

MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE DOUTORADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

RODRIGO AMARAL DE MEDEIRO

PRODUÇÃO DE MULTICAMADAS DE FILMES FINOS DE VO_x POR
PULVERIZAÇÃO CATÓDICA SEM QUEBRA DE VÁCUO

RIO DE JANEIRO

2015

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

RODRIGO AMARAL DE MEDEIRO

PRODUÇÃO DE MULTICAMADAS DE FILMES FINOS DE VO_x POR
PULVERIZAÇÃO CATÓDICA SEM QUEBRA DE VÁCUO

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em
Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia,
como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor
em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientação: Prof. Carlos Luiz Ferreira – D.C.

Rio de Janeiro

2015

c2015

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, microfilmar 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).

621.38152 Medeiro, Rodrigo Amaral de

M488p

Produção de multicamadas de filmes finos de VO_x por pulverização catódica sem quebra de vácuo / Rodrigo Amaral de Medeiro; orientado por Carlos Luiz Ferreira – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2015.

91p.: il.

Tese (Doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2015.

1. Curso de Ciência dos Materiais – teses e dissertações.
2. Filmes finos. 3. Pulverização catódica. I. Ferreira, Carlos Luiz. II. Título. III. Instituto Militar de Engenharia.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

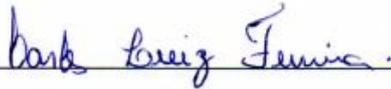
RODRIGO AMARAL DE MEDEIRO

PRODUÇÃO DE MULTICAMADAS DE FILMES FINOS DE VO_x POR
PULVERIZAÇÃO CATÓDICA SEM QUEBRA DE VÁCUO

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Ciência dos Materiais.

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

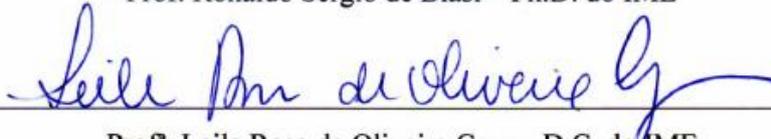
Aprovada em 14 de Julho de 2015 pela seguinte Banca Examinadora:



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



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



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



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



TC Marcelo Silva Bortolini de Castro – D.C. do CTE_x

Rio de Janeiro

2015

AGRADECIMENTOS

A minha amada esposa Cilene, pelo apoio, paciência e incentivo em todos os momentos.

A minha mãe Lourdes, aos meus familiares e amigos pelo incentivo e apoio em todos os momentos.

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

A Prof^ª. Leila Rosa de Oliveira Cruz, por toda ajuda e pelo apoio fundamental à conclusão deste trabalho. Muito obrigado!

Ao Prof. Marcelo Silva Bortolini de Castro, pela importante contribuição ao meu aprendizado.

Ao Prof. Alexandre Mello, do CBPF, por toda ajuda e contribuição a este trabalho.

A Clara Luz e ao Luiz Renault, pela colaboração no desenvolvimento do Sputtering.

A Anelise Santos, pelo companheirismo no laboratório e por toda ajuda e colaboração na montagem do Sputtering.

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.

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

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

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

Ao Rogelio e ao Victor, do CBPF, pelas análises de DRX realizadas, mas principalmente pela boa vontade em ajudar.

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

Ao Laboratório de Optrônica e Sensores (LOS) do Centro Tecnológico do Exército (CTEx), pelo apoio e colaboração com os projetos desenvolvidos no LFF/IME.

Ao CNPq, a FAPERJ e a CAPES por financiarem as bolsas de estudo e os projetos que viabilizaram o desenvolvimento deste trabalho.

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

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	7
LISTA DE TABELAS	11
1 INTRODUÇÃO	14
1.1 POSICIONAMENTO DO TRABALHO.....	14
1.2 OBJETIVOS.....	14
1.3 ORIGINALIDADE	14
1.4 PROVEITOS DA METODOLOGIA E ROTA DE PROCESSAMENTO ADOTADA...	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 O INFRAVERMELHO	16
2.2 DETECTORES DE RADIAÇÃO INFRAVERMELHA.....	16
2.3 CONSTITUIÇÃO BÁSICA DE UM BOLÔMETRO	18
2.4 FIGURAS DE MÉRITO EM BOLÔMETROS	19
2.5 APLICAÇÕES DOS DETECTORES DE RADIAÇÃO INFRAVERMELHA	23
2.6 ÓXIDOS DE VANÁDIO.....	25
2.7 TÉCNICAS E MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDOS DE VANÁDIO	29
2.8 CONTATOS ELÉTRICOS PARA FILMES FINOS DE VO _x	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 O EQUIPAMENTO DE PULVERIZAÇÃO CATÓDICA RF.....	35
3.1.1 O EQUIPAMENTO ORIGINAL.....	35
3.1.2 CONSTRUÇÃO DO NOVO EQUIPAMENTO DE RF MAGNETRON SPUTTERING	38
3.2 O EQUIPAMENTO DE CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	44
3.2.1 SISTEMA DE VÁCUO	45
3.2.2 O SISTEMA DE CONTROLE DE TEMPERATURA	46
3.2.3 O SISTEMA DE MEDIDA DE RESISTÊNCIA E TEMPERATURA.....	47
3.3 SUBSTRATO PARA A DEPOSIÇÃO DO VO _x	48
3.3.1 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS	49
3.3.2 PADRONIZAÇÃO DO TAMANHO DAS AMOSTRAS	49
3.4 PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS DE VO _x	50

3.4.1 PROCEDIMENTO DE FABRICAÇÃO DOS FILMES DE VO _x	50
3.4.2 DEPOSIÇÕES PRELIMINARES.....	52
3.4.3 DEPOSIÇÃO DAS MULTICAMADAS VO _x	55
3.4.4 DEPOSIÇÃO DOS CONTATOS ELÉTRICOS DE ALUMÍNIO	56
3.5 CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS DE VO _x	57
3.5.1 MEDIDAS DE ESPESSURA	58
3.5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	59
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS AMOSTRAS DE MULTICAMADAS DE VO _x	60
4.2 MEDIDAS DO TCR E DA RESISTÊNCIA DE FOLHA DAS AMOSTRAS DE VO _x ..	63
4.2.1 TCR E RESISTÊNCIA DE FOLHA DAS AMOSTRAS PRELIMINARES.....	63
4.2.2 TCR E RESISTÊNCIA DE FOLHA DAS AMOSTRAS DE MULTICAMADAS	76
5 CONCLUSÕES.....	82
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
7 BIBLIOGRAFIA.....	85

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2.1 a) Detector Termopilha [SHITONGDA, 2012]. b) Princípio de funcionamento da Termopilha [BOSCHETTI, 2008]. c) Sensor Piroelétrico [TELSTORE, 2012]. d) Princípio de funcionamento do detector Piroelétrico [BOSCHETTI, 2008]. e) Matriz de Microbolômetros [GEOG, 2012]. f) Circuito de polarização do bolômetro [BOSCHETTI, 2008].	17
FIG. 2. 2 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].	18
FIG. 2.3 Configuração de um microbolômetro, elemento de uma matriz de termodetectores [Adaptado de WANG, 2013].	19
FIG. 2.4 a) Lesão por esforço repetitivo no braço e laminite em equino [THERMOTRONICS, 2008]; b) Disjuntor com mau contato e Rolamento superaquecido [THERMOTRONICS, 2008]; c) Superaquecimento localizado num chip em teste de controle de qualidade [FLIR, 2008]; d) Imagem térmica no painel de um veículo dotado de uma câmera infravermelha [MOTORING, 2006]; e) Telhado com umidade [FLIR, 2008]; f) Sensor de presença infravermelho de médio alcance (7m) [ROVIMATIC, 2008]; g) Imagem noturna termal de soldado armado (esquerda) e helicóptero avariado (direita) [PLANOBRASIL, 2012]; h) 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 [INPE, 2008]; i) Suspeito pulando uma cerca [X20, 2008].	23
FIG. 2.5 Diagrama de fases do sistema vanádio-oxigênio [Adaptado de GRIFFITHS, 1974].	26
FIG. 2.6 Histerese das curvas de Transmitância em função da temperatura (a) e Resistência em função da temperatura (b) [ROZEN, 2006].	28
FIG. 3.1 Diagrama esquemático do equipamento de deposição por pulverização catódica RF original pertencente ao LFF/IME.	37
FIG. 3. 2 a) Foto do equipamento de deposição por pulverização catódica RF original construído no LFF/IME. b) Foto do interior da câmara de deposição.	37
FIG. 3. 3 Configurações geométricas entre os catodos e a base porta-substrato. a) Catodos de eixos retos com as faces dos alvos paralelas a base porta-substrato. b) Catodos de eixos inclináveis com as faces dos alvos inclinadas em relação à base porta-substrato.	38
FIG. 3.4 Catodo com eixo articulável de ajuste manual [MEIVAC, 2015].	39
FIG. 3.5 Base porta-substrato com aquecedor e controle de velocidade de rotação.	39
FIG. 3. 6 a) Câmara com formato cúbico. b) Tampas circulares no padrão ISO 250 e O’rings. c) Tampa frontal com visor e tampa traseira. d) Câmara completa.	41

FIG. 3.7 a) Equipamento de RF Magnetron Sputtering do LFF/IME. b) interior da câmara de deposição destacando a base porta-substrato e o conjunto de catodos.....	43
FIG. 3.8 Diagrama esquemático do novo equipamento de RF Magnetron Sputtering do IME.	44
FIG. 3.9 Vistas das partes constituintes do equipamento de caracterização elétrica.	45
FIG. 3.10 Diagrama esquemático do sistema de controle de temperatura do equipamento de caracterização elétrica.	46
FIG. 3.11 Interior da câmara do equipamento de caracterização elétrica destacando: amostra; agulhas e manipuladores.	47
FIG. 3.12 Vista da tela do programa de aquisição automática de dados para medida do TCR dos filmes de VO _x desenvolvido em LabVIEW®.	48
FIG. 3.13 Máscaras utilizadas nas deposições: a) Máscara 1- mantém os seis substratos fixos nas posições (A, B, C, D, E, F); b) Máscara 2 – usada nas deposições de VO _x ; c) Máscara 3 – usada nas deposições dos contatos elétricos. [CASTRO, 2008].	50
FIG. 3.14 Ilustração dos degraus formados entre o filme e o substrato após a remoção das tiras de fita adesiva.....	58
FIG. 3.15 Visualização do degrau de um filme de aproximadamente 1000 Å com o Dektak 150.....	59
FIG. 4.1 Difratomogramas das amostras de multicamadas de VO _x	60
FIG. 4.2 Difrátograma da amostra 3/5/2 apresentado individualmente para facilitar a visualização dos picos de baixa intensidade.	61
FIG. 4.3 Difrátograma da amostra 2/5/3 apresentado individualmente para facilitar a visualização dos picos de baixa intensidade.	61
FIG. 4.4 a) Gráfico completo de Ln(R) x T ⁻¹ para a amostra V ₂ O _{3_20} ; b) TCR de - 3,79 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 177,7 kΩ/Sq.	64
FIG. 4.5 a) Gráfico completo de Ln(R) x T ⁻¹ para a amostra V ₂ O _{3_35} ; b) TCR de -2,04 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 55,8 kΩ/Sq.	64
FIG. 4.6 a) Gráfico completo de Ln(R) x T ⁻¹ para a amostra V ₂ O _{3_45} ; b) TCR de -2,18 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 6,2 kΩ/Sq.	65
FIG. 4.7 a) Gráfico completo de Ln(R) x T ⁻¹ para a amostra V ₂ O _{3_60} ; b) TCR de -2,19 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 3,74 kΩ/Sq.	65
FIG. 4.8 a) Gráfico completo de Ln(R) x T ⁻¹ para a amostra V ₂ O _{3_150} . b) TCR de -0,14 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 0,15 kΩ/Sq.	65

FIG. 4.9 Gráfico de TCR X R para as amostras preliminares depositadas com o alvo de V_2O_3	66
FIG. 4.10 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra VO_2_{90} ; b) TCR de -3,77 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 1,1 M Ω /Sq.	67
FIG. 4.11 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra VO_2_{100} ; b) TCR de -3,18 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 485,9 k Ω /Sq.	68
FIG. 4.12 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra VO_2_{105} ; b) TCR de -2,06 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 11,73 k Ω /Sq.	68
FIG. 4.13 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra VO_2_{110} ; b) TCR de -1,95 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 30,99 k Ω /Sq.	68
FIG. 4.14 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra VO_2_{120} ; b) TCR de -0,74 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 0,22 k Ω /Sq.	69
FIG. 4.15 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra VO_2_{150} ; b) TCR de -0,60 calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 0,27 k Ω /Sq.	69
FIG. 4.16 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra VO_2_{180} ; b) TCR de -0,54 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 0,28 k Ω /Sq.	69
FIG. 4.17 Gráfico de TCR X R para as amostras preliminares depositadas com o alvo de VO_2	71
FIG. 4.18 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra $V_2O_5_{100}$; b) TCR de -3,62 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 704,7 k Ω /Sq.	72
FIG. 4.19 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra $V_2O_5_{110}$; b) TCR de -4,41 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 581,8 k Ω /Sq.	72
FIG. 4.20 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra $V_2O_5_{120}$; b) TCR de -1,51 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 189,17 k Ω /Sq.	73
FIG. 4.21 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra $V_2O_5_{140}$; b) TCR de -1,08 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 68,66 k Ω /Sq.	73
FIG. 4.22 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra $V_2O_5_{160}$; b) TCR de -0,72 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 0,39 k Ω /Sq.	73
FIG. 4.23 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra $V_2O_5_{250}$; b) TCR de -0,47 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 0,23 k Ω /Sq.	74
FIG. 4.24 Gráfico de TCR X R para as amostras preliminares depositadas com o alvo de V_2O_5	75

FIG. 4.25 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra 2/3/5; b) TCR de -1,70 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 5,61 k Ω /Sq.	77
FIG. 4.26 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra 2/5/3; b) TCR de -2,12 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 8,76 k Ω /Sq.	77
FIG. 4.27 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra 3/2/5; b) TCR de -2,36 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 16,99 k Ω /Sq.	77
FIG. 4.28 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra 3/5/2; b) TCR de -2,05 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 11,3 k Ω /Sq.	78
FIG. 4.29 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra 5/2/3; b) TCR de -2,16 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 9,32 k Ω /Sq.	78
FIG. 4.30 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra 5/3/2; b) TCR de -2,01 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 6,27 k Ω /Sq.	78
FIG. 4. 31 Gráfico de TCR X R para as amostras de multicamadas de VO _x	80

LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1 Subdivisões do Infravermelho.....	16
TAB. 2.2 Resumo das diferentes técnicas de deposição, com temperatura de processamento, TCR e Resistência de Folha, reportados pela literatura.	33
TAB. 3.1 Parâmetros comuns a todas as deposições.	52
TAB. 3.4 Parâmetros de deposição das estruturas de multicamadas de filmes finos de VO _x	56
TAB. 3.5 Parâmetros de deposição dos contatos elétricos de alumínio.....	57
TAB. 4.1 Valores de TCR e Resistência de Folha das amostras de multicamadas de VO _x	76

RESUMO

O desenvolvimento de detectores de radiação infravermelha com alta sensibilidade é apontado por especialistas como a realização mais significativa da engenharia de infravermelho do último quarto de século.

Dos diversos materiais empregados na fabricação de detectores de infravermelho o óxido de vanádio (VO_x) é atualmente o mais utilizado comercialmente, devido ao seu alto coeficiente de variação da resistência com a temperatura (*Temperature Coefficient Resistance* - *TCR*), que é a propriedade mais importante na detecção da radiação infravermelha. Uma possibilidade de obtenção do VO_x com alto *TCR* é a fabricação de estruturas na forma de multicamadas de filmes finos de diferentes fases de óxidos de vanádio.

Neste trabalho foram produzidas multicamadas de VO_x pela técnica de pulverização catódica RF assistida por campo magnético constante, a partir de alvos de V_2O_3 , VO_2 e V_2O_5 , sem quebra de vácuo, com propriedades elétricas adequadas para aplicação como material sensor em dispositivos do tipo bolômetro. Foram fabricadas seis estruturas de multicamadas onde a ordem de empilhamento das camadas foi permutada.

Para atingir o objetivo supracitado foi construído um sistema de deposição de filmes finos por pulverização catódica e um equipamento de medida da resistência de folha em função da temperatura para calcular o *TCR* das multicamadas produzidas.

Constatou-se que as seis estruturas fabricadas possuem propriedades elétricas similares, independentemente da ordem de empilhamento, e as multicamadas se comportam eletricamente como se fossem uma única camada.

As amostras de multicamadas de VO_x fabricadas a partir dos alvos de V_2O_3 , VO_2 e V_2O_5 apresentaram *TCR* médio de $-2,06 \text{ \%}/\text{K}$ e resistência de folha média de $9,71 \text{ k}\Omega/\text{Sq}$, parâmetros indicados pela literatura como adequados para serem utilizados em dispositivos termodetectores e que são comparáveis aos de dispositivos comerciais.

ABSTRACT

The development of infrared radiation detectors with high sensitivity is pointed to by experts as the most significant achievement of infrared engineering of the last quarter century.

Among various materials employed in manufacturing infrared detectors the vanadium oxide (VO_x) is currently the most widely used commercially because of its high Temperature Coefficient Resistance (TCR), which is the most important property in the detection of infrared radiation. One possibility of obtaining high TCR VO_x is the manufacture of thin film multilayer structures with different vanadium oxide phases.

In this work were produced VO_x multilayers by RF Magnetron Sputtering from V_2O_3 , VO_2 and V_2O_5 targets, without breaking the vacuum, with electrical properties that enable its application as a sensor material for bolometer devices. Six multilayer structures were manufactured with different stacking order of the layers.

To achieve the above objective a RF Magnetron Sputtering system was built for thin film deposition and an apparatus for measuring the sheet resistance versus temperature in a vacuum environment and thereby calculating the TCR of the multilayers was produced.

It was found that the six structures have similar electrical properties, regardless of the stacking order, leading to the belief that the multilayer behaves as if there was only one layer.

The samples of VO_x multilayers manufactured from targets of V_2O_3 , VO_2 and V_2O_5 have TCR of -2.06% /K and sheet resistance of $9.71\text{ k}\Omega/\text{Sq}$, parameters indicated in the literature as suitable for use in therm detectors and comparable to commercial devices.

1 INTRODUÇÃO

1.1 POSICIONAMENTO DO TRABALHO

O desenvolvimento de detectores de radiação infravermelha com alta sensibilidade foi apontado por especialistas como a realização mais significativa da engenharia de infravermelho do último quarto do século anterior [DAI, 2008]. Esta grande realização se deve, em parte, às pesquisas básicas de desenvolvimento de novos materiais sensíveis à radiação infravermelha, ao aprimoramento das técnicas de fabricação e, também, ao surgimento de novos métodos e processos de obtenção desses materiais. Dentre os diversos materiais sensíveis atualmente empregados na fabricação de termodetectores de infravermelho o óxido de vanádio é o mais utilizado em dispositivos de imagem térmica devido ao seu alto coeficiente de variação da resistência com a temperatura (*TCR*), propriedade mais atrativa e que justifica a sua aplicação comercial em detectores de infravermelho [ROGALSKI, 2011].

1.2 OBJETIVOS

Fabricar estruturas de multicamadas na forma de filmes finos de diferentes fases de óxidos de vanádio (VO_x) pela técnica de pulverização catódica RF assistida por campo magnético constante (*RF Magnetron Sputtering*) a partir de três fontes de materiais (alvos) com diferentes estequiometrias (V_2O_3 , VO_2 e V_2O_5), sem quebra de vácuo.

Comparar as propriedades elétricas das multicamadas com as das camadas individuais.

Fabricar um sistema de deposição de filmes finos para viabilizar a deposição de multicamadas sem quebra de vácuo.

Fabricar um sistema de caracterização elétrica para avaliar a resistência elétrica das multicamadas produzidas e o seu *TCR*.

1.3 ORIGINALIDADE

A originalidade desta tese de doutorado é confirmada pela não observância de citações que contemplem a produção de multicamadas de óxidos de vanádio de diferentes estequiometrias (V_2O_3 , VO_2 e V_2O_5), depositadas com ou sem quebra de vácuo, ou até mesmo

misturas de filmes finos de diferentes fases de óxidos de vanádio (VO_x) oriundas de um processo de multicamadas. Cabe ressaltar que na revisão bibliográfica foi levada em consideração a possibilidade de utilização de quaisquer técnicas de deposição física (evaporação resistiva, evaporação por feixe de elétrons, ablação a laser ou pulverização catódica) utilizando como fontes de materiais o vanádio metálico ou óxidos de vanádio.

1.4 PROVEITOS DA METODOLOGIA E ROTA DE PROCESSAMENTO ADOTADA

A deposição do VO_x a partir dos alvos de V_2O_3 , VO_2 e V_2O_5 traz uma série de vantagens quando comparado ao método tradicional de deposição de VO_x por *RF Magnetron Sputtering* a partir de um alvo de vanádio e atmosfera reativa. A deposição em multicamadas permite controlar com bastante precisão a quantidade de cada uma destas fases na mistura (VO_x). Outra vantagem é não utilizar atmosfera reativa (Argônio + Oxigênio), de difícil controle, uma vez que os alvos já possuem a estequiometria desejada. Assim será possível identificar qual a contribuição de cada alvo de óxido de vanádio nas propriedades físicas da estrutura final obtida.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O INFRAVERMELHO

A radiação infravermelha foi descoberta por William Herschel no ano 1800 [BARR, 1961]. Inicialmente ele a denominou como os raios invisíveis e em seguida surgiram outras denominações como: o espectro termométrico, os raios que ocasionam calor e calor escuro. 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, 2012], mostrada na TAB. 2.1.

TAB. 2.1 Subdivisões do Infravermelho.

Denominação	Sigla	Comprimento de onda (μm)
Infravermelho próximo “ <i>Near Infrared</i> ”	NIR	0,75 – 3
Infravermelho médio “ <i>Medium Infrared</i> ”	MIR	3 – 6
Infravermelho distante “ <i>Far Infrared</i> ”	FIR	6 – 15
Infravermelho extremo “ <i>Extreme Infrared</i> ”	XIR	15 – 1000

[Adaptado de ESPECTRO, 2012]

2.2 DETECTORES DE RADIAÇÃO INFRAVERMELHA

Detectores ou sensores de infravermelho (IR) são transdutores de radiação eletromagnética. Ou seja, dispositivos que convertem a radiação IR incidente sobre os mesmos em outro tipo de sinal convenientemente mensurável, geralmente, um sinal elétrico. Podem ser divididos em duas categorias distintas: detectores térmicos e detectores quânticos, dependendo do mecanismo físico envolvido no processo de detecção. Além disso, as faixas de comprimento de onda do IR que um detector pode cobrir vão depender do material sensível, do mecanismo físico de detecção e da óptica e eletrônica associada. 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 uma alteração em alguma propriedade do material que seja função da temperatura e que pode ser medida por uma das seguintes formas: medida direta da temperatura (termometria), mudança na resistência elétrica do material, sinal de corrente ou tensão termoeétrica ou alteração da carga ou capacitância do dispositivo. A resposta do detector depende da intensidade da energia incidente que, por sua vez, é dependente do comprimento de onda da radiação. Os longos tempos de resposta ($> 10 \mu\text{s}$), comumente 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. A FIG. 2.1 ilustra os três principais tipos de detectores térmicos citados acima. Estes não carecem de resfriamento para operar, o que diminui muito seu custo operacional.

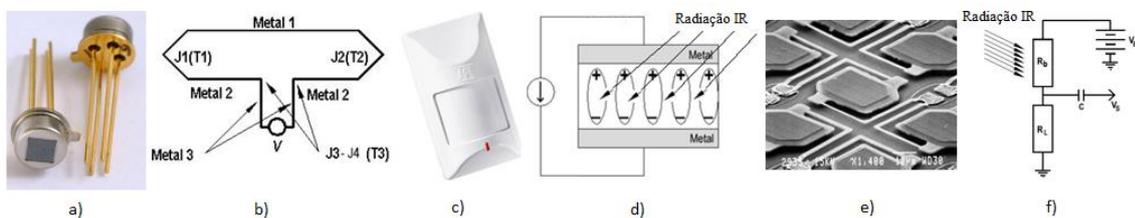


FIG. 2.1 a) Detector Termopilha [SHITONGDA, 2012]. b) Princípio de funcionamento da Termopilha [BOSCHETTI, 2008]. c) Sensor Piroelétrico [TELSTORE, 2012]. d) Princípio de funcionamento do detector Piroelétrico [BOSCHETTI, 2008]. e) Matriz de Microbolômetros [GEOG, 2012]. f) Circuito de polarização do bolômetro [BOSCHETTI, 2008].

Nos detectores quânticos a radiação eletromagnética é convertida em um sinal elétrico pela absorção de fótons e consequente geração de pares elétron/buraco no dispositivo. São classificados em detectores fotocondutivos (fotoresistivos) e detectores fotovoltaicos (fotodiodo) de acordo com seu modo de operação e/ou construção.

Nos detectores quânticos fotocondutivos a condutividade elétrica do material sensível varia quando a radiação infravermelha incide sobre ele. Neste caso, há um aumento na quantidade de portadores de carga (elétrons e buracos) no material, devido à absorção de fótons, fazendo com que sua resistência elétrica diminua. Uma diferença fundamental entre estes detectores está no tempo de resposta para a transição eletrônica ocorrer. Esta é menor porque não depende do acoplamento e da inércia térmica existentes nos detectores térmicos. Outra diferença fundamental entre eles 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.

Nos fotodiodos o sinal elétrico é produzido pela geração de pares elétron/buraco devido à absorção de fótons nas imediações da região de depleção de uma junção semicondutora p-n. Os elétrons e os buracos são então 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 ilustrado na FIG. 2.2. Isto resulta em uma corrente gerada pela radiação no sentido $n \rightarrow p$, que é o sentido reverso na junção. Uma grande diferença dos fotodiodos para os fotocondutores é que neles a fotocorrente é produzida sem a necessidade da aplicação de uma tensão externa [REZENDE, 2004].

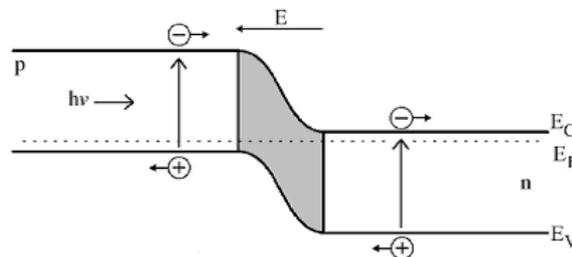


FIG. 2. 2 Ilustração do processo de criação de pares elétron-buraco por absorção de fótons na região de depleção de uma junção p-n de um fotodiodo, seguida da aceleração das cargas em sentidos opostos [SILVA, 2004].

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.

2.3 CONSTITUIÇÃO BÁSICA DE UM BOLÔMETRO

Como 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 com elevada variação da resistência elétrica em função da temperatura, conectado a uma eletrônica de leitura (barramento e portas eletrônicas) por contatos elétricos. Em microbolômetros fabricados atualmente, o filme de VO_x (sensor térmico) é depositado sobre uma estrutura de sustentação mecânica de nitreto de silício (Si_3N_4) que forma uma cavidade com o substrato. A

cavidade tem como função principal isolar termicamente o VO_x do substrato para minimizar a inércia térmica. No fundo da cavidade há um filme refletor térmico de ouro (Au) para aumentar a absorção de infravermelho. Sobre o VO_x é depositado uma camada absorvedora de radiação que pode ser de nitreto de titânio (TiN). A estrutura recebe ainda camadas de passivação (Si₃N₄) no substrato e na camada absorvedora.

A FIG. 2.3 mostra uma representação esquemática de um microbolômetro.

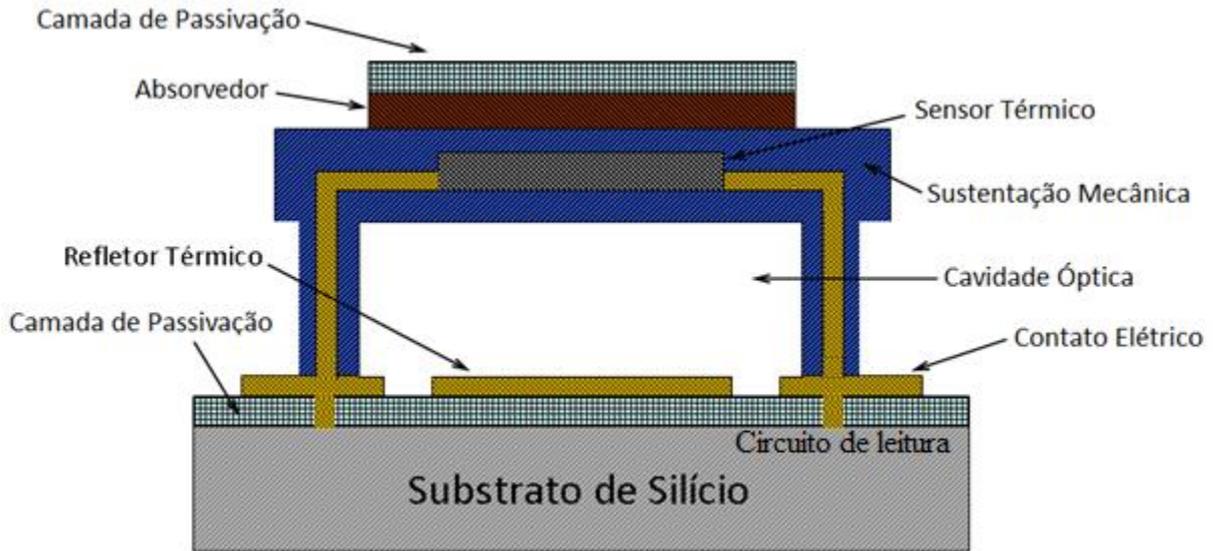


FIG. 2.3 Configuração de um microbolômetro, elemento de uma matriz de termodetectores [Adaptado de WANG, 2013].

2.4 FIGURAS DE MÉRITO EM BOLÔMETROS

O desempenho de um bolômetro é medido por figuras de mérito tais como o *TCR* (α), a Responsividade (R_V) e a Detectividade (D). O *TCR* “*Temperature Coefficient Resistance*” é o parâmetro mais importante na caracterização de materiais empregados como sensores de infravermelho tipo bolômetro. Ele mede a variação da resistência elétrica do material em função da temperatura. Materiais com alto valor de *TCR* são mais sensíveis a pequenas variações de temperatura, conferindo maior sensibilidade ao detector.

O *TCR* pode ser expresso matematicamente por:

$$TCR = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \quad (\text{EQ. 2.1})$$

Nota-se que a EQ. 2.1 pode ser escrita na forma:

$$TCR = \frac{d(\ln R)}{dT} \quad (\text{EQ. 2.2})$$

A unidade de medida é o K^{-1} , a unidade mais usual é o $\%/K$ e, neste caso, deve-se multiplicar as EQ. 2.1 e/ou EQ. 2.2 por 100%.

O TCR de um material pode ser obtido através de gráficos construídos a partir de medidas da variação da resistência elétrica do material em função da sua temperatura. As curvas de resistência em função da temperatura podem ser ajustadas por funções matemáticas como a função de Arrhenius.

Nascido em 1859 na Suécia, Svante August Arrhenius ganhou o Prêmio Nobel de Química de 1903 por sua Teoria da Dissociação Iônica. A Equação de Arrhenius, bastante utilizada em cinética química, permite calcular a variação da constante de velocidade de uma reação com a temperatura e também determinar a energia de ativação de reações.

A equação de Arrhenius é escrita como:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (\text{EQ. 2.3})$$

Onde k é a constante de velocidade, A é uma constante pré-exponencial, E_a é a energia de ativação, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta.

A equação/função de Arrhenius pode ser utilizada para ajustar as curvas de resistência elétrica em função da temperatura e obter a energia de ativação e o TCR de um material [DAI, 2008; LUO, 2011; KAUSHAL, 2011].

Neste caso, a função de Arrhenius pode ser escrita como:

$$R = R_0 e^{\frac{E_a}{kT}} \quad (\text{EQ. 2.4})$$

Onde R é a Resistência de Folha, R_0 é uma constante pré-exponencial, E_a é a energia de ativação, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

Aplicando \ln em ambos os lados da equação de Arrhenius (EQ. 2.4), obtemos:

$$\ln(R) = \ln(R_0) + \left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (\text{EQ. 2.5})$$

ou ainda,

$$\ln(R) = \ln(R_0) + \left(\frac{E_a}{k}\right) T^{-1} \quad (\text{EQ. 2.6})$$

Em um gráfico de $\ln(R)$ x T^{-1} , a EQ. 2.6 tem comportamento linear ($y = a + bx$) e os coeficientes linear (a) e angular (b) podem ser obtidos por comparação direta com a EQ. 2.6:

$$a = \ln(R_0) \quad (\text{EQ. 2.7})$$

$$b = \left(\frac{E_a}{k}\right) \quad (\text{EQ. 2.8})$$

Derivando $\ln(R)$ em relação a T na EQ. 2.6, obtemos:

$$\frac{d(\ln R)}{dT} = -\left(\frac{E_a}{k}\right) T^{-2} \quad (\text{EQ. 2.9})$$

Comparando as EQ. 2.2, EQ. 2.8 e EQ. 2.9, temos que:

$$TCR = -bT^{-2} \quad (\text{EQ. 2.10})$$

A EQ. 2.10 acima fornece o TCR de um material [DAI, 2008; LUO, 2011]. O coeficiente (b) pode ser obtido a partir de um gráfico de $\ln(R)$ x T^{-1} , como descrito anteriormente. O erro ou incerteza na obtenção do TCR pode ser estimado pelo erro padrão do coeficiente (b), dado pelo método dos mínimos quadrados, no ajuste linear dos dados do gráfico de $\ln(R)$ x T^{-1} .

Vemos que o TCR , obtido pelo método de Arrhenius, depende da temperatura da amostra e assume valores mais altos em temperaturas mais baixas. Nos materiais semicondutores seu valor é negativo, o que significa que a resistência elétrica do material diminui quando a sua temperatura aumenta.

A Responsividade (R_V) é definida como a tensão do sinal de saída do detector por unidade de potência de radiação infravermelha que entra no detector. Esse parâmetro indica,

de modo grosseiro, a sensibilidade do detector e o quanto de amplificação são necessários à leitura e processamento do sinal de saída [VINCENT, 1989].

A Responsividade (R_v) pode ser expressa matematicamente por:

$$R_v = \frac{S}{E \cdot A_d} \quad (\text{EQ. 2.11})$$

onde R_v é a responsividade (V/W), S é a tensão do sinal de saída (volts), E é a densidade de fluxo de radiação IR que incide sobre o detector (W/cm^2) e A_d é a área do detector (cm^2) [KUMAR , 2003; CHI-ANH, 2005].

A Detectividade (D) permite determinar a sensibilidade de um detector em comparação com outros detectores que podem ter áreas diferentes e trabalhar em faixas de frequência diversas. Sua unidade de medida é $\text{cmHz}^{1/2}/\text{W}$ e pode ser expressa matematicamente por:

$$D = \frac{R_v \sqrt{\Delta f A_d}}{\Delta V_n} \quad (\text{EQ. 2.12})$$

onde Δf é a largura de banda da frequência (Hz), A_d é a área do detector e ΔV_n é a tensão de ruído (volts) [KUMAR , 2003; CHI-ANH, 2005].

Em qualquer resistência, a energia térmica produz o movimento de partículas carregadas. Deste movimento resulta o ruído Johnson, também conhecido como ruído térmico. Portanto, o ruído Johnson impõe um limite fundamental à medida de qualquer resistência elétrica.

Nos bolômetros, o ruído Johnson é o dominante e pode ser expresso como:

$$\Delta V_{n,j} \sim \sqrt{4 k T R_b \Delta f} \quad (\text{EQ. 2.13})$$

onde R_b é a resistência do bolômetro (Ω), k é a constante de Boltzmann ($\sim 1,38 \cdot 10^{-23} \text{J/K}$) e T é a temperatura absoluta (K) [EMINOGLU, 2003].

O ruído Johnson impõe um limite fundamental à medida de qualquer resistência elétrica. Em qualquer resistência, a energia térmica produz o movimento de partículas carregadas. Deste movimento resulta o ruído Johnson, também conhecido como ruído térmico.

Da EQ. 2.13 acima vemos que o ruído Johnson depende principalmente da resistência do bolômetro (R_b), a qual tem sua origem quase inteiramente devida ao material sensível à radiação IR. Sendo assim, vemos que alto TCR e baixa resistência elétrica são essenciais para um alto desempenho do bolômetro.

2.5 APLICAÇÕES DOS DETECTORES DE RADIAÇÃO INFRAVERMELHA

Detectores de infravermelho são empregados atualmente em diversos campos. Os exemplos mais comuns são as aplicações em: medicina e veterinária; manutenção preditiva; direção automotiva; construção civil; segurança de instalações; qualidade, segurança e controle na indústria; sensoriamento remoto e tecnologia militar. A utilização dos detectores de infravermelho se torna cada vez mais difundida e diversificada em virtude do desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e baratas.

A FIG. 2.14 ilustra o emprego da tecnologia de detecção de radiação infravermelha nos diversos campos.

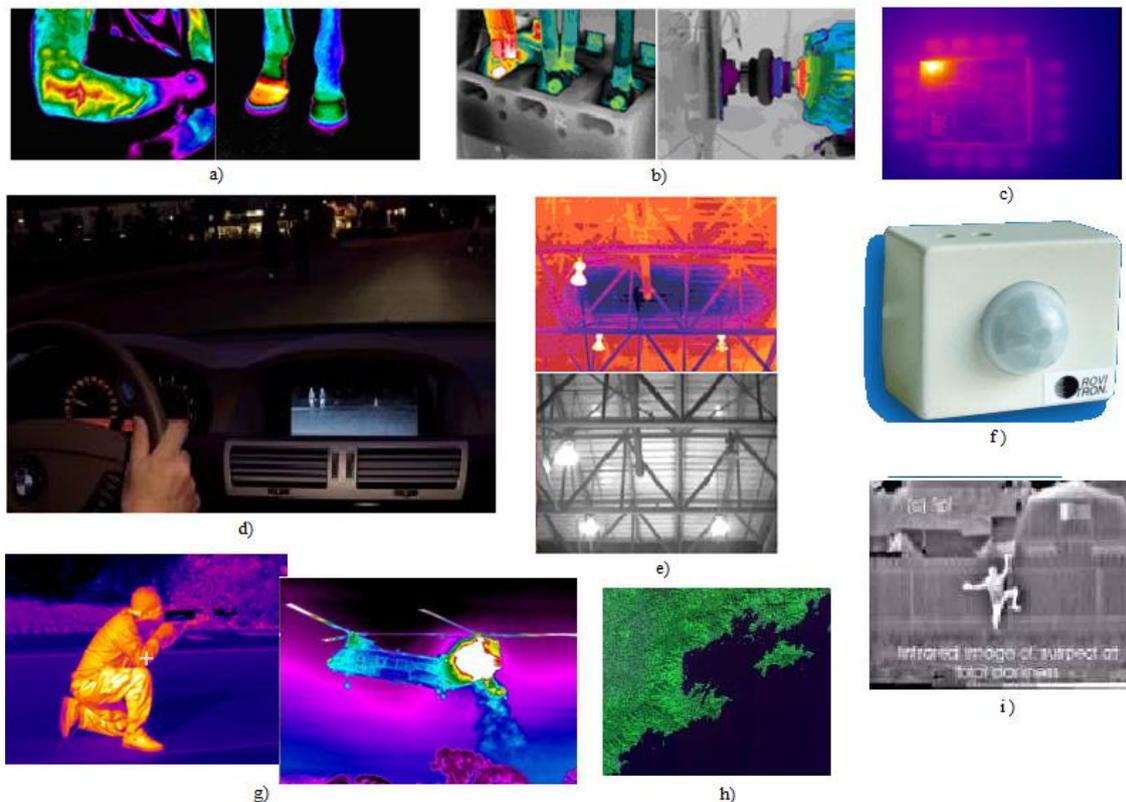


FIG. 2.4 a) Lesão por esforço repetitivo no braço e laminite em equino [THERMOTRONICS, 2008]; b) Disjuntor com mau contato e Rolamento superaquecido [THERMOTRONICS, 2008]; c) Superaquecimento localizado num chip em teste de controle de qualidade [FLIR, 2008]; d) Imagem térmica no painel de um veículo

dotado de uma câmera infravermelha [MOTORING, 2006]; e) Telhado com umidade [FLIR, 2008]; f) Sensor de presença infravermelho de médio alcance (7m) [ROVIMATIC, 2008]; g) Imagem noturna termal de soldado armado (esquerda) e helicóptero avariado (direita) [PLANOBRASIL, 2012]; h) 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 [INPE, 2008]; i) Suspeito pulando uma cerca [X20, 2008].

A termografia infravermelha é uma ferramenta de imagem térmica digital que acompanha o desenvolvimento dos detectores de infravermelho empregados nas câmeras térmicas e tem aplicação em diversas áreas. Empregada em medicina e veterinária, a termografia se torna uma grande aliada à termometria cutânea como ferramenta de diagnóstico não invasivo e não indolor de distúrbios ou doenças reveladas pela assimetria térmica da pele das pessoas e/ou animais. Na indústria, a termografia permite diagnosticar rapidamente problemas no maquinário sem a necessidade de interromper o processo produtivo. 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. Na construção civil, câmeras infravermelhas permitem verificar as condições de isolamento térmico de casas, edifícios ou câmaras frias, auxiliar nos reparos em estruturas e pavimentos, inspecionar pistas de aeroportos e etc.

Os sensores de infravermelho também são empregados em situações onde não se faz necessária a obtenção de imagens. Sensores de presença são comuns na segurança do trabalho, no controle de qualidade e na automação de processos industriais. 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 em uma loja.

Os satélites artificiais possuem, além dos sensores de radiação visível e ultravioleta, sensores de radiação infravermelha. Importantes ferramentas de observação astronômica, ambiental, meteorológica, militar, e de mapeamento geográfico, 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].

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 obtenção de imagens. 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 que o país possa equipar suas forças.

2.6 ÓXIDOS DE VANÁDIO

O vanádio é um metal de transição que quando ligado ao oxigênio apresenta-se na natureza em diversas fases com propriedades distintas entre si. Dentre os óxidos existentes, as únicas fases em que todos os átomos de vanádio possuem o mesmo estado de oxidação são: VO, V₂O₃, VO₂ e V₂O₅; onde o vanádio assume os estados V⁺², V⁺³, V⁺⁴ e V⁺⁵, respectivamente. Os demais óxidos são fases onde o vanádio apresenta estados de oxidação múltiplos. Entre as fases V₂O₃ e VO₂ existe a série homóloga V_nO_{2n-1}, onde 3 ≤ n ≤ 9. Entre as fases VO₂ e V₂O₅ existe a segunda série homóloga V_nO_{2n+1}, onde 3 ≤ n ≤ 6 [CUI, 1998]. Em filmes finos de óxidos de vanádio é comum usar a expressão VO_x quando há uma mistura de duas ou mais fases presentes no mesmo filme.

A FIG. 2.5 apresenta o diagrama de fases do sistema vanádio-oxigênio. Nele é possível visualizar as diversas fases dos óxidos de vanádio existentes numa faixa estreita de composição com o oxigênio.

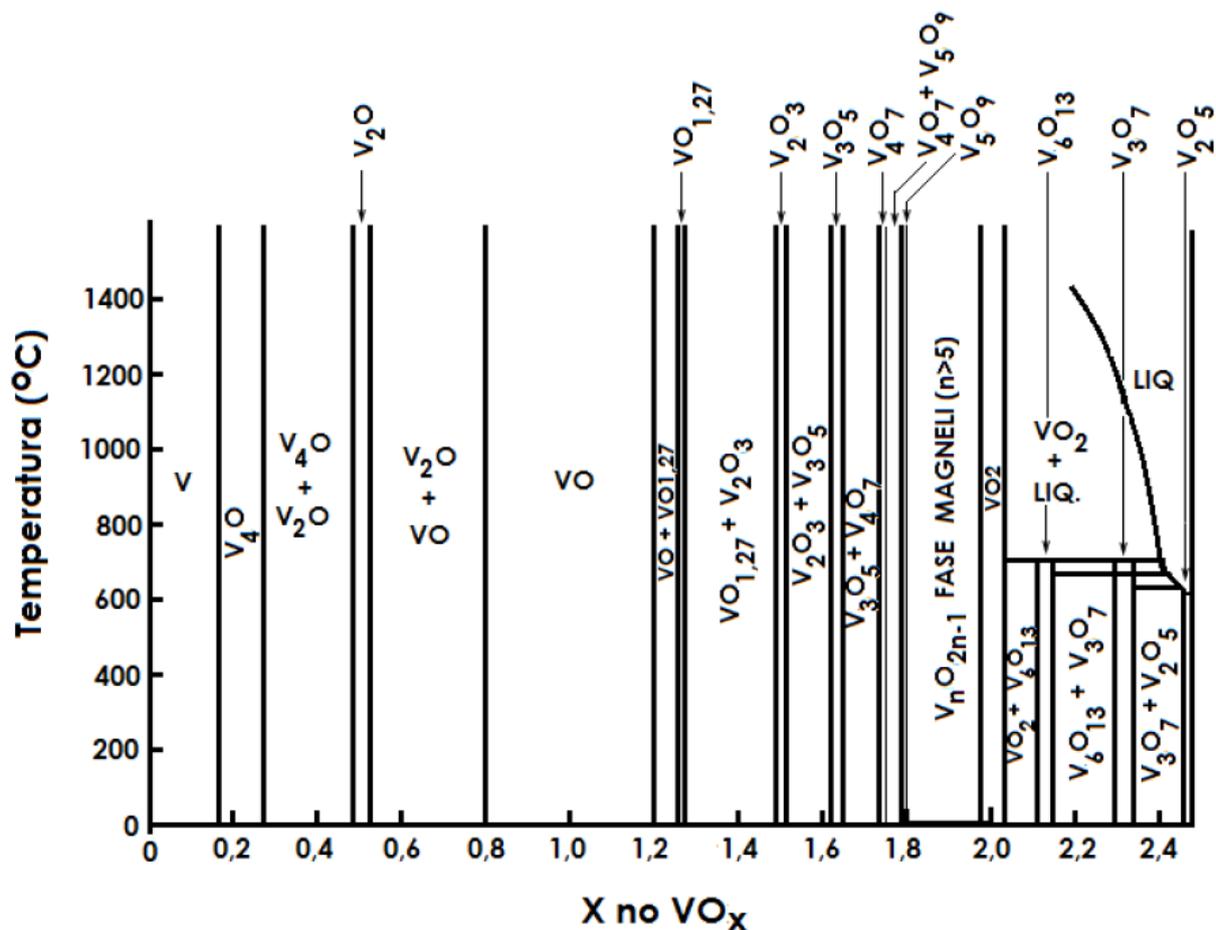


FIG. 2.5 Diagrama de fases do sistema vanádio-oxigênio [Adaptado de GRIFFITHS, 1974].

Do ponto de vista científico e tecnológico os óxidos de vanádio apresentam algumas propriedades bastante interessantes. Dentre elas podemos citar: alto coeficiente de variação da resistência com a temperatura (*TCR*); transição estrutural de um estado isolante ou semicondutor para um estado condutor em uma temperatura específica; transição de um estado isolante para condutor induzida por um campo elétrico e variação da transparência óptica em função da temperatura. 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 do tipo bolômetro não refrigerado.

O VO tem a mesma estrutura do NaCl quando à temperatura ambiente. Apesar da dificuldade de se produzir amostras com precisão estequiométrica, a literatura sugere que o VO é estável entre as composições VO_{0,8} e VO_{1,3} [OLIVEIRA, 2006]. A temperatura ambiente (~25 °C), o VO tem comportamento condutor, mas abaixo de -147 °C ocorre uma transição para um estado semicondutor com mudança na resistividade de um fator 10⁶

[ADLER, 1967]. A estrutura cristalina do VO a baixas temperaturas ($T < -147\text{ }^{\circ}\text{C}$) ainda não é bem compreendida pelos pesquisadores, necessitando ainda de estudos adicionais.

O V_2O_3 atrai o interesse dos pesquisadores por que sofre uma transição estrutural em aproximadamente $-123\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na temperatura ambiente ($\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) o V_2O_3 se comporta como um condutor e apresenta estrutura monoclínica. Abaixo da temperatura de transição ($T < -123\text{ }^{\circ}\text{C}$) o V_2O_3 passa a se comportar como um semicondutor, a estrutura monoclínica se transforma em romboédrica, acompanhada por uma contração de 3,5 % em volume, podendo ser catastrófica para corpos massivos “*Bulk*”. Supõe-se que a presença da fase V_2O_3 nos filmes finos de VO_x pode contribuir para a redução da resistência elétrica do bolômetro [HAN, 2003].

O VO_2 é a fase dos óxidos de vanádio que desperta o maior interesse por parte dos pesquisadores. Isso se deve a descoberta feita por Morin em 1959 [MORIN, 1959] da transição de um estado semicondutor para condutor no dióxido de vanádio (VO_2) “*bulk*”. A transição é catastrófica para o monocristal de VO_2 que não suporta as tensões ao passar de uma estrutura monoclínica para uma estrutura tetragonal. Esta transição estrutural, também presente no filme fino de VO_2 , é de primeira ordem, ocorre próximo à temperatura ambiente ($\sim 68\text{ }^{\circ}\text{C}$) e é acompanhada por mudanças drásticas em suas propriedades ópticas e elétricas [WANG, 2007].

Durante a transição de um estado semicondutor para um estado condutor há uma variação de resistividade de até três ordens de grandeza para filmes finos e até cinco ordens de grandeza no caso de monocristais de VO_2 . Em relação às propriedades ópticas, observa-se um alto contraste de transmitância no infravermelho. A transmitância do VO_2 pode experimentar variações de 57% ao passar do estado semicondutor (T ambiente) para o estado condutor ($T > 68\text{ }^{\circ}\text{C}$) [FAN, 2012]. Tanto as mudanças de resistividade elétrica quanto as de transmitância óptica apresentam uma histerese (FIG. 2.6) em torno da temperatura de transição quando a amostra é aquecida e resfriada. A largura desta histerese pode estar associada a características microestruturais da amostra como, por exemplo, seu tamanho de grão [KLIMOV, 2002].

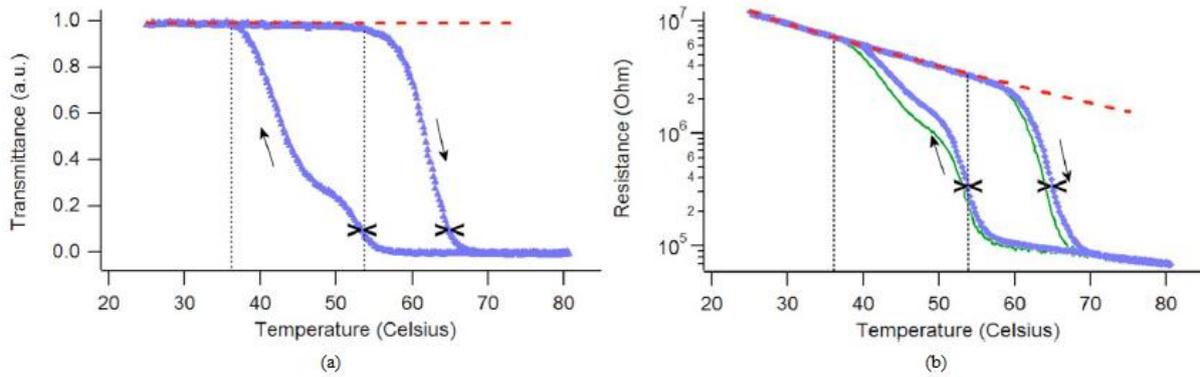


FIG. 2.6 Histerese das curvas de Transmitância em função da temperatura (a) e Resistência em função da temperatura (b) [ROZEN, 2006].

O VO_2 pode apresentar até cinco polimorfos: $\text{VO}_2(\text{A})$, $\text{VO}_2(\text{B})$, $\text{VO}_2(\text{C})$, $\text{VO}_2(\text{R})$ e $\text{VO}_2(\text{M1})$. Dentre eles, os de maior estabilidade são o $\text{VO}_2(\text{M1})$ e o $\text{VO}_2(\text{R})$, os demais polimorfos são metaestáveis e de difícil obtenção. O $\text{VO}_2(\text{M1})$ é estável abaixo de 68°C , apresenta estrutura monoclinica com parâmetros de rede: $a = 5,75 \text{ \AA}$; $b = 5,42 \text{ \AA}$; $c = 5,38 \text{ \AA}$; $\beta = 122,6^\circ$; $Z = 4$ e simetria espacial $\text{P2}_1/\text{c}$. Acima de 68°C o $\text{VO}_2(\text{M1})$ se transforma no polimorfo $\text{VO}_2(\text{R})$ de estrutura tetragonal e com parâmetros de rede: $a = b = 4,55 \text{ \AA}$; $c = 2,88 \text{ \AA}$; $Z = 2$ e simetria espacial $\text{P4}_2/\text{mmm}$ [CUI, 1998].

O V_2O_5 é conhecido como a fase de maior estabilidade química dentre os óxidos de vanádio. É facilmente obtido em altas pressões parciais de O_2 , se comporta como semicondutor tipo-n em temperatura ambiente com banda proibida (E_g) de aproximadamente 2,2 eV e sofre transição de um estado semicondutor para condutor em cerca de 250°C . Filmes finos de VO_x com predominância da fase V_2O_5 em sua composição apresentam valores altos de TCR ($\sim 2,5 \text{ \%}/\text{K}$) e Resistência de Folha ($\sim 10^6 \text{ \Omega}/\text{Sq}$) [CASTRO, 2008]; Supõe-se que a presença do V_2O_5 na mistura de fases do VO_x deva contribuir para o aumento do TCR e da Resistência de folha, com conseqüente aumento na quantidade de ruído (Ruído Johnson) presente na leitura do dispositivo [HAN, 2003].

2.7 TÉCNICAS E MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDOS DE VANÁDIO

A produção de filmes finos de óxidos de vanádio não é uma tarefa simples do ponto de vista experimental. Na literatura especializada são encontradas diversas técnicas, métodos e diferentes rotas de processamento diferentes que têm como finalidade obterem filmes monofásicos ou mesmo uma mistura de fases específicas de óxidos de vanádio. A principal dificuldade advém da grande quantidade de fases de óxidos de vanádio presentes numa faixa bastante estreita de composição com o oxigênio, como pode ser visto no diagrama de fases do sistema vanádio-oxigênio (FIG. 2.5).

A técnica de deposição mais empregada na produção de filmes finos de óxidos de vanádio é, sem dúvida, a pulverização catódica, como visto pela grande quantidade de artigos publicados na literatura especializada. No entanto, outras técnicas como, por exemplo: deposição química sol-gel [DACHUAN, 1996; BÉTEILLE, 1999; LU, 1999; CHO, 2012; MONFORT, 2014], eletrodeposição [CEZAR, 2010], evaporação resistiva [CHIARELLO, 1996; AXELEVITCH, 2011], evaporação por feixe de elétrons [MADHURI, 2001; DILLEMANS, 2012; LEROY, 2012; MARVEL, 2015], pulverização com feixe iônico [CHEN, 2001; YI, 2003; WANG, 2004; WANG, 2005; HUANG, 2011; HUANG, 2012; WANG, 2012] e ablação a laser [KUMAR, 2003; SOLTANI, 2006; SEO, 2011; CHIU, 2012; FAN, 2012; MARVEL, 2015] também são utilizadas. Escolhida a técnica de deposição, resta ainda optar pela rota de processamento mais adequada para se atingir o objetivo esperado.

Com objetivo de fabricar detectores de infravermelho, filmes finos de VO_x podem ser produzidos pelo processo químico sol-gel [OVSYUK, 2005]. As amostras obtidas apresentam problemas quanto a impurezas e porosidade. Estes defeitos prejudicam as propriedades ópticas e elétricas do filme e reduzem o desempenho do dispositivo, fazendo com que esta técnica não seja a mais recomendada para produzir amostras de VO_x para aplicação em bolômetros [OVSYUK, 2005; CHO, 2012].

A técnica de eletrodeposição pode ser usada para produzir filmes finos de VO_x . As amostras podem ser obtidas eletroquimicamente a partir de uma solução de $VOSO_4 \cdot xH_2O$ dissolvida em soluções de água destilada. No entanto, como o processo de deposição é de difícil controle, não é fácil obter um composto específico como, por exemplo, o VO_2 ou o V_2O_3 . Assim, a rota de processamento mais indicada é obter um filme de V_2O_5 por eletrodeposição e, posteriormente realizar um tratamento térmico a temperaturas da ordem de

500 °C para ajustar sua composição química. A dificuldade de controle na deposição associada a tratamentos térmicos a altas temperaturas faz com que esta técnica não seja compatível com a tecnologia de circuitos integrados (CMOS), necessária à fabricação dos dispositivos do tipo bolômetro [DAI, 2008; ABDEL-RAHMAN, 2015].

As técnicas de deposição de filmes finos por evaporação resistiva ou por incidência de um feixe de elétrons podem ser usadas para depositar VO_x. Na pressão de 10⁻⁶ Torr o vanádio evapora a aproximadamente 1878°C [MAISSEL, 1970]. Esta temperatura um tanto elevada e a necessidade de utilizar uma atmosfera reativa de O₂ provocaria uma rápida oxidação dos filamentos da fonte de evaporação e da fonte do feixe de elétrons. Como alternativa pode-se depositar um filme fino de vanádio e, posteriormente, tratá-lo termicamente em altas temperaturas (da ordem de 500 °C) em uma atmosfera de O₂ a fim de promover sua oxidação. No entanto, este processamento é demasiadamente demorado e de difícil reprodutibilidade. Logo, as técnicas de evaporação resistiva ou por feixe de elétrons também não são recomendadas para a deposição de filmes finos de VO_x para aplicação em microbolômetros.

A ablação por pulsos de laser pode ser usada para depositar filmes finos de VO_x para aplicação em detectores de infravermelho. Nela se utiliza um feixe de laser pulsado de alta potência incidindo sobre o material fonte (alvo) com a estequiometria desejada em ambiente de alto vácuo. O material sofre ablação (fusão e evaporação instantâneas), e é ejetado da fonte e deposita-se sobre o substrato. Observa-se que os filmes depositados por ablação a laser conservam a mesma estequiometria do material alvo [SOLTANI, 2006]. No entanto, outros trabalhos mostraram que filmes finos depositados por ablação a laser a partir de um alvo de V₂O₅ sobre substratos de vidro mantidos a temperatura ambiente, além de amorfos, apresentaram uma leve deficiência em oxigênio quando comparado ao material do alvo [KUMAR, 2003]. A perda de oxigênio nos filmes foi atribuída à dissociação do V₂O₅ no ambiente de alto vácuo. A dissociação do material não deve representar um problema para a produção de filmes finos de óxido de vanádio para aplicação em bolômetros porque o material de interesse geralmente é multifásico. A técnica de ablação a laser permite trabalhar com atmosferas reativas ou redutoras e pode ser aplicada a quase todo tipo de material, mas o IME não dispõe desse equipamento.

A pulverização catódica é mais conhecida pelo seu nome em inglês: “*Sputtering*”. Existem diversas variações do ponto de vista tecnológico da utilização desta técnica de deposição de filmes finos, como por exemplo: fonte de tensão constante de polarização do alvo “*DC Sputtering*”; polarização com radio frequência “*RF Sputtering*”; com auxílio de um

campo magnético “*Magnetron Sputtering*”; ou ainda, com a utilização de um terceiro eletrodo “*Triodo Sputtering*”. A utilização do modo *DC* é restrita a alvos de materiais com boa condutividade elétrica enquanto que o modo *RF* é indicado para alvos de materiais isolantes elétricos. Independentemente de qual seja a variação da técnica empregada, alguns parâmetros de deposição devem sempre ser escolhidos de modo a aperfeiçoar o processamento das amostras. Em geral, os principais parâmetros de deposição são: potência do plasma, pressão de deposição, composição da atmosfera de deposição, temperatura do substrato e distância entre o alvo e o substrato. A escolha desses parâmetros não é “aleatória”, devendo-se levar em consideração diversos fatores, por exemplo: tipo de alvo utilizado, tipo de substrato disponível, possibilidade termodinâmica de ocorrência de determinado composto ou estrutura desejada (diagrama de fases) e etc.

Nas deposições de óxidos de vanádio por “*Sputtering*” podem ser empregados diferentes tipos de alvos (fontes de material). As possibilidades encontradas são: alvos de vanádio metálico ou alvos cerâmicos com estequiometrias V_2O_3 , VO_2 e V_2O_5 . A escolha do tipo de alvo determina a metodologia ou rota de processamento a ser seguida.

Nas deposições a partir de alvos metálicos de vanádio a rota de processamento mais comum é a deposição reativa. Nesse caso, junto ao gás de trabalho do “*Sputtering*” (geralmente o argônio) é introduzido o oxigênio para que este reaja com o metal pulverizado e forme a fase do óxido desejada. Outra possibilidade é depositar uma camada de vanádio metálico em atmosfera inerte (argônio) e em seguida realizar um tratamento térmico em atmosfera reativa para oxidar essa camada. Independentemente da metodologia ou rota de processamento empregada, a utilização de alvo de vanádio metálico para a obtenção de filmes finos de VO_x pela técnica de “*Sputtering*” é de difícil controle e reprodutibilidade. Há a necessidade do controle preciso da composição da atmosfera de deposição ou de tratamento térmico, o qual é bastante prejudicado pela faixa bastante estreita de teor de oxigênio permitida na atmosfera de processamento.

A grande maioria de trabalhos publicados em revistas e/ou periódicos científicos sobre filmes finos de óxidos de vanádio empregam a técnica de “*Magnetron Sputtering*” a partir de alvos de vanádio metálico. São exemplos os trabalhos publicados por: [KUSANO, 1988; MIYAZAKI, 1996; PARK, 2001; HAN, 2003; WANG, 2004; CHEN, 2006; CHO, 2006; KIVAIISI, 2006; OLIVEIRA, 2006; LV, 2007; LEE, 2007; WANG, 2007; DAI, 2008; YUN, 2008; MEDEIRO, 2009; KANA, 2011; LAFORT, 2011; LING, 2011; LUO, 2011; NAVONE, 2011; QUINZENI, 2011; YAO, 2011; PODRAZA, 2012; DOU, 2015; MARVEL,

2015]. Os pontos comuns a todos os trabalhos citados anteriormente são: a estreita faixa de controle da variável pressão parcial de oxigênio e a utilização de temperaturas de processamento dos filmes tão altas quanto 400 °C.

A deposição de filmes finos de VO_x a partir de alvos cerâmicos de óxidos de vanádio é comumente realizada em sistemas de “*RF Magnetron Sputtering*”. É possível obter filmes com a mesma estequiometria do alvo, mas normalmente o resultado obtido é uma mistura de várias fases (VO_x), o que é desejável para a fabricação de microbolômetro.

Em deposições realizadas com alvos de estequiometria V_2O_5 é comum utilizar atmosferas reativas com pequenas pressões parciais de oxigênio para compensar as leves perdas de oxigênio que podem ocorrer durante o processamento dos filmes. O V_2O_5 pode sofrer dissociação parcial em ambiente de vácuo e perder oxigênio [KUMAR, 2003]. Essa perda de oxigênio leva a formação de filmes subestequiométricos ou não estequiométricos. O estado de oxidação do vanádio não seria somente o estado de maior valência V^{+5} , mas uma mistura de V^{+5} com estados de valência V^{+4} , V^{+3} e até mesmo V^{+2} , com predominância do primeiro. Filmes finos de VO_x fabricados a partir da técnica de “*RF Magnetron Sputtering*” usando alvo cerâmico de V_2O_5 sob diferentes condições de processamento foram obtidos por: [BENMOUSSA, 1995; PARK, 2001; TSAI, 2003; MIYAZAKI, 2006; S. SAITZEK, 2008; CASTRO, 2008 e YANG, 2010]. Dentre estes se destaca o trabalho de Castro [CASTRO, 2008] que obteve filmes finos de VO_x , sem a necessidade tratamentos térmicos posteriores, com propriedades elétricas compatíveis com as apresentadas por materiais sensíveis empregados na fabricação industrial de dispositivos do tipo bolômetro.

Alvos com estequiometria V_2O_3 e VO_2 também podem ser empregados na obtenção de filmes finos de VO_x pela técnica de “*RF Magnetron Sputtering*”. As deposições podem ser conduzidas em atmosfera inerte (argônio) ou em atmosferas reativas (argônio + oxigênio) com baixas pressões parciais de O_2 para obter filmes com misturas de fases (VO_x). As deposições a partir de alvos cerâmicos de óxidos de vanádio permitem melhor controle sobre a estequiometria dos filmes, quando comparada ao tradicional método de obtenção de filmes com alvos metálicos em atmosferas reativas, além de possibilitar a deposição de filmes monofásicos com a mesma estequiometria do alvo. Poelman [POELMAN, 2002] depositou filmes de VO_x por “*RF Magnetron Sputtering*” a partir de um alvo de V_2O_3 e Ruzmetov [RUZMETOV, 2007] obteve filmes finos de VO_2 também por “*RF Magnetron Sputtering*” a partir de um alvo cerâmico de VO_2 , com e sem a introdução de oxigênio durante o processamento.

A técnica de pulverização por feixe de íons (*Ion Beam Sputtering*) também é bastante usada na fabricação de filmes finos de VO_x para emprego em bolômetros [WANG, 2013]. A pulverização a partir de um feixe de íons energéticos de argônio é completamente análoga à pulverização catódica *DC* no que diz respeito à ação dos íons sobre o alvo (fonte de material). A principal diferença está na fonte geradora de íons. Enquanto que na pulverização catódica *DC* os íons energéticos são oriundos de um plasma existente entre o alvo (catodo) e o substrato (anodo), na pulverização por feixe de íons não há formação de plasma entre o alvo e o substrato. Os íons são gerados dentro do canhão e acelerados na direção do alvo por uma *ddp* estabelecida entre o anodo e o catodo do próprio canhão.

A TAB. 2.2 apresenta um resumo com as diferentes técnicas de deposição para crescimento de filmes finos de óxidos de vanádio, com temperatura de processamento e valores de TCR e Resistência de Folha, reportados pela literatura especializada.

TAB. 2.2 Resumo das diferentes técnicas de deposição, com temperatura de processamento, *TCR* e Resistência de Folha, reportados pela literatura.

Técnica de Deposição	Material	Temperatura (°C)	TCR (%/K)	R (kΩ/Sq)	Referência
<i>DC Magnetron Sputtering</i> Reativo	VO_x	300	2,00	25,0	CHEN, 2006
<i>DC Magnetron Sputtering</i> Reativo	VO_x	205	2,05	18,4	DAI, 2008
<i>DC Magnetron Sputtering</i> Reativo	VO_x	300	7,00	106,0	GOLTVYANSKYI, 2014
<i>DC Magnetron Sputtering</i> Reativo	VO_x	350	3,10	150,0	LUO, 2011
<i>RF Magnetron Sputtering</i> Reativo	VO_x	400	1,50	958,0	PARK, 2001
<i>RF Magnetron Sputtering</i> Reativo	VO_x	400	5,20	40,0	MEDEIRO, 2009
<i>Ion Beam Sputtering</i> Reativo	VO_x	500	1,86	24,3	CHEN, 2001
<i>Ion Beam Sputtering</i> + Oxidação	VO_x	395	2,10	50,0	WANG, 2005
<i>Ion Beam Sputtering</i> + Oxidação	VO_x	450	3,00	600,0	YI, 2003
Ablação a laser	VO_x	400	5,00	185,0	KUMAR, 2003
<i>RF Magnetron Sputtering</i> Reativo	VWO_x^*	300	2,98	27,0	CHI-ANH, 2005
<i>RF e DC Magnetron Sputtering</i> + Oxidação	V_2O_5/V^{**}	300	2,57	250,0	ABDEL-RAHMAN, 2015

* Óxidos de vanádio e tungstênio. ** Multicamadas V_2O_5/V obtidas por oxidação.

2.8 CONTATOS ELÉTRICOS PARA FILMES FINOS DE VO_x

Filmes finos de VO_x podem formar contatos não ôhmicos entre sua superfície e a superfície das pontas de prova do equipamento de caracterização elétrica inviabilizando as medidas diretas. Quando há o contato entre os óxidos de vanádio, que tem natureza

semicondutora, e as pontas de prova normalmente metálicas, ocorre uma transferência de cargas de um lado para o outro a fim de igualar os dois níveis de Fermi, semelhantemente ao que acontece numa junção p-n. O sentido de movimentação das cargas vai depender dos valores relativos das funções trabalho (ϕ) envolvidas. Como os buracos não podem passar do semicondutor para o metal, pois são entidades que só existem no semicondutor, surge um acúmulo de cargas em ambos os lados da junção resultando numa barreira de potencial (Barreira Schottky). A altura da barreira depende do tipo de semicondutor (se tipo p ou tipo n), dos valores relativos das funções trabalho nos dois materiais e da afinidade eletrônica. Diferentemente da junção p-n, a corrente na junção semicondutor-metal é dominada por portadores majoritários sendo importante ressaltar que para contatos entre metal e semicondutor tipo n com $\phi_m < \phi_s$ e metal e semicondutor tipo p com $\phi_s < \phi_m$, o potencial de contato é negativo e não há formação da barreira de potencial. Nesse caso a resistência do contato independe do sentido da corrente e o contato é chamado de contato ôhmico [REZENDE, 2004].

Na literatura são citados como possíveis candidatos a contatos ôhmicos com o VO_x uma dupla camada da liga níquel-cromo e ouro [WANG, 2005], uma dupla camada de cromo e ouro [HAN, 2005] ou um filme fino de alumínio [CASTRO, 2008; ABDEL-RAHMAN, 2015]. O filme de alumínio é sem dúvida a opção mais interessante devido à facilidade de processamento (pode ser depositado por *RF Magnetron Sputtering* no LFF) e menor custo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 O EQUIPAMENTO DE PULVERIZAÇÃO CATÓDICA RF

O equipamento de deposição de filmes finos por pulverização catódica RF (RF Magnetron Sputtering) existente no laboratório foi construído no LFF/IME, mas não permitia depositar multicamadas de filmes finos sem a quebra de vácuo. Sendo assim, a alternativa encontrada foi projetar e construir um novo equipamento para cumprir com o objetivo principal do trabalho.

3.1.1 O EQUIPAMENTO ORIGINAL

O equipamento de RF Magnetron Sputtering era originalmente dotado de um catodo modelo MAK3, desenvolvido pela MEIVAC para alvos de três polegadas de diâmetro, e por isso, só permitia depositar um material por vez sem a quebra de vácuo. Para em seguida depositar outro material era necessário abrir a câmara (quebrar o vácuo) e trocar o alvo.

A câmara tinha formato cilíndrico com 30 cm de diâmetro e era fabricada em aço inoxidável 316. Em seu interior estavam: o catodo MAK3, uma base porta-substrato de cobre com um aquecedor acoplado e um obturador (*Shutter*) para determinar o início e o fim das deposições.

O aquecedor era fabricado em aço inoxidável 304, tinha o formato de um refletor e possuía duas lâmpadas de 1000 W de potência cada. Possibilitava atingir temperaturas superiores a 600 °C e era refrigerado à água. A temperatura era controlada automaticamente por um sistema eletrônico montado no próprio LFF/IME. Este era constituído por um controlador programável de temperatura modelo MC-2438 fabricado pela METALTEX e dois relés de estado sólido de 15 ampères fabricados pela LOTI. A temperatura era medida através de um termopar Cromel-Alumel (tipo K).

A rádio frequência (13,56 MHz padrão internacional) que alimentava o catodo MAK3 era fornecida por uma fonte de RF modelo RFX 600 em conjunto com um casador automático/manual de impedância modelo ATX, ambos fabricados pela ADVANCED ENERGY.

Para evacuar a câmara dispunha-se de um conjunto de bombas de vácuo 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 era feita através de dois controladores de fluxo de massa (*Mass Flow Controller - MFC*) modelo 2179A fabricados pela MKS INSTRUMENTS, sendo um com fluxo máximo de 100 sccm, calibrado para argônio, e outro com fluxo máximo de 2 sccm, calibrado para oxigênio. Os controladores de fluxo de massa eram 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 as deposições era monitorada por um medidor capacitivo de faixa contínua BARATRON® modelo 626A da MKS. Sua faixa de leitura confiável da pressão se estendia de $1. 10^{-5}$ Torr a $1. 10^{-1}$ Torr. Atuando sobre o BARATRON® e sobre a unidade 247D havia um acionador de válvulas de entrada de gases para controle de pressão e fluxo modelo 250E, também da MKS INSTRUMENTS.

Na lateral da câmara havia uma válvula tipo agulha para admissão dos gases e outra grosseira para ventilação. A válvula agulha controlava a entrada de argônio na câmara durante as purgas e a abertura do plasma.

O equipamento de deposição contava ainda com um medidor de pressão tipo catodo frio (PENNING) da BALZERS, utilizado para avaliar a sua pressão base, além de um cilindro de argônio e outro de oxigênio, ambos com 99,99 % de pureza.

A FIG. 3.1 mostra um diagrama esquemático do equipamento de deposição por pulverização catódica RF original do LFF/IME.

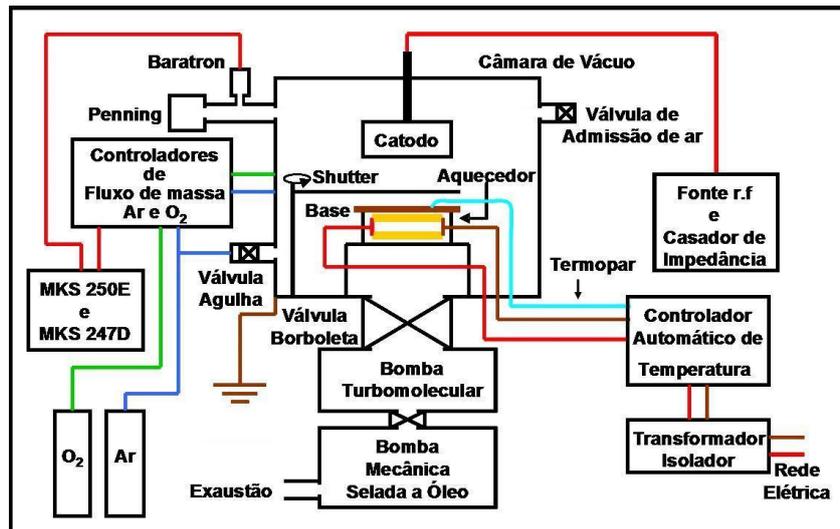


FIG. 3.1 Diagrama esquemático do equipamento de deposição por pulverização catódica RF original pertencente ao LFF/IME.

A FIG. 3.2 mostra uma foto do equipamento original construído no LFF/IME e também uma foto do interior da câmara de deposição.

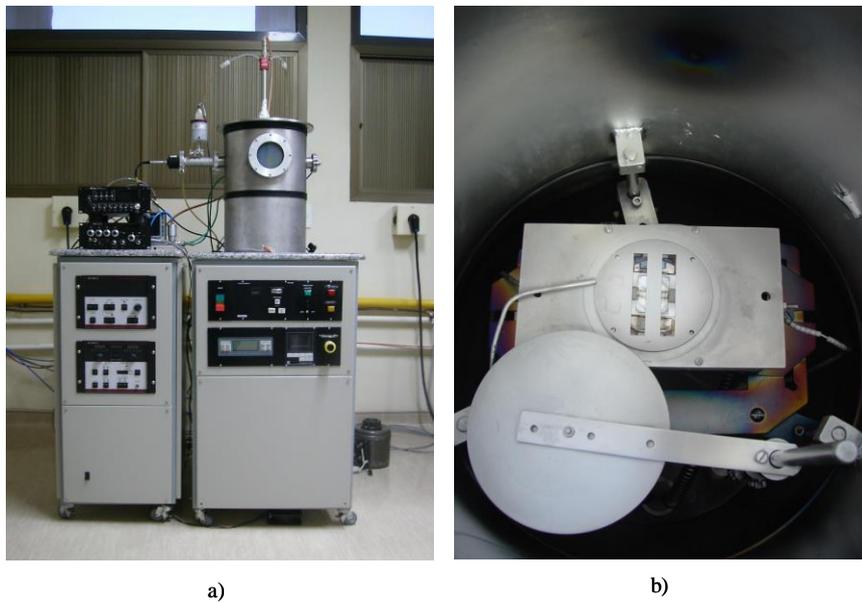


FIG. 3. 2 a) Foto do equipamento de deposição por pulverização catódica RF original construído no LFF/IME. b) Foto do interior da câmara de deposição.

3.1.2 CONSTRUÇÃO DO NOVO EQUIPAMENTO DE RF MAGNETRON SPUTTERING

A concepção do novo equipamento de RF Magnetron Sputtering do LFF/IME teve como base o equipamento original existente no laboratório. Diversas partes e acessórios do equipamento original foram reaproveitados na construção da nova máquina.

O projeto do novo equipamento contemplava a existência de três catodos no interior da câmara de vácuo, cada um trabalharia com um alvo de óxido de vanádio diferente para crescer multicamadas de filmes finos sem quebra de vácuo. Neste ponto, havia duas possibilidades distintas para a configuração geométrica entre os catodos e a base porta-substratos. Na primeira delas, cada catodo estaria posicionado com a face do alvo paralela à base porta-substratos, como mostrado na FIG. 3.3a. Nesse caso, para crescer filmes uniformes em espessura, a base porta-substratos precisaria fazer um movimento de translação e se posicionar logo abaixo do catodo que estivesse trabalhando. Na segunda opção, cada catodo estaria posicionado com a face do alvo inclinada em relação à base porta-substratos, como mostrado na FIG. 3.3b. Nesta opção, para crescer filmes uniformes em espessura a base porta-substratos precisaria fazer apenas um movimento de rotação.

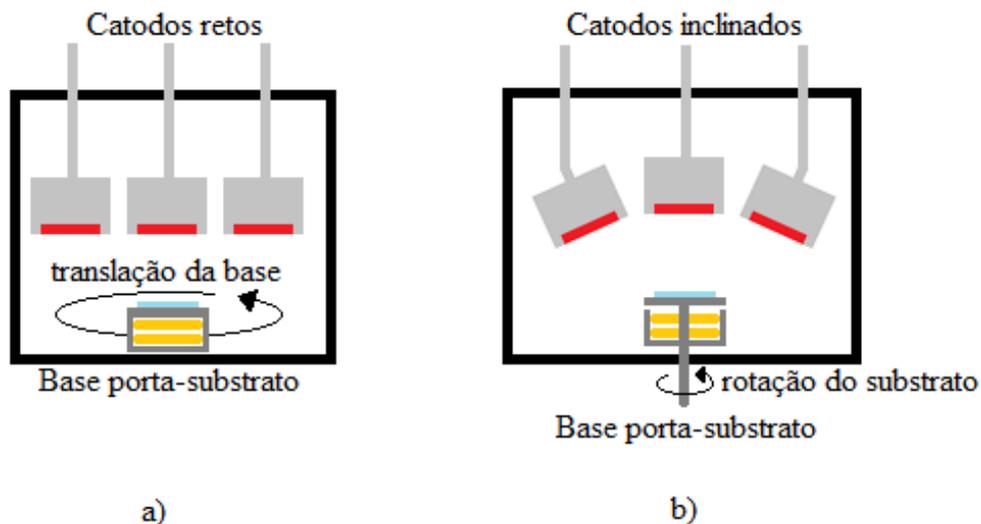


FIG. 3.3 Configurações geométricas entre os catodos e a base porta-substrato. a) Catodos de eixos retos com as faces dos alvos paralelas a base porta-substrato. b) Catodos de eixos inclináveis com as faces dos alvos inclinadas em relação à base porta-substrato.

A primeira opção (FIG. 3.3a) teria como vantagem economizar na aquisição dos catodos com eixo reto, que eram mais baratos em comparação com os catodos com eixo inclinável da segunda opção (FIG. 3.3b). Entretanto, a compra ou até mesmo a construção de uma base

porta-substratos capaz de transladar os substratos dentro da câmara seria mais cara do que adquirir os catodos articuláveis e mais a base porta-substratos com movimento de rotação correspondente à segunda opção. Outro ponto a favor da segunda opção seria a possibilidade de realizar co-deposições com o equipamento de RF Magnetron Sputtering na configuração de catodos inclinados em relação à base porta-substratos. Neste caso, dois alvos seriam pulverizados ao mesmo tempo para formar um filme fino. Portanto, devido as vantagens da opção com catodos inclináveis em relação à opção com catodos retos, foram adquiridos três catodos articuláveis para alvos de 3 polegadas de diâmetro (FIG. 3.4) fabricados pela MEIVAC e também uma nova base porta-substratos (FIG. 3.5).



FIG. 3.4 Catodo com eixo articulável de ajuste manual [MEIVAC, 2015].



FIG. 3.5 Base porta-substrato com aquecedor e controle de velocidade de rotação.

A nova base porta-substratos apresentada na FIG. 3.5 foi fabricada pela AJA INTERNATIONAL. Ela possui um aquecedor que funciona com duas lâmpadas alógenas de 500 W cada, tem refrigeração à água, controle automático de velocidade de rotação dos substratos, regulagem de altura pelo lado externo e controle automático de temperatura por intermédio de um termopar tipo K. A nova base porta-substratos é protegida da deposição de

materiais condutores que podem eventualmente provocar curtos-circuitos em seus fios e conectores por um escudo feito a partir de uma chapa fina de aço inoxidável que a envolve completamente.

Os novos catodos articuláveis da MEIVAC (FIG. 3.4) não possuíam um *Shutter* ou qualquer tipo de proteção para os alvos. Assim, durante a deposição de um material os alvos dos outros dois catodos iriam receber material do catodo que estivesse sendo pulverizado. Para evitar a contaminação dos alvos foi criado um escudo de proteção usando um *feedthrough* de movimento e uma chapa vazada de aço inoxidável. A chapa tem um orifício circular do tamanho do alvo que deixa em exposição apenas um catodo por vez, ou seja, ela cobre os dois catodos que não estão sendo utilizados enquanto o terceiro catodo é pulverizado. A escolha do catodo que é pulverizado é realizada através de uma chave seletora eletrônica marca REVII modelo RFSW-1/3, especialmente construída para essa finalidade. A chave seletora coloca uma carga nos outros dois catodos que não estão sendo utilizados mantendo o sistema casado.

Independentemente da configuração geométrica escolhida para os catodos, a câmara de deposição original precisaria ser substituída por outra de maior espaço físico interno para acomodar os três catodos e a base porta-substratos.

A nova câmara de deposição do RF Magnetron Sputtering foi idealizada e projetada no LFF/IME. Dois formatos foram pensados para a construção da câmara. No primeiro, seria mantido o formato cilíndrico original como mostrado na FIG. 3.2, mas com diâmetro maior; e no segundo, seria adotado um formato cúbico. A construção da câmara em formato cilíndrico seria mais barata que em formato cúbico. No entanto, com o formato cilíndrico o carregamento dos substratos seria feito através da abertura da tampa superior, a mesma onde estariam inseridos os três catodos. Os constantes movimentos de abertura e fechamento da tampa, toda vez que fossem carregados novos substratos na câmara, ocasionariam danos aos cabos e aos conectores dos catodos. Além dos problemas que seriam causados pelos movimentos de abertura e fechamento da tampa superior, o formato cilíndrico como adotado no equipamento de RF Magnetron Sputtering original (FIG. 3.2) não possuía boa acessibilidade para eventuais operações de manutenção. O formato cúbico envolveria mais etapas de soldagem e usinagem na sua construção e por isso seria mais caro quando comparado ao formato cilíndrico. Todavia, teria como principais benefícios à acessibilidade e a facilidade para integração de acessórios e operações de manutenção.

Mediante o exposto, o formato cúbico foi escolhido para fabricar a câmara de deposição do novo equipamento de RF Magnetron Sputtering do LFF/IME.

Na FIG. 3.6 são mostrados detalhes do projeto da câmara de deposição em formato cúbico do RF Magnetron Sputtering.

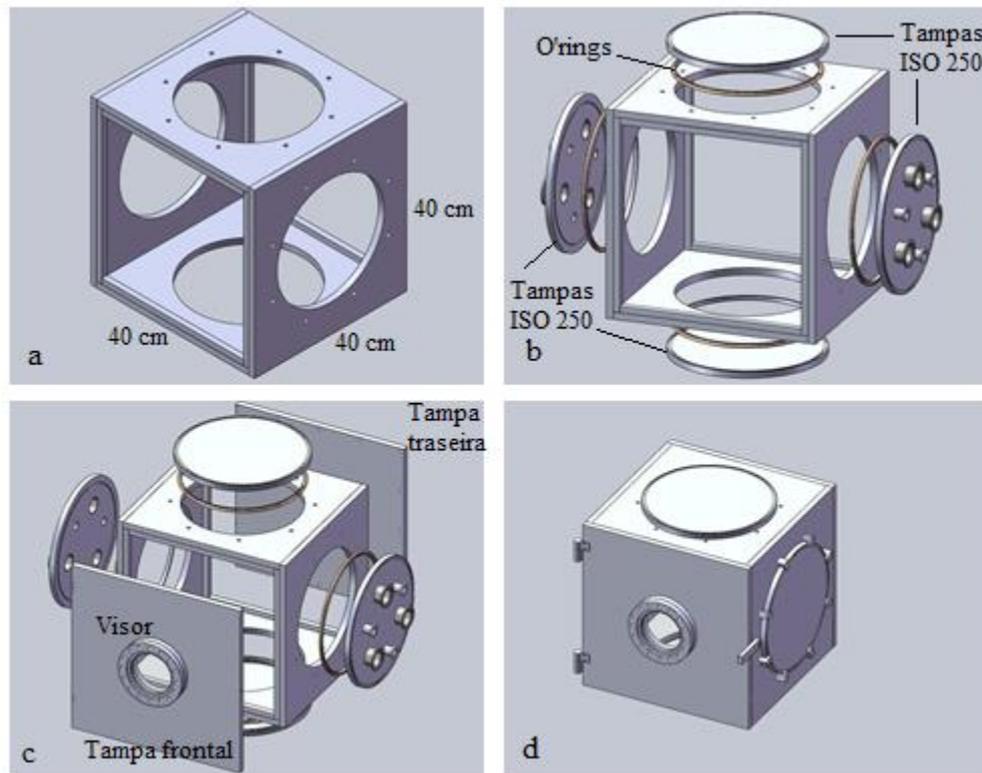


FIG. 3. 6 a) Câmara com formato cúbico. b) Tampas circulares no padrão ISO 250 e O`rings. c) Tampa frontal com visor e tampa traseira. d) Câmara completa.

A nova câmara foi fabricada em aço inoxidável 304 com 40 cm de aresta (FIG. 3.6a). O formato cúbico possibilitou ter tampas removíveis com vedação por anéis (*O`rings*) de Viton® em todas as faces da câmara (FIG. 3.6b). A tampa traseira mostrada na FIG. 3.6c tem formato quadrado, não possui acessórios instalados e pode ser aberta durante operações de manutenção. A tampa frontal mostrada na FIG. 3.6c também tem formato quadrado, funciona como porta da câmara e possui um visor de vidro Pirex® para acompanhar o processamento dos filmes. As tampas das duas faces laterais e das faces superior e inferior são mostradas na FIG. 3.6b, todas têm formato circular no padrão ISO 250. As tampas das faces laterais possuem passantes de vácuo (*Feedthrough*) para conectar medidores de pressão, entradas de gases, válvula de ventilação e etc. Na tampa da face superior foi adicionado um anel alongador para permitir a instalação dos três catodos como pode ser visto na FIG. 3.7 e na

tampa da face inferior foi instalada a nova base porta-substrato mostrada na FIG. 3.5. O formato cúbico e as tampas removíveis deixaram a campânula extremamente versátil para integração de acessórios e com grande acessibilidade para operações de manutenção.

Para obter maior controle e melhorar a reprodutibilidade no processo de deposição de filmes finos foi incorporado ao equipamento de RF Magnetron Sputtering um monitor de espessura/taxa de deposição. O monitor de espessura é do tipo oscilador de cristal de quartzo modelo STM-100, desenvolvido pela SYCON INSTRUMENTS, e permite monitorar a taxa de deposição e a espessura dos filmes durante o seu crescimento “*in-situ*”. Seu funcionamento está baseado na diminuição da frequência de oscilação do cristal de quartzo conforme o material se deposita em sua superfície. No processamento de multicamadas de filmes finos, o monitor de espessura tem um papel fundamental no controle do processo e na sua reprodutibilidade, pois permite crescer cada camada com a espessura desejada.

A fonte de RF modelo RFX 600 e o casador de impedância modelo ATX do equipamento de deposição original, ambos fabricados pela ADVANCED ENERGY, não foram reaproveitados no novo equipamento. Uma nova fonte de RF e um novo casador de impedância, ambos fabricados pela AJA INTERNATIONAL, substituíram os equipamentos antigos. Os equipamentos novos são mais modernos, permitem programar rampas e patamares diretamente na fonte de potência RF ou serem controlados via computador. Além da possibilidade de automatizar procedimentos que antes só poderiam ser feitos manualmente, a nova fonte de RF e o novo casador de impedância eliminaram as instabilidades do plasma comumente observadas nas deposições realizadas com o antigo equipamento.

O sistema de bombeamento do equipamento de Sputtering original, composto por uma bomba mecânica selada a óleo e outra turbomolecular, também não pôde ser reaproveitado no novo equipamento. A unidade de controle e potência da bomba turbo molecular modelo TPH 220 da PFEIFFER é muito antiga e apresentava problema. Sem possibilidade de conserto, todo o sistema de bombeamento foi trocado por um conjunto composto por uma bomba mecânica seca tipo Scroll, modelo XDS 10, e uma bomba turbomolecular modelo EDX 200, ambas da EDWARDS.

A construção do novo equipamento de *RF Magnetron Sputtering* foi finalizada com a aquisição de um gabinete (Rack) com maior espaço físico para abrigar os acessórios novos e também os reaproveitados do equipamento de Sputtering original mostrado na FIG. 3.2. Todo o sistema de admissão de gases composto pelos controladores de fluxo de massa para argônio e oxigênio, a unidade de potência modelo 247D, o acionador de válvulas modelo 250E e o

BARATRON® modelo 626A foram reaproveitados do equipamento original e devidamente alocados no novo gabinete. Os novos acessórios como o controlador da base porta-substrato, a fonte de RF e o casador de impedância também foram alocados no novo gabinete. O novo equipamento de *RF Magnetron Sputtering*, mostrado na FIG. 3.7, permite ao Laboratório de Filmes Finos do IME ousar em novos trabalhos em tecnologia de filmes finos. Um diagrama esquemático completo do novo *Sputtering* pode ser visto na FIG. 3.8.



FIG. 3.7 a) Equipamento de *RF Magnetron Sputtering* do LFF/IME. b) interior da câmara de deposição destacando a base porta-substrato e o conjunto de catodos.

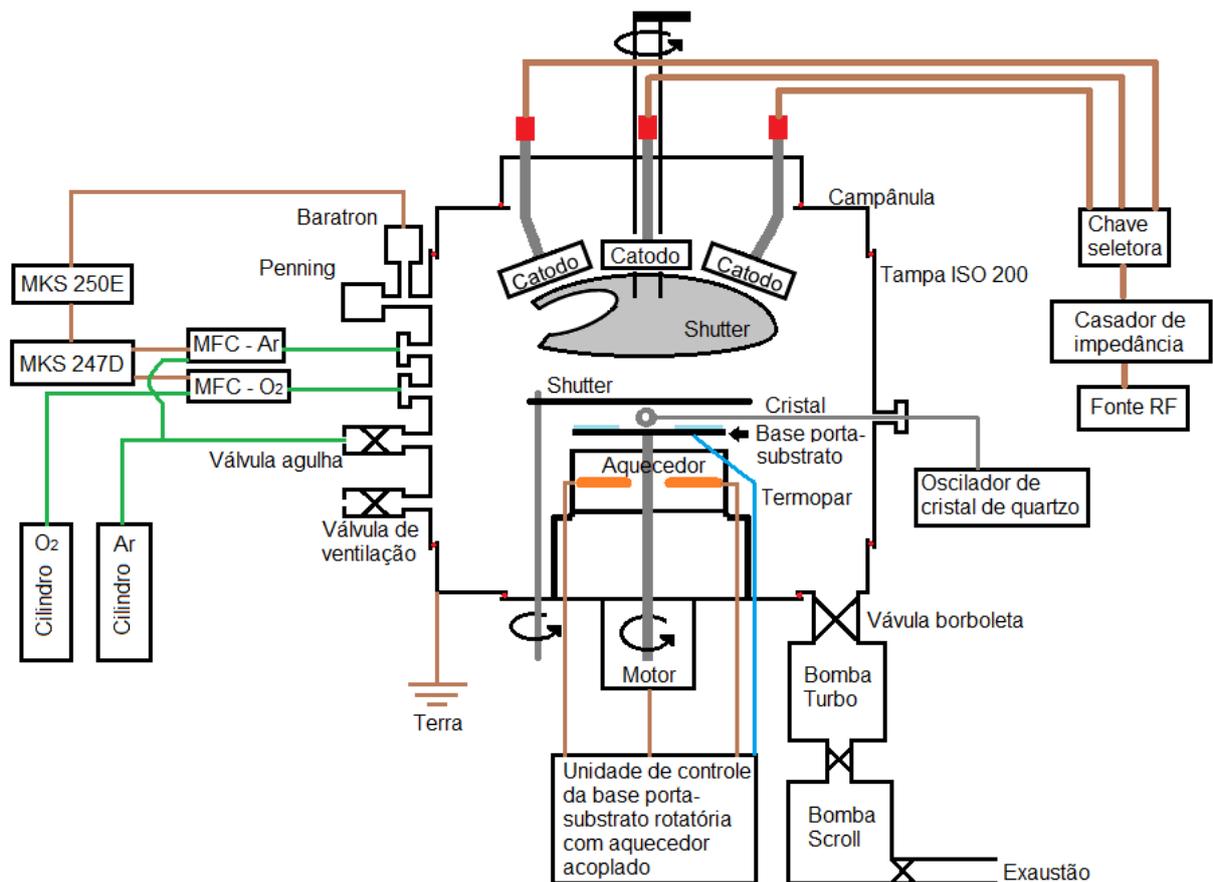


FIG. 3.8 Diagrama esquemático do novo equipamento de RF Magnetron Sputtering do IME.

3.2 O EQUIPAMENTO DE CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

O TCR e a resistividade elétrica são os parâmetros mais importantes na caracterização de filmes finos de VO_x empregados em dispositivos do tipo bolômetro. Para obter estas propriedades foi necessário construir um equipamento de caracterização elétrica capaz de realizar as medidas de resistência elétrica em função da temperatura em ambiente de vácuo e com aquisição automática de dados. A FIG. 3.9 mostra uma foto do equipamento de caracterização elétrica construído para medir o TCR das amostras de VO_x .



FIG. 3.9 Vistas das partes constituintes do equipamento de caracterização elétrica.

O equipamento de caracterização elétrica da FIG. 3.9 é subdividido em três partes básicas: um sistema de vácuo, um sistema de controle de temperatura e um sistema de medida de resistência elétrica e temperatura ($R \times T$). Uma descrição mais detalhada de cada uma das três partes será dada a seguir.

3.2.1 SISTEMA DE VÁCUO

A construção de um sistema de vácuo foi necessária para minimizar os efeitos da atmosfera durante a obtenção do TCR das amostras de VO_x . A umidade e o oxigênio eram um empecilho às medidas de resistência elétrica em função da temperatura para os filmes de óxidos de vanádio. Quando a temperatura era inferior a ambiente, ocorria a condensação de água na superfície da amostra. Conforme a temperatura aumentava, aproximando-se dos 90 °C, a presença de oxigênio podia oxidar a superfície do filme e aumentar o percentual da fase V_2O_5 . Outro ponto importante era o fato das propriedades elétricas dos óxidos de vanádio serem bastante sensíveis a alguns gases presentes na atmosfera, como os óxidos nitrosos, o que justificava inclusive sua aplicação como sensores de gases [RELLA, 1999; YUBO, 2006; ABBASI, 2015].

O sistema de vácuo do equipamento de caracterização elétrica é simples, mas cumpre devidamente o seu papel. A câmara de vácuo é formada por um cilindro de 10 cm de altura por 17 cm de diâmetro, uma base e uma tampa. O cilindro e a base são de alumínio e a tampa de acrílico. As vedações da câmara são obtidas por dois anéis de Viton® (*O'rings*), um na base e o outro na tampa. Sobre um pequeno suporte de Teflon® fixado no centro da base estão montados os acessórios do sistema de controle de temperatura e os acessórios do

sistema de medida de resistência elétrica e temperatura ($R \times T$). Para evacuar a câmara é usada uma bomba mecânica de palhetas rotativas lubrificadas a óleo, modelo 141 produzida pela Primar, comumente usada em dessecadores a vácuo. O nível de vácuo obtido é grosseiro (~25 Torr), porém suficiente para os propósitos do trabalho.

3.2.2 O SISTEMA DE CONTROLE DE TEMPERATURA

O sistema de controle de temperatura permite variar a temperatura das amostras de 10 a 80 °C. É composto por duas pastilhas Peltier, um termopar tipo K, um controlador programável de temperatura modelo MC-2438 fabricado pela Metaltex, um relé de estado sólido modelo T0605C-M fabricado pela Teletronic e uma fonte de corrente contínua com saídas de 5 e 12 volts modelo ATX, comumente usada em computadores e responsável por energizar as pastilhas Peltier. A FIG. 3.10 mostra um diagrama esquemático do sistema de controle de temperatura.

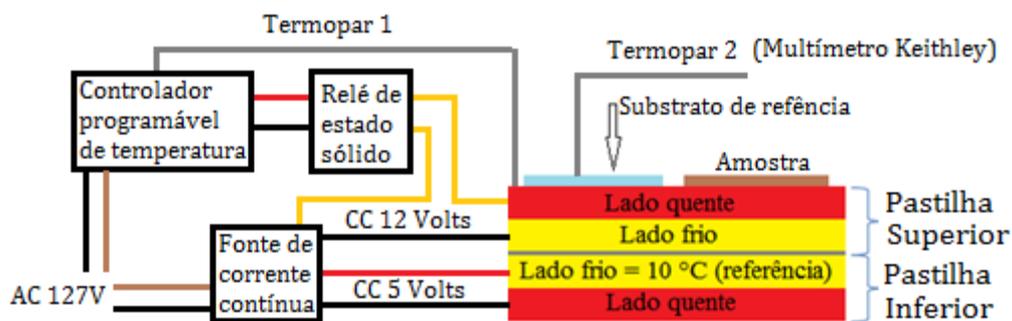


FIG. 3.10 Diagrama esquemático do sistema de controle de temperatura do equipamento de caracterização elétrica.

Durante o funcionamento do sistema de controle de temperatura, a pastilha Peltier inferior (FIG. 3.10) permanece constantemente energizada com 5 volts para manter a superfície da pastilha em aproximadamente 10 °C, sendo esta a menor temperatura atingida pelo sistema (temperatura de referência para a pastilha superior). A pastilha superior é então alimentada por pulsos de 12 volts e corrente máxima de 3 ampères, comandados pelo controlador programável de temperatura. Controlando a duração dos pulsos, a temperatura na superfície da pastilha superior pode ser variada de 10 °C (temperatura de referência) até 80 °C. Em contato com a superfície da pastilha superior, um termopar tipo K (Termopar 1)

fornece o sinal de referência para o controlador programável de temperatura gerenciar o sistema.

3.2.3 O SISTEMA DE MEDIDA DE RESISTÊNCIA E TEMPERATURA

O sistema de medida de resistência elétrica e temperatura é comandado por computador e possui aquisição automática de dados. O sistema é composto por um conjunto de quatro sondas (agulhas), um termopar tipo K, um Fonte/Medidor (*Source/Meter*) modelo 2400 da Keithley, um multímetro digital modelo 2000 da Keithley e um computador com o software LabVIEW®. O *Source/Meter* e o multímetro digital são controlados através do software LabVIEW® e permitem a aquisição automática dos dados de resistência em função da temperatura.

A resistência elétrica das amostras é obtida pelo *Source/Meter* através do método de quatro pontas. As agulhas estão presas a hastes de alumínio que servem como manipuladores. Os quatro manipuladores estão presos ao suporte de Teflon® no interior da câmara de vácuo através de parafusos com molas. As molas têm a função de manter o contato entre as agulhas e a amostra. A FIG. 3.11 mostra o suporte de Teflon®, os manipuladores e as agulhas do equipamento de caracterização elétrica.

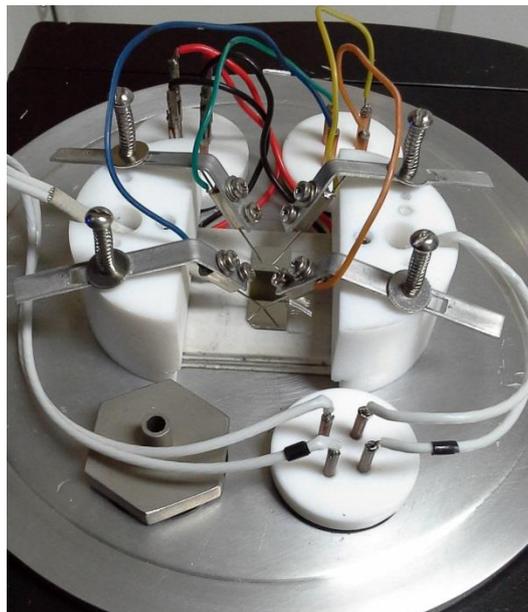


FIG. 3.11 Interior da câmara do equipamento de caracterização elétrica destacando: amostra; agulhas e manipuladores.

Enquanto o *Source/Meter* obtém a resistência da amostra, o multímetro coleta a sua temperatura. Um termopar tipo K (Termopar 2) toma a temperatura em um substrato de referência idêntico ao utilizado nas deposições para que não haja interferência na obtenção da resistência, caso o termopar estivesse colocado diretamente sobre a amostra. Os dados são armazenados em um arquivo no computador e podem ser trabalhados em softwares como o Excel®, Origin® ou Matlab® para a obtenção do *TCR*. A FIG. 3.12 apresenta a tela do programa de aquisição automática de dados desenvolvido em LabVIEW®.

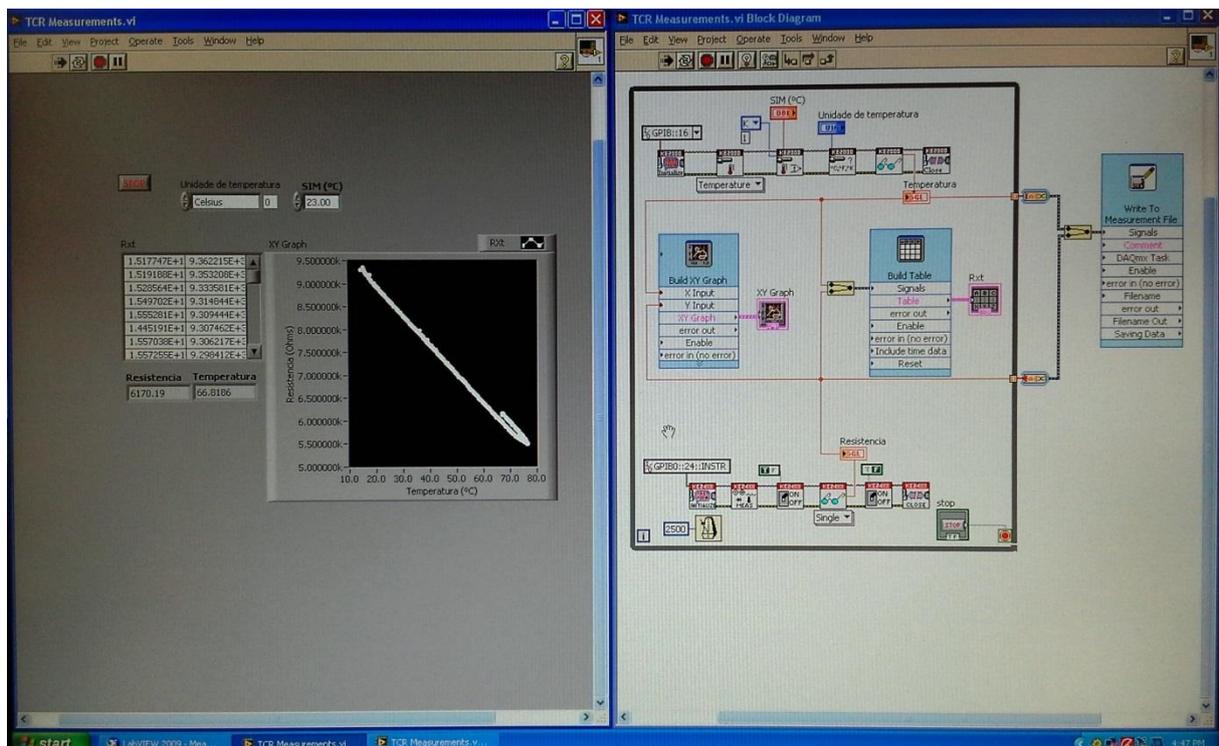


FIG. 3.12 Vista da tela do programa de aquisição automática de dados para medida do *TCR* dos filmes de VO_x desenvolvido em LabVIEW®.

3.3 SUBSTRATO PARA A DEPOSIÇÃO DO VO_x

Os substratos utilizados como suporte aos filmes de VO_x foram lâminas de vidro lisas (sodalime) indicadas para microscopia. As lâminas de vidro foram escolhidas para este trabalho em função do menor custo em relação ao substrato de silício, tradicionalmente empregado na indústria de microeletrônica.

3.3.1 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

As lâminas de vidro foram cortadas em pedaços de 26x10 mm². Em seguida, foi usado um tecido de algodão embebido em éter de petróleo para remover a gordura proveniente do manuseio do vidro durante o corte. O resíduo de éter de petróleo, oriundo da etapa anterior, foi removido mergulhando os substratos em um 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 ultrassom por 10 minutos. Para remover o resíduo de detergente, foram realizados enxágues com água destilada aquecida, até que não fosse mais observada a presença de espuma. Os substratos foram novamente aquecidos próximo à fervura em água deionizada e em seguida agitados por ultrassom por mais 10 minutos. A limpeza foi finalizada com a secagem dos substratos em uma estufa com lâmpada infravermelha.

3.3.2 PADRONIZAÇÃO DO TAMANHO DAS AMOSTRAS

Com a finalidade de padronizar o tamanho e o formato das amostras foi usado um conjunto de máscaras durante as deposições. Mostradas na FIG. 3.13, as máscaras foram fabricadas a partir de chapas de aço inoxidável 304 com 0,4 mm de espessura por corte a laser. A padronização de tamanho e formato foi importante principalmente na comparação das medidas de resistência elétrica e *TCR* dos filmes. A utilização das máscaras fez com que todas as amostras tivessem a mesma área superficial quadrada de 10x10 mm² e, dessa forma, o valor da sua resistência elétrica fosse igual ao da sua Resistência de Folha (*Sheet Resistance*), dada em Ohms por quadrado (*Square*) (Ω/Sq).



FIG. 3.13 Máscaras utilizadas nas deposições: a) Máscara 1- mantém os seis substratos fixos nas posições (A, B, C, D, E, F); b) Máscara 2 – usada nas deposições de VO_x ; c) Máscara 3 – usada nas deposições dos contatos elétricos. [CASTRO, 2008].

A máscara 1 foi usada para manter os substratos fixos sobre a base porta-substrato, impedindo que saíssem das suas posições enquanto a base fazia seu movimento de rotação. A máscara 2 foi colocada sobre a máscara 1 e tinha por finalidade delimitar a área de deposição do VO_x . Após a deposição do VO_x houve a quebra de vácuo e a máscara 2 foi trocada pela máscara 3 para delimitar a área dos contatos de alumínio.

3.4 PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS DE VO_x

Inicialmente foram fabricadas camadas individuais de filmes finos de V_2O_3 , VO_2 e V_2O_5 sobre substratos de vidro, a partir das fontes (alvos) destes materiais. Esta etapa foi essencial e teve como finalidade estabelecer os melhores parâmetros para a obtenção de cada camada com a mesma estequiometria do alvo ou a mais próxima possível.

Em seguida foram fabricadas estruturas de multicamadas de filmes finos de óxidos de vanádio, sem quebra de vácuo, a partir dos três alvos, usando os parâmetros obtidos na etapa inicial. Foram produzidas 6 (seis) estruturas de empilhamento do tipo Vidro/ V_2O_3 / VO_2 / V_2O_5 , onde cada camada de material foi depositada a partir do alvo com sua respectiva composição. As seis estruturas foram as possíveis combinações de empilhamento.

3.4.1 PROCEDIMENTO DE FABRICAÇÃO DOS FILMES DE VO_x .

A preparação do sistema de deposição para a produção dos filmes de VO_x começou com a transferência dos substratos da estufa de secagem para a interior da câmara do *RF Magnetron Sputtering*. Nesta etapa, finas tiras de uma fita adesiva de poliimida (Kapton®)

foram coladas na superfície de um substrato de vidro com espaçamento de aproximadamente 0,5 milímetros. A fita protegeu o substrato da deposição de material, restando um degrau abrupto após serem cuidadosamente retiradas. Os degraus destinaram-se à medida da espessura dos filmes com o perfilômetro (Veeco).

Após posicionar os substratos sobre a base porta-substrato no interior da câmara de vácuo, o sistema foi bombeado até atingir uma pressão base inferior a 8×10^{-6} Torr. Em seguida, foram realizadas três purgas com argônio à pressão de $2,5 \times 10^{-2}$ Torr para garantir uma atmosfera residual inerte. Nas deposições realizadas com aquecimento de substrato, o aquecedor foi ligado no mesmo instante que as bombas de vácuo para diminuir o tempo de bombeamento até atingir a pressão base.

Ao término da terceira purga, a pressão na câmara foi aumentada até aproximadamente $2,5 \times 10^{-2}$ Torr com a introdução de argônio para facilitar a ignição do plasma. Nesta pressão o plasma foi iniciado com potência inferior a 5 W, com o *Shutter* fechado.

Iniciado o plasma, a potência foi aumentada à taxa de 5 W/min até atingir o nível de deposição. Durante a rampa de subida da potência, ao atingir 25 W, a pressão pôde ser reduzida de $2,5 \times 10^{-2}$ Torr até o nível da pressão de deposição sem que houvesse risco de desligamento indevido do plasma. Após atingir os valores de potência e pressão de deposição, aguardou-se o tempo necessário à estabilização da taxa de deposição (limpeza do alvo), antes da abertura do *Shutter* (Início da deposição).

Obtida a espessura desejada, indicada no cristal de quartzo, o *Shutter* foi acionado dando fim ao processo de deposição. A potência foi baixada com a mesma taxa usada na subida para evitar um choque térmico no alvo. Quando a potência atingiu 25 W, a pressão foi aumentada para $2,5 \times 10^{-2}$ Torr. Esse procedimento manteve o plasma estável enquanto a potência era reduzida até o seu completo desligamento.

Para em seguida depositar outra camada de VO_x sobre a anterior (fazer uma multicamada), bastou repetir o procedimento descrito anteriormente a partir da iniciação do plasma e aumento da potência utilizando outro catodo. Não foram realizadas purgas adicionais, uma vez que o sistema foi purgado antes de se iniciar a primeira deposição e não houve quebra de vácuo durante a deposição das multicamadas.

A TAB. 3.1 apresenta os parâmetros comuns utilizados em todas as deposições.

TAB. 3.1 Parâmetros comuns a todas as deposições.

Parâmetro	Valor
Pressão base do sistema (Torr)	$\leq 8 \times 10^{-6}$
Purgas com argônio	3
Pressão para abertura do plasma e purgas (Torr)	$2,5 \times 10^{-2}$
Distância de trabalho (alvo-substrato) (mm)	75
Tempo de limpeza dos alvos (min)	10

De acordo com a revisão bibliográfica realizada para o desenvolvimento deste trabalho verificou-se que a temperatura do substrato, a potência de deposição, a pressão de deposição e a distância entre o alvo e o substrato eram os parâmetros de controle mais importantes para o crescimento de filmes finos pela técnica de pulverização catódica. Dentre estes parâmetros, a temperatura do substrato e a pressão de deposição foram os de maior relevância. Dessa forma, durante a produção das amostras foram mantidos alguns parâmetros constantes a fim de isolar os de maior relevância para o processo.

3.4.2 DEPOSIÇÕES PRELIMINARES

Nas primeiras deposições (deposições preliminares) foram obtidos os melhores parâmetros de deposição para a produção de amostras no equipamento de *RF Magnetron Sputtering* do LFF/IME. Nesta fase da produção de amostras cada material foi depositado individualmente no substrato. Após determinar os parâmetros de deposição para cada material (V_2O_3 , VO_2 e V_2O_5), prosseguiu-se para a fase de fabricação das multicamadas.

O primeiro parâmetro estabelecido foi a distância de trabalho (distância entre o alvo e o substrato). Em sistemas de deposição de filmes finos por pulverização catódica em ângulo com os substratos, o ajuste do ângulo de incidência era fundamental para alcançar uma boa uniformidade na deposição, principalmente quando as distâncias de trabalho, pressões de deposição e materiais eram alterados. Sem a possibilidade de ajustar o ângulo dos catodos pelo lado externo da câmara, ou seja, sem o ajuste “*in-situ*”, a melhor opção foi manter a mesma configuração geométrica de ângulo de incidência e distância de trabalho para todas as deposições realizadas.

A composição química da atmosfera da câmara era um parâmetro de fundamental importância nas deposições de VO_x . A rota mais empregada para obter filmes finos de VO_x era a pulverização catódica de um alvo de vanádio na presença de uma atmosfera reativa ($\text{Ar} + \text{O}_2$) com aquecimento dos substratos. No entanto, o diagrama de fases do sistema Vanádio-Oxigênio mostra que o intervalo entre as diversas fases dos óxidos de vanádio é bastante estreito. Assim, a obtenção de uma determinada fase de óxido de vanádio, como V_2O_3 ou VO_2 , era um feito difícil de realizar, exigia um controle bastante fino da mistura de argônio e oxigênio além de tratamentos térmicos posteriores com temperaturas que normalmente se aproximavam dos $400\text{ }^\circ\text{C}$. Apesar de ainda ser a rota mais empregada para obtenção de filmes de VO_x , a pulverização catódica reativa, por ser de difícil controle, não apresentava boa reprodutibilidade.

A utilização dos alvos com fases específicas de óxidos de vanádio como V_2O_3 , VO_2 e/ou V_2O_5 , ao invés do alvo de vanádio, trouxe grande vantagem. Como os alvos já possuíam as estequiometrias desejadas, não houve necessidade de empregar uma atmosfera reativa durante as deposições e nem de realizar tratamentos térmicos posteriores em altas temperaturas. Logo a pulverização a partir dos alvos de óxidos de vanádio apenas com argônio apresentou excelente reprodutibilidade de resultados.

A pressão na câmara de deposição era um parâmetro que influenciava diretamente a taxa de deposição e a qualidade dos filmes no processo de pulverização catódica. Trabalhar com pressões menores diminuiu o espalhamento do material arrancado do alvo pelas moléculas do gás (maior livre caminho médio), melhorando as propriedades do filme depositado no substrato. Em testes realizados com o equipamento de *RF Magnetron Sputtering* do LFF foi possível manter o plasma estável com pressões da ordem de 1 mTorr.

A potência *RF*, responsável por acelerar os íons de argônio que promoviam a pulverização do alvo no catodo, era outro parâmetro que influenciava diretamente a taxa de deposição dos filmes. Mantendo os demais parâmetros constantes, a taxa de deposição pôde ser controlada através da potência. Elevar a potência dava mais energia aos íons de argônio no plasma, aumentava a taxa de bombardeamento do alvo e também a energia cinética das moléculas que chegavam ao substrato. No entanto, a potência não poderia ser tão alta ao ponto de promover uma implantação de íons de argônio no alvo. O cristal de quartzo foi usado para monitorar a influência da potência *RF* sobre a taxa de deposição dos filmes de VO_x .

A temperatura do substrato era um dos parâmetros mais relevantes na deposição de filmes finos de VO_x por pulverização catódica. O parâmetro era decisivo quando se desejava obter filmes de óxidos de vanádio cristalinos. Em deposições realizadas sem aquecimento dos substratos, normalmente, os filmes obtidos eram amorfos ou nanocristalinos [ABBASI, 2015]. Para manter a compatibilidade entre o processamento dos filmes de VO_x e a tecnologia de circuitos integrados (CMOS), a temperatura dos substratos durante as deposições não deveria exceder os 350°C [ABDEL-RAHMAN, 2015]. No entanto, outros pesquisadores reportaram que a temperatura de 400 °C era compatível com a tecnologia CMOS [DAI, 2008; WANG, 2004; WANG, 2015].

A construção do novo equipamento de RF Magnetron Sputtering e a utilização dos alvos cerâmicos de V₂O₃, VO₂ e V₂O₅ possibilitaram obter maior controle no processamento dos filmes de VO_x. A utilização do cristal de quartzo facilitou entender a influência dos parâmetros pressão e potência sobre a taxa de deposição dos filmes, e a impossibilidade de ajustar o ângulo dos catodos “*in-situ*” foi contornada ao fixar tanto o ângulo quanto a distância de trabalho para os três catodos.

Os critérios adotados na escolha dos melhores parâmetros de deposição com cada alvo de óxido de vanádio foram: a maximização do *TCR*; a minimização da resistividade elétrica e a minimização da temperatura de deposição. Foram consideradas apenas as sequências de deposições que possuíam boa reprodutibilidade de resultados. A TAB. 3.2 apresenta as principais sequências de deposições usadas para se extrair os melhores parâmetros.

TAB. 3.2 Deposições preliminares com os alvos de V₂O₃, VO₂ e V₂O₅.

Amostra	Potência (W)	Espessura (Å)	Tempo (s)	Taxa (Å/s)	Temperatura (°C)	Resistência (kΩ/Sq)	TCR (%/K)
V ₂ O ₃ _20	120	562	2060	0,27	20	177,70	-3,79
V ₂ O ₃ _35	120	707	2714	0,26	35	55,80	-2,04
V ₂ O ₃ _45	120	675	2565	0,26	45	6,20	-2,18
V ₂ O ₃ _60	120	660	2495	0,26	60	3,74	-2,19
V ₂ O ₃ _150	120	654	4447	0,15	150	0,15	-0,14
VO ₂ _25	120	845	2700	0,31	25	Isolante	/
VO ₂ _90	120	711	3033	0,23	90	1100	-3,77
VO ₂ _100	120	806	2765	0,29	100	485,90	-3,18
VO ₂ _105	120	767	3160	0,24	105	11,73	-2,06
VO ₂ _110	120	835	2800	0,30	110	30,99	-1,95
VO ₂ _120	120	1200	5660	0,21	120	0,22	-0,74
VO ₂ _150	120	689	3990	0,17	150	0,27	-0,60
VO ₂ _180	120	642	2990	0,22	180	0,28	-0,54

V ₂ O ₅ _25	150	1060	3600	0,29	25	Isolante	/
V ₂ O ₅ _100	150	1308	4840	0,27	100	704,70	-3,62
V ₂ O ₅ _110	150	1279	4757	0,27	110	581,80	-4,41
V ₂ O ₅ _120	150	1286	4910	0,26	120	189,17	-1,51
V ₂ O ₅ _140	150	1234	4640	0,27	140	68,66	-1,08
V ₂ O ₅ _160	150	1283	4935	0,26	160	0,31	-0,72
V ₂ O ₅ _250	150	1725	6000	0,29	250	0,23	-0,47

Cada amostra aproveitada durante a fase de deposições preliminares foi identificada na TAB. 3.2 com o tipo de alvo utilizado seguido da temperatura do substrato. Por exemplo: a amostra V₂O₃_45 foi produzida usando o alvo de V₂O₃ e substrato aquecido a 45 °C. Na TAB. 3.2 foram destacadas com sombreado na cor cinza as amostras fabricadas a partir dos alvos de V₂O₃, VO₂ e V₂O₅ que apresentaram o melhor compromisso entre alto TCR, baixa Resistência de folha e baixa temperatura do substrato. Estes parâmetros são apresentados separadamente na TAB. 3.3.

TAB. 3.3 Melhores parâmetros de deposição para os alvos de V₂O₃, VO₂ e V₂O₅ no *RF Magnetron Sputtering* do LFF/IME.

Material (Alvo)	Potência (W)	Pressão (mTorr)	Temperatura (°C)	Distância Alvo-Substrato (mm)
V ₂ O ₃	120	1,00	60	75
VO ₂	120		105	
V ₂ O ₅	150		110	

3.4.3 DEPOSIÇÃO DAS MULTICAMADAS VO_x

Após estabelecer os melhores parâmetros para a deposição com cada alvo (V₂O₃, VO₂ e V₂O₅) individualmente na etapa de deposições preliminares, pôde-se passar à fase da deposição das multicamadas.

O processo de deposição das multicamadas de filmes finos de VO_x seguiu os mesmos passos utilizados na deposição de cada material individualmente. O único percalço foi o intervalo de tempo entre as deposições de cada camada. A inércia térmica da base porta-substrato do *RF Magnetron Sputtering*, principalmente ao resfriar, fez com que o tempo necessário ao ajuste dos parâmetros de deposição do próximo material superasse uma hora. Assim, depositar cada camada que compõe uma amostra de multicamadas sem aquecimento

de substrato seria o ideal em termos de rapidez e facilidade de processamento. Na impossibilidade das deposições serem realizadas sem aquecimento de substrato, o ideal seria ter as temperaturas de processamento próximas para diminuir o intervalo entre cada deposição e tornar o processamento total menos demorado.

A TAB. 3.4 apresenta, em ordem de deposição, as seis estruturas de multicamadas produzidas e seus parâmetros de deposição.

TAB. 3.2 Parâmetros de deposição das estruturas de multicamadas de filmes finos de VO_x.

Amostra	Ordem de deposição	Potência (W)	Temperatura (°C)	Espessura (Å)
3/2/5	Vidro\VO ₂ \VO ₂ \VO ₂ \V ₂ O ₅	120 / 120 / 150	60 / 105 / 110	981 ± 30
3/5/2	Vidro\V ₂ O ₃ \V ₂ O ₅ \VO ₂	120 / 150 / 120	60 / 110 / 105	1049 ± 14
2/3/5	Vidro\VO ₂ \V ₂ O ₃ \V ₂ O ₅	120 / 120 / 150	105 / 60 / 110	1040 ± 10
2/5/3	Vidro\VO ₂ \V ₂ O ₅ \V ₂ O ₃	120 / 150 / 120	105 / 110 / 60	1022 ± 17
5/3/2	Vidro\V ₂ O ₅ \V ₂ O ₃ \VO ₂	150 / 120 / 120	110 / 60 / 105	1047 ± 21
5/2/3	Vidro\V ₂ O ₅ \VO ₂ \V ₂ O ₃	150 / 120 / 120	110 / 105 / 60	1062 ± 14

Para identificar cada amostra de multicamada foi usada uma simbologia composta por três números separados por barras. Tomando como exemplo a amostra 3/2/5: o número três (3) representa o V₂O₃, que foi o primeiro filme depositado sobre o substrato; o número dois (2) representa o VO₂, que foi o segundo filme depositado; e o número cinco (5) representa o V₂O₅, o terceiro e último filme depositado.

3.4.4 DEPOSIÇÃO DOS CONTATOS ELÉTRICOS DE ALUMÍNIO

Como abordado na seção 2.9, os possíveis candidatos a contato elétrico ôhmico para os filmes de VO_x eram: uma dupla camada da liga níquel-cromo e ouro; uma dupla camada de cromo e ouro; ou um filme fino de alumínio.

O filme de alumínio se mostrou a melhor opção devido à facilidade de obtenção e o seu baixo custo. Um filme fino de alumínio poderia ser facilmente depositado pela técnica de Evaporação *Flash* ou por *RF Magnetron Sputtering*. A opção de depositar os contatos de alumínio por *RF Magnetron Sputtering* se mostrou mais viável por conta da facilidade de preparação do equipamento, simplesmente trocando um dos alvos de óxido de vanádio pelo alvo de alumínio. Ademais, filmes depositados pela técnica de *RF Magnetron Sputtering* tem, normalmente, uma aderência bastante superior quando comparados a filmes, do mesmo

material, depositados por técnicas de evaporação. Outro ponto a favor foi o baixo custo de aquisição do alvo de alumínio. Este foi fabricado a partir de um tarugo com três polegadas de diâmetro de alumínio comercial, sem a pureza de 99,999% comumente usada nas deposições de contatos elétricos na microeletrônica. O comportamento ôhmico entre o filme de alumínio, depositado por *RF Magnetron Sputtering* a partir de um alvo fabricado com tarugo de alumínio comercial, e o filme de VO_x foi verificado por Castro [CASTRO, 2008]. A TAB. 3.5 apresenta os principais parâmetros de deposição usados na fabricação dos contatos elétricos de alumínio para os filmes de VO_x.

TAB. 3.3 Parâmetros de deposição dos contatos elétricos de alumínio.

Parâmetro	Valor
Pressão base do sistema (Torr)	8 x 10 ⁻⁶
Purgas com argônio	1
Pressão de deposição (Torr)	3 x 10 ⁻³
Potência de deposição (W)	150
Distância Alvo-Substrato (mm)	75
Temperatura da base porta-substrato (°C)	Ambiente
Espessura média dos filmes (nm)	500
Tempo de deposição (min)	10

3.5 CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS DE VO_x

As amostras de VO_x foram caracterizadas por técnicas e métodos comumente empregados no estudo de filmes finos para investigar como os parâmetros de deposição adotados no processamento influenciaram as propriedades dos filmes.

A caracterização elétrica (*TCR* e Resistência de Folha) das amostras de VO_x foi apresentada na seção 3.2, que trata da construção e funcionamento do equipamento de caracterização elétrica. Nesta seção serão abordadas as caracterizações de espessura e difração de raios X.

3.5.1 MEDIDAS DE ESPESSURA

A espessura das amostras de VO_x foi medida com o perfilômetro modelo Dektak 150 da Veeco. O Dektak 150 faz medições de superfície utilizando técnicas de perfilometria de contato. Nesta técnica, uma agulha (normalmente de diamante) varre a superfície da amostra para obter informações sobre a topografia da superfície, a rugosidade e a espessura (altura do degrau). Para medir a espessura dos filmes finos por esta técnica foi necessário deixar um degrau entre o substrato e o filme.

Para criar o degrau entre o substrato e o filme utilizou-se uma estreita fita adesiva de poliimida especial para vácuo (fita Kapton®). Tiras cortadas com largura de aproximadamente um milímetro foram coladas na superfície do substrato (previamente limpo), espaçadas de aproximadamente meio milímetro. Ao término da deposição, as fitas foram removidas restando apenas os degraus entre o filme e o substrato (FIG. 3.14). Uma nova limpeza com álcool isopropílico seguida de água destilada foi necessária para remover os resíduos de cola da fita adesiva antes de se iniciar as medições de espessura com o Dektak.

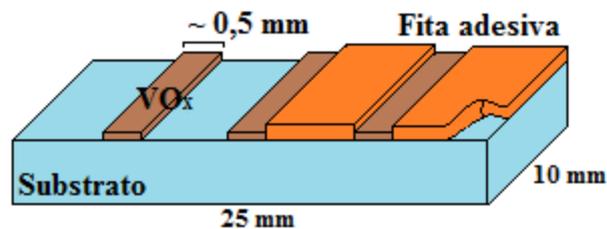


FIG. 3.14 Ilustração dos degraus formados entre o filme e o substrato após a remoção das tiras de fita adesiva.

A espessura dos filmes de VO_x foi obtida através da média aritmética das espessuras de todos os degraus. Foram realizadas varreduras na região central das amostras, bem como nas bordas. O erro na medida da espessura foi dado pelo desvio padrão da média. A FIG. 3.15 reproduz a tela do software que controla o Dektak durante o procedimento de medida da espessura de uma amostra.

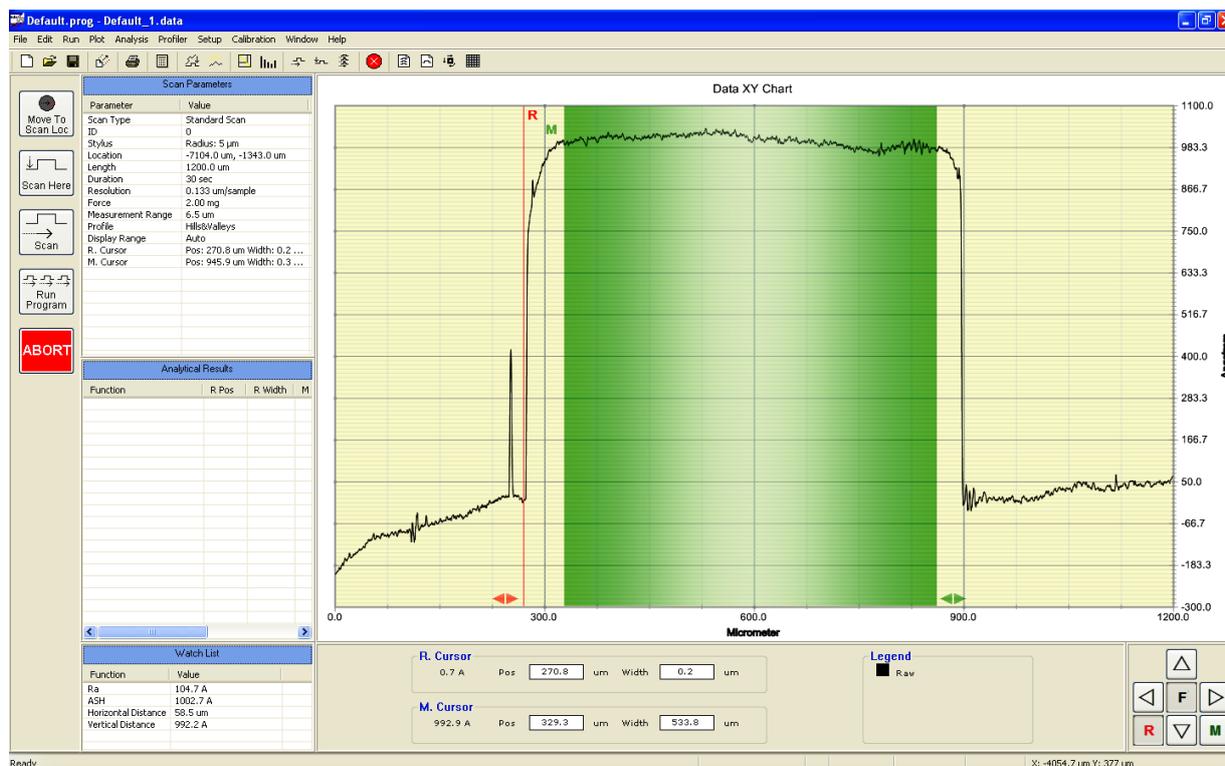


FIG. 3.15 Visualização do degrau de um filme de aproximadamente 1000 Å com o Dektak 150.

3.5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A técnica de difração de raios X (DRX) foi empregada neste trabalho com a finalidade de obter as propriedades estruturais (fase cristalográfica) dos filmes de VO_x . A difração de raios X é uma poderosa ferramenta de caracterização de materiais. Nela um feixe de raios X monocromático incide na amostra e sofre difração ao atravessar seus planos cristalinos. A determinação dos picos de difração (feixes de raios X que difratam e sofrem interferência construtiva) obedece a Lei de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$). Os materiais cristalinos possuem padrões de difração que, depois de comparados com fichas cristalográficas mantidas e atualizadas pelo International Center for Diffraction Data (ICDD), permitem obter informações como a composição química, sistema cristalográfico, densidade da fase cristalina, etc.

As análises de DRX foram realizadas no Difratometro Bruker do Centro Tecnológico do Exército (CTEx). O anodo utilizado foi Cu (1,54060 Å) e as condições de varredura adotadas foram: varredura em modo θ -2 θ acoplado, também conhecido como geometria Bragg-Brentano; faixa de varredura entre 10° e 60°; velocidade de varredura de 0,5 graus por minuto. Todas as análises tiveram como finalidade a identificação das fases cristalinas existentes nos filmes de VO_x .

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS AMOSTRAS DE MULTICAMADAS DE VO_x

Entre as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho, a Difração de Raios X foi a mais difícil de analisar em função da existência de inúmeras fases de óxidos de vanádio, onde em muitas delas os picos de difração se superpõem.

A seguir serão apresentados na FIG. 4.1 os difratogramas das amostras de multicamadas de VO_x produzidas e constantes da TAB. 3.4.

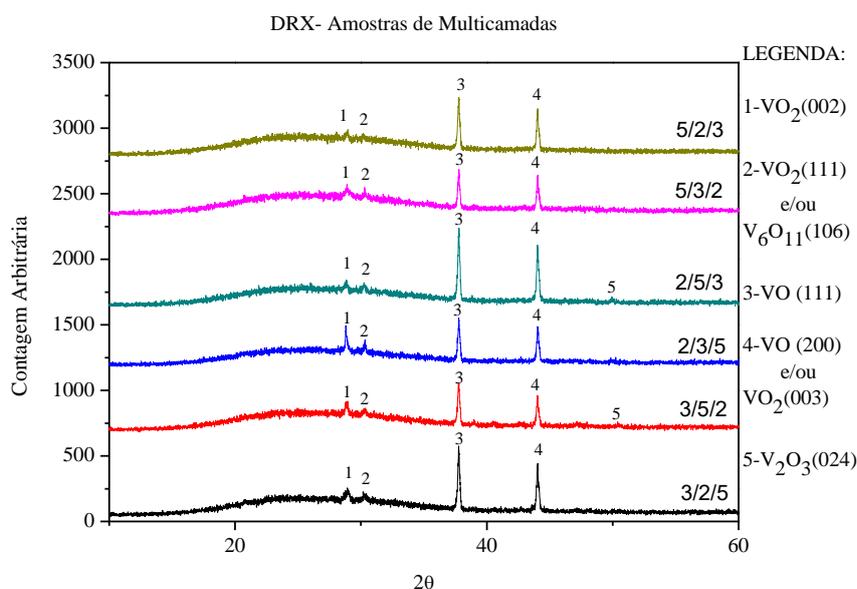


FIG. 4.1 Difratogramas das amostras de multicamadas de VO_x.

Nos difratogramas da FIG. 4.1 foram identificados e enumerados de 1 a 5 os picos difratados pelas multicamadas. As amostras 3/5/2 e 2/5/3 apresentaram todos os cinco picos, enquanto que as demais apresentaram apenas os quatro primeiros picos difratados. Os cinco picos surgiram nas posições: 28,80°; 30,30°; 37,75°; 44,02° e aproximadamente 50,20°. Pequenos desvios destas posições, chegando a $\pm 0,2^\circ$, foram observados principalmente nos picos de menor intensidade. A baixa intensidade associada a uma base mais larga tornou difícil a identificação precisa da posição dos picos difratados, mesmo com a ajuda do software de identificação de raios X *X'Pert HighScore* da PANalytical. Nas amostras 3/5/2 e 2/5/3, o

pico de número 5 ficou bastante encoberto pelo ruído e só foi identificado com a ajuda do software.

As FIG. 4.2 e FIG. 4.3 apresentam os difratogramas das amostras 3/5/2 e 2/5/3 respectivamente, numa tentativa de melhorar sua visualização.

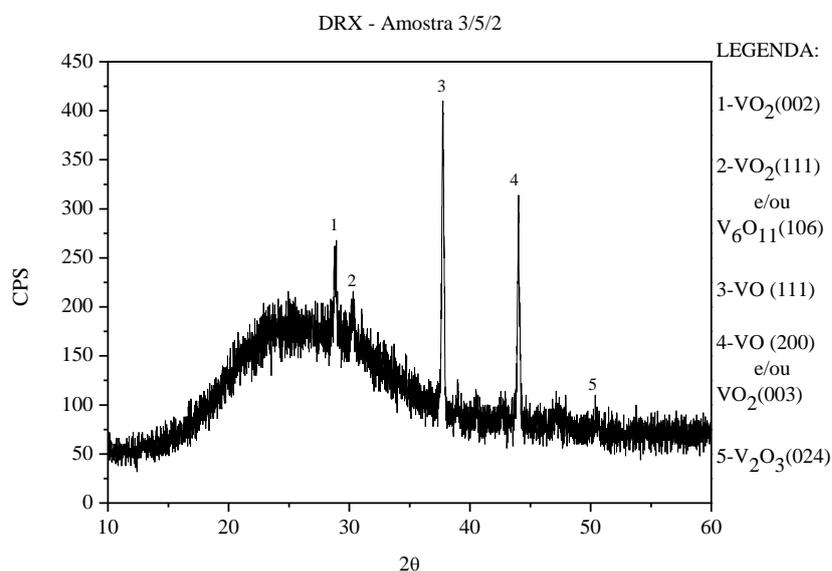


FIG. 4.2 Difratograma da amostra 3/5/2 apresentado individualmente para facilitar a visualização dos picos de baixa intensidade.

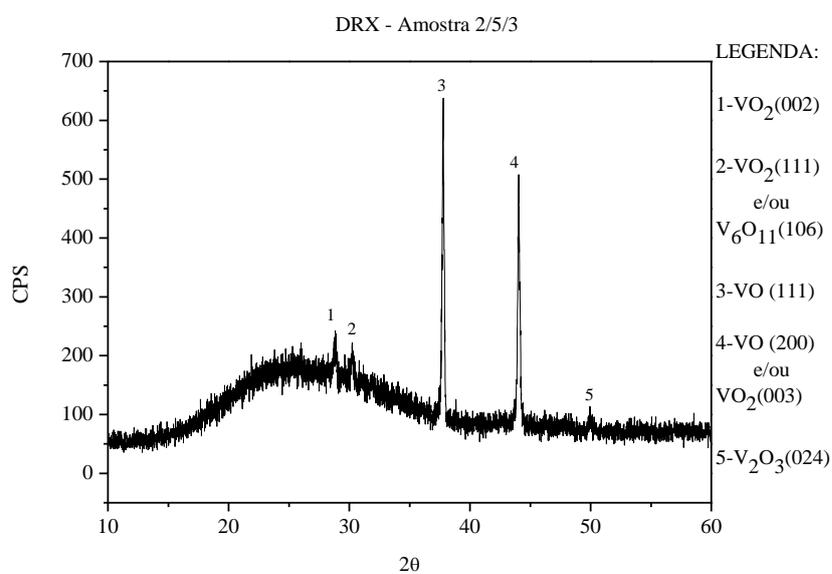


FIG. 4.3 Difratograma da amostra 2/5/3 apresentado individualmente para facilitar a visualização dos picos de baixa intensidade.

Através dos difratogramas mostrados na FIG. 4.1 observou-se que as seis amostras de multicamadas apresentaram fases cristalinas, além de uma quantidade amorfa bastante relevante. A quantidade amorfa situada entre 20° e 35° foi devida em maior parte ao substrato de vidro (Amorfo) usado como suporte aos filmes finos de VO_x. Não foi descartada a presença de fases nanocristalinas, visto que todas as deposições foram realizadas com temperaturas de substrato relativamente baixas e através da técnica de *RF Magnetron Sputtering*, que comumente produz amostras com grãos bastante pequenos ou nanoestruturados [MARVEL, 2015].

As duas principais fases cristalinas identificadas nos difratogramas das FIG. 4.1, FIG. 4.2 e FIG. 4.3 foram o VO₂ e o VO. Os picos de números 1 e 2 foram identificados respectivamente como os planos (002) e (111) da fase VO₂ de estrutura monoclínica. Cabe ressaltar que o pico número 2, difratado em 30,30°, poderia ser identificado como a fase V₆O₁₁ (106) de estrutura triclínica ocorrendo junto à fase VO₂ (111). O V₆O₁₁ é uma fase Magnéli (V_nO_{2n-1} com n > 5) presente no diagrama de fase do sistema vanádio-oxigênio (FIG. 2.5) com estequiometria próxima do VO₂ mas que apresenta uma pequena perda de oxigênio. Os picos de números 3 e 4 apresentaram as maiores intensidades e foram identificados respectivamente como os planos (111) e (200) da fase VO de estrutura cúbica. Próximo ao plano (200) da fase VO identificada como pico de número 4 poderia coexistir o plano (003) da fase VO₂ de estrutura monoclínica. O pico de número 5 só apareceu nas amostras 3/5/2 e 2/5/3, apresentou uma intensidade muito baixa, estando praticamente encoberto pelo ruído, e foi identificado como o plano (024) da fase V₂O₃ de estrutura romboédrica. Os difratogramas das amostras de multicamadas não apresentaram picos que pudessem ser identificados como a fase V₂O₅. No entanto, não descartou-se a existência de um óxido de vanádio amorfo ou nanoestruturado com estequiometria próxima do V₂O₅, uma vez que foi empregado um alvo com esta estequiometria na deposição de uma das camadas em cada sequência de amostras produzidas.

Cabe investigar ainda se as diferentes temperaturas de substrato influenciaram de algum modo à estrutura cristalina dos filmes depositados em sequência.

A hipótese levantada sugere que no caso da amostra com sequência Substrato/3/2/5, onde o primeiro filme foi depositado com substrato aquecido a 60 °C, a elevação da temperatura do substrato para 105 °C e em seguida 110 °C para a deposição das camadas subsequentes poderia atuar como um tratamento térmico para o primeiro filme depositado.

Seguindo com esta hipótese para o caso da amostra com sequência Substrato/2/5/3, onde as duas primeiras camadas foram depositadas com os substratos aquecidos às temperaturas de 105 °C e 110 °C respectivamente, o terceiro e último filme foi depositado com substrato aquecido a 60 °C e não teria sofrido o mesmo tratamento térmico recebido pela primeira camada da amostra de sequência Substrato/3/2/5.

Caso a hipótese de tratamento térmico fosse verificada, seria esperada uma diferença entre as intensidades relativas dos picos de difração, ou até mesmo o surgimento ou aniquilação de alguns picos nos difratogramas das amostras 3/2/5 e 2/5/3. No entanto, os resultados experimentais de difração de raios X apresentados na FIG. 4.1 mostraram que os difratogramas de todas as sequências de amostras de multicamadas são quase idênticos. Portanto, as diferentes condições de processamento dos filmes depositados em sequência para formar as amostras de multicamadas não se mostraram suficientes para promover qualquer diferença apreciável do ponto de vista estrutural nas amostras.

4.2 MEDIDAS DO TCR E DA RESISTÊNCIA DE FOLHA DAS AMOSTRAS DE VO_x

O *TCR* das amostras de VO_x foi obtido através das medidas de Resistência de Folha versus temperatura realizadas no equipamento de caracterização elétrica construído especialmente para este propósito e detalhado na seção 3.2.

Torna-se conveniente lembrar que o equipamento de medidas elétricas disponibiliza os dados de Resistência de Folha versus temperatura em um arquivo de computador, oriundo do programa LabVIEW®, com duas colunas (extensão **lvm**). Em seguida, os dados são processados e analisados em programas de computador como Excel®, Origin® ou Matlab® a fim de gerar o gráfico de $\ln(R) \times T^{-1}$, de onde é obtido o *TCR* de cada amostra produzida, de acordo com o método de Arrhenius (EQ. 2.10).

4.2.1 TCR E RESISTÊNCIA DE FOLHA DAS AMOSTRAS PRELIMINARES

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para o *TCR* e a Resistência de Folha das amostras preliminares (TAB. 3.3), com a finalidade de levantar os parâmetros de deposição que produziram as amostras mais adequadas para serem utilizadas como materiais sensores e, conseqüentemente serem reproduzidos nas deposições das multicamadas. Tanto o

TCR quanto a Resistência de Folha de cada amostra preliminar produzida foi calculado na temperatura de 25 °C (298 K). Devido à grande inércia térmica existente em filmes de VO_x depositados em contato íntimo com o substrato, formou-se uma histerese entre a rampa de aquecimento e a rampa de resfriamento em todos os gráficos de $\ln(R) \times T^{-1}$ das amostras de VO_x . Em função do exposto, o cálculo do *TCR* foi realizado considerando-se apenas uma parte do gráfico: ou a rampa de aquecimento; ou a rampa de resfriamento. Essa metodologia foi empregada para melhorar o ajuste linear dos dados e minimizar o erro no cálculo do *TCR*.

Os gráficos de $\ln(R) \times T^{-1}$ para as amostras preliminares fabricadas a partir do alvo de V_2O_3 são apresentados nas FIG. 4.4 a FIG. 4.8.

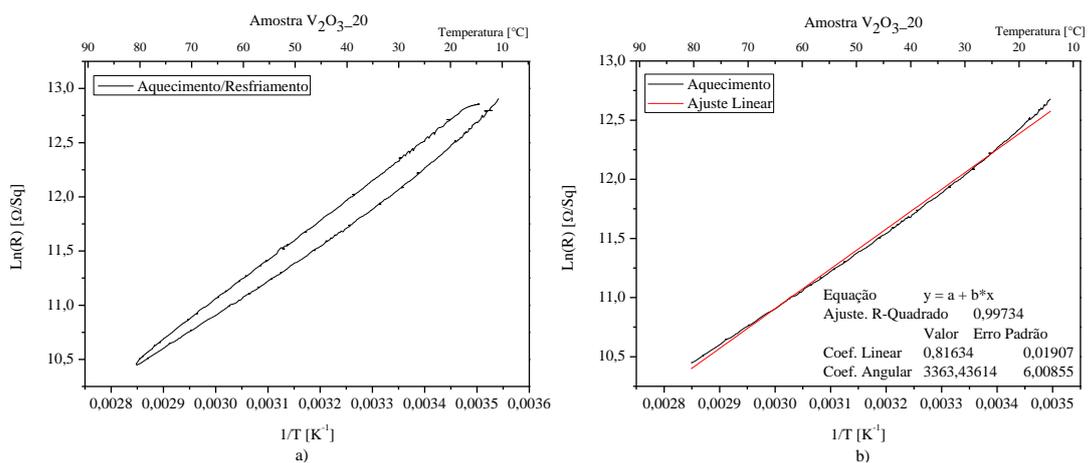


FIG. 4.4 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra $\text{V}_2\text{O}_3_{20}$; b) *TCR* de - 3,79 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 177,7 k Ω /Sq.

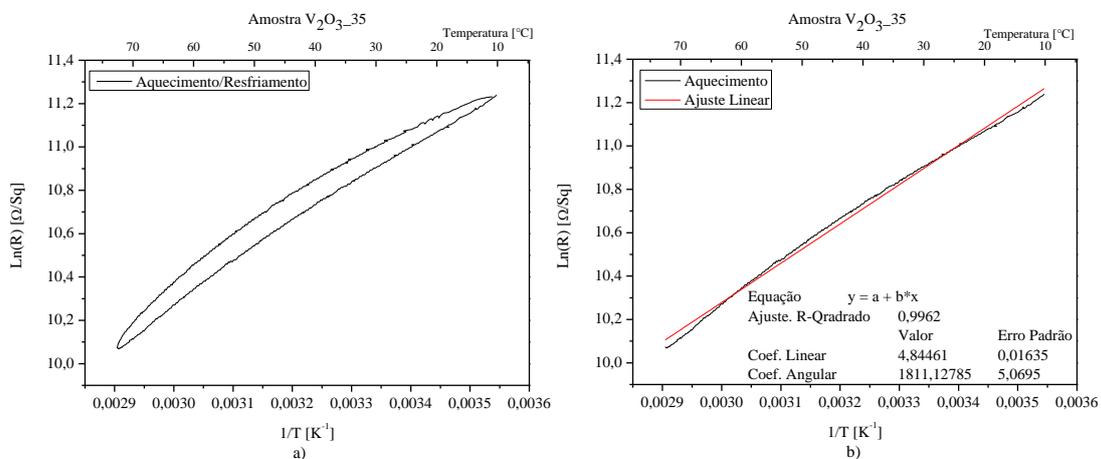


FIG. 4.5 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra $\text{V}_2\text{O}_3_{35}$; b) *TCR* de -2,04 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 55,8 k Ω /Sq.

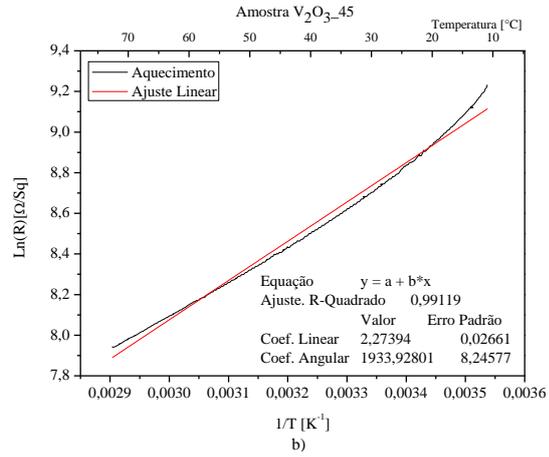
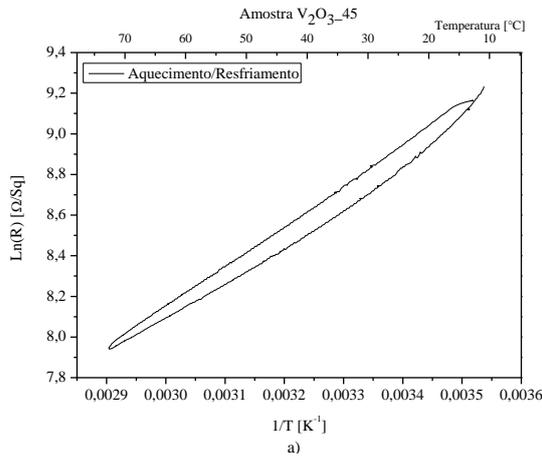


FIG. 4.6 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra $V_2O_3_{-45}$; b) TCR de $-2,18 \text{ \%}/\text{K}$ calculado a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (298 K) e Resistência de Folha de $6,2 \text{ k}\Omega/\text{Sq}$.

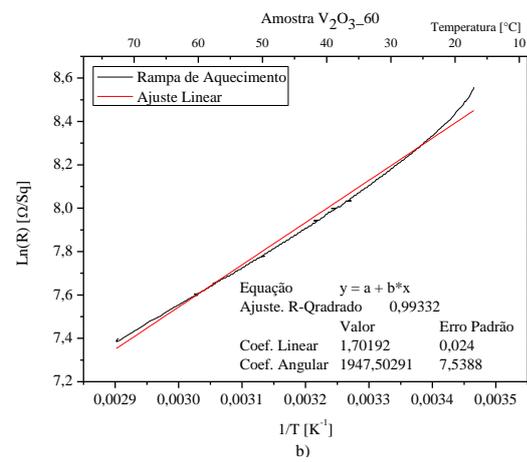
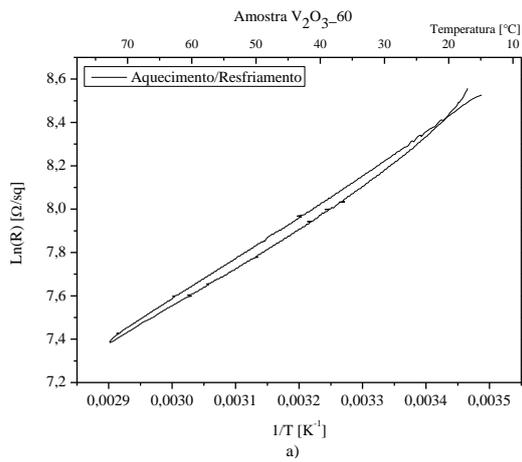


FIG. 4.7 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra $V_2O_3_{-60}$; b) TCR de $-2,19 \text{ \%}/\text{K}$ calculado a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (298 K) e Resistência de Folha de $3,74 \text{ k}\Omega/\text{Sq}$.

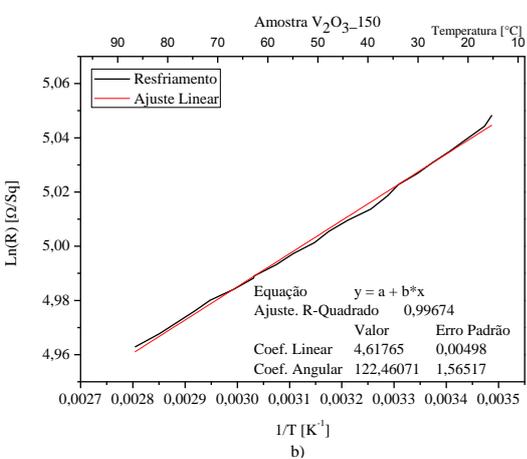
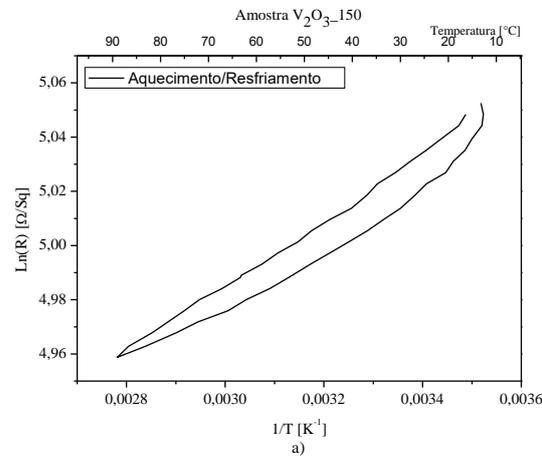


FIG. 4.8 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra $V_2O_3_{-150}$. b) TCR de $-0,14 \text{ \%}/\text{K}$ calculado a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (298 K) e Resistência de Folha de $0,15 \text{ k}\Omega/\text{Sq}$.

As curvas de $\ln(R) \times T^{-1}$ das amostras preliminares do alvo de V_2O_3 vistas nas FIG. 4.4 a FIG. 4.8 apresentaram um ajuste linear razoavelmente bom, pois o coeficiente de correlação linear ficou sempre acima de 0,99 em todos os casos, o que justificou a escolha da função de Arrhenius para o ajuste e a obtenção do TCR das amostras. As curvas também não apresentaram transições abruptas de fase ao longo da faixa de temperatura analisada (15 a 80 °C), o que era esperado uma vez que o alvo utilizado possuía estequiometria V_2O_3 e sua transição deveria ocorrer em temperaturas próximas a -123°C. Outra característica perceptível foi à presença de uma histerese entre as rampas de aquecimento e resfriamento. A amplitude da histerese compreendeu toda a faixa de temperatura analisada (15 a 80 °C), mas teve largura a meia altura relativamente pequena principalmente na amostra $V_2O_3_{60}$, a qual foi da ordem de 2,7 °C. Portanto, o elevado TCR , a linearidade das curvas e a ausência de transições abruptas ao longo da faixa de medida da temperatura (15 a 80°C) indicaram que os filmes produzidos a partir do alvo de V_2O_3 eram bons candidatos para emprego em bolômetros.

O gráfico apresentado na FIG. 4.9 a seguir mostra uma relação entre o TCR , a Resistência de Folha e a temperatura do substrato para as amostras preliminares produzidas a partir do alvo de V_2O_3 .

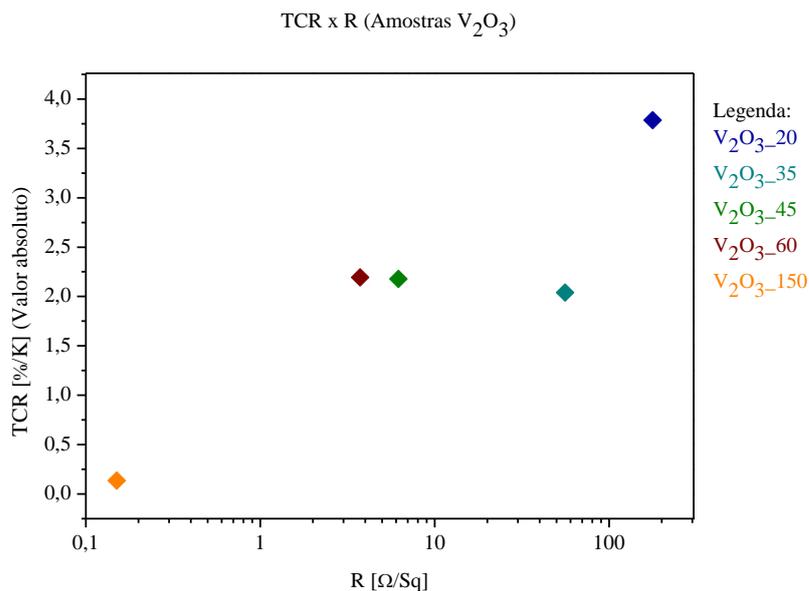


FIG. 4.9 Gráfico de $TCR \times R$ para as amostras preliminares depositadas com o alvo de V_2O_3 .

No gráfico (FIG. 4.9) foi possível observar a grande influência da temperatura do substrato sobre a Resistência de Folha e o TCR das amostras. A amostra $V_2O_3_{20}$, fabricada com a base porta-substratos mantida à temperatura ambiente (20°C), apresentou um elevado

TCR de $-3,79 \text{ \%}/\text{K}$, com elevada Resistência de Folha de $177,7 \text{ k}\Omega/\text{Sq}$. Este valor de TCR , por si só a elegeria como um bom material termossensível para bolômetros. No entanto, sua Resistência de Folha foi quase nove vezes o valor recomendado pela literatura para este tipo de aplicação ($\sim 20 \text{ k}\Omega/\text{Sq}$). As amostras $\text{V}_2\text{O}_3_{35}$, $\text{V}_2\text{O}_3_{45}$ e $\text{V}_2\text{O}_3_{60}$ foram fabricadas com a temperatura do substrato ligeiramente maior que os 20°C usados na amostra $\text{V}_2\text{O}_3_{20}$. Este pequeno aumento de temperatura do substrato foi suficiente para baixar o TCR para $-2,0 \text{ \%}/\text{K}$, valor que não foi tão alto quanto os $-3,79 \text{ \%}/\text{K}$, mas pôde ser considerado bom para utilização em bolômetros. Apesar da diminuição do TCR , o aumento da temperatura do substrato trouxe uma considerável redução nos valores de Resistência de Folha das amostras, baixando dos $177,7 \text{ k}\Omega/\text{Sq}$ da amostra $\text{V}_2\text{O}_3_{20}$ para apenas $3,74 \text{ k}\Omega/\text{Sq}$ na amostra $\text{V}_2\text{O}_3_{60}$. Quando a temperatura do substrato foi elevada a 150°C para a fabricação da amostra $\text{V}_2\text{O}_3_{150}$, os valores do TCR e da Resistência de Folha diminuíram consideravelmente para $-0,14 \text{ \%}/\text{K}$ e $0,15 \text{ k}\Omega/\text{Sq}$, respectivamente. Portanto, a temperatura mais indicada para produzir amostras a partir do alvo de V_2O_3 com valores de TCR da ordem de $-2 \text{ \%}/\text{K}$ e Resistência de Folha inferior a $20 \text{ k}\Omega/\text{Sq}$ ficou ao redor de 60°C , como pode ser visto no gráfico $\text{Ln}(R) \times T^{-1}$ da amostra $\text{V}_2\text{O}_3_{60}$ (FIG. 4.7).

Em seguida são apresentados nas FIG. 4.10 a FIG. 4.16 os gráficos de $\text{Ln}(R) \times T^{-1}$ para as amostras preliminares fabricadas a partir do alvo de VO_2 .

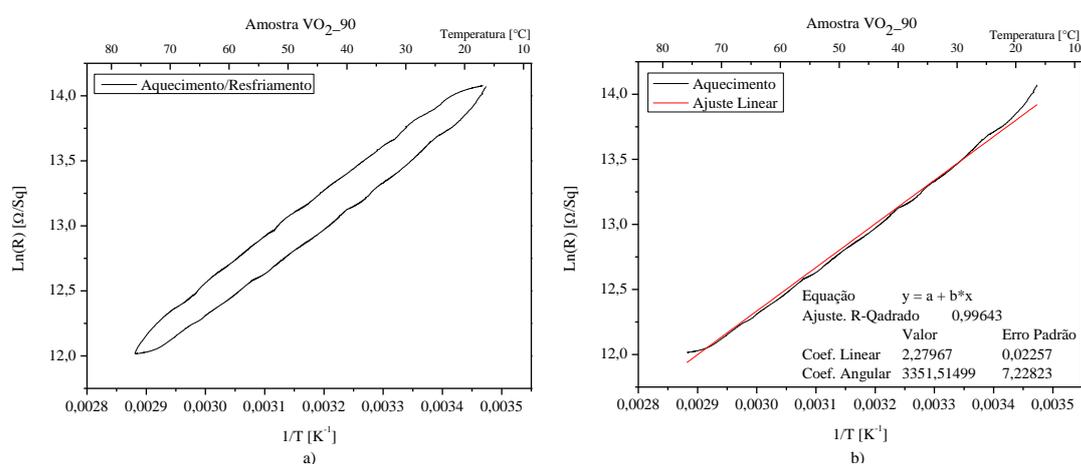


FIG. 4.10 a) Gráfico completo de $\text{Ln}(R) \times T^{-1}$ para a amostra VO_2_{90} ; b) TCR de $-3,77 \text{ \%}/\text{K}$ calculado a 25°C (298 K) e Resistência de Folha de $1,1 \text{ M}\Omega/\text{Sq}$.

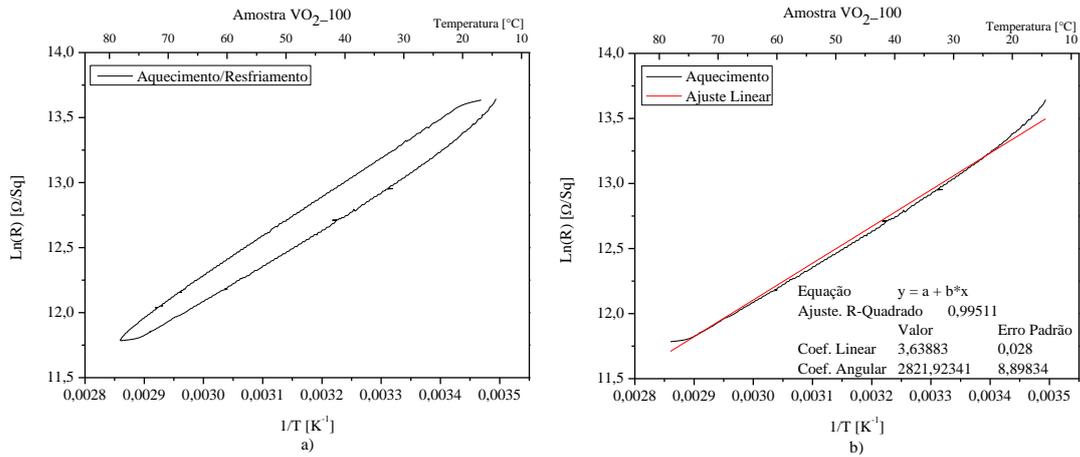


FIG. 4.11 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra VO₂_100; b) TCR de -3,18 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 485,9 kΩ/Sq.

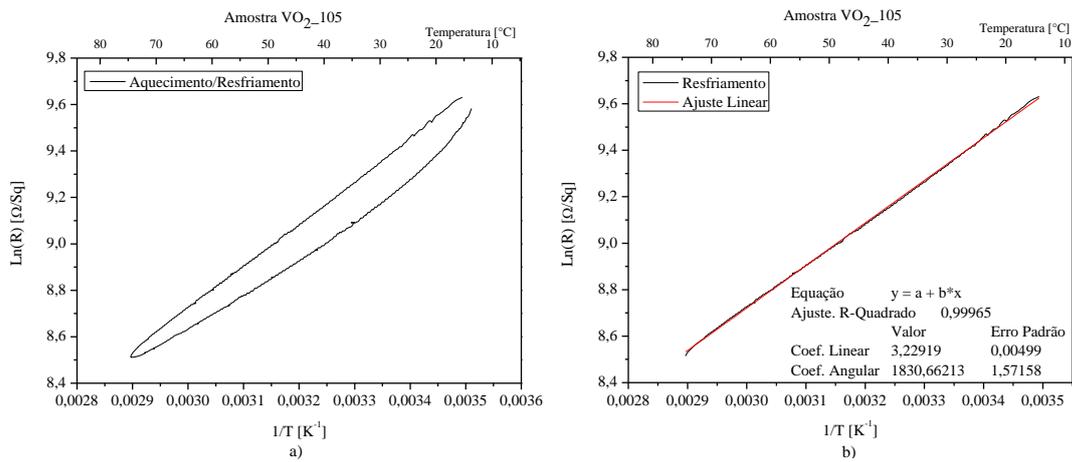


FIG. 4.12 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra VO₂_105; b) TCR de -2,06 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 11,73 kΩ/Sq.

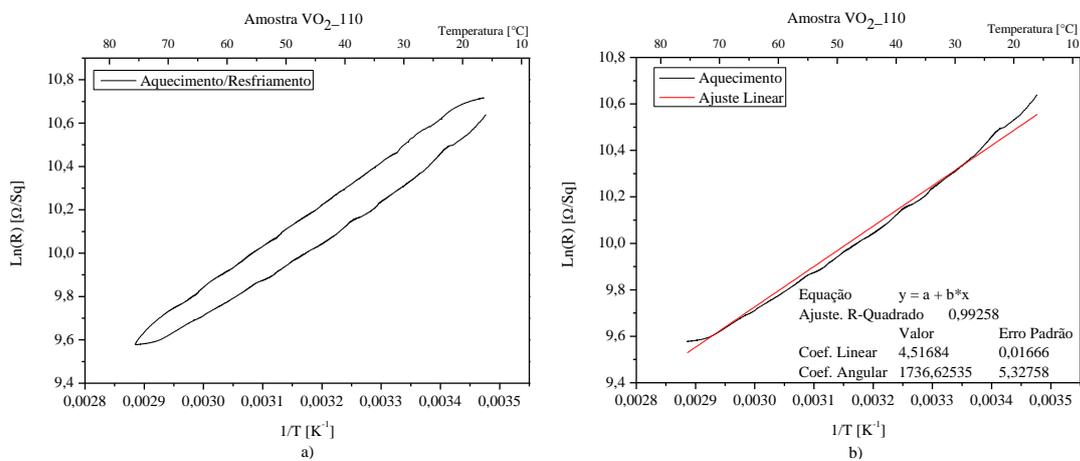


FIG. 4.13 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra VO₂_110; b) TCR de -1,95 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 30,99 kΩ/Sq.

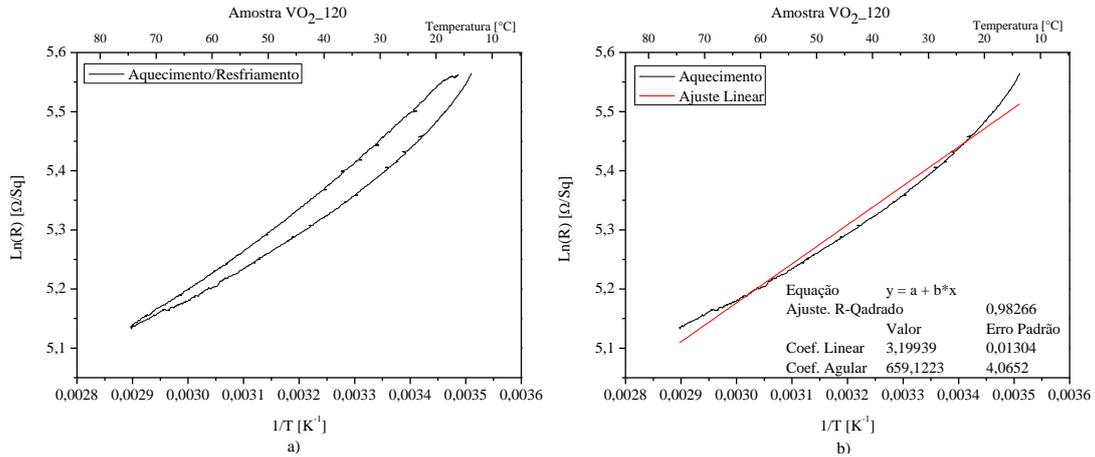


FIG. 4.14 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra VO₂_120; b) TCR de -0,74 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 0,22 kΩ/Sq.

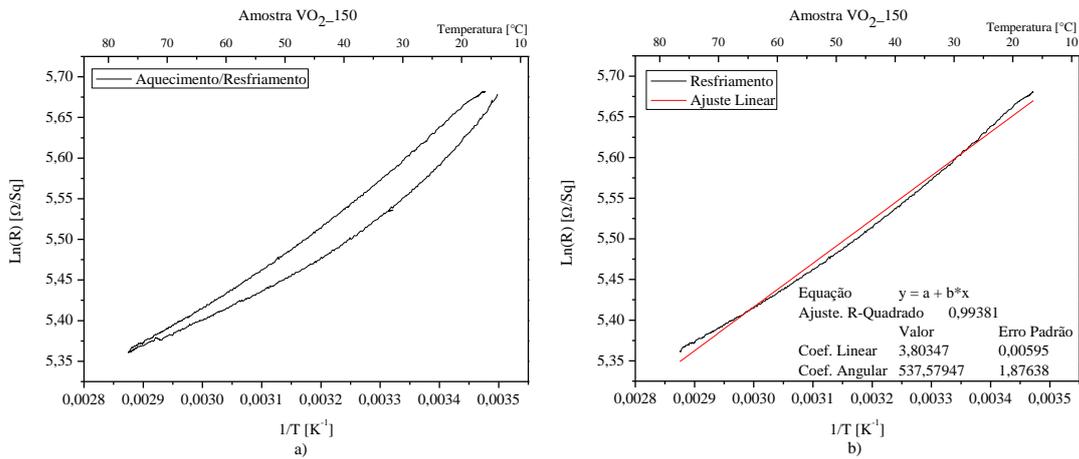


FIG. 4.15 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra VO₂_150; b) TCR de -0,60 calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 0,27 kΩ/Sq.

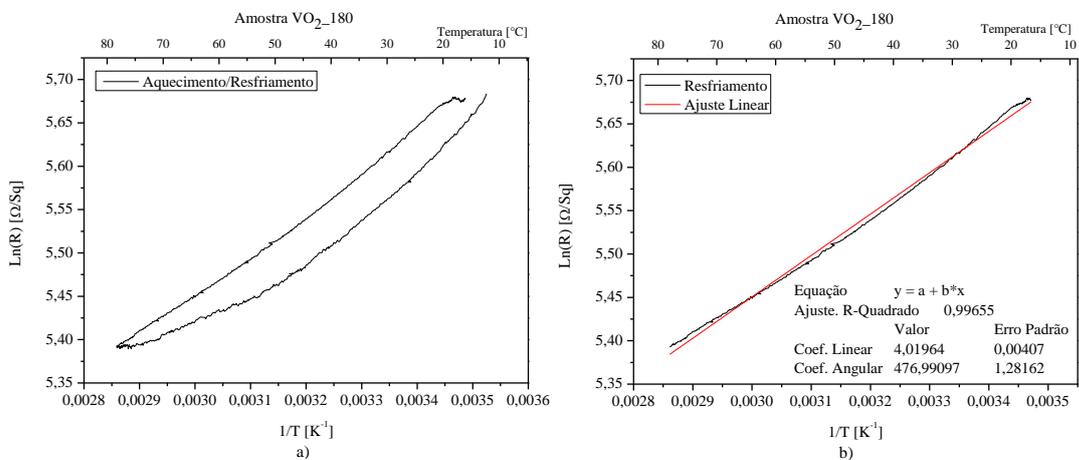


FIG. 4.16 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra VO₂_180; b) TCR de -0,54 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 0,28 kΩ/Sq.

Os gráficos de $\ln(R) \times T^{-1}$ das amostras preliminares de VO_2 apresentaram curvas com coeficiente de correlação linear acima de 0,99 para amostras fabricadas com substratos aquecidos entre 90°C e 110°C . As curvas se afastaram ligeiramente da forma linear nas amostras depositadas com substratos aquecidos a temperaturas superiores a 120°C (FIG. 4.14), principalmente ao longo da rampa de aquecimento. A amostra VO_2_{180} (FIG. 4.16), por exemplo, apresentou a rampa de aquecimento com um pouco de ruído e um desvio acentuado da linearidade. Ainda assim, a escolha da função de Arrhenius para ajustar as curvas se mostrou bastante satisfatória.

Nenhuma transição abrupta de fase foi encontrada em qualquer amostra ao longo da faixa de temperatura entre 15°C e 80°C , apesar de esta ter sido esperada, pois as amostras foram fabricadas a partir do alvo de VO_2 . Cabe lembrar que o VO_2 monofásico possui uma transição próxima de 67°C que vem acompanhada de uma mudança drástica em sua Resistência de Folha [MORIN, 1959]. A ausência desta transição de fase foi um indício de que os filmes depositados sob as condições apresentadas na TAB. 3.2 não seriam monofásicos, talvez fossem uma mistura (VO_x).

A histerese entre as rampas de aquecimento e resfriamento observadas nos filmes de V_2O_3 também ocorreram nas amostras fabricadas a partir do alvo de VO_2 , com diferenças na largura a meia altura. Nas amostras de VO_2 a largura a meia altura da histerese foi um pouco maior, ficando sempre acima dos 7°C , enquanto que nas amostras de V_2O_3 a histerese tinha larguras inferiores a 7°C , sendo a amostra $\text{V}_2\text{O}_3_{150}$ uma exceção com largura de histerese em torno de $10,7^\circ\text{C}$. A linearidade das curvas de TCR e a ausência de transições abruptas de fase nas amostras fabricadas a partir do alvo de VO_2 também fizeram destes filmes possíveis candidatos ao emprego em bolômetros.

A FIG. 4.17 a seguir mostra como se relacionam o TCR e a Resistência de Folha para as amostras depositadas a partir do alvo de VO_2 em diferentes temperaturas de substrato.

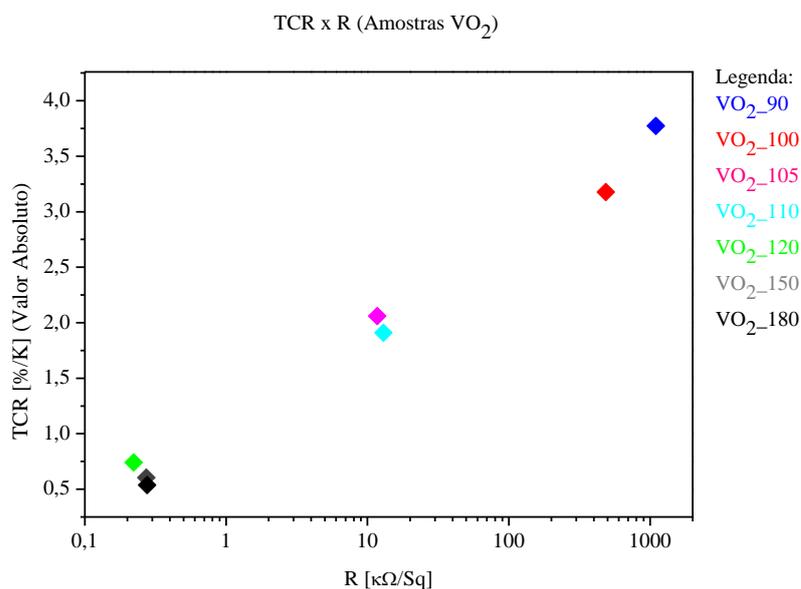


FIG. 4.17 Gráfico de $TCR \times R$ para as amostras preliminares depositadas com o alvo de VO₂.

O gráfico da FIG. 4.17 acima mostrou a influência da temperatura do substrato sobre o TCR e a Resistência de Folha dos filmes. A amostra VO₂_90, produzida com substrato aquecido a 90 °C apresentou TCR de -3,77 %/K e Resistência de Folha de 1,1 MΩ/Sq. Novamente um valor bastante elevado de TCR acompanhado de uma Resistência de Folha também elevada. Entretanto, como observado no gráfico da FIG. 4.17, um pequeno aumento na temperatura do substrato foi suficiente para reduzir drasticamente a Resistência de Folha dos filmes de VO_x produzidos a partir do alvo de VO₂. As amostras VO₂_100, VO₂_110 e VO₂_120, produzidas com substratos aquecidos a temperaturas de 100, 110 e 120°C respectivamente, apresentaram uma redução gradativa de suas Resistências de Folha, partindo de 486 kΩ/Sq na amostra VO₂_100 e chegando a 0,22 kΩ/Sq na amostra VO₂_120, acompanhada de uma redução do TCR dos filmes de quase -3,8 %/K na amostra VO₂_90 para o valor módico de -0,74 %/K na amostra VO₂_120. O gráfico da FIG. 4.17 revelou que um aumento de apenas 30°C na temperatura do substrato implicou numa redução de três ordens de grandeza na Resistência de Folha e 3 %/K no TCR dos filmes. Filmes depositados com temperatura dos substratos superiores a 120 °C não propiciaram grandes variações nas Resistências de Folha. Não foi possível obter o TCR da amostra VO₂_25 (TAB. 3.3), fabricada com substrato mantido a temperatura ambiente (25°C). Este filme apresentou Resistência de Folha superior a 200 MΩ/Sq, valor de resistência superior ao suportado pelo equipamento de caracterização elétrica. Todas as tentativas de se obterem amostras

condutoras a partir do alvo de VO₂ com substratos mantidos a temperatura ambiente fracassaram.

A amostra VO₂_105 apresentou o melhor compromisso em relação ao alto *TCR* e a baixa Resistência de Folha, respectivamente -2,06 %/K e 11,73 kΩ/Sq. Portanto, a temperatura de 105 °C foi a mais indicada para produzir amostras a partir do alvo de VO₂.

Nas FIG. 4.18 a FIG. 4.23 são apresentadas as curvas de Resistência de Folha em função da temperatura para as amostras preliminares depositadas a partir do alvo de V₂O₅.

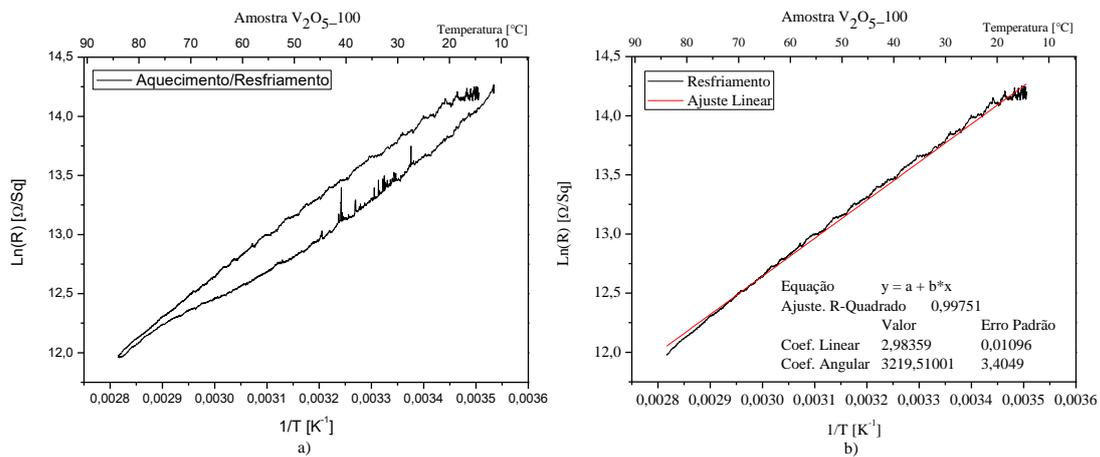


FIG. 4.18 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra V₂O₅-100; b) *TCR* de -3,62 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 704,7 kΩ/Sq.

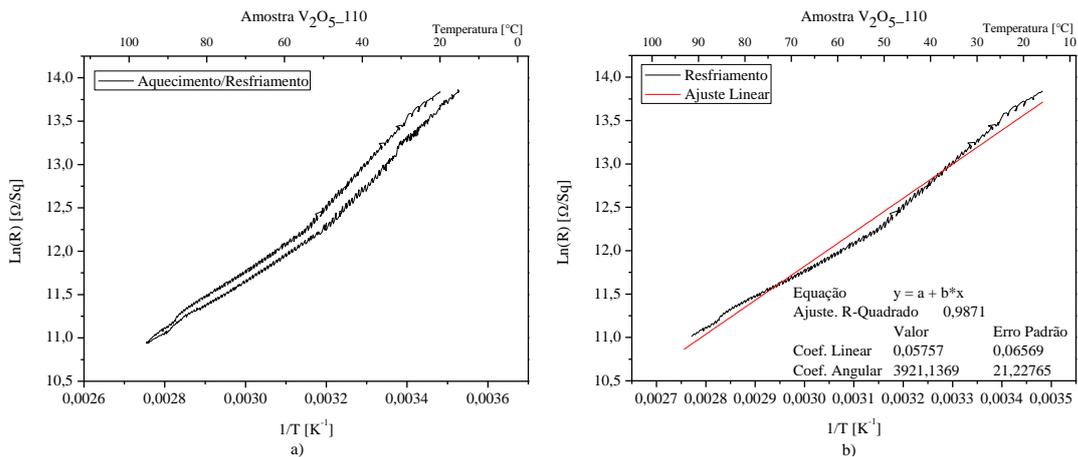


FIG. 4.19 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra V₂O₅-110; b) *TCR* de -4,41 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 581,8 kΩ/Sq.

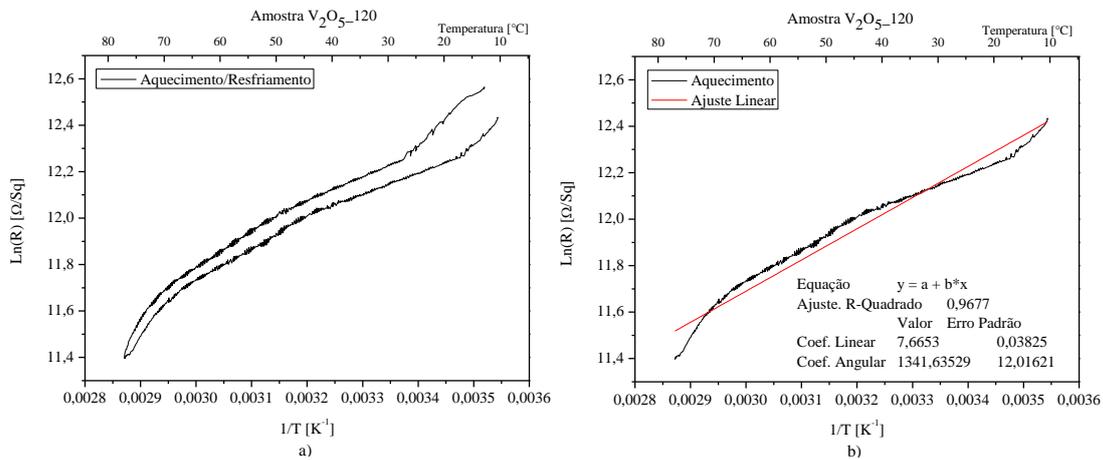


FIG. 4.20 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra V₂O₅-120; b) TCR de -1,51 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 189,17 kΩ/Sq.

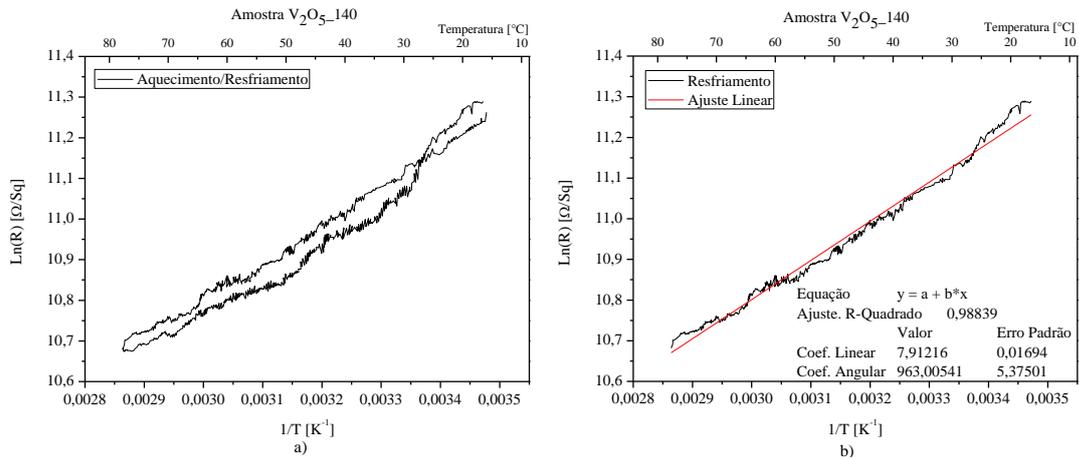


FIG. 4.21 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra V₂O₅-140; b) TCR de -1,08 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 68,66 kΩ/Sq.

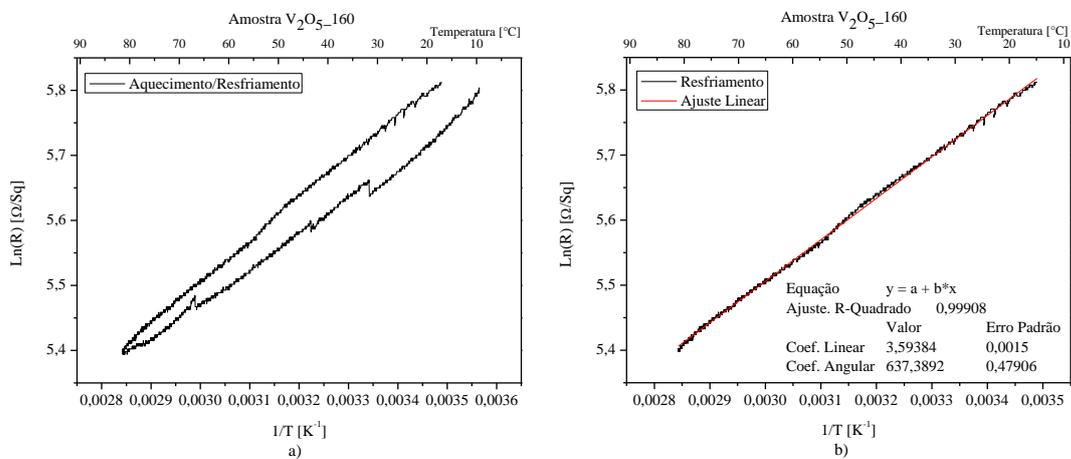


FIG. 4.22 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra V₂O₅-160; b) TCR de -0,72 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 0,39 kΩ/Sq.

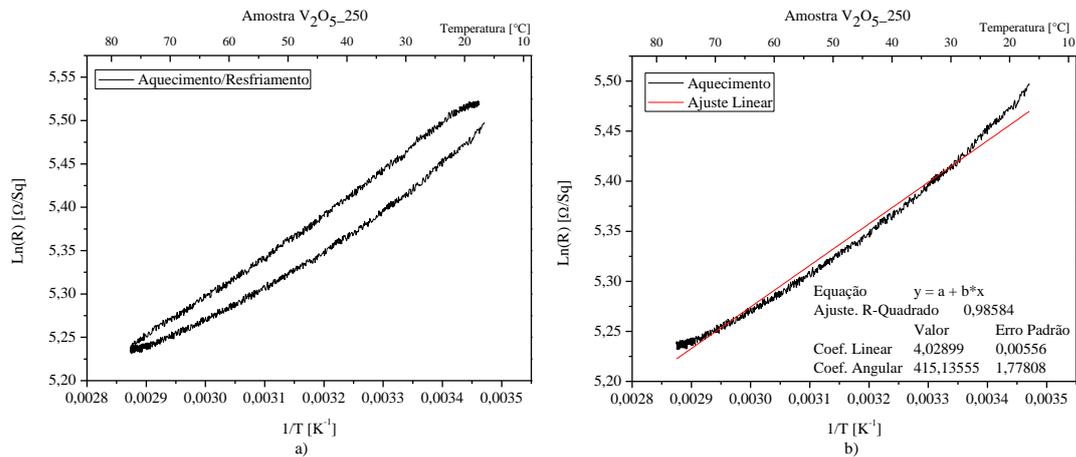


FIG. 4.23 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra $V_2O_5_{250}$; b) TCR de $-0,47 \text{ \%}/K$ calculado a $25 \text{ }^\circ C$ (298 K) e Resistência de Folha de $0,23 \text{ k}\Omega/Sq$.

O ajuste da função de Arrhenius para as curvas de $\ln(R) \times T^{-1}$ das amostras fabricadas a partir do alvo de V_2O_5 não foram adequadas devido ao alto ruído e ao comportamento não linear das curvas geradas. Este comportamento não pareceu se tratar de uma transição de fase, sendo mais provável ter sua origem no contato elétrico entre os filmes de alumínio e os filmes de VO_X depositados. A amostra $V_2O_5_{250}$, depositada a temperatura de $250^\circ C$, não apresentou o mesmo nível de ruído das demais amostras preliminares fabricadas a partir do alvo de V_2O_5 , no entanto seu TCR foi muito baixo. Apesar do comportamento não muito linear, a amostra $V_2O_5_{110}$ se mostrou uma opção interessante para compor o conjunto de amostras de multicamadas por causa do seu TCR superior a $4 \text{ \%}/K$, por não exibir um nível de ruído demasiadamente elevado e por ter sido produzida com substrato aquecido à temperatura de apenas $110^\circ C$.

A FIG. 4.24 apresenta um gráfico que relaciona o TCR e a Resistência de Folha das amostras preliminares depositadas a partir do alvo de V_2O_5 .

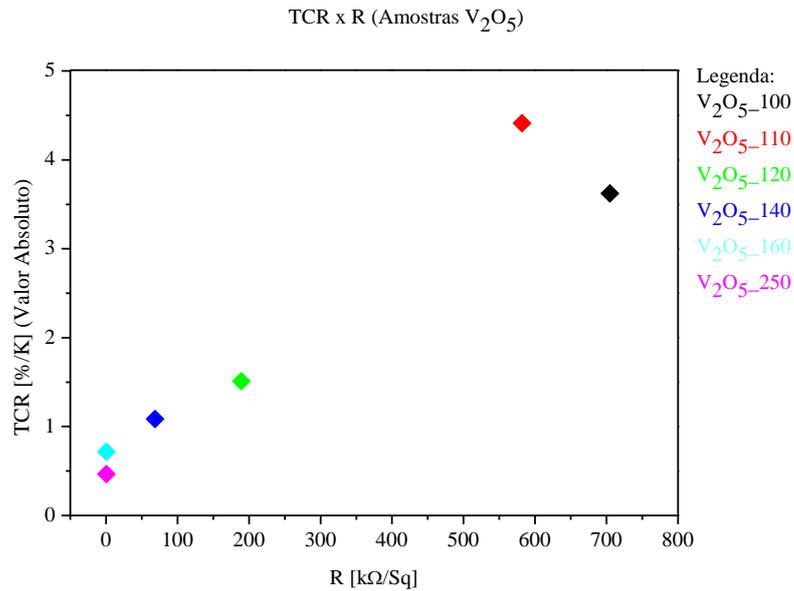


FIG. 4.24 Gráfico de $TCR \times R$ para as amostras preliminares depositadas com o alvo de V_2O_5 .

Na FIG. 4.24 foi possível ver com mais clareza como a temperatura do substrato influenciou a Resistência de Folha e o TCR dos filmes. Em amostras depositadas com substratos aquecidos a temperaturas relativamente baixas, como as amostras $V_2O_5_{100}$ e $V_2O_5_{110}$ depositadas a respectivamente 100°C e 110°C , os valores de TCR foram bastante elevados ($-3,62\ \%/K$ e $-4,41\ \%/K$, respectivamente) e acompanhados de uma Resistência de Folha alta ($704,7\ \text{k}\Omega/\text{Sq}$ e $581,8\ \text{k}\Omega/\text{Sq}$, respectivamente). Ao elevar a temperatura do substrato em apenas 10°C , passando dos 110°C da amostra $V_2O_5_{110}$ para os 120°C da amostra $V_2O_5_{120}$, o TCR e a Resistência de Folha diminuíram subitamente para $-1,51\ \%/K$ e $189,17\ \text{k}\Omega/\text{Sq}$, respectivamente. Este valor de TCR apresentado pela amostra $V_2O_5_{120}$ foi considerado um tanto baixo para aplicações em dispositivos do tipo bolômetro e veio acompanhado de uma Resistência de Folha cerca de nove vezes mais alta que o recomendado por especialistas da área [DAI, 2008]. O aumento na temperatura do substrato a patamares superiores a 120°C como nas amostras $V_2O_5_{140}$, $V_2O_5_{160}$ e $V_2O_5_{250}$, só fez reduzir ainda mais o TCR dos filmes. Apesar do valor elevado de Resistência de Folha apresentado pela amostra $V_2O_5_{110}$ ($581\ \text{k}\Omega/\text{Sq}$), seu TCR superior a $-4\ \%/K$ justificou a sua escolha como amostra utilizada na composição dos filmes finos de multicamadas de VO_x .

4.2.2 TCR E RESISTÊNCIA DE FOLHA DAS AMOSTRAS DE MULTICAMADAS

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para o *TCR* e a Resistência de Folha das amostras de multicamadas de VO_x .

As amostras foram fabricadas a partir dos parâmetros de deposição considerados ideais para cada alvo de óxido de vanádio (V_2O_3 , VO_2 e V_2O_5) obtidos individualmente na fase de deposições preliminares. O *TCR* e a Resistência de Folha de cada uma das seis estruturas produzidas foram obtidos à temperatura de 25 °C (298 K) e de acordo com o método de Arrhenius. Devido a existência de uma histerese entre as rampas de aquecimento e resfriamento em todos os gráficos de $\ln(R) \times T^{-1}$ das amostras de multicamadas de VO_x , o cálculo do *TCR* foi realizado considerando-se apenas a porção da curva correspondente à rampa de aquecimento. Essa mesma metodologia foi empregada na obtenção do *TCR* das amostras preliminares e teve como objetivo melhorar o ajuste linear dos dados e minimizar o erro no cálculo do *TCR*.

A TAB. 4.1 apresenta os resultados obtidos para o *TCR* e a Resistência de Folha das seis amostras de multicamadas de VO_x .

TAB. 4.1 Valores de *TCR* e Resistência de Folha das amostras de multicamadas de VO_x .

Amostra	Espessura (Å)	Taxa (Å/s)	Temperatura (°C)	R (kΩ/Sq)	TCR (%/K)	Histerese (°C)
2/3/5	1040±10	0,30	105/60/110	5,61	-1,70	9,0
2/5/3	1022±17	0,27	105/110/60	8,76	-2,12	5,8
3/2/5	981±30	0,22	60/105/110	16,99	-2,36	8,7
3/5/2	1049±14	0,31	60/110/105	11,3	-2,05	8,3
5/2/3	1062±14	0,30	110/105/60	9,32	-2,16	5,7
5/3/2	1047±21	0,33	110/60/105	6,27	-2,01	9,3

As FIG. 4.25 a FIG. 4.30 mostram os gráficos de $\ln(R) \times T^{-1}$ para as amostras de multicamadas listadas na TAB. 4.1.

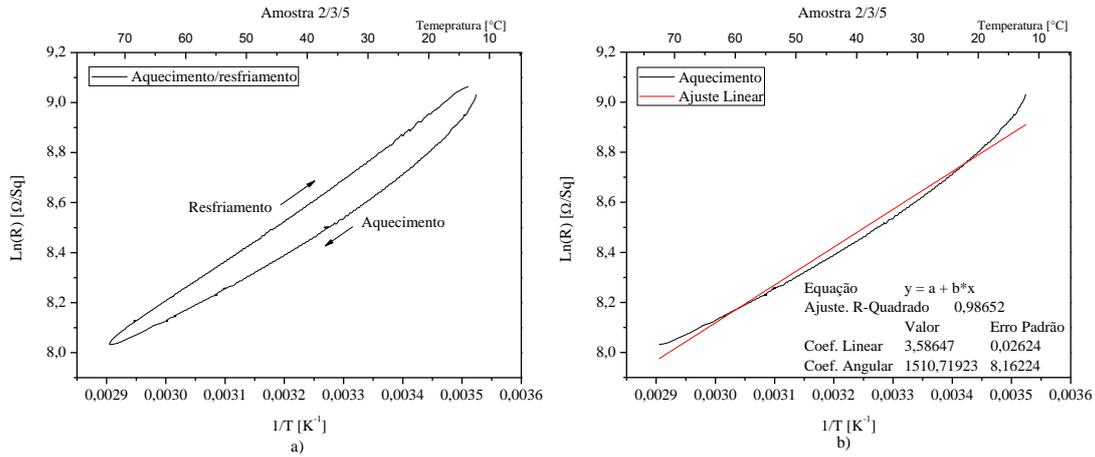


FIG. 4.25 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra 2/3/5; b) TCR de -1,70 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 5,61 k Ω /Sq.

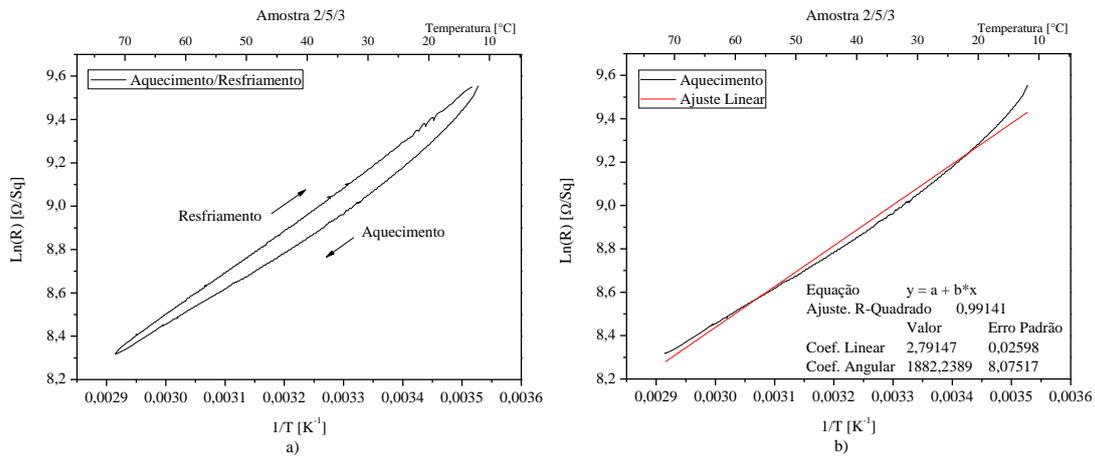


FIG. 4.26 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra 2/5/3; b) TCR de -2,12 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 8,76 k Ω /Sq.

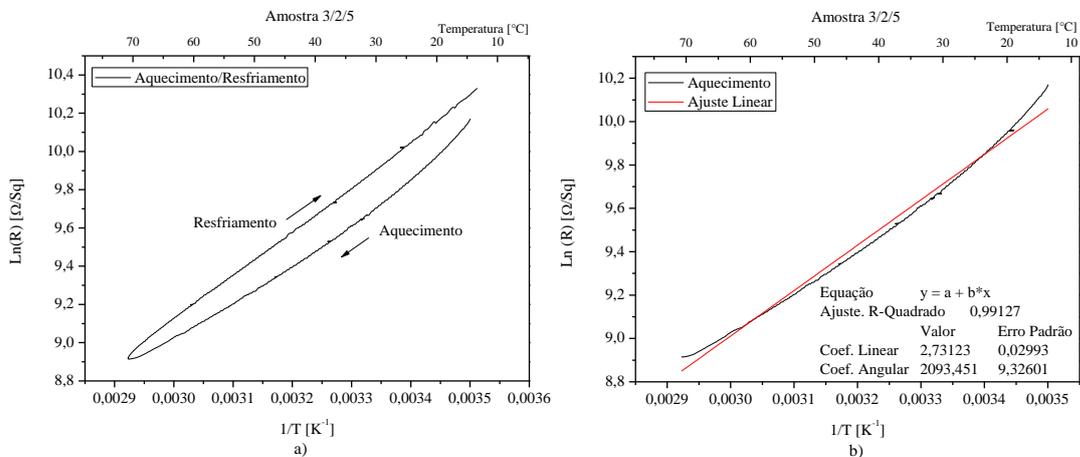


FIG. 4.27 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra 3/2/5; b) TCR de -2,36 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 16,99 k Ω /Sq.

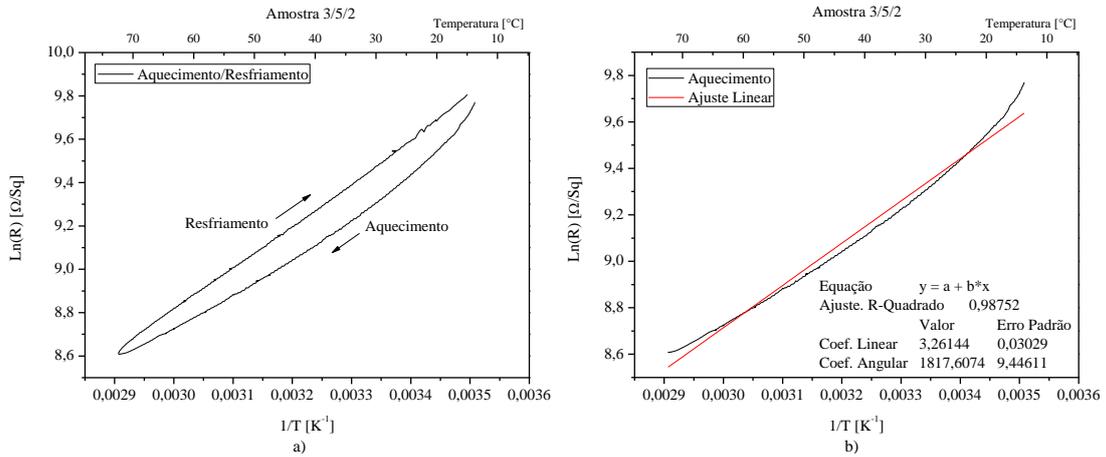


FIG. 4.28 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra 3/5/2; b) TCR de -2,05 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 11,3 kΩ/Sq.

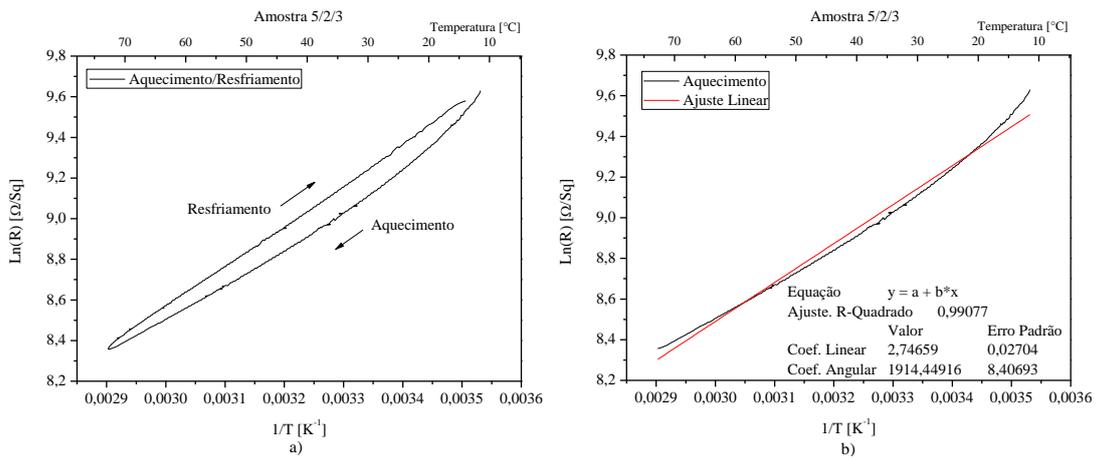


FIG. 4.29 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra 5/2/3; b) TCR de -2,16 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 9,32 kΩ/Sq.

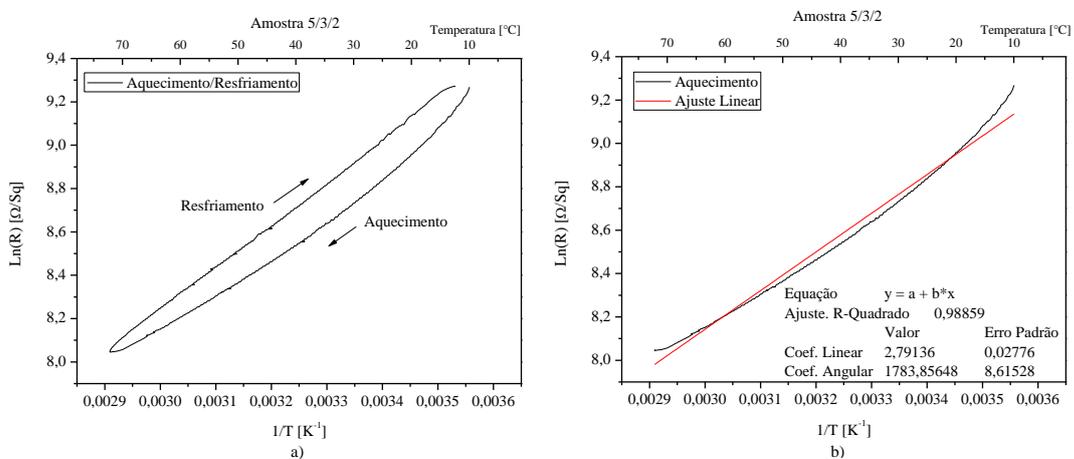


FIG. 4.30 a) Gráfico completo de $\ln(R) \times T^{-1}$ para a amostra 5/3/2; b) TCR de -2,01 %/K calculado a 25 °C (298 K) e Resistência de Folha de 6,27 kΩ/Sq.

As seis amostras de multicamadas produzidas (TAB. 4.1) apresentaram valores de TCR próximos ao valor médio de $-2\%/K$ com Resistências de Folha na faixa entre $5,6\text{ k}\Omega/\text{Sq}$ e $17\text{ k}\Omega/\text{Sq}$. As amostras com sequências de empilhamento $2/3/5$ e $3/2/5$ se destacaram respectivamente como extremo inferior e extremo superior do conjunto em relação ao TCR e a Resistência de Folha. A amostra $2/3/5$ apresentou os menores valores de TCR e Resistência de Folha do conjunto, respectivamente $-1,70\%/K$ e $5,61\text{ k}\Omega/\text{Sq}$. Já a amostra $3/2/5$ ocupou o outro extremo com os maiores valores de TCR e Resistência de Folha, respectivamente $-2,36\%/K$ e $16,99\text{ k}\Omega/\text{Sq}$.

Assim como ocorreu com as amostras preliminares, não foram observadas transições abruptas de fase nos gráficos de $\ln(R) \times T^{-1}$ das amostras de multicamadas de VO_x (FIG. 4.25 a FIG. 4.30). Esse resultado era esperado, uma vez que os espectros de DRX apresentados na seção 4.1 revelaram que os filmes eram compostos por misturas das fases VO , VO_2 , V_6O_{11} e V_2O_3 . As transições abruptas ocorrem com frequência em filmes finos monofásicos de óxidos de vanádio, e podem estar ausentes em filmes finos com misturas de fases (VO_x).

As curvas de $\ln(R) \times T^{-1}$ das FIG. 4.25 a FIG. 4.30 apresentaram uma histerese que ocupou toda a faixa de temperatura da medida do TCR (15°C a 80°C). Como visto na TAB 4.1, a largura das histereses não parecia possuir qualquer relação com a ordem do empilhamento das camadas, ou com os valores de Resistência de Folha, ou ainda com o TCR dos filmes. A existência de histerese na camada sensível poderia prejudicar o funcionamento do bolômetro porque um mesmo valor de resistência teria dois valores diferentes de temperatura e vice-versa.

De acordo com os dados apresentados na TAB. 4.1, verificou-se que os valores de TCR e Resistência de Folha de todas as amostras de multicamadas estavam bem próximos, ou seja, dentro de faixas estreitas que vão: de $5,6$ a $17\text{ k}\Omega/\text{Sq}$ para a Resistência de Folha e de $-1,70$ a $2,36\%/K$ para o TCR , valores recomendados pela literatura para emprego em dispositivos do tipo bolômetro. No entanto, a amostra $3/2/5$ se destacou por causa de seu TCR ligeiramente mais alto e sua Resistência de Folha dentro da faixa recomendada.

A FIG. 4.31 mostra o gráfico relacionando o TCR das amostras produzidas na forma de multicamadas com suas respectivas resistências de folha. Algumas considerações sobre os resultados encontrados serão apresentadas a seguir.

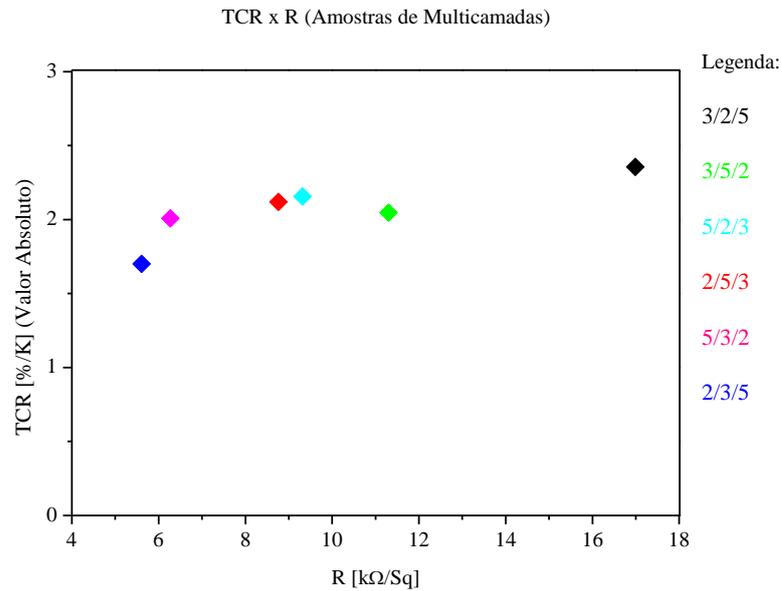


FIG. 4. 31 Gráfico de $TCR \times R$ para as amostras de multicamadas de VO_x .

Primeiramente, cabe analisar se o contato elétrico de alumínio aplicado na camada superior das multicamadas possibilita que as linhas de corrente elétrica cheguem à camada depositada sobre o substrato (camada inferior). A condição mais severa para esta condição é quando a camada superior é originada da deposição realizada através do alvo de V_2O_5 , pois se verificou nas deposições preliminares que o filme produzido através deste material fonte apresentou a maior resistência de folha ($581,8 \text{ k}\Omega/\text{Sq}$). Se, em função do valor desta resistência de folha, a corrente elétrica não chegasse à camada inferior, as estruturas 3/2/5 e 2/3/5 deveriam apresentar as maiores resistências de folha entre todos os empilhamentos, que não foi o caso, pois a estrutura 2/3/5 apresentou a menor resistência de folha ($5,61 \text{ k}\Omega/\text{Sq}$). Portanto, os resultados experimentais levam a supor que as linhas de corrente elétrica chegam à camada inferior e que o empilhamento poderia ser considerado como de três resistores em paralelo.

A segunda análise a ser considerada é se realmente os sistemas de empilhamento das camadas se comportam como três resistores em paralelo. Sabe-se que quando resistores elétricos são ligados em paralelo o valor da resistência resultante equivalente tem um valor ôhmico menor que o menor dos resistores constituintes do sistema. Cabe lembrar que as resistências de folha das camadas originadas dos alvos de V_2O_3 e VO_2 são iguais a $3,74 \text{ k}\Omega/\text{Sq}$ e $11,73 \text{ k}\Omega/\text{Sq}$, respectivamente. Entretanto, a menor resistência de folha encontrada entre todos os possíveis empilhamentos foi de $5,61 \text{ k}\Omega/\text{Sq}$. Portanto, os resultados induzem a

supor que os empilhamentos não se comportam como um sistema de três resistores em paralelo.

Por último, cabe analisar os resultados gerais das multicamadas produzidas.

A FIG. 4.31 mostra que os valores dos *TCR* das amostras de multicamadas e suas respectivas resistências de folha estão próximos aos valores médios de 2,06 %/K e 9,71 k Ω /Sq, indicando que as ordens dos empilhamentos das camadas não influenciam significativamente os resultados obtidos. Este resultado está coerente com os resultados obtidos na análise de difração de raios X, onde foi verificado que os difratogramas eram idênticos, independentemente da ordem das camadas.

Portanto, em função dos resultados obtidos por difração de raios X e pela caracterização elétrica das multicamadas supõe-se que a estrutura composta pelas três camadas empilhadas se comporta eletricamente como se fosse um filme fino com uma única camada de VO_x com espessura de aproximadamente 100 nm.

5 CONCLUSÕES

As análises dos resultados experimentais obtidos permitem formular as conclusões enumeradas a seguir:

1 – A reconstrução do equipamento de pulverização catódica RF (RF Magnetron Sputtering) do LFF/IME foi bem sucedida. Atualmente é possível depositar filmes finos de monocamadas e/ou multicamadas, com ou sem quebra de vácuo, com excelente homogeneidade e reprodutibilidade.

2 – O equipamento de caracterização elétrica, desenvolvido exclusivamente para a obtenção do TCR dos filmes de VO_x produzidos neste trabalho, cumpriu a contento o seu papel, mas ainda pode ser aperfeiçoado.

3 – A função de Arrhenius consegue ajustar satisfatoriamente as curvas de $\ln(R) \times T^{-1}$ das amostras VO_x . O método de Arrhenius permite obter o TCR das amostras em 25°C (298 K) e mostra que a variação da Resistência de Folha em função da temperatura dos filmes finos de VO_x produzidos neste trabalho se trata de um processo termicamente ativado.

4 – Filmes finos de VO_x com características que permitam a sua aplicação em dispositivos do tipo bolômetro, ou seja, TCR maior ou igual a -2 %/K e Resistência de Folha da ordem de 20 k Ω /Sq, podem ser fabricados por RF Magnetron Sputtering, exclusivamente com o alvo de V_2O_3 , em temperaturas de substrato da ordem de 60 °C e com o alvo de VO_2 , em temperaturas de substrato da ordem de 105 °C, ambos sem a necessidade de tratamentos térmicos posteriores.

5 – As amostras de multicamadas de VO_x fabricadas neste trabalho são misturas das fases VO, V_2O_3 e VO_2 . Existe a possibilidade da fase Magneli V_6O_{11} fazer parte da composição estrutural dos filmes. Também não se pode descartar a existência de óxidos de vanádio amorfos ou nanocristalinos nos filmes, com estequiometrias próximas do V_2O_5 .

6 – A temperatura do substrato tem importância fundamental no crescimento de filmes finos de VO_x por RF Magnetron Sputtering, a partir dos alvos de V_2O_3 , VO_2 e V_2O_5 . Uma pequena variação neste parâmetro implica em mudanças acentuadas nas propriedades elétricas dos filmes.

7 – Filmes finos de multicamadas de VO_x , independentemente da ordem de empilhamento, apresentaram valores de TCR e Resistência de Folha da ordem de -2,35 %/K e 17 k Ω /Sq.

8 – A estrutura composta pelas três camadas empilhadas se comportou como se fosse uma única camada de VO_x de aproximadamente 100 nm de espessura.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir serão apresentadas sugestões para o prosseguimento dos trabalhos de pesquisa nesta área.

1 – Fabricar um microbolômetro a partir de uma multicamada de VO_x para verificar seu comportamento e adequabilidade como material termossensível em detectores de infravermelho. Um mono elemento poderia ser fabricado usando silício como substrato, um filme fino de nitreto de silício como suporte para a estrutura suspensa, um filme de dióxido de silício como camada de sacrifício, um filme fino de alumínio como contatos elétricos, além das etapas de litografia necessárias à fabricação do dispositivo. A arquitetura suspensa é imprescindível para reduzir os efeitos da inércia térmica devido ao substrato e permitir que o dispositivo funcione como um sensor de radiação IV.

2 – Tendo em vista que os filmes depositados com os alvos de óxido de vanádio com estequiometrias V_2O_3 e VO_2 apresentaram resultados promissores de TCR e resistência de folha, filmes finos de VO_x contemplando a mistura destes dois materiais poderiam ser obtidos a partir da deposição de multicamadas com esses dois alvos. A estrutura obtida poderia passar por tratamentos térmicos a fim promover melhorias nas propriedades físicas dos filmes. Um estudo adicional sobre a difusão do oxigênio através das camadas de VO_x também poderia ser realizado.

3 – Projetar um novo conjunto de máscaras para a deposição dos filmes de VO_x . O desenho das máscaras deverá contemplar exemplares para: medida de resistência pelo método de quatro pontas em linha e pelo método de Van der Pauw; medida de espessura por perfilometria com a formação dos degraus diretamente, sem a necessidade de se utilizar tiras de fita Kapton®; e exemplares com áreas extensas ($\sim 2 \text{ cm}^2$) para DRX, microscopia, medidas de propriedades óticas e etc.

4 – Fabricar um sistema de transferência de substratos para o equipamento de Sputtering do LFF/IME. Uma antecâmara a vácuo para transferência de substratos permitiria realizar diversas deposições ao longo de um dia de trabalho, pois não seria mais necessário quebrar o vácuo e bombear novamente até a pressão base a cada troca de substratos. Os alvos estariam mais protegidos de contaminações pela atmosfera ambiente, uma vez que só estariam expostos durante as trocas de alvo e não mais a cada carregamento de substratos. A incorporação de uma antecâmara de carregamento de substratos ao Sputtering colaboraria para reduzir o tempo e o custo de fabricação dos filmes, além de melhorar sua qualidade.

5 – Aperfeiçoar o equipamento de caracterização elétrica para obtenção do TCR dos filmes de VO_x . O primeiro aperfeiçoamento poderia ser feito na rampa de aquecimento e resfriamento das amostras. As medidas de TCR dos filmes de VO_x são realizadas numa faixa de temperatura bastante próxima da temperatura ambiente em virtude desta ser a faixa de temperatura que os detectores de IV normalmente trabalham. Estender esta faixa para valores inferiores a 0°C e superiores a 100°C seria interessante do ponto vista científico, pois permitiria investigar a possível existência de transições estruturais dos filmes de VO_x ocorrendo abaixo ou acima destes limites. Uma mudança no sistema de vácuo do equipamento também seria necessária. A utilização de um sistema de bombeamento seco e que permitisse obter pressões mais baixas reduziria qualquer efeito deletério sobre as amostras provenientes de contaminação por vapor de óleo da bomba, ou de umidade, ou da presença de moléculas de oxigênio no ambiente. Uma terceira e última modificação seria a aquisição de um sistema comercial de agulhas colineares com garantia de qualidade para a realização das medidas de Resistência de folha dos filmes de VO_x .

7 BIBLIOGRAFIA

ABBASI, M., et al. Synthesis and gas sensing behavior of nanostructured V_2O_5 thin films prepared by spray pyrolysis. **Materials Science in Semiconductor Processing** **29** (2015) **132–138**.

ABDEL-RAHMAN, M., et al. Temperature coefficient of resistance and thermal conductivity of Vanadium oxide ‘Big Mac’ sandwich structure. **Infrared Physics & Technology** **71** (2015) **127–130**.

ADLER, D., et al. Theory of semiconductor-to-metal transitions. **Physical Review** **155** (1967) **826-840**.

AXELEVITCH, A., et al. Investigation of the electrical transport mechanism in VO_x thin films. **Microelectronics Reliability** **51** (2011) **2119–2123**.

BARR, E. S. The infrared Pioneers-I. Sir William Herschel. **Infrared Physics**. 1961, Vol. 1, pp. 1-4.

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 VO_2 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.

CEZAR, A. B. **Crescimento de filmes finos de óxidos de vanádio depositados eletroquimicamente**. 2010. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal do Paraná. 2010.

CHEN, C., et al. Linear uncooled microbolometer array based on VO_x thin films. **Infrared Physics & Technology** **42** (2001) **87-90**.(b)

CHEN, S., et al. Vanadium oxide thin films deposited on silicon dioxide buffer layers by magnetron sputtering. **Thin Solid Films** **497** (2006) **267 – 269**.

CHI-ANH, N., et al. Characterization of uncooled bolometer with vanadium tungsten oxide infrared active layer. **Sensors and Actuators A** **123–124** (2005) **87–91**.

- CHIARELLO, G., et al. XPS and AFM characterization of a vanadium oxide film on TiO₂ (100) surface. **Applied Surface Science** **99** (1996) 15 – 19.
- CHIU, T.-W., et al. Microstructure of orientation controlled VO₂ thin films via ZnO buffer. **Thin Solid Films** (2012).
- CHO, C.-R., et al. Current-induced metal–insulator transition in VO_x thin film prepared by rapid-thermal-annealing. **Thin Solid Films** **495** (2006) 375 – 379.
- CHO, J.-H., et al. Thermochromic characteristics of WO₃-doped vanadium dioxide thin films prepared by sol–gel method. **Ceramics International** **38S** (2012) S589–S593.
- CUI, J., DA, D. & JIANG, W.. Structure characterization of vanadium oxide thin films prepared by magnetron sputtering methods. **Applied Surface Science** **133** (1998) 225-229.
- 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.
- DILLEMANS, L., et al. Correlation between strain and the metal–insulator transition in epitaxial V₂O₃ thin films grown by Molecular Beam Epitaxy. **Thin Solid Films** **520** (2012) 4730–4733.
- DOU, Y.-K., et al. Oxidizing annealing effects on VO₂ films with different microstructures. **Applied Surface Science** **345** (2015) 232–237.
- EMINOGLU, S., et al. Low-cost uncooled infrared detectors in CMOS process. **Sensors and Actuators A** **109** (2003) 102–113.
- ESPECTRO. Disponível: <http://www.las.inpe.br> [Capturado em 29 de jul. 2012].
- FAN, L. L., et al. Oxygen pressure dependent VO₂ crystal film preparation and the interfacial epitaxial growth study. *Thin Solid Films* (doi: 10.1016/j.tsf.2012.05.086)
- FLIR. Disponível: <http://www.flir.com> [Capturado em 22 de fev. 2008]
- GEOG. Disponível: http://www.geog.ucsb.edu/~jeff/115a/remote_sensing/thermal/termalirarray.html [Capturado em 29 de jul. 2012]
- GOLTVYANSKYI, Y., et al. Structural transformation and functional properties of vanadium oxide films after low-temperature annealing. **Thin Solid Films** **564** (2014) 179–185.
- GRIFFITHS, C. H., et al. **J. Appl. Phys.** **45**, p. 2201, (1974).
- HAN, Y-H., et al. Fabrication of vanadium oxide thin film with high-temperature coefficient of resistance using V₂O₅/V/V₂O₅ multi-layers for uncooled microbolometers. **Thin Solid Films** **425** (2003) 260–264.

- HAN, Y-H., et al. Fabrication and characterization of bolometric oxide thin film based on vanadium–tungsten alloy. **Sensors and Actuators A** **123–124** (2005) 660–664.
- 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/SiO₂/PS/Si multi-layer structure. **Surface & Coatings Technology** **201** (2007) 4858–4860.
- HUANG, Z., et al. Vanadium dioxide thin film with low phase transition temperature deposited on borosilicate glass substrate. **Thin Solid Films** **519** (2011) 4246–4248.
- HUANG, Z., et al. Low transition-temperature characteristic in VO_x films grown on Si₃N₄/Glass substrates. **Surf. Coat. Technol.** (2012), doi:10.1016/j.surfcoat.2012.06.044.
- INPE. Disponível: <http://www.dgi.inpe.br/CDSR> [Capturado em 10 de mar. 2008]
- JIN, P., et al. Epitaxial growth of W-doped VO₂/V₂O₃ multilayer on α-Al₂O₃ (110) by reactive magnetron sputtering. **Thin Solid Films** **375** (2000) 128-131.
- KANA, K. J. B., et al. Thermally tunable optical constants of vanadium dioxide thin films measured by spectroscopic ellipsometry. **Optics Communications** **284** (2011) 807–812.
- KAUSHAL, A., et al. VO₂–WO₃ nanocomposite thin films synthesized by pulsed laser deposition technique. **Applied Surface Science** **257** (2011) 8937– 8944.
- KIVAIISI, R. T., et al. Correlation between optical, electrical and structural properties of vanadium dioxide thin films. **J Mater Sci** **41** (2006) 5619–5624.
- KLIMOV, V. A., et al. Hysteresis loop construction for the metal-semiconductor phase transition in vanadium dioxide films. **Technical Physics** **47** (2002) 1134-1139.
- KUMAR, R. T. R., et al. Study of a pulsed laser deposited vanadium oxide based microbolometer array. **Smart Materials and Structures** **12** (2003) 188–192.
- KUSANO, E., et al. Deposition of vanadium oxide by direct-current magnetron reactive sputtering. **J. Vac. Sci. Technol. A**, Vol. 6, N^o. 3, May/Jun 1988.
- LAFORT, A., et al. Optical properties of thermochromic VO₂ thin films on stainless steel: Experimental and theoretical studies. **Thin Solid Films** **519** (2011) 3283–3287.
- LEE, J. W., et al. Effect of O₂ concentration on metal–insulator transition properties of vanadium oxide thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering. **Thin Solid Films** **515** (2007) 7740 – 7743.
- LEROY, J., et al. Structural, electrical and optical properties of thermochromic VO₂ thin films obtained by reactive electron beam evaporation. **Thin Solid Films** **520** (2012) 4823–4825.

LING, Z., et al. Study on mixed vanadium oxide thin film deposited by RF magnetron sputtering and its application. **Physics Procedia** **18** (2011) 73–76.

LU, S., et al. Surface analysis and phase transition of gel-derived VO₂ thin films. **Thin Solid Films** **353** (1999) 40-44.

LUO, Z., et al. Electrical and optical properties of nanostructured VO_x thin films prepared by direct current magnetron reactive sputtering and post-annealing in oxygen. **Thin Solid Films** **519** (2011) 6203–6207.

LV, Y., et al. Preparation of vanadium oxide thin films with high temperature coefficient of resistance by facing targets d.c. reactive sputtering and annealing process. **Surface & Coatings Technology** **201** (2007) 4969–4972.

MADHURI, K. V., et al. Physical investigations on electron beam evaporated V₂O₅-MoO₃ thin films. **Materials Science and Engineering B86** (2001) 165-171.

MAISSEL, Leon I., GLANG, Reinhard. **Handbook of Thin Film Technology**. McGraw-Hill Book Company. New York.1970.

MARVEL, R.E., et al. Influence of deposition process and substrate on the phase transition of vanadium dioxide thin films. **Acta Materialia** **91** (2015) 217–226.

MEDEIRO, R. A. **Deposição de filmes finos de VO_x por pulverização catódica reativa**. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto Militar de Engenharia. 2009.

MEIVAC. Disponível: <http://www.vtvacuum.com/meivac/> [Capturado em 03 de abril de 2015]

MIYAZAK, H., et al. The structural characteristics of VO_x films prepared by He-introduced reactive RF unbalanced magnetron sputtering. **Thin Solid Films** **281-282** (1996) 436-440.

MIYAZAK, H., et al. Effect of buffer layer on VO_x film fabrication by reactive RF sputtering. **Applied Surface Science** **252** (2006) 8367–8370.

MONFORT, O. et al. Reduction of V₂O₅ thin films deposited by aqueous sol–gel method to VO₂(B) and investigation of its photocatalytic activity. **Applied Surface Science** **322** (2014) 21–27.

MORIN, F. J. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature. **Physical Review Letters** **3** (1959) 34-36.

MOTORING. Disponível: <http://www.motoring.co.za> [Capturado em 04 de ago 2006]

NAM, S-P., et al. Structural and electrical properties of vanadium tungsten oxide thin films Grown on Pt/TiO₂/SiO₂/Si substrates. **Journal of Ceramic Processing Research** Vol. **10**, No. **2**, (2009) 224-226.

NAVONE, C., et al. Electrochemical behaviour of sputtered c-V₂O₅ and LiCoO₂ thin films for solid state lithium microbatteries. **Solid State Ionics** **192** (2011) 343–346.

OLIVEIRA, J. T. D. **Filmes finos de óxidos de vanádio depositados por “sputtering” reativo**. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal de Santa Maria, 2006.

OVSYUK, V. N., et al. Uncooled microbolometer IR FPA based on sol-gel VO_x. **Proc. SPIE** **5834**, **18th International Conference on Photoelectronics and Night Vision Devices**, **47**, **2005**. doi:10.1117/12.628663.

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.

PARK, Y. J., et al. RF-Sputtered Vanadium Oxide Thin Films: Effect of Oxygen Partial Pressure on Structural and Electrochemical Properties. **Bull. Korean Chem. Soc.** **2001**, Vol. **22**, No. **9** 1015-1018.

PLANOBRASIL. Disponível: <http://planobrasil.com/2011/03/visao-noturna-parte-i-a-origem-tecnologias/> [Capturado em 29 de jul. 2012]

PODRAZA, N. J., et al. Electrical and optical properties of sputtered amorphous vanadium oxide thin films. **J. Appl. Phys.** **111** (2012) 073522.

POELMAN, H., et al. V₂O₅ thin films deposited by means of d.c. magnetron sputtering from ceramic V₂O₃ targets. **Surf. Interface Anal.** **32** (2002) 724–727.

QUINZENI, I., et al. Structural, morphological and electrochemical properties of nanocrystalline V₂O₅ thin films deposited by means of radiofrequency magnetron sputtering. **Journal of Power Sources** **196** (2011) 10228– 10233.

REZENDE, Sergio M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 2 ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.

ROGALSKI, A. Recent progress in infrared detector technologies. **Infrared Physics & Technology** **54** (2011) 136–154.

ROVIMATIC. Disponível: <http://www.rovimatic.com.br> [Capturado em 23 de fev. 2008]

ROZEN, J. et al. Two-dimensional current percolation in nanocrystalline vanadium dioxide films. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 081902 (2006).

RUZMETOV, D., et al. X-ray absorption spectroscopy of vanadium dioxide thin films across the phase-transition boundary. **Physical Review B** **75** 195102 (2007).

SANTOS, C. R. **Deposição de nano-camadas de VO₂ por “Magnetron Sputtering”**. 2007. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Santa Maria, 2007.

SAITZEK, S., et al. VO₂ thin films deposited on silicon substrates from V₂O₅ target: Limits in optical switching properties and modeling. **Thin Solid Films** **516** (2008) 891–897.

SEO, G., et al. Experimental investigation of dimension effect on electrical oscillation in planar device based on VO₂ thin film. **Thin Solid Films** **519** (2011) 3383–3387.

SHITONGDA. Disponível: http://pt.made-in-china.com/co_shitongdaelectric/product_Thermopile-Sensor-TS118-3_hhgyeuoiy.html [Capturado em 29 de jul. 2012]

SILVA, R., et al. Células solares "caseiras". **Rev. Bras. Ens. Fis., Oct./Dec. 2004, vol.26, no.4, p.379-384.**

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.

TELSTORE. Disponível: <http://www.telstore.com.br/product.aspx?idproduct=JFIF0021&idDept=207> [Capturado em 29 de jul. 2012]

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, B., et al. Optical nonlinearities of nanostructured VO₂ thin films with low phase transition temperature. **Applied Surface Science** **258** (2012) 5319– 5322.

WANG, B., et al. Nanostructured vanadium oxide thin film with high TCR at room temperature for microbolometer. **Infrared Physics & Technology** **57** (2013) 8–13.

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.

WANG, X. et al. Fabrication of VO₂-based multilayer structure with variable emittance. **Applied Surface Science** **344** (2015) 230–235.

X20. Disponível: <http://www.x20.org/thermal> [Capturado em 25 de fev. 2008]

YANG, Z., et al. Metal-insulator transition characteristics of VO₂ thin films grown on Ge (100) single crystals. **Journal of Applied Physics** **108**, 073708 (2010).

YAO, W., et al. Effects of Oxygen Flow on the Infrared Switching Properties of Vanadium Oxide Thin Films. **Energy Procedia** **12** (2011) 632-637.

YI, X., et al. A new fabrication method for vanadium dioxide thin films deposited by ion beam sputtering. **Infrared Physics & Technology** **44** (2003) 137–141.

YOOM, M. H., et al. Electrical characteristics of V_2O_5 thin films formed on p-Si by sputter-deposition and rapid thermal annealing. **Applied Surface Science** **244** (2005) 444–448.

YUBO Li, et al. A Vanadium Oxide Nanotube-based Nitric Oxide Gas Sensor. *Sensors and Materials*, Vol. 18, N° 5, 2006, 241-249.

YUN, S. J., et al. Characteristics of vanadium dioxide films deposited by RF-magnetron sputter deposition technique using V-metal target. **Physica B** **403** (2008) 1381–1383.