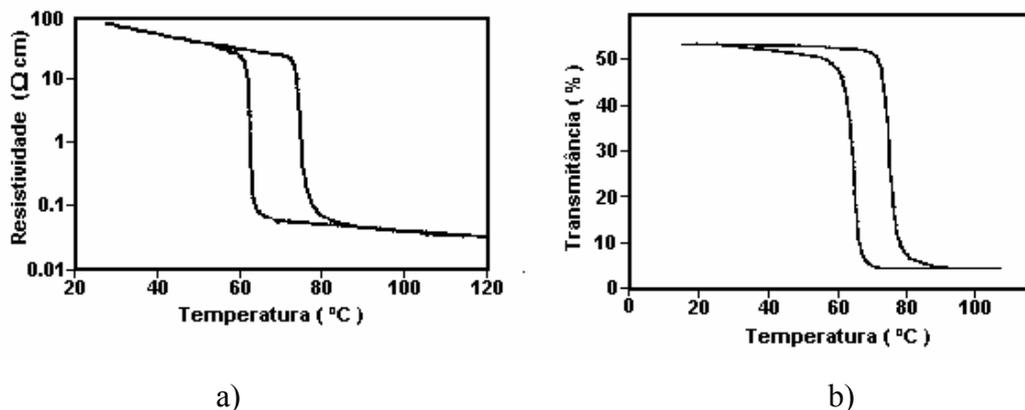


FIG. 3.4 - a) Dependência da resistividade de filmes de VO₂ em função da temperatura; b) Variação da transmitância ótica de filmes de VO₂ em função da temperatura, para um comprimento de onda de 2,5 μm (BÉTEILLE, 1999).

A transição metal-semicondutor é de primeira ordem, correspondendo a passagem de uma estrutura monoclinica (baixa temperatura) para uma tetragonal (alta temperatura), apresentando um ciclo de histerese, conforme observado na FIG 3.4. Monocristais de VO₂ apresentam o maior fator de transição (10^5) e menor ciclo de histerese, entretanto, não resistem às tensões mecânicas decorrentes da mudança de fase, fraturando-se (SCHLAG, 2000). Tal fato não ocorre em filmes finos deste material (LU, 1999), sendo esta a forma na qual ele é utilizado. Dependendo do processo de produção e da quantidade de impurezas presente, a transição e o ciclo de histerese dos filmes variam em amplitude e temperatura.

A existência desta transição de fase reduz a faixa dinâmica de trabalho do detector, sendo necessário um bom controle da sua temperatura de trabalho. Por outro lado, já existem trabalhos (REINTSEMA, 1999) nos quais busca-se trabalhar nesta temperatura de mudança de fase semicondutor-metal, onde o TCR chega a 200%/K, o que aumenta muito a sensibilidade do detector. Outro fator complicador é que a transição está associada a um ciclo de histerese, ou seja, as temperaturas de passagem de semicondutor para metal (aquecimento) não são as mesmas quando a passagem ocorre no sentido oposto, de metal para semicondutor (resfriamento).

Trabalhos recentes (TAKAHASHI, 1996 - GUINETON, 2001 - MURAOKA, 2002 - HANLON, 2002) mostram a forte influência que fatores como pureza do material, dopagem, morfologia, método de produção e substrato, exercem sobre a temperatura, a inclinação e o ciclo de histerese da mudança de fase do dióxido de vanádio. Isto abre um largo horizonte de pesquisas futuras, pois indica a possibilidade de obter-se uma transição mais suave e numa

faixa de temperatura mais próxima da ambiente, o que permitiria operar mais facilmente e com maior sensibilidade.

A escolha de filmes finos de óxido de vanádio (VO_x ou VO_2) na confecção de bolômetros para infravermelho, mais especificamente, na faixa de 8 a 12 μm , reside no fato de possuir um elevado TCR, 5 a 10 vezes maior que a maioria dos metais na temperatura ambiente, e ruído $1/f$ menor que do semicondutor YBaCuO (CHEN, 2001).

O dióxido de vanádio é transparente (alta transmitância) no infravermelho, com baixa absorvância. Assim sendo, o coeficiente de absorção do bolômetro depende quase que exclusivamente do filme selecionado para a camada absorvedora (ZEROV, 2001).

Os filmes de VO_2 e VO_x podem ser obtidos por processos químicos sol-gel (BÉTEILLE, 1999 - LU, 1999 - DACHUAN, 1996 - TAKAHASHI, 1996), evaporação por feixe de elétrons (MADHURI, 2001), evaporação resistiva (CHIARELLO, 1996), ablação por pulso de laser (pulsed laser ablation) (MAAZA, 2000) e pulverização catódica assistida por campo magnético (magnetron sputtering) (CHEN, 2001 - SCHLAG, 2000 - CUI, 1998 - WANG, 2001).

De maneira geral, os processos químicos geram óxidos nos quais o vanádio possui valência igual ou superior a +5, necessitando de um posterior tratamento térmico em atmosfera redutora de hidrogênio para se obter o VO_2 . Os filmes gerados por estas técnicas obtêm boa resposta elétrica e ótica, entretanto apresentam problemas quanto a porosidades e impurezas.

Devido às elevadas temperaturas necessárias para evaporar o vanádio (2040 °C a 10^{-1} mbar) (COATING MATERIALS - SPUTTERING TARGETS - EVAPORATIONS SOURCES, 1990), o processo de evaporação resistiva não é recomendado, pois trabalha-se em condições extremas da fonte de evaporação, o que dificulta o controle. Tanto nesta, como na técnica de evaporação por feixe de elétrons, ambas necessitam de uma atmosfera reativa de oxigênio e de aquecimento do substrato, seja para formar o filme a partir do vanádio puro, do monóxido ou do próprio dióxido, pois existe a tendência à dissociação térmica. Além disto, o oxigênio presente provocará a oxidação da fonte de evaporação, podendo chegar a ruptura da mesma. Para produzir filmes por esta técnica, Chiarello et al (CHIARELLO, 1996) fizeram sucessivas deposições de vanádio, intervaladas por tratamentos térmicos para oxidação das camadas depositadas. Tal processo mostra-se muito demorado e de difícil reprodutibilidade.

O método de deposição por feixe de elétrons também se mostra inadequado, pois a presença de uma atmosfera reativa de oxigênio conduziria a queima do filamento gerador de

elétrons. Em geral, os equipamentos que utilizam esta técnica possuem sistemas de proteção que desarmam quando a pressão aumenta, exatamente para protegerem seus filamentos. Some-se a isto, a necessidade de uma pressão de trabalho mais elevada (menor vácuo), que por sua vez, cria transtornos à utilização do feixe de elétrons, devido à ionização da atmosfera.

A técnica de deposição de ablação por pulso de laser é pouco referenciada e o equipamento necessário não se encontra disponível neste Instituto.

Dentre as técnicas de produção de filmes finos disponíveis, a pulverização catódica assistida por campo magnético é a mais comumente empregada (ZEROV, 2001) e apresenta boa reprodutibilidade dos resultados. Neste método, em geral, utiliza-se um alvo de vanádio metálico e o plasma é formado por uma mistura de argônio e oxigênio. Os filmes podem ser depositados sobre diversos substratos, os quais são aquecidos a temperaturas entre 300 e 500°C. O seu grande problema está no controle dos parâmetros de deposição para obter-se uma única fase de VO₂ estequiométrico. Na maioria das vezes, o resultado é uma mistura de diversos óxidos de vanádio, que dá-se a designação genérica de VO_x. É comum haver um tratamento térmico pós-deposição quer em atmosfera oxidante ou redutora, para tentar ajustar a composição do material.

Benmoussa et al (BENMOUSSA, 1995) afirmam em seu trabalho ser possível obter VO₂, por pulverização catódica usando um alvo de V₂O₅ em uma atmosfera mista de argônio e oxigênio, seguido de um tratamento térmico em vácuo, à temperatura de 400 °C, por 90 minutos.

A resistividade e o TCR dos filmes dependem do substrato e da maneira como os filmes são produzidos. Valores típicos para o TCR, a temperatura ambiente, são da ordem de 3%/K, para resistividades que variam de 1 a 20 Ω.cm.

Em sensores a base de microbolômetros de vanádio com 50x50 μm de área de cada elemento, a detectividade individualizada destes é da ordem de 10⁸ cm.Hz^{1/2}/W, com uma constante de tempo de 15 ms (ZEROV, 2001).

Devido a dificuldade apresentada para obter-se VO₂ estequiométrico, muitos bolômetros utilizam filmes de VO_x (com o valor x próximo a 2) como camada sensível. Nestes casos, a transformação semiconductor-metal é mais suave, com menor queda de resistividade, além da mudança, para mais ou para menos, na temperatura de transição. A vantagem aqui é a menor dificuldade na fabricação dos detectores. Filmes deste tipo, com resistividade igual aos de VO₂, mostram menor TCR (≈2%/K) (ZEROV, 2001).

4 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo serão feitas algumas explicações teóricas sobre termos ou assuntos já citados ou que ainda serão utilizados neste trabalho.

4.1 RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA, CORPO NEGRO E EXCITÂNCIA

4.1.1 TRANSMITÂNCIA, ABSORBÂNCIA E REFLETÂNCIA

Toda radiação eletromagnética, ao incidir sobre um objeto material, pode interagir basicamente de três maneiras: passa direto pelo objeto (radiação transmitida), é absorvida (radiação absorvida) e/ou é refletida pela superfície deste. Em geral, os objetos apresentam os três tipos de interação ao mesmo tempo, ou seja, são um pouco transmissores, um pouco absorvedores e um pouco refletores. Cada uma destas possibilidades resulta de interações entre a radiação e a matéria, que dependem fundamentalmente das características da oscilação eletromagnética (comprimento de onda, estado de polarização, etc.) e das propriedades do material (composição, estrutura cristalina, forma, etc.).

4.1.1.1 REFLEXÃO

A reflexão da radiação pode se dar basicamente de três maneiras (RYER, 2001):

- reflexão especular: assim se chama a reflexão da radiação quando esta obedece às leis da ótica geométrica (ângulo de incidência = ângulo de reflexão);
- reflexão difusa: é caracterizada por ocorrer uniformemente em todas as direções, independente da radiação incidente estar colimada em um feixe ou não - ocorre tipicamente em pós, por exemplo;

- reflexão espalhada: é um tipo de reflexão difusa com uma direção preferencial, um misto das anteriores, ou seja, a radiação refletida segue basicamente a direção definida pela ótica geométrica, mas perde a colimação do feixe incidente.

A FIG. 4.1 auxilia a visualização dos três tipos de reflexão.

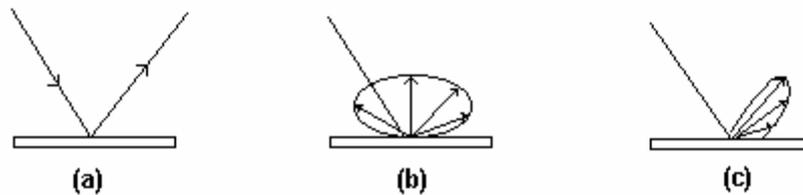


FIG. 4.1 – Tipos de reflexão: a) especular; b) difusa; c) espalhada.

A razão entre a intensidade da radiação refletida (I_r) e incidente (I_0) é chamada de refletância (R).

$$R = I_r / I_0 \quad (4.1)$$

4.1.1.2 ABSORÇÃO

A radiação ao interagir com a matéria pode perder parte de sua energia, sendo esta absorvida pelo objeto. Esta se dá por diversos mecanismos físicos como emissão de fotoelétrons, geração de portadores, efeito Compton, excitação de fônons, etc. As características do material, em especial a estrutura eletrônica, e o comprimento de onda da radiação incidente (sua energia) definem o mecanismo e a sua capacidade de absorção. Filmes semicondutores, por exemplo, absorvem a radiação em comprimentos de onda discretos, gerando pares elétron-buraco.

Outro fator fundamental é a espessura da camada de material atravessada pela radiação. Quanto mais espessa, mais energia é absorvida, sendo a relação entre a intensidade incidente e a transmitida dada por uma equação do tipo:

$$I_x = I_0 e^{-\alpha x} \quad (4.2)$$

onde:

I_x = intensidade da radiação transmitida após passar por uma espessura x do material;

I_0 = intensidade incidente;

α = uma constante que depende do material, do comprimento de onda da radiação incidente e, conseqüentemente, do tipo de interação que ocorre, chamada de coeficiente de absorção óptico.

A razão entre a intensidade da radiação absorvida pelo material (I_a) e a incidente (I_0) recebe o nome de absorbância (A).

$$A = I_a / I_0 \quad (4.3)$$

4.1.1.3 TRANSMISSÃO

A parcela de radiação que consegue passar pelo objeto é chamada de radiação transmitida. As características desta radiação dependem das interações que ocorreram anteriormente, enquanto esta passava pelo material ou era por ele refletida. Refração, refração, refração, interferência, difração e polarização, são alguns dos fenômenos que podem ocorrer, além dos processos de absorção já citados.

O feixe transmitido pode, então, ser predominantemente formado por apenas um comprimento de onda (a partir de um feixe incidente policromático), ou pode estar polarizado, ou pode estar difuso, etc. Dependendo pois das propriedades do material que ocasionam estes diversos tipos de radiação transmitida, pode-se selecionar qual será empregado para a confecção de lentes, filtros, prismas, entre outros.

A razão entre a intensidade da radiação transmitida (I_t) e da incidente (I_0) define a transmitância (T) deste.

$$T = I_t / I_0 \quad (4.4)$$

4.1.1.4 RELAÇÃO ENTRE REFLETÂNCIA, ABSORBÂNCIA E TRANSMITÂNCIA

Reunindo-se os conceitos anteriormente apresentados, chega-se as seguintes equações básicas:

$$I_0 = I_r + I_a + I_t \quad (4.5)$$

ou

$$R + A + T = 1 \quad (4.6)$$

4.1.2 LEI DE PLANCK

A nomenclatura e a notação empregadas pela radiometria, fotometria e quântica possuem palavras diferentes mas que descrevem parâmetros análogos. Apesar das várias tentativas para uniformizá-las, diferentes autores empregam diferentes terminologias. A nomenclatura oficial mais aceita é a do International Commission on Illumination (CIE 1970) e do American National Standard Institute (ANSI/IES RP-16-1986) (VINCENT, 1989).

Segundo esta nomenclatura, o termo excitância é definido como a potência de um hemisfério por unidade de área. As unidades utilizadas são $W.cm^{-2}$, para a excitância total, e $W.cm^{-2}.\mu m^{-1}$, para a excitância espectral.

A excitância, simbolizada pela letra “M”, é um parâmetro do corpo (qualquer coisa que possua massa e volume) emissor e regida por leis físicas que relacionam a potência emitida com o comprimento de onda da radiação e a temperatura deste emissor. A fórmula que a descreve idealmente é chamada de Lei de Planck. Esta lei dita como a transferência do calor radiante varia em função da temperatura e do comprimento de onda, sendo apresentada na seguinte forma completa:

$$M_e(\lambda, T) = \frac{2 \pi h c^2}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda kT} - 1)} \quad (4.7)$$

onde:

c = velocidade da luz no vácuo $\approx 2,998 \times 10^8$ m/s ;

h = constante de Planck $\approx 6,626 \times 10^{-34}$ J.s ;

k = constante de Boltzmann $\approx 1,381 \times 10^{-23}$ J/K ;

T = temperatura do corpo emissor ;

λ = comprimento de onda da radiação emitida.

A letra “e”, subscrita ao símbolo “M”, informa que a fórmula apresentada é para a excitância radiante, ou seja, trata-se de um parâmetro de radiometria. A fórmula correspondente para a excitância quântica (M_q) é:

$$M_e(\lambda, T) = \frac{2 \pi c}{\lambda^4 (e^{hc/\lambda kT} - 1)} \quad (4.8)$$

Uma maneira muito utilizada de simplificar esta fórmula é substituindo o expoente pela letra “x” e a inserção de duas constantes, conforme apresentado a seguir:

$$M_e(\lambda, T) = \frac{C_1}{\lambda^5 (e^x - 1)} \quad \text{W}/(\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}) \quad (4.9)$$

$$M_q(\lambda, T) = \frac{C'_1}{\lambda^4 (e^x - 1)} \quad \text{fótons}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \mu\text{m}) \quad (4.10)$$

onde:

$$x = \frac{C_2}{\lambda T}$$

$\lambda \approx$ comprimento de onda (μm) ;

T = temperatura do corpo emissor (Kelvin) ;

C_1 = primeira constante para excitância radiante = $2\pi hc^2 \approx 3,74 \times 10^4$ W. $\mu\text{m}^4/\text{cm}^2$;

C'_1 = primeira constante para excitância quântica = $2\pi c \approx 1,884 \times 10^{23}$
fótons. $\mu\text{m}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$;

C_2 = segunda constante para excitância = $hc/k \approx 14388$ $\mu\text{m} \cdot \text{K}$.

Dois casos limites são aproximações muito úteis e de especial interesse por razões históricas, quais sejam:

Lei de Wien ($x \gg 1$ ou $\lambda \leq \lambda_{pk}$)

$$M_e(\lambda, T) = \frac{C_1}{\lambda^5 e^x} \quad (4.11)$$

$$M_q(\lambda, T) = \frac{C'_1}{\lambda^4 e^x} \quad (4.12)$$

Lei de Rayleigh-Jeans ($x \ll 1$ ou $\lambda \gg \lambda_{pk}$)

$$M_e(\lambda, T) = \frac{C_1 T}{C_2 \lambda^4} \quad (4.13)$$

$$M_q(\lambda, T) = \frac{C'_1 T}{C_2 \lambda^3} \quad (4.14)$$

O comprimento de onda λ_{pk} corresponde ao ponto de máxima excitância.

Curvas de excitância em função do comprimento de onda, seguindo a Lei de Planck, são apresentadas nas FIG. 4.2 e 4.3.

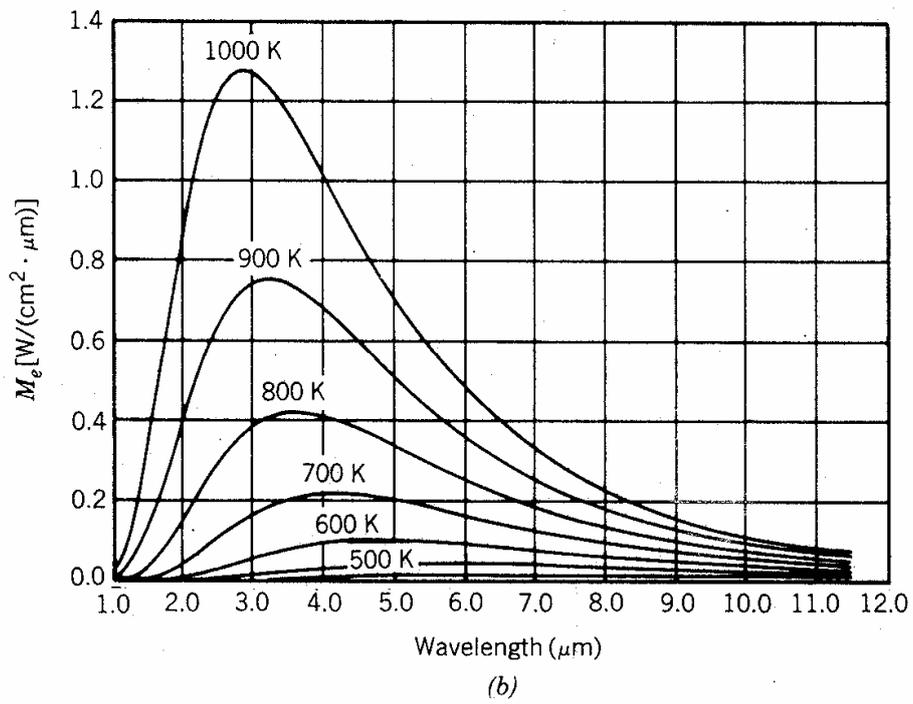
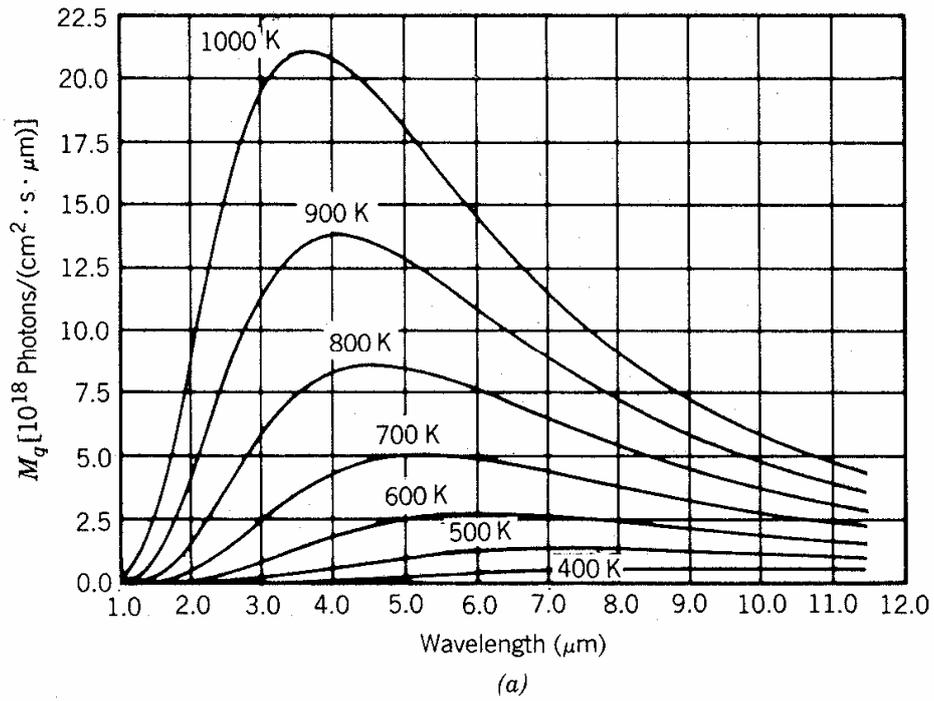


FIG. 4.2 – Excitância em função do comprimento de onda: (a) M_q ; (b) M_e (VINCENT, 1989).

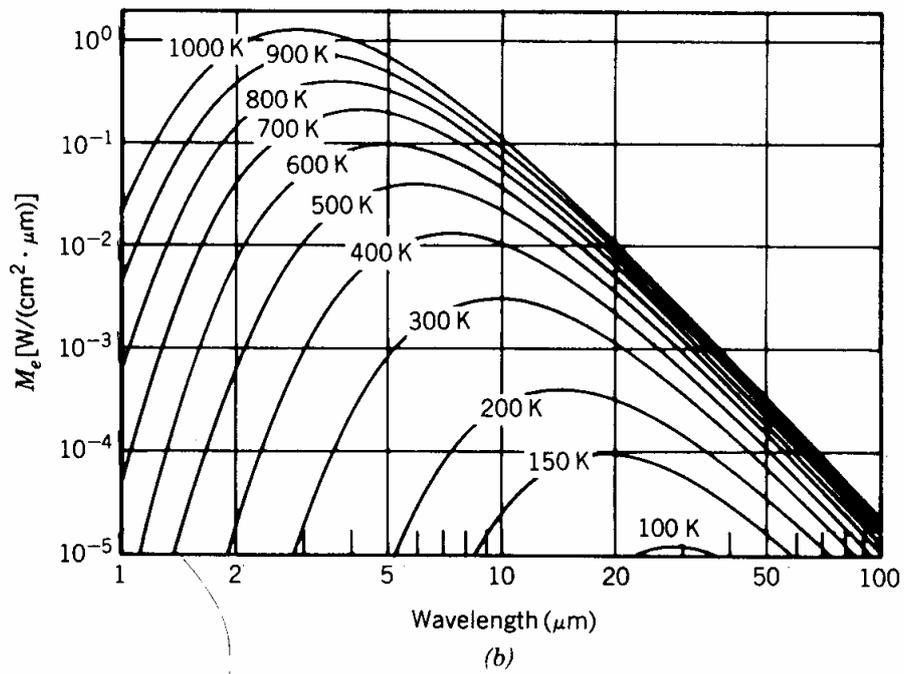
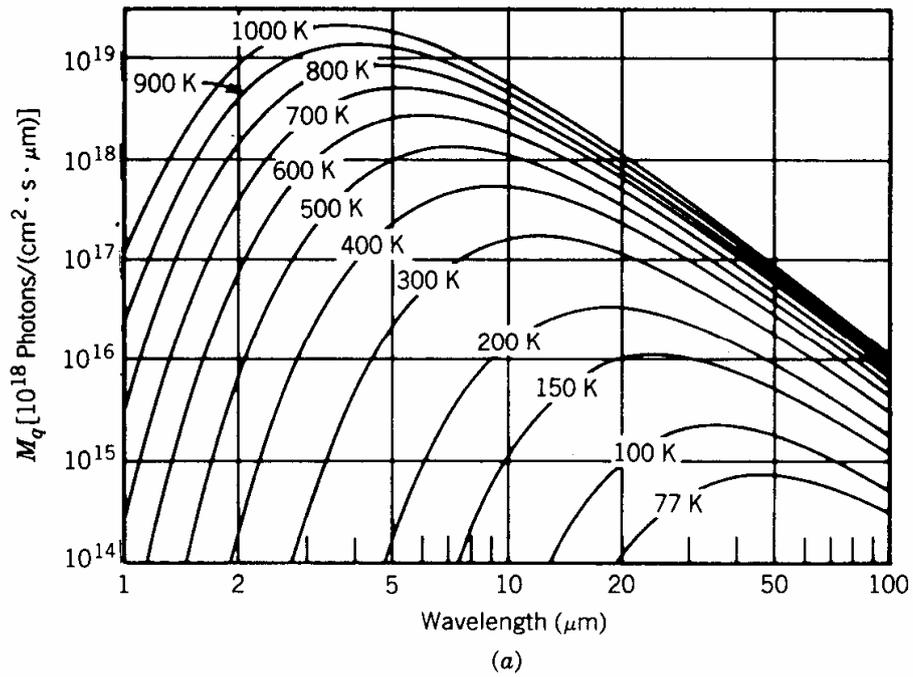


FIG. 4.3 – Excitância em função do comprimento de onda (escala logarítmica): (a) M_q ; (b) M_e (VINCENT, 1989).

4.1.3 CORPO NEGRO

Considere-se a emissão de radiação de vários discos, feitos de materiais diferentes, mas todos do mesmo tamanho e na mesma temperatura. A potência emitida em função do comprimento de onda, neste caso, é apresentada na FIG. 4.4, onde nota-se claramente que cada material apresenta uma curva característica.

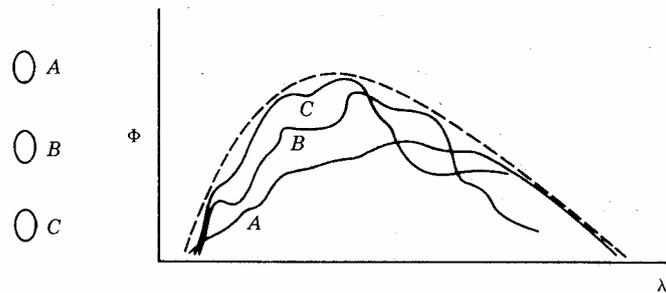


FIG. 4.4 – Espectro da potência emitida em função do comprimento de onda para discos (A,B e C) de materiais diferentes, mas com mesmos tamanho e temperatura (VINCENT, 1989).

Todas as três curvas ficam abaixo de um valor limite, representado na FIG. 4.4 pela linha pontilhada. Algumas vezes os valores chegam bem perto deste limite, mas nunca o ultrapassam.

Agora, façam-se cilindros (ou qualquer outra forma) ocos dos mesmos materiais, mas com a seguinte condição: todos tenham uma abertura de mesmo tamanho e num único lado. Além disto, estas aberturas devem ser bem menores que a cavidade interna (diâmetro da abertura muito menor que o diâmetro interno). Aqueçam-se todos os cilindros (cavidades) à mesma temperatura dos discos. O resultado será curvas de emissão que, praticamente, irão se superpor à curva limite do exemplo anterior, conforme é ilustrado na FIG. 4.5.

Essas cavidades podem ser consideradas na prática como emissores perfeitos, e recebem o nome de *corpos negros*. Este nome deriva do fato de que estas cavidades, quando frias (temperatura ambiente), aparecem perfeitamente pretas para o olho humano.

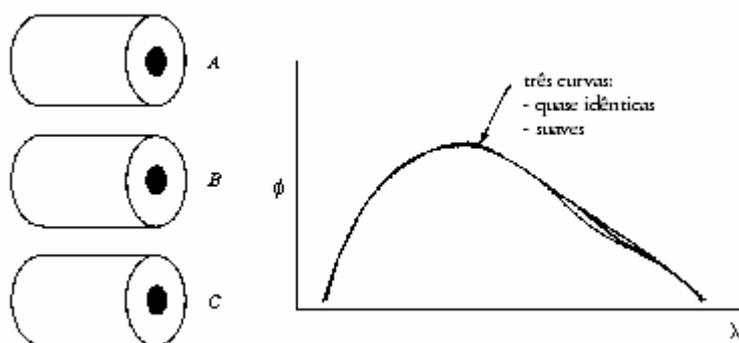


FIG. 4.5 - Espectro da potência emitida em função do comprimento de onda para cavidades (A,B e C) de materiais diferentes, mas com mesmas abertura e temperatura.

O corpo negro é uma idealização. A sua curva de potência emitida em função do comprimento de onda recebe o nome de *curva de radiação de corpo negro*. Esta corresponde à representação da Lei de Planck para uma dada temperatura, sendo portanto o valor limite de emissão de radiação. Sendo física e literariamente mais rigoroso, diz-se que corpos que apresentam curvas similares à de um corpo negro (conforme exemplo anterior) são corpos cinzas.

A relação entre a excitância real de um objeto qualquer e a excitância de um corpo negro às mesmas temperaturas é chamado de emissividade (E).

$$\text{emissividade} = E = \frac{M_{\text{real}}}{M_{\text{ideal}}} \quad (4.15)$$

Para um corpo negro a emissividade seria unitária. Para os corpos negros de laboratório (cinza na realidade) esta aproximação muitas vezes é válida, pois suas emissividades são muito próximas da unidade.

Para corpos opacos (transmitância nula), a emissividade, em dado comprimento de onda, é a unidade menos a refletância (R) do corpo para aquele comprimento de onda, ou seja, é igual a absorbância.

$$E(\lambda) = 1 - R(\lambda) = A(\lambda) \quad (4.16)$$

Logo, bons emissores são maus refletores, e vice-versa. Cavidades que são boas emissoras ($E \approx 1$) são também péssimas refletoras.

4.1.4 EXCITÂNCIA ESPECTRAL

Nos casos práticos, os detectores não são capazes de “enxergar” (detectar) todo o espectro de radiação. Sendo assim, mesmo para o caso de um corpo negro emissor e um detector perfeito (100% absorvedor) em dada faixa espectral, apenas uma parcela da potência emitida será absorvida pelo detector. Importa, então, saber qual o valor desta parcela emitida, ou seja, qual a excitância na faixa de comprimento de onda que o detector irá perceber. Esta é a chamada excitância espectral.

Tratando-se de um emissor ideal, ou seja um corpo negro, a excitância total, para todos os comprimentos de onda, é a área sob toda a curva da lei de Planck, sendo facilmente calculada integrando-se a função para todo o espectro. Tal solução equivale à conhecida **Lei de Stefan**, sendo dada por:

$$M_{\text{total}} = \sigma T^4 \quad \text{W/cm}^2 \quad (4.17)$$

ou

$$M_{\text{total}} = \sigma_q T^3 \quad \text{fótons/(cm}^2 \cdot \text{s)} \quad (4.18)$$

onde:

T = temperatura da fonte (kelvin)

σ = constante de Stefan-Boltzmann $\approx 5,67 \times 10^{-12} \text{ W/(cm}^2 \cdot \text{K}^4)$

σ_q = constante de Stefan-Boltzmann (análoga) $\approx 1,52 \times 10^{11} \text{ fótons/(s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{K}^3)$

Para uma faixa espectral estreita, onde os comprimentos de onda λ_1 e λ_2 (limite inferior e limite superior respectivamente) são muito próximos, pode-se aproximar a área sob a curva por um retângulo, conforme apresentado na FIG. 4.6.

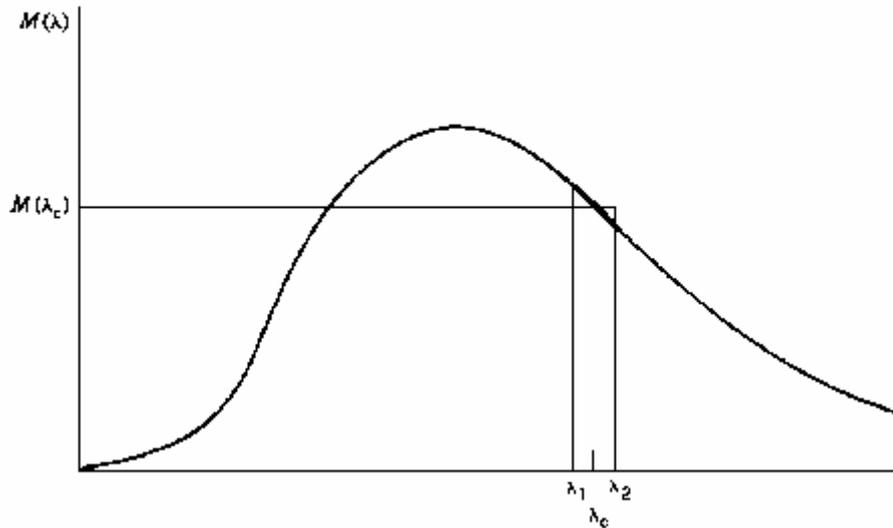


FIG. 4.6 – Integral aproximada para uma banda espectral estreita.

Neste caso, a excitância é dada por:

$$M_{\text{faixa}} = M(\lambda_c, T) (\lambda_2 - \lambda_1) \quad (4.19)$$

onde:

$$\lambda_c = (\lambda_1 + \lambda_2) / 2$$

Para o caso de uma faixa larga, o problema torna-se mais complexo, havendo duas maneiras de calcular-se a excitância. A primeira é a utilização de rotinas para computadores ou calculadoras, onde, através de métodos numéricos, chega-se aos valores e aproximações desejados. A outra é fazendo-se uso de tabelas com os valores das integrais, de zero a λ , da curva de excitância do corpo negro para uma dada temperatura. Neste último, a excitância é dada por:

$$M(\lambda_1 \text{ a } \lambda_2) = M(0 \text{ a } \lambda_2) - M(0 \text{ a } \lambda_1) \quad (4.20)$$

Vale a pena ressaltar que os valores acima calculados são de um emissor ideal. Para emissores reais, estes valores devem ainda ser multiplicados pela emissividade destes.

4.2 PARÂMETROS IMPORTANTES DE UM DETECTOR

4.2.1 INCIDÊNCIA

A incidência (E_n) é uma medida do fluxo de energia que chega ao detector, ou seja, a potência incidente dividida pela área irradiada. É geralmente dada em W/cm^2 . Para o caso de uma fonte e um detector com mesma área, colocados muito próximos um de frente para o outro, sem nada entre eles, a incidência será aproximadamente igual a excitância da fonte de radiação. Cabe ressaltar que esta é uma medida da quantidade de radiação que incide sobre o detector, e não da radiação absorvida por ele. Esta última será o valor da incidência multiplicada pela absorvância do mesmo.

4.2.2 RESPONSABILIDADE

A função básica de um detector é converter a radiação incidente em algum tipo de sinal mais conveniente. No caso dos bolômetros, por exemplo, esta radiação é transformada em um sinal elétrico, sendo a variação deste uma função da primeira. A medida desta conversão é a responsividade (\mathfrak{R}) do detector, cuja formulação é dada por:

$$\mathfrak{R} = \frac{S_s}{E_n A_d} \quad (4.21)$$

onde:

S_s = valor do sinal de saída

E_n = incidência

A_d = área sensível do detector

A responsividade é um parâmetro importante de um detector, pois indica grosseiramente qual a sensibilidade do detector e qual amplificação será necessária para a leitura e processamento do sinal de saída. Como o mais comum é o sinal de saída ser dado em volts, a unidade usual para a responsividade é “V/W”.

4.2.3 RAZÃO SINAL - RUÍDO

O ruído é uma variação aleatória, indesejável e inevitável num sinal elétrico de saída de qualquer componente eletrônico, como um detector, por exemplo. Suas fontes são diversas, sendo as mais comuns: vibração térmica e movimentação aleatória dos átomos, flutuações na chegada dos fótons, interferências elétricas e variações de temperatura. Embora não seja possível eliminá-lo completamente, deve-se minimizá-lo o quanto possível.

Alguns ruídos podem aparecer para comprimentos de onda específicos, ocasionados por fontes com frequências definidas (um motor ligado a uma fonte de corrente alternada, por exemplo). Em geral, entretanto, o ruído é mais ou menos constante em todo o espectro, sendo chamado de ruído branco (white noise).

O ruído total para uma determinada faixa de frequências, ou banda, é proporcional à raiz quadrada da largura desta. Mesmo que o ruído não seja puramente branco, este valor ainda é válido. Portanto, para se comparar ruídos em faixas de frequência diferentes, é necessário o conceito de densidade espectral de ruído (n), dado pela EQ. 4.22:

$$n = \frac{N}{\sqrt{\Delta F}} \quad (4.22)$$

onde:

N = ruído total

ΔF = largura da banda

O ruído por si só não é um problema tão grande. A proporção deste ruído em relação ao sinal lido é o que importa. Daí surge o conceito de razão sinal-ruído (S/N), sendo uma maneira de expressar o nível de “limpeza” de um sinal. Uma razão igual a 100 indica um sinal bem limpo, onde o ruído é desprezível. Já uma razão unitária representa um nível de ruído tão elevado que compromete o sinal lido. A FIG. 4.7 apresenta uma representação gráfica de diversas razões sinal-ruído.

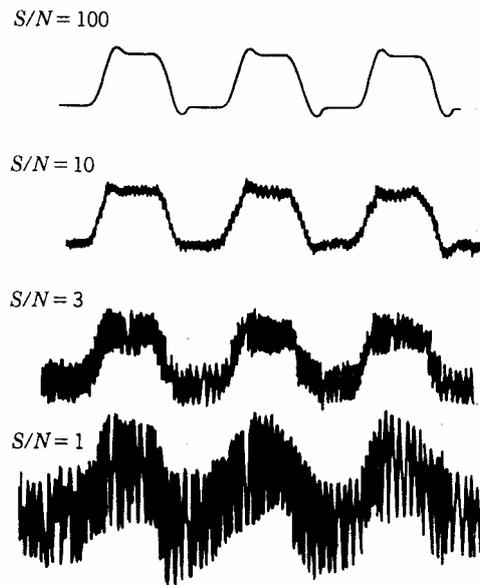


FIG. 4.7 - Leitura de um sinal com diversas razões sinal-ruído (VINCENT, 1989).

4.2.4 POTÊNCIA EQUIVALENTE DE RUÍDO (NEP - Noise Equivalent Power)

A potência equivalente de ruído, ou NEP (noise equivalent power) é uma medida da sensibilidade do detector. Ela é, por definição, o valor de potência que deve incidir sobre um detector para causar uma razão sinal-ruído igual a 1. Em outras palavras, ela representa a mínima potência que deve incidir sobre um detector para se obter um sinal perceptível. Abaixo desta, o ruído é tão elevado (em relação ao sinal de saída) que não é possível uma leitura confiável. Conseqüentemente, quanto menor a NEP, maior a sensibilidade do detector.

A NEP é determinada dividindo-se o ruído (N) pela responsividade (\mathfrak{R}), conforme EQ. 4.23, e sua unidade é watt (W).

$$NEP = \frac{N}{\mathfrak{R}} \quad (4.23)$$

4.2.5 DETECTIVIDADE

A NEP é uma medida conveniente para prever a menor potência que o detector pode “enxergar”. Entretanto, por não levar em consideração a área do mesmo, torna-se um parâmetro impróprio para comparar a sensibilidade de diversos detectores, pois eles podem ter tamanhos diferentes e trabalharem em faixas de frequência diversas. A detectividade específica, também chamada apenas de detectividade ou D-estrela, é o parâmetro mais adequado. A detectividade, cuja unidade é “cm.Hz^{1/2}/W”, é dada pela EQ. 4.24,

$$D^* = \frac{\mathfrak{R}\sqrt{A_d}}{N / \sqrt{\Delta f}} = \frac{S_s \sqrt{\Delta f}}{NE_s \sqrt{A_d}} \quad (4.24)$$

onde:

\mathfrak{R} = responsividade

A_d = área sensível do detector

N = ruído

Δf = largura da banda de frequência

S_s = sinal

E_n = incidência

Sendo assim, quanto maior a detectividade, maior é a sensibilidade do detector, ou seja, quanto maior o D^* , melhor.

4.3 SEMICONDUTORES

Segundo a Física Quântica, os elétrons de um átomo isolado ocupam apenas níveis de energia determinados, ou quantizados. Não é permitido aos elétrons ter nenhuma energia diferente destas, sendo os valores intermediários ditos proibidos. Qualquer mudança na energia do elétron deve ser de um nível quantizado para outro, ao que se dá o nome de transição eletrônica. Estes níveis de energia correspondem aos orbitais atômicos, designados

por 1s, 2s, 2p, 3s, e assim por diante. Em um átomo com muitos elétrons, estes se distribuem preenchendo os orbitais de menor para os de maior energia.

Ao aproximarem-se para formar uma estrutura cristalina, entretanto, os átomos interagem com seus vizinhos, tornando o problema muito mais complexo. Uma explicação para o que ocorre é a seguinte: ao trazer-se um átomo isolado para próximo de outro, os níveis de energia de cada um são perturbados levemente pela presença do vizinho. Aproximando-se um grande número de átomos, tem-se um grande número de níveis próximos uns dos outros, formando bandas de energia quase contínuas (REZENDE, 1996, pg. 92). Esta variação das energias dos estados eletrônicos depende da distância interatômica, conforme representado na FIG 4.8.

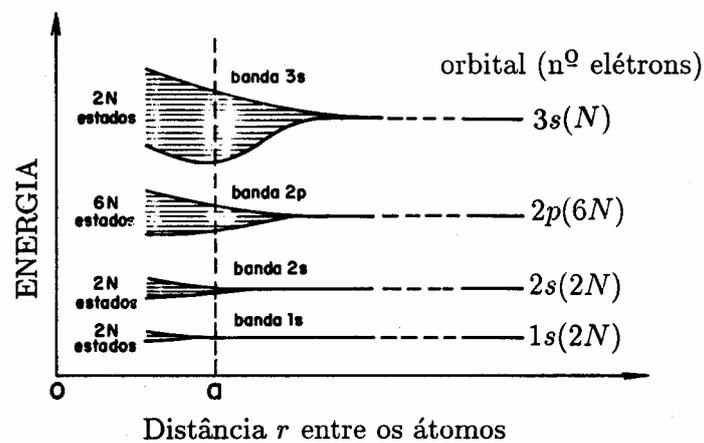


FIG 4.8 - Formação de bandas de níveis de energia devido à aproximação dos átomos em um sólido. A distância $r = "a"$ corresponde à distância de separação atômica de equilíbrio (REZENDE, 1996, pg. 93).

Para uma distância infinita, os níveis de energia de estados equivalentes coincidem e são iguais aos de um átomo isolado. À medida que a distância diminui, os níveis se separam, devido à interação com os vizinhos, dando origem às várias bandas de energia. Para as distâncias de equilíbrio num sólido, alguns angstroms, o alargamento em média é da ordem de alguns elétrons-volt. Considerando-se que um sólido contém algo na ordem de 10^{23} átomos/mol ($6,02 \times 10^{23}$ átomos em 50,94 gramas de vanádio metálico) tem-se que os níveis de cada conjunto estão de tal forma tão próximos que na prática constituem uma banda contínua de energia.

Estas regiões onde os níveis de energia para os elétrons são permitidos são chamadas de bandas permitidas. De modo oposto, as regiões onde não há níveis de energia disponíveis para serem ocupados por elétrons são chamadas de bandas proibidas (EISBERG, 1994).

Duas destas bandas recebem uma designação especial. A última banda ocupada por elétrons é chamada de banda de valência, por conter os elétrons menos ligados ao núcleo do átomo e que participam das ligações químicas. A banda seguinte, acima da anterior, é chamada de banda de condução, onde os elétrons encontram-se “livres” (muito fracamente ligados) para se moverem sob a ação de um campo elétrico aplicado.

De maneira bastante simplificada, se um material tem a sua última camada completamente cheia, ou seja, a banda de valência esta completa, a 0 K (zero graus na escala Kelvin), este material é dito ser isolante. Se, por outro lado, a última banda estiver semi-cheia, o material é chamado condutor.

Nos materiais isolantes, para temperaturas acima de 0 K, alguns elétrons ganham energia térmica suficiente e conseguem saltar da banda de valência para a banda de condução. Como conseqüência, surgem lacunas na banda de valência, chamados de buracos, que se comportam como portadores de carga positiva. A condutividade do material, portanto, depende do número de elétrons que passam para a banda de condução. Este número é calculado probabilisticamente, sendo tanto maior quanto maior a temperatura, e tanto menor quanto maior a diferença entre as energias das bandas.

A diferença entre o mais alto valor de energia para a banda de valência e o mais baixo para a banda de condução é representada por E_g (o g vem de “gap” que significa intervalo em inglês) e comumente chamada de “band gap” (em inglês) ou simplesmente banda proibida (em português). O valor da banda proibida depende de diversos fatores como composição do material, estrutura cristalina e tipo de ligação interatômica.

Sendo assim, quando a banda proibida é elevada (no SiO_2 , $E_g \approx 8$ eV), à temperatura ambiente, a quantidade de elétrons que passam para a banda de condução é muito pequena, a condutividade é muito baixa, e o material continua sendo chamado de isolante. Entretanto, quando este intervalo é da ordem de 1 eV, há uma significativa condutividade à temperatura ambiente e o material passa a ser chamado de semiconductor. a FIG. 4.9 ilustra a ocupação das bandas de valência e de condução num semiconductor acima de 0 K.

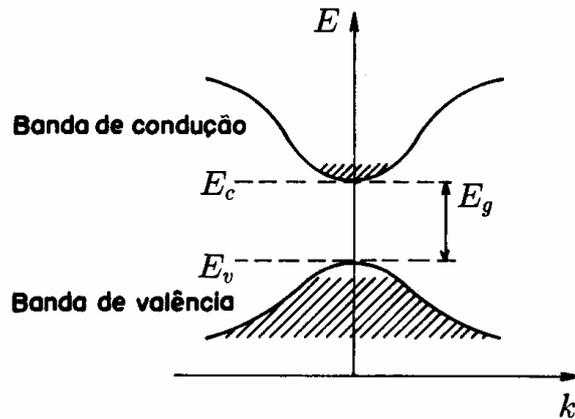


FIG. 4.9 – Bandas de valência e de condução num semicondutor. As regiões hachuradas representam a ocupação de elétrons para temperaturas acima de 0 K (REZENDE, 1996, pg.102).

Uma outra figura (FIG. 4.10), mostra valores de condutividade, à temperatura ambiente, para diversos materiais. Há ainda uma outra categoria, a dos supercondutores, nos quais a condutividade é várias ordens de grandeza maior que a do cobre.

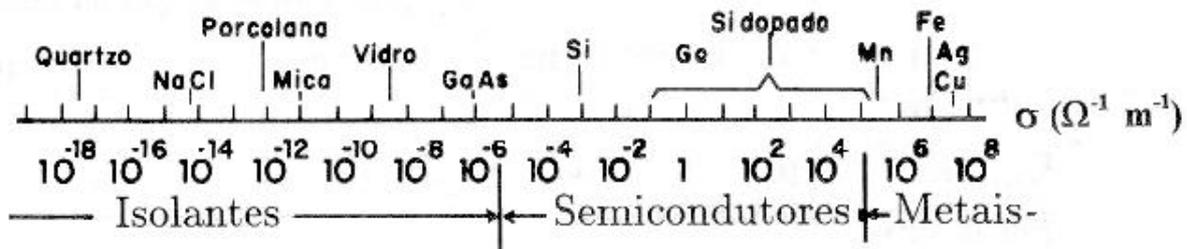


FIG. 4.10- Condutividade em $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ à temperatura ambiente (REZENDE, 1996, pg. 114)

4.4 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA E CÁLCULO DA BANDA PROIBIDA

A radiação eletromagnética interage com a matéria de diversas formas, sendo uma delas a absorção óptica. Nos sólidos esta é resultante de um dos cinco seguintes principais processos: excitação da vibração cristalina; formação de excitons; excitação de elétrons livres e buracos dentro de uma banda permitida; excitação de elétrons livres e buracos de uma banda para

outra do mesmo tipo; excitação de elétrons através da banda proibida, da banda de valência para a banda de condução (BUBE, 1967, pg. 211).

Dentre estes processos, apenas o último interfere diretamente na condutividade do material, neste caso chamada de fotocondutividade. O processo é similar ao explicado anteriormente para os materiais semicondutores. Entretanto, neste caso, o que excita o elétron é um fóton e não mais a energia térmica.

Para que ocorra esta transição, a energia do fóton deve ser igual ou maior que a banda proibida:

$$h\nu \geq E_g \quad (4.24)$$

A região do visível do espectro eletromagnético, com comprimento de onda na faixa entre 700 e 400 nm, corresponde a uma energia de fótons na faixa de 1,7 a 3,1 eV. Estes valores são da mesma ordem de grandeza das bandas proibidas de vários materiais semicondutores. Daí a existência de fotodetectores e células solares, que se utilizam desta absorção ótica.

A transição eletrônica entre as bandas de valência e de condução pode ser direta ou indireta. No primeiro caso, o elétron passa de um nível para outro apenas absorvendo a energia de um fóton, conforme apresentado na FIG. 4.11.

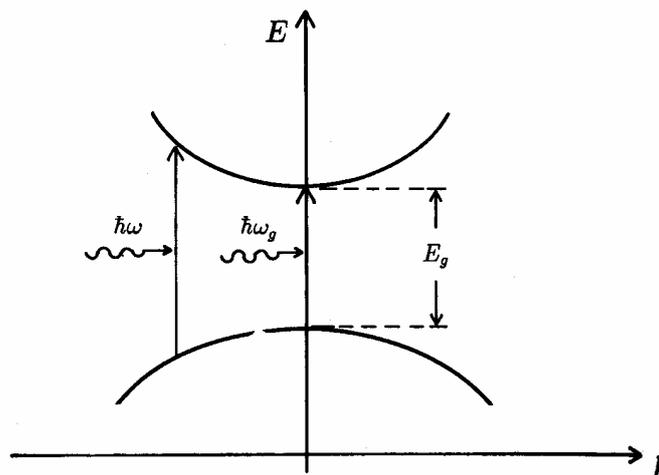


FIG. 4.11 – Absorção de fótons em um semicondutor de transição direta (REZENDE, 1996, pg. 308)

A transição com mínima energia é aquela que ocorre no centro da zona e com fótons de energia igual a da banda proibida. Fótons com energia maior podem ser absorvidos, pois há um grande número de estados eletrônicos. Entretanto, fótons com energias menores não podem ser absorvidos e atravessam o material sem absorção por transição entre bandas. Teoricamente, espera-se a seguinte dependência para a transição direta (BUBE, 1967, pg. 214):

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (4.25)$$

onde α , o coeficiente de absorção ótica do material, é proporcional à raiz quadrada da diferença entre a energia do fóton e a banda proibida.

A outra forma de absorção é pela transição indireta. Esta, mais complicada, se dá com a absorção de um fóton e a absorção ou emissão de um fônon. A FIG 4.12 ilustra o processo.

Neste caso o equacionamento passa a ser:

$$h\nu \pm E_{ph} = E_g \quad (4.26)$$

onde E_{ph} é a energia do fônon, $h\nu$ é a energia do fóton e E_g o valor da banda proibida.

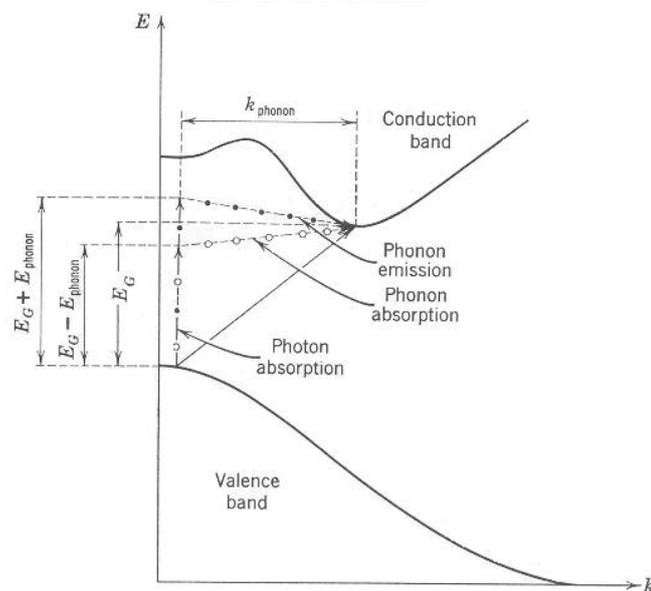


FIG. 4.12 – Transição indireta entre bandas de valência e de condução com diferentes valores de vetor de onda (BUBE, 1967, pg. 213).

Teoricamente, espera-se a seguinte dependência para a transição indireta (BUBE, 1967, pg. 214):

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^2 \quad (4.27)$$

onde α , o coeficiente de absorção ótica do material, é proporcional ao quadrado da diferença entre a energia do fóton e a banda proibida, e independente da energia do fóton.

Sabendo-se, portanto, a energia do fóton e o coeficiente de absorção do material para os quais ocorre a absorção ótica, é possível determinar o valor da sua banda proibida. Tais dados podem ser obtidos através do ensaio de espectroscopia ótica.

Neste ensaio, mede-se a refletância e a transmitância do material em função do comprimento de onda da radiação utilizada. Subtraindo-se estes valores da unidade, obtém-se o espectro de absorbância do material, do qual pode-se facilmente calcular o coeficiente de absorção, também em função do comprimento de onda.

Não sendo normalmente possível separar e analisar independentemente um filme fino, é necessária a avaliação das propriedades do conjunto filme-substrato e do substrato. Pode-se demonstrar que o coeficiente de absorção do material, para uma determinada radiação incidente, é dado pela EQ. 4.28:

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln \left[\frac{T_{f,s}(1 - R_s)}{T_s(1 - R_{f,s})} \right] \quad (4.28)$$

onde, t é a espessura do filme, T_s é a transmitância do substrato, $T_{f,s}$ é a transmitância do conjunto filme-substrato, R_s é a refletância do substrato e $R_{f,s}$ é a refletância do conjunto filme-substrato.

4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os raios X foram descobertos por Wilhelm Roentgen (1845-1923) em 1895 e receberam este nome porque sua natureza era uma incógnita. Os raios X são capazes de atravessar a

maioria dos materiais inclusive o corpo humano. Daí sua pronta utilização na análise de fraturas e falhas, logo após sua descoberta, no que ficou conhecido como radiografia. Roentgen ganhou o primeiro Prêmio Nobel, em 1901, pela sua descoberta. Em 1912, Max von Laue sugeriu que os raios X nada mais eram que luz de comprimento de onda extremamente pequeno e que poderiam sofrer difração se passados através da rede cristalina dos materiais. As experiências de William Lawrence Bragg logo confirmaram essas suposições (VIANA, 2001).

A difração é devida essencialmente a existência de uma relação de fase entre duas ou mais ondas eletromagnéticas. Para duas ondas com mesmo comprimento de onda, a diferença entre o caminho por elas percorrido gera uma diferença de fase, a qual será maior, quanto maior for a diferença de percurso. Elas somente estarão completamente em fase quando o comprimento desta diferença de caminho for igual a um número inteiro (múltiplo) de comprimentos de onda. Quando isto ocorre, as amplitudes se somam e a nova onda é dita difratada.

Na realidade, a difração numa rede cristalina está essencialmente ligada a um fenômeno de espalhamento de radiação, ocorrendo em cada átomo do material, sobre o qual incida e interaja a radiação. Sendo assim, um feixe difratado pode ser definido como um feixe composto por um grande número de raios espalhados que reforçam-se mutuamente (CULLITY, 1978, pg. 83).

O fenômeno de difração de raios X em sólidos cristalinos é regido pela Lei de Bragg que afirma:

$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen } \theta \quad (4.29)$$

onde λ é comprimento de onda do raio X incidente, d é a distância interplanar e θ é o ângulo formado entre o feixe incidente e o plano cristalino que está difratando. A FIG. 4.13 ajuda na compreensão do fenômeno.

Devido ao arranjo regular dos átomos numa rede cristalina, conforme a lei de Bragg, o feixe difratado com ângulo θ é mais intenso, pois decorre de uma interação positiva do espalhamento ocorrido. Quando, então, um detector é acoplado a um sistema calibrado de medição angular, é possível fazer uma varredura e determinar-se para quais os ângulos que esta difração ocorre. Isto gera um gráfico do ângulo de espalhamento em função da intensidade, chamado de difratograma ou espectro de difração, onde os picos de intensidade

(picos de difração) correspondem aos planos cristalinos do material, ou mais precisamente, às suas distâncias interplanares.

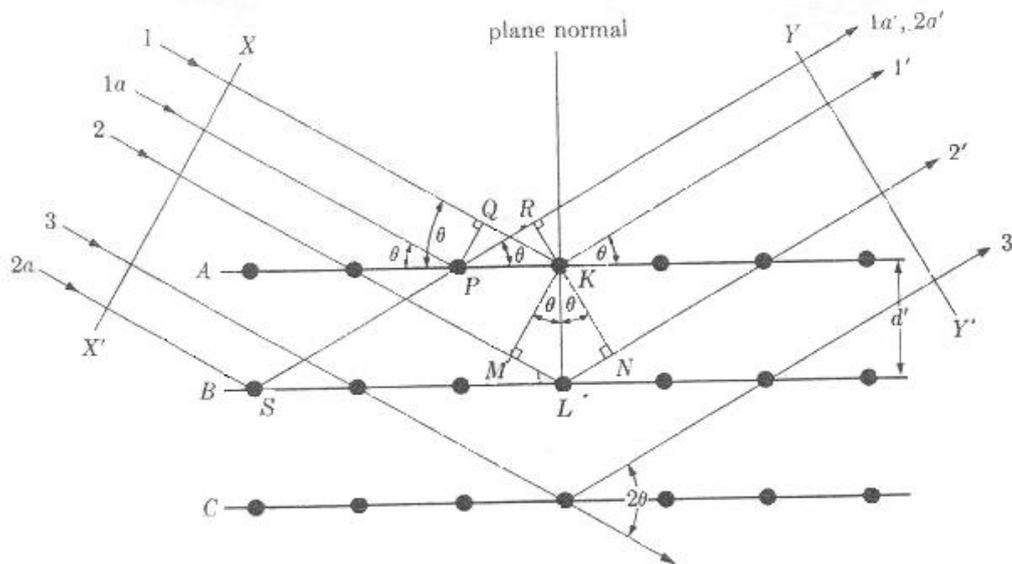


FIG. 4.13 - Difração de raios X por um cristal (CULLITY, 1978).

Como o arranjo cristalino (distâncias interplanares) de um sólido é uma característica morfológica do mesmo, cada material, ou sendo mais rigoroso, cada fase tem seu próprio espectro característico. Assemelha-se a impressão digital, que é única para cada ser humano. Sendo assim, a análise de difração de raios X é utilizada para identificar uma determinada fase do objeto de análise.

Surgem neste ponto três observações. Primeiramente, o material deve ser cristalino, pois caso contrário não haverá um arranjo ordenado de átomos propiciador das condições de difração. Ou seja, esta técnica não é adequada para caracterizar materiais amorfos.

Em segundo lugar, num mesmo objeto sob análise pode haver mais de uma fase presente. Disto decorre que, no difratograma, os picos observados correspondem às várias fases presentes (não somente a uma), ou ainda à superposição de dois ou mais picos de diferentes fases, o que dificulta bastante o processo de identificação.

Por último, este é um processo comparativo, ou seja, há a necessidade de uma catalogação prévia, onde exaustivas análises de um material, perfeitamente conhecido e identificado por outras técnicas, gerem um espectro que se diga ser o característico deste material.

O ensaio de difração de raios X pode ser realizado por diferentes técnicas, sendo que duas foram as utilizadas neste trabalho.

A primeira delas, e mais comum, é chamada de $\theta/2\theta$ (teta dois teta), na qual a fonte de raios X é fixa, enquanto que a amostra e o detector se movem ao mesmo tempo (acoplados), girando θ e 2θ respectivamente. A FIG. 4.14 representa esquematicamente esta técnica, onde T é a fonte de raios X, D é o detector e C é a amostra sob análise..

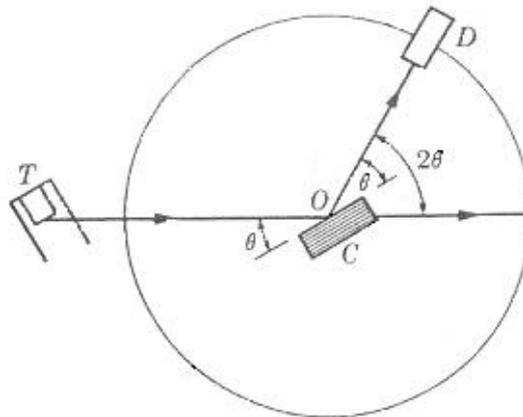


FIG. 4.14 – Representação esquemática da técnica $\theta/2\theta$ de difração de raios X (CULLITY, 1978).

O aspecto desvantajoso desta técnica para a análise de filmes finos é que, dada a grande penetração do raios X no material (ordem de microns) em relação a espessura dos filmes (ordem de nanômetros), aparecem picos característicos do substrato. Além disto, devido aos ângulos de incidência, o feixe de raios X interage com um pequeno volume de material do filme, o que, por consequência diminui a intensidade dos picos observados.

A segunda técnica empregada, chamada de incidência rasante, é a mais adequada para a análise de filmes finos. Isto por que neste caso a amostra fica fixa, fazendo um baixo ângulo com o feixe incidente de raios X. Tal fato propicia um maior volume de material do filme sendo irradiado, bem como diminui a intensidade dos picos (caso ocorram) do substrato. Por ser necessário um aparato especial, e fazer uma análise apenas superficial, esta técnica é menos comum.

4.6 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRON EXCITADO POR RAIOS X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétron excitado por raios X, ou XPS (x-ray photoelectron spectroscopy), é uma técnica de análise superficial não destrutiva, cuja utilização mais comum é:

- análise elementar de superfícies de todos os elementos, exceto o hidrogênio;
- identificação da energia de ligação entre os átomos do material e conseqüente identificação química do mesmo;
- análise elementar em profundidade;
- análise composicional (quantitativa).

Seu desenvolvimento teve origem em 1954, quando uma discreta linha de XPS foi obtida, seguindo-se de sistemática medição e catalogação da energia de ligação de diversos elementos (ASM HANDBOOK, 1992, pg. 568). Entretanto, apenas em 1969 apareceu o primeiro equipamento comercial. Originalmente foi chamada de espectroscopia de elétrons para análise química ou ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis).

Esta técnica tem a si associada dois fenômenos físicos bem conhecidos: efeito fotoelétrico e transição eletrônica. A FIG. 4.15 ilustra o processo.

O evento inicial é a ejeção de um elétron de um nível eletrônico interior (abaixo da banda de valência) excitado por um fóton de raios X, com energia $h\nu$. A energia cinética (KE) do fotoelétron é dada por:

$$KE = h\nu - BE + \phi \quad (4.30)$$

onde BE é a energia de ligação (binding energy) do elétron emitido no sólido e ϕ é a função trabalho do espectrômetro.

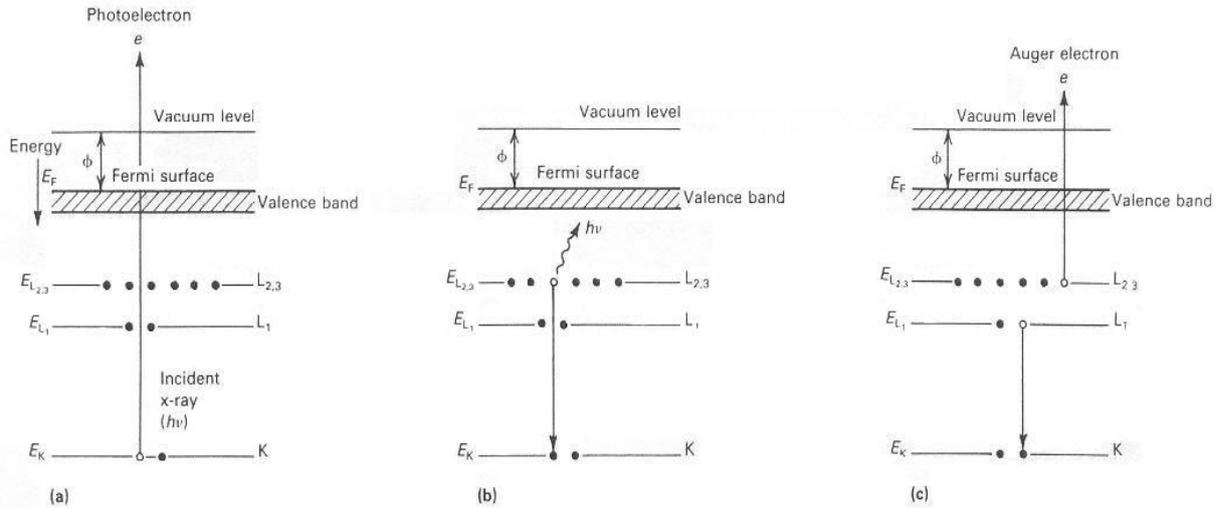


FIG. 4.15 - Diagramas de níveis de energia mostrando as transições eletrônicas: (a) emissão de um fotoelétron com absorção de raios X; (b) emissão de um fóton decorrente de um decaimento eletrônico do nível $L_{2,3}$ para o nível K; (c) emissão de um elétron Auger decorrente do decaimento eletrônico do nível L_1 para o nível K (ASM HANDBOOK, 1992).

Em seguida, um outro elétron, oriundo de um nível energético superior, decai e preenche o vazio gerado pelo fotoelétron emitido. Nesta transição eletrônica, devido a Lei de Conservação da Energia, ocorre a emissão de um fóton ou de um elétron Auger. No primeiro caso, o fóton tem energia (E_x) igual a diferença entre os níveis inicial e final mais a função trabalho do equipamento. De acordo com a FIG. 4.15, tem-se:

$$E_x = E_K - E_{L_{2,3}} + \phi \quad (4.31)$$

Se, caso contrário, a transição der origem a um elétron Auger, de acordo com a FIG. 4.15, este terá energia dada por:

$$E_A = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}} + \phi \quad (4.32)$$

Os elétrons Auger e fotoemitido de interesse possuem energias cinéticas relativamente baixas, variando de 50 a 2000 eV, aproximadamente. Em virtude desta baixa velocidade, há uma grande probabilidade de ocorrerem colisões inelásticas durante sua trajetória dentro do

material. Como consequência, somente os elétrons oriundos de átomos da superfície, ou de poucas camadas abaixo desta contribuem para a análise de XPS. Sendo assim, esta técnica fica limitada a análise superficial com um máximo de aproximadamente 60 Å.

Embora os objetos de análise sejam as energias de ligação, os elétrons Auger também são detectados, pois se encontram na mesma faixa de energias.

Outro aspecto decorrente disto é a necessidade de um ambiente em ultra-alto vácuo (10^{-8} Torr ou menor), pois qualquer simples material adsorvido na superfície do objeto sob análise interfere no resultado.

Um equipamento básico é constituído por uma fonte de raios X, um analisador de energia, um detector de elétrons, um posicionador de amostras e um sistema para aquisição de dados. Um acessório muito utilizado é uma unidade de pulverização catódica, que possibilita erodir a superfície sob observação, de maneira a analisar-se também em profundidade.

5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

5.1 TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO POR PULVERIZAÇÃO CATÓDICA

Na pulverização catódica, os elétrons são obtidos a partir de uma forte polarização aplicada entre duas placas metálicas. Conforme aparece na FIG. 5.1 (CASTRO, 1997, pág. 17), os elétrons gerados são acelerados, pelo campo elétrico existente entre as placas, através de um meio gasoso de argônio, por exemplo. Devido à colisão entre os elétrons e os átomos do gás, novos elétrons são arrancados da última camada destes átomos, ionizando o argônio. Estes novos elétrons irão se chocar com outros átomos, e assim por diante num efeito em cascata (STUART, 1983). Este gás ionizado, ou plasma, de carga positiva, é então atraído pelo catodo, pólo negativo do sistema. No caminho, os íons chocam-se contra o material a ser depositado, também chamado de alvo. A colisão dos íons de argônio com o alvo provoca o arrancamento de material na forma de átomos e/ou grupos de átomos, os quais depositam-se sobre o substrato, localizado em qualquer parte do sistema.

O controle da pressão do sistema é importante. Esta não deve ser muito alta, pois assim os elétrons não possuirão grande energia cinética (as colisões serão muito frequentes), reduzindo a probabilidade de arrancarem novos elétrons das camadas superiores dos átomos. Por outro lado, também não deve ser muito baixa, sob pena de não haver gás suficiente para formar uma corrente auto-sustentável, pois a probabilidade de uma colisão também diminuiria muito. A tensão necessária para a inicialização (abertura) do plasma, também chamada de tensão de ruptura, é inversamente proporcional à pressão, ou seja, quanto menor a pressão, maior a tensão para iniciar o plasma.

A distância entre as placas, dada pela configuração do sistema, é também fator fundamental nas características do plasma. Quanto maior a distância entre elas, maior será a corrente do plasma e, conseqüentemente, maior será a potência (para uma mesma diferença de potencial). O aumento na corrente eletrônica com o aumento do espaçamento entre eletrodos a uma dada pressão ocorre porque os elétrons que saem do cátodo e chegam ao ânodo realizam um número fixo de colisões ionizantes por unidade de comprimento de tal forma que quanto

maior a distância que eles percorrem, mais colisões ionizantes são conseguidas (LEGNANI, 2001).

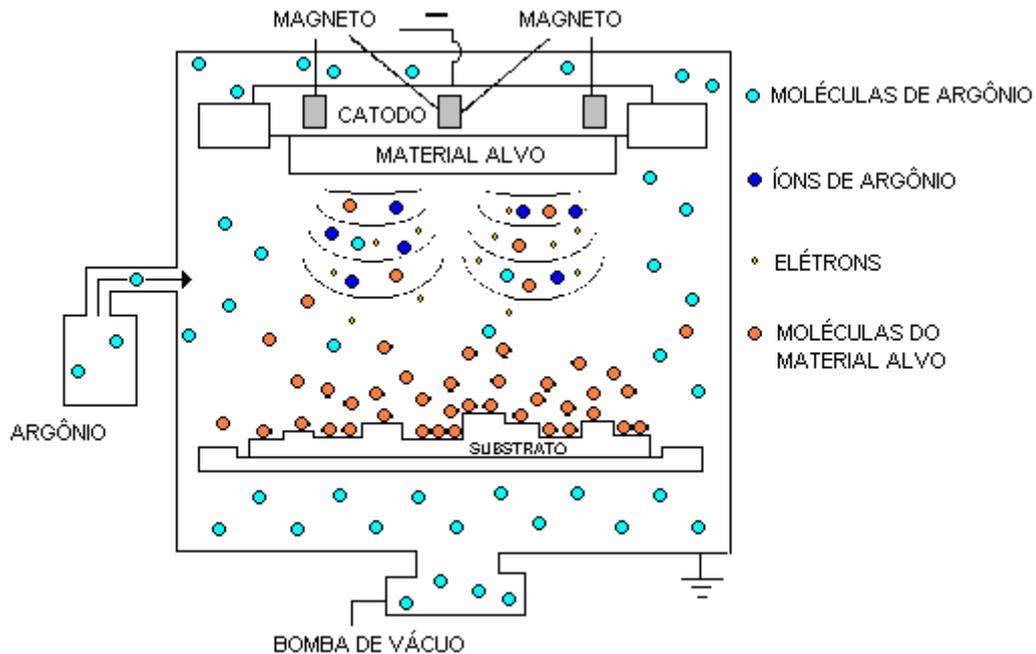


FIG. 5.1 – Ilustração da técnica de deposição por pulverização catódica (CASTRO, 1997).

O tipo de gás utilizado, ou seja, a atmosfera gasosa, é outro fator que influencia diretamente a ionização e, portanto, o comportamento do plasma. Dependendo do gás, a coloração e a ação do plasma sobre o alvo (agressividade) variam.

De maneira simplificada pode-se dizer que a quantidade de íons, sua energia e natureza (tipo do gás) determinam a quantidade de material arrancado do alvo em função do tempo. Quanto maior a quantidade de material arrancada, maior será a quantidade depositada sobre o substrato (taxa de deposição). Esta última, entretanto, depende ainda de um fator geométrico entre as posições do alvo e do substrato.

A taxa de crescimento dos filmes ou taxa de deposição é, portanto, dependente de diversos fatores como: pressão e atmosfera de deposição, potência do canhão de íons e geometria do sistema.

A técnica de pulverização catódica é ideal para produzir filmes com composições complexas pois, não havendo nenhum processo térmico envolvido e pelo fato de se poder

arrancar átomos e/ou grupos de átomos, consegue-se manter, no filme, a razão estequiométrica do alvo, caso este seja um composto. Esta é, pois, a razão de optar-se por esta técnica de deposição para produzir os filmes de óxidos de vanádio.

Para os casos em que o alvo não é condutor, como neste trabalho, deve-se utilizar uma fonte de tensão alternada na faixa de radiofrequência (13,56 MHz). Quando a polaridade atrás do alvo é negativa, os íons são atraídos, chocando-se e roubando elétrons do alvo, que fica carregado positivamente. Quando a polaridade é invertida, elétrons são atraídos para o alvo, neutralizando-o. Este artifício, portanto, tem a finalidade de evitar o carregamento do alvo e/ou substrato pelos íons e/ou elétrons que chegam neles, através da inversão de polaridade. A frequência acima especificada (13,56 MHz) é padronizada internacionalmente, de modo a evitar interferências nas radiocomunicações.

Uma outra alternativa para obter-se melhor rendimento, é a simples colocação de ímãs atrás do alvo, de modo a fazer com que os íons fiquem “aprisionados” na região próxima a este, aumentando a taxa de pulverização, e permitindo a diminuição da pressão de trabalho. Este processo é chamado de “magnetron”.

5.2 SELEÇÃO DO ALVO

A opção ideal seria utilizar-se um alvo com a mesma composição do filme desejado, ou seja, dióxido de vanádio. Entretanto, inexistente um alvo deste tipo no mercado. Comercialmente existem apenas dois tipos de alvos de vanádio disponíveis: vanádio metálico e óxido de vanádio (pentóxido de divanádio, na realidade).

Na maioria dos artigos referenciados, os autores utilizam alvo de vanádio metálico, uma atmosfera oxidante de argônio (Ar) + oxigênio (O₂) e um aquecimento de substrato entre 300 e 500 °C para produzirem filmes de VO₂ (CHEN, 2001 - CUI, 1998 - SCHLAG, 2000 - WANG, 2001 - MADHURI, 2001 - HANLON, 2002).

Há, entretanto, alguns autores que, utilizando alvo de V₂O₅ para produzirem filmes finos, citam haver uma perda da estequiometria, com diminuição do teor de oxigênio no filme gerado, sendo necessário prover a atmosfera com uma entrada extra de oxigênio para obter-se o V₂O₅, como desejado por estes autores (BENMOUSSA, 1995; RELLA, 1999; KOIKE,

1999). Isto propiciaria, talvez (não existem referências), a produção de filmes de VO₂ diretamente, bastando, pois, utilizar um alvo de V₂O₅ e não dar entrada extra de oxigênio.

Baseando-se nisto tudo, e na propensão do processo de pulverização catódica para produzir filmes compostos a partir de alvos compostos, optou-se pelo alvo de óxido de vanádio. Além de inovadora, espera-se que esta via permita a deposição de VO₂ em temperaturas de substrato mais baixas, visto que o óxido já se encontra formado. Para tal, utilizou-se um alvo de 3 polegadas de diâmetro por 1/8 de polegada de espessura de pentóxido de vanádio (V₂O₅) com 99,9% de pureza, fabricado pela Kurt J. Lesker Company.

5.3 O EQUIPAMENTO

O equipamento empregado neste trabalho foi um sistema de deposição por pulverização catódica com rádio frequência (RF), assistida por um campo magnético constante (magnetron). O sistema é composto de uma câmara, no interior da qual está colocada uma base suporte para substratos dotada de um aquecedor, um medidor de taxa de deposição próprio para a técnica utilizada, fabricado pela INFICON, modelo 750-211-G1, um obturador (shutter) e um canhão (catodo) desenvolvido pela US GUN, modelo US'GUN II. Na lateral do sistema existem duas válvulas agulha para entrada de ar e/ou para controle da entrada do gás de trabalho, e dois medidores de pressão fabricados pela Balzers (um penning e um pirani). A rádio frequência adotada no sistema é de 13,56 MHz (padrão), controlada por uma fonte de RF fabricada pela Advanced Energy, modelo RFX 600. Ainda fazem parte do sistema, um cilindro de argônio e outro de oxigênio, um sistema de bombas fabricado pela Balzers (bomba mecânica selada a óleo e bomba mecânica turbomolecular), um casador automático de impedância desenvolvido pela US'GUN, modelo ATX, um medidor da taxa de deposição fabricado pela SYCON, um controle das válvulas pneumáticas desenvolvido pela PFEIFFER, um painel do medidor de pressão fabricado pela INFICON, um controle das bombas fabricado pela PFEIFFER, um cabo RF e entrada e saída de água. As FIG. 5.2, 5.3 e 5.4 mostram, respectivamente, uma fotografia, uma representação esquemática do sistema como um todo e uma vista em corte do interior do mesmo.



Fig. 5.2 - Fotografia do sistema de deposição por pulverização catódica utilizado.

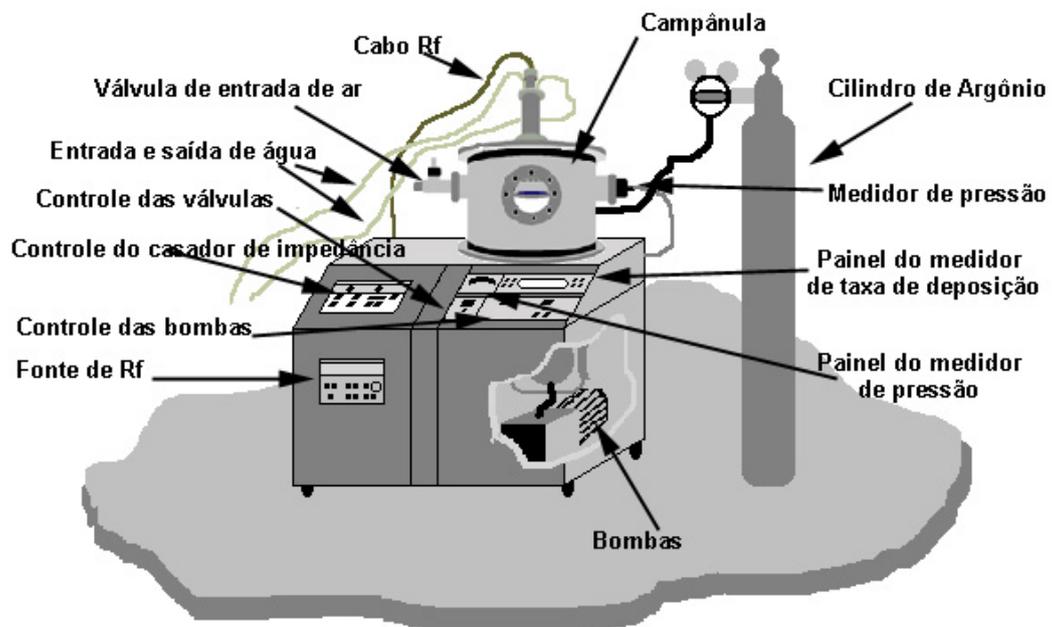


Fig. 5.3 - Representação esquemática do sistema de deposição por pulverização catódica utilizado (LEGNANI, 2001).

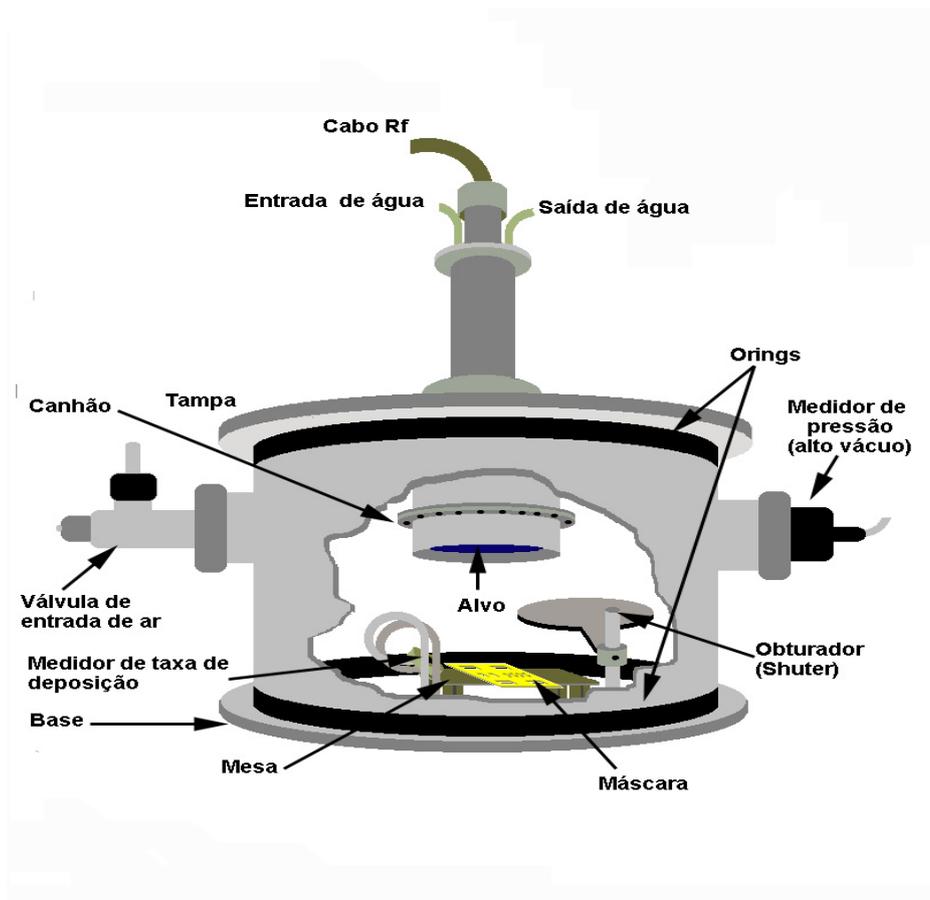


Fig. 5.4 - Representação esquemática do sistema de deposição por pulverização catódica utilizado (LEGNANI, 2001).

Especificamente para este trabalho foram ainda desenvolvidos: uma base para substratos, um aquecedor de substratos e um conjunto de duas máscaras para produção de amostras destinadas à caracterização elétrica pelo método de Van der Paw. Este material, entretanto, continuará à disposição no laboratório para trabalhos futuros.

A base consiste numa placa circular de cobre de 6,5 mm de espessura e 140 mm de diâmetro, com um furo passante de 40 mm de diâmetro tangenciando internamente a borda, para a colocação do medidor de taxa de deposição (cristal). Esta fica apoiada sobre três parafusos de aço inoxidável que correm dentro de cilindros rosqueados, também de aço inoxidável, permitindo o ajuste da altura da base, o que determina a distância alvo substrato. Sobre a superfície da placa foram feitos riscos circulares concêntricos, com raios de 10, 20, 30, 40, 50 e 60 mm e profundidade de aproximadamente 1mm, que servem de guia para o posicionamento dos substratos. A FIG. 5.5 mostra uma representação desta base.

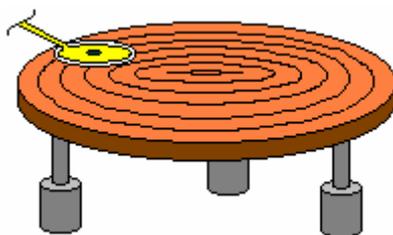


Fig. 5.5 - Representação esquemática da base de substratos.

Os objetivos desta base eram dois. Primeiro, obter uma circunferência com pontos equidistantes do centro do alvo (5 cm de distância), na qual está localizado o medidor de taxa de deposição (cristal). Todos os substratos colocados sobre esta circunferência apresentam fator de forma 1 (em relação ao medidor), independentemente da pressão de trabalho, e mesma espessura. Segundo, permitir a deposição sobre vários substratos ao mesmo tempo, garantindo que todos os que estejam sobre uma mesma circunferência tenham a mesma espessura. Isto é importante, pois a variação de espessura do filme em função da distância ao centro do alvo é muito grande no processo de deposição por pulverização catódica, conseqüência do pequeno livre caminho médio, decorrente, por sua vez, da relativa alta pressão utilizada no processo (10^{-3} a 10^{-2} Torr).

Sob esta base fixou-se o aquecedor. Este consta de uma caixa de aço inoxidável, à qual prendeu-se um conector e lâmpada tipo EHA de 500W e 120 V. Aos bornes foram ligados fios de cobre, revestidos por anilhas cerâmicas e fita de teflon para isolamento. Estes últimos foram conectados ao “feed through” e este, por sua vez, à alimentação de tensão contínua. O uso de corrente alternada para o aquecedor mostrou-se inviável, pois provoca a ionização do gás junto aos bornes do “feed through” e fortes descargas elétricas no interior do sistema, durante o processo de deposição, ou seja, após a abertura do plasma.

As duas máscaras para deposição, representadas nas FIG. 5.6 e 5.7 foram feitas de aço inoxidável 316, com 0,5 mm de espessura, usinadas por corte a laser. A primeira delas, FIG. 5.6, destina-se a produzir amostras retangulares e quadradas com medidas determinadas, bem como os prolongamentos para os contatos a serem depositados. Isto realiza-se colocando-a sobre os substratos e fixando-a na base por parafusos de aço inoxidável. A segunda, FIG. 5.7, é colocada por cima da primeira, de maneira a sobrepor somente os orifícios para a deposição dos contatos elétricos.

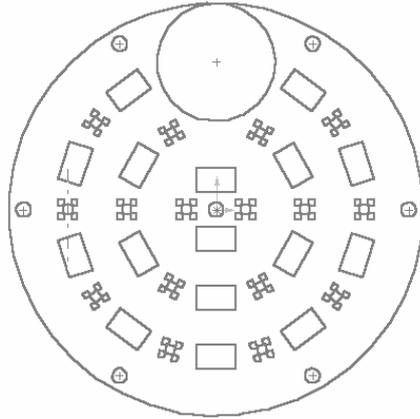


Fig. 5.6 - Primeira máscara para deposição dos filmes.

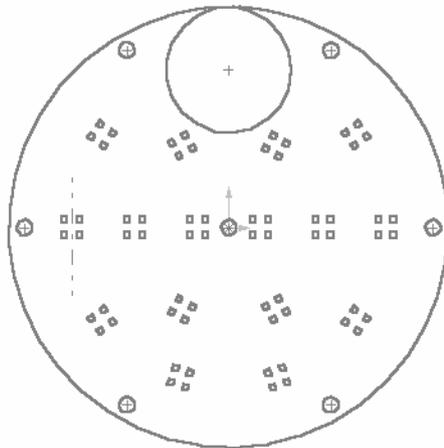


Fig. 5.7 - Segunda máscara para deposição dos contatos elétricos.

5.4 CORTE E LIMPEZA DOS SUBSTRATOS

Foram utilizados cinco tipos diferentes de substrato para produção de amostras, sendo dois amorfos (vidro comum e borossilicato) e três cristalinos (quartzo, alumina e silício).

Todos eles foram cortados utilizando-se de um riscador com pedra de diamante para marcá-los, seguidos da clivagem dos mesmos com as mãos ou com o auxílio de um alicate próprio para esta operação

Para que se obtenham filmes de boa qualidade, sem impurezas e com a necessária adesão aos substratos, é fundamental a limpeza meticulosa destes, previamente à deposição do filme. A limpeza visa remover impurezas normalmente presentes na superfície do substrato, tais como: gorduras, poeira, fios do tecido utilizado na etapa preliminar de limpeza, partículas de óleo e outras. Na realidade, procura-se obter, pelo menos, uma superfície de substrato limpa o suficiente para que os contaminantes não interfiram na adesão e continuidade do filme depositado.

As etapas realizadas para a limpeza de substratos de vidro, borossilicato, quartzo e alumina são:

1) Colocação de luvas: visa evitar a contaminação do substrato pelas impurezas presentes nas mãos (gordura e partículas).

2) Desengorduramento da superfície do substrato: feita colocando-se o substrato entre dois tecidos, próprios para limpeza, e embebidos em éter de petróleo. Esfrega-se o tecido sobre as superfícies do substrato diversas vezes.

3) Remoção do éter de petróleo: após a etapa 2, é necessário a remoção do éter, o que é feito imergindo-se os substratos em um béquer contendo água destilada e detergente neutro Extran MA nº 2, fabricado pela Merck, e aquecendo-se até a temperatura de ebulição da solução. Em seguida, coloca-se o béquer no agitador ultra-sônico por 10 minutos.

4) Remoção do detergente: substitui-se a solução água destilada mais detergente por água destilada pura até que não haja mais a formação de espuma, ou seja, até que não haja mais detergente na água. Feito isso, a água é aquecida novamente até a ebulição, seguindo-se mais 10 minutos de agitação ultra-sônica.

5) Colocação de água deionizada, aquecimento e agitação ultra-sônica: após a etapa 4, derrama-se fora a água destilada, adiciona-se água deionizada, aquece-se até a ebulição e leva-se, em seguida, ao agitador ultra-sônico por 10 minutos, para a retirada de impurezas iônicas da superfície do substrato.

6) Secagem dos substratos: finda a etapa 5, resta somente secar os substratos, o que é feito dispondo-os obliquamente nas bordas de uma placa de Petri e levando-se a placa à estufa com lâmpada infravermelha pelo tempo necessário à secagem (≈ 20 minutos). Após este tempo, os substratos estão prontos para serem utilizados. Os substratos só devem ser retirados da estufa no momento em que forem utilizados, para que não haja contaminação pelo ar. Por este mesmo motivo, substratos limpos não devem ser armazenados de um dia para o outro.

Os procedimentos descritos visam deixar a superfície do substrato a mais limpa possível. A rigor, o ideal é que esta limpeza fosse feita no interior de uma sala limpa, isto é, uma sala onde se controla o número de partículas existentes no ar, a fim de evitar a contaminação que infelizmente existe tanto entre as etapas de limpeza como no trajeto da estufa até o sistema de deposição o qual, por este mesmo motivo, também deve estar dentro da sala limpa.

Para os substratos de silício, seguem-se as seguintes etapas:

1) Colocação de luvas: visa evitar a contaminação do substrato pelas impurezas presentes nas mãos (gordura e partículas).

2) Desengorduramento da superfície do substrato: feita colocando-se o substrato entre dois tecidos, próprios para limpeza, e embebidos em éter. Esfrega-se, então, o tecido sobre as superfícies do substrato diversas vezes.

3) Decapagem: após a segunda etapa, os substratos são imersos em uma solução de 50% de ácido fluorídrico e 50% de água destilada, permanecendo nestas condições por 15 minutos. Para esta operação deve-se utilizar um béquer de plástico, pois o ácido fluorídrico reage com o vidro.

4) Lavagem em água deionizada: encerrada a decapagem, os substratos são transferidos para um outro recipiente com apenas água deionizada, neste permanecendo por cerca de 5 minutos.

5) Secagem dos substratos: idêntica à apresentada anteriormente.

5.5 PROCEDIMENTO DE DEPOSIÇÃO

Há toda uma seqüência de operações para produzir-se filmes finos por pulverização catódica. Pode-se dividir o procedimento de deposição nas seguintes etapas:

1) MONTAGEM DO SISTEMA - os substratos, previamente limpos (de acordo com o especificado no item 5.4) são colocados sobre os sulcos circulares da base. Deste modo, garante-se que todas as amostras produzidas numa mesma circunferência terão a mesma espessura. Graças ao tamanho da base, foi possível gerar um grande número de amostras em cada deposição. Um anteparo (shutter) é colocado entre o alvo e as amostras.

2) VÁCUO INICIAL - após montado, fecha-se o sistema e acionam-se as bombas de vácuo. Nesta etapa, procura-se obter o ambiente mais limpo possível (menor quantidade de gases e vapores). A mais baixa pressão atingida nesta fase será chamada de pressão base do processo de deposição. Quando a deposição é realizada com o substrato aquecido, a elevação da temperatura destes deve ser efetuada concomitantemente a esta etapa, de modo a que todos os vapores liberados durante o aquecimento sejam eliminados antes da deposição propriamente dita.

3) PURGA - antecedendo as deposições propriamente ditas, o sistema é purgado (“lavado”), objetivando reduzir ainda mais as impurezas indesejáveis. Partindo-se da pressão base, libera-se a entrada de argônio, abrindo-se a válvula agulha correspondente, até que a pressão dentro da câmara de deposição atinja 1×10^{-1} Torr, mantendo-se neste patamar por 1 minuto. Em seguida, fecha-se a entrada de gás e abaixa-se a pressão até 2×10^{-5} Torr. Este procedimento deve ser repetido por no mínimo três vezes. Finalmente, eleva-se a pressão do sistema até a pressão de abertura do plasma.

4) ABERTURA DO PLASMA - para iniciar (abrir) o plasma, é necessário estabelecer-se uma pressão (pressão para abertura do plasma), ligar-se a fonte de radiofrequência e o casador de impedância. Lentamente eleva-se a potência até que visualmente se observa a ionização do gás no interior da câmara. A pressão na qual isto ocorre depende do tipo de alvo. Para alvos metálicos, pode-se abrir o plasma já na pressão de deposição, pois o mesmo é capaz de resistir ao choque térmico decorrente. Entretanto, para alvos cerâmicos, como o usado neste trabalho, recomenda-se a abertura do plasma em pressões mais elevadas, pois permitem o uso de potências menores e, conseqüentemente, ocasionam menores choques térmicos. A pressão selecionada para esta etapa foi 2×10^{-2} Torr, a qual permitiu a abertura do plasma com potências da ordem de 7 a 10 W.

5) ESTABELECIMENTO DA POTÊNCIA, PRESSÃO E TAXA DE DEPOSIÇÃO - aberto o plasma, é preciso chegar aos parâmetros de pressão, potência e taxa de deposição desejados. Tal ação deve ser efetuada lentamente, para evitar variações bruscas de temperatura. A taxa de elevação de potência aqui utilizada foi de 5 W/minuto.

6) DEPOSIÇÃO - atingidos os parâmetros desejados, deixa-se o sistema nestas condições por alguns minutos para limpar a superfície do alvo. Somente após esta limpeza e constatada a estabilidade dos parâmetros é que o shutter é aberto, expondo os substratos.

7) REDUÇÃO DA POTÊNCIA - Encerrada a deposição, seja pelo tempo decorrido ou pelo valor de espessura lido no medidor, fecha-se o shutter e inicia-se a redução da potência, na mesma taxa da etapa 5, até zerá-la. Para alvos metálicos esta redução pode ser imediata.

Toda esta seqüência pode ser automatizada, desde que haja o equipamento disponível. No presente trabalho, todo este processo foi controlado manualmente.

Em todas as deposições utilizou-se um alvo de 3,00 polegadas de diâmetro por 1/8 de polegada de espessura de V_2O_5 com 99,9% de pureza, fabricado por Kurt J. Lesker Company.

5.5.1 DEPOSIÇÕES COM ATMOSFERA MISTA DE ARGÔNIO E OXIGÊNIO

Em algumas deposições foi necessário utilizar uma atmosfera mista de argônio e oxigênio. Nestes casos, não haveria dificuldade alguma se houvesse um detector de gás residual, mais especificamente um medidor da pressão parcial de oxigênio. Todo o procedimento anteriormente descrito seria seguido normalmente, controlando-se a razão oxigênio/argônio da mistura pelos medidores de pressão total e parcial de oxigênio. Entretanto, na ausência deste último, foi necessário desenvolver um procedimento alternativo específico, que será aqui explicado.

Especificava-se, primeiramente, a proporção dos gases na mistura e a pressão total desejada para a deposição, 90% de argônio e 10% de oxigênio à 5×10^{-3} Torr, por exemplo. Calculava-se, então, as pressões parciais correspondentes a cada um dos gases, que no exemplo anterior correspondem à $4,5 \times 10^{-3}$ Torr de argônio e 5×10^{-4} Torr de oxigênio. Tendo estes valores calculados iniciava-se a deposição propriamente dita, seguindo as mesmas etapas 1, 2 e 3 anteriormente descritas, ou seja, até a purga do sistema.

Em seguida, ajustava-se a pressão total do sistema (lida no medidor), apenas com argônio, até atingir o valor calculado para a pressão parcial do mesmo ($4,5 \times 10^{-3}$ Torr, no exemplo seguido). Estabilizada esta pressão, liberava-se a entrada de oxigênio pela outra válvula agulha, até atingir a pressão total desejada para a deposição (5×10^{-3} Torr). O sistema estava, então, ajustado para iniciar a deposição.

Entretanto, como já foi explicado, a abertura do plasma nestas condições necessitaria de alta potência, o que poderia danificar o alvo. Este problema foi contornado, liberando-se apenas a entrada de argônio no sistema, até a pressão para a abertura do plasma.

Gradativamente, elevava-se a potência do canhão de íons e abaixava-se a pressão (reduzindo apenas a entrada de argônio) até atingirem-se a potência e a pressão total desejadas para a deposição.

Isto feito, havia se retornado à condição de pressão total anteriormente atingida (5×10^{-3} Torr, neste exemplo). Como a entrada de oxigênio permaneceu constante durante todo o processo de abertura do plasma, o retorno às condições anteriores, garante que a proporção entre os gases também foi restabelecida.

Os próximos passos são os mesmos das deposições sem injeção de oxigênio, quais sejam: limpeza do alvo, abertura do shutter, deposição propriamente dita, e redução da potência.

5.5.2 DESIGNAÇÃO DE DEPOSIÇÕES E AMOSTRAS

Devido à disposição dos substratos possibilitar a variação da distância destes em relação ao eixo do alvo, conforme descrito anteriormente, para cada deposição foram obtidos filmes com diferentes espessuras e, conseqüentemente, diferentes taxas. Todos os demais parâmetros, como atmosfera, pressão, potência, etc., eram mantidos constantes durante cada uma das deposições. Desta forma, produzia-se, a cada deposição, não somente uma amostra, mas sim uma série delas. Em virtude disto, passou-se a designar as deposições como séries, identificadas por letras do alfabeto. No anexo A, encontram-se os parâmetros de deposição de todas as séries.

Entretanto, para simplificar a análise dos resultados, as amostras serão identificadas por uma seqüência de letras e números que permitirá a rápida identificação de suas características e das condições sob as quais ela foi produzida. A FIG 5.8 mostra o esquema utilizado para a identificação das amostras.

De acordo com o esquema apresentado, o primeiro campo, destinado à identificar a atmosfera de deposição utilizada para produzir a amostra, pode ser preenchido pelas letras “A” ou “O”, que correspondem, respectivamente, a uma atmosfera de 100% de argônio (“A”) ou de uma mistura com aproximadamente 10% de oxigênio e 90% de argônio (“O”).

A	30	SA	NT	0000	V
O	50	CA	TT		Q
	75				S
					A
					B
1º	2º	3º	4º	5º	6º Campo

Fig. 5.8 - Esquema para identificação das amostras.

O segundo campo apresenta a pressão de deposição, em 10^{-4} Torr. Por exemplo, 30 corresponde a 30×10^{-4} Torr, ou 3×10^{-3} Torr, ou 0,4 Pa.

A terceira identificação é feita por duas letras, identificando as condições de temperatura do substrato durante a deposição. A legenda “SA” indica que a amostra foi depositada sobre um substrato à temperatura ambiente (entre 22 e 30 °C), ou seja, sem aquecimento. A outra opção é o símbolo “CA”, que indica ter havido aquecimento do substrato, o que corresponde a uma temperatura de 200 °C.

O quarto campo destina-se a identificar se a amostra foi ou não tratada termicamente depois de depositada, sendo respectivamente designada por “TT” ou “NT”.

O quinto campo, composto por quatro algarismos, especifica a espessura do filme em Å, ou 10^{-10} metros.

Por último, uma letra identifica o substrato sob o qual o filme encontra-se depositado, sendo: V para vidro, Q para quartzo, S para silício, A para alumina e B para borossilicato.

Como exemplo, uma amostra identificada por O30CATT3000V, corresponde a um filme de 3000 Å, depositado sobre um substrato de vidro aquecido a 200 °C, numa atmosfera de 10% de O₂ e 90% de Ar, à pressão total de $3,0 \times 10^{-3}$ Torr, tratado termicamente.

5.6 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Embora houvesse uma possibilidade de produzir-se filmes de VO₂ diretamente, a partir do alvo de V₂O₅, devido a uma perda de oxigênio durante o processo de deposição (conforme explicado no item 5.2), ainda não há qualquer referência bibliográfica a respeito. Some-se a isto o princípio teórico de que, no processo de pulverização catódica, não há dissociação do composto original (alvo), e tem-se uma grande expectativa de que o filme depositado seja, pelo menos em sua maior parte, formado por V₂O₅.

Assim sendo, havia uma necessidade de reduzir-se a valência do vanádio, de +5 para +4, após a deposição do filme, ou seja, transformar V₂O₅ em VO₂.

Segundo a literatura, há dois processos usados para efetuar esta redução: tratamento térmico numa atmosfera redutora ou tratamento térmico em vácuo.

Na primeira alternativa pode-se utilizar uma atmosfera com hidrogênio (TAKAHASHI, 1996, BÉTEILLE, 1999; PARTLOW, 1991; BOTTO, 1997; DACHUAN, 1996) ou com uma mistura de CO/CO₂ (HANLON, 2002).

Devido aos equipamentos disponíveis no laboratório de filmes finos, optou-se pela segunda via, tratamento térmico em vácuo. Para tal, Wang (WANG, 2001) utilizou pressão de 6,8x10⁻⁶ Torr (9x10⁻⁴ Pa) e temperaturas entre 400 e 480 °C; Lu (LU, 1999) reduziu suas amostras a 500 °C e 5x10⁻² Torr (6,67 Pa); Benmoussa (BENMOUSSA, 1995) e Li-Bin (LI-BIN, 2002) disseram ter obtido VO₂, à 400 e 450 °C respectivamente, em vácuo.

A exceção de Lu, tais temperaturas e pressões condizem com os cálculos termodinâmicos efetuados para a reação:



Segundo estes cálculos, efetuados com o auxílio do software THERMO-CALC versão L (SUNDMAN, 1996), a reação somente é favorável ($\Delta G < 0$) ao VO₂ para baixas pressões de oxigênio e temperaturas medianas, conforme apresentado na FIG 5.9. Nesta, a linha inclinada representa os valores de pressão e temperatura para as quais a variação da energia livre de Gibbs é nula. À direita dela tem-se a reação tendendo para VO₂, enquanto que à sua esquerda tende-se para V₂O₅.

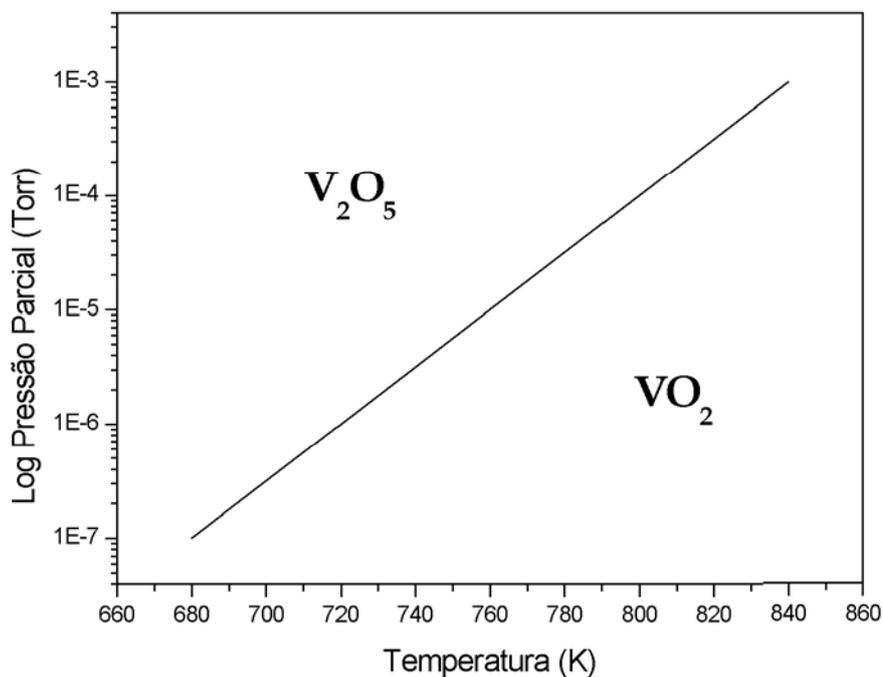


Fig 5.9 - Variação da energia livre de Gibbs para a reação $2 \text{V}_2\text{O}_5 = 4 \text{VO}_2 + \text{O}_2$ em função da pressão e da temperatura.

Sendo assim, havia a necessidade de desenvolver um aquecedor que atingisse até 500°C (773 K) e trabalhasse em alto vácuo. Tendo em vista que o sistema de deposição por pulverização catódica ora existente não possui um sistema de refrigeração, este dispositivo foi adaptado à evaporadora Edwards modelo 19 A, também do Laboratório de Filmes Finos. Isto impossibilitou efetuar-se tratamentos térmicos das amostras sem quebra de vácuo, ou seja, as amostras como depositadas eram retiradas de um sistema e colocadas em outro para serem tratadas termicamente. Tal procedimento não é o mais indicado, dado às possíveis contaminações que podem ocorrer, mas foi o possível de ser executado.

Diversos dispositivos foram montados, sendo o melhor deles apresentado esquematicamente na FIG 5.10. Este é composto de duas lâmpadas halógenas tipo FCM 120V-1000W C1 da marca Ushio, colocadas paralelamente dentro de uma caixa de aço inoxidável, e alimentadas por uma fonte de tensão variável. Logo acima das lâmpadas, as amostras são colocadas sobre uma placa de cobre que homogeneiza a temperatura.

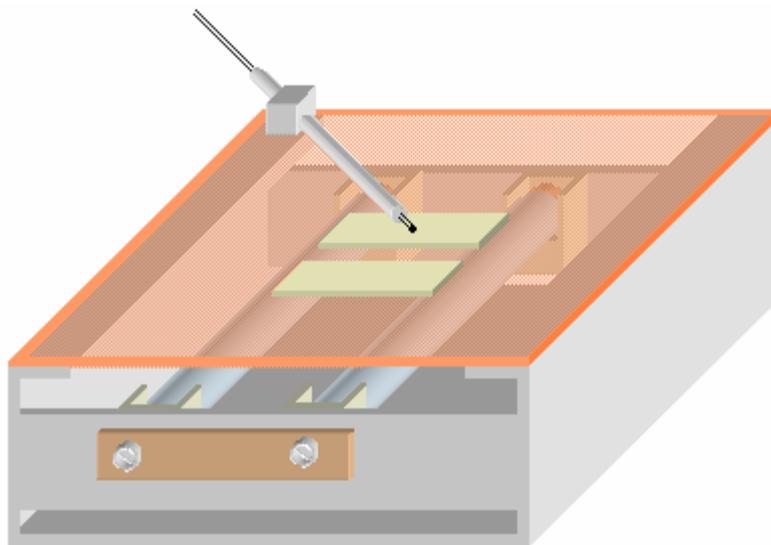


Fig. 5.10 - Representação esquemática do aquecedor utilizado para tratamento térmico em vácuo.

Este aquecedor também pode ser utilizado como aquecedor de substratos e permanecerá na evaporadora com este objetivo.

5.7 ENSAIOS

5.7.1 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

Os ensaios de espectroscopia óptica, para obtenção das curvas de transmitância e absorbância em função do comprimento de onda do feixe incidente, foram realizados no Núcleo de Catálise (NUCAT) do Departamento de Química da Coordenadoria de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE/UFRJ), utilizando-se um espectrofotômetro modelo CARY 5, fabricado pela Varian. Os dados foram processados com o auxílio do software ORIGIN, versão 4.5.

5.7.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Embora esta seja uma técnica amplamente conhecida e dominada, três aspectos geraram dificuldades em sua execução neste trabalho: os filmes produzidos eram muito pouco cristalinos, praticamente amorfos; havia, pelo que indicaram as análises feitas, uma mistura de fases de óxidos de vanádio, e não um único óxido; e por último, devido à natureza relativamente recente das pesquisas com estes materiais, há poucos e diferentes resultados para comparação.

Para a realização dos ensaios tipo $\theta/2\theta$ empregaram-se os seguintes equipamentos:

- difratômetro modelo Miniflex, da Rigaku, pertencente ao grupo de pesquisa chefiado pela Prof. Elisa Saitovitch do Centro Brasileiro de Pesquisa Física (CBPF), que será neste trabalho identificado como CBPF 1;
- difratômetro modelo HZG4, da Zeiss, dotado de um gerador de raios X modelo ID 3000, da Seifert, do laboratório de raios X do CBPF, chefiado pelo Prof. Ademarlaudo Barbosa, que neste trabalho será designado como CBPF 2;
- difratômetro Philips modelo PW3710, do grupo de materiais cerâmicos do Instituto Nacional de Tecnologia (INT);
- difratômetro Rigaku modelo 4053A3, do Instituto de Física da Universidade Federal de Vitória (UFV);
- difratômetro Siemens D5000, da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RIO).

Todos utilizavam fonte de radiação monocromática $K_{\alpha\text{Cu}}$ (1,54 Å).

Para a realização dos ensaios utilizando-se a técnica de incidência rasante, foi empregado um difratômetro Rigaku modelo DMAX 2200, com fonte de radiação monocromática $K_{\alpha\text{Cu}}$ (1,54Å), do Núcleo de Catálise (NUCAT) do Departamento de Química da Coordenadoria de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE/UFRJ). Devido à pequena disponibilidade do equipamento, somente foi possível a realização deste tipo de ensaio para um pequeno grupo de amostras.

5.7.3 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)

Para a realização dos ensaios de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, utilizou-se uma fonte DUAL ANODE X-RAY SOURCES SYSTEM, da VG Microtec, com alvos de magnésio e alumínio, um detector esférico CLAM 4MCD Analyser System, também da VG Microtec, e o software VGX900, versão 6, da Fisions Instruments, para coleta e processamento de dados. Este sistema foi recentemente instalado no Laboratório Van der Graft, da Pontifícia Universidade Católica (PUC).

Devido ao fato de ainda não ter sido instalado o acessório de pulverização catódica (sputtering), não foi possível uma análise em profundidade.

5.7.3.1 CALIBRAÇÃO DO EQUIPAMENTO (XPS)

Como todo e qualquer outro equipamento, o sistema de análise por espectroscopia ótica necessita de calibração. Tendo em vista que a fonte de raios X é monocromática ($K_{\alpha Al} = 1486,3 \text{ \AA}$ ou $K_{\alpha Mg} = 1253,6 \text{ \AA}$), ou seja possui energia fixa e conhecida, e o detector mede energia, basta que, de acordo com a EQ. 4.30, determine-se a função trabalho do espectrômetro. Para tal, utiliza-se de um material puro, cujas energias de ligação sejam conhecidas (picos definidos). A diferença entre o valor medido e o valor real é a função trabalho. O procedimento utilizado para a determinação da função trabalho do sistema utilizado nesta dissertação é apresentado a seguir. Para tal foram analisados uma amostra de prata pura e um filme fino de ouro, considerados como padrões.

Primeiramente, faz-se uma varredura ampla, de modo a cobrir todos os picos do material que possam ser observados, limitados pelo máximo de energia dado pela fonte. O resultado é uma curva como a da FIG. 5.11. Os valores apresentados na abscissa são os diretamente medidos pelo detector, ou seja, valores correspondentes a energia cinética dos fotoelétrons. O eixo da2 ordenada mostra a contagem por segundo, equivalente ao número de elétrons com dada energia cinética que atingiram o detector no intervalo de um segundo.

O segundo passo é subtrair esta energia cinética (KE) do valor de energia da fonte (hv), obtendo-se a energia de ligação (BE) menos a função trabalho (ϕ):

$$h\nu - KE = BE - \phi \quad (4.33)$$

Esta operação gera uma nova curva, conforme a apresentada na FIG. 5.12.

O próximo passo é varrer apenas nas regiões dos picos, utilizando-se de uma melhor resolução, para obter valores mais precisos para os mesmos.

O quarto e último passo é comparar os valores encontrados nestes picos, com os valores tabelados na literatura, determinando-se a função trabalho do espectrômetro. Nesta dissertação, compararam-se os valores de oito picos, quatro da prata e quatro do ouro, e o valor obtido foi $-6,748$ eV.

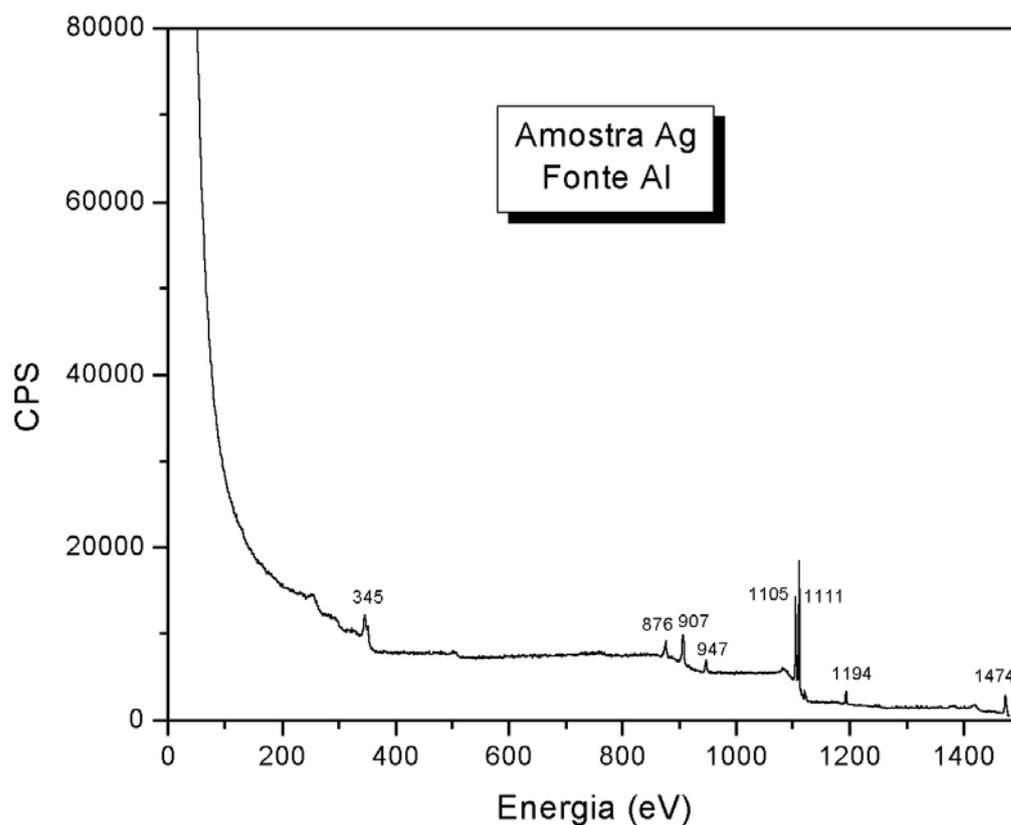


FIG. 5.11 – Espectro de energia cinética de fotoelétrons excitados por raios X (fonte $K\alpha_{AL}$) de uma amostra de prata.

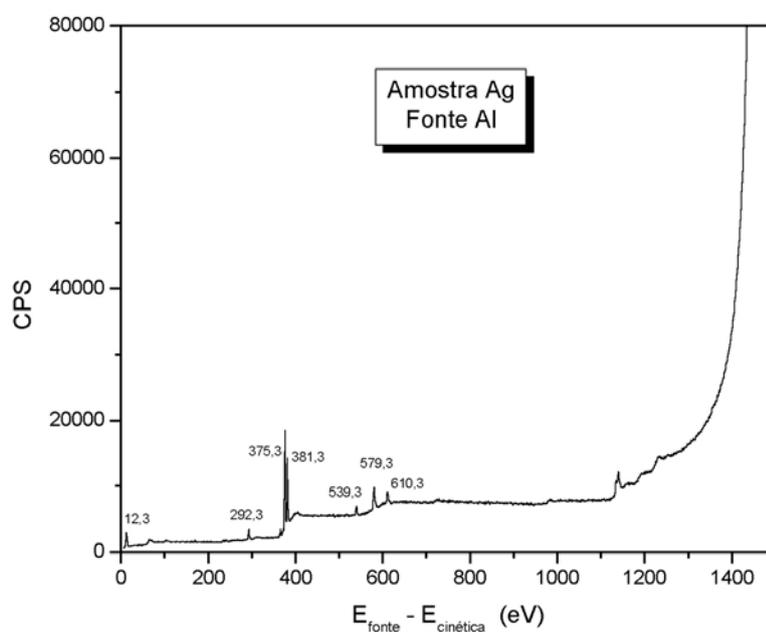


FIG. 5.12 – Espectro da diferença entre a energia da fonte e a energia cinética de fotoelétrons excitados por raios X (fonte $K\alpha_{AL}$) de uma amostra de prata.

Vale a pena ressaltar o cuidado para não confundir picos de fotoelétrons com picos de elétrons Auger. Na prática, a distinção pode ser feita alterando-se a fonte de raios X. Como os elétrons Auger possuem energia cinética característica, dependente apenas da transição eletrônica ocorrida, não são afetados pela mudança de energia da fonte. Logo, um pico de Auger no espectro de energias cinéticas (semelhante à FIG. 5.11) não muda de posição, quando se altera a fonte. Esta recomendação é válida para toda e qualquer análise de XPS.

5.7.4 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Esta talvez seja a caracterização mais importante, do ponto de vista de engenharia, para a produção de um bolômetro. Isto porque, como já foi dito, é a variação da resistividade do filme sensível, em função da sua temperatura, que permite ao sensor transformar um sinal de infravermelho em um elétrico, processável pelos meios eletrônicos hoje disponíveis.

A primeira opção adotada foi a de produzir as amostras já no formato apropriado para a sua caracterização pelo processo de quatro pontos (Van der Paw), utilizando-se do equipamento Hall System, modelo HL5500PC, da BioRad, existente no laboratório. Para tal, utilizou-se das máscaras apresentadas nas FIG. 5.6 e 5.7.

Este procedimento foi realizado nas amostras produzidas nas deposições iniciais. Entretanto, estes filmes eram muito resistivos e ultrapassavam a capacidade do equipamento de análise. Tentativas ainda foram feitas junto ao grupo de pesquisa de caracterização elétrica do CBPF, com outro equipamento, mas também não houve sucesso. Conseqüentemente, buscou-se uma nova alternativa.

Passou-se, então, a depositar filmes de óxidos de vanádio sobre substratos alongados. Estes filmes eram posteriormente colocados na evaporadora Edwards, com uma máscara mecânica (um substrato de alumina) sobre eles, cobrindo-os parcialmente. Em seguida, depositava-se alumínio para produzir os contatos elétricos da amostra. A seqüência de operações pode ser melhor visualizada na FIG. 5.13.

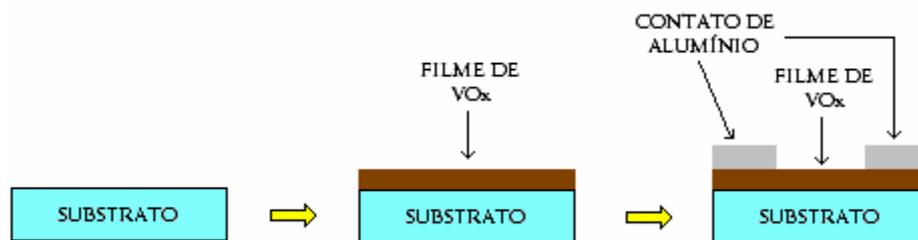


FIG. 5.13 – Seqüência de etapas para produção de amostras destinadas à caracterização elétrica dos filmes produzidos.

Para a realização das medidas, fios de cobre eram colados, com cola prata, sobre os contatos das amostras e sobre os contatos do dispositivo montado especificamente para esta caracterização. Este aparato era composto de: uma placa Peltier, para produzir a variação de temperatura; uma fonte de tensão constante, modelo 6002A - 200W, da Hewlett-Packard, para alimentar a placa Peltier; um multímetro digital, modelo 614, da Keithley, para medir a resistência elétrica das amostras; uma estrutura em acrílico; placas de cobre, para fixação tanto dos fios da amostra como para as garras tipo jacaré do multímetro; um termopar tipo K, para medidas de temperatura; e um outro multímetro digital, modelo 8024 B, da Fluke, para a leitura da temperatura. A FIG. 5.14 apresenta uma representação esquemática deste conjunto,

que permitiria realizar não somente as medidas de resistência elétrica das amostras, mas também o efeito da temperatura.

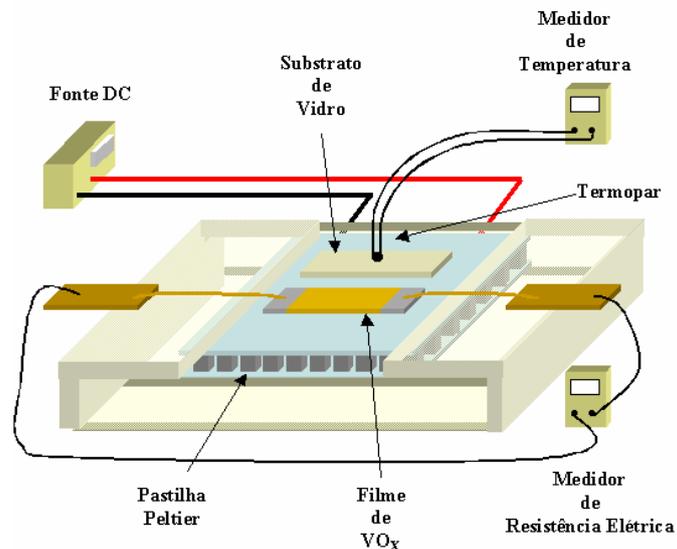


FIG. 5.14 – Representação esquemática do primeiro dispositivo montado para caracterização elétrica dos filmes produzidos.

Inicialmente, desejava-se avaliar a resistência elétrica numa faixa de 0 a 100 °C, pois nesta encontram-se as condições ambientais comuns (na qual trabalha um bolômetro não resfriado) e a temperatura de transição do VO₂ (68 °C).

O primeiro infortúnio desta alternativa foi que para temperaturas pouco abaixo da ambiente, aproximadamente 3 °C, ocorria a condensação de água na superfície dos filmes, alterando as medidas e inviabilizando a caracterização para temperaturas menores que a o recinto.

Além disto, notou-se que os valores obtidos para uma mesma amostra variavam muito de um dia para o outro, conforme apresentado na FIG. 5.15, o que inviabilizava esta opção.

Esta instabilidade no comportamento dos filmes pode ser explicada pela presença de V₂O₅ nas amostras. Segundo Rella et all (RELLA, 1999), as características elétricas de filmes de V₂O₅ são muito sensíveis às condições atmosféricas, sendo inclusive material de estudo para possíveis sensores de gases.

Uma outra alternativa foi adaptar este mesmo conjunto à câmara de vácuo da evaporadora Edwards. Realizando-se as medidas em baixa pressão eliminar-se-ia a variável atmosférica. Entretanto, este procedimento não obteve êxito. Duas placas peltier foram

utilizadas e ambas não resistiram a temperaturas acima de 60 °C, com tensões de entrada da ordem de 5,5V, rompendo seus contatos elétricos.

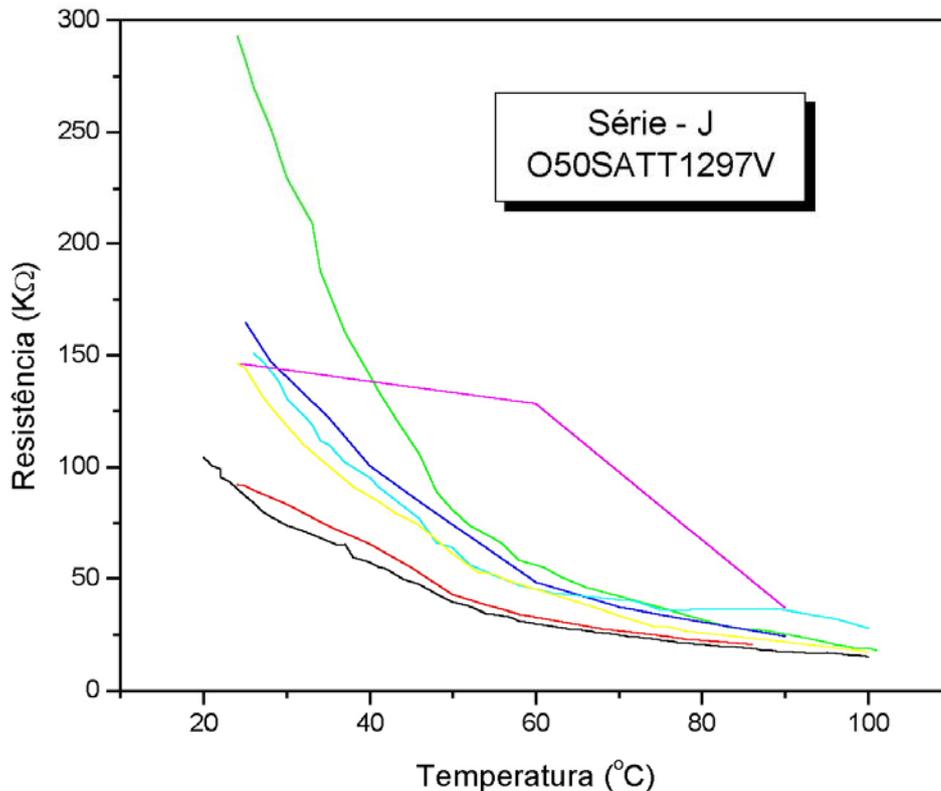


FIG. 5.15 – Variação da resistência em função da temperatura para a amostra O50SATT1297V.

Partiu-se, então para nova alternativa, que se mostrou viável e foi a realmente utilizada neste trabalho. Para tal, aproveitou-se o aquecedor desenvolvido para efetuar o tratamento térmico das amostras em vácuo, já instalado na evaporadora Edwards. Neste, foram adaptados contatos elétricos de cobre, que pressionados sobre os contatos de alumínio da amostra, permitiam a passagem de corrente. A FIG. 5.16 mostra uma representação esquemática deste dispositivo.

Com este dispositivo foi possível caracterizar eletricamente todas as amostras das deposições finais.

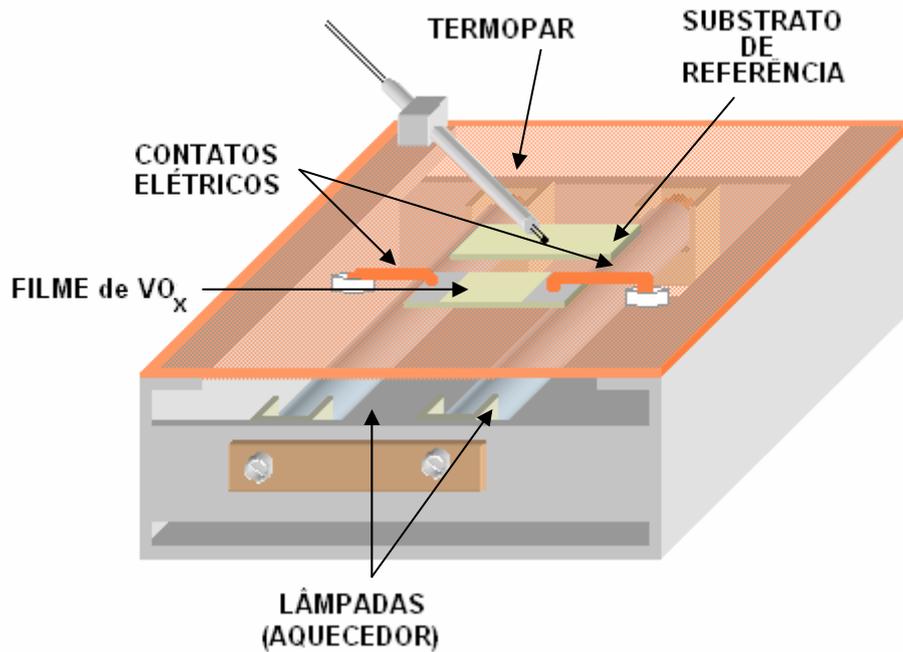


FIG. 5.16 – Representação esquemática do segundo dispositivo desenvolvido para a caracterização elétrica das amostras.

5.7.4.1 COEFICIENTE DE VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (TCR)

Para o cálculo do TCR foi seguido o seguinte procedimento:

- 1) Confeção do gráfico Resistência x Temperatura;
- 2) Obtenção da curva da primeira derivada (dR/dT) em função da temperatura;
- 3) Cálculo do TCR, obtido dividindo-se a curva derivada pelos valores correspondentes de resistência ($dR/dT \times 1/R$), de acordo com a equação 3.4;
- 4) Confeção do gráfico TCR x Temperatura.

Todos estes passos foram seguidos para cada uma das amostras avaliadas.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 DEPOSIÇÕES INICIAIS

Com base nos artigos pesquisados e na capacidade do equipamento, definiram-se parâmetros iniciais de deposição. Nesta fase inicial buscou-se variar a taxa, a atmosfera e a pressão de deposição, bem como avaliar a influência do substrato utilizado. Também foram realizados tratamentos térmicos em algumas das amostras produzidas. A distância alvo-substrato de 6 cm (vertical) foi mantida constante em todas as deposições.

As duas primeiras, Séries A e B, tiveram por objetivo apenas a prática de operação e controle do equipamento de deposição.

6.1.1 SÉRIES C, D e E

Nas Séries C, D e E, primeiras a serem consideradas, buscou-se variar a pressão e a taxa de deposição, sendo esta última obtida variando-se a potência do canhão de íons. Utilizaram-se substratos de vidro, sem aquecimento, e uma atmosfera apenas de argônio. As pressões e taxas de deposição (no centro da base de deposição) foram: 5×10^{-3} Torr (0,7 Pa) e 0,41 Å/s para a série C; 3×10^{-3} Torr (0,4 Pa) e 0,58 Å/s para a série D; 3×10^{-3} Torr (0,4 Pa) e 0,30 Å/s para a série E. Os demais parâmetros encontram-se especificados no APÊNDICE A.

Como resultado foram produzidos filmes homogêneos de colorações marrom (Séries C e D) e cinza (Série E). Todos apresentaram boa aderência ao substrato.

Análises de difração de raios X, realizadas no INT e na UFV mostraram que estes filmes eram amorfos ou nanocristalinos, fato confirmado por microscopia de transmissão, realizada no IME. As FIG. 6.1 e 6.2 mostram alguns destes resultados.

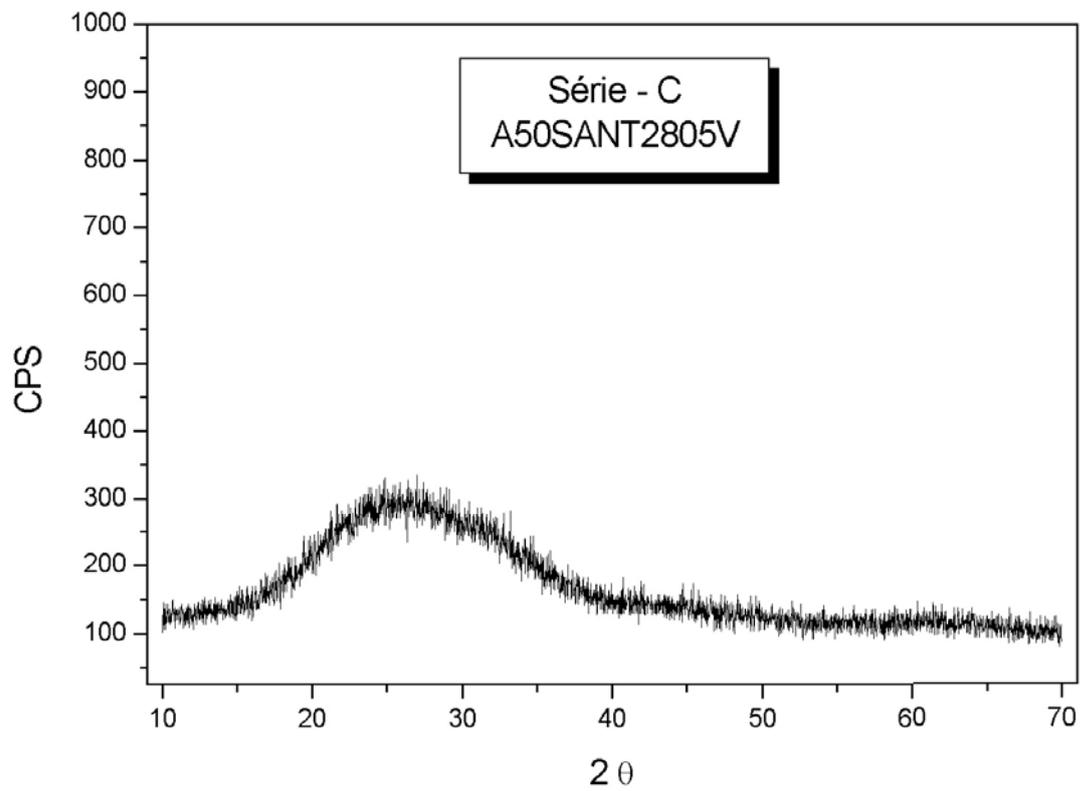


FIG. 6.1 - Difratoograma da amostra A50SANT2805V.

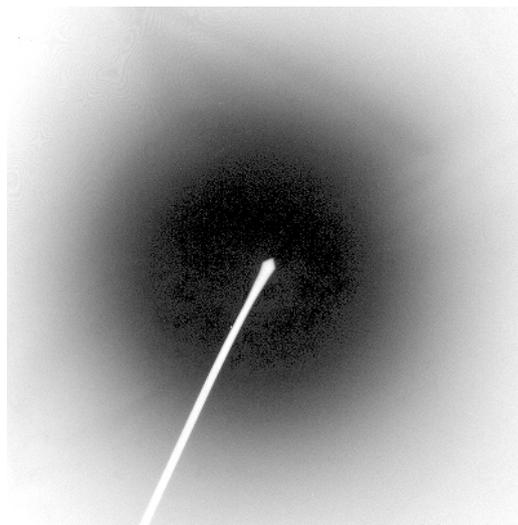


FIG. 6.2 - Fotografia realizada por Microscopia Eletrônica de Trasmissão.

Teoricamente, estes filmes deveriam ter composição semelhante à do alvo (V_2O_5), ou inferior. Isto porque, segundo Benmoussa (BENMOUSSA, 1995), há uma perda de oxigênio durante o processo de deposição por pulverização catódica, cuja causa ainda não tem uma explicação. Este autor também cita em seu trabalho, que após tratamento térmico de suas amostras em vácuo, à temperatura de 400 °C ou superiores, por 90 minutos obteve VO_2 .

Sendo assim, alguns filmes das séries C, D e E foram tratados termicamente, à pressão (vácuo) igual ou inferior a $1,1 \times 10^{-5}$ Torr ($1,5 \times 10^{-3}$ Pa), por duas horas, à temperatura de 400°C. As amostras das séries C e D não apresentaram alterações perceptíveis visualmente, enquanto que a amostra da série E mudou de coloração, passando de cinza para verde.

No ensaio de difração de raios X, realizado no INT, entretanto, somente as amostras tratadas da série C apresentaram picos pouco intensos, conforme FIG 6.3, enquanto as demais continuavam mostrando uma estrutura amorfa ou nanocristalina.

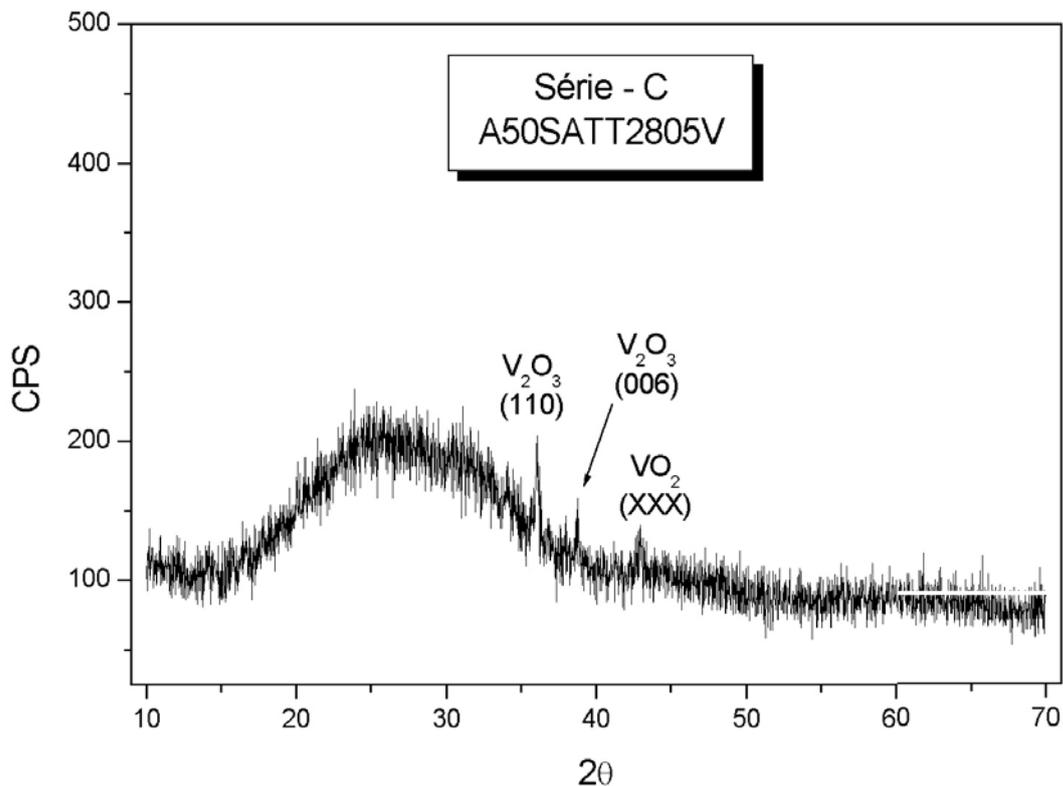


FIG. 6.3 - Difratoograma da amostra A50SATT2805V.

Numa nova tentativa de conseguir amostras com maior cristalinidade, e assim poder identificá-las pela análise de difração de raios X, um outro tratamento térmico foi realizado com as outras amostras destas séries. Este foi feito à pressão (vácuo) igual ou inferior a $1,0 \times 10^{-5}$ Torr ($1,3 \times 10^{-3}$ Pa), por três horas, a temperaturas entre 430 e 440 °C (máxima obtida com o aquecedor então disponível).

Novamente, as amostras das séries C e D não apresentaram alterações perceptíveis visualmente, enquanto que a amostra da série E mudou de coloração, passando de cinza para verde. Os ensaios de difração de raios X, realizados na UFV, também indicaram resultados semelhantes aos anteriores, ou seja, somente a amostra tratada da série C apresentou um pico de baixa intensidade, identificado na FIG. 6.4.

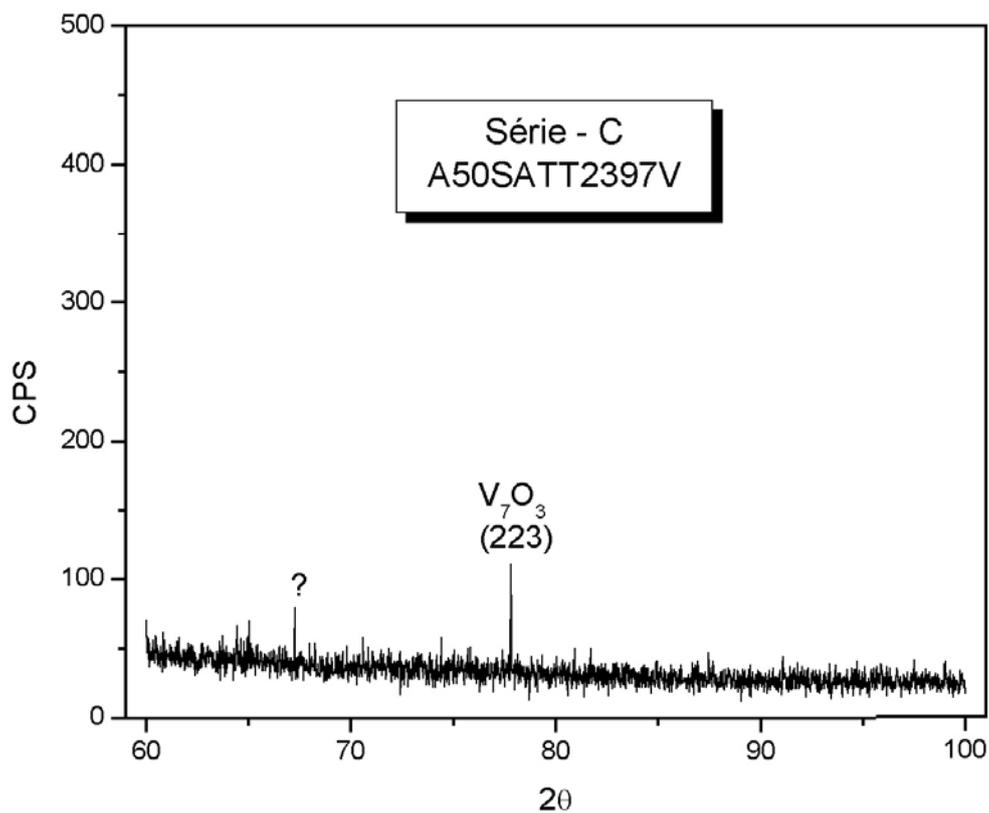


Fig. 6.4 - Difratograma da amostra A50SATT2397V.

6.1.2 SÉRIE F

Numa tentativa de induzir um aumento de cristalinidade nos filmes produzidos, realizou-se uma nova deposição, Série F, sobre substratos cristalinos de quartzo, silício, e alumina. Os parâmetros de deposição escolhidos foram idênticos aos da série E, pois, conforme resultados anteriores, esta fora a única a apresentar indícios de uma mudança de fase após o tratamento térmico (mudança de coloração). Os valores de pressão (3×10^{-3} Torr ou 0,4 Pa) e taxa de deposição (0,30 Å/s), eram também os menores utilizados, o que, teoricamente propiciaria melhores condições para a produção de filmes cristalinos.

Algumas destas amostras foram tratadas termicamente à pressão de 5×10^{-6} Torr ($6,7 \times 10^{-4}$ Pa), por aproximadamente duas horas, a temperaturas entre 400 e 426 °C. Estes valores foram devidos ao aquecedor utilizado, que não conseguiu ultrapassar este limite de temperatura, e que entrou em curto (queimou) após decorrido este tempo.

Os filmes, tanto os como depositados, quanto os tratados termicamente, apresentaram homogeneidade e coloração semelhantes às produzidas nas deposições anteriores.

Os resultados de difração de raios X também não apresentaram grande alteração em quantidade e intensidade dos picos. Este ensaio foi realizado no NUCAT/COOPE/UFRJ, utilizando-se da técnica de incidência rasante. Alguns resultados são apresentados nas FIG. 6.5 e 6.6.

6.1.3 SÉRIE G

Mesmo sem obter resultados conclusivos nas etapas anteriores, passou-se a avaliar a influência da atmosfera de deposição.

Segundo Benmoussa (BENMOUSSA, 1995), os filmes produzidos por pulverização catódica, a partir de um alvo de V_2O_5 , em atmosfera apenas de argônio, são amorfos, o que concorda com os resultados obtidos e apresentados nesta dissertação. Entretanto, no referido artigo, para atmosferas com 5% ou mais de oxigênio, Benmoussa diz ter produzido filmes cristalinos de V_2O_5 , os quais após tratamento térmico em vácuo, à temperatura de 400 °C ou superiores, por 90 minutos, transformaram-se em VO_2 .

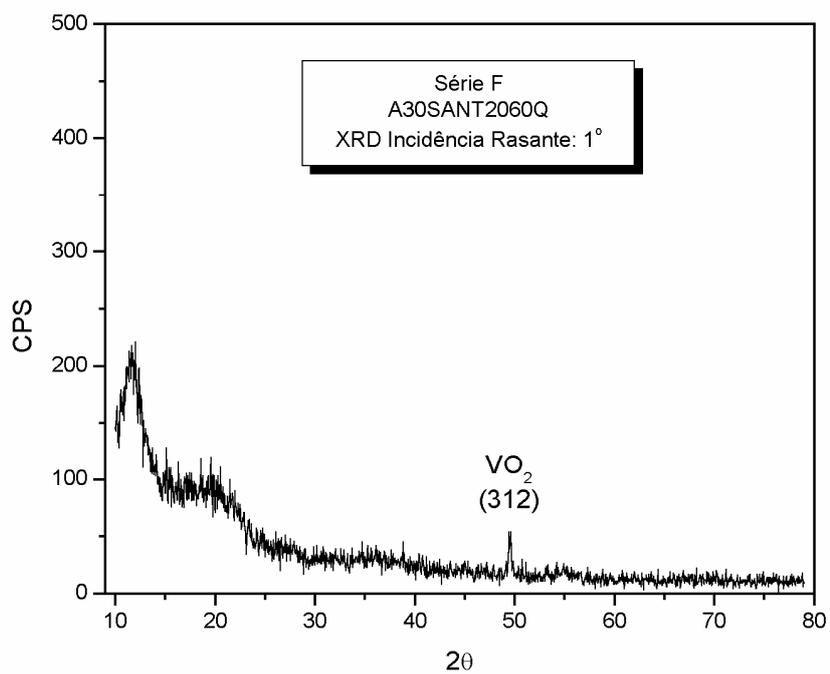


Fig. 6.5 - Difratoograma da amostra A30SANT2060Q.

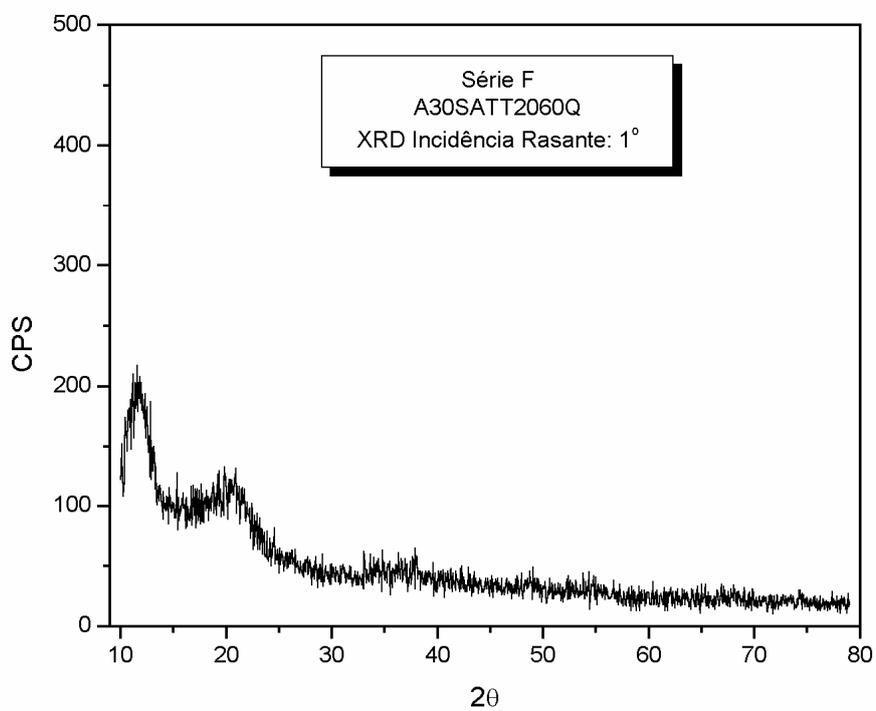


Fig. 6.6 - Difratoograma da amostra A30SATT2060Q.

Sendo assim, optou-se por realizar uma deposição, Série G, com uma atmosfera de 10% de oxigênio e 90% de argônio, numa pressão de $7,5 \times 10^{-3}$ Torr (1 Pa), a mesma usada por Benmoussa (BENMOUSSA, 1995). As taxas de deposição variaram de 0,31 a 0,23 Å/s, para distâncias de três a cinco centímetros do centro da base de deposição, respectivamente. Utilizaram-se apenas substratos de vidro.

Os filmes gerados eram homogêneos, bem aderentes ao substrato e com coloração amarela, compatível com as referências literárias (LIDE, 1999; MADHURI, 2001; BENMOUSSA, 1995; CAZZANELLI, 1999) para filmes de V_2O_5 .

Um ensaio de difração de raios X tipo θ - 2θ , realizado no CBPF 1, apresentou pequenos picos a $36,62^\circ$ e $42,84^\circ$ (2θ), correspondentes a V_2O_3 e $V_{16}O_3$ respectivamente, conforme apresentados na FIG. 6.7.

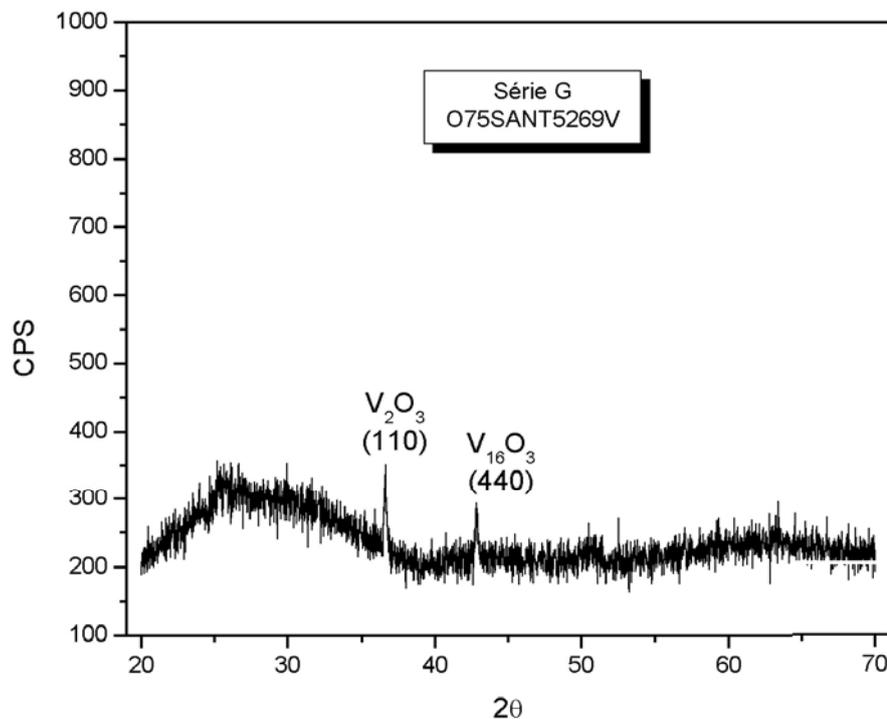


Fig. 6.7 - Difratoograma da amostra O75SANT5269V.

Diferentemente do ensaio de difração de raios X, que não apresentou picos de V_2O_5 , a espectroscopia de fotoelétrons excitado por raios X (XPS) mostrou valores muito semelhantes aos encontrados por Benmoussa (BENMOUSSA, 1995). Este autor cita o pico $V_{2p_{3/2}}$ em 517,07 eV e o pico O_{1s} em 529,98 eV, perfazendo uma diferença entre picos de 12,91 eV.

Para efeito de comparação, os valores encontrados nesta dissertação são: 517,18 eV ($V_{2p_{3/2}}$) e 530,05 eV (O_{1s}), com uma diferença de 12,87 eV, conforme apresentado na FIG. 6.8.

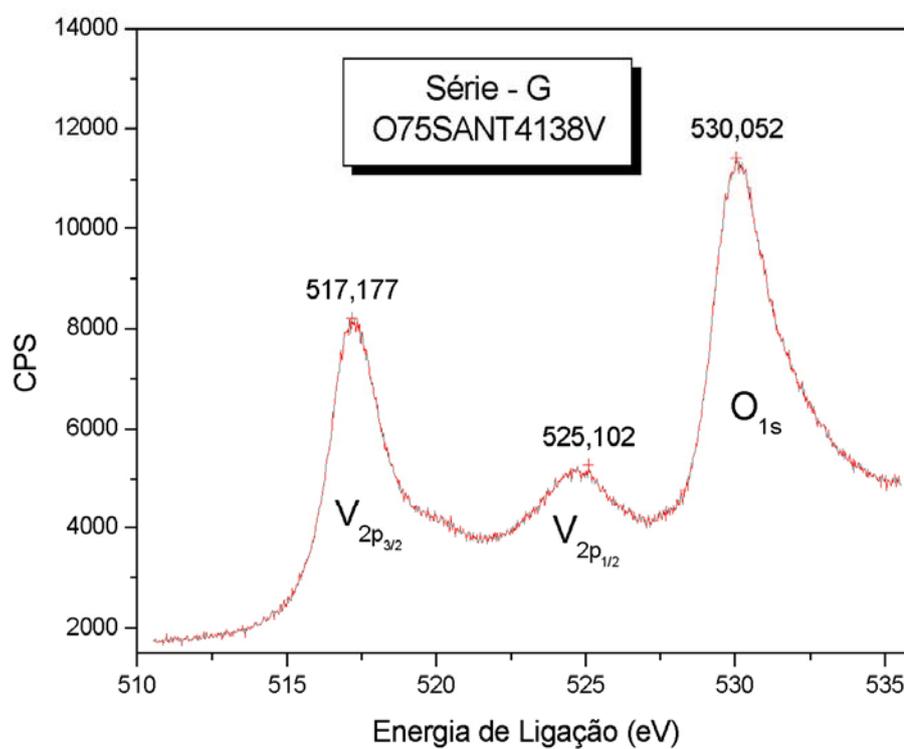


Fig. 6.8 – Espectro de XPS da amostra O75SANT4138V.

Duas amostras desta série, foram tratadas termicamente à pressão (vácuo) igual ou inferior a 2×10^{-5} Torr ($2,7 \times 10^{-3}$ Pa), por duas horas, à temperatura de 500°C . Para reduzir ainda mais a pressão parcial de oxigênio, foram realizadas três purgas do sistema com nitrogênio, partindo-se de uma pressão base em 1×10^{-5} ($1,3 \times 10^{-3}$ Pa) Torr até 1×10^{-3} Torr (0,13 Pa) por um minuto.

Os filmes obtidos apresentavam coloração castanho escuro/preto e baixa aderência ao substrato. Ensaios de difração de raios X, realizados no CBPF, indicaram a presença de V_2O_5 e VO_2 nestas amostras, conforme FIG 6.9 e 6.10.

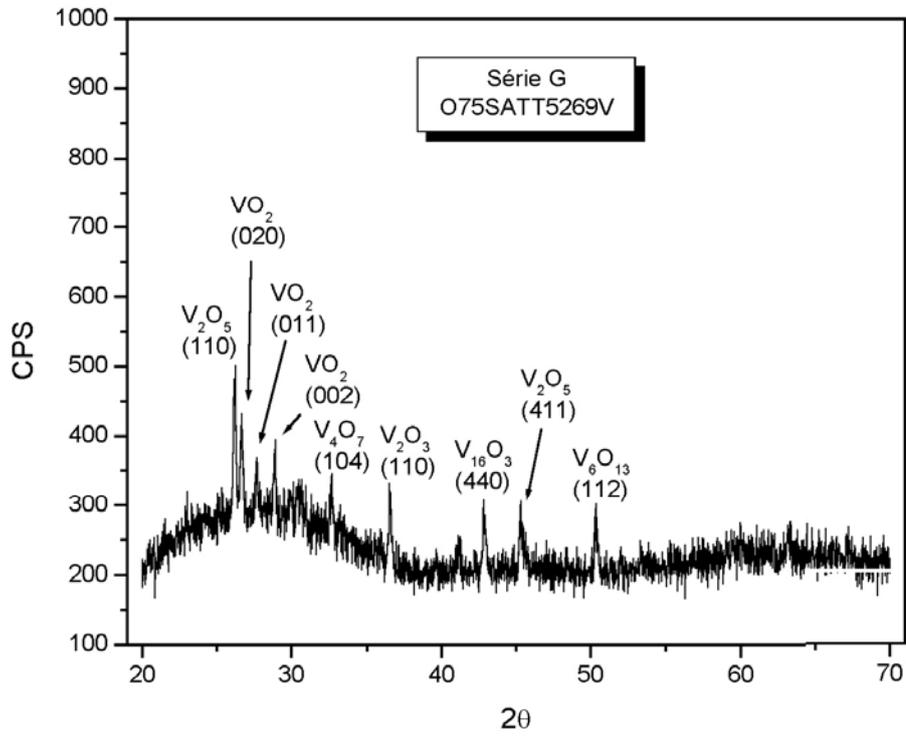


Fig. 6.9 - Difratoograma da amostra O75SATT5269V.

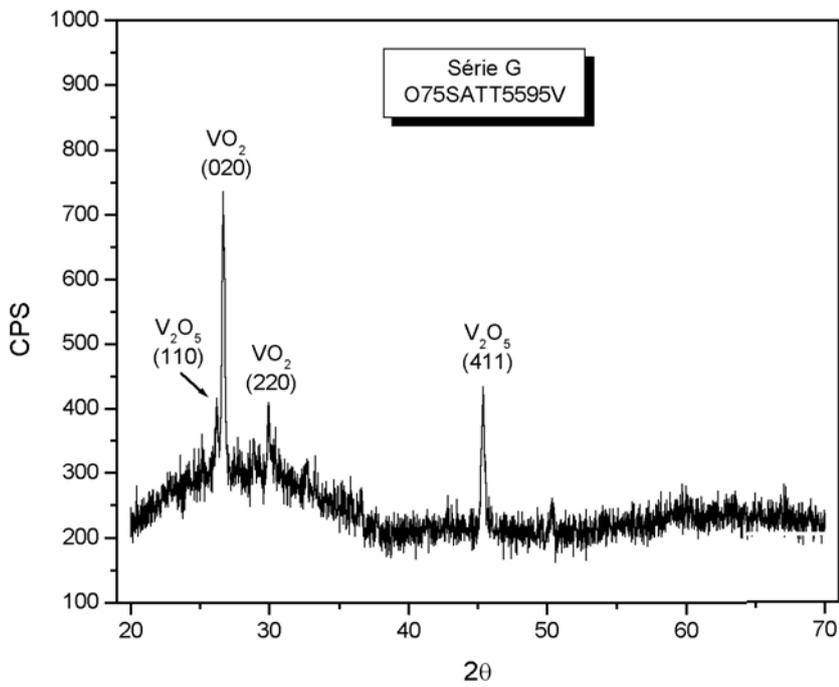


Fig. 6.10 - Difratoograma da amostra O75SATT5595V.

6.2 DEPOSIÇÕES FINAIS

Devido aos resultados até então encontrados não serem conclusivos, partiu-se para uma nova seqüência de deposições, na qual, além dos fatores já observados como tipo do substrato, pressão e atmosfera de deposição, fez-se também variar a temperatura do substrato.

O objetivo de aquecer o substrato era aumentar a cristalinidade dos filmes, dado que com maior temperatura, os átomos que chegam ao substrato ganham maior mobilidade e podem, desta forma, se organizar melhor, encontrando os sítios mais adequados na rede cristalina. O aumento da cristalinidade do filme proporciona uma melhor identificação por difração de raios X (picos mais intensos) e, teoricamente, maiores variações de resistividade.

Como não havia referências bibliográficas deste processo, escolheu-se a temperatura de 200 °C por ser adequada ao equipamento disponível e comumente utilizada em deposições de filmes finos de outros materiais. Não se trabalhou em temperaturas superiores devido à limitação do equipamento disponível (inexistência de um sistema de resfriamento) e ao receio de aumentar o dano já existente no alvo (uma trinca).

Selecionaram-se três pressões de deposição. A mais baixa (3×10^{-3} Torr) delas correspondeu a menor pressão na qual conseguia-se um plasma estável. A mais alta ($7,5 \times 10^{-3}$ Torr) foi a mesma utilizada por Benmoussa (BENMOUSSA, 1995) em suas deposições e, portanto, permitiria comparações dos resultados encontrados nesta dissertação com os daquele autor. Por último, selecionou-se uma pressão intermediária, com valor de 5×10^{-3} Torr.

As atmosferas escolhidas foram as mesmas anteriormente utilizadas nas deposições iniciais, quais sejam, 100% Ar e uma mistura de 90% de Ar + 10 % de O₂.

A taxa de crescimento dos filmes, selecionada para as deposições sem aquecimento dos substratos, foi de 0,2 Å/s (12 Å/min). Esta era monitorada pelo medidor de taxa de deposição. Eram, portanto, feitos ajustes na potência do canhão de íons, de forma a atingir esta mesma taxa de deposição em todas as condições de pressão e atmosfera gasosa.

Para as deposições com aquecimento dos substratos, entretanto, temia-se que a elevada temperatura afetasse o comportamento do medidor de taxa de deposição. Pensando nisto, mantiveram-se as mesmas potências, pressões e atmosferas nestas deposições. Uma variação da taxa de deposição decorrente do aquecimento dos substratos, caso ocorresse, passaria a ser mais um fator a ser analisado.

Os substratos foram mantidos a 6 cm do alvo (distância vertical).

Estabeleceu-se, então, um total de doze deposições (séries), designadas por letras e cujos parâmetros são apresentados na TAB 6.1. Utilizou-se o substrato de vidro em todas as séries. Os substratos de borossilicato, silício e alumina foram usados apenas nas deposições com aquecimento.

TAB. 6.1 - Parâmetros das deposições finais

Temperatura do Substrato	Atmosfera de Deposição	Pressão Total de Deposição ($\times 10^{-4}$ Torr)		
		30	50	75
Ambiente	90% Ar + 10% O ₂	H	J	K
	100% Ar	N	M	L
200 °C	100% Ar	R	Q	P
	90% Ar + 10% O ₂	V	T	S

Após cada deposição retiraram-se algumas amostras que foram tratadas termicamente a 500 °C, por três horas, sob pressões inferiores à 9×10^{-6} Torr. Para reduzir ainda mais a pressão parcial de oxigênio no sistema, antes de cada tratamento térmico foram feitas três purgas com nitrogênio.

Geraram-se, portanto, vinte e quatro amostras sob diferentes condições, as quais foram, dentro da disponibilidade de equipamentos, analisadas elétrica (variação da resistência, resistividade e do TCR em função da temperatura), ótica (espectroscopia ótica), estrutural (difração de raios X) e quimicamente (XPS). Foram também calculados os valores da banda proibida de cada amostra, baseando-se nos seus coeficientes de absorção ótica.

A exceção das medidas de resistividade, realizadas no próprio laboratório de filmes finos deste instituto, todas as demais análises foram feitas em outras instituições.

6.2.1 SÉRIES H, J, K

Todos os filmes destas séries foram depositados numa atmosfera mista com 90% Ar e 10% de O₂, sobre substratos de vidro sem aquecimento. As pressões e taxas de deposição (a 5 cm do centro da base de deposição) foram: 3×10^{-3} Torr (0,4 Pa) e 7,8 Å/min para a série H; 5×10^{-3} Torr (0,67 Pa) e 7,6 Å/min para a série J; $7,5 \times 10^{-3}$ Torr (1 Pa) e 11,6 Å/min para a série K. Os filmes, como depositados, são bem aderentes e visualmente homogêneos de coloração amarela (série J) e amarelo esverdeado (séries H e K). Alguns filmes da série K são foscos (sem brilho) e com baixa aderência.

A difração de raios X das amostras sem tratamento térmico revelou uma estrutura amorfa em todos os casos, conforme a FIG. 6.11.

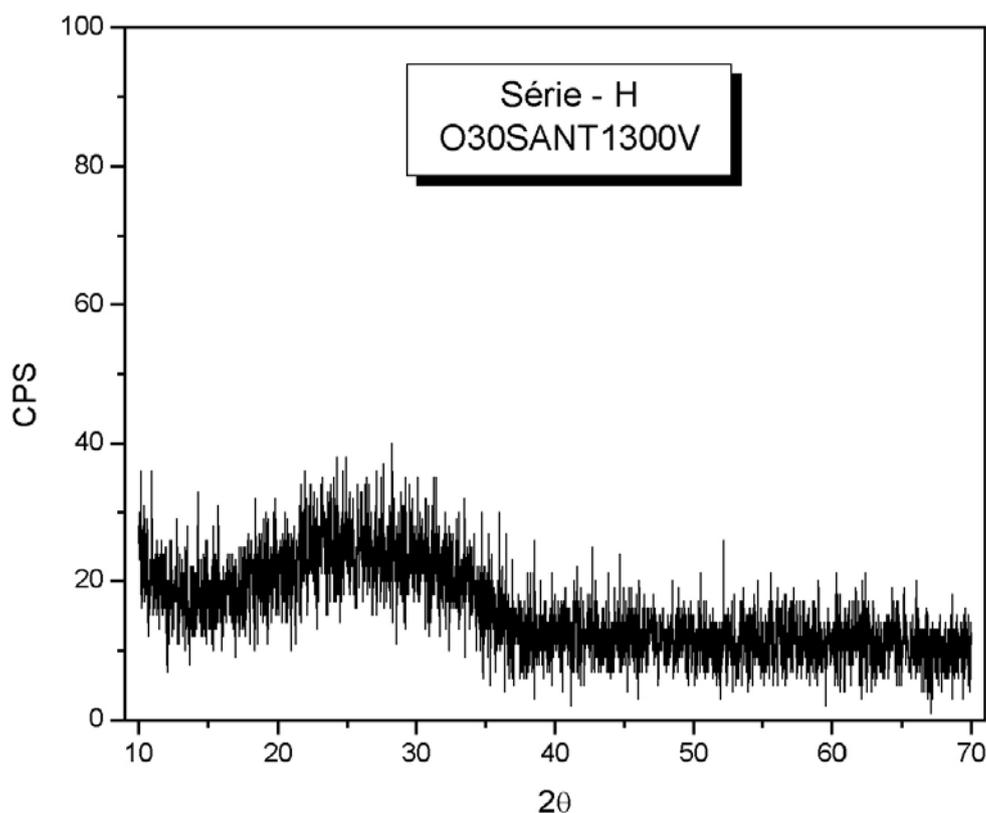


FIG. 6.11 - Difração de raios X da amostra O30SANT1300V.

Através da caracterização elétrica, verificou-se que as amostras das séries H e K apresentaram uma redução da resistividade com o aumento da temperatura, diminuindo de aproximadamente 900 $\Omega\cdot\text{cm}$ (temperatura ambiente) para 100 $\Omega\cdot\text{cm}$ (100 °C), conforme mostra a FIG. 6.12. Devido ao grande número de vezes que as amostras da série J foram manuseadas, enquanto ajustava-se o dispositivo para medição da resistência em função da temperatura, os seus resultados foram desconsiderados.

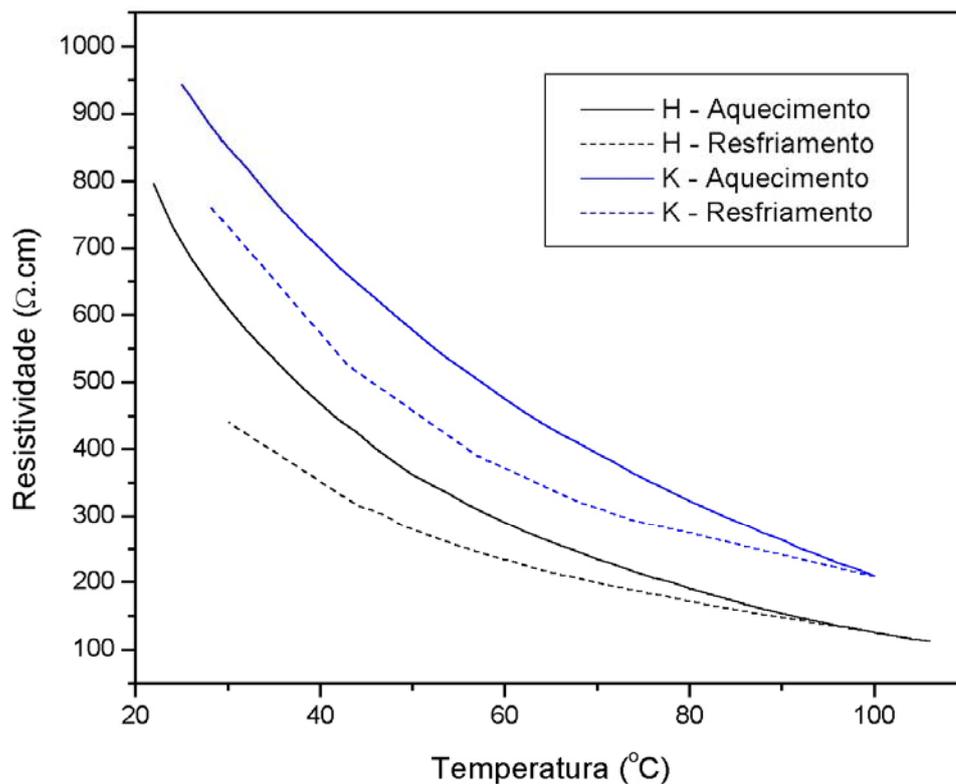


FIG. 6.12 - Variação da resistividade em função da temperatura para as amostras O30SANT1300V (série H) e O75SANT1864V (série K).

Os valores calculados para a banda proibida, com transição indireta, são: 2,25 eV (H), 2,04 eV (J) e 2,22 eV (K). A FIG. 6.13 ilustra graficamente o cálculo da banda proibida da amostra da série K antes e depois do tratamento térmico. Os valores encontrados de E_g estão na mesma faixa dos encontrados por Benmoussa (BENMOUSSA, 1995), entre 2 e 2,3 eV, o que caracteriza as amostras produzidas como tendo uma fase predominantemente de V_2O_5 .

Todas as amostras tratadas termicamente em vácuo, por três horas, a 500 °C, apresentaram menor adesão e mudança de coloração, passando a cinza (H), verde escuro (J) e verde acinzentado (K). Houve também uma redução da banda proibida, para os valores de 2,03 eV (H), 1,8 eV (J) e 1,87 eV (K). Não foram encontrados, na literatura abordada, dados com os quais estes obtidos pudessem ser comparados.

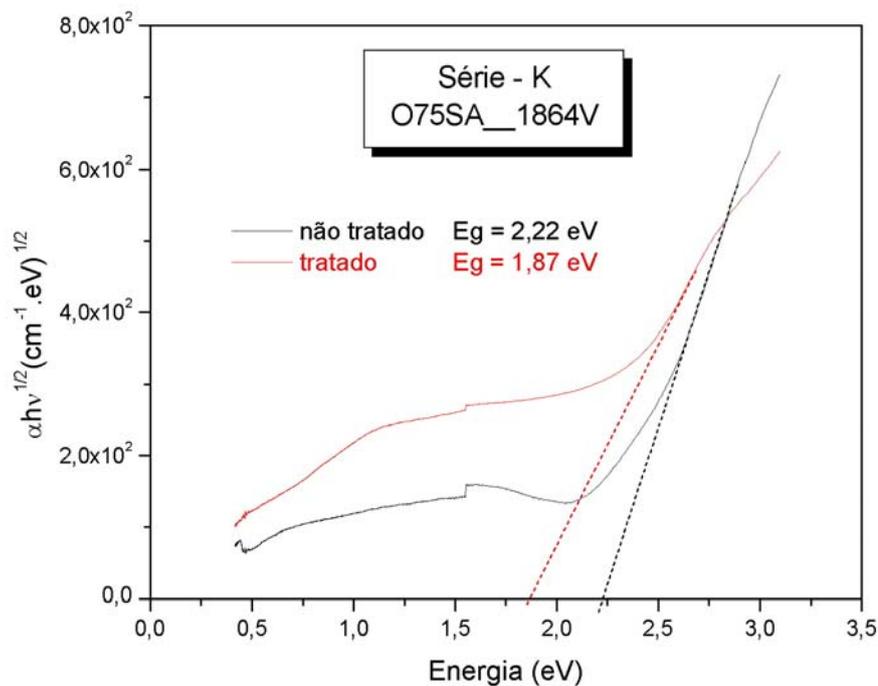


FIG. 6.13 - Representação gráfica do cálculo da banda proibida das amostras O75SA__1864V (série K), tratada (linha vermelha) e não tratada (linha preta) termicamente.

Após o tratamento térmico, a resistência elétrica dos filmes caiu da ordem de MΩ para KΩ, correspondendo a uma redução de mais de duas ordens de grandeza na resistividade. Além disto, nota-se uma queda mais acentuada na resistividade quando a temperatura ultrapassa cerca de 80 °C (aquecimento), ocorrendo o inverso em aproximadamente 75 °C, durante o resfriamento. Isto forma um ciclo de histerese, com cerca de 10 °C de largura, conforme exemplificado na FIG. 6.14. Foram realizados dois ciclos para cada amostra, comprovando o comportamento cíclico. Entretanto não houve repetibilidade dos resultados, aparecendo um deslocamento das curvas.

Acredita-se que este deslocamento nas curvas sejam ocasionados pela variação da temperatura da junção do termopar com os passadores elétricos (“feed-through”), os quais fazem a comunicação do interior do sistema de vácuo com o meio externo. Estas conexões mudam a referência de temperatura do termopar e alteram, conseqüentemente, os valores medidos.

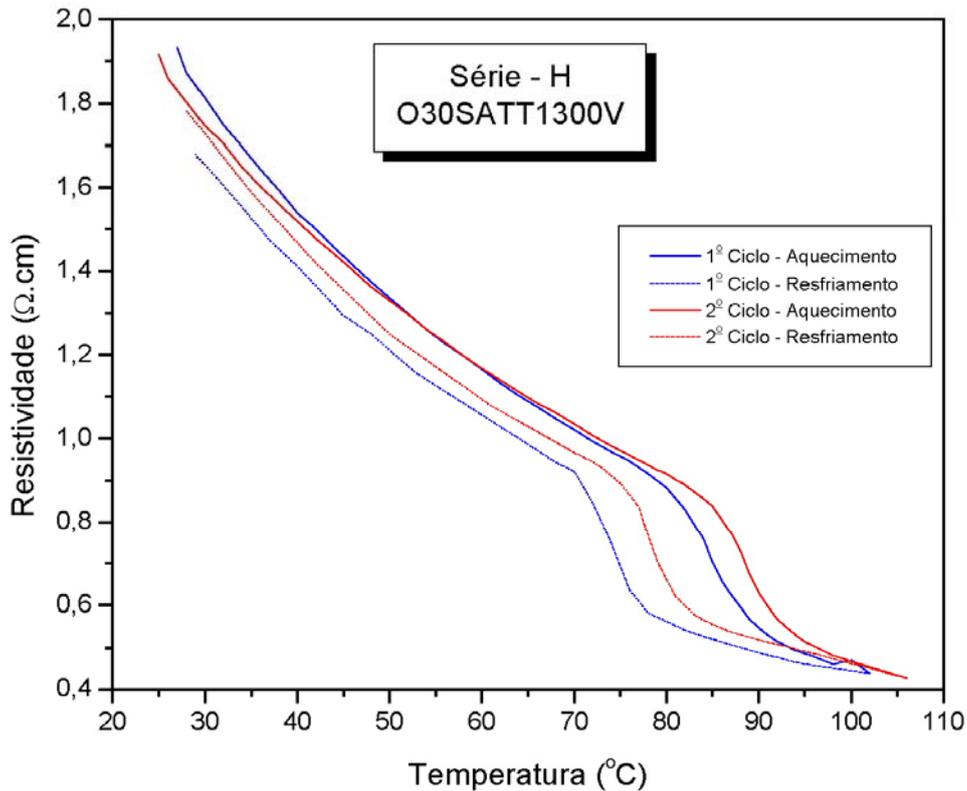


FIG. 6.14 - Variação da resistividade em função da temperatura para a amostra O30SATT1300V.

No ensaio de difração de raios X, apareceram picos pouco intensos, reveladores de uma estrutura pouco cristalina, ou nanocristalina. A identificação destes picos mostra a presença da fase VO_2 em todas as amostras. Outras fases como V_2O_5 , V_3O_7 , V_6O_{11} e V_6O_{13} , também encontram-se presentes. Os difratogramas correspondentes a estas amostras são apresentados nas FIG. 6.15, 6.16 e 6.17.

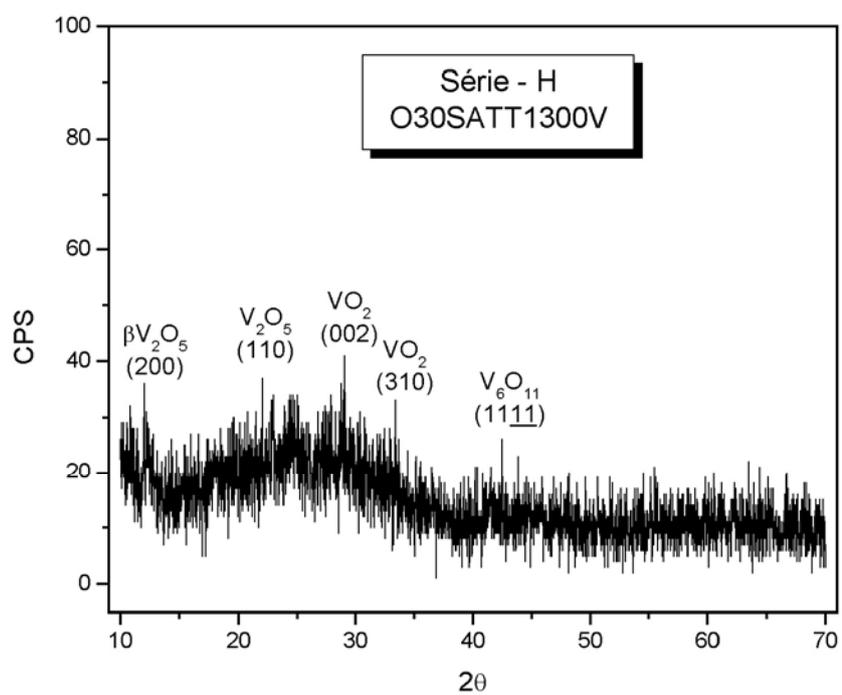


FIG. 6.15 - Difratoograma da amostra O30SATT1300V.

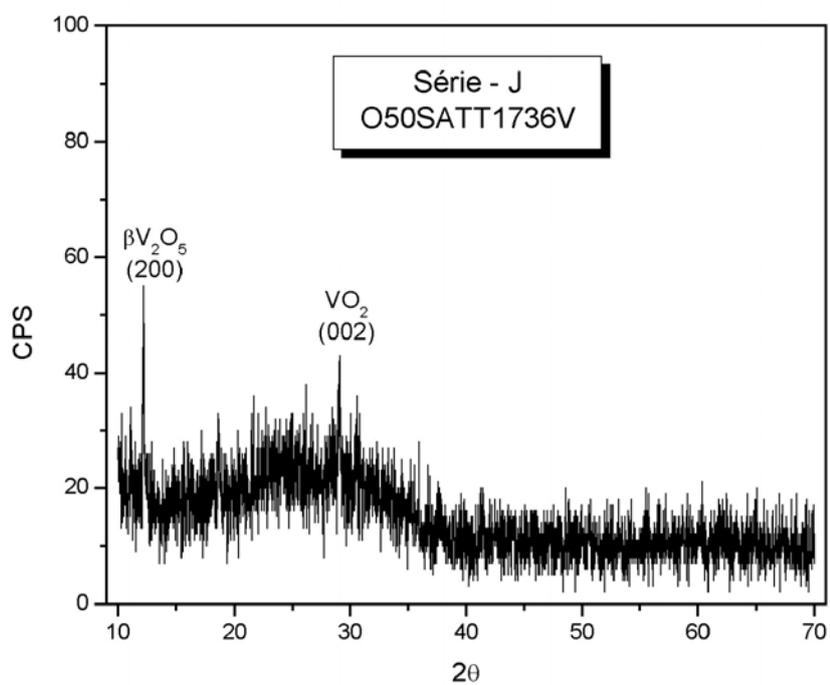


FIG. 6.16 - Difratoograma da amostra O50SATT1736V.

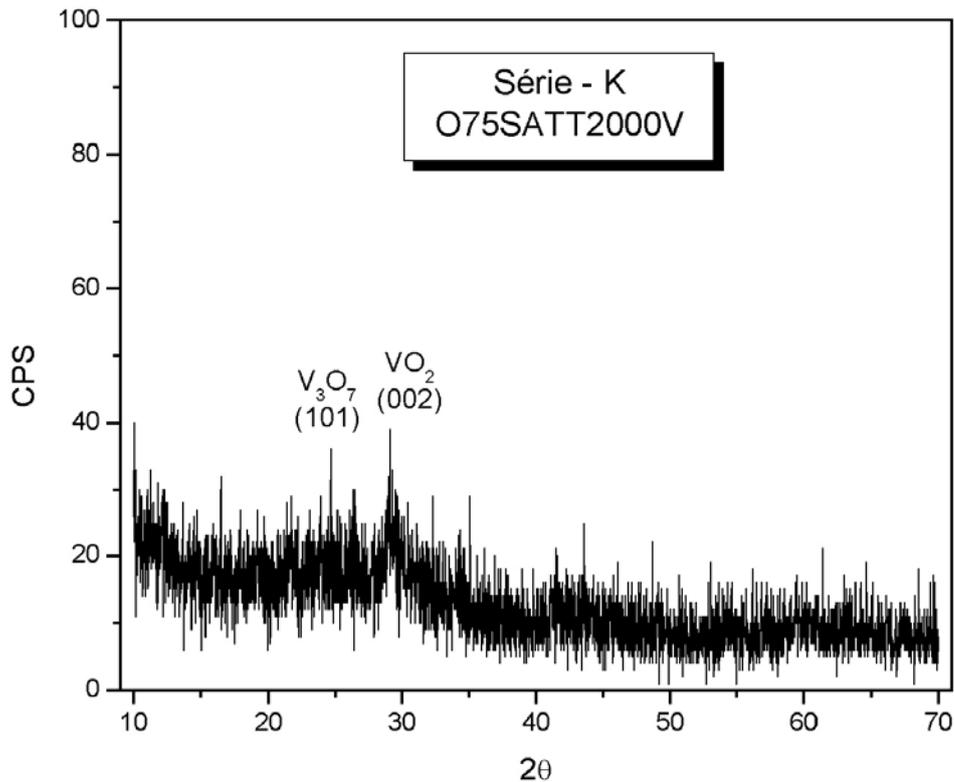


FIG. 6.17 - Difratoograma da amostra O75SATT2000V.

6.2.2 SÉRIES L, M, N

As amostras desta série foram depositadas numa atmosfera somente de argônio (100%), sobre substratos de vidro sem aquecimento. As pressões e taxas de deposição (a 5 cm do centro da base de deposição) foram: 3×10^{-3} Torr (0,4 Pa) e 14 Å/min para a série N; 5×10^{-3} Torr (0,67 Pa) e 16 Å/min para a série M; $7,5 \times 10^{-3}$ Torr (1 Pa) e 18,9 Å/min para a série L. Os filmes gerados, são bem aderentes e visualmente homogêneos de coloração cinza (série N) e cinza esverdeado (séries L e M), passando a castanho escuro após o tratamento térmico.

O ensaio de difração de raios X da amostra A75SANT3852V (série L) revelou uma estrutura amorfa. Entretanto, as amostras A50SANT3470V (série M) e A30SANT2460V (série N) apresentam picos pouco intensos correspondentes às fases V_2O_5 e VO_2 , conforme as FIG. 6.18 e 6.19.

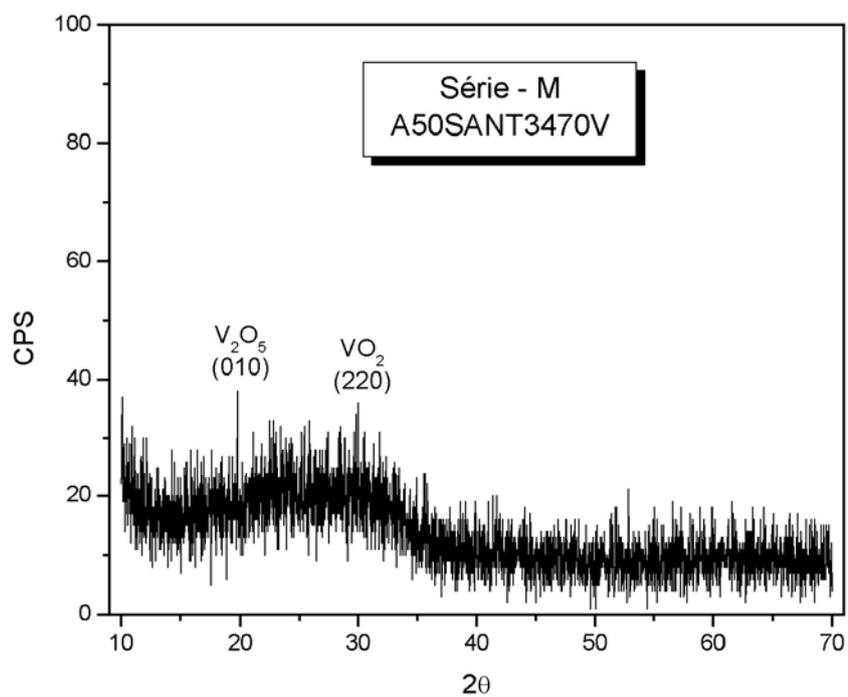


FIG 6.18 - Difratoograma da amostra A50SANT3470V.

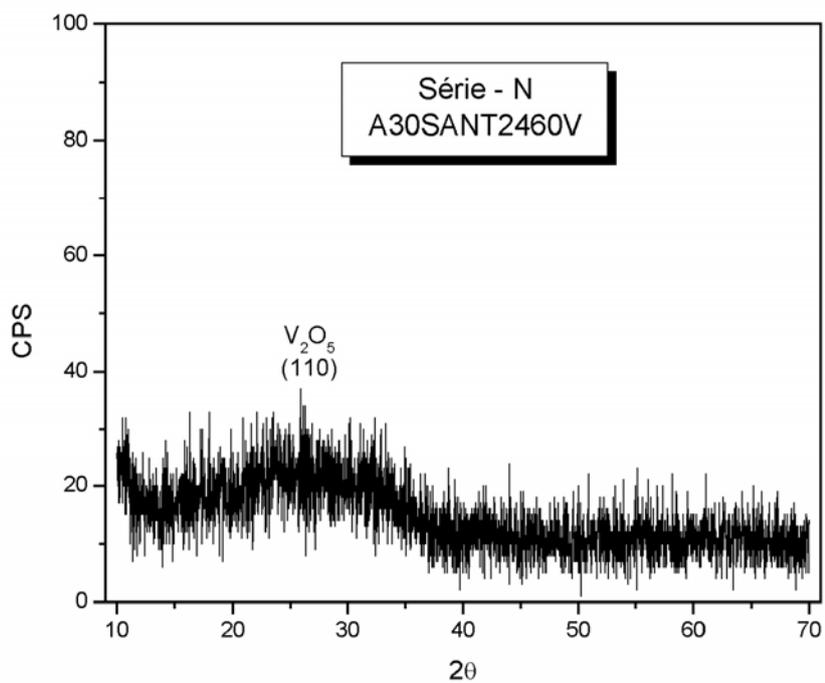


FIG 6.19 - Difratoograma da amostra A30SANT2460V.

Após tratamento térmico de três horas em alto-vácuo, a 500 °C, todas as amostras passaram a revelar apenas picos de VO₂, sendo os mais intensos encontrados para a série M, conforme FIG. 6.20. Estes resultados mostram que houve redução dos filmes, decorrente do tratamento térmico, passando estes de predominantemente V₂O₅ (como depositados) para VO₂ (tratados termicamente).

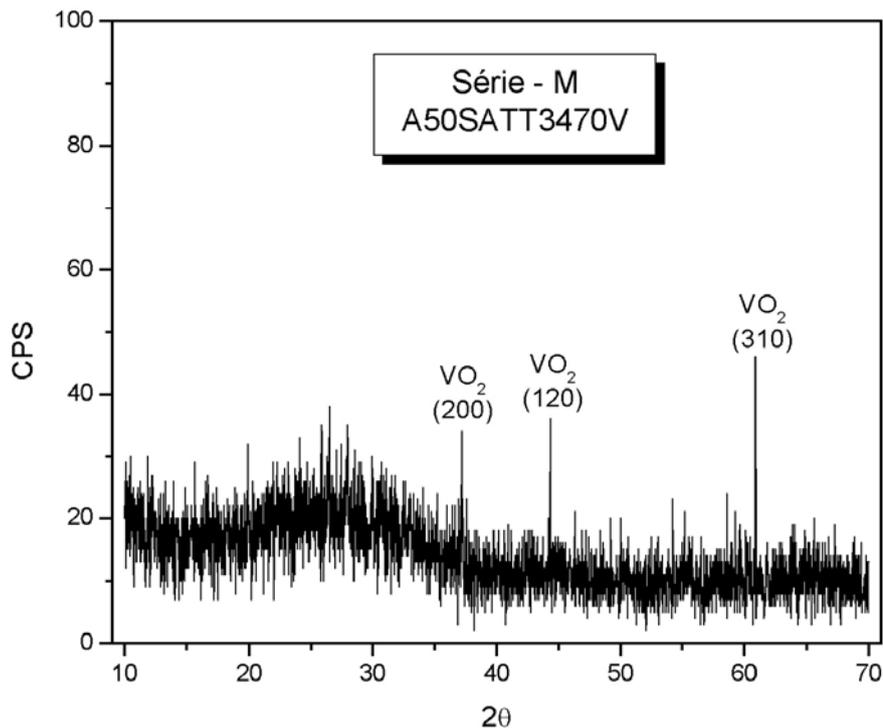


FIG. 6.20 - Difratoograma da amostra A50SATT3470V.

Os valores de banda proibida dos filmes, antes e depois de tratados termicamente são apresentados na TAB. 6.2, onde se pode observar que há uma redução do band gap após o tratamento.

Os resultados da caracterização elétrica foram os mais discrepantes. Os filmes não tratados termicamente das séries L e N apresentaram curvas semelhantes às das séries H e K, mas com valores de resistividade bem diferentes. As amostras da série L variaram de 2361 Ω.cm (temperatura ambiente de 26 °C) à 671 Ω.cm (100 °C), enquanto que as da série N passaram de 34330 Ω.cm (28 °C) à 2249 Ω.cm (100 °C). A elevada resistência do filme da série M, da ordem de GΩ (10⁹Ω), provocou grande variação na medida apresentada pelo

multímetro, não sendo possível precisar os valores, principalmente para temperaturas acima de 63 °C.

TAB. 6.2 - Valores de banda proibida, em elétron-volt (eV), para amostras das séries L, M, e N.

	série L	série M	série N
Sem tratamento térmico	1,92	1,97	1,7
Com tratamento térmico	1,86	1,86	1,53

Após o tratamento térmico, as diferenças diminuíram, passando todos os filmes a apresentarem resistências da ordem de $K\Omega$. Diferentemente dos resultados anteriores ao tratamento, as amostras das séries L e M revelaram as menores resistividades, variando de 0,77 a 0,013 $\Omega.cm$ e 0,76 a 0,008 $\Omega.cm$, respectivamente, enquanto que a da série N variou de 12,49 a 3,05 $\Omega.cm$.

Todos os filmes tratados termicamente apresentaram quedas abruptas e ciclos de histerese, característicos do comportamento do dióxido de vanádio (VO_2), concordando com os resultados da análise de difração de raios X. Destaque para as amostras A75SATT2962V (série L) e A50SATT2797V (série M), que mostraram as mais acentuada quedas, em todo o trabalho, ao ultrapassar 75 °C, chegando a cair duas ordens de grandeza (série M), conforme mostra a FIG. 6.21. A maior queda da amostra da série M também concorda com o aparecimento de picos mais intensos no ensaio de difração de raios X, pois quanto maior a cristalinidade, mais abrupta é a queda de resistividade na temperatura de transição, bem como mais intensos e bem definidos são os picos de difração.

A espectroscopia de fotoelétron excitado por raios X (XPS) da amostra da série N revelou haver um decréscimo na energia de ligação dos elétrons $V_{2p3/2}$ e V_{3p} após o tratamento térmico. Houve também um aumento da distância entre os picos $V_{2p3/2}$ e O_{1s} . Estes resultados demonstram claramente que houve redução da valência do vanádio após o tratamento térmico, o que era esperado e que concorda com os demais resultados apresentados para estas amostras. A tabela 6.3 e as FIG. 6.22 e 6.23 mostram estes resultados.

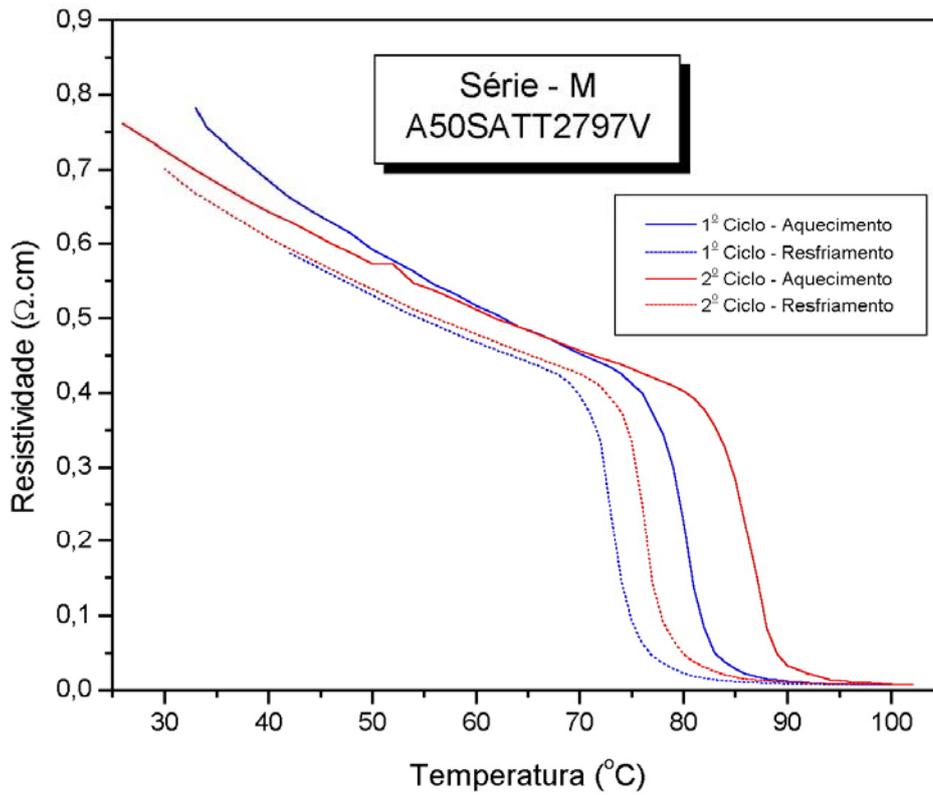


FIG. 6.21 - Variação da resistividade em função da temperatura para a amostra A50SATT2797V (série M).

TAB. 6.3 – Variação da energia de ligação dos elétrons (em eV) dos filmes da série N com e sem tratamento térmico.

	$V_{2p3/2}$	O_{1s}	$O_{1s} - V_{2p3/2}$	V_{3p}
sem tratamento	519,13	531,98	12,85	44,75
com tratamento	516,08	529,58	13,5	42,45

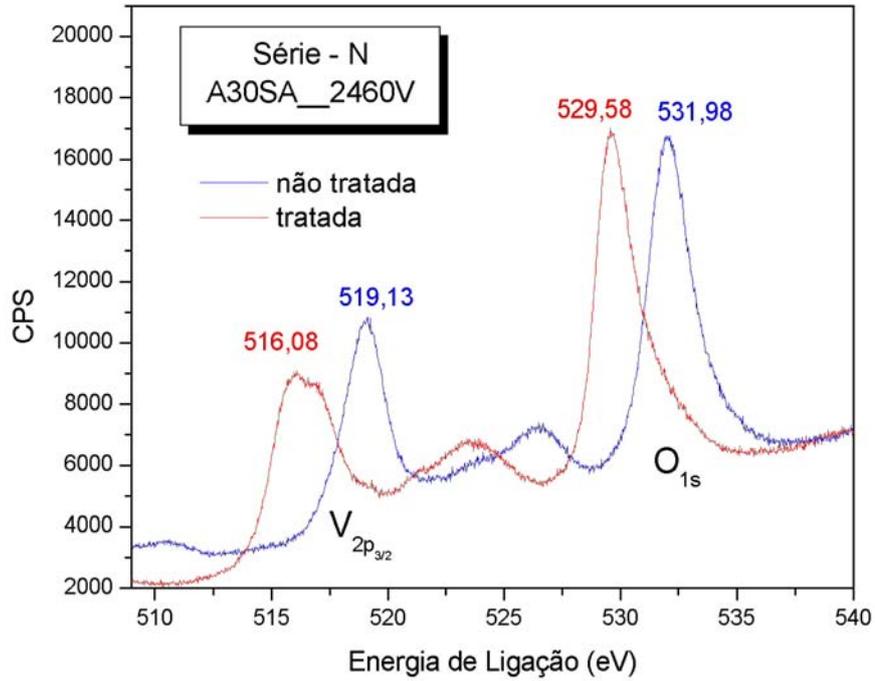


FIG. 6.22 - Espectroscopia de fotoelétron excitado por raios X (XPS) das amostras A30SA_2460V com e sem tratamento térmico.

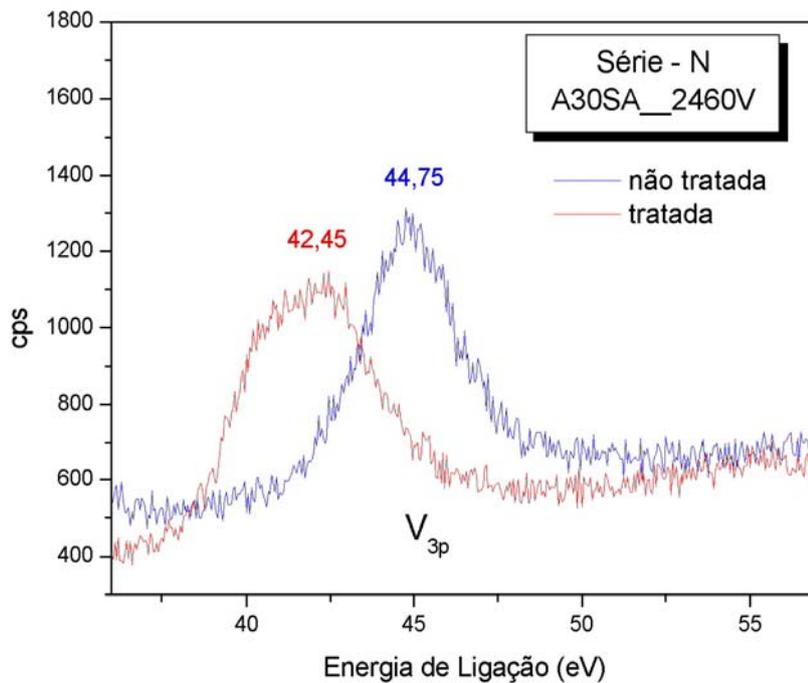


FIG. 6.23 - Espectroscopia de fotoelétron excitado por raios X (XPS) das amostras A30SA_2460V com e sem tratamento térmico.

Há ainda um outro fato importante ocorrido durante a deposição destas séries. Sendo estas deposições efetuadas sem aquecimento de substrato e sem injeção de oxigênio, era de se esperar resultados semelhantes às séries C, D e E (iniciais), produzidas sob condições semelhantes. Entretanto, logo na primeira tentativa de depositar a série L, os filmes gerados tinham coloração verde amarelado.

Tentou-se, então depositar a série N, pois seus parâmetros de deposição (atmosfera, pressão, potência) eram idênticos à série E, ou seja, havia uma referência quanto ao aspecto do filme. Entretanto, os filmes apresentaram uma coloração esverdeada, mais escura que na tentativa anterior, mas ainda muito diferente do cinza obtido na série E.

Formulou-se a hipótese de que o alvo houvera quebrado definitivamente, como consequência do crescimento de uma trinca surgida já na primeira deposição. Portanto, a coloração esverdeada seria decorrente da pulverização de cobre, material sobre o qual o alvo está fixado. Entretanto, uma análise de espectroscopia por energia dispersiva (EDS), realizada no microscópio eletrônico de varredura (MEV) deste Instituto não revelou nenhum elemento estranho ao filme, indicando a presença apenas de vanádio e oxigênio, derrubando, pois, esta hipótese.

A segunda hipótese formulada é a de que houve uma variação da composição do alvo devido ao oxigênio utilizado nas deposições anteriores (séries H, J, K). Tal proposição, a primeira vista, pode parecer absurda, pois sendo o alvo composto pelo óxido mais estável do vanádio (V_2O_5), como este poderia sofrer alguma variação de oxidação. Isto já fora relatado (THEIL, 1997) em deposições por pulverização catódica de alvos de vanádio metálico, mas não para alvos óxidos, segundo as referências utilizadas nesta dissertação.

Entretanto, a cada nova deposição realizada sem a injeção de oxigênio, percebia-se que os filmes tendiam para a coloração cinza, ficando cada vez mais menos esverdeados. Foram necessárias mais de vinte e três horas de deposição sem injeção de oxigênio, com potências de até 100W, para produzir-se um filme com coloração apenas cinza. Somente então, depositou-se a série N.

Este fato, embora não comprove a segunda hipótese formulada, mostra que, ao realizar deposições com atmosferas mistas de argônio e oxigênio, as condições do alvo são alteradas, sendo necessária a “limpeza” do mesmo, antes de realizar novas deposições com atmosferas sem oxigênio. Apenas uma análise composicional do alvo poderia comprovar uma “contaminação” pelo oxigênio, entretanto tal procedimento não foi realizado, pois provocaria a quebra definitiva do alvo, e inviabilizaria o restante do trabalho.

Com o passar do tempo, aproximadamente três meses, muitos dos filmes produzidos durante o processo de limpeza do alvo, bem como alguns das séries M e L, mudaram de coloração, passando de cinza esverdeado para amarelo. A mudança de coloração se inicia no centro da amostra e vai se propagando para as bordas. Tal processo, também nunca relatado na literatura, indica que estes filmes são instáveis. O que provoca tal alteração, que mudança de fase está ocorrendo, etc., são temas para trabalhos futuros, pois devido à escassez de tempo não puderam ser analisados.

6.2.3 SÉRIES P, Q, R

As amostras desta série foram depositadas numa atmosfera de argônio (100%), sobre substratos de vidro, silício, alumina e borossilicato, aquecidos à temperatura de 200 °C. As pressões e taxas de deposição (a 5 cm do centro da base de deposição) foram: 3×10^{-3} Torr (0,4 Pa) e 29,8 Å/min para a série R; 5×10^{-3} Torr (0,67 Pa) e 17,2 Å/min para a série Q; $7,5 \times 10^{-3}$ Torr (1 Pa) e 19,6 Å/min para a série P. Os filmes gerados, são bem aderentes e visualmente homogêneos de coloração preta. Apenas os filmes da série Q mudaram de cor após o tratamento térmico, passando à marrom escuro.

O ensaio de difração de raios X mostrou que os filmes das séries P e R apresentaram fases cristalinas misturadas a fases amorfas ou nanocristalinas, com destaque para a amostra A75CANT2327V (série P), que apresentou picos bem definidos de VO₂ com rede cristalina tetragonal, conforme FIG. 6.24. Por não ser a estrutura natural do VO₂ à temperatura ambiente (normal é monoclinica), todas as vezes que esta fase apareceu ela foi identificada por VO₂-T, sendo a notação VO₂ adotada para a estrutura monoclinica.

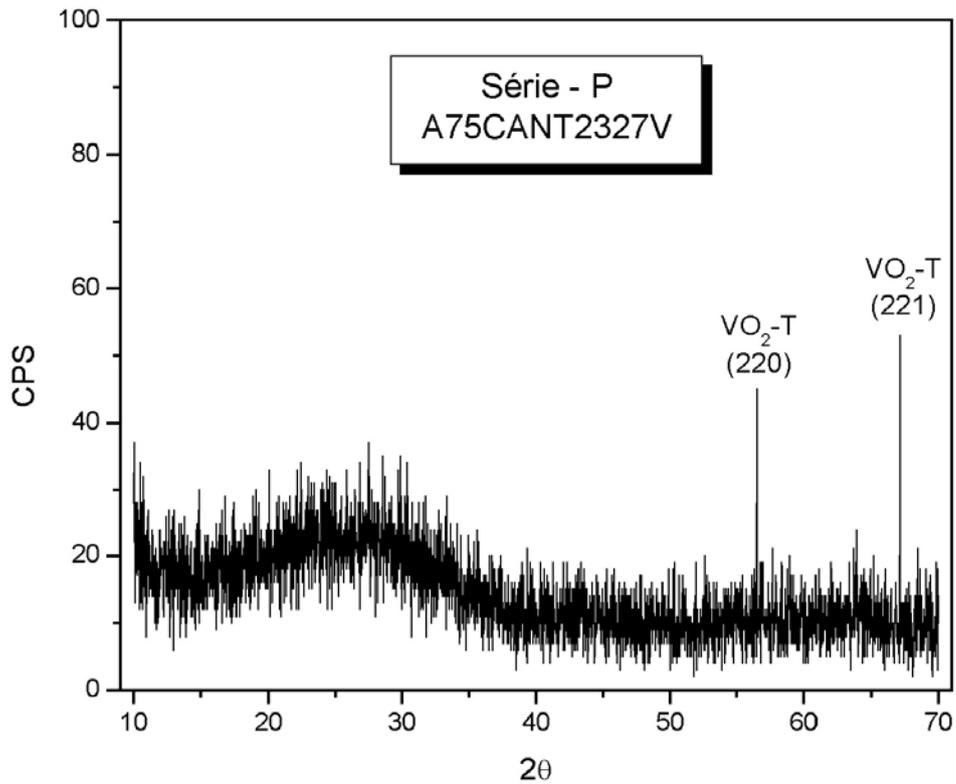


FIG. 6.24 - Difratoograma da amostra A75CANT2327V.

A amostra da série Q depositada em vidro mostrou-se amorfa (FIG. 6.25). Entretanto, o mesmo material depositado sobre alumina mostra picos de difração para fases de VO_2 com estrutura tanto monoclinica como tetragonal. A FIG. 6.26 mostra o difratograma da amostra A50CANT2105A, depositada sobre alumina. Os picos de interesse estão identificados por setas e pintados na cor vermelha. Os demais picos são da alumina.

Após o tratamento térmico, os picos da amostra da série P desapareceram, enquanto que a amostra da série Q depositada sobre vidro apresentou dois picos pouco intensos de VO_2 , conforme pode-se observar nas FIG. 6.27 e 6.28.

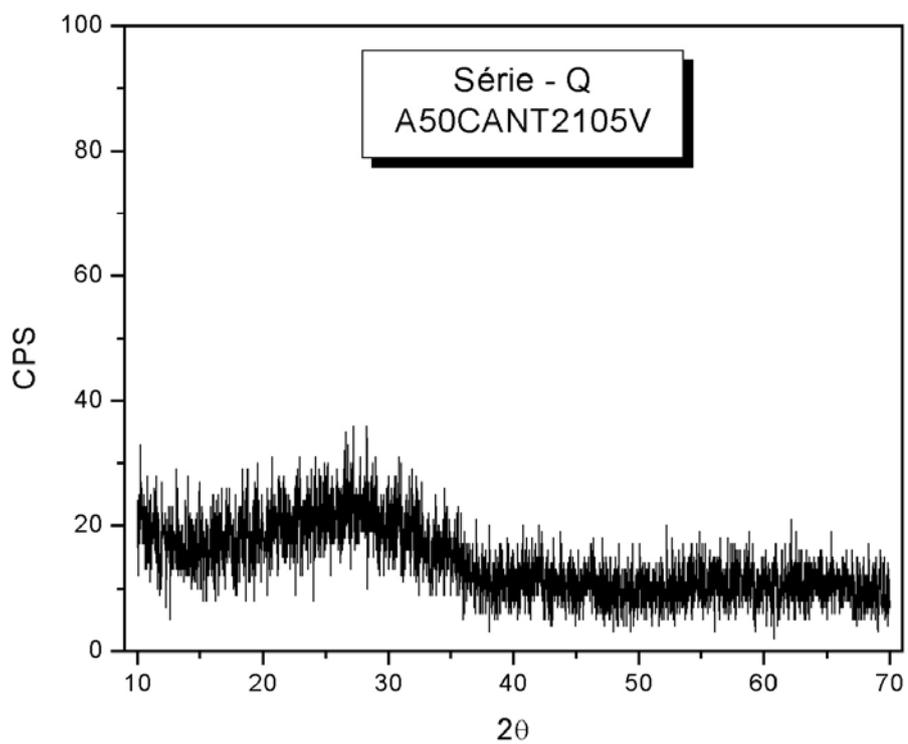


FIG. 6.25 - Difratoograma da amostra A50CANT2105V.

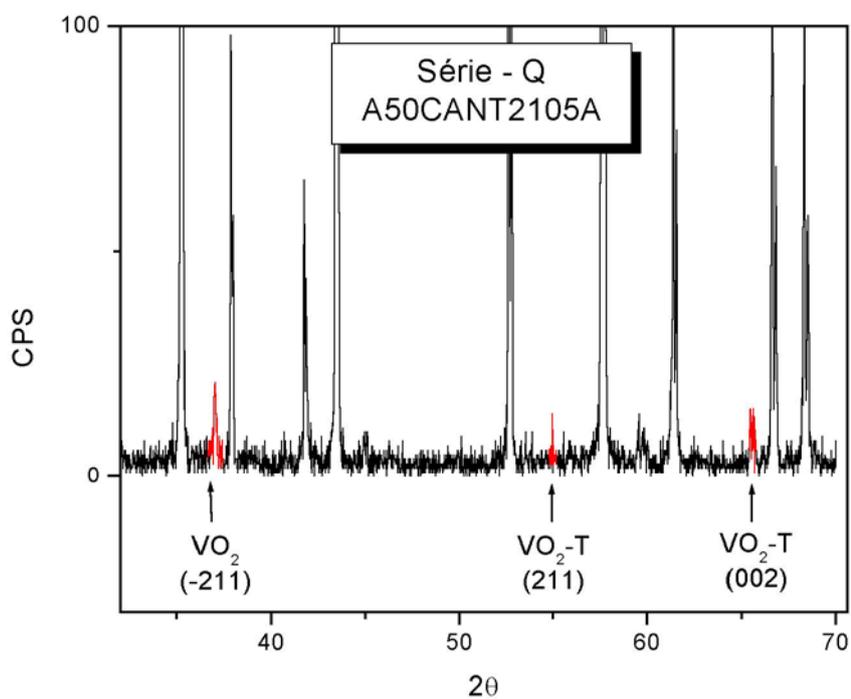


FIG. 6.26 - Difratoograma da amostra A50CANT2105A.

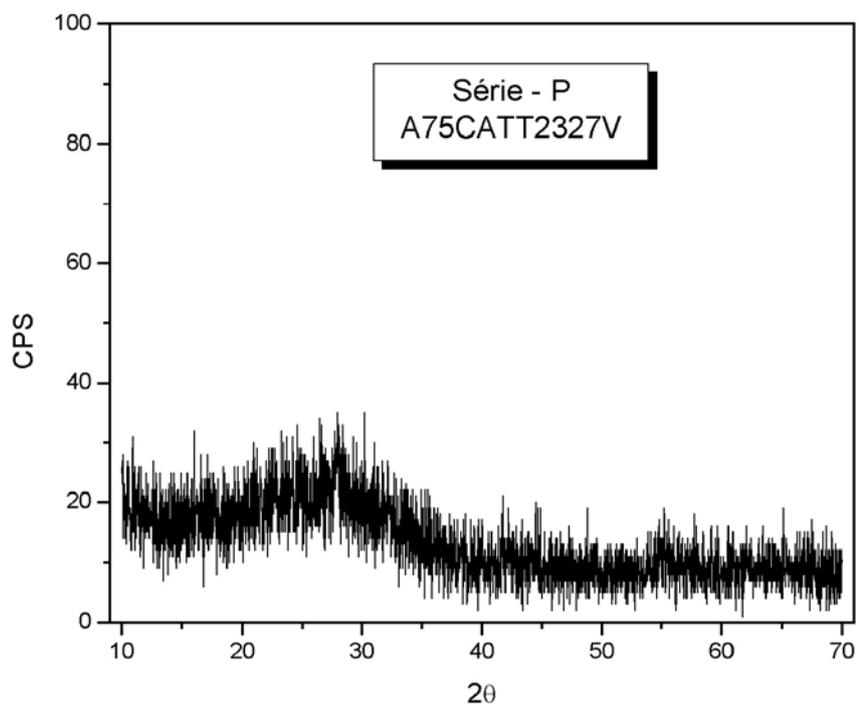


FIG. 6.27 - Difratoograma da amostra A75CATT2327V.

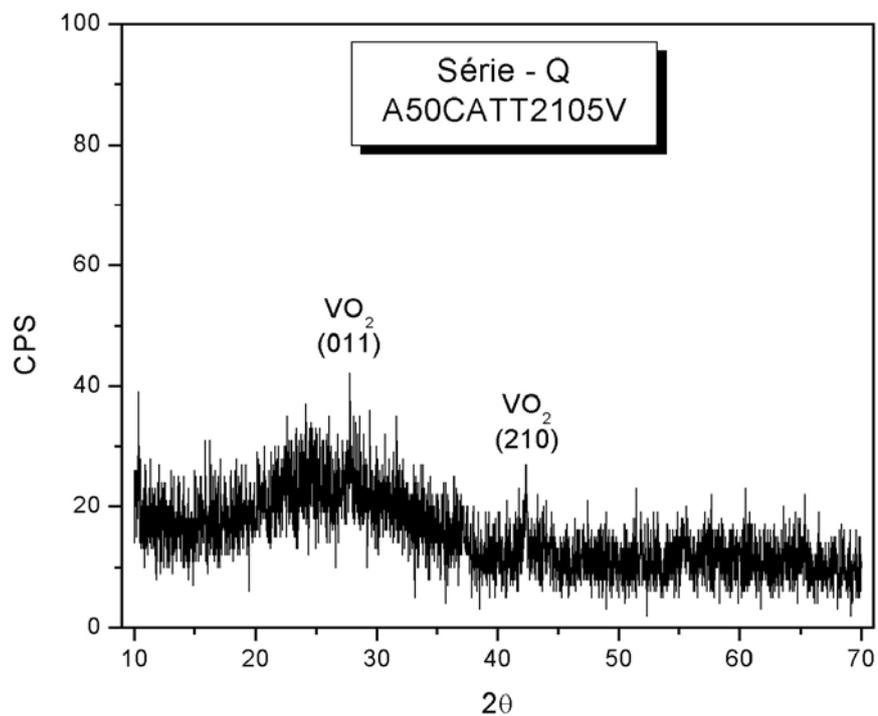


FIG. 6.28 - Difratoograma da amostra A50CATT2105V.

Com relação às propriedades elétricas, as amostras das séries P e Q, não tratadas termicamente, apresentaram resultado semelhante às séries anteriores, com resistividades variando de 417 (30 °C) a 67,2 $\Omega\cdot\text{cm}$ (100 °C) e de 1481 (30 °C) a 282 (100 °C), respectivamente. Após o tratamento, a resistividade da amostra da série P diminuiu para valores entre 0,37 e 0,012 $\Omega\cdot\text{cm}$, para as mesmas temperaturas, apresentando variação um pouco mais acentuada entre 75 e 85 °C. O filme da série Q, entretanto, após o tratamento térmico, teve sua resistividade reduzida em 5 ordens de grandeza, passando a variar entre 0,099 e 0,068 $\Omega\cdot\text{cm}$. Esta mesma amostra, apresentou uma variação mais acentuada para temperaturas entre 75 e 80 °C, durante os ciclos de aquecimento. Nos ciclos de resfriamento, por outro lado, esta variação não foi tão localizada, não formando um ciclo de histerese bem definido, como os descritos anteriormente. A FIG. 6.29 mostra este resultado.

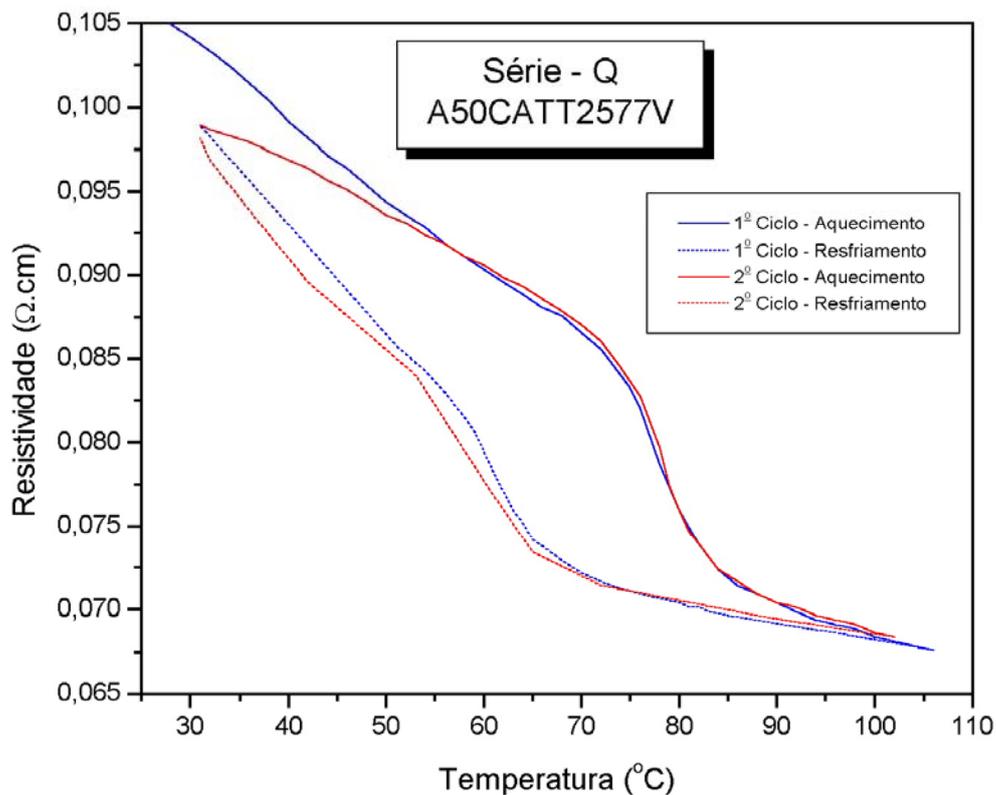


FIG. 6.29 - Variação da resistividade em função da temperatura para a amostra A50CATT2577V (série Q) após tratamento térmico.

As amostras da série R são diferentes de todas as demais apresentadas neste trabalho, pois são condutoras. O filme não-tratado tem resistividade variando linearmente entre 2,77 e 2,48 x 10⁻³ Ω.cm, o que corresponde, para as dimensões desta amostra, a resistências de 88 Ω (35 °C) e 79 Ω (100 °C). Após tratamento térmico, a amostra perdeu um pouco do seu comportamento linear, bem como elevou sua resistividade para valores entre 7,05 e 5,59 x 10⁻³ Ω.cm, na faixa entre 35 e 100 °C, respectivamente. A FIG. 6.30 permite visualizar estes resultados.

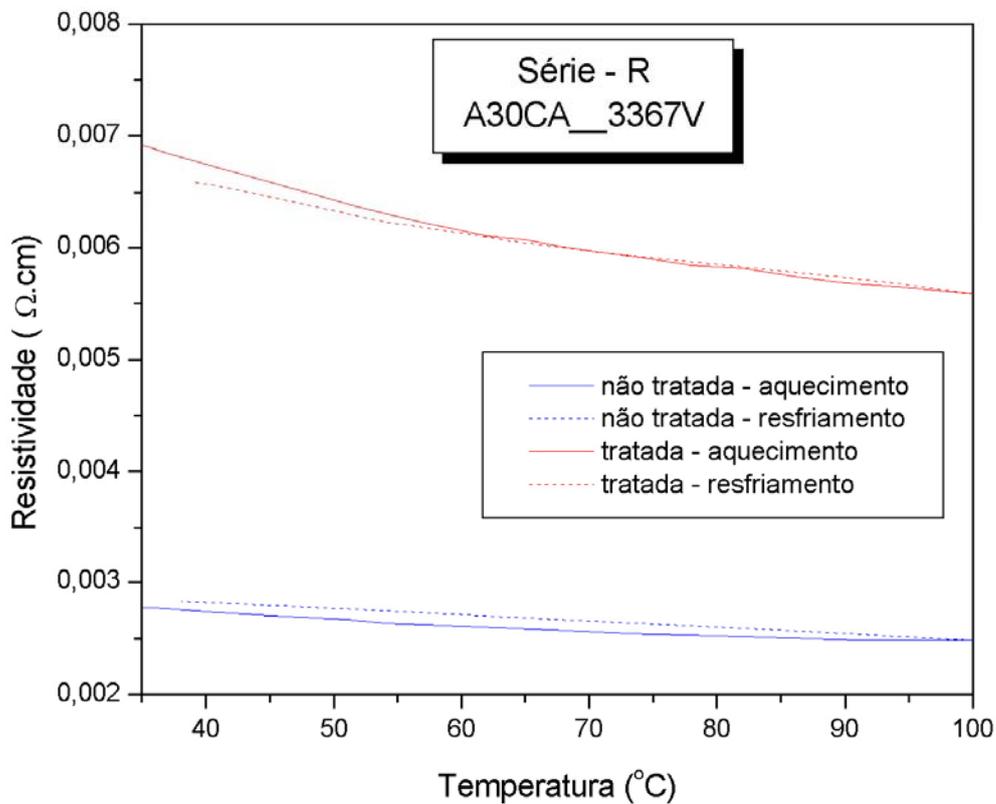


FIG. 6.30 - Variação da resistividade em função da temperatura para as amostras da série R, tratada e não tratada termicamente.

Amostras da mesma série R, analisadas por XPS, apresentaram comportamento semelhante às da série N, mas com valores nominais e variações diferentes. A única diferença entre estas séries é a temperatura do substrato (200 °C), no caso vidro, durante a deposição. A TAB. 6.4 e as FIG. 6.31 e 6.32 apresentam estes resultados. A variação de intensidade entre

os picos apresentados não deve ser considerada quantitativamente, pois depende de fatores não controlados e, neste trabalho, não repetitivos, como o posicionamento da amostra durante o ensaio.

TAB. 6.4 – Variação da energia de ligação (em eV) dos elétrons dos filmes da série R com e sem tratamento térmico.

	$V_{2p_{3/2}}$	O_{1s}	$O_{1s} - V_{2p_{3/2}}$	V_{3p}
sem tratamento	517,15	530,15	13,0	42,6
com tratamento	516,03	529,43	13,4	40,35

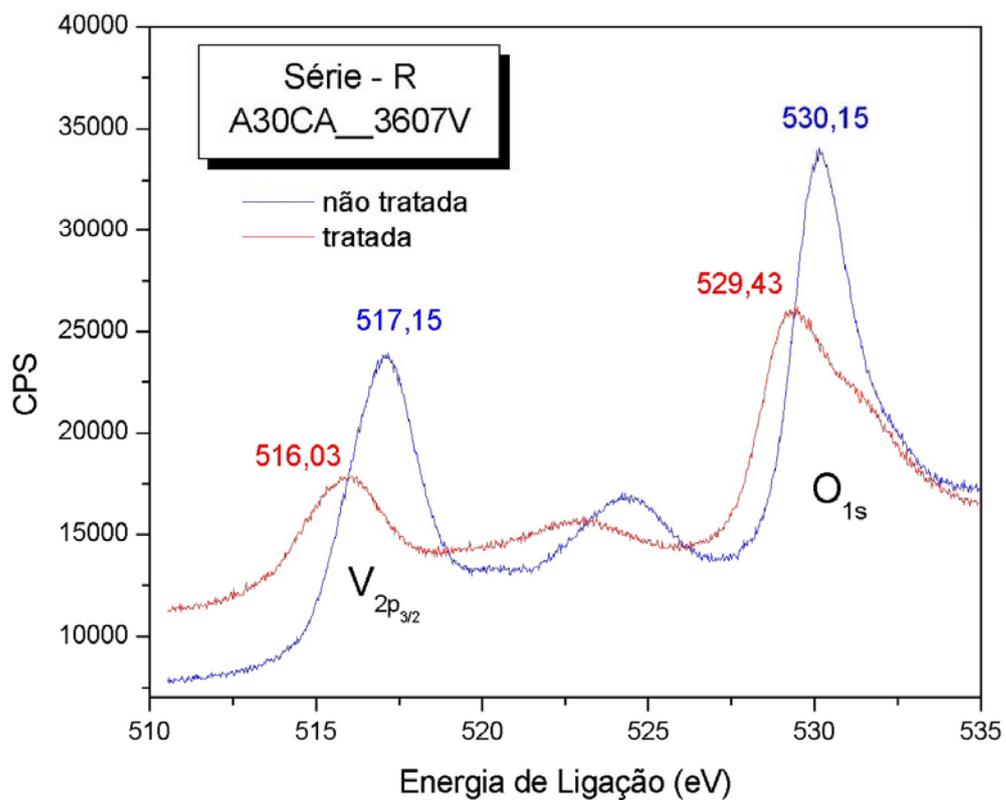


FIG. 6.31 - Espectroscopia de fotoelétron excitado por raios X (XPS) das amostras A30CA_3607V com e sem tratamento térmico.

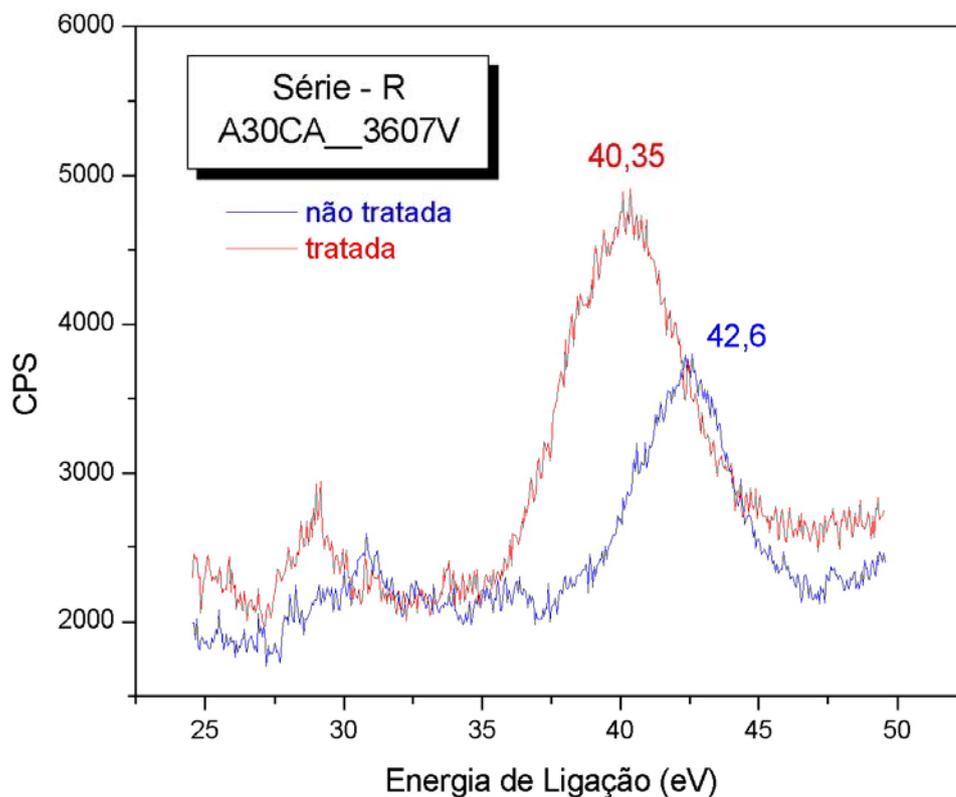


FIG. 6.32 - Espectroscopia de fotoelétron excitado por raios X (XPS) das amostras A30CA_3607V com e sem tratamento térmico.

Todas as amostras tratadas termicamente destas séries apresentaram valores de banda proibida maiores que os das amostras não tratadas correspondentes. Estes valores são apresentados na TAB. 6.5.

TAB. 6.5 - Valores de banda proibida, em elétron-volt (eV), para amostras das séries P, Q, e R.

	série P	série Q	série R
Sem tratamento térmico	0,78	1,74	1,6
Com tratamento térmico	1,44	1,83	1,83

Destaque para a amostra A75CANT2327V (da série P) não tratada termicamente, que apresentou a menor banda proibida de todo o trabalho. O valor desta banda está bem próximo do valor de 0,8 eV, citado por Goodenough (GOODENOUGH, 1971, pág 352) para o dióxido de vanádio (VO₂).

6.2.4 SÉRIES S, T, V

Os filmes destas séries foram depositados em atmosfera mista de 90% Ar e 10% de O₂, sobre substratos de vidro, silício, alumina e borossilicato, aquecidos à 200 °C. As pressões e taxas de deposição (a 5 cm do centro da base de deposição) foram: 3×10^{-3} Torr (0,4 Pa) e 25,8 Å/min para a série V; 5×10^{-3} Torr (0,67 Pa) e 29,4 Å/min para a série T; $7,5 \times 10^{-3}$ Torr (1 Pa) e 48,7 Å/min para a série S. Os filmes, como depositados, são bem aderentes e visualmente homogêneos de coloração amarelo fosco (séries S e T) e amarelo esverdeado (série V). Os filmes das séries S e T apresentaram baixa aderência, diferentemente dos da série V, com boa aderência. Após o tratamento térmico, todas as amostras passaram a uma coloração verde escuro.

Todas as amostras, tanto tratadas como não tratadas, mostraram fases cristalinas, com picos bem definidos. O elevado nível de ruído também demonstra a presença de fases amorfas. Devido ao equipamento utilizado para estes ensaios não ser o mesmo empregado nas séries anteriores, não deve ser feita nenhuma comparação quantitativa.

Destaca-se neste capítulo apenas as amostras O50CANT3844V e O50CATT3844V, respectivamente não tratada (FIG. 6.33) e tratada (FIG.6.34) termicamente, da série T. Por esta análise, observa-se que este filme, originalmente de V₂O₅, foi reduzido para uma mistura das fases VO₂, VO e V₄O₇, com predominância do dióxido de vanádio.

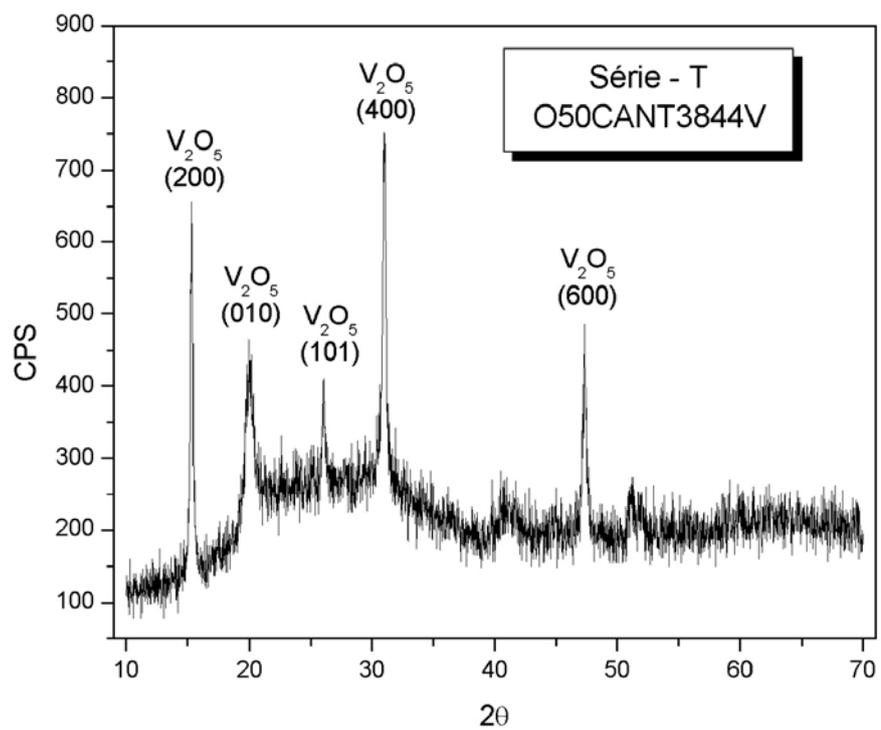


FIG. 6.33 - Difratoograma da amostra O50CANT3844V.

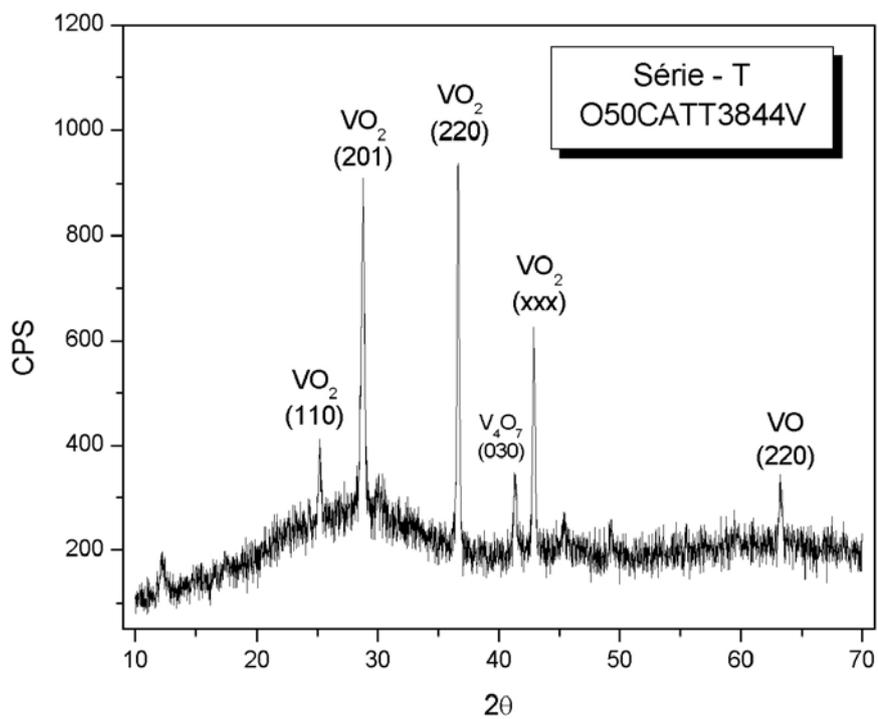


FIG. 6.34 - Difratoograma da amostra O50CATT3844V.

As medidas de resistividade das amostras não tratadas mostraram resultados semelhantes, variando de 373,2 a 135,6 $\Omega\cdot\text{cm}$ (série S), de 428,9 a 156,6 $\Omega\cdot\text{cm}$ (série T) e de 276,4 a 86,2 $\Omega\cdot\text{cm}$ (série V), para temperaturas entre 36 e 100 $^{\circ}\text{C}$. A FIG. 6.35 ilustra o comportamento característico de todas elas.

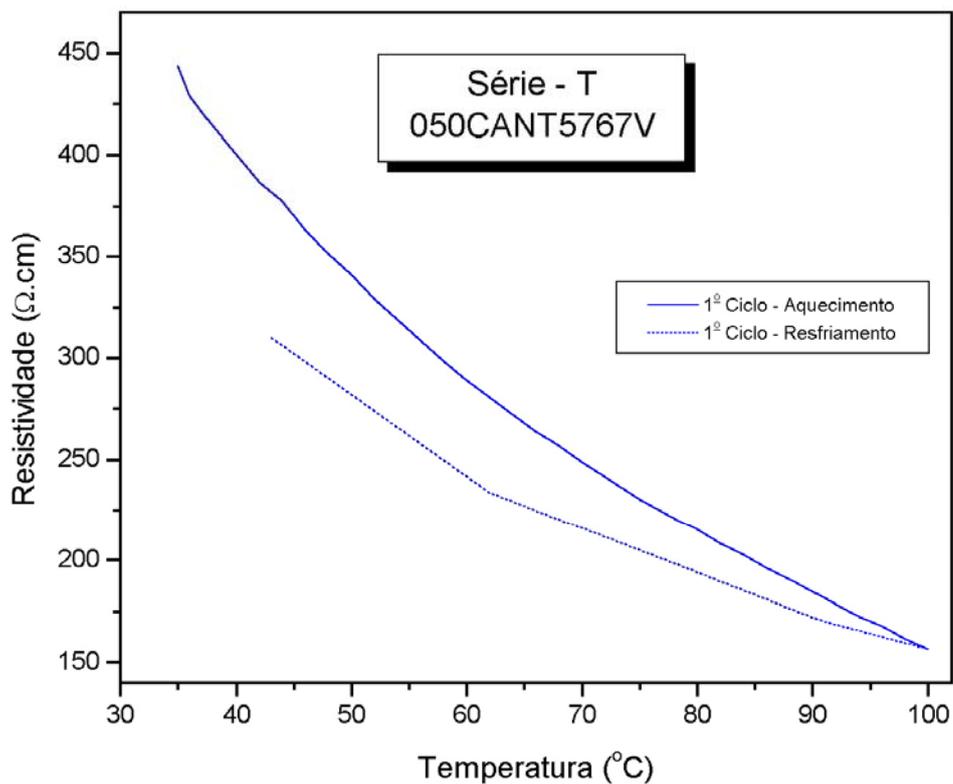


FIG. 6.35 - Variação da resistividade em função da temperatura para a amostra 050CANT5767V.

Após o tratamento térmico, todas amostras apresentaram redução de resistividade, passando a variar de 3,16 a 1,09 $\Omega\cdot\text{cm}$ (série S), de 1,85 a 0,74 $\Omega\cdot\text{cm}$ (série T) e de 0,118 a 0,067 $\Omega\cdot\text{cm}$ (série V), valores máximo e mínimo respectivamente. As amostras das séries S e T comportaram-se semelhantemente à maioria das anteriores, com uma repentina redução acentuada da resistividade e um ciclo de histerese. Entretanto, a temperatura encontrada para início desta transição nestas amostras foi acima de 80 $^{\circ}\text{C}$.

Diferentemente das demais, a amostra 030CATT2167V, da série V, tratada termicamente, variou quase que linearmente. As FIG. 6.36 e 6.37 exemplificam estes resultados.

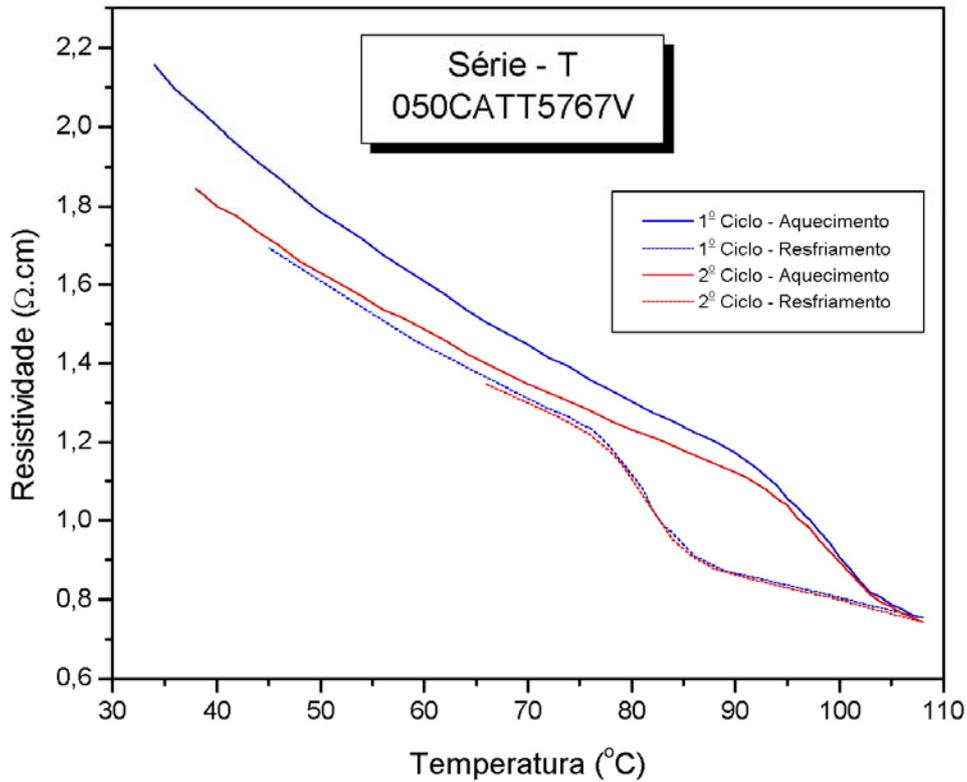


FIG. 6.36 - Variação da resistividade em função da temperatura para a amostra 050CATT5767V.

Os valores de banda proibida diminuíram após o tratamento térmico, passando de 1,86 eV para 1,65 eV (série S) e de 2,17 eV para 2 eV (série T).

A análise de XPS das amostras da série V revelaram uma pequena redução na energia de ligação dos elétrons do vanádio e aumento da diferença entre os picos O_{1s} e $V_{2p3/2}$, conforme apresentado na TAB. 6.6 e nas FIG. 6.38 e 6.39. Isto significa que houve pequena variação na valência do vanádio.

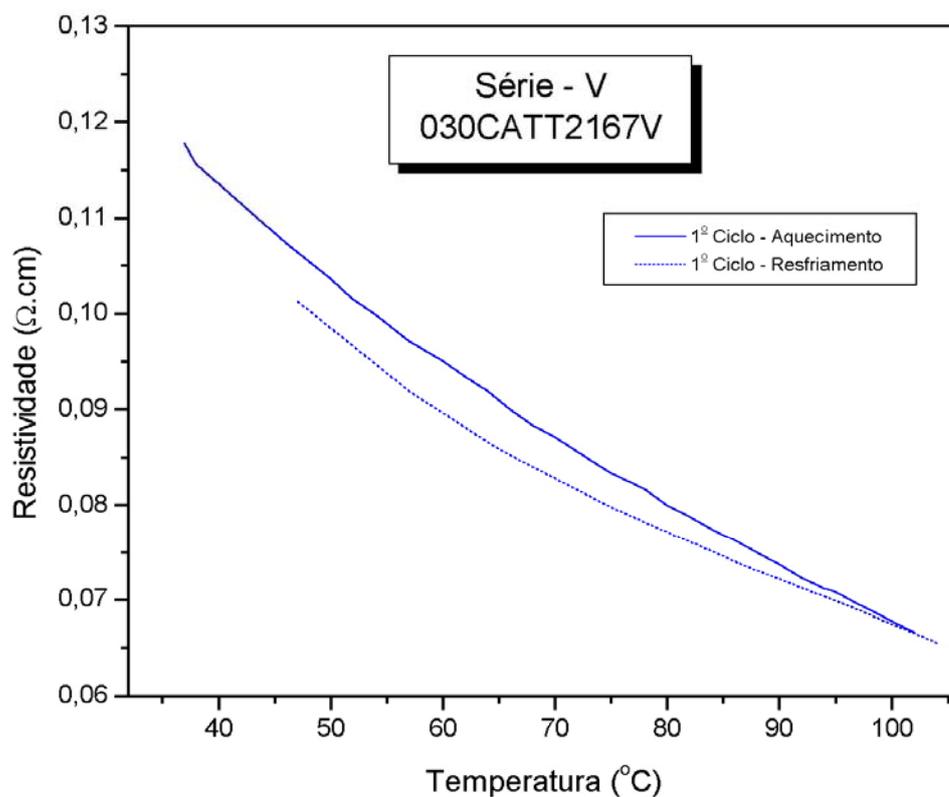


FIG. 6.37 - Variação da resistividade em função da temperatura para a amostra 030CATT2167V.

TAB. 6.6 – Variação da energia de ligação (em eV) dos elétrons dos filmes da série V com e sem tratamento térmico.

	$V_{2p3/2}$	O_{1s}	$O_{1s} - V_{2p3/2}$	V_{3p}
sem tratamento	515,63	528,6	12,97	40,83
com tratamento	514,97	528,4	13,43	40,0

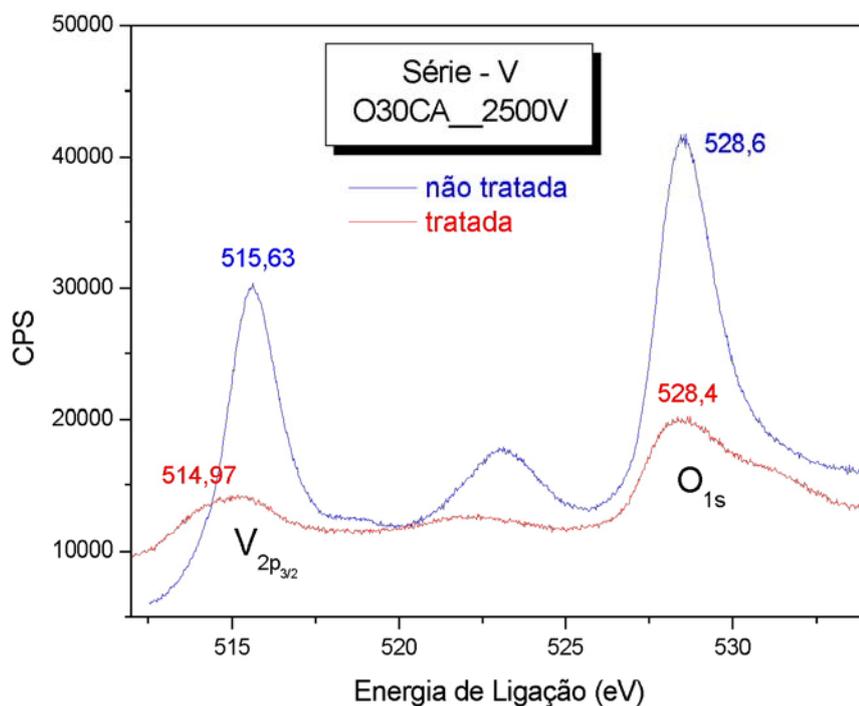


FIG. 6.38 - Espectroscopia de fotoelétron excitado por raios X (XPS) das O30CA_2500V amostras com e sem tratamento térmico.

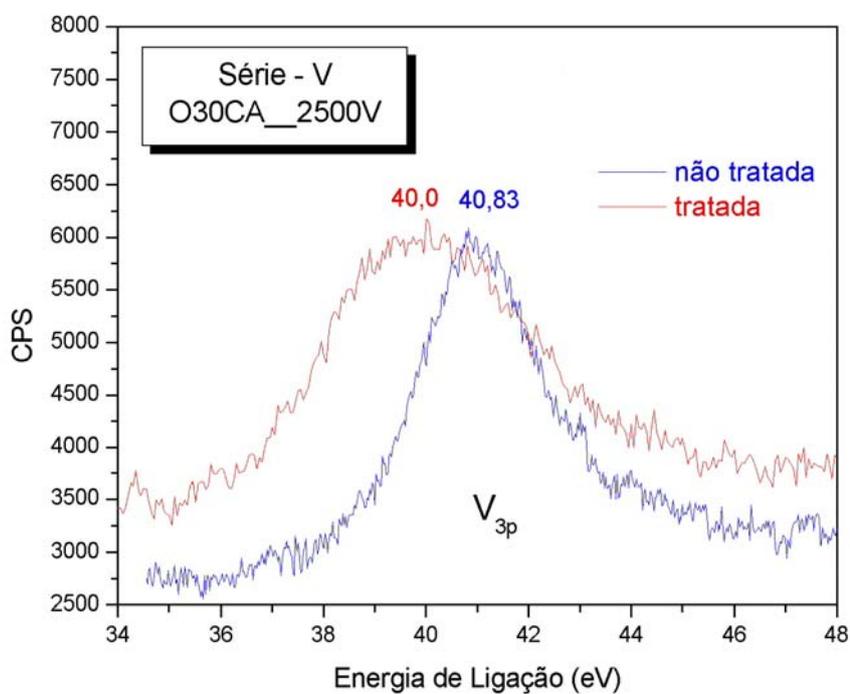


FIG. 6.39 - Espectroscopia de fotoelétron excitado por raios X (XPS) das O30CA_2500V amostras com e sem tratamento térmico.

6.3 ANÁLISES COMPARATIVAS

6.3.1 PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO

Ao longo de todo o trabalho, variaram-se os seguintes parâmetros de deposição: tipo do substrato (cristalino ou amorfo); temperatura do substrato; pressão total do sistema; atmosfera; potência e taxa de deposição. Este último, entretanto, não era desejado que variasse nas deposições finais.

Conforme explicado no item 6.2, tentou-se controlar a taxa de deposição para mantê-la constante, fazendo-se ajustes na potência do canhão de íons e, no caso das deposições sem aquecimento dos substratos, tendo como referência o valor indicado no medidor de taxa de deposição.

Verificou-se, com base neste medidor, que quanto maior a pressão de deposição, maior devia ser a potência aplicada para que a taxa permanecesse no valor desejado de 0,2 Å/s (12 Å/min), o que foi feito. Em outras palavras, de acordo com o medidor de taxa de deposição, um aumento da pressão ocasionava uma redução da taxa de deposição.

Outro fato também observado foi que a introdução de oxigênio na atmosfera de deposição fez com que houvesse uma redução na taxa de deposição lida no medidor, para as mesmas pressões utilizadas. Este fato está de acordo com o observado por Benmoussa (BENMOUSSA, 1995) em suas deposições. Isto ocorre porque, quando da injeção de oxigênio, o plasma se torna menos agressivo, menos energético. Novamente, tentando-se manter a taxa de deposição constante, aumentou-se a potência do canhão de íons.

Entretanto, a FIG. 6.40, que apresenta a variação da taxa em função da pressão e da injeção de O₂ mostra a ineficácia do procedimento adotado, ao utilizar-se o medidor de taxa como referência. Esperava-se uma taxa constante, pois, como já foi dito, haviam sido feitas alterações na potência para que isto ocorresse, mas não ocorreu.

A explicação para isto não está no efeito da pressão ou do oxigênio propriamente, mas sim da variação da potência aplicada no canhão de íons.

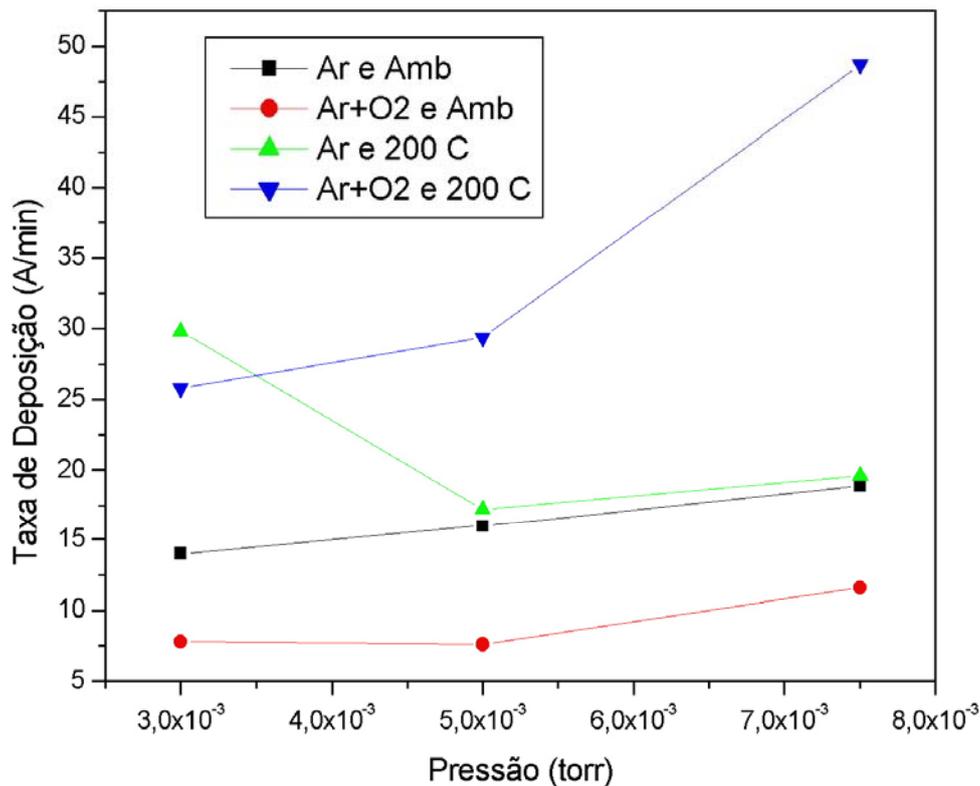


FIG. 6.40 – Variação da taxa de deposição em função da pressão total do sistema, da composição da atmosfera e da temperatura do substrato. As potências aplicadas variaram para cada deposição, numa tentativa sem sucesso de manter a taxa constante.

A ausência e a impossibilidade (devido ao tempo) de gerar uma curva de calibração das taxas de deposição, em função da pressão e da atmosfera gasosa, conduziu à utilização do medidor de taxa de deposição, como referência. Este, entretanto, mostrou também ser dependente dos mesmos fatores: pressão e atmosfera de deposição. Portanto, uma análise sobre a influência destes fatores está mascarada pela variação da potência, que deve, conseqüentemente ser considerada.

Apesar disto, nota-se que, para deposições sem aquecimento do substrato, a injeção de oxigênio reduz a taxa de deposição, mesmo com potências mais elevadas (APÊNDICE A), confirmando a relevância do fator atmosfera nos parâmetros de deposição.

Quanto às deposições com aquecimento do substrato, a situação é diferente. Estas não tiveram como referência o medidor de taxa de deposição, mas sim as deposições realizadas

sem aquecimento dos substratos, com iguais parâmetros de pressão e atmosfera, mantendo-se a mesma potência do canhão de íons,

Pode-se observar novamente na FIG. 6.40 que este aquecimento dos substratos provocou aumento da taxa de deposição, sendo este mais intenso nas atmosferas com 10 % de oxigênio. Provavelmente, o aumento da temperatura da base de substratos provocou aquecimento do alvo, dada a proximidade entre eles (6 cm apenas). Acredita-se que esta temperatura mais elevada do alvo facilite o processo de erosão do mesmo pelo plasma, devido a maior agitação dos átomos permitir seu arrancamento com menores energias.

O fato de as taxas correspondentes às deposições com injeção de oxigênio terem sido mais afetadas (maior aumento) também está de acordo com esta hipótese. Isto porque, conforme dito anteriormente, quando da injeção de oxigênio, o plasma se torna menos agressivo, menos energético. A quantidade de íons se chocando contra o alvo não se altera, mas sua energia cinética média diminui. Sendo assim, ao diminuir a energia necessária para arrancar um átomo do alvo, o efeito de erosão do mesmo plasma aumenta. Este efeito não é tão relevante no caso das deposições sem oxigênio (100% Ar) devido a energia cinética do plasma nestas condições ser mais elevada.

O ponto discrepante, correspondente à atmosfera de 100% de argônio, pressão total do sistema em $3,0 \times 10^{-3}$ Torr e com aquecimento do substrato a 200 °C, pode ser explicado por uma variação (aumento) inesperada da tensão de polarização durante o processo de deposição, consequência de um mau contato entre a fonte de RF e o catodo.

O tipo do substrato não exerceu influência sobre o filme depositado, particularmente quanto cristalinidade, conforme se vê nos resultados de difração de raios X.

Com base em todas as análises efetuadas, os parâmetros de deposição investigados que efetivamente provocaram alterações significativas nos filmes produzidos foram: a temperatura do substrato e a atmosfera de deposição. A comparação da transmitância dos filmes como depositados (sem tratamento térmico) na FIG. 6.41, mostra um certo agrupamento de resultados, em função destes fatores. Esta observação também encontra amparo na literatura (JARZEBSKI, 1973).

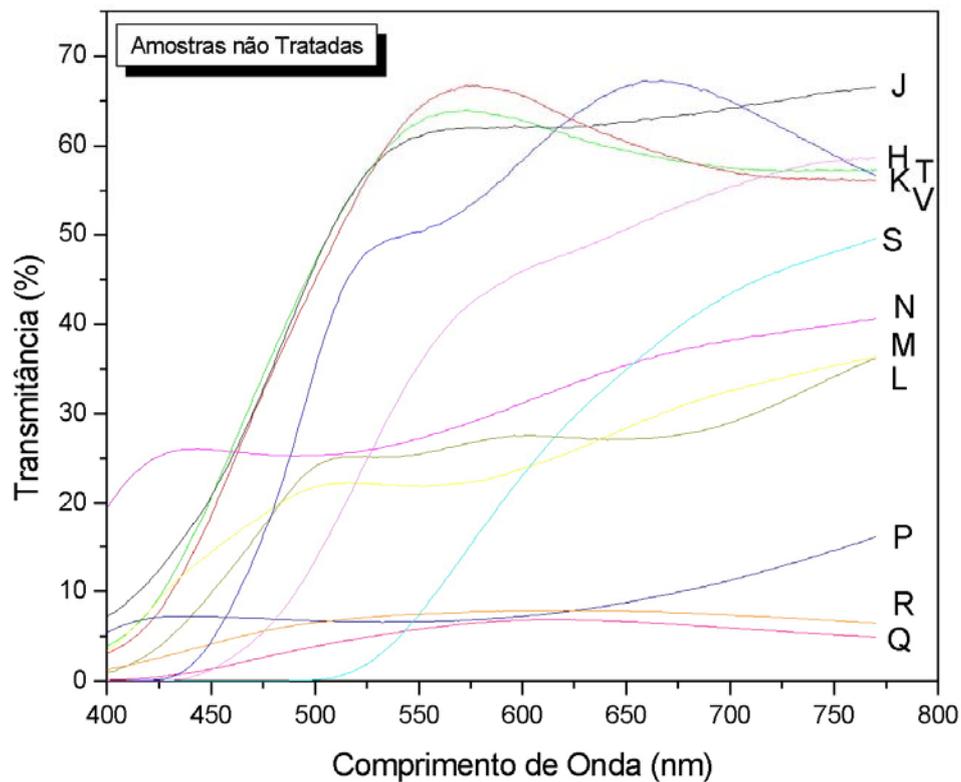


FIG. 6.41 – Transmissão das amostras não tratadas.

Observa-se que os filmes das séries P, Q e R apresentam uma baixa transmitância (escuras a olho nu) na faixa entre 400 e 770 nm (luz visível), formando um primeiro agrupamento, correspondente às deposições sem injeção de oxigênio e com aquecimento dos substratos. Nas condições sem injeção de oxigênio, igual às series anteriores, mas sem aquecimento dos substratos forma-se o segundo agrupamento, composto pelas séries L, M e N, com valores de transmitância intermediários. O terceiro, e último agrupamento, é formado por todas as deposições com injeção de oxigênio, séries H, J, K, S, T e V, que apresentaram as maiores transmitâncias dentro da faixa de comprimento de onda do visível, sendo assim as mais claras quando observadas a olho nu.

6.3.2 AQUECIMENTO DO SUBSTRATO E CRISTALINIDADE

Dois fatores impedem uma análise quantitativa da cristalinidade das amostras: a diferença de espessura dos filmes e a utilização de dois difratômetros diferentes. Entretanto, pode-se observar que a maioria das amostras depositadas sem aquecimento e em substrato de vidro (amorfo) não apresentou picos de difração, indicando uma estrutura amorfa ou nanocristalina.

Por outro lado, todas as amostras depositadas sobre substratos de vidro, aquecidos à 200 °C, revelaram picos de difração, sendo alguns bastante intensos e bem definidos. Isto demonstra haver uma relação entre a temperatura do substrato e a cristalinidade do filme, o que era esperado.

Esta mesma variação ocorre em substratos cristalinos, quando compara-se os difratogramas das amostras depositadas na fase inicial do trabalho (série F) e as da fase final. Nesta última, apenas utilizou-se substrato cristalino nas deposições com aquecimento.

Pode-se pois, afirmar que o aquecimento do substrato induz cristalinidade no filme depositado.

6.3.3 COLORAÇÃO DOS FILMES E DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Todos os filmes gerados numa atmosfera com aproximadamente 10% de oxigênio têm coloração amarela ou amarelo esverdeado. Esta é a cor que se esperava obter para esta condição de deposição (BENMOUSSA, 1995) visto que esta é a cor do pentóxido de vanádio V_2O_5 (LIDE, 1999). A pequena variação na tonalidade do amarelo pode ser decorrente do deficiente controle do teor de oxigênio no sistema. Não há referência, na literatura abordada, a nenhum outro óxido de vanádio desta cor.

Conforme descrito no capítulo quatro, as cores verde escuro (TAKAHASHI, 1996), preto ou cinza (DACHUAN, 1996 e LU, 1999), marrom (GUINETON, 2001) e cinza (BENMOUSSA, 1995 e LI-BIN, 2002) estão todas associadas a filmes de VO_2 . Estas cores foram encontradas nos filmes depositados sem a injeção de oxigênio e/ou tratados termicamente.

Não se pode afirmar que um filme seja este ou aquele óxido apenas pela sua coloração. Entretanto, a cor do filme indica uma tendência, que pode ser confirmada quando comparam-se os ensaios de transmitância dos filmes não tratados (FIG. 6.41) com os tratados (FIG. 6.42), na faixa visível do espectro eletromagnético. Na FIG. 6.42 pode-se notar uma redução

na transmitância das amostras tratadas, especialmente no comprimento de onda de 570 nm, correspondente a luz amarela para a visão humana. Vê-se também um agrupamento dos espectros, mostrando a tendência de todas as séries para a mesma tonalidade após o tratamento térmico, ou seja, para o VO₂ provavelmente.

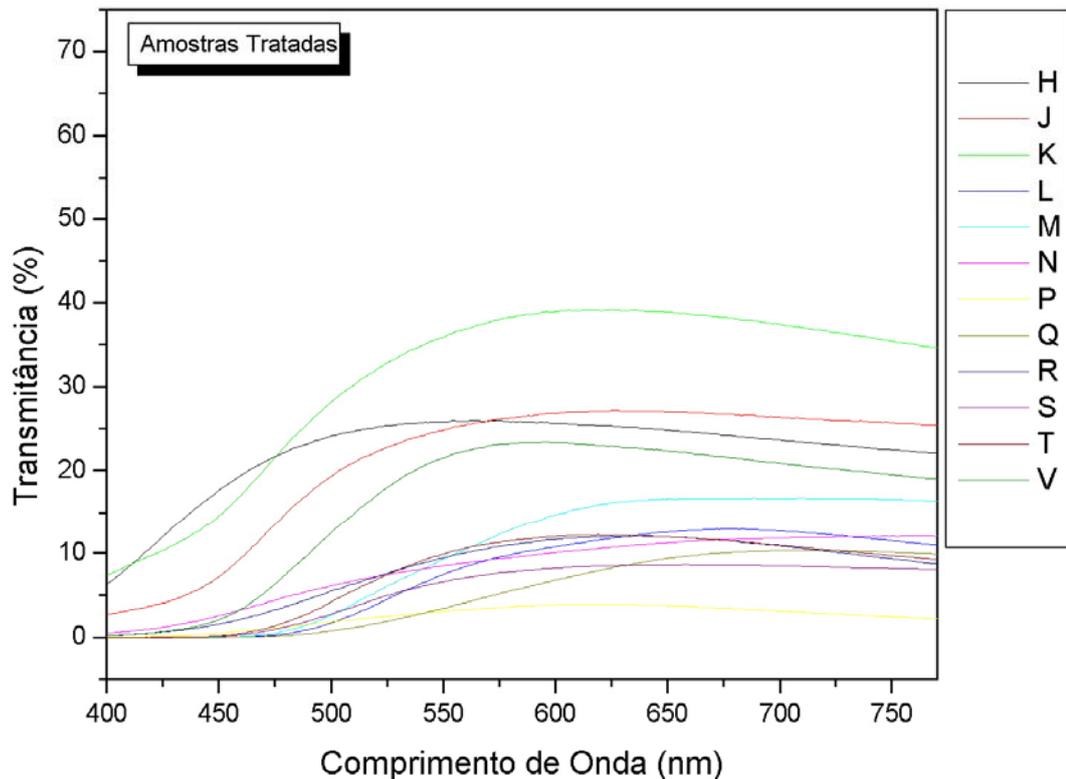


FIG. 6.42 – Transmitância das amostras tratadas.

A tendência à formação de VO₂ após o tratamento térmico também é confirmada pelo ensaio de difração de raios X. Pode-se observar, analisando os resultados obtidos, que todas as amostras tratadas mostram picos de VO₂, exceção feita à da série P, que não apresentou pico algum.

Nesta análise, destacam-se as amostras das séries S, T e V. Estas, nas condições originais, apresentavam os picos mais intensos de V₂O₅ e coloração amarela ou amarela esverdeada. Após tratamento térmico, os picos mais intensos observados passaram a ser de VO₂ e a coloração passou à verde escuro.

Logo, pode-se afirmar que a mudança de coloração das amostras tratadas reflete uma mudança de fase, com uma tendência para o VO₂.

Pode-se ainda fazer uma outra correlação entre cor e difratograma. As amostras de cor cinza, cinza esverdeado e verde escuro, mostram picos de VO₂ misturados à outras fases, principalmente ao V₂O₅, enquanto que as amostras pretas e castanho ou marrom escuro revelam apenas VO₂.

6.3.4 RESISTIVIDADE E TRATAMENTO TÉRMICO

A grande maioria das amostras apresentaram comportamentos semelhantes, sofrendo, em média, uma redução de três ordens de grandeza na resistividade após o tratamento térmico. As FIG. 6.43 e 6.44 mostram os resultados, em escala logarítmica, da variação da resistividade com a temperatura.

Exceções a este comportamento foram as amostras da série R, que possuem as mais baixas resistividades, tanto antes como depois do tratamento térmico. Em ambas as situações elas são boas condutoras, com resistividade entre 2,77 e 2,48 x 10⁻³ Ω.cm, antes, e entre 7,05 e 5,59 x 10⁻³ Ω.cm, após o tratamento (FIG. 6.30). Esta série, como citado anteriormente, sofreu uma variação da tensão de polarização, durante a deposição, fazendo com que a taxa de deposição fosse uma das mais elevadas (29,8 Å/min).

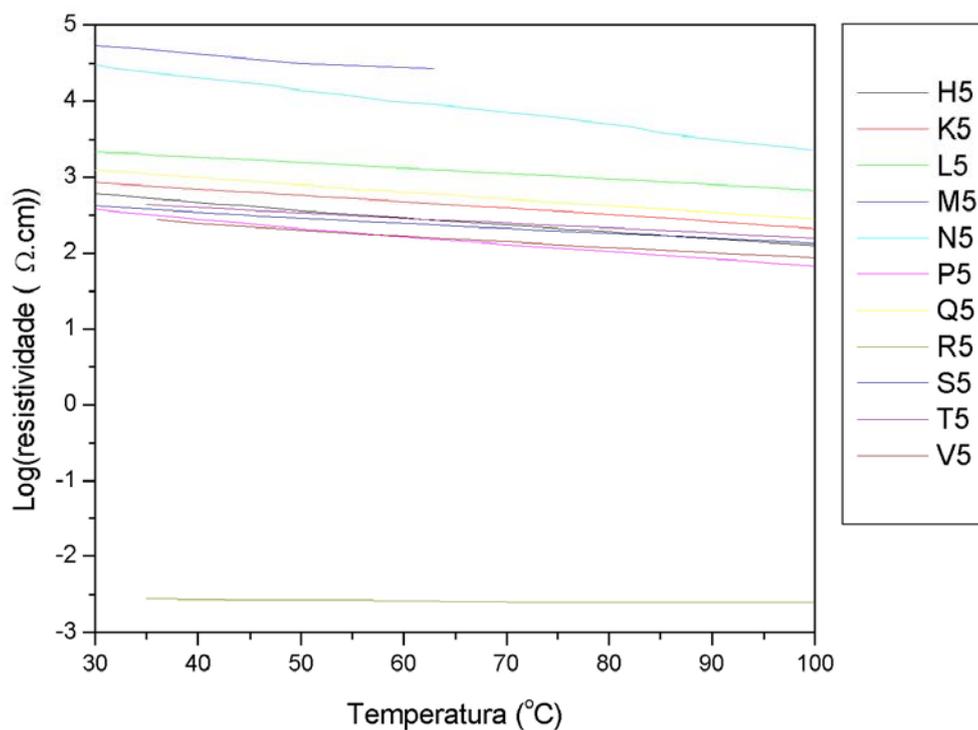


FIG. 6.43 – Resistividade em função da temperatura das amostras não tratadas.

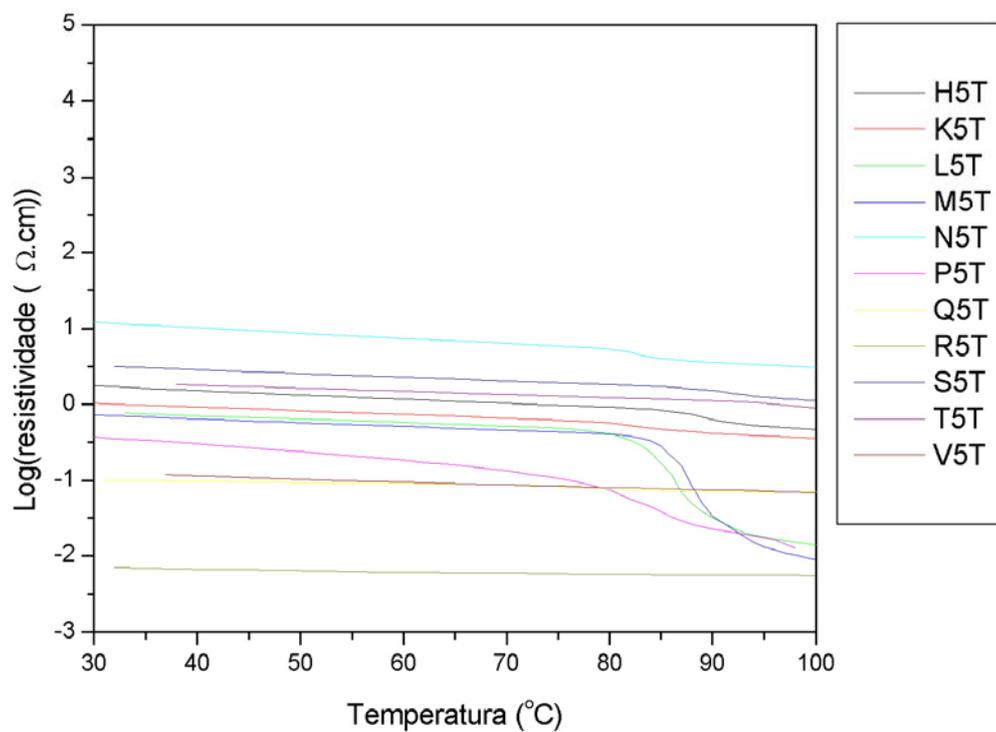


FIG. 6.44 – Resistividade em função da temperatura das amostras tratadas.

O resultado, entretanto não é representativo de toda a série R. Usando duas pontas de teste em contato com a superfície dos filmes e ligadas diretamente a um multímetro, percebe-se que apenas as amostras homoganeamente pretas e brilhantes comportam-se desta maneira. Algumas outras amostras desta mesma série, posicionadas lado-a-lado com as anteriores na base para substratos, apresentam uma coloração preta no centro, mas cintilante nas bordas, e não se mostraram boas condutoras. Como todas foram depositadas ao mesmo tempo e sob as mesmas condições (parâmetros de deposição), inclusive de posicionamento (geométricas), esperava-se que se comportassem da mesma forma. Devido à falta de tempo para maiores análises, não foi possível encontrar explicação para tal comportamento.

6.3.5 CICLOS DE HISTERESE

As amostras tratadas das séries H à N, todas depositadas sem aquecimento dos substratos, apresentaram ciclos de histerese nos gráficos de resistividade em função da temperatura com larguras entre 10 e 15 °C, temperatura de transição (centro do ciclo) de 75 a 80 °C e amplitude de até duas ordens de grandeza. Tais valores concordam com os citados por Goodenough (GOODENOUGH, 1971, PG 357). Este autor cita que medidas realizadas em filmes amorfos, compactos policristalinos e monocristais, exibem descontinuidade da resistividade variando de menos de duas (amorfos) até cinco ordens (monocristais) de grandeza (amplitude do ciclo), com a magnitude do ciclo de histerese variando de 25 °C até menos de 1 °C, respectivamente. Quanto maior a cristalinidade, maior a amplitude e menor a largura do ciclo. Isto era de se esperar, visto que a transição de resistividade é devida à mudança da estrutura cristalina do VO₂, que passa de uma fase monoclinica (abaixo de 68 °C), para uma fase tetragonal (acima de 68 °C).

Os resultados de difração de raios X também apresentam indícios desta relação com a cristalinidade, pois, comparando-se as amostras depositadas sem aquecimento dos substratos, o filme com maior amplitude de ciclo de histerese (série M), também é o que apresentou picos mais intensos. Vale ressaltar que são apenas indícios, pois como observado em 6.2.3, não há precisão necessária para avaliações quantitativas.

Na mesma obra citada, o autor diz haver uma redução da temperatura de transição (T_t) quando da aplicação de uma pressão hidrostática positiva (maior que uma atmosfera), ou seja:

$$\frac{dT_t}{dP} < 0 \quad (6.1)$$

Isto, somado à falta de uma temperatura de referência constante para o termopar (conforme citado anteriormente) e a possível presença de outras fases nos filmes, pode explicar o fato dos valores de temperatura de transição encontrados nesta dissertação de mestrado serem maiores que 68 °C, como referenciado na literatura (BÉTEILLE, 1999 e outros), pois as medidas foram realizadas em vácuo (pressões negativas).

Os filmes depositados com aquecimento dos substratos (com e sem injeção de oxigênio) apresentaram resultados muito diversificados e que fogem às correlações aqui citadas, devendo as mesmas serem alvos de investigações futuras mais detalhadas.

Segundo Zerov (ZEROV, 2001), a existência de uma transição de fase (próxima à 68 °C), ainda que mais larga e com menor queda de resistividade, confirma a presença de VO₂, numa mistura de fases de óxidos de vanádio. Tal fato justifica-se, pois os demais óxidos de vanádio, segundo a literatura analisada, ou apresentam transições semicondutor-metal em temperaturas entre -23 °C (V₄O₇) e -203 °C (V₈O₁₅) (SCHLAG, 2000) ou não sofrem transição de fase (V₂O₅).

6.3.6 BANDAS PROIBIDAS

As bandas proibidas de todas as amostras das séries finais de deposição foram calculadas considerando-se uma transição indireta. Este procedimento teve por base a literatura (BENMOUSSA, 1995), onde o autor assim calcula a banda proibida do V₂O₅. Benmoussa justifica sua escolha pelos seguintes motivos: os valores concordaram com cálculos teóricos e concordaram com valores encontrados para um monocristal; existência de discrepâncias nos valores encontrados por outros autores que basearam seus cálculos numa transição direta. O valor encontrado por ele foi 2,15 eV, o que, segundo o autor, está de acordo com outros pesquisadores que encontraram valores entre 2 e 2,38 eV.

Nas análises deste trabalho, em todas as deposições com injeção de oxigênio (séries H, J, K, S, T, V), esperava-se encontrar filmes de V₂O₅, o que de fato ocorreu. Isto pode ser

confirmado pelos valores de banda proibida encontrados, que variaram entre 2,04 eV e 2,25 eV.

Até o momento, não se encontrou na literatura nenhuma referência ao tipo de transição que ocorre em outros óxidos de vanádio. Apenas um autor (GOODENOUGH, 1971, pág 352) menciona um valor para a banda proibida do VO₂ como sendo 0,8 eV, para temperatura ambiente, mas não cita como chegou a este valor e se a transição é direta ou indireta.

Utilizando o mesmo conceito de transição indireta para todas as amostras, observa-se que, após o tratamento térmico, os valores da banda proibida tendem para a faixa aproximadamente entre 1,5 e 2,0 eV. Além disto, apenas as amostras das séries P, Q e R, depositadas sem injeção de oxigênio sobre substratos aquecidos, revelaram aumento da banda proibida após o tratamento térmico, enquanto que todas as demais tiveram redução. O gráfico da FIG. 6.45 auxilia a visualização dos resultados.

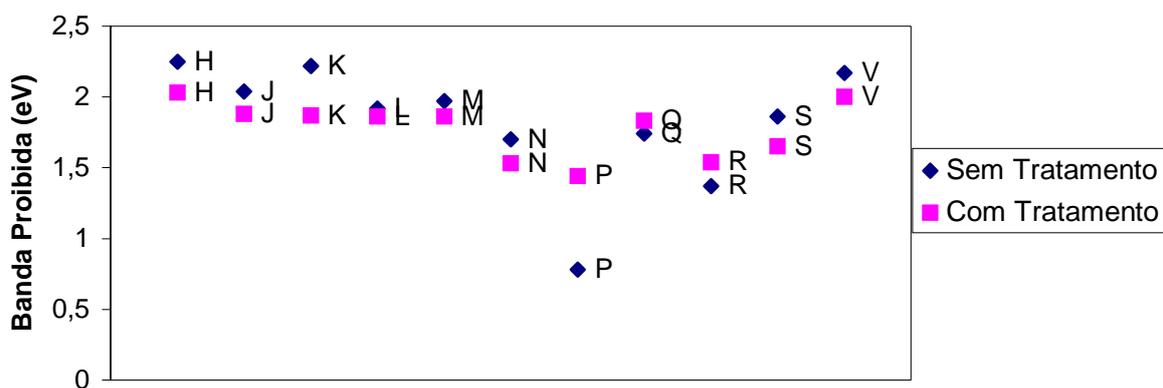


FIG. 6.45 – Valores de banda proibida encontrados.

Estas amostras que tiveram aumento da banda proibida após o tratamento térmico, também correspondem aos menores valores de transmitância, conforme apresentados nas FIG. 6.41 e 6.42, correspondentes à coloração preta observada visualmente.

Apesar da amostra não tratada termicamente da série P apresentar o valor de 0,78 eV para a banda proibida, a difração de raios X mostrou que este filme possui estrutura tetragonal, diferentemente da estrutura monoclinica à qual Goodenough associou o valor de 0,8 eV para o VO₂. Além disto, após o tratamento térmico, a amostra seguiu a mesma tendência das demais, chegando a dobrar o valor de sua banda proibida.

Tendo em vista que todas as amostras tratadas termicamente apresentam picos de VO₂ com estrutura monoclinica, exceto a da série P que não apresentou pico algum, e baseando-se

nestes dados, pode-se afirmar que o valor de banda proibida por transição indireta para o VO₂ está na faixa entre 1,5 e 2,0 eV.

6.3.7 COEFICIENTE DE VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (TCR)

Conforme apresentado nos capítulos 3 e 5, o TCR é um indicativo da sensibilidade do detector, e foi calculado de acordo com o item 5.7.4.1, desta dissertação.

Devido ao pouco número de pontos obtidos nas medições de resistividade (um a cada dois graus na média), as curvas geradas mostraram grande oscilação, decorrentes dos elevados valores das derivadas. Um exemplo desta oscilação é o gráfico correspondente a amostra A75SANT2962V, da série L, apresentado na FIG. 6.46.

Para as temperaturas correspondentes aos ciclos de histerese, como era de se esperar, o TCR aumenta acentuadamente, chegando à $-37,4$ %/K (valor máximo encontrado) para a amostra da série M tratada termicamente (FIG. 6.47). Este comportamento, mostra-se perfeitamente de acordo com as análises previamente realizadas, pois esta amostra obteve a maior variação de resistividade, além de apresentar a maior cristalinidade, quando comparada às demais amostras depositadas sem aquecimento do substrato.

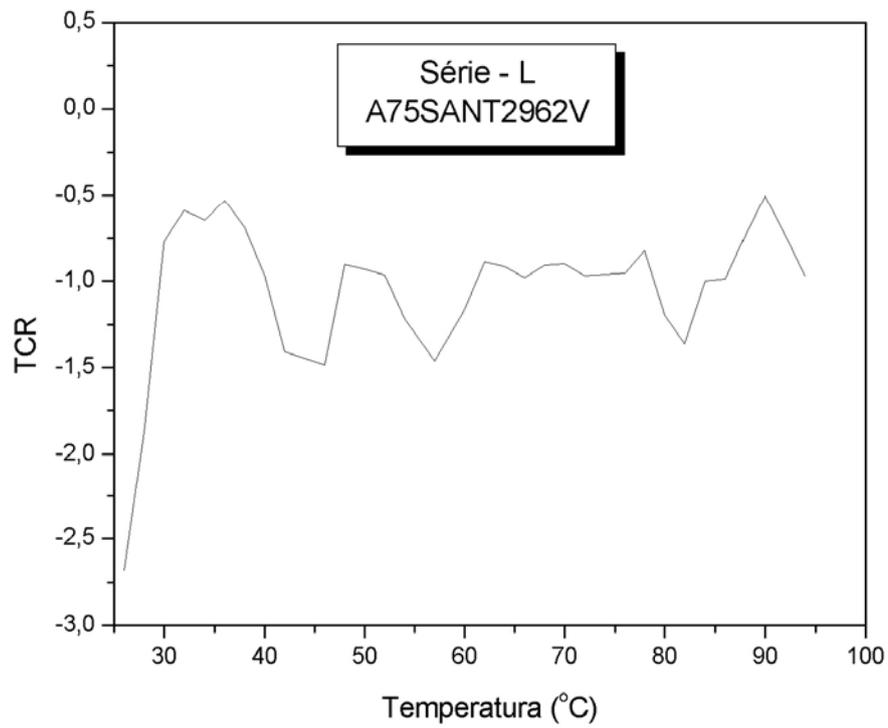


FIG. 6.46 – Variação do TCR, em função da temperatura, da amostra A75SANT2962V.

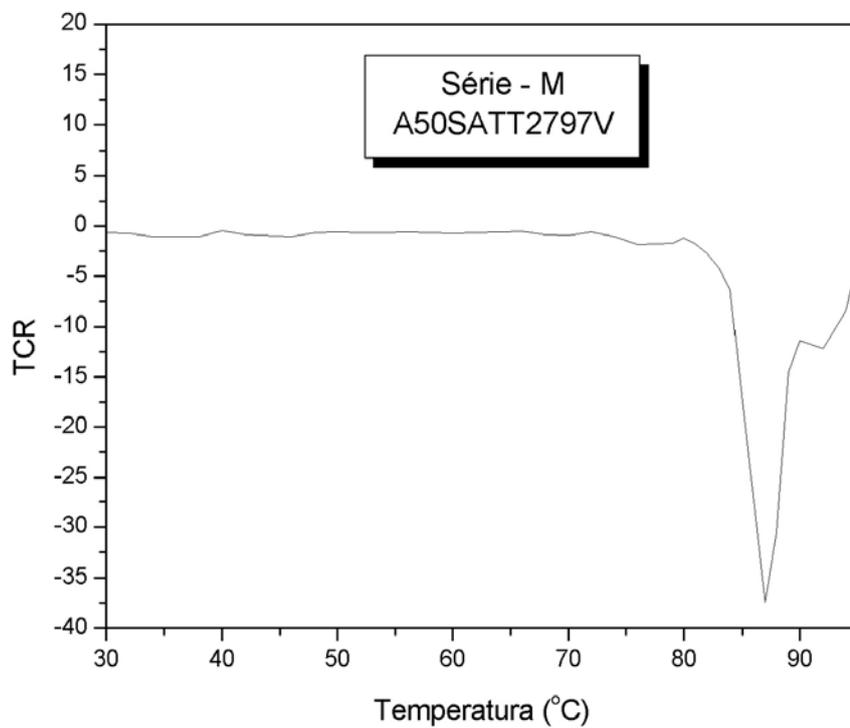


FIG. 6.47 - Variação do TCR, em função da temperatura, da amostra A50SATT2797V.

Como forma de contornar os problemas e a obter valores comparáveis, procedeu-se a linearização destas curvas entre as temperaturas de 40 a 80 °C e de 40 a 70 °C, respectivamente, para as amostras não tratadas e tratadas termicamente. Apesar do comportamento da resistividade em função da temperatura não ser linear, esta aproximação para pequenas variações de temperatura é aceitável.

Os valores obtidos são apresentados nas FIG. 6.48 e 6.49.

Com pode-se observar nas figuras apresentadas, os valores do TCR para as amostras não tratadas varia entre $-1,0$ e $-1,5$ %/K, exceção feita apenas pelas amostras das séries R e N, que possuem valores menores e maiores, respectivamente.

Após o tratamento térmico, para a maioria das amostras, o TCR diminuiu, passando a valores variando entre $-0,5$ e $-0,8$ aproximadamente. Destaque a ser feito é o alto valor e a grande variação apresentada pela amostra da série P.

Apesar do aparente melhor resultado obtido pelas amostras não tratadas, estas apresentam também elevados valores de resistência, da ordem de $M\Omega$. Segundo Zerov (ZEROV, 2001), nestes casos, há também uma elevação do nível de ruído, quando de sua aplicação como sensor. De modo oposto, os filmes tratados termicamente, com resistências da ordem de $K\Omega$, são mais indicados, apesar do menor TCR.

Alguns fatores dificultam a comparação com resultados apresentados na literatura, tais como:

- não foi possível medir a resistência para temperaturas abaixo da ambiente;
- a variação decorrente da captura manual dos valores de resistência, não permitiu precisar o valor do TCR à temperatura ambiente (25°C)
- algumas medições começaram para valores acima de 30°C , devido à elevada temperatura dentro do laboratório;
- não se pode simplesmente extrapolar linearmente os valores apresentados nas FIG 6.38 e 6.39, pois como já foi dito, a variação da resistência não é linear.

Entretanto, nota-se claramente que a amostra tratada da série N, por exemplo, deve apresentar, à temperatura ambiente de 25°C , TCR superior (em módulo) à $-1,0$ %/K. Este valor é comparável ao TCR de $-1,86$ %/K, encontrado por Chen (CHEN, 2001), para esta mesma temperatura.

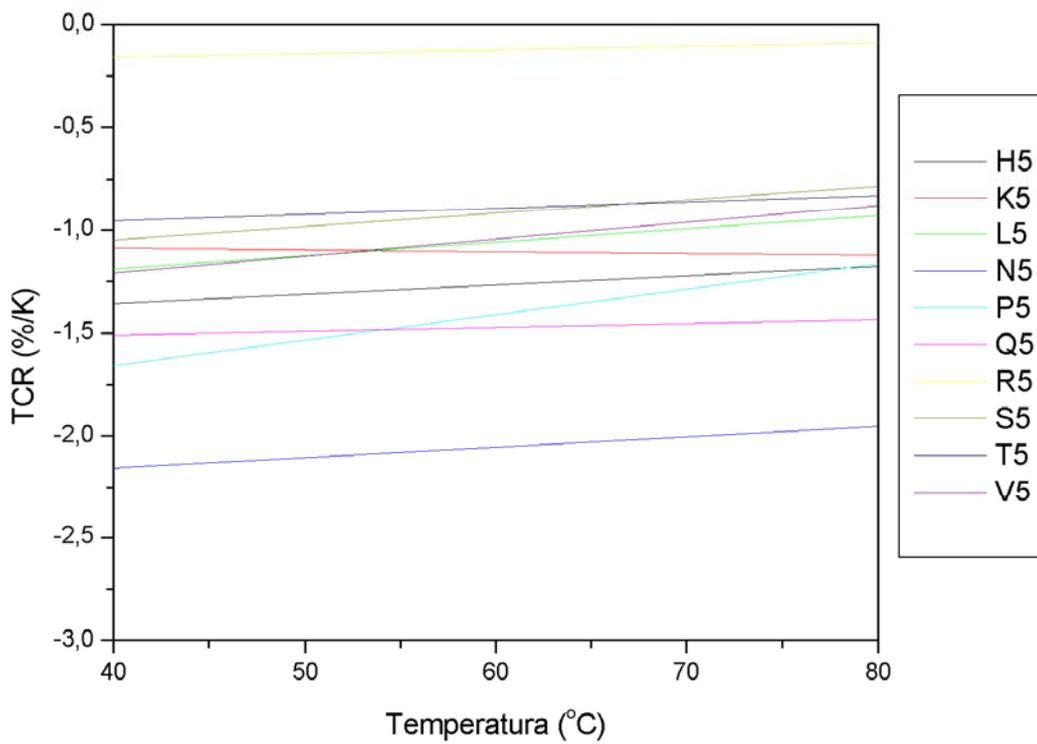


FIG. 6.48 – Variação do TCR da amostras não tratadas termicamente.

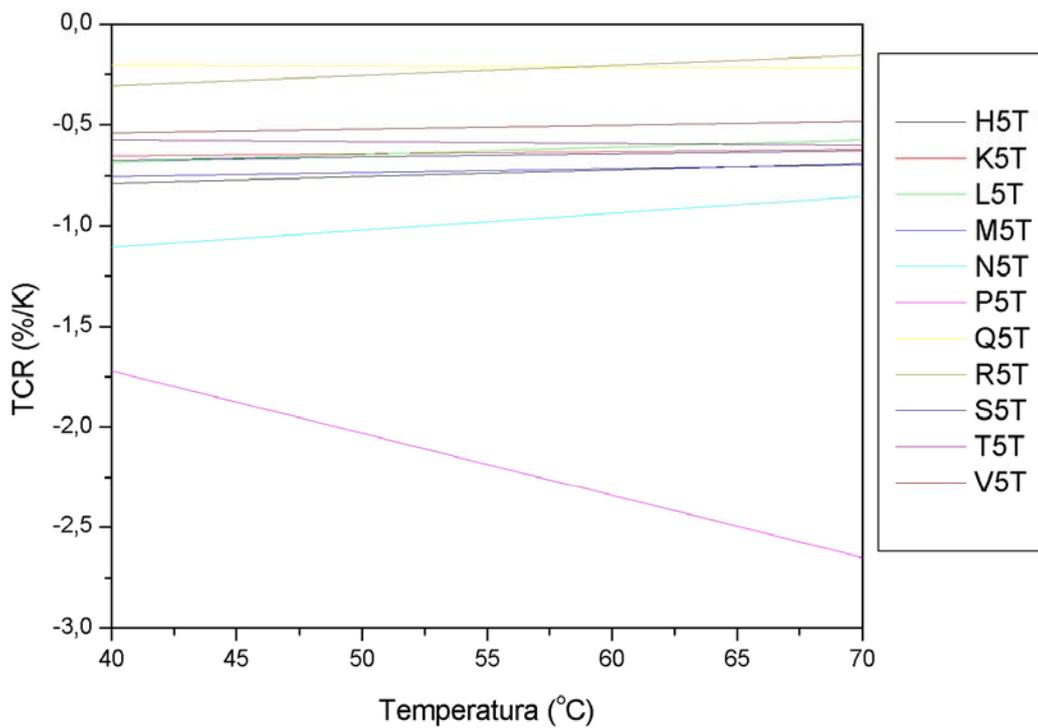


FIG. 6.49 – Variação do TCR da amostras tratadas termicamente.

7. CONCLUSÕES

Baseado nos resultados experimentais e discussões apresentados nesta dissertação de mestrado, pode-se concluir o seguinte:

- 1) os fatores investigados neste trabalho que foram de maior relevância para as propriedades dos filmes como depositados são a composição de atmosfera de deposição e a temperatura do substrato;
- 2) o tratamento térmico a 500 °C, por três horas, em alto vácuo (10^{-6} Torr) foi eficaz para reduzir um filme de V_2O_5 para VO_2 , entretanto, não foi eficiente para produzir uma elevada recristalização no mesmo;
- 3) os valores de TCR encontrados, embora ainda baixos, possibilitam o emprego destes filmes como sensores de infravermelho;
- 4) do ponto de vista de sua utilização como material fotossensível de um bolômetro não resfriado, o filme de melhor resultado (maior TCR à temperatura ambiente), dentre os produzidos nesta dissertação, foi o depositado numa atmosfera apenas de argônio, à $3,0 \times 10^{-3}$ Torr (0,4 Pa), com uma taxa de deposição de 14 Å/min, sobre um substrato de vidro sem aquecimento (temperatura ambiente) à 6 cm do alvo (série N), e posteriormente submetido a tratamento térmico à 500 °C, por três horas, em alto vácuo (10^{-6} Torr ou $1,33 \times 10^{-4}$ Pa);
- 5) o objetivo de produzir filmes finos de dióxido de vanádio por pulverização catódica que sirvam de base para um bolômetro foi alcançado.

8. COMENTÁRIOS FINAIS

Este foi o primeiro trabalho desenvolvido no país para a produção de um filme fino de dióxido de vanádio por pulverização catódica utilizando um alvo de V_2O_5 . Muito ainda há por se pesquisar e aprimorar até chegar-se a um filme otimizado e mais ainda para produzir-se um sensor completo. Com vista ao prosseguimento dos trabalhos de pesquisa nesta área, sugere-se:

- Otimização do sistema de deposição por pulverização catódica com: a fixação da base de substratos e instalação de um dispositivo que permita a abertura e o fechamento do sistema sem alterar a geometria de deposição; instalação de um sistema de resfriamento para a câmara de deposição, de maneira a capacitá-la para deposições em temperaturas elevadas (cerca de 500 °C); aquisição e instalação de um sensor de gás residual para oxigênio.
- Realização de uma ampla bateria de deposições com várias pressões, atmosferas e potências para obterem-se curvas de calibração das taxas de deposição para o alvo de V_2O_5 .
- Investigação mais detalhada dos resultados que, devido a falta de tempo, não puderam ser explicados neste trabalho.
- Pesquisa da cinética de transformação de fase, durante o tratamento térmico.
- Caracterização de resistividade, concentração de portadores, e efeito Hall dos filmes produzidos nesta dissertação.
- Otimização do aquecedor instalado na evaporadora Edwards, adicionando a ele um sistema de resfriamento e um controlador automático de temperatura.
- Otimização do dispositivo para medida de resistividade com a aquisição e instalação de um equipamento para a captura e processamento digital automático dos dados de temperatura e resistência.
- Desenvolvimento de um projeto interdisciplinar, envolvendo outros departamentos deste Instituto, bem como outras organizações, tais como o Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento do Exército Brasileiro (IPD), a Coordenadoria de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE/UFRJ) e a Agência Aeroespacial Brasileira, para a fabricação de um bolômetro.

8. COMENTÁRIOS FINAIS

Este foi o primeiro trabalho desenvolvido no país para a produção de um filme fino de dióxido de vanádio por pulverização catódica utilizando um alvo de V_2O_5 . Muito ainda há por se pesquisar e aprimorar até chegar-se a um filme otimizado e mais ainda para produzir-se um sensor completo. Com vista ao prosseguimento dos trabalhos de pesquisa nesta área, sugere-se:

- Otimização do sistema de deposição por pulverização catódica com: a fixação da base de substratos e instalação de um dispositivo que permita a abertura e o fechamento do sistema sem alterar a geometria de deposição; instalação de um sistema de resfriamento para a câmara de deposição, de maneira a capacitá-la para deposições em temperaturas elevadas (cerca de 500 °C); aquisição e instalação de um sensor de gás residual para oxigênio.
- Realização de uma ampla bateria de deposições com várias pressões, atmosferas e potências para obterem-se curvas de calibração das taxas de deposição para o alvo de V_2O_5 .
- Investigação mais detalhada dos resultados que, devido a falta de tempo, não puderam ser explicados neste trabalho.
- Pesquisa da cinética de transformação de fase, durante o tratamento térmico.
- Caracterização de resistividade, concentração de portadores, e efeito Hall dos filmes produzidos nesta dissertação.
- Otimização do aquecedor instalado na evaporadora Edwards, adicionando a ele um sistema de resfriamento e um controlador automático de temperatura.
- Otimização do dispositivo para medida de resistividade com a aquisição e instalação de um equipamento para a captura e processamento digital automático dos dados de temperatura e resistência.
- Desenvolvimento de um projeto interdisciplinar, envolvendo outros departamentos deste Instituto, bem como outras organizações, tais como o Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento do Exército Brasileiro (IPD), a Coordenadoria de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE/UFRJ) e a Agência Aeroespacial Brasileira, para a fabricação de um bolômetro.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASM HANDBOOK – Vol. 10 – Materials characterization. American Society for Metals. EUA. 1992.
- BENMOUSSA, M., et al. Structural, electrical and optical properties of sputtered vanadium pentoxide thin films. *Thin Solid Films* 265 (1995) 22-28.
- BÉTEILLE, F., MAZEROLLES L. & LIVAGE, J.. Microstructure and metal-insulating transition of VO₂ thin films. *Materials Research Bulletin* 34 (1999) 2177-2184.
- BOTTO, I. L. et al. IR spectra of VO₂ and V₂O₃. *Materials Chemistry and Physics* 50 (1997) 267-270.
- BUBE, R. H.. *Photoconductivity of Solids*. New York. John Wiley & Sons, Inc. 1967.
- CASTRO, M. S. B. & BALINSKI, L.. Fabricação de Espelhos para Aplicação em Imageamento com Laser. Projeto de Fim de Curso. Rio de Janeiro. Instituto Militar de Engenharia. 1997.**
- CAZZANELLI, E et al. Raman and XPS characterization of vanadium oxide thin films deposited by reactive RF sputtering. *Solar Energy & Solar Cells* 56 (1999) 249-258.**
- CHEN, C. et al. Characterization of VO₂-based uncooled microbolometer linear array. *Sensors and Actuators A90* (2001) 212-214.
- CHEN, C. et al. Linear uncooled microbolometer array based on VO_x thin films. *Infrared Physics & Technology* 42 (2001) 87-90.
- CHIARELLO, G. et al. XPS and AFM characterization of a vanadium oxide film on TiO₂ (100) surface. *Applied Surface Science* 99 (1996) 15-19.
- COATING MATERIALS - SPUTTERING TARGETS - EVAPORTIONS SOURCES. Catálogo. Liechtenstein. Balzers A G. 1990.
- CUI, J., DA, D. & JIANG, W.. Structure characterization of vanadium oxide thin films prepared by magnetron sputtering methods. *Applied Surface Science* 133 (1998) 225-229.
- CULLITY, B. D.. *Elements of x-ray diffraction – second edition*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. EUA. 1978
- DACHUAN, Y. et al. High quality vanadium dioxide films prepared by an inorganic sol-gel method. *Materials Research Bulletin* 31 (1996) 335-340.
- DORNELLES, L. T., DIAS, R. H. G. & SILVA, V. C. D.. *Desenvolvimento de Microssistemas de Imageamento para Aplicações Espaciais*. Projeto de Fim de Curso. Rio de Janeiro. Instituto Militar de Engenharia. 2001.

ELECTRO OPTICAL INDUSTRIES, Inc.. http://cord.org/cm/leot/course04_mod09/mod04_09.htm, capturado em 11 Nov 2002.

EISBERG R. & RESNICK R.. Física Quântica. Tradução de Ribeiro P. C., Silveira E. F. & Barroso, M. F.. Rio de Janeiro. Editora Campus. 1994.

FOOTE, M. , JONES E. & CAILLAT, T.. High-performance micromachined linear arrays of thermopiles. <http://www.nasatech.com/Briefs/May01/NPO20402.html>

GUINETON, F., et all. Comparative study between nanocrystalline powder and thin film of vanadium dioxide VO₂: electrical and infrared properties. Journal of Physics and Chemistry of Solids 62 (2001) 1229-1238.

GOODENOUGH, J. B.. Metallic Oxides. Prog. Solid State Chemical 5. Massachusetts. 1971.

HANLON, T. J., et all. Comparison between vanadium dioxide coatings on glass produced by sputtering, alkoxide and aqueous sol-gel methods. Thins Solid Films 405 (2002) 234-237.

http://beta.most.gov.il/sela_dir/elop.html

http://www.dea.inpe.br/grupos/sens/capacitacao_sens.php

http://www.electro-optical.com/bb_rad/emspect.htm

<http://www.ipac.caltech.edu/Outreach/Edu/history.html>

http://www.jpl.nasa.gov/releases/2002/release_2002_184.cfm

<http://www.rovomatic.com.br>

<http://www.sofradir.com>

<http://www.thermotronics.com.br>

<http://www.webercom.com.br>

<http://www.x20.org/thermal/index.htm>

KOIKE, S. et all. Characterization of sputtered vanadium oxide films for lithium batteries. Journal of Power Sources 81-82 (1999) 581-584.

LEGNANI, C.. Propriedades de filmes finos de óxido de índio-estanho produzidos por pulverização catódica com radiofrequência assistida por um campo magnético constante. Dissertação de mestrado. Rio de Janeiro. Instituto Militar de Engenharia. 2001.

LIDE, D. R.. Handbook of Chemistry and Physics - 80th edition. USA. CRC Press. 1999.

- LI-BIN, Lin-, et al. Variation of morphology and color of VO₂ thin films induced by excimer laser. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B xxx (2002) xxx-xxx.
- LU, S., HOU, L. & GAN, F.. Surface analysis and phase transition of gel-derived VO₂ thin films. Thin Solid Films 353 (1999) 40-44.
- MAAZA, M. et al. Direct production of thermochromic VO₂ thin film coatings by pulsed laser ablation. Opticals Materials 15 (2000) 41-45.
- MADHURI K. V. et al. Physical investigations on electron beam evaporated V₂O₅-MoO₃ thin films. Materials Science and Engineering B86 (2001) 165-171.
- MANISSADJIAN, A., et al. Sofradir infrared detector products: the past and the future. (4130-58) SPIE SAN DIEGO. 30 July-04 August 2000. www.sofradir.com.
- MURAOKA, Y., UEDA, Y. & HIROI, Z.. Large modification of the metal-insulator transition temperature in strained VO₂ films grown on TiO₂ substrates. Journal of Physics and Chemistry of Solids 00 (2002) 000-000.
- PÁLLAS-ARENY, R & WEBSTER, J. G.. Sensors and Signal Conditioning. New York. John Wiley & Sons, INC. 1991.
- PARTLOW, D. P. et all. Switchable vanadium oxide films by a sol-gel process. Journal of Applied Physics 70 (1), 1 julho 1991, p.443-451.
- REICHERTZ, L.A.. Bonn (Alemanha). <http://www.mpifr-bonn.mpg.de/div/bolometer>. 2002.
- REINTSEMA, C. D., GROSSMAN, E. N. & KOCH, J. A.. Improved VO₂ microbolometers for infrared imaging: operation on the semiconducting-metallic phase transition with negative electrothermal feedback. Proc SPIE 3696, 190 (1999).
- REZENDE, S. M.. A física de materiais e dispositivos eletrônicos. Editora da Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 1996.
- RICHARDS, P. L.. Bolometers for infrared and milimeter Waves. Journal of Applied Physics 76 (1994) 1-24.
- RELLA, R. et all. A study of physical properties and gas-surface interaction of vanadium oxide thin films. Thin Solid Films, 349 (1999) 254-259.
- RYER, A.. Light Measurement Handbook. <http://www.intl-light.com/handbook>. Acesso em novembro de 2001.
- SCHLAG, H. J. & SCHERBER, W.. New sputter process for VO₂ thin films and examination with MIS-elements and C-V measurements. Thin Solid Films 366 (2000) 28-31.
- SOUZA, M. S.. Fabricação de Camadas Absorvedoras para Detectores de Infravermelho. Projeto de Fim de Curso. Rio de Janeiro. Instituto Militar de Engenharia. 2001.

- STUART, R. V.. Vacuum technology thin films and sputtering - an introduction. Academic Press. 1983.
- SUNDMAN, B. & JANSON, B.. THERMO-CALC VERSION L PC/WINDOWS NT (software). 1996.
- TAKAHASHI, I., HIBINO, M. & KUDO T.. Thermo-chromic $V_{1-x}W_xO_2$ thin films prepared by wet coating. Japanese Journal of Applied Physics 35 (1996) L438-L440.
- THEIL, J. A., KUSANO, E. & ROCKETT, A. Vanadium reactive magnetron sputtering in mixed Ar/O₂ discharges. Thin Solid Films 298 (1997) 122-129.
- TIDROW, M. Z. & DYER, W. R.. Infrared sensors for ballistic missile defense. Infrared Physics & Technology 42 (2001) 333-336.
- TOISON, M. LA. Infrared and its Thermal Applications. Eindhoven, Holanda. Philips Technical Library. 1964.
- VIANA, C. S. C.. Apostila da cadeira de difração de raio-x da pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro. 2001.
- VINCENT J. D.. Fundamentals of Infrared Detector Operation and Testing. New York. Wiley-Interscience Publication. 1989.
- WANG, X. J., et al. XRD and Raman study of vanadium oxide thin films deposited on fused silica substrates by RF magnetron sputtering. Applied Surface Science. Vol.177; p.2001) 8-14.
- ZEROV, V. Y. & MALYAROV, V. G.. Heat-sensitive materials for uncooled microbolometer arrays. Journal of Optical Technology. vol. 68 (12). p. 939-948. Dezembro de 2001.