

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

RODRIGO AMARAL DE MEDEIRO

**PRODUÇÃO DE FILMES FINOS DE VO_x POR PULVERIZAÇÃO
CATÓDICA REATIVA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Carlos Luiz Ferreira, D. C.

Rio de Janeiro

2009

c2009

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro - RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

M488p Medeiro, Rodrigo Amaral de

Produção de Filmes Finos de VO_x Por Pulverização Catódica Reativa / Rodrigo Amaral de Medeiro. - Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2009.

80p. : il.

Dissertação (mestrado) - Instituto Militar de Engenharia, 2009.

1. Pulverização Catódica. 2. Óxido de Vanádio.
3. Filmes Finos. 4. Bolômetro. I. Instituto Militar de Engenharia. II. Título.

CDD.620.11

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

RODRIGO AMARAL DE MEDEIRO

PRODUÇÃO DE FILMES FINOS DE VO_x OR PULVERIZAÇÃO CATÓDICA
REATIVA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Carlos Luiz Ferreira - D. C.

Aprovada em 14 de agosto de 2009 pela seguinte Banca Examinadora:

Prof. Carlos Luiz Ferreira – D. C. do IME - Presidente

Prof. Ronaldo Sérgio de Biasi – Ph. D. do IME

Prof^a. Leila Rosa de Oliveira Cruz – D. C. do IME

Prof. Alexandre Mello de Paula Silva – D. C. do CBPF

Rio de Janeiro

2009

A minha mãe Lourdes, responsável pelo que sou
e pelo que desejo ser.

AGRADECIMENTOS

A minha mãe Lourdes Amaral de Medeiro, aos meus familiares e amigos pelo incentivo, apoio, atenção e compreensão em todos os momentos durante o curso.

A Cilene Labre Alves da Silva, meu amor e minha vida, pelo apoio, paciência e incentivo em todos os momentos.

Ao Prof. Carlos Luiz Ferreira, orientador desta dissertação, pela dedicação constante, incansável atenção e incentivo para realização deste trabalho. Muito obrigado.

A Prof^a. Leila Rosa de Oliveira Cruz, sempre presente e disposta a ajudar, agradeço pelos conselhos, dicas e apoio aos trabalhos desta dissertação.

Ao Marcelo Silva Bortolini de Castro, por me ensinar a operar o equipamento de deposição utilizado neste trabalho, mas principalmente pela importante contribuição em meu aprendizado.

A Rose e ao Irani, do Laboratório de Filmes Finos (LFF), minha gratidão pela ajuda no desenvolvimento dos trabalhos experimentais e na manutenção dos equipamentos.

Aos companheiros de laboratório Souza Fernandes, Samuel, Wagner, Alexandre, Liliane e Gisele pelo apoio que sempre me deram nos momentos que precisei e pelas inúmeras palavras de otimismo.

Ao amigo e colega de pós-graduação, Luís Eduardo Serra por toda ajuda e incentivo nesta jornada.

Aos amigos e colegas de turma Fernando Ronald, Lara, Bárbara, Denis, Érica, Vânia, Alan e Ricardo pelo companheirismo e apoio.

A todos os professores da pós-graduação em ciência dos materiais pelo empenho e dedicação na minha formação.

Ao Antônio Veltre, ao Joel, a Heloisa e a Sandra pelo carinho, consideração, simpatia e imensa colaboração.

A pesquisadora Valéria, do Laboratório de Difração de Raios X do CBPF, pelas análises de DRX realizadas, mas principalmente pela boa vontade e persistência na busca de um bom resultado.

Aos membros da banca pelas correções e fundamentais sugestões para esta dissertação.

Ao CNPq, a FAPERJ e ao Banco Santander por financiarem as bolsas de estudo que viabilizaram o desenvolvimento desta dissertação.

Ao Instituto Militar de Engenharia, por proporcionar e apoiar a realização desta pesquisa.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	9
LISTA DE TABELAS	14
1 INTRODUÇÃO	17
1.1 Posicionamento do Trabalho	22
1.2 O Espectro Infravermelho	23
1.3 Constituição Básica de um Bolômetro	24
1.4 O Coeficiente de Variação da Resistência (TCR).....	24
1.5 Ruído	25
1.6 Aplicações dos Sensores de Infravermelho.....	25
1.6.1 Medicina e Veterinária.....	25
1.6.2 Manutenção Preditiva.....	26
1.6.3 Direção Automotiva.....	27
1.6.4 Construção Civil	27
1.6.5 Segurança de Instalações.....	28
1.6.6 Qualidade, Segurança e Controle na Indústria	28
1.6.7 Sensoriamento Remoto.....	29
1.6.8 Militar	30
2 OBJETIVO	31
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	32
3.1 Breve Relato de Alguns Trabalhos	35
4 MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1 O Equipamento de Deposição	40
4.2 Limpeza dos Substratos	42
4.3 Procedimento Básico de Deposição.....	43
4.4 Séries de Deposições.....	44
4.4.1 Primeira Série de Deposições	44
4.4.2 Segunda Série de Deposições	46

4.5	Caracterização Elétrica.....	48
4.5.1	Contatos Elétricos.....	48
4.5.2	O Sistema de Caracterização Elétrica.....	50
4.6	Difração de Raios X.....	54
4.7	Medida de Espessura.....	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	55
5.1	Espessura e Aspecto Visual das Amostras.....	55
5.1.1	Amostras da Primeira Série de Deposições.....	55
5.1.2	Amostras da Segunda Série de Deposições.....	56
5.2	Difração de Raios X.....	58
5.3	TCR e Resistência de Folha.....	65
6	CONCLUSÃO.....	75
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	77
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG.1. 1 Princípio de funcionamento de uma termopilha (BOSCHETTI, 2008).....	18
FIG.1. 2 Esquematização de um sensor piroelétrico. A radiação incide sobre o cristal piroelétrico e não sobre o metal, como pode parecer (BOSCHETTI, 2008).	18
FIG.1. 3 Dependência típica da resistência elétrica dos metais e dos semicondutores com a temperatura (BOSCHETTI, 2008).	19
FIG.1. 4 Circuito de polarização de um bolômetro (BOSCHETTI, 2008).	20
FIG.1. 5 Ilustração do processo de criação de pares elétron-buraco por absorção de fótons na região de depleção de uma junção p-n de um fotodiodo, seguida da aceleração das cargas em sentidos opostos (SILVA, 2004).....	21
FIG.1. 6 Configuração básica de um microbolômetro, elemento de uma matriz de termodetectores (CASTRO, 2003).....	24
FIG.1. 7 Leitura de um sinal com diversas razões sinal-ruído (VINCENT, 1989).....	25
FIG.1. 8 a) L.E.R no braço direito; b) Celulite grau II; c) Laminite em equino (THERMOTRONICS, 2008).....	26
FIG.1. 9 a) Carcaça de motor em curto circuito; b) Disjuntor com mau contato; c) Rolamento em acoplamento superaquecido (THERMOTRONICS, 2008).....	26
FIG.1. 10 Imagem térmica visualizada no painel de um veículo dotado de uma câmera infravermelha. (MOTORING, 2006).	27
FIG.1. 11. a) Termograma de uma represa; b) Telhado com umidade (FLIR, 2008).	27

FIG.1. 12 Sensores de presença: a) Sensor infravermelho de longo alcance (10m); b) Sensor infravermelho de médio alcance (7m) (ROVIMATIC, 2008). Imagem: c) Suspeito pulando uma cerca; d) Suspeito subindo escada (X20, 2008).28

FIG.1. 13 a) Medição por imagens térmicas da emissividade do metal fundido, mantendo o metal forte e afastando os trabalhadores dos perigos da detecção manual da escória; b) Identificação de um defeito (superaquecimento localizado) num chip sob teste de controle de qualidade; c) Microcircuito mostrando condutores de 7 μm . Defeitos menores do que 7 μm podem ser detectados (FLIR, 2008).29

FIG.1. 14 Imagens: a) Integração dos módulos do Satélite CBERS-2 no Brasil (o lançamento foi na China); b) Imagem da região de Angra dos Reis e Ilha Grande no litoral sul do Rio de Janeiro obtida com a câmera IRMSS. Destaca-se a presença da Mata Atlântica nas serranias e na Ilha Grande. c) Imagem obtida com a câmara CCD do litoral do Rio de Janeiro, região próxima a Campos dos Goytacazes. (INPE, 2008).29

FIG.1. 15 Luneta de pontaria ASPIS, fabricada pela Selex/Galileo Avionica (Itália) possibilita a observação e pontaria tanto de dia (espectro visível) quanto à noite (infravermelho 8-12 μm) (SELEX, 2008)30

FIG.1. 16 Matriz de sensores a base de HgCdTe que compõe o detector MARS MW, da empresa MBDA, usado no míssil Storm Shadow (França) (MBDA, 2008; SOFRADIR, 2008).30

FIG.3. 1 Diagrama do óxido de vanádio em função do estado de oxidação (GRIFFITHS, 1974).32

FIG.4. 1 Diagrama esquemático do sistema de deposição por pulverização catódica RF pertencente ao LFF do IME.41

FIG.4. 2 a) Foto do equipamento de deposição por pulverização catódica RF do IME. b) Foto do interior da câmara de deposição.42

FIG.4. 3 Máscaras utilizadas nas deposições: a) Máscara 1- mantinha seis substratos fixos nas posições (A,B,C,D,E,F); b) Máscara 2 – usada nas deposições de VO _x . Garantia amostras geometricamente idênticas; c) Máscara 3 – usada nas deposições dos contatos elétricos. Garantia a mesma área superficial de VO _x coberta por alumínio e uma superfície de 10 mm x 10 mm de VO _x (CASTRO, 2008).	49
FIG.4. 4 Representação esquemática dos contatos elétricos depositados sobre o filme de VO _x (CASTRO, 2008).	50
FIG.4. 5 Foto do interior da câmara de vácuo do dispositivo de caracterização elétrica original, montado no LFF do IME (CASTRO, 2008).	50
FIG.4. 6 a) foto do sistema de caracterização elétrica montado no LFF do IME. b) foto do interior da câmara de vácuo do sistema de caracterização elétrica.....	53
FIG.4. 7 Representação esquemática do circuito auxiliar de apoio usado para medir o TCR do filmes.	53
FIG.5. 1 Gráfico da Taxa de deposição em função do teor de O ₂ para as amostras dos conjuntos Amb, 200, 300 e 400 da segunda série de deposições.....	58
FIG.5. 2 Difrátograma das amostras produzidas em atmosfera com 16% de O ₂ e potências de 150, 165 e 180 W, pertencentes à primeira série de deposições.....	59
FIG.5. 3 Difrátogramas das amostras produzidas em atmosfera com 6% de O ₂ e potências de 80, 100 e 120 W.....	60
FIG.5. 4 Difrátogramas das amostras produzidas em atmosfera com 4% de O ₂ e potências de 80, 100 e 120 W.....	60
FIG.5. 5 Difrátogramas das amostras produzidas em atmosfera com 2% de O ₂ e potências de 80 e 100 W.	61

FIG.5. 6 Difractogramas das amostras pertencentes ao conjunto Amb da segunda série de deposições.....	62
FIG.5. 7 Difractogramas das amostras pertencentes ao conjunto 200 da segunda série de deposições.....	62
FIG.5. 8 Difractogramas das amostras pertencentes ao conjunto 300 da segunda série de deposições.....	63
FIG.5. 9 Difractogramas das amostras pertencente ao conjunto 400 da segunda série de deposições. Não foi possível identificar os picos assinalados pela interrogação (?).	64
FIG.5. 10 Gráfico de Ln(R) em função de T da amostra produzida com 16% de O ₂ e 180 W pertencente ao primeiro conjunto de amostras da primeira série de deposições.	65
FIG.5. 11 Gráfico de Ln(R) em função de T da amostra produzida com 4% de O ₂ e 120 W pertencente ao segundo conjunto de amostras da primeira série de deposições.	66
FIG.5. 12 Gráfico do TCR em função de R para os conjuntos Amb, 200, 300 e 400 da segunda série de deposições.	68
FIG.5. 13 Gráfico de Ln (R) em função de T mostrando o TCR para as amostras do conjunto Amb da segunda série de deposições.....	69
FIG.5. 14 Gráfico de Ln (R) em função de T mostrando o TCR para as amostras do conjunto 200 da segunda série de deposições.	69
FIG.5. 15 Gráfico de Ln (R) em função de T mostrando o TCR para a amostra 1,75200 do conjunto 200 da segunda série de deposições.....	70

FIG.5. 16 Gráfico de Ln (R) em função de T mostrando o TCR para as amostras 1,48300 e 1,51300 do conjunto 300 da segunda série de deposições.....	71
FIG.5. 17 Gráfico de Ln (R) em função de T mostrando o TCR para a amostra 1,55300 pertencente ao conjunto 300 da segunda série de deposições.....	71
FIG.5. 18 Gráfico de Ln (R) em função de T mostrando o TCR para as amostras 1,48400 e 1,55400 do conjunto 400 da segunda série de deposições.....	72
FIG.5. 19 Gráfico de Ln (R) em função de T mostrando o TCR para a amostra 1,62400 do conjunto 400 da segunda série de deposições.....	72
FIG.5. 20 Gráfico de Ln (R) em função de T mostrando o TCR para a amostra 1,68400 do conjunto 400 da segunda série de deposições.....	73

LISTA DE TABELAS

TAB.1. 1 Subdivisões do Infravermelho.....	23
TAB.4. 1 Parâmetros comuns a todas as deposições.....	43
TAB.4. 2 Parâmetros utilizados no primeiro conjunto de amostras.....	45
TAB.4. 3 Parâmetros utilizados no segundo conjunto de amostras.....	45
TAB.4. 4 Parâmetros comuns utilizados na segunda série de deposições.....	47
TAB.4. 5 Principais parâmetros utilizados na segunda série de deposições.....	48
TAB.4. 6 Parâmetros usados nas deposições dos contatos elétricos de alumínio. ...	49
TAB.5. 1 Espessura, taxa de deposição e aspecto visual da superfície dos filmes do primeiro conjunto de deposições.	55
TAB.5. 2 Espessura, taxa de deposição e aspecto visual da superfície dos filmes do segundo conjunto de deposições.....	56
TAB.5. 3 Espessura, taxa de deposição e aspecto visual da superfície dos filmes da segunda série de deposições.....	57
TAB.5. 4 TCR e resistência de folha das amostras produzidas na segunda série de deposições.	67

RESUMO

Filmes finos de óxido de vanádio (VO_x) são empregados como material termossensível em detectores tipo bolômetro na faixa do infravermelho. Nesta dissertação filmes de VO_x foram depositados em substratos de vidro por pulverização catódica reativa (“Magnetron Sputtering Reative RF”), utilizando um alvo de vanádio (99,5 %), em uma atmosfera composta de argônio e oxigênio, à temperatura ambiente, 200, 300 e 400 °C, e foram agrupados em duas séries.

A primeira série foi constituída de dois conjuntos de amostras depositados com 5 mTorr e substratos a temperatura ambiente. No primeiro conjunto, o teor de O_2 foi de 16% da pressão de deposição e as potências foram de 150, 165 e 180 W. No segundo conjunto, os teores de O_2 foram de 2, 4 e 6 % e as potências de 80, 100 e 120 W.

Na segunda série, quatro conjuntos agrupados pela temperatura do substrato, foram depositados com potência de 130 W, pressão de 10 mTorr e teor de O_2 variando de 1,48 a 1,75% do fluxo de gases admitido na câmara.

Na primeira série a maioria dos filmes tinha aspecto superficial amarelado, espessuras médias entre 500 e 2600 Å e a composição química, avaliada por difração de raios X, revelou a existência de fases com baixo teor de O_2 ($\text{VO}_{0,03}$, V_{13}O_6 , VO e $\text{V}_{13}\text{O}_{16}$) e a fase mais estável V_2O_5 . O coeficiente de variação da resistência em função da temperatura (TCR) e a resistência de folha dos filmes foram da ordem de -3,417 %/K e 6,8 $\text{M}\Omega/\square$, respectivamente, no entanto as curvas $\text{Ln}(R) \times T$ apresentaram um nível de ruído extremamente elevado.

Na segunda série foram produzidos filmes com aspecto superficial escuro metálico, marrom escuro, marrom e amarelado, com espessuras entre 700 e 3570 Å. Os filmes de aspecto superficial escuro metálico e amarelado eram amorfos ou nanocristalinos e os de aspecto marrom escuro e marrom eram compostos das fases VO_2 e V_4O_9 .

Independentemente dos parâmetros de deposição utilizados o TCR e a resistência de folha das amostras de aspecto superficial escuro metálico ficaram abaixo de -0,735 %/K e 139,2 Ω/\square , respectivamente, e as de aspecto amarelado com -3,407 %/K e 9,6 $\text{M}\Omega/\square$. Para a amostra de cor marrom escuro o TCR e a resistência de folha foram -1,068 %/K e 211,2 Ω/\square , respectivamente, e para as de cor marrom com -3,719 %/K e 39,7 $\text{k}\Omega/\square$.

ABSTRACT

Thin films of vanadium oxide (VO_x) are used as a thermosensing material in bolometer-type infrared detectors. In this work, VO_x films were deposited on glass substrates by RF Reactive Magnetron Sputtering using a vanadium target (99.5%) in an atmosphere composed of argon and oxygen at room temperature, 200 , 300 and 400 ° C, and were grouped into two series.

The first series was composed of two sets of samples deposited at 5 mTorr with the substrate at room temperature. In the first set, the content of O_2 was 16% of the deposition pressure and power was 150, 165 and 180 W. In the second set, the levels of O_2 were 2, 4 and 6% and the power was 80, 100 and 120 W.

In the second series four sets, grouped by substrate temperature were deposited with power of 130 W, pressure of 10 mTorr and O_2 content ranging from 1.48 to 1.75% of the gas admitted to the chamber.

In the first series most films had a yellowish surface, a thickness between 500 and 2600 Å and the chemical composition, measured by X-ray diffraction, showed phases with low O_2 ($\text{VO}_{0.03}$, V_{13}O_6 , VO and $\text{V}_{13}\text{O}_{16}$) and more stable phase V_2O_5 . The TCR and sheet resistance of the films were of the order of -3.417 %/K and 6.8 $\text{M}\Omega/\square$, respectively; however, the curve $\ln(R) \times T$ showed an extremely high level of noise.

In the second series the films color was metallic, dark brown, brown or yellow, with thickness between 700 and 3570 Å. The films with a metallic or yellow color were amorphous or nanocrystalline, while the films with dark brown or brown color were composed of VO_2 and V_4O_9 phases.

Irrespective of the deposition parameters used, the temperature coefficient resistance (TCR) and sheet resistance of samples of metallic color had a TCR of -0.735 %/K and a sheet resistance of 139.2 Ω/\square , while the values for the yellow films were -3.407 %/K and 9,6 $\text{M}\Omega/\square$, respectively. For the dark brown samples the TCR and sheet resistance were -1.068 %/K and 211.2 Ω/\square , respectively, and for the brown samples were -3.719 %/K and 39.7 $\text{k}\Omega/\square$.

1 INTRODUÇÃO

Detectores ou sensores de radiação infravermelha são, na verdade, transdutores de energia eletromagnética. Ou seja, eles convertem a radiação incidente sobre os mesmos em outro tipo de sinal mais convenientemente mensurável, geralmente, um sinal elétrico. Podem ser divididos em duas categorias distintas (detectores térmicos ou detectores quânticos), dependendo do mecanismo físico envolvido no processo de detecção. Além disso, dependendo dos materiais empregados, do mecanismo físico de detecção, da óptica e eletrônica associada, os detectores podem cobrir diversas faixas de comprimento de onda do espectro eletromagnético. Sua utilização em determinadas aplicações depende ainda do custo e da facilidade de operação.

Nos detectores térmicos, a energia eletromagnética absorvida aquece o dispositivo provocando alteração em alguma propriedade do material que é função da temperatura e pode ser medida por uma das seguintes formas: medida direta da temperatura (calorimetria), mudança na resistência elétrica do material, sinal de corrente ou tensão termoelétrica ou alteração da carga ou capacitância do dispositivo. A resposta do detector é proporcional a intensidade da energia incidente, além de ser praticamente independente do comprimento de onda da radiação. Os longos tempos de resposta ($> 10 \mu\text{s}$), apresentados por estes dispositivos, se devem à inércia térmica dos processos de absorção e troca de calor (BOSCHETTI, 2008). Os principais tipos de detectores térmicos são a Termopilha, o detector Piroelétrico e o Bolômetro. Estes não carecem de resfriamento para operar, o que diminui muito seu custo operacional. Os princípios de funcionamento destes detectores são apresentados a seguir:

a) Termopilhas - São constituídas de vários termopares ligados em série. Um termopar é feito a partir da junção de dois materiais com coeficientes termoelétricos diferentes. Seu funcionamento está baseado no efeito Seebeck, descoberto em 1822 pelo físico Tomas Seebeck. Quando as duas junções do termopar estão a diferentes temperaturas, surge uma corrente elétrica proporcional à diferença de temperatura entre as duas junções. Esta corrente se deve à diferença entre os níveis de Fermi nos metais e a sua dependência com a temperatura. A inserção de um terceiro metal, geralmente o cobre, forma duas novas junções no termopar que

mantidas a mesma temperatura tem seus efeitos cancelados e a tensão medida corresponde somente à tensão efetiva entre as duas junções originais FIG.1.1.

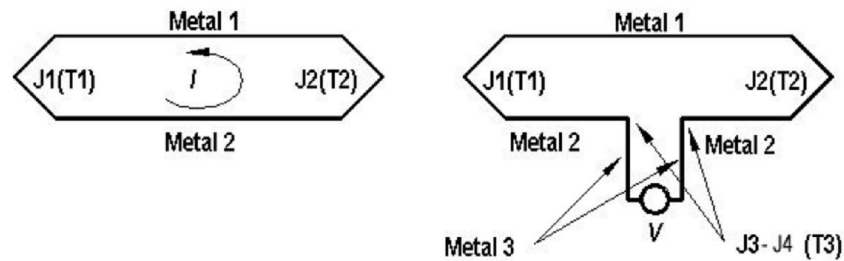


FIG.1. 1 Princípio de funcionamento de uma termopilha (BOSCHETTI, 2008).

As termopilhas modernas são fabricadas com técnicas de evaporação de filmes finos em alto vácuo, contêm cerca de 50 a 200 termopares em série e sua geometria é definida com recursos de fotolitografia. Um conjunto de junções é termicamente isolado e exposto à radiação incidente, enquanto que o outro conjunto é mantido em contato com uma massa metálica à temperatura de referência (temperatura ambiente) que funciona como dreno de calor.

b) Detector Piroelétrico – é fabricado a partir de materiais que possuem o momento de dipolo elétrico dependente da temperatura, como em alguns cristais dielétricos que possuem polarização dielétrica espontânea. O detector é construído na forma de um capacitor e as cargas induzidas nas duas faces do cristal pelos dipolos internos estabelecem uma corrente ou diferença de potencial que pode ser medida por um circuito externo.

A FIG.1.2 esquematiza um detector piroelétrico.

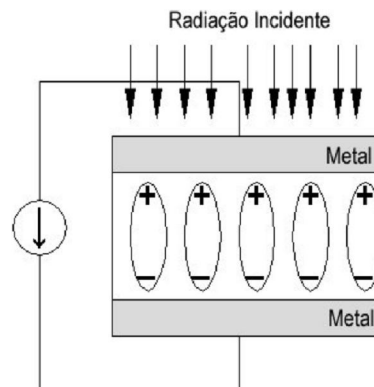


FIG.1. 2 Esquematização de um sensor piroelétrico. A radiação incide sobre o cristal piroelétrico e não sobre o metal, como pode parecer (BOSCHETTI, 2008).

Os materiais comumente empregados para a fabricação de detectores piroelétrico são o TGS (sulfato de tri-glicina), LiTaO_3 (tantalato de lítio) e PZT (titanato de chumbo-zinco) além de alguns polímeros com propriedades piroelétricas. Usualmente, os detectores piroelétricos dispensam polarização elétrica e podem operar tanto no modo de corrente quanto no modo de tensão, sendo por isso, bastante flexíveis. São bastante empregados na construção de radiômetros para medidas de potências ópticas em uma ampla faixa do espectro (BOSCHETTI, 2008).

c) Bolômetros – são dispositivos cuja resistência elétrica varia com a temperatura. Podem ser construídos a partir de materiais metálicos (dispositivos clássicos), semicondutores (dispositivos modernos) e também a partir de termistores (materiais compostos por óxidos mistos de condutores e semicondutores). Estes materiais apresentam significativa dependência da resistência em função da temperatura, como ilustrado na FIG.1.3.

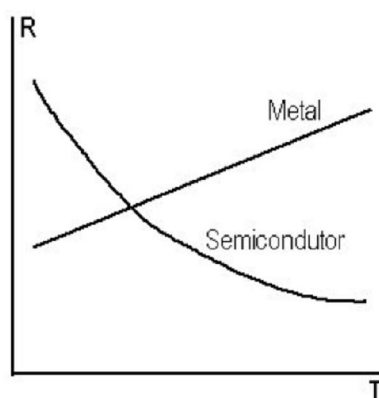


FIG.1. 3 Dependência típica da resistência elétrica dos metais e dos semicondutores com a temperatura (BOSCHETTI, 2008).

Para os metais a dependência é expressa pela relação $R = R_0(1 + \alpha\Delta T)$, onde α é o coeficiente de variação da resistência em função da temperatura (positivo para os metais). Para os semicondutores a dependência é expressa como $R = R_0T^{-3/2}e^{\alpha/T}$, com α negativo (BOSCHETTI, 2008). Os bolômetros fabricados a partir de compostos de óxidos mistos, como por exemplo, os óxidos de vanádio (VO_x), já são produzidos industrialmente. Este material apresenta elevado coeficiente de variação da resistência em função da temperatura (TCR), característica necessária ao bom desempenho do dispositivo.

O circuito elétrico comumente usado na operação de dispositivos do tipo bolômetro é apresentado na FIG.1.4.

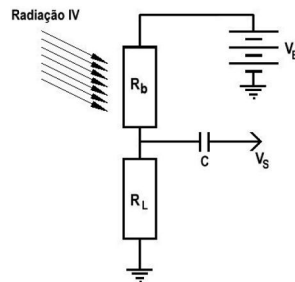


FIG.1. 4 Circuito de polarização de um bolômetro (BOSCHETTI, 2008).

Onde: V_B é a tensão de alimentação, R_b é a resistência do bolômetro, R_L é um resistor de carga, C representa um capacitor usado para desacoplar o nível DC da polarização e V_s é a tensão de saída.

A EQ.1.1 fornece a tensão de saída do circuito (BOSCHETTI, 2008).

$$V_s = \frac{V_B \cdot R_L \cdot \Delta R_b}{(R_b + R_L)^2} \quad (\text{EQ.1.1})$$

Nos detectores quânticos o mecanismo fundamental de conversão de luz em corrente elétrica é a geração de pares elétron-buraco devido à absorção de fótons. Esses dispositivos podem ser construídos e operados sob dois modos diferentes. Modo fotocondutor ou fotoresistor e modo fotovoltaico (fotodiodo). Uma breve descrição destes detectores é apresentada a seguir:

a) Fotocondutor – A fotocondutividade é o fenômeno através do qual a condutividade elétrica de um material varia quando uma radiação luminosa incide sobre ele. Neste caso, os fótons da luz incidente são absorvidos e acarretam um aumento na quantidade de portadores de carga (elétrons e buracos) fazendo com que a resistência elétrica do dispositivo diminua. Seu circuito de operação é similar ao utilizado nos bolômetros, entretanto a diferença fundamental está no tempo de resposta para a transição eletrônica ocorrer. Este é menor porque não depende do acoplamento e inércia térmica necessários aos dispositivos térmicos. Outra diferença fundamental é a necessidade de operar com resfriamento, principalmente nos dispositivos fabricados a partir de materiais semicondutores de “gap” estreito,

onde a taxa de portadores gerados termicamente a temperatura ambiente é muito alta. São exemplos de materiais fotocondutores o CdTe e o Si.

b) Fotodiodos – São detectores de radiação onde o sinal elétrico é produzido pela geração de pares elétron-buraco causada pela absorção de fótons nas imediações da região de depleção de uma junção semicondutora p-n. Os elétrons e os buracos dos pares criados pela radiação são acelerados em sentidos opostos pelo campo elétrico da junção. Como o campo tem sentido do lado n para o lado p, os buracos são acelerados no sentido $n \rightarrow p$, enquanto os elétrons movem-se no sentido $p \rightarrow n$, como ilustra a FIG.1. 5. Isto resulta numa corrente gerada pela radiação no sentido $n \rightarrow p$, que é o sentido reverso na junção. Uma grande diferença dos fotodiodos para os fotoresistores é que neles a fotocorrente é produzida sem a necessidade da aplicação de uma tensão externa (REZENDE, 2004).

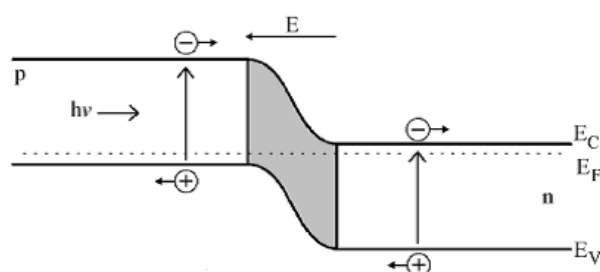


FIG.1. 5 Ilustração do processo de criação de pares elétron-buraco por absorção de fótons na região de depleção de uma junção p-n de um fotodiodo, seguida da aceleração das cargas em sentidos opostos (SILVA, 2004).

A detecção da radiação nos fotodiodos pode ser feita em dois modos distintos de operação: no modo fotovoltaico o fotodiodo opera com circuito aberto, e quando a junção é irradiada aparece uma tensão entre os lados p e n que pode ser medida externamente; no modo fotocondutivo o dispositivo é curto-circuitado, ou opera sob polarização de uma tensão externa no sentido reverso. Nesta situação uma corrente flui no sentido reverso quando a junção é irradiada. A escolha do modo de operação do fotodiodo depende de sua aplicação. Qualquer um dos modos pode ser empregado na detecção de radiação. O modo fotovoltaico é utilizado para converter energia luminosa em energia elétrica, como no caso das células solares (REZENDE, 2004).

Dentre as diferentes características existentes entre os detectores térmicos e os detectores quânticos, o custo operacional mais baixo apresentado pelos detectores

térmicos devido a não necessidade de trabalhar com resfriamento, torna-os extremamente atrativos. Além disso, materiais como os óxidos de vanádio, na forma de filmes finos, possuem alto coeficiente de variação da resistência em função da temperatura e resistência elétrica na faixa de $k\Omega$, propriedades que justificam sua aplicação em dispositivos detectores de radiação infravermelha, como os bolômetros. Sendo assim, o estudo e a produção destes materiais são de grande interesse para o País.

1.1 POSICIONAMENTO DO TRABALHO

O surgimento de detectores de infravermelho exibindo alta sensibilidade foi indicado pelos especialistas como a realização mais significativa da engenharia de infravermelho do último quarto do século anterior (DAI, 2008). Dentre os materiais termossensíveis hoje empregados na fabricação de detectores não resfriados figuram os óxidos de vanádio (VO_x). Algumas propriedades que tornam o VO_x bastante atrativo para aplicações em bolômetros são seu alto TCR, sua baixa razão sinal-ruído quando comparado aos detectores quânticos e sua resistividade elétrica adequada a aplicações em dispositivos eletrônicos.

O vanádio forma mais de dez óxidos com diferentes propriedades elétricas e uma grande quantidade deles sofre transição isolante/semicondutor para condutor em diferentes temperaturas. O dióxido de vanádio (VO_2), por exemplo, sofre transição semicondutor/condutor na temperatura de 68°C (CHO, 2006). Por outro lado, vários grupos de pesquisas relataram a existência de transições isolante/condutor dependentes da aplicação de um campo elétrico em óxidos de vanádio ambos na forma de monocristais e filmes finos (KARAKOTSOU, 1992; KARAKOTSOU, 1992(b); STEFANOVICH, 2000).

A habilidade do VO_x de mudar sua condutância entre dois estados distintos isolante/semicondutor e condutor, respectivamente, fornece a base para muitos dispositivos eletrônicos tais como interruptores eletrônicos, controladores de corrente e indutância, unidades lógicas, unidades de memória, e sensores.

Em décadas recentes muitas técnicas têm sido utilizadas para depositar filmes finos de VO_x . Incluindo-se pulverização catódica reativa DC ("magnetron sputtering DC") (DAI, 2008; YOON, 2005), evaporação térmica (CHIARELLO, 1996), deposição

química a vapor (MOCVD) (SAHANA, 2002), pulverização catódica reativa RF (“magnetron sputtering RF”) (CASTRO, 2003; LEE, 2007), etc. Apesar dessas realizações, a produção de filmes finos de óxidos de vanádio ainda não é uma tarefa fácil em virtude da grande quantidade de fases existentes e das altas temperaturas de tratamentos térmicos posteriores às deposições (superiores a 400 °C).

Assim, são ainda necessários grandes esforços em pesquisas para melhorar a arte de fabricação e adquirir boas propriedades ópticas e elétricas dos filmes finos de óxidos de vanádio.

1.2 O ESPECTRO INFRAVERMELHO

A radiação infravermelha foi descoberta por William Herschel no ano de 1800. Inicialmente ele a designou como os raios invisíveis (“the invisible rays”) e em seguida surgiram outras denominações como: o espectro termométrico (“the thermometrical spectrum”), os raios que ocasionam calor (“the rays that occasion heat”) e calor escuro (“dark heat”). O termo infravermelho aparece na literatura por volta de 1880, mas sem autor conhecido. Acredita-se que a origem venha da raiz latina infra (que significa abaixo de), assim subentende-se abaixo do vermelho em energia.

Há, na literatura, diferentes nomenclaturas para as subdivisões do espectro infravermelho, porém a mais comum na área de sensores é a adotada por Hudson (ESPECTRO, 2008), mostrada na TAB.1. 1.

TAB.1. 1 Subdivisões do Infravermelho.

Designação		Abreviação	Comprimento de onda (µm)
Infravermelho próximo	“Near Infrared”	NIR	0,75 – 3
Infravermelho médio	“Medium Infrared”	MIR	3 – 6
Infravermelho distante	“Far Infrared”	FIR	6 – 15
Infravermelho extremo	“Extreme Infrared”	XIR	15 - 1000

ESPECTRO, 2008

1.3 CONSTITUIÇÃO BÁSICA DE UM BOLÔMETRO

Conforme visto anteriormente, bolômetros são dispositivos termodetectores que têm como característica e princípio de funcionamento variar sua resistência elétrica em função de sua temperatura devido à absorção ou à emissão de radiação, especialmente infravermelha. Constituem-se basicamente de um material termossensível, na forma de filme fino auto-sustentado, com elevada variação da resistência em função da temperatura, ligado a uma eletrônica de leitura (barramento e portas eletrônicas) por contatos elétricos. Sobre este filme é comum depositar-se uma camada absorvedora de radiação (metal negro) (CASTRO, 2003).

A FIG.1.6 apresenta uma representação esquemática de um bolômetro.



FIG.1. 6 Configuração básica de um microbolômetro, elemento de uma matriz de termodetectores (CASTRO, 2003).

1.4 O COEFICIENTE DE VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA (TCR)

O TCR (“temperature coefficient resistance”) é o parâmetro mais importante na caracterização de materiais para emprego como sensores de infravermelho. Ele dá uma medida de como varia a resistência elétrica do material em função da sua temperatura. Materiais com alto valor de TCR são mais sensíveis para pequenas variações de temperatura, o que confere maior sensibilidade ao detector.

A unidade usual de medida é o %/K e nos materiais semicondutores seu valor é negativo. O que significa que a resistência elétrica diminui com o aumento da temperatura.

O TCR é definido pela EQ.1.2.

$$TCR = \frac{1}{R} \times \frac{dR}{dT} \quad (\text{EQ.1.2})$$

1.5 RUÍDO

Sensores de infravermelho, assim como qualquer dispositivo elétrico, estão sempre sujeitos a alguma forma de ruído. O ruído (N) é uma variação aleatória que perturba o sinal detectado, manipulado ou transmitido por um determinado dispositivo. Pode ser originário do próprio dispositivo ou da fonte de radiação incidente. Há várias fontes possíveis e como não é possível eliminá-las completamente os esforços se concentram em reduzi-las ao máximo.

Para expressar o nível de “limpeza” de um sinal, surgiu o conceito da razão sinal-ruído (S/N). Ela representa a proporção de ruído em relação ao sinal lido pelo dispositivo. 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.1.7 apresenta uma representação gráfica de diversas razões sinal-ruído.

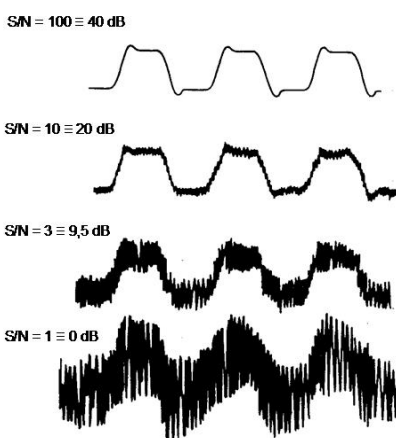


FIG.1. 7 Leitura de um sinal com diversas razões sinal-ruído (VINCENT, 1989).

1.6 APLICAÇÕES DOS SENSORES DE INFRAVERMELHO

1.6.1 MEDICINA E VETERINÁRIA

Em medicina e veterinária, a termometria cutânea infravermelha é uma importante ferramenta de diagnóstico de imagem digital (FIG1.8). Com ela é possível detectar distúrbios ou doenças de forma precoce, não invasiva e indolor. A simetria térmica da pele das pessoas é um indicativo de normalidade; portanto qualquer

assimetria detectada pode indicar um distúrbio. Uma região mais quente pode ser devida a um processo inflamatório com maior circulação sanguínea no local ao passo que regiões frias podem ser, por exemplo, indicativas de doenças de má circulação. O equipamento não emite radiação nociva e pode ser empregado em todo tipo de paciente sem nenhum risco; o mesmo vale para a medicina veterinária.

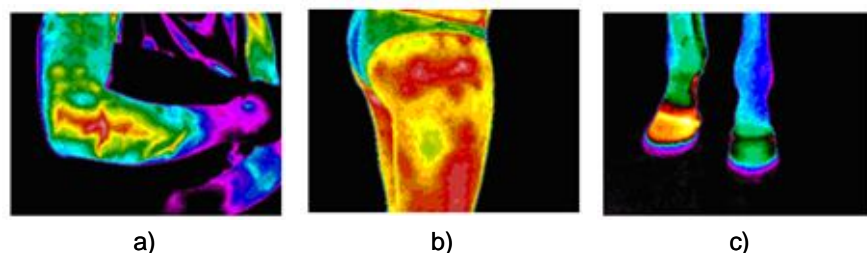


FIG.1. 8 a) L.E.R no braço direito; b) Celulite grau II; c) Laminite em eqüino (THERMOTRONICS, 2008).

1.6.2 MANUTENÇÃO PREDITIVA

A manutenção preditiva, através da termografia infravermelha, permite diagnosticar rapidamente problemas no maquinário da indústria sem a necessidade de interromper o processo produtivo. Os termogramas gerados por câmeras infravermelhas (FIG.1.9) permitem a um técnico especializado detectar anomalias, imperceptíveis a visão humana, ocasionadas principalmente por superaquecimentos devidos a falta de lubrificação, mau contato elétrico, refrigeração insuficiente, etc. A inspeção ocorre em segurança devido à inexistência de contato físico e proporciona alto rendimento ao analisar superfícies grandes em pouco tempo.

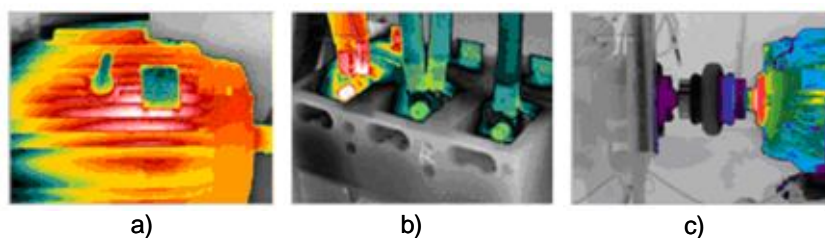


FIG.1. 9 a) Carcaça de motor em curto circuito; b) Disjuntor com mau contato; c) Rolamento em acoplamento superaquecido (THERMOTRONICS, 2008).

1.6.3 DIREÇÃO AUTOMOTIVA

A adaptação de câmeras infravermelhas em veículos comerciais ajuda o motorista a conduzir seu carro em condições ambientais desfavoráveis à visão humana como, por exemplo, à noite e em nevoeiros. A FIG.1.10 mostra como a câmera infravermelha ajuda o motorista a “enxergar” situações de perigo como pedestres caminhando à noite na beira da pista, por exemplo.



FIG.1. 10 Imagem térmica visualizada no painel de um veículo dotado de uma câmera infravermelha. (MOTORING, 2006).

1.6.4 CONSTRUÇÃO CIVIL

Na construção civil imagens termográficas (FIG.1.11) obtidas através de câmeras infravermelhas permitem verificar as condições de isolamento térmico de casas, edifícios ou câmaras frias, fazer reparos em estruturas e pavimentos, inspecionar pistas de aeroportos e etc.

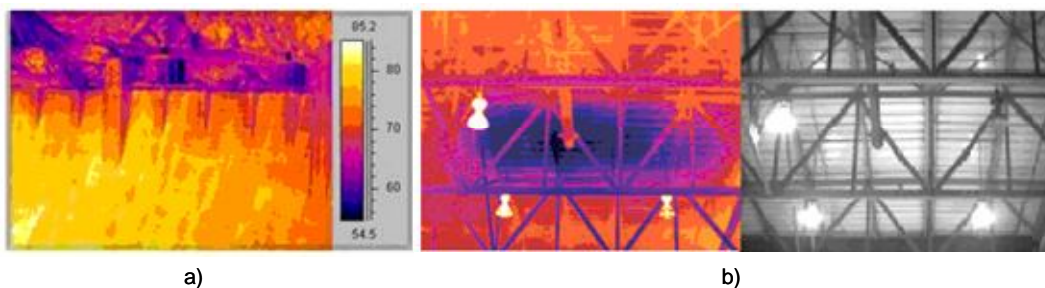


FIG.1. 11. a) Termograma de uma represa; b) Telhado com umidade (FLIR, 2008).

1.6.5 SEGURANÇA DE INSTALAÇÕES

Os sensores de presença (FIG.1.12) são equipamentos indispensáveis na segurança de residências, condomínios, indústrias e instalações militares. Estes também são usados para economizar energia no acendimento automático de lâmpadas, abertura/fechamento automático de portas ou como simples anunciadores da chegada de um cliente numa loja. Seu funcionamento é baseado na detecção da radiação infravermelha gerada pelo corpo humano, não sendo necessário o imageamento. Entretanto, equipamentos mais sofisticados podem estar conectados a circuitos internos de televisão permitindo o monitoramento de áreas externas de instalações (ROVIMATIC, 2008).

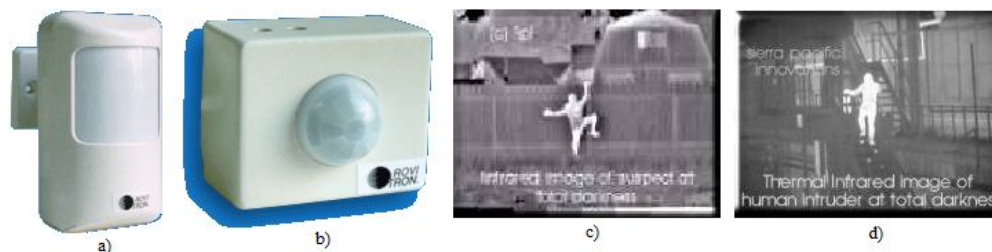


FIG.1. 12 Sensores de presença: a) Sensor infravermelho de longo alcance (10m); b) Sensor infravermelho de médio alcance (7m) (ROVIMATIC, 2008). Imagem: c) Suspeito pulando uma cerca; d) Suspeito subindo escada (X20, 2008).

1.6.6 QUALIDADE, SEGURANÇA E CONTROLE NA INDÚSTRIA

Os sensores de infravermelho vêm sendo empregados na segurança do trabalho, no controle da qualidade e na automação de processos industriais. Como exemplos de aplicações destacam-se a utilização de dispositivos do tipo “cortina”, capazes de paralisar o funcionamento de uma máquina se qualquer parte do corpo do operador ultrapassar uma região de segurança e a utilização de imagens infravermelha no controle da qualidade de metais fundidos e circuitos integrados (FIG.1.13).

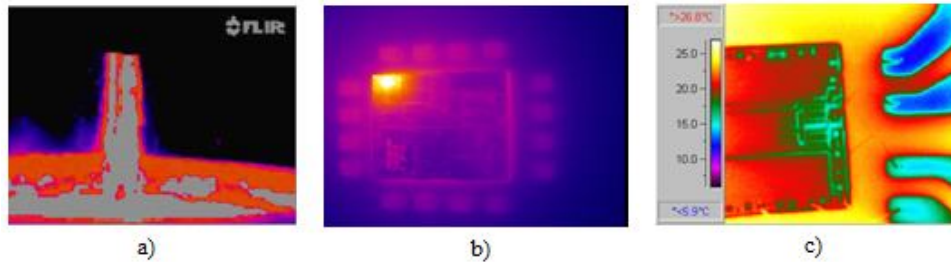


FIG.1. 13 a) Medição por imagens térmicas da emissividade do metal fundido, mantendo o metal forte e afastando os trabalhadores dos perigos da detecção manual da escória; b) Identificação de um defeito (superaquecimento localizado) num chip sob teste de controle de qualidade; c) Microcircuito mostrando condutores de 7 μm . Defeitos menores do que 7 μm podem ser detectados (FLIR, 2008).

1.6.7 SENSORIAMENTO REMOTO

Os satélites artificiais são importantes ferramentas de observação astronômica, ambiental, meteorológica, militar, de mapeamento geográfico, etc.. Para tanto, eles são equipados com diversos sensores que atuam em diferentes faixas do espectro eletromagnético, inclusive o infravermelho, obtendo-se assim uma coleta multiespectral de informações. O satélite sino-brasileiro CBERS-2, por exemplo, possui uma câmera IRMSS (“Infrared Multispectral Scanner”) operando em quatro bandas espectrais (0,50-1,10 μm ; 1,55-1,75 μm ; 2,08-2,35 μm e 10,40-12,50 μm) em conjunto com uma câmera CCD de alta resolução. Seu espectro de observação se estende do visível até o infravermelho distante (INPE, 2008).

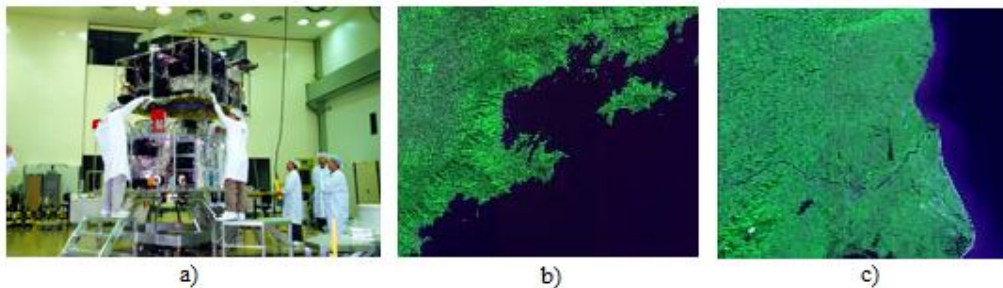


FIG.1. 14 Imagens: a) Integração dos módulos do Satélite CBERS-2 no Brasil (o lançamento foi na China); b) Imagem da região de Angra dos Reis e Ilha Grande no litoral sul do Rio de Janeiro obtida com a câmera IRMSS. Destaca-se a presença da Mata Atlântica nas serranias e na Ilha Grande. c) Imagem obtida com a câmara CCD do litoral do Rio de Janeiro, região próxima a Campos dos Goytacazes. (INPE, 2008).

1.6.8 MILITAR

Em âmbito militar, desenvolver a tecnologia de detectores de infravermelho é fundamental para o Brasil. Há inúmeras aplicações militares para estes dispositivos, com destaque para: vigilância, detecção e perseguição de alvos, identificação de assinaturas térmicas, telemetria e imageamento. Se tratando de tecnologia militar, a comercialização de dispositivos sensores de radiação infravermelha é regulada e fiscalizada pelas grandes potências militares. Logo, há a necessidade de dominar a tecnologia de fabricação para o país equipar suas forças.

Nas FIG.1.15 e 1.16, são apresentados alguns exemplos de equipamentos utilizados pelas forças armadas de grandes potências mundiais.

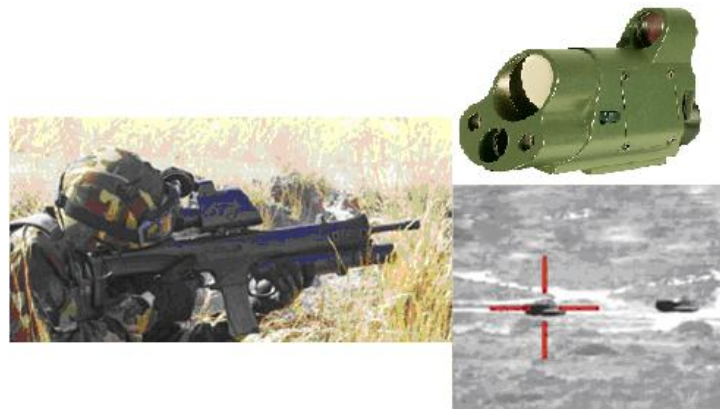


FIG.1. 15 Luneta de pontaria ASPIS, fabricada pela Selex/Galileo Avionica (Itália) possibilita a observação e pontaria tanto de dia (espectro visível) quanto à noite (infravermelho 8-12 μm) (SELEX, 2008)

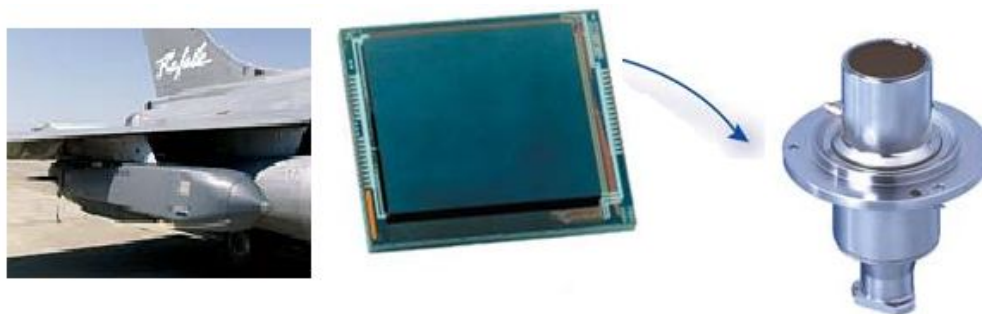


FIG.1. 16 Matriz de sensores a base de HgCdTe que compõe o detector MARS MW, da empresa MBDA, usado no míssil Storm Shadow (França) (MBDA, 2008; SOFRADIR, 2008).

2 OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo a produção de filmes finos de óxido de vanádio (VO_x) por pulverização catódica reativa RF, assistida por campo magnético constante usando um alvo metálico de vanádio em uma atmosfera composta de argônio e oxigênio.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O vanádio é um metal que quando combinado com o oxigênio apresenta-se na natureza em diversas fases, todas com diferentes propriedades. Dentre os diversos óxidos que o vanádio forma encontra-se o V_2O_3 , o VO_2 e o V_2O_5 , que quando presentes no mesmo material recebem a denominação genérica de VO_x .

A FIG.3.1 apresenta um diagrama com as fases do óxido de vanádio em função do estado de oxidação.

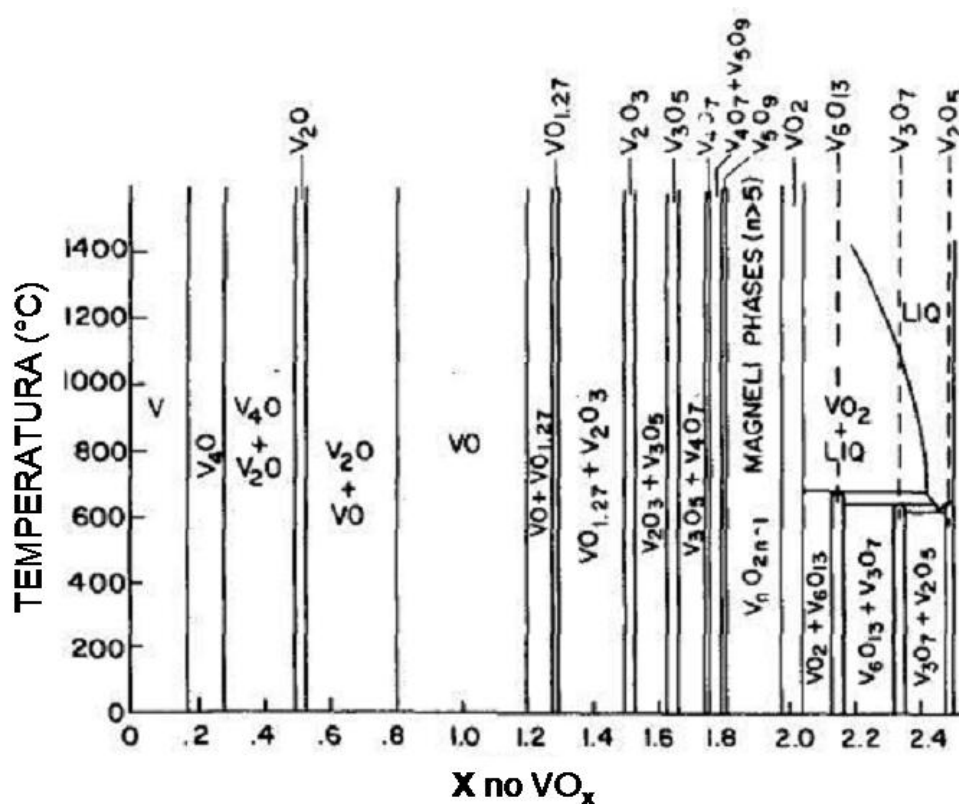


FIG.3. 1 Diagrama do óxido de vanádio em função do estado de oxidação (GRIFFITHS, 1974).

Algumas das propriedades mais interessantes dos óxidos de vanádio incluem o alto coeficiente de variação da resistência em função da temperatura (TCR), a transição da fase isolante ou semicondutora para um estado condutor em uma temperatura específica e a transição isolante/condutor induzida por campo elétrico. O crescente interesse científico e tecnológico pelos filmes finos de VO_x , se deve ao

seu grande potencial para aplicações em vários campos, especialmente em detectores de radiação infravermelha (WANG, 2005).

Em 1959, Morin (MORIN, 1959) descobriu uma transição semicondutor/condutor no dióxido de vanádio volumétrico (“bulk”). A transição é catastrófica para o monocristal de VO_2 que não suporta as tensões ao passar de uma estrutura monoclinica para uma estrutura tetragonal. Esta transição estrutural também está presente no filme fino de VO_2 , ocorre próximo à temperatura ambiente ($\sim 68\text{ }^\circ\text{C}$) e é acompanhada por drásticas mudanças em propriedades ópticas e elétricas (WANG, 2007).

A mudança de fase em uma temperatura crítica acompanhada de uma grande variação em sua resistividade torna os filmes finos de VO_x muito atraentes para diversas aplicações. Esta propriedade é muito útil na detecção de mudanças de temperatura e permite aplicação em diversos dispositivos tais como interruptores eletrônicos, sensores e unidades de memória (LEE, 2007). A transição de fase não somente muda a condutividade do filme fino, mas também as propriedades ópticas, magnéticas e mecânicas do material. Entre as fases de filmes finos de VO_x , o VO_2 é freqüentemente usado como interruptor ópto-elétrico. Este se apresenta como semicondutor e aumentando sua temperatura passa a fase condutora e com baixa transparência na banda espectral do infravermelho (WANG, 2005). Filmes finos de VO_2 puro têm alto TCR (cerca de $-4\%/K$), contudo sua obtenção é muito difícil e exige métodos de deposição muito caros como o feixe iônico (“ion beam”) (CHEN, 2001).

O V_2O_5 é conhecido como a fase mais estável dos óxidos de vanádio. É facilmente obtido em altas pressões parciais de O_2 , tem comportamento condutivo tipo-n com banda proibida (E_g) de aproximadamente 2,2 eV e sofre transição semicondutor/condutor em cerca de $250\text{ }^\circ\text{C}$. O V_2O_3 tem baixa energia de formação e sofre transição de semicondutor para condutor em aproximadamente $-123\text{ }^\circ\text{C}$, desse modo sua resistência elétrica é muito baixa em temperatura ambiente, favorecendo a fabricação de dispositivos eletrônicos com baixo nível de ruído (HAN, 2003).

Em filmes finos de VO_x , de acordo com Wang, S. B. et al (WANG, 2005), a composição é aceita como “ideal” quando o valor de x é igual a 1,98 (valor que apresenta maior TRC); não significando porém, que os sensores de infravermelho

comerciais são compostos apenas de VO₂, óxido mais próximo da estequiometria “ideal”. O VO₂ não é bom absorvedor na faixa de 8-12 μm, faixa de trabalho dos sensores de infravermelho longo (LWIR), e a curva que relaciona temperatura e resistência elétrica de sensores LWIR deve ser aproximadamente linear ao passo que o VO₂ tem uma abrupta mudança de fase em 68°C. Independentemente da composição, sensores LWIR necessitam de filmes homogêneos e de um alto TCR (~ -2 %/K), que podem ser obtidos com a combinação ideal de óxidos de vanádio (WANG, 2005).

Entre os vários métodos para depositar filmes finos de VO_x há o processo químico sol-gel (BÉTEILLE, 1999; LU, 1999), por exemplo. Este garante boa resposta elétrica e óptica, entretanto os filmes apresentam problemas quanto a porosidades e impurezas. Tais defeitos reduzem em muito o desempenho dos filmes, fazendo com que esta técnica não seja a mais indicada para depositar o VO_x.

A evaporação resistiva não é recomendada para deposições de VO_x em virtude da elevada temperatura de evaporação do vanádio (2040 °C a 10⁻¹ mbar) somada a necessidade de utilizar uma atmosfera reativa de O₂. A alta temperatura forçaria a fonte de evaporação a trabalhar em potência máxima e a atmosfera reativa de O₂ provocaria a oxidação e a ruptura do filamento. Chiarello et al (CHIARELLO, 1996) depositaram filmes de vanádio seguidos de posterior oxidação como uma alternativa à utilização de atmosfera reativa durante a deposição. No entanto o processo foi demorado e de difícil reprodutibilidade.

A evaporação por feixe de elétrons (MADHURI, 2001) também não é indicada à deposição de VO_x. A necessidade de uma atmosfera reativa de O₂ conduziria a problemas como a ionização da atmosfera ambiente e a queima do filamento gerador de elétrons devido à oxidação. Além disso, os equipamentos de evaporação por feixe de elétrons possuem um sistema de proteção que desarma o filamento gerador de elétrons quando a pressão aumenta.

A ablação por pulsos de laser (“pulsed laser ablation”) (SOLTANI, 2006) permite depositar filmes com a mesma estequiometria do material da fonte. Nela se utiliza um feixe de laser na forma de pulsos de alta potência incidindo sobre uma fonte de material. O material sofre ablação, que são a fusão e a evaporação instantâneas, é ejetado da fonte e deposita-se sobre o substrato. O processo permite utilizar

atmosferas reativas e pode ser aplicado a quase todo tipo de material, mas o IME não dispõe do equipamento necessário.

A pulverização catódica assistida por campo magnético constante (“Magnetron Sputtering”) é a técnica mais comumente usada para a produção de filmes finos de óxidos de vanádio. Esta pode ser empregada nos modos DC ou RF, dependendo do material do alvo, e em atmosfera reativa. Os filmes podem ser depositados sobre diversos tipos de substratos, os quais podem ser aquecidos a temperaturas de até 600 °C. Para depositar óxidos de vanádio o mais comum é usar um alvo metálico de vanádio de pureza elevada (>99,5%) e uma atmosfera composta de argônio e oxigênio (“Reactive Magnetron Sputtering”). Geralmente o resultado obtido é uma mistura de diversos óxidos de vanádio (VO_x). A técnica permite boa reprodutibilidade de resultados e foi escolhida para este trabalho por estar disponível no IME.

3.1 BREVE RELATO DE ALGUNS TRABALHOS

Devido à existência de mudança de fase tornou-se evidente que um filme com uma única fase de óxido de vanádio não é desejável e sim filmes com uma mistura de óxidos propiciam a fabricação de bolômetros comerciais. Entretanto, até o presente momento verificou-se que ainda não há uma rota de consenso com relação aos parâmetros experimentais que devam ser utilizados para se obter filmes de VO_x com elevados TCRs e resistência elétrica adequada a aplicações em dispositivos eletrônicos.

A seguir serão apresentados alguns resultados experimentais de trabalhos que ratificam o exposto, sendo todos os filmes produzidos a partir de alvos metálicos de vanádio, tal como os produzidos nesta dissertação.

- ☑ Chen et al (CHEN, 2001) depositaram filmes finos de VO_x por feixe iônico reativo sobre substratos de quartzo e silício(100). Foi usado um alvo metálico de vanádio com pureza de 99,999%, pressão de trabalho de $2,4 \times 10^{-4}$ Torr de Ar/O₂, tempo de deposição de 20 min e a temperatura do substrato sendo mantida a 300 °C. Posteriormente os filmes foram recozidos a 500 °C em atmosfera ligeiramente oxidante por 60 min. Foram obtidos filmes cristalinos de misturas de fases de

óxidos de vanádio tanto nos substratos de quartzo quanto nos de silício (100). O TCR medido a 25 °C foi de -1,86%/K, mas houve uma variação de -1,50 a -2,00%/K que os autores atribuíram possivelmente a diferenças de temperatura no recozimento posterior a deposição.

- ☑ Park et al (PARK, 2001) depositaram filmes finos de VO_x sobre camadas termicamente oxidadas de SiO_2 por pulverização catódica RF (“magnetron sputtering RF”) em temperatura ambiente a partir de um alvo metálico de vanádio de 10 cm de diâmetro e 99,9% de pureza. A pressão de trabalho foi de 5×10^{-3} Torr sendo variada a composição da mesma pela mudança na proporção de fluxo de Ar e O_2 de 10:1 a 1:1. A potência e o tempo de deposição foram de 300 W e 15 min, respectivamente. Os filmes foram posteriormente recozidos em uma atmosfera de N_2 por uma ou duas horas e em temperaturas de 200, 300, 400, 450 e 500 °C. Os resultados das caracterizações dos filmes indicaram que para um melhor compromisso entre o mais alto TCR e resistividade dos filmes na faixa de $\text{k}\Omega$, ideais para aplicação em sensores de infravermelho, o x do VO_x deve ser em torno de 2,25, correspondendo a fase V_4O_9 . Isto foi obtido na amostra depositada com proporção de 10:1 (Ar/ O_2) e recozida a 400°C e que consistiam numa mistura das fases V_2O_5 e V_4O_9 ; onde se obteve um TCR de -1,5 %/K e resistividade de 4,6 Ω cm.

- ☑ Han et al (HAN, 2003) sugeriram um novo método para obter uma mistura de fases de VO_x com alto TCR e resistência elétrica na faixa de $\text{k}\Omega$, adequada para aplicação em sensores de infravermelho. Foi fabricado inicialmente um sanduíche do tipo $\text{V}_2\text{O}_5(100\text{\AA})/\text{V}(\sim 80\text{\AA})/\text{V}_2\text{O}_5(500\text{\AA})$ por pulverização catódica RF com pressão de trabalho de 6×10^{-3} Torr, potência de 350 W, razão de O_2/Ar de 50% para o V_2O_5 e 0% para o V e substratos a temperatura ambiente. Em seguida, foi realizado o recozimento a 300 °C em atmosfera de O_2 por 20, 30 e 40 min para que a interdifusão das camadas formasse a mistura de fases desejada. Como resultado, foram obtidas multicamadas de VO_x com TCR da ordem de -2,5 %/K e resistência menor que 10 $\text{k}\Omega$ para um tempo de recozimento de 30 min.

- ☑ Wang et al (WANG, 2004) fabricaram uma matriz de bolômetros auto-sustentados com 128 linhas usando VO_x como camada sensível à radiação infravermelha. Neste trabalho, os autores apresentaram um novo método de fabricação da camada termossensível, compatível com a tecnologia CMOS da eletrônica de leitura (ROIC) (“Readout Integrated Circuit”).

O novo método pode ser dividido em três etapas: deposição de um filme fino de vanádio, seguido de oxidação e recozimento do filme. Na primeira etapa foi depositado um filme fino de vanádio sobre substratos de Si e quartzo. Em seguida, na segunda etapa, foi realizada a oxidação da camada de vanádio com controle de tempo, temperatura e atmosfera do processo. Foram usadas temperaturas de 385-386°C com tempo de 60 minutos e razão de Ar/O_2 de 2:1. Para o recozimento, foi usada temperatura de 390 °C, tempo de 120 minutos e a mesma atmosfera empregada no processo de oxidação.

A resistência de folha a 25 °C e o TCR foram 50 $k\Omega/\square$ e 2,1 %/K, respectivamente. Os microbolômetros fabricados tiveram responsividade e detectividade de 5 kV/W e $2 \times 10^8 \text{ cm Hz}^{1/2} W^{-1}$, respectivamente.

- ☑ Cho et al (CHO, 2006) produziram filmes finos de vanádio puro por pulverização catódica RF e submetem os filmes a um tratamento térmico rápido (“rapid-thermal-annealing”) em ambiente de oxigênio a 500°C para obter filmes de VO_x . As caracterizações estrutural, composicional e morfológica revelaram uma contínua mudança de fase desde o vanádio metálico até a fase oxidada mais estável (V_2O_5), em função do tempo de recozimento. Neste trabalho não foram avaliados o TCR e a resistência de folha dos filmes.

- ☑ Santos (SANTOS, 2007) produziu nanocamadas de óxidos de vanádio por pulverização catódica reativa RF, assistida por campo magnético constante, sobre substratos de vidro. A temperatura dos substratos foi variada de 400 a 580 °C e a pressão de O_2 na câmara entre 5 e 25% da pressão de trabalho ($5,5 \times 10^{-3}$ Torr). A potência e o tempo de deposição foram de 30 W e 90 minutos, respectivamente.

Foram realizados tratamentos térmicos (“ex-sito”) em um forno à alto vácuo com temperatura de 550 °C para obter nanocamadas de VO_x cristalinas.

- ☑ Lee et al (LEE, 2007) estudaram o efeito da concentração de oxigênio sobre as propriedades estruturais e elétricas da transição isolante/condutor de filmes finos de VO_x produzidos por pulverização catódica reativa RF. Os filmes de VO_x foram depositados sobre substratos de Si/SiO₂ recobertos com Pt/Ti, usado como eletrodo de fundo e depositado por pulverização catódica DC. A deposição do VO_x foi realizada com potência de 150 W, pressão ambiente de 5×10^{-3} Torr, variação de 1 a 10% na concentração de O₂ da razão Ar/O₂ e distância alvo-substrato de 7 cm. Em seguida, as amostras obtidas foram tratadas termicamente em ambiente de N₂ por 4h a 450 °C.

Os filmes como depositados eram amorfos independentemente da concentração de O₂. Após o recozimento foram obtidas misturas de fases contendo desde o V₂O₃ e o VO₂, para baixas concentrações de O₂, até o V₆O₁₃ e o V₂O₅ para concentrações mais altas.

Para fabricar uma estrutura de capacitor (Pt/VO_x/Pt), usada nas medidas das propriedades elétricas, foi depositado um filme de Pt (eletrodo do topo) por pulverização catódica DC sendo a sua geometria definida por litografia. As medidas da curva I-V para o capacitor (Pt/VO_x/Pt) revelaram que há uma clara mudança de alta resistividade para baixa resistividade para os filmes de VO_x depositados com diferentes concentrações de O₂.

Neste trabalho não foram reportadas informações a respeito do TCR e da resistência de folha dos filmes.

- ☑ Wang et al (WANG, 2007) depositaram filmes finos de VO_x por pulverização catódica reativa RF sobre substratos de Si a temperatura de 400 °C. As amostras de VO_x como depositadas foram posteriormente recozidas em vácuo à pressão inferior a $7,5 \times 10^{-5}$ Torr, temperatura na faixa de 420 °C a 500 °C e tempo de tratamento variando de 5 a 10h.

Os filmes de VO_x como depositados eram amorfos e após o tratamento foram obtidas duas estruturas diferentes da fase VO₂. Com o aumento do tempo e da temperatura de recozimento a estrutura dos filmes sofreu transformações passando de VO_x amorfo para uma fase metaestável identificada como VO₂(B) (estrutura monoclinica) e em seguida para uma mistura de VO₂(M), estrutura

monoclínica ligeiramente distorcida em relação ao rutilo (fase mais estável abaixo de 68°C), e VO₂(B).

Neste trabalho não foram reportadas informações a respeito do TCR e da resistência de folha dos filmes.

- ☑ Dai et al (DAI, 2008) conseguiram depositar filmes finos de VO_x por pulverização catódica reativa DC (“Reactive Magnetron Sputtering DC”) a temperaturas da ordem de 210 °C, sem a necessidade de pós-recozimentos a temperaturas tão altas quanto 400 ou 500 °C utilizadas em outros trabalhos.

No trabalho, foram usados substratos de silício (110) com 0,5 mm de espessura e 50x50 mm² de área. Os substratos foram mergulhados numa solução de (H₂O₂:20ml, H₂SO₄:20ml) por 10 min, lavados ultrasonicamente com água deionizada por 5 min e secados com jato de nitrogênio. Um filme de Si₃N₄ com 500 nm foi previamente depositado sobre o substrato de silício através da técnica de deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD).

Os filmes de VO_x foram depositados a partir de um alvo metálico de vanádio em atmosfera mista de argônio e oxigênio. Durante o processamento a temperatura do substrato foi cuidadosamente controlada e variada de 200 a 220 °C, a razão entre Ar e O₂ foi controlada individualmente por medidores de fluxo de massa sendo mantida a pressão total em 5,4x10⁻⁴ Torr. A pressão parcial de O₂ e a potência DC de deposição variaram nas faixas de 1,5-2,1x10⁻⁵ Torr e 180-230 W, respectivamente. O tempo de deposição foi entre 4 e 14 min e após a deposição os filmes permaneceram na atmosfera da câmara por uma hora em 220 °C e depois foram esfriados naturalmente dentro da câmara.

A resistência de folha e o TCR, para os parâmetros otimizados (potência de deposição de 205 W, pressão parcial de oxigênio de 1,9x10⁻⁵ Torr, tempo de deposição igual a 10 min e temperatura do substrato de 210 °C), são 18,40 kΩ/□ e -2,05 %/K, respectivamente.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 O EQUIPAMENTO DE DEPOSIÇÃO

O equipamento empregado neste trabalho foi um sistema de deposição por pulverização catódica por radiofrequência (RF), assistida por campo magnético constante (“RF Magnetron Sputtering”), existente no Laboratório de Filmes Finos do IME (LFF/IME). O sistema é composto por uma câmara de deposição cilíndrica fabricada em aço inoxidável 316, no interior da qual há um catodo modelo MAK3, desenvolvido pela Meivac, para alvos de 3 polegadas de diâmetro, um obturador (“shutter”) e uma base para colocação de substratos feita de cobre acoplada a um aquecedor.

O aquecedor é dotado de duas lâmpadas de 1000 W de potência cada, é fabricado em aço inoxidável 304, é refrigerado a água e possibilita atingir temperaturas da ordem de 800 °C.

Um sistema automático foi montado no LFF para controlar a temperatura dos substratos durante as deposições. Este é constituído por um controlador programável de temperatura modelo MC-2438 fabricado pela Metaltex e dois reles de estado sólido de 15 Amperes fabricados pela LOTI. O controle de temperatura é obtido através de um termopar cromel-alumel (tipo K).

O sistema de controle automático de temperatura conta ainda com um transformador isolador de dois mil watts de potência fabricado pela ISOBOX, que tem a função de minimizar as indesejáveis cargas indutivas da rede elétrica que o alimenta. As cargas indutivas provocam descargas elétricas dentro da câmara, durante as deposições, colocando todo o sistema em curto circuito (SANTOS, 2007).

A rádio frequência adotada no sistema é de 13,56 MHz (padrão), controlada por uma fonte de RF modelo RFX 600 em conjunto com um casador automático de impedância modelo ATX, ambos fabricados pela ADVANCED ENERGY.

Para evacuar a câmara dispôs-se de um conjunto de bombas composto por uma bomba mecânica selada a óleo modelo M18, da Edwards, e uma bomba mecânica turbomolecular, modelo TPH 220, fabricada pela Pfeiffer.

A introdução dos gases de trabalho na câmara de deposição é feita através de dois controladores de fluxo de massa modelo 2179A, fabricados pela MKS, sendo um com fluxo máximo de 100 sccm, calibrado para argônio, e outro com fluxo máximo de 10 sccm, calibrado para oxigênio. Os controladores de fluxo de massa são alimentados por uma fonte de potência com indicador digital modelo 247D, fabricada pela MKS, com capacidade para alimentar até quatro controladores de fluxo de massa.

A pressão na câmara durante a deposição é monitorada por um medidor capacitivo de faixa contínua (Baratron) modelo 626A da MKS. A faixa de atuação confiável de leitura é de 1 Torr a 5×10^{-4} Torr.

Atuando sobre o Baratron e a unidade 247D há um acionador de válvula de entrada de gases para controle de pressão/fluxo modelo 250E, também da MKS INSTRUMENTS.

Na lateral do sistema há uma válvula, tipo agulha para admissão dos gases e outra grosseira para admissão de ar. A válvula agulha controla a entrada de argônio na câmara durante as purgas e a abertura do plasma.

O sistema de deposições conta ainda com um medidor de pressão tipo catodo frio (Penning) da Balzers, utilizado para avaliar a sua pressão base, um cilindro de argônio e outro de oxigênio, ambos com 99,99 % de pureza.

A FIG.4.1 mostra um diagrama esquemático do sistema de deposição por pulverização catódica RF utilizado nesta dissertação.

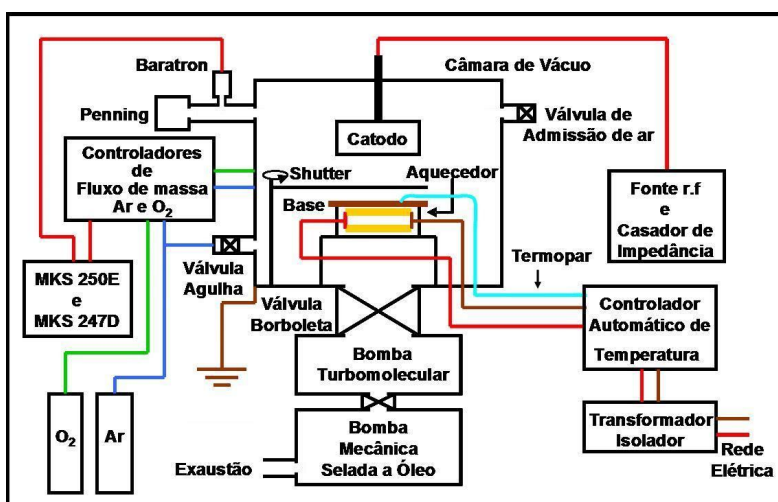


FIG.4. 1 Diagrama esquemático do sistema de deposição por pulverização catódica RF pertencente ao LFF do IME.

A FIG.4.2 mostra uma foto do equipamento instalado no LFF do IME e também uma foto do interior da câmara de deposição.

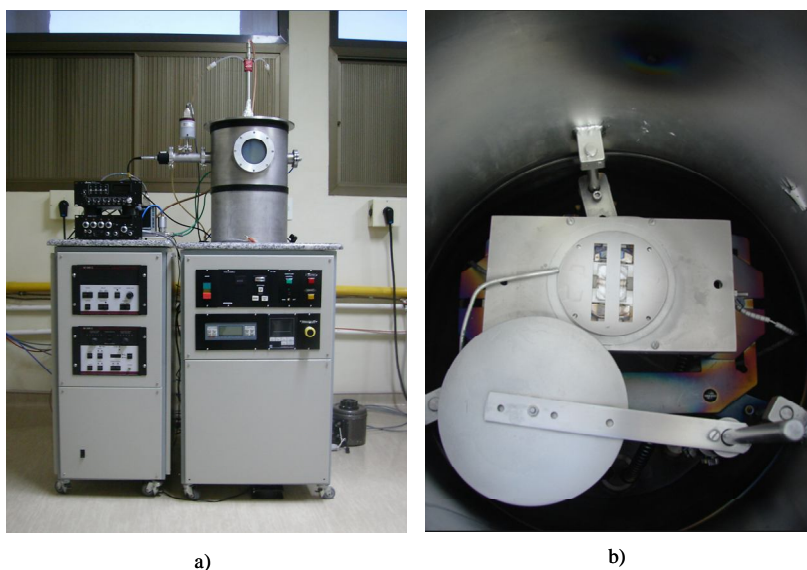


FIG.4. 2 a) Foto do equipamento de deposição por pulverização catódica RF do IME. b) Foto do interior da câmara de deposição.

4.2 LIMPEZA DOS SUBSTRATOS

Lâminas de vidro sodalime foram cortadas em pequenas partes de $3 \times 1 \text{ cm}^2$. Em seguida, foi usado um tecido de algodão embebido em éter de petróleo para remover a gordura proveniente do manuseio do vidro no momento do corte. Os resíduos de éter de petróleo sobre os substratos oriundos da etapa anterior foram removidos mergulhando os substratos num becher contendo uma solução composta de água destilada e detergente neutro EXTRAN fabricado pela Merch. O becher foi aquecido próximo à fervura e em seguida a solução foi agitada por ultra-som por 10 minutos. Para remover o resíduo de detergente foram realizados enxágües, com água deionizada aquecida, até não ser mais observada a presença de espuma. Os substratos foram novamente levados próximo à fervura em água deionizada e depois ao ultra-som por mais 10 minutos. A limpeza foi finalizada com a secagem dos substratos em uma estufa com lâmpada infravermelha.

4.3 PROCEDIMENTO BÁSICO DE DEPOSIÇÃO

Inicialmente, a câmara de deposição é evacuada à pressão base inferior a 2×10^{-5} Torr e purgada três vezes para garantir uma atmosfera residual de argônio.

Para deposições realizadas com aquecimento de substrato, o aquecedor é ligado no mesmo instante que as bombas de vácuo. Assim, enquanto a câmara é evacuada, ocorre a desgaseificação do sistema permitindo chegar à pressão base mais rapidamente.

Após a terceira purga, a pressão na câmara é elevada para 5×10^{-2} Torr com a introdução de argônio e o plasma é aberto com uma potência da ordem de 3 W. Iniciado o plasma, a pressão é reduzida lentamente à medida que a potência da fonte de RF é aumentada a uma taxa de 10 W/minuto até 80 W, nível onde ocorre a limpeza do alvo de vanádio. Ao término da limpeza do alvo ajusta-se a potência e o fluxo de oxigênio aos níveis desejados. Com todos os parâmetros estáveis, o Shutter é aberto iniciando-se a deposição.

A TAB.4.1 apresenta os parâmetros comuns utilizados em todas as deposições.

TAB.4. 1 Parâmetros comuns a todas as deposições.

Parâmetro	Valor
Pressão base do sistema	$< 2 \times 10^{-5}$ Torr
Purgas com argônio	3
Pressão para abertura do plasma	5×10^{-2} Torr
Distância alvo-substrato	55 mm
Tempo de limpeza do alvo	10 minutos com argônio

De acordo com a revisão bibliográfica realizada para o desenvolvimento desta dissertação verificou-se que a potência de deposição, a distância fonte-substrato, a temperatura do substrato e a razão argônio/oxigênio são alguns dos parâmetros de controle importantes para o crescimento dos filmes finos de óxidos de vanádio por pulverização catódica (DAI, 2007). Dentre estes parâmetros, a temperatura do substrato e a razão argônio/oxigênio são os de maior relevância para a definição do óxido a ser formado (CASTRO, 2008). Desta forma, durante a produção das amostras foram mantidos alguns parâmetros constantes a fim de isolar os de maior relevância para o processo.

4.4 SÉRIES DE DEPOSIÇÕES

4.4.1 PRIMEIRA SÉRIE DE DEPOSIÇÕES

Na primeira série de deposições buscou-se variar os parâmetros potência e razão dos gases Ar/O₂ na câmara, com objetivo de obter filmes de coloração escura. De acordo com o “Handbook of Chemistry and Physics” (LIDE, 1999), as formas cristalinas ou pós dos compostos V₂O₃ e VO₂ tem coloração escura. Estes compostos são interessantes por causa de sua transição de fase em aproximadamente -123°C e 68°C para o V₂O₃ e VO₂, respectivamente. No entanto, não há uma unanimidade na descrição da literatura quanto à cor dos compostos na forma de filmes finos, o VO₂, por exemplo, é descrito como tendo coloração verde escuro (TAKAHASHI, 1996), azul escuro (GUINETON, 2004), preto ou cinza (DACHUAN, 1996; LU, 1999; TSAI, 2003), marrom (GUINETON, 2001) e cinza (BENMOUSSA, 1995 e LI-BIN, 2002). Assim, filmes de coloração escura são indicativos de misturas de óxidos de vanádio contendo fases como VO₂ e V₂O₃, ao passo que os de coloração amarela são indicativos da fase V₂O₅ (CASTRO, 2003).

Dessa forma, buscou-se também estabelecer os valores dos parâmetros potência, tempo de deposição e pressão parcial dos gases argônio e oxigênio que resultassem em taxas de deposição, espessura dos filmes e pressão de deposição, compatíveis com as relatadas na literatura.

Ainda de acordo com a bibliografia mencionada anteriormente optou-se por controlar a razão Ar/O₂ durante as deposições por intermédio das pressões parciais de ambos os gases. Assim, com o sistema purgado e uma atmosfera residual de argônio, a unidade MKS 247D foi habilitada para introduzir na câmara um fluxo de argônio que corresponde ao parâmetro rotulado de pressão parcial de argônio (p_{Ar}). Nesta etapa ocorria a abertura do plasma e a limpeza do alvo de vanádio apenas com argônio na câmara.

Após o procedimento de limpeza do alvo a unidade 247D foi habilitada para enviar à câmara um fluxo de oxigênio que corresponde ao parâmetro rotulado de pressão parcial de oxigênio (p_{O_2}). Esta pressão parcial de O₂ somada à pressão parcial de argônio é igual à pressão total de deposição, ou seja, $(p_{Ar}) + (p_{O_2}) = (p_{deposição})$.

Seguindo esta linha, o parâmetro pressão de deposição ($p_{\text{deposição}}$) foi mantido sempre “constante” e a razão Ar/O₂ na câmara foi alterada através do percentual de O₂ da pressão total de deposição.

Nesta primeira série de deposições foram produzidos dois conjuntos de amostras. No primeiro conjunto de amostras a potência de deposição foi o único parâmetro de controle variado e todos os demais foram mantidos constantes. No segundo conjunto de amostras, para cada potência de deposição, foi variado o teor de O₂ da pressão total de deposição.

Para identificar as amostras desta série de deposições foi usada uma simbologia composta de cinco dígitos. Os dois primeiros dígitos representam o percentual de O₂ da pressão total de deposição e os três últimos a potência usada.

A TAB.4.2 apresenta os parâmetros utilizados no primeiro conjunto de amostras, depositado em atmosfera com teor de 16% de O₂ e potências de 150, 165 e 180 W.

TAB.4. 2 Parâmetros utilizados no primeiro conjunto de amostras.

Identificação	Potência (W)	$p_{\text{deposição}}$ (mTorr)	p_{Ar} (mTorr)	p_{O_2} (mTorr)	Teor de O ₂ [$p_{\text{O}_2}/(p_{\text{Ar}}+p_{\text{O}_2})$].100%	Tempo (min)	T _{substrato} (°C)
16150	150	5,0	4,2	0,8	16	30	Ambiente
16165	165						
16180	180						

A TAB.4.3 apresenta os parâmetros do segundo conjunto de amostras, depositado em atmosferas com teor de 6, 4, e 2% de oxigênio e potências de 80, 100 e 120 W.

TAB.4. 3 Parâmetros utilizados no segundo conjunto de amostras.

Identificação	Potência (W)	$p_{\text{deposição}}$ (mTorr)	p_{Ar} (mTorr)	p_{O_2} (mTorr)	Teor de O ₂ [$p_{\text{O}_2}/(p_{\text{Ar}}+p_{\text{O}_2})$].100%	Tempo (min)	T _{substrato} (°C)
06080	80	5,0	4,7	0,3	6	60	Ambiente
04080			4,8	0,2	4		
02080			4,9	0,1	2		
06100	100		4,7	0,3	6		
04100			4,8	0,2	4		
02100			4,9	0,1	2		
06120	120		4,7	0,3	6		
04120			4,8	0,2	4		
02120			4,9	0,1	2		

Nesta primeira série de deposições foram produzidas três amostras no primeiro conjunto e nove amostras no segundo, combinando-se os parâmetros das TAB.4.2 e 4.3, respectivamente.

4.4.2 SEGUNDA SÉRIE DE DEPOSIÇÕES

Na segunda série de deposições optou-se por fixar os parâmetros potência, pressão e tempo de deposição a fim de isolar os dois parâmetros de maior relevância. Assim, apenas a razão Ar/O₂ e a temperatura do substrato foram variadas durante o crescimento dos filmes.

Os valores da potência e do tempo de deposição escolhidos foram a média aritmética entre os valores mínimo (80 W e 60 min) e máximo (180 W e 30 min) usados na primeira série de deposições, ou seja, 130 W e 45 min, respectivamente. A escolha foi feita com base nas medidas de espessura dos filmes da primeira série de deposições.

A pressão de deposição foi aumentada de 5 mTorr (primeira série de deposições) para 10 mTorr com o objetivo de aumentar a diluição de O₂ na razão Ar/O₂. Esta diluição, se realizada diretamente na unidade MKS 247D pela redução do fluxo de O₂, forçaria o controlador de fluxo de massa de O₂ a trabalhar muito próximo do seu limite inferior de sensibilidade, perdendo a precisão no controle.

Após as deposições iniciais, verificou-se que seria mais adequado controlar a razão Ar/O₂ na câmara através do fluxo dos gases (em sccm) ao invés das medidas das pressões parciais dos gases. Esta mudança permitiu aumentar a estreita faixa de trabalho da razão Ar/O₂, tendo em vista que a unidade MKS 247D consegue controlar a entrada dos gases na câmara com maior precisão e sensibilidade do que aquelas conseguidas através das pressões parciais medidas pelo Baratron.

Fixar o fluxo de entrada de argônio foi outra mudança que objetivou reduzir o número de variáveis de controle desta série de deposições. Para isso foi configurado na unidade MKS 247D um fluxo constante de argônio (\dot{V}_{Ar}) suficiente para obter uma pressão próxima a 10 mTorr ($p_{deposição}$). Assim, a razão Ar/O₂ passou a variar somente com a mudança no fluxo de O₂ (\dot{V}_{O_2}) e o teor de O₂ na câmara deixou de ser avaliado em termos das pressões parciais dos gases para ser avaliado através do percentual de O₂ do fluxo total de gases ($\dot{V}_{Ar} + \dot{V}_{O_2}$).

A partir destas mudanças a série contava com apenas duas variáveis de deposição; a temperatura do substrato e o percentual de O₂ do fluxo total gases.

A TAB.4.4 apresenta os parâmetros comuns da segunda série de deposições.

TAB.4. 4 Parâmetros comuns utilizados na segunda série de deposições.

Parâmetro	Valor
Potência	130 W
Pressão de deposição	~ 10 mTorr
Fluxo de argônio (\varnothing_{Ar})	28,0 sccm
Tempo de deposição	45 minutos

Nesta série de deposições foram produzidos quatro conjuntos de amostras. A temperatura do substrato (T_{Sub} em °C) foi o parâmetro usado para diferenciar cada conjunto.

Para identificar cada amostra produzida nesta série de deposições foi usada uma simbologia composta de seis dígitos. Onde os três primeiros representam o percentual de O₂ do fluxo total de gases e os três últimos a temperatura do substrato.

A TAB.4.5 mostra os quatro conjuntos de amostras da segunda série de deposições bem como os principais parâmetros usados na deposição de cada amostra identificada.

TAB.4. 5 Principais parâmetros utilizados na segunda série de deposições.

Conjunto	Identificação	\varnothing_{O_2} (sccm)	Teor de O_2 [$\varnothing_{O_2}/(\varnothing_{Ar}+\varnothing_{O_2})$].100%	T_{Sub} (°C)
Amb	1,48Amb	0,42	1,48	Ambiente
	1,55Amb	0,44	1,55	
	1,62Amb	0,46	1,62	
	1,68Amb	0,48	1,68	
	1,75Amb	0,50	1,75	
200	1,55200	0,44	1,55	200
	1,62200	0,46	1,62	
	1,68200	0,48	1,68	
	1,75200	0,50	1,75	
300	1,48300	0,42	1,48	300
	1,51300	0,43	1,51	
	1,55300	0,44	1,55	
	1,62300	0,46	1,62	
400	1,48400	0,42	1,48	400
	1,55400	0,44	1,55	
	1,62400	0,46	1,62	
	1,68400	0,48	1,68	

4.5 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

4.5.1 CONTATOS ELÉTRICOS

Como contato elétrico para o VO_x foi usado um filme fino de alumínio com 500 nm de espessura depositado por pulverização catódica. O alumínio se mostrou uma excelente opção, pois seu comportamento ôhmico quando usado como contato para o VO_x , foi verificado por Castro (CASTRO, 2008). A facilidade de obtenção foi outro ponto a favor, já que o alumínio foi depositado no mesmo equipamento usado para o VO_x , simplesmente trocando o alvo de vanádio pelo de alumínio. Outros possíveis candidatos a contato metálico ôhmico seriam uma dupla camada de uma liga níquel-cromo e ouro (WANG, 2005) ou uma dupla camada de cromo e ouro (HAN, 2005), mas estas opções eram obviamente mais caras do que o filme de alumínio.

A TAB.4.6 resume os principais parâmetros usados nas deposições dos contatos elétricos de alumínio.

TAB.4. 6 Parâmetros usados nas deposições dos contatos elétricos de alumínio.

Parâmetro	Valor
Pressão base do sistema	$\sim 2 \times 10^{-5}$ Torr
Purgas com argônio	3
Pressão para abertura do plasma	5×10^2 Torr
Pressão de deposição	1×10^2 Torr
Distância alvo-substrato	55 mm
Tempo de limpeza do alvo	10 minutos
Potência de deposição	100 W
Temperatura de deposição	Ambiente
Tempo de deposição	10 minutos

Para padronizar o formato e tamanho das amostras, um conjunto de três máscaras foi usado durante as deposições (FIG.4.3). As máscaras foram produzidas por corte a laser em chapas de aço inoxidável 316 de 0,4 mm de espessura durante o trabalho de Castro (CASTRO, 2008). A padronização é importante principalmente na comparação das medidas de resistência elétrica dos filmes. Além disso, como todas as amostras tinham a mesma área superficial quadrada de 10 mm x 10 mm, a resistência elétrica do filme tinha o mesmo valor da sua resistência de folha (R) dada em Ω/\square .

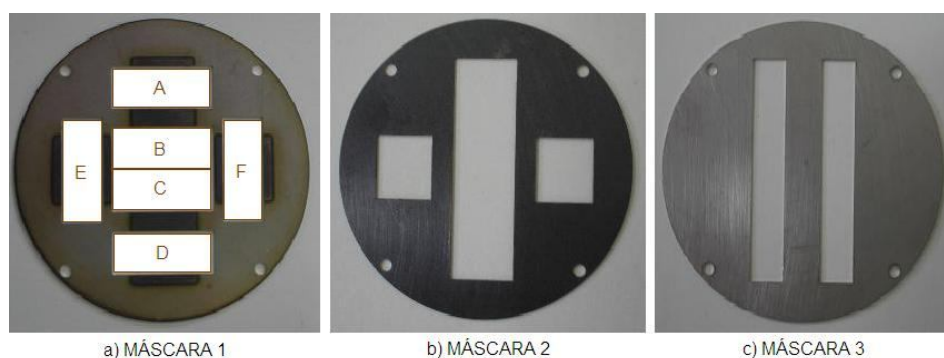


FIG.4. 3 Máscaras utilizadas nas deposições: a) Máscara 1- mantinha seis substratos fixos nas posições (A,B,C,D,E,F); b) Máscara 2 – usada nas deposições de VO_x . Garantia amostras geometricamente idênticas; c) Máscara 3 – usada nas deposições dos contatos elétricos. Garantia a mesma área superficial de VO_x coberta por alumínio e uma superfície de 10 mm x 10 mm de VO_x (CASTRO, 2008).

Uma representação esquemática dos contatos elétricos depositados sobre o filme de VO_x é apresentada na FIG.4.4.

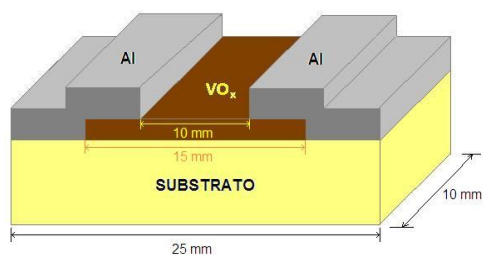


FIG.4. 4 Representação esquemática dos contatos elétricos depositados sobre o filme de VO_x (CASTRO, 2008).

4.5.2 O SISTEMA DE CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Para obter o TCR das amostras foi usado o sistema básico de caracterização elétrica construído no LFF do IME durante o desenvolvimento da tese de Castro (CASTRO, 2008).

O sistema original era constituído por uma base de alumínio sobre a qual foi fixada uma pastilha Peltier responsável por variar a temperatura das amostras. A pastilha foi fixada à base de alumínio por meio de duas peças de teflon. Em cada peça de teflon havia um terminal elétrico de cobre fixado com parafuso/porca e o contato entre o terminal e a camada de alumínio depositado sobre o filme foi realizado por aperto manual das porcas. Para monitorar a temperatura da amostra foi usado um termopar tipo k em contato com um substrato de referência idêntico aos utilizados nas deposições de VO_x .

A FIG.4.5 mostra uma foto do interior da câmara do sistema original.

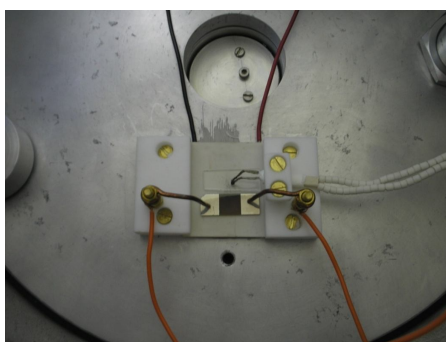


FIG.4. 5 Foto do interior da câmara de vácuo do dispositivo de caracterização elétrica original, montado no LFF do IME (CASTRO, 2008).

O conjunto descrito anteriormente ficava encerrado no interior de uma câmara de vácuo cilíndrica com tampa móvel, ambas feitas em aço inoxidável 316. A câmara era evacuada por uma bomba mecânica de palhetas rotativas lubrificadas a óleo, modelo 141 fabricada pela Primar, comumente usada em dissecadores. O nível de vácuo atingido no interior da câmara foi grosseiro, porém suficiente para que não houvesse condensação de água na superfície das amostras quando a temperatura fosse inferior à ambiente.

A unidade de coleta e armazenamento de dados do sistema de caracterização elétrica foi composta pela unidade EXPLORER – GLX, fabricada pela Pasco, responsável também, por controlar o sinal de tensão enviado à pastilha Peltier. Para completar o sistema foram utilizados os seguintes acessórios:

- um sensor de temperatura modelo PS-2125, da Pasco;
- um sensor de tensão/corrente modelo PS-2115, da Pasco;
- um amplificador de potência específico para a unidade GLX com saída de até 1A de corrente;
- uma fonte de alimentação simétrica modelo MPL-3303, da MINIPA;
- um amplificador de potência desenvolvido na Seção de Engenharia Elétrica do IME (SE/3).

O conjunto composto pela unidade GLX, seu amplificador de potência, o amplificador desenvolvido na SE/3 e a fonte MINIPA controlavam a rampa de aquecimento/resfriamento da pastilha Peltier. A unidade GLX programava um sinal de tensão linear na forma de uma rampa de subida e descida (onda triangular), variando entre -10 V e +10 V, que era amplificado e entregue a pastilha Peltier. Desta forma era possível variar a temperatura da amostra de 10 °C a 80 °C, com uma taxa mínima de 7°C/min.

Entretanto o sistema sofreu modificações principalmente no controle da rampa de aquecimento/resfriamento das amostras. A maior deficiência do sistema original foi não permitir a utilização de taxas de aquecimento menores que 7 °C/min, uma vez que, segundo os estudos e experimentos realizados por Castro (CASTRO, 2008), uma taxa mais lenta, em torno de 5 °C/min, seria mais adequada, pois diminuiria o ruído do sinal elétrico devido a inércia térmica.

Para contornar esta deficiência foi montado um pequeno sistema automático de controle de temperatura. O sistema consistia de um controlador programável de

temperatura modelo MC-2438 fabricado pela Metaltex e um relé de estado sólido modelo T0605C-M fabricado pela Teletronic. Este sistema quando acoplado à fonte MINIPA, envia um sinal na forma de pulsos (onda quadrada) com tensão de até +15 V e corrente máxima de 3 A (limitada pela fonte MINIPA) à pastilha Peltier. Desta forma a temperatura da parte quente da pastilha era controlada pela duração dos pulsos.

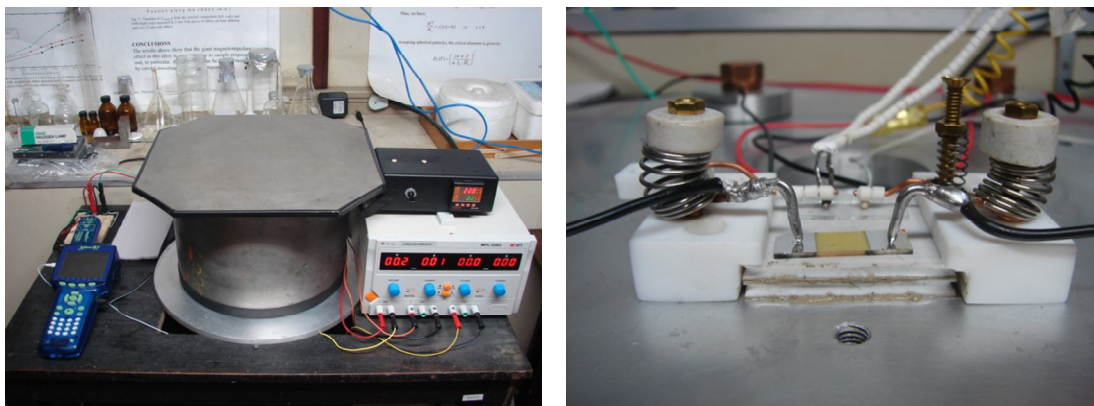
Durante os primeiros testes com o novo sistema de controle de temperatura foi observado que ele era incapaz de gerar temperaturas abaixo da ambiente. Como o controlador da Metaltex não invertia o sentido da corrente enviada à pastilha, não era possível fazer com que o lado quente esfriasse abaixo da temperatura ambiente. Assim a faixa de variação da temperatura da amostra ficava estreita, indo da temperatura ambiente até 80°C.

O problema foi contornando usando-se uma segunda pastilha Peltier, colocada embaixo da primeira e com a parte fria virada para cima. Alimentada constantemente com uma tensão de 5 V, a parte fria da segunda pastilha chegava a uma temperatura próxima a 6°C (temperatura mínima atingida no sistema).

Outra modificação realizada no sistema objetivou eliminar uma possível fonte de ruído na medida do TCR. Um mau contato entre os terminais elétricos de cobre e a superfície do filme fino de alumínio responsável pelos contatos elétricos da amostra poderia gerar ruído nas medidas.

O aperto manual através de porca e parafuso não era uma garantia de que o contato ficasse firme e/ou não aplicasse a pressão necessária ao bom contato. Uma solução foi prender o terminal elétrico com uma mola. Dessa forma o terminal estava sempre exercendo pressão sobre a superfície da amostra. A mudança também deixou o sistema mais dinâmico, bastando levantar o terminal para trocar a amostra, sem ter que afrouxar porcas ou parafusos.

A FIG.4.6 mostra uma foto do sistema de caracterização elétrica e uma foto do dispositivo de medida (interior da câmara de vácuo).



a)

b)

FIG.4. 6 a) foto do sistema de caracterização elétrica montado no LFF do IME. b) foto do interior da câmara de vácuo do sistema de caracterização elétrica.

Para chegar ao TCR, a unidade GLX coletava e armazenava dados da d.d.p V_{GLX} (Volts) a partir de um circuito auxiliar de apoio (FIG.4.7) e de temperatura T ($^{\circ}C$) no substrato de referência. O circuito constituído pelo filme de VO_x em série com a resistência de referência era alimentado por uma tensão constante de 5,0 Volts. A resistência de folha do filme R (Ω/\square) era obtida através da EQ.4.1.

$$R = \left(\frac{5,0}{V_{GLX}} - 1 \right) R_{ref} \quad (EQ.4.1)$$

A FIG.4.7 representa o circuito auxiliar de apoio usado para medir o TCR das amostras.

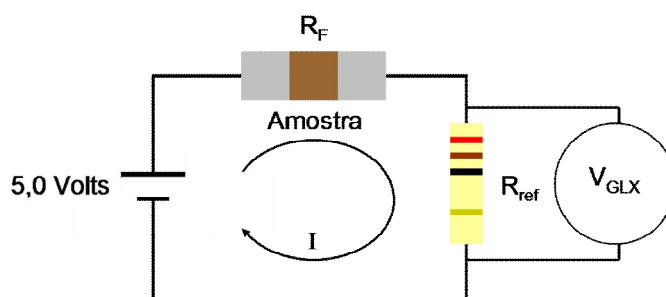


FIG.4. 7 Representação esquemática do circuito auxiliar de apoio usado para medir o TCR do filmes.

Por fim, o TCR (%/K) era calculado a partir do gráfico de $\ln(R)$ em função de T usando a EQ.1.2.

4.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os ensaios de difração de raios x foram realizados no Laboratório de Raios X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). O equipamento usado foi um difratômetro modelo X'Pert PRO, da PANalytical, dotado de fonte de radiação monocromática $K_{\alpha\text{Cu}}$ (1,54184 Å). As amostras foram analisadas no modo $\theta/2\theta$ acoplado e a identificação dos padrões de difração foi feita com a ajuda do programa X'Pert HighScore da PANalytical.

4.7 MEDIDA DE ESPESSURA

As medidas de espessura das amostras foram realizadas num perfilômetro modelo Dektak 150, fabricado pela Veeco. A medida de espessura é fundamental para caracterizar um filme fino. A partir dela é avaliada a taxa de deposição, parâmetro importante para o controle do processo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ESPESSURA E ASPECTO VISUAL DAS AMOSTRAS

Torna-se oportuno primeiramente lembrar que as diversas fases dos óxidos de vanádio possuem cores características. Conseqüentemente, uma inspeção visual dos filmes formados é um bom indicativo do tipo de óxido produzido.

5.1.1 AMOSTRAS DA PRIMEIRA SÉRIE DE DEPOSIÇÕES

O objetivo de produzir amostras escuras não foi conquistado nesta primeira série de deposições. A maioria das amostras apresentava coloração amarelada, eram ligeiramente transparentes e não eram visualizados defeitos ao longo da superfície das mesmas (buracos e/ou descolamentos).

As espessuras médias dos filmes do primeiro conjunto de amostras (TAB.4.2) depositado em substratos à temperatura ambiente, atmosfera com teor de oxigênio constante de 16% da pressão total de deposição e potências de 150, 165 e 180 W, ficaram abaixo de 1000 Å. A amostra produzida com 16% de O₂ e 150 W tinha espessura de 500 Å e taxa de deposição de 16,7 Å/min, ao passo que as produzidas com 16% de O₂ e potências de 165 e 180 W, tinham ambas a espessura de 700 Å e taxa de deposição de 23,3 Å/min. A taxa de deposição máxima para este conjunto de amostras foi de 23,3 Å/min, o aumento da potência de deposição de 165 para 180 W mantendo todos os demais parâmetros fixos não alterou a taxa de deposição.

A TAB.5.1 resume os resultados experimentais obtidos no primeiro conjunto de deposições.

TAB.5. 1 Espessura, taxa de deposição e aspecto visual da superfície dos filmes do primeiro conjunto de deposições.

Identificação	Potência (W)	Teor de O ₂ [p _{O2} /(p _{Ar} +p _{O2})].100%	T _{substrato} (°C)	Espessura (Å)	Taxa (Å/min)	Aspecto Visual
16150	150	16	Ambiente	500	16,7	Amareladas e Transparentes
16165	165			700	23,3	
16180	180			700	23,3	

O segundo conjunto de amostras, depositado em substratos à temperatura ambiente, atmosfera com teor de oxigênio de 6, 4 e 2% da pressão total de deposição e potências de 80, 100 e 120 W, apresentou espessuras médias entre 1000 e 2600 Å e taxas de deposição entre 16,7 e 43,3 Å/min. A exceção foi a amostra produzida com teor de 2% de O₂ e potência de 120 W que apresentou espessura média de 5800 Å e taxa de deposição de 96,7 Å/min. As condições ambientais (temperatura do substrato, teor de O₂ e potência) na câmara não foram propícias à formação de um óxido e o filme ficou completamente metálico, apresentando descolamento do substrato no instante em que foi retirado da câmara.

A TAB.5.2 resume os resultados experimentais obtidos no segundo conjunto de deposições.

TAB.5. 2 Espessura, taxa de deposição e aspecto visual da superfície dos filmes do segundo conjunto de deposições.

Identificação	Potência (W)	Teor de O ₂ [p _{O2} /(p _{Ar} +p _{O2})].100%	T _{substrato} (°C)	Espessura (Å)	Taxa (Å/min)	Aspecto Visual
06080	80	6	Ambiente	1000	16,7	Amareladas e Transparentes
04080		4		1220	20,3	
02080		2		1330	22,2	
06100	100	6		1210	20,2	
04100		4		1540	25,7	
02100		2		2200	36,7	
06120	120	6		2160	36,0	
04120		4		2600	43,3	
02120		2		5800	96,7	Metálico

5.1.2 AMOSTRAS DA SEGUNDA SÉRIE DE DEPOSIÇÕES

A maioria das amostras produzidas na segunda série de deposições tinha aspecto visual escuro característico de uma mistura de óxidos. Das dezessete amostras produzidas dez tinham aspecto visual escuro metálico, três eram amarronzadas e quatro eram amareladas e transparentes.

A TAB.5.3 apresenta a espessura (Δ), a taxa de deposição e o aspecto visual da superfície dos filmes pertencentes aos quatro conjuntos da segunda série de deposições.

TAB.5. 3 Espessura, taxa de deposição e aspecto visual da superfície dos filmes da segunda série de deposições.

Conjunto	Identificação	Teor de O ₂ [$\varnothing_{O_2}/(\varnothing_{Ar}+\varnothing_{O_2})$].100%	Δ (Å)	Taxa (Å/min)	Aspecto Visual
Amb	1,48Amb	1,48	2295	51,0	Escuro Metálico
	1,55Amb	1,55	2315	51,4	Escuro Metálico
	1,62Amb	1,62	2259	50,2	Escuro Metálico
	1,68Amb	1,68	2264	50,3	Escuro Metálico
	1,75Amb	1,75	1446	32,1	Amarelado
200	1,55200	1,55	3572	79,4	Escuro Metálico
	1,62200	1,62	2373	52,7	Escuro Metálico
	1,68200	1,68	2729	60,6	Escuro Metálico
	1,75200	1,75	848	18,8	Amarelado
300	1,48300	1,48	3170	70,4	Escuro Metálico
	1,52300	1,51	3110	69,1	Escuro Metálico
	1,55300	1,55	705	15,7	Amarelado
	1,62300	1,62	1000	22,2	Amarelado
400	1,48400	1,48	2018	44,8	Escuro Metálico
	1,55400	1,55	1532	34,0	Marrom Escuro
	1,62400	1,62	1165	25,9	Marrom
	1,68400	1,68	871	19,4	Marrom

Na TAB.5.3 pode ser observada a influência do teor de O₂ sobre a taxa de deposição dos filmes. Através dos dados constantes na tabela pode-se notar que os filmes produzidos com maiores teores de O₂ apresentaram taxas de deposição mais baixas. De acordo com Benmoussa (BENMOUSSA, 1995), a diminuição da taxa de deposição com o aumento do teor de oxigênio na câmara pode ser explicada pelo aumento da probabilidade de colisões sem pulverização do alvo, devido à menor energia cinética dos íons de oxigênio no plasma.

A influência do teor de O₂ sobre a taxa de deposição se mostrou maior para os filmes depositados com substratos aquecidos a temperaturas mais elevadas. A FIG.5.1 mostra o comportamento da taxa de deposição em função do teor de O₂ para as amostras da segunda série de deposições (conjuntos Amb, 200, 300 e 400 da TAB.5.3).

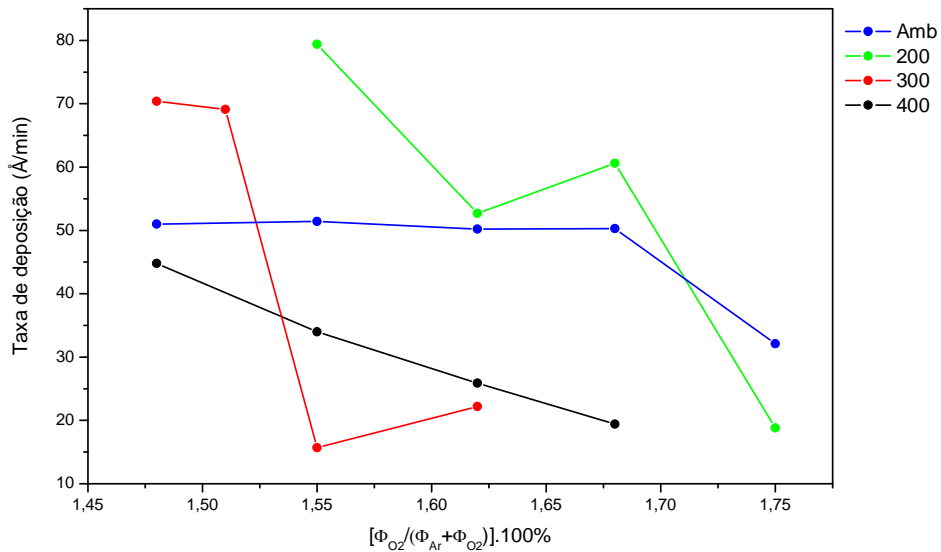


FIG.5. 1 Gráfico da Taxa de deposição em função do teor de O₂ para as amostras dos conjuntos Amb, 200, 300 e 400 da segunda série de deposições.

O gráfico apresentado na FIG.5.1, também mostra como é estreita a faixa de controle do teor de O₂ para a produção de filmes finos de VO_x por pulverização catódica reativa a partir do alvo metálico de vanádio. Uma pequena variação no percentual de O₂ é suficiente para alterar a taxa de deposição e em conseqüência o aspecto visual das amostras de escuro metálico para amarelado, como pode ser visto na TAB.5.3.

5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A FIG.5.2 apresenta os difratogramas dos filmes produzidos com substratos à temperatura ambiente, atmosfera com teor de O₂ constante de 16% da pressão total de deposição e potências de 150, 165 e 180 W, todos pertencentes ao primeiro conjunto de amostras da primeira série de deposições.

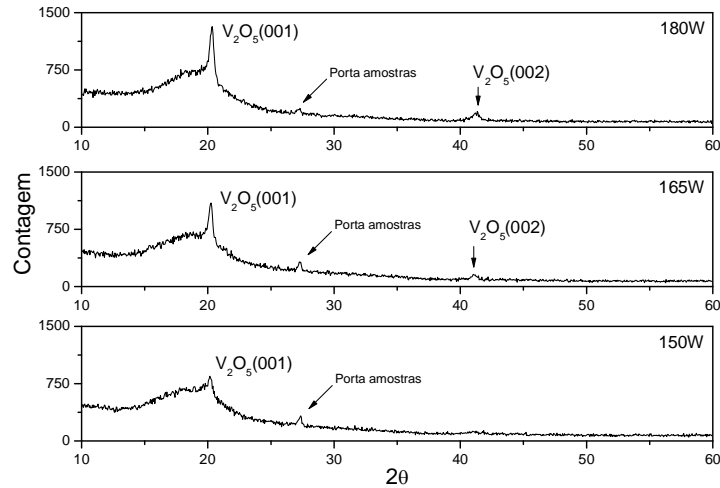


FIG.5. 2 Difratoograma das amostras produzidas em atmosfera com 16% de O_2 e potências de 150, 165 e 180 W, pertencentes à primeira série de deposições.

Através dos difratogramas apresentados na FIG.5.2 observa-se que as três amostras apresentaram apenas a fase V_2O_5 , além de uma quantidade amorfa bastante relevante. Não foi possível detectar com facilidade o pico (002) na amostra depositada com teor de 16% de O_2 e potência de 150 W devido à baixa intensidade do sinal. Por outro lado nota-se a baixíssima intensidade do pico (001), indicando uma predominância de fase amorfa ou nanocristalina no filme.

Pode ser observado, também, na FIG.5.2 que ao aumentar a potência de deposição de 150 para 180 W (mantendo os demais parâmetros inalterados) houve um aumento da cristalinidade dos filmes, devido, provavelmente, a maior energia cinética das moléculas que chegam à superfície dos substratos.

Os difratogramas das três amostras (FIG.5.2) confirmaram a expectativa apontada pelo aspecto visual amarelado dos filmes, o qual indicava a existência da fase cristalina V_2O_5 .

No segundo conjunto de amostras da primeira série de deposições, produzido com substratos à temperatura ambiente, atmosfera com teor de O_2 de 6, 4 e 2% da pressão total de deposição e potências de 80, 100 e 120 W, foram obtidas misturas de óxidos de vanádio (VO_x) em quase todos os filmes. Além da fase V_2O_5 foram encontrados picos de fases com menor teor de oxigênio como $VO_{0,03}$, $V_{13}O_6$, VO e $V_{13}O_{16}$.

As FIG.5.3, 5.4 e 5.5 mostram os difratogramas das amostras da primeira série de deposições produzidas em atmosferas com teor de 6, 4 e 2% de O_2 , respectivamente, para potências de 80, 100 e 120 W.

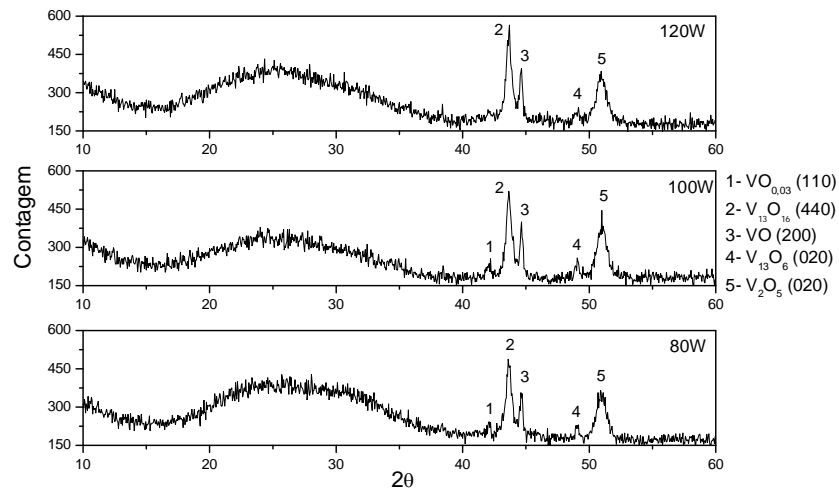


FIG.5. 3 Difratogramas das amostras produzidas em atmosfera com 6% de O_2 e potências de 80, 100 e 120 W.

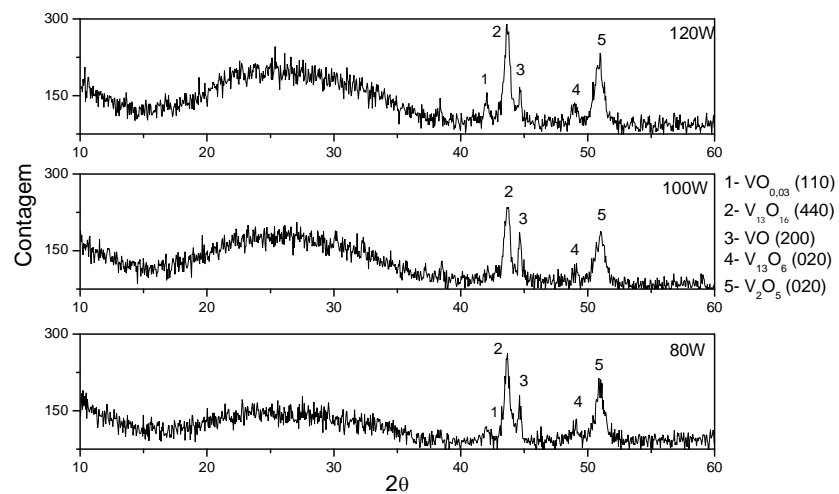


FIG.5. 4 Difratogramas das amostras produzidas em atmosfera com 4% de O_2 e potências de 80, 100 e 120 W.

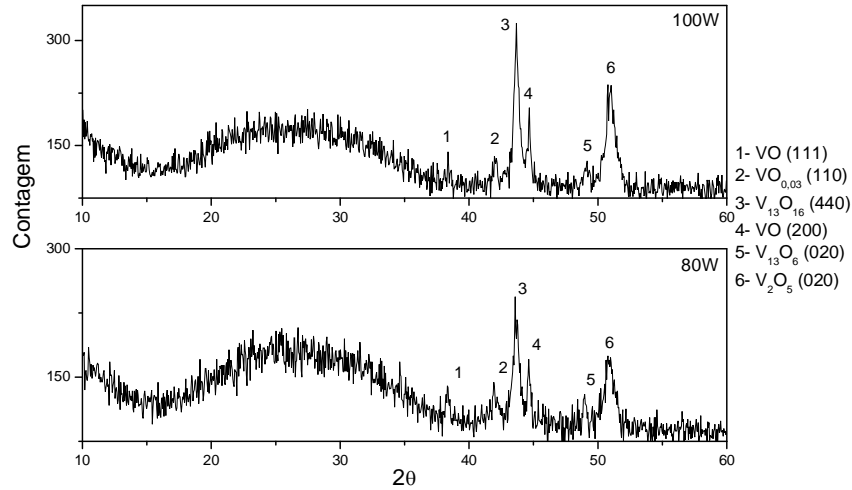


FIG.5. 5 Difratomogramas das amostras produzidas em atmosfera com 2% de O₂ e potências de 80 e 100 W.

A variação dos parâmetros de deposição no segundo conjunto de amostras não favoreceu a ocorrência de mudanças apreciáveis na cristalinidade dos filmes depositados, pois todas as amostras têm difratogramas muito semelhantes (FIG.5.3, 5.4 e 5.5). Observa-se que além dos picos das fases originadas com baixo teor de O₂ (VO_{0,03}, V₁₃O₆, VO e V₁₃O₁₆) e da fase mais estável V₂O₅, pode ser vista a contribuição das fases nanocristalinas e a grande porção amorfa, mas que pode ter somada uma contribuição do substrato.

As FIG.5.6, 5.7 e 5.8 apresentam os difratogramas das amostras produzidas na segunda série de deposições pertencentes aos conjuntos com temperaturas de substrato ambiente, 200 e 300 °C respectivamente, e depositadas com teor de O₂ de 1,48; 1,51; 1,55; 1,62; 1,68 e 1,75% do fluxo total de gases e potência de 130 W (TAB.4.5).

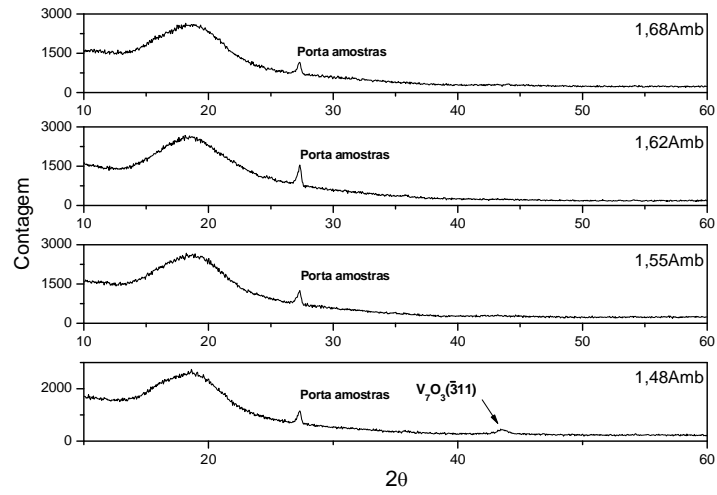


FIG.5. 6 Difratomogramas das amostras pertencentes ao conjunto Amb da segunda série de deposições.

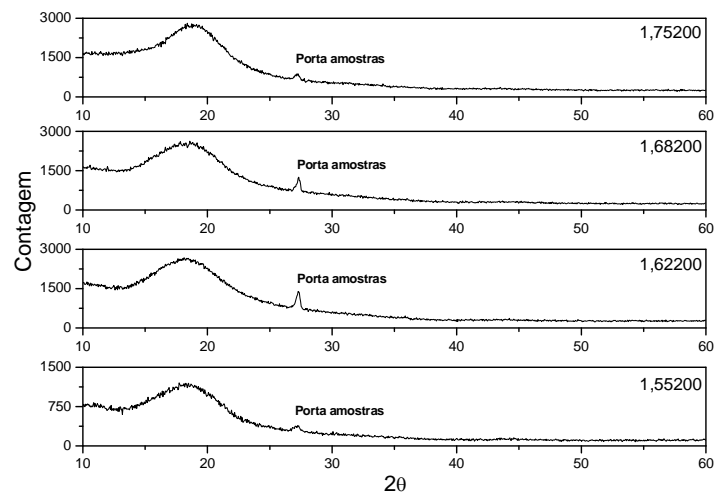


FIG.5. 7 Difratomogramas das amostras pertencentes ao conjunto 200 da segunda série de deposições.

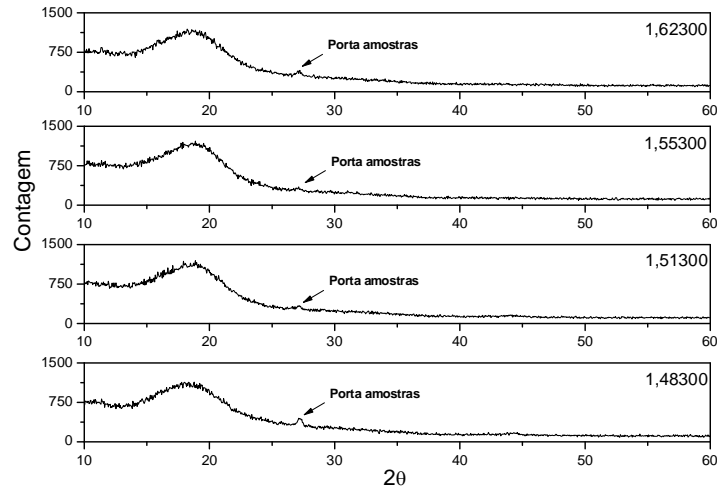


FIG.5. 8 Difratogramas das amostras pertencentes ao conjunto 300 da segunda série de deposições.

As amostras produzidas com substratos à temperatura ambiente e com substratos aquecidos a 200°C e 300°C, todas pertencentes à segunda série de deposições, não mostraram a existência de fases cristalinas em seus difratogramas (FIG.5.6, 5.7 e 5.8). Apenas um pico largo e de baixa intensidade, que pode ser associado ao plano $(\bar{3}11)$ da fase V_7O_3 , foi encontrado na amostra 1,48Amb (FIG.5.6). De qualquer forma, nos difratogramas apresentados nas FIG.5.6, 5.7 e 5.8, observa-se apenas uma grande porção amorfa e indícios de nanocristalinidade, não sendo possível inferir sobre a composição química das amostras.

A FIG.5.9 apresenta os difratogramas das amostras produzidas com substratos aquecidos a temperatura de 400°C, teor de O_2 de 1,48; 1,55; 1,62 e 1,68% do fluxo total de gases e potência de 130 W, pertencentes ao conjunto 400 da segunda série de deposições (TAB.4.5).

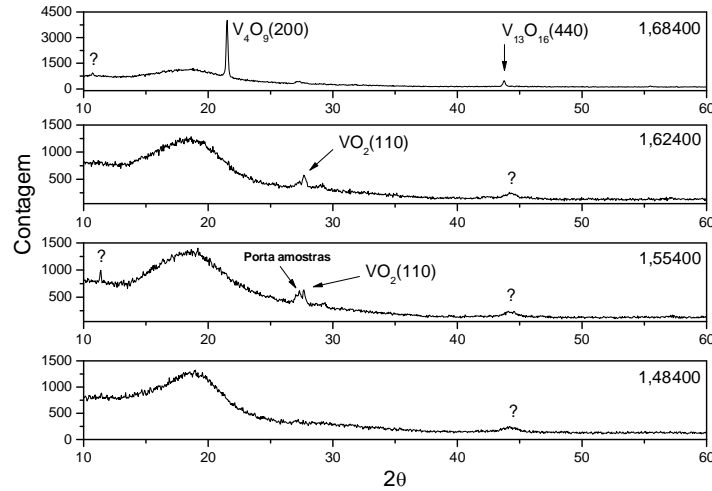


FIG.5. 9 Difratogramas das amostras pertencente ao conjunto 400 da segunda série de deposições. Não foi possível identificar os picos assinalados pela interrogação (?).

Dentre os difratogramas apresentados na FIG.5.9 observa-se que apenas o da amostra 1,48400, produzida com o menor teor de O_2 para o conjunto 400, não apresentou a formação de fases cristalinas. A inexistência de fases cristalinas pode ser explicada pela alta taxa de deposição utilizada ($44,8 \text{ \AA}/\text{min}$) quando comparada às demais amostras do conjunto 400, que não permitiu que as moléculas do óxido depositado tivessem tempo de se organizarem na forma de cristais.

Com exceção da amostra 1,48400, as outras três amostras do conjunto 400 apresentaram fases cristalinas em seus difratogramas (FIG.5.9). Um pico da fase VO_2 tetragonal, com orientação (110), foi claramente identificado nas amostras 1,55400 e 1,62400. Para a amostra 1,68400 foram identificados dois picos, um com orientação (200) correspondente a fase V_4O_9 e o outro com orientação (440) correspondente a fase $V_{13}O_{16}$ de menor teor de O_2 .

A fase V_4O_9 foi obtida por Park (PARK, 2001) a partir do recozimento de um filme de V_2O_5 com temperaturas superiores a 400°C . Em seu trabalho, Park concluiu que para um melhor compromisso entre TCR e resistividade, a concentração “x” de oxigênio otimizada, nos filmes de VO_x se aproxima de 2,25 (fase V_4O_9).

5.3 TCR E RESISTÊNCIA DE FOLHA

Após as caracterizações elétricas verificou-se que todos os filmes da primeira série apresentaram valores altos de TCR. Entretanto, o alto TCR dos filmes esteve sempre acompanhado de uma resistência de folha bastante elevada, da ordem de $M\Omega/\square$, que segundo Hu (Hu, 2007) não é conveniente para a fabricação de bolômetros com baixo nível de ruído.

As FIG.5.10 e 5.11 apresentam os gráficos de $\ln(R)$ em função de T para dois filmes da primeira série de deposições produzidos; um com teor de 16% de O_2 e 180 W (primeiro conjunto de amostras) e outro com teor de 4% de O_2 e 120 W (segundo conjunto de amostras), respectivamente, cujos resultados são representativos para as outras amostras.

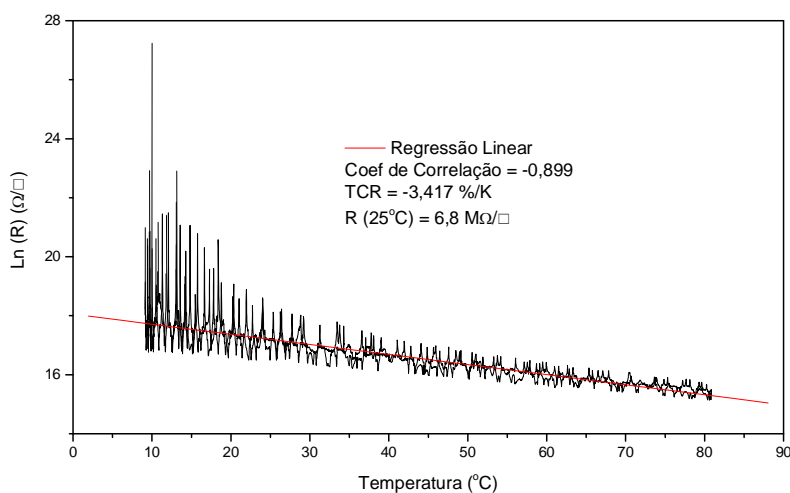


FIG.5. 10 Gráfico de $\ln(R)$ em função de T da amostra produzida com 16% de O_2 e 180 W pertencente ao primeiro conjunto de amostras da primeira série de deposições.

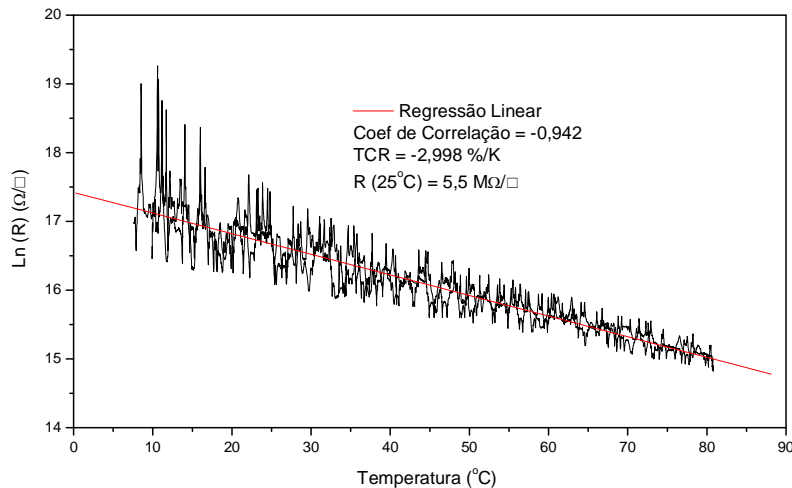


FIG.5. 11 Gráfico de Ln(R) em função de T da amostra produzida com 4% de O₂ e 120 W pertencente ao segundo conjunto de amostras da primeira série de deposições.

Como pode ser observado nas FIG.5.10 e 5.11 a resistência de folha extremamente alta dos filmes resultou em um nível de ruído bastante acentuado. Este ruído acentuado esteve presente em todas as amostras produzidas nesta série e em alguns casos impossibilitou, inclusive, a obtenção do TCR da amostra.

Os valores relativamente altos, de aproximadamente -3,417 %/K para o TCR e 6,8 MΩ/□ para a resistência de folha dos filmes da primeira série de deposições, estão coerentes com a composição química das amostras obtidas por difração de raios X, pois todas as amostras apresentaram em seus difratogramas a fase V₂O₅. Filmes Finos de V₂O₅ têm, de acordo com a literatura (Hu, 2007), altos valores de TCR e de resistência de folha.

A TAB.5.4 apresenta os resultados obtidos para os TCRs e resistências de folha, obtidas à temperatura ambiente, para os quatro conjuntos de amostras da segunda série de deposições e que foram produzidos com substratos à temperatura ambiente, 200, 300 e 400 °C, teor de O₂ de 1,48; 1,51; 1,55; 1,62; 1,68 e 1,75% do fluxo total de gases e potência de 130 W (TAB.4.5).

TAB.5. 4 TCR e resistência de folha das amostras produzidas na segunda série de deposições.

Conjunto	Identificação	R (Ω/\square)	TCR (%/K)	Aspecto Visual
Amb	1,48Amb	13,9	-0,082	Escuro Metálico
	1,55Amb	34,2	-0,246	Escuro Metálico
	1,62Amb	66,1	-0,458	Escuro Metálico
	1,68Amb	139,2	-0,735	Escuro Metálico
	1,75Amb	Isolante	-----	Amarelado
200	1,55200	30,1	-0,346	Escuro Metálico
	1,62200	40,5	-0,335	Escuro Metálico
	1,68200	44,3	-0,341	Escuro Metálico
	1,75200	9,6M	-3,252	Amarelado
300	1,48300	16,5	-0,150	Escuro Metálico
	1,51300	24,3	-0,201	Escuro Metálico
	1,55300	1,90M	-3,407	Amarelado
	1,62300	Isolante	-----	Amarelado
400	1,48400	33,7	-0,152	Escuro Metálico
	1,55400	211,2	-1,068	Marrom Escuro
	1,62400	250,0	-3,623	Marrom
	1,68400	39,7k	-3,719	Marrom

Da TAB.5.4 nota-se que a resistência de folha é baixa para os filmes de aspecto visual escuro metálico e apresenta valores bastante elevados para os de aspecto amarelado. Para as amostras 1,75Amb e 1,62300, ambas de cor amarela, não foi possível medir a resistência de folha e os filmes foram classificados como isolantes. A resistência de folha atingiu um valor próximo ao ideal ($k\Omega$) para aplicações em dispositivos eletrônicos na amostra 1,68400, de cor marrom e composta principalmente pela fase V_4O_9 .

Os resultados apresentados na TAB.5.4 mostram, também, que, em geral, os TCRs dos filmes aumentam com o aumento da resistência de folha. Esta tendência pode ser melhor visualizada na FIG.5.12 que mostra a variação do TCR das amostras com a resistência de folha dos quatro conjuntos da segunda série de deposições.

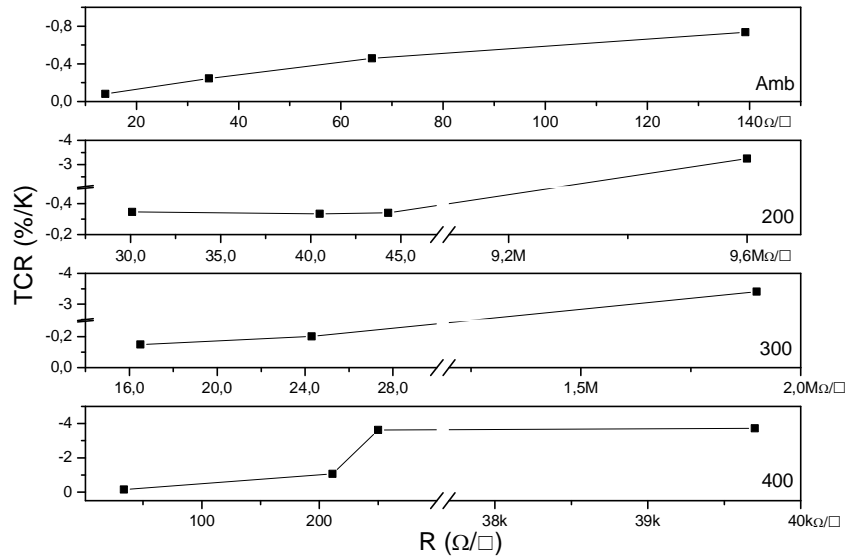


FIG.5. 12 Gráfico do TCR em função de R para os conjuntos Amb, 200, 300 e 400 da segunda série de deposições.

A FIG. 5.13 mostra o gráfico de $\ln(R)$ em função de T para as amostras da segunda série de deposições produzidas com substratos à temperatura ambiente. Nestas amostras o teor de O_2 variou entre 1,48 e 1,68% do fluxo total de gases e a potência foi de 130 W. Como pode ser visto na FIG. 5.13 há uma tendência de aumento do TCR e da resistência de folha com o aumento do teor de O_2 .

Em função do resultado experimental observado na FIG. 5.13 foi introduzido um pequeno aumento no teor de O_2 de 1,68 % para 1,75 % visando obter maiores valores de TCR e resistência de folha para os filmes produzidos à temperatura ambiente. Este procedimento não se mostrou eficaz uma vez que a amostra 1,75Amb apresentou aspecto superficial amarelado e uma resistência de folha extremamente alta, não sendo possível medir o seu TCR. Isto revela a estreita faixa de concentração que pode ser utilizada nas deposições realizadas à temperatura ambiente para que o filme tenha um alto TCR e uma resistência de folha, compatíveis para a fabricação de bolômetros.

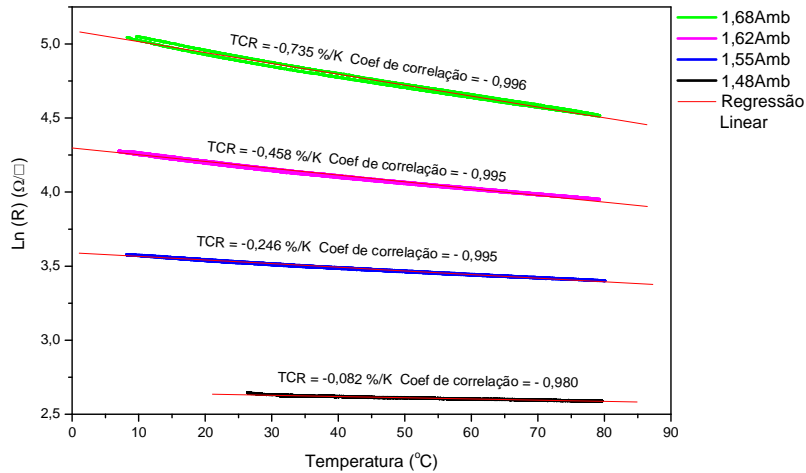


FIG.5. 13 Gráfico de Ln (R) em função de T mostrando o TCR para as amostras do conjunto Amb da segunda série de deposições.

A FIG.5.14 mostra o gráfico de Ln (R) em função de T para as amostras 1,55200; 1,62200 e 1,68200, agora com os substratos aquecidos a temperatura de 200 °C (conjunto 200 da segunda série de deposições). Como pode ser visto na FIG.5.14 o TCR e a resistência de folha das amostras não sofreram variações significativas com a variação do teor de O₂, mesmo estando os substratos a 200 °C. As três amostras tinham aspecto visual escuro metálico e o maior TCR foi de -0,346 %/K, obtido para a amostra 1,55200.

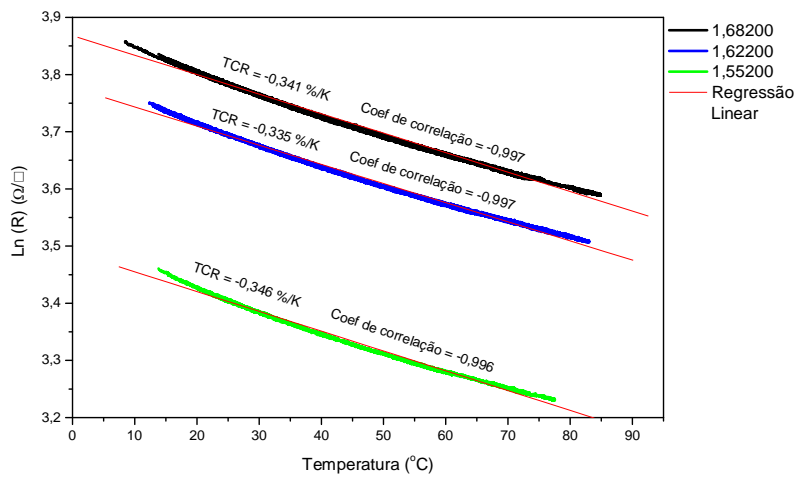


FIG.5. 14 Gráfico de Ln (R) em função de T mostrando o TCR para as amostras do conjunto 200 da segunda série de deposições.

O aspecto metálico observado nas amostras supracitadas indica que o teor de oxigênio utilizado para a temperatura dos substratos de 200 °C não foi suficiente para oxidar os filmes produzidos. Resolveu-se, então, aumentar o teor de O₂ de 1,68 para 1,75 % e manter a temperatura dos substratos em 200 °C. Obteve-se um filme com aspecto amarelado e resistência de folha de 9,6 MΩ/□. Foi obtido um alto valor de TCR de -3,252 %/K, mas novamente acompanhado de muito ruído (FIG.5.15).

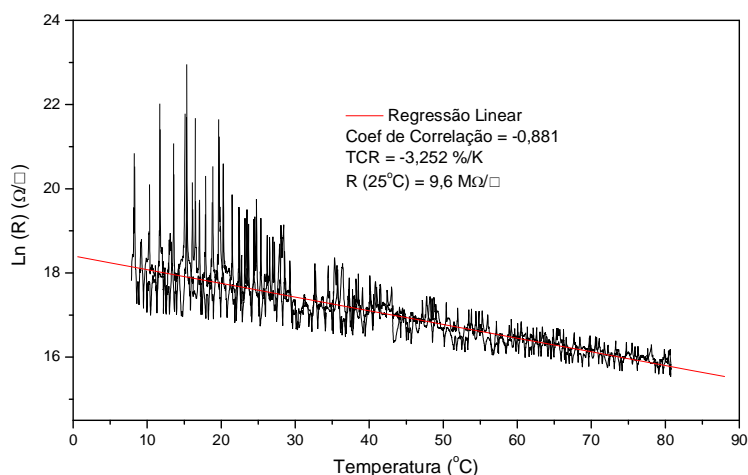


FIG.5. 15 Gráfico de Ln (R) em função de T mostrando o TCR para a amostra 1,75200 do conjunto 200 da segunda série de deposições.

A obtenção do TCR das amostras depositadas em substratos a 300 °C, com teor de O₂ de 1,48; 1,51 e 1,55 % do fluxo de gases e potência de 130 W (pertencentes ao conjunto 300 da TAB.4.5), pode ser vista nas FIG.5.16 e 5.17. Na FIG.5.16 nota-se que as amostras 1,48300 e 1,51300, ambas com aspecto superficial escuro metálico, apresentaram TCRs muito baixos, inferiores a -0,21 %/K, que podem estar associados ao caráter metálico dos filmes. A amostra 1,55300, de aspecto superficial amarelado, apresentou um TCR da ordem de -3,407 %/K, como pode ser visto na FIG.5.17. No entanto, seu alto TCR estava mais uma vez acompanhado de muito ruído e elevada resistência de folha (1,9 MΩ/□).

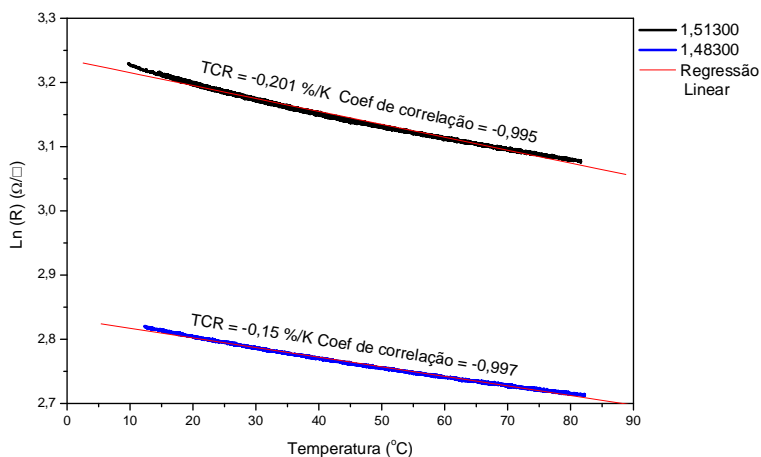


FIG.5. 16 Gráfico de Ln (R) em função de T mostrando o TCR para as amostras 1,48300 e 1,51300 do conjunto 300 da segunda série de deposições.

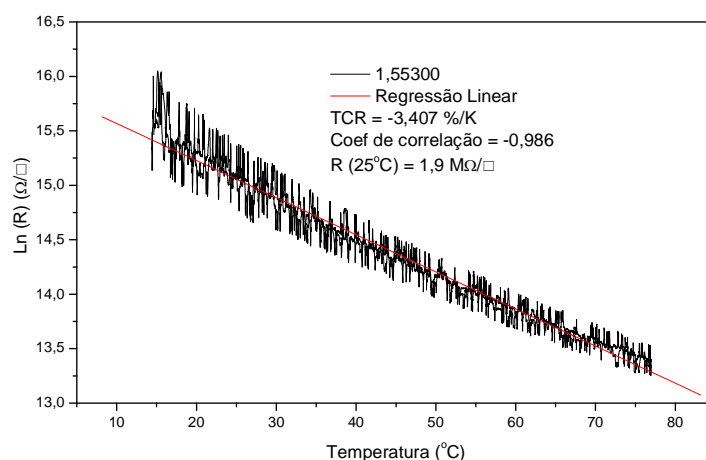


FIG.5. 17 Gráfico de Ln (R) em função de T mostrando o TCR para a amostra 1,55300 pertencente ao conjunto 300 da segunda série de deposições.

Na FIG.5.18 é mostrado o gráfico de Ln (R) em função de T de onde foi obtido o TCR das amostras 1,48400 e 1,55400, pertencentes ao conjunto 400 da segunda série de deposições, produzidos com substratos a 400 °C, teor de O₂ de 1,48 e 1,55% do fluxo de gases, respectivamente, e potência de 130 W. A amostra 1,48400, amorfa e de aspecto superficial escuro metálico, apresentou resistência de folha muito baixa e em consequência baixo TCR também. Já a amostra 1,55400, de aspecto superficial marrom escuro e contendo um pequeno pico da fase VO₂, apresentou um TCR da ordem de -1,068 %/K que ainda é baixo para aplicações em

bolômetros, mas esboça uma tendência de aumento do TCR com o teor de O₂ para os filmes depositados à temperatura de 400 °C.

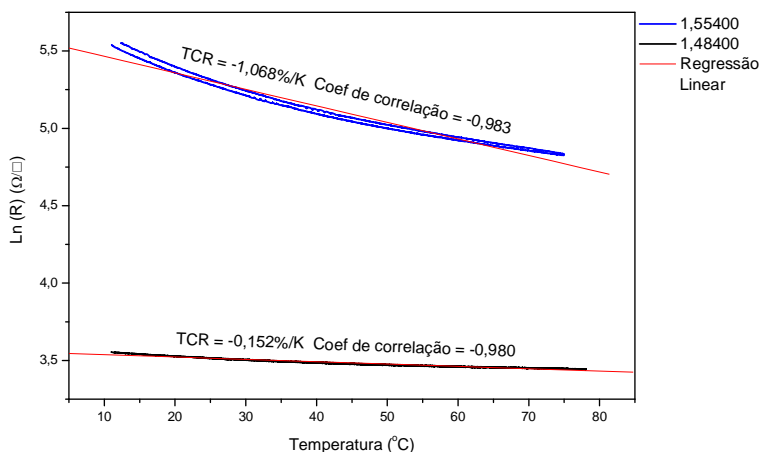


FIG.5. 18 Gráfico de Ln (R) em função de T mostrando o TCR para as amostras 1,48400 e 1,55400 do conjunto 400 da segunda série de deposições.

Os maiores valores de TCR dentre todas as amostras produzidas neste trabalho foram obtidos para os filmes de coloração marrom do conjunto 400, depositados com substratos a 400 °C, teor de O₂ de 1,62 e 1,68% do fluxo de gases e potência de 130 W, amostras 1,62400 e 1,68400, respectivamente. As FIG.5.19 e 5.20 mostram os gráficos de Ln (R) em função de T destas amostras.

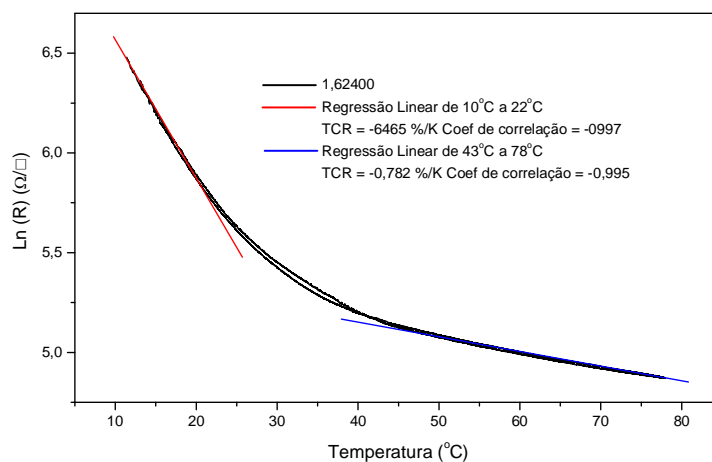


FIG.5. 19 Gráfico de Ln (R) em função de T mostrando o TCR para a amostra 1,62400 do conjunto 400 da segunda série de deposições.

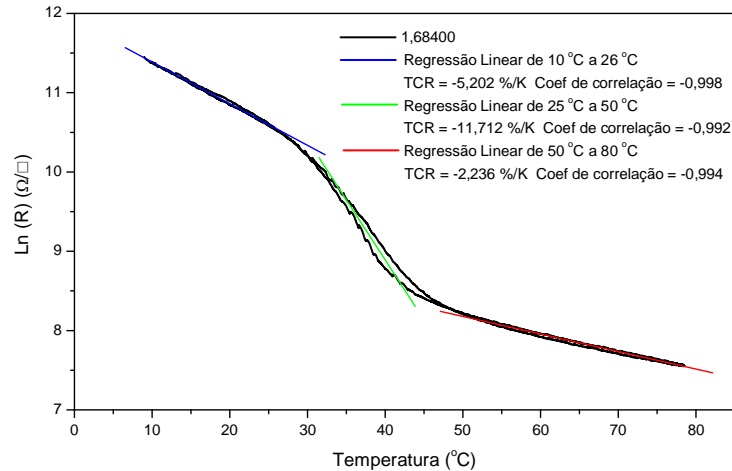


FIG.5. 20 Gráfico de Ln (R) em função de T mostrando o TCR para a amostra 1,68400 do conjunto 400 da segunda série de deposições.

Como pode ser visto nas FIG.5.19 e 5.20 o comportamento das curvas de Ln (R) em função de T não é linear. Para a amostra 1,62400 (FIG.5.19) o TCR obtido entre 10 e 22 °C foi de -6,465 %/K, valor muito superior ao -0,782 %/K obtido na faixa de 43 a 78 °C. Já a amostra 1,68400 (FIG.5.20) apresentou TCR de -5,202 %/K entre 10 e 26 °C, que é aproximadamente duas vezes maior que o TCR de -2,236 %/K obtido na faixa de 50 a 80 °C e metade do TCR obtido na faixa de 26 a 50 °C, o qual chegou a -11,712 %/K. A não linearidade das curvas pode ser explicada pela transição de fase estrutural sofrida pelos filmes com a temperatura, os quais têm suas propriedades elétricas alteradas drasticamente.

As transições de fase ocorrem acompanhadas de uma histerese centrada em aproximadamente 32 °C para a amostra 1,62400 (FIG.5.19) e 38 °C para a amostra 1,68400 (FIG.5.20), ambas compostas pelas fases VO₂ e V₄O₉, respectivamente. Estas transições estruturais são características de filmes contendo um único óxido de vanádio e não uma mistura de vários óxidos como no caso do VO_x.

Apesar dos altíssimos TCRs obtidos nas amostras 1,62400 e 1,68400, suas aplicações em dispositivos do tipo bolômetro não são recomendadas devido a não uniformidade dos valores provocadas pelas transições de fases. A fabricação de dispositivos do tipo bolômetro exige que o TCR dos filmes seja o mais linear possível para evitar complicações na eletrônica de leitura (ROIC).

A seguir é apresentado um pequeno resumo dos principais resultados obtidos para o TCR e a resistência de folha dos filmes produzidos nesta dissertação.

Em quase todas as amostras da primeira série de deposições foram obtidos filmes amarelados com valores altos de TCR e resistência de folha, os quais chegaram a $-3,417 \text{ \%}/\text{K}$ e $6,8 \text{ M}\Omega/\square$, para a amostra depositada em substrato a temperatura ambiente, com teor de 16% de O_2 e potência de 180 W . Apesar do alto TCR as amostras tinham um nível de ruído extremamente alto, como visto na FIG.5.10.

Nos quatro conjuntos da segunda série de deposições, produzidos com substratos a temperatura ambiente, 200 , 300 e $400 \text{ }^\circ\text{C}$ foram obtidos filmes com aspecto superficial escuro metálico, marrom escuro, marrom e amarelado. Dentre os filmes de aspecto escuro metálico o maior TCR foi de $-0,735 \text{ \%}/\text{K}$, obtido pela amostra 1,68Amb, com resistência de folha de $139,2 \text{ }\Omega/\square$. O filme de cor marrom escuro apresentou TCR de $-1,068 \text{ \%}/\text{K}$ e resistência de folha de $211,2 \text{ }\Omega/\square$. As duas amostras de cor marrom (1,62400 e 1,68400) foram as únicas que apresentaram transição abrupta de fase. O maior TCR foi obtido pela amostra 1,68400, o qual chegou ao valor médio de $-3,719 \text{ \%}/\text{K}$ com resistência de folha de $39,7 \text{ k}\Omega/\square$. Para finalizar, dentre as amostras de cor amarelada o maior TCR ($-3,407 \text{ \%}/\text{K}$) foi obtido para a amostra 1,55300, com resistência de folha de $1,9 \text{ M}\Omega/\square$ e um elevado nível de ruído.

6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados experimentais obtidos pode-se chegar às conclusões enumeradas a seguir:

- 1) Filmes com aspecto superficial de cor amarelada são constituídos, prioritariamente, pela fase V_2O_5 , possuem altos valores de TCR e resistência de folha, mas apresentam um ruído extremamente elevado na curva $\ln(R)$ em função de T .
- 2) Filmes finos cristalinos com a fase mais estável do óxido de vanádio (V_2O_5) são obtidos quando a deposição é realizada com teor de oxigênio maior que 1,75% do fluxo total de gases admitido na câmara e com substratos a temperatura ambiente.
- 3) O controle do teor de O_2 admitido na câmara de deposição realizado por intermédio do percentual do fluxo total dos gases é mais preciso do que feito através do percentual da pressão total de deposição.
- 4) A taxa de deposição diminui com o aumento do teor de O_2 admitido na câmara durante a deposição, para as mesmas condições de potência do plasma e de temperatura do substrato.
- 5) A taxa de deposição em função do teor de O_2 é linear para deposições realizadas com altas temperaturas de substrato ($\geq 400^\circ C$).
- 6) Filmes depositados com potência de 130 W e baixo teor de O_2 (1,55; 1,62 e 1,68%) são amorfos ou nano-estruturados para substratos a temperatura ambiente, 200 e 300°C, e cristalinos para substratos a 400°C.
- 7) Filmes finos com aspecto superficial escuro metálico possuem valores de resistência de folha e TCR inferiores a $140 \Omega/\square$ e $-0,8\%/K$, respectivamente.
- 8) Filmes finos de coloração marrom, compostos por fases únicas de VO_2 ou V_4O_9 , apresentaram valores de TCR da ordem $-3,719\%/K$. No entanto, os filmes possuem uma transição de fase abrupta, próxima à temperatura ambiente, tornando-os impróprios para aplicações em bolômetros.
- 9) De acordo com os resultados experimentais obtidos neste trabalho conclui-se que não foi possível obter filmes finos de VO_x que reúnam as propriedades necessárias à aplicação em dispositivos do tipo bolômetro, tais como: alto TCR; baixa resistência

de folha; comportamento linear da curva $\ln(R) \times T$ e baixo ruído. Entretanto, de acordo com os resultados obtidos nota-se que estas propriedades poderiam ser reunidas em um mesmo filme através de tratamentos térmicos em atmosfera oxidante após as deposições, com a finalidade de se produzir uma mistura de óxidos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para o prosseguimento dos trabalhos de pesquisa nesta área, sugere-se:

- ✓ Analisar a influência da distância alvo-substrato nas propriedades dos filmes produzidos.
- ✓ Depositar filmes finos de VO_x sobre substratos de silício recobertos por filmes de nitreto de silício, sem quebra de vácuo, para simular a arquitetura suspensa e o crescimento do material termossensível diretamente sobre a eletrônica de leitura (ROIC).
- ✓ Produzir filmes finos de VO_x a partir de alvos com composições próximas a do VO_2 com a finalidade de se reduzir a temperatura dos substratos durante o processo.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BENMOUSSA, M., et al. Structural, electrical and optical properties of sputtered vanadium pentoxide thin films. **Thin Solid Films** **265** (1995) 22-28.
- BÉTEILLE, F. et al. Microstructure and metal-insulating transition of VO₂ thin films. **Materials Research Bulletin** **34** (1999) 2177-2184.
- BOSCHETTI, C. Disponível: <http://www.las.inpe.br> [Capturado em 12 de fev. 2008].
- CASTRO, M. S. B. **Produção de filmes finos de dióxido de vanádio por pulverização catódica**. 2003. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, 2003.
- CASTRO, M. S. B. **Obtenção Direta por Pulverização Catódica de Filmes Finos de Óxido de Vanádio de Alto TCR**. 2008. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto Militar de Engenharia, 2008.
- CHEN, C. et al. Linear uncooled microbolometer array based on VO_x thin films. **Infrared Physics & Technology** **42** (2001) 87-90.(b)
- CHIARELLO, G. et al. XPS and AFM characterization of a vanadium oxide film on TiO₂ (100) surface. **Applied Surface Science** **99** (1996) 15 – 19.
- CHO, C. et al. Current-induced metal–insulator transition in VO_x thin film prepared by rapid-thermal-annealing. **Thin Solid Films** **495** (2006) 375 – 379.
- DACHUAN, Y. et al. High quality vanadium dioxide films prepared by an inorganic sol-gel method. **Materials Research Bulletin** **31** (1996) 335-340.
- DAI, J. et al. Low temperature fabrication of VO_x thin films for uncooled IR detectors by direct current reactive magnetron sputtering method. **Infrared Physics & Technology** **51** (2008) 287 – 291.
- ESPECTRO. Disponível: <http://www.las.inpe.br> [Capturado em 20 de jan. 2008].
- FLIR. Disponível: <http://www.flir.com> [Capturado em 22 de fev. 2008]
- GRIFFITHS, C. H. et al. **J. Appl. Phys.** **45**, p. 2201, (1974).
- GUINETON, F. et al. 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.
- GUINETON, F. et al. Optimized infrared switching properties in thermochromic vanadium dioxide thin films: role of deposition process and microstructure. **Thin Solid Films** **446** (2004) 287–295.

- HAN, Y-H. et al. Fabrication of vanadium oxide thin film with high-temperature coefficient of resistance using $V_2O_5/V/V_2O_5$ multi-layers for uncooled microbolometers. **Thin Solid Films** **425** (2003) **260–264**.
- HAN, Y-H et al. Enhanced characteristics of an uncooled microbolometer using vanadium–tungsten oxide as a thermometric material. **Applied Physics Letters** **86**, **254101** s2005d.
- Hu, M. et al. Study on thermal sensitivity of a $VO_x/SiO_2/PS/Si$ multi-layer structure. **Surface & Coatings Technology** **201** (2007) **4858–4860**.
- INPE. Disponível: <http://www.dgi.inpe.br/CDSR> [Capturado em 10 de mar. 2008]
- KARAKOTSOU, Ch. et al. **Phys. Rev., B** **45** (1992) **11627**.
- KARAKOTSOU, Ch. et al. **Phys. Rev., B** **46** (1992) **16144**.(b)
- LEE, J. W. et al. Effect of O_2 concentration on metal–insulator transition properties of vanadium oxide thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering. **Thin Solid Films** **515** (2007) **7740 – 7743**.
- LI-BIN, L. et al. Variation of morphology and color of VO_2 thin films induced by excimer laser. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B** **191** (2002) **102–105**.
- LIDE, D. R. Handbook of Chemistry and Physics - 80th edition. **USA. CRC Press. 1999**.
- LU, S. et al. Surface analysis and phase transition of gel-derived VO_2 thin films. **Thin Solid Films** **353** (1999) **40-44**.
- MADHURI, K. V. et al. Physical investigations on electron beam evaporated $V_2O_5-MoO_3$ thin films. **Materials Science and Engineering B86** (2001) **165-171**.
- MBDA. Disponível: <http://www.mbda.net> [Capturado em 12 de mar. 2008]
- MORIN, F. J. **Phys. Rev. Lett.** **3** (1959) **34**.
- MOTORING. Disponível: <http://www.motoring.co.za> [Capturado em 04 de ago 2006]
- PARK, K. M. et al. Optimum oxygen concentration for the optoelectronic properties of IR sensitive VO_x thin films. **Optical Materials** **17** (2001) **311-314**.
- REZENDE, Sergio M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 2 ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.
- ROVIMATIC. Disponível: <http://www.rovimatic.com.br> [Capturado em 23 de fev. 2008]

- SANTOS, C. R. **Deposição de nano-camadas de VO₂ por “Magnetron Sputtering”**. 2007. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Santa Maria, 2007.
- SAHANA, M. B. et al. **J. Appl. Phys.** **92** (2002) 6495.
- SELEX. Disponível: <http://www.selex-sas.com> [Capturado em 12 de mar. 2008]
- SILVA, R. et al. Células solares "caseiras". **Rev. Bras. Ens. Fis., Oct./Dec. 2004, vol.26, no.4, p.379-384.**
- SOFRADIR. Disponível: <http://www.sofradir.com> [Capturado em 12 de mar. 2008]
- SOLTANI, M. Thermochromic vanadium dioxide smart coatings grown on Kapton substrates by reactive pulsed laser deposition. **J. Vac. Sci. Technol. A** **24(3)**, May/Jun 2006.
- SOUZA, M. S. **Fabricação de Camadas Absorvedoras para Detectores de Infravermelho**. Projeto de Fim de Curso. Rio de Janeiro. Instituto Militar de Engenharia. 2001.
- STEFANOVICH, G.B. et al. **Tech. Phys. Lett.** **2** (2000) 478.
- TAKAHASHI, I. et al. Thermochromic V_{1-x}W_xO₂ thin films prepared by wet coating. **Japanese Journal of Applied Physics** **35** (1996) L438-L440.
- THERMOTRONICS. Disponível: <http://www.thermotronics.com.br> [Capturado em 20 de fev. 2008]
- TSAI, K-Y. et al. Properties of VO₂ Films Sputter-Deposited from V₂O₅ Target. **Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42** (2003) pp. 4480–4483.
- VINCENT, J. D.. **Fundamentals of Infrared Detector Operation and Testing**. New York. Wiley-Interscience Publication. 1989.
- WANG, H. et al. IR microbolometer with self-supporting structure operating at room temperature. **Infrared Physics & Technology** **45** (2004) 53–57.
- WANG, S. B. et al. VO_x thin films obtained by ion beam sputtering and oxidation process. **Surface & Coatings Technology** **191** (2005) 330– 334.
- WANG, Y. L. et al. The effects of vacuum annealing on the structure of VO₂ thin films. **Surface & Coatings Technology** **201** (2007) 6772–6776.
- X20. Disponível: <http://www.x20.org/thermal> [Capturado em 25 de fev. 2008]
- YOOM, M. H. et al. Electrical characteristics of V₂O₅ thin films formed on p-Si by sputter-deposition and rapid thermal annealing. **Applied Surface Science** **244** (2005) 444–448.