

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

FERNANDA GEÓRGIA DE FIGUEIREDO TABORDA BARBOSA

PRODUÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDOS DE VANÁDIO ( $VO_x$ ) COM  
ADIÇÃO DE MOLIBDÊNIO

RIO DE JANEIRO  
2019

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

FERNANDA GEÓRGIA DE FIGUEIREDO TABORDA BARBOSA

PRODUÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDOS DE VANÁDIO ( $VO_x$ ) COM  
ADIÇÃO DE MOLIBDÊNIO

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.  
Cel R/1 Marcelo Silva Bortolini de Castro – D.C.

Rio de Janeiro

2019

c2019  
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, microfilmар 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).

620.1	Barbosa, Fernanda Georgia de Figueiredo Taborda
B238	Produção de filmes finos de óxidos de vanádio ( $VO_x$ ) com adição de molibdênio / Fernanda Georgia de Figueiredo Taborda Barbosa; orientada por Carlos Luiz Ferreira; Marcelo Silva Bortolini de Castro – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2019.
	148p.: il.
	Tese (Doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2019.
	1. Curso de Ciência dos Materiais – teses e dissertações. 2. Óxidos de vanádio. 3. Pulverização catódica. 4. Codeposição. I. Ferreira, Carlos Luiz. II. Castro, Marcelo Silva Bortolini de. III. Instituto Militar de Engenharia. IV. Título.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

CAP QEM FERNANDA GEÓRGIA DE FIGUEIREDO TABORDA BARBOSA

PRODUÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDOS DE VANÁDIO (VO<sub>x</sub>) COM  
ADIÇÃO DE MOLIBDÊNIO

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

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

Cel R/1 Marcelo Silva Bortolini de Castro – D.C.

Aprovada em 17 de abril de 2019 pela seguinte Banca Examinadora:

---

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

---

Cel R/1 Marcelo Silva Bortolini de Castro – D.C. do IME

---

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

---

TC Wagner Anacleto Pinheiro – D.C. do IME

---

Prof. Roberto Ribeiro de Avillez – Ph. D. da PUC - Rio

---

Prof. Elvis Oswaldo López Meza – D. Sc. do CBPF

## AGRADECIMENTOS

*“Quem estará nas trincheiras ao teu lado?*

*– E isso importa?*

*– Mais do que a própria guerra.”*

*ERNEST HEMINGWAY*

Ao Instituto Militar de Engenharia (IME) e ao Exército Brasileiro, por me permitirem o constante aperfeiçoamento profissional.

Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), pelo valioso uso de seus laboratórios, o que permitiu a caracterização das amostras desse trabalho por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS) e por Difração de raios X por Incidência Rasante (GIDRX).

Aos doutores do CBPF Alexandre Mello de Paula, Elvis Oswaldo López Meza, Flavio Garcia e Noemi Raquel Checca Huaman, por toda a colaboração prestada a esse trabalho e por toda a atenção e boa vontade com a qual recebem o pessoal do IME em suas instalações.

Ao Prof. Roberto Ribeiro de Avillez, da PUC-RJ, por ter estado sempre gentilmente disposto a colaborar com esse trabalho, discutindo ideias e nos apoiando com valiosas contribuições nos cálculos termodinâmicos.

Ao Centro Tecnológico do Exército (CTEx), por ter colocado os laboratórios do Projeto Carbono à disposição desse trabalho, e à Ten Amanda, pelo grande apoio às pesquisas lá realizadas.

Ao Arsenal de Guerra do Rio de Janeiro (AGR/RJ), pelos espaçadores fabricados para o catodo do equipamento de *sputtering*.

Ao meu orientador, Prof. Carlos Luiz Ferreira, por aceitar orientar esse trabalho, mesmo com tantas atribuições profissionais que já possui no IME; por todos os conhecimentos transmitidos e por todas as importantes lições ao longo dessa jornada, pela paciência e pela dedicação constantes; e pela forma sempre gentil de ensinar.

Ao meu orientador, Cel R/1 Marcelo Silva Bortolini de Castro, por ter viabilizado os apoios externos ao IME, indispensáveis a esse trabalho, e pelas importantes contribuições dadas.

A todos os integrantes do Laboratório de Filmes Finos do IME (LFF/IME), pelo excelente convívio ao longo desses dois anos. Rodrigo Medeiro, obrigada por tudo que me ensinou sobre os equipamentos e pelas ótimas ideias trocadas. Prof. Leila, obrigada por conduzir tão bem e com tanta dedicação o dia-a-dia desse laboratório e por estar sempre disposta a ajudar de todas as formas.

À Amanda Garcez do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ), pelas contribuições teóricas em XPS; ao Cel Júlio (IME) e, mais uma vez, ao Rodrigo Medeiro, pelo meu “dessecador portátil”.

À minha família, pelo apoio incondicional a todos os meus projetos de vida.

*“A experiência nunca falha, apenas as nossas opiniões falham, ao esperar da experiência aquilo que ela não é capaz de oferecer.”*

*LEONARDO DA VINCI*

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>16</b>
1.1 Posicionamento do trabalho	16
<b>2. OBJETIVO</b>	<b>18</b>
<b>3. ORIGINALIDADE</b>	<b>19</b>
<b>4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>21</b>
4.1 O combate às escuras	21
4.2 Imageamento térmico	22
4.3 Sensores de Radiação Infravermelha	24
4.4 Bolômetros	26
4.5 Figuras de Mérito em Bolômetros	27
4.5.1 TCR	27
4.5.2 Responsividade ( $R_v$ )	30
4.5.3 Detectividade ( $D$ )	30
4.5.4 Potência Equivalente de Ruído ( <i>Noise Equivalent Power</i> – NEP)	31
4.6 Materiais Termistores para Bolômetros	32
4.7 Óxidos de vanádio e Óxidos de molibdênio	33
4.7.1 Monóxido de vanádio – (VO)	36
4.7.2 Trióxido de divanádio ( $V_2O_3$ )	37
4.7.3 Dióxido de vanádio ( $VO_2$ )	38
4.7.4 Pentóxido de divanádio ( $V_2O_5$ )	39
4.7.5 Dióxido de molibdênio ( $MoO_2$ )	40
4.7.6 Trióxido de molibdênio ( $MoO_3$ )	41
4.8 Filmes Finos	43
4.8.1 Considerações gerais	43
4.8.2 Crescimento de Filmes Finos	43
4.9 Técnicas de deposição de filmes finos	45
4.9.1 Deposição em meio líquido ( <i>Chemical Bath Deposition</i> CBD)	46
4.9.2 Deposição química de vapor ( <i>Chemical Vapor Deposition</i> – CVD)	47



4.9.3	Deposição física de vapor ( <i>Physical Vapor Deposition</i> - PVD) -----	47
4.10	Principais técnicas PVD para deposição de filmes finos-----	48
4.10.1	Técnicas de evaporação -----	48
4.10.1.1	Evaporação resistiva -----	48
4.10.1.2	Evaporação por feixe de elétrons -----	49
4.10.1.3	Ablação por Laser Pulsado -----	50
4.10.2	Pulverização catódica ( <i>sputtering</i> ) -----	51
4.11	Deposição de filmes finos de óxidos de vanádio-----	53
4.12	Adição de metais a filmes finos de VO <sub>x</sub> -----	56
4.13	Aspectos da caracterização de filmes finos de VO <sub>x</sub> -----	59
4.13.1	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)-----	60
4.13.2	Difração de Raios X (DRX) -----	62
4.13.3	Caracterização Óptica -----	63
<b>5.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS-----</b>	<b>65</b>
5.1	Materiais -----	65
5.1.1	Alvos-----	65
5.1.2	Equipamentos-----	65
5.1.3	Substratos e ambiente de deposição -----	68
5.2	Métodos -----	68
5.2.1	Preparação dos substratos -----	68
5.2.2	Produção dos filmes finos -----	68
5.2.3	Deposições preliminares -----	70
5.2.4	Codeposições -----	70
5.2.5	Análise e Caracterização das amostras -----	72
<b>6.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES-----</b>	<b>77</b>
6.1	Série 12 -----	77
6.1.1	Análise por XPS -----	77
6.1.2	Análise por GIDRX-----	82
6.1.3	Caracterização óptica-----	84
6.1.4	Caracterização elétrica -----	86
6.1.5	Discussão dos resultados da série 12-----	89

6.2	Série 25 -----	92
6.2.1	Análise por XPS -----	92
6.2.2	Análise por GIDRX-----	95
6.2.3	Caracterização óptica-----	97
6.2.4	Caracterização Elétrica-----	99
6.2.5	Discussão da série 25 -----	100
6.3	Série 23 -----	103
6.3.1	Análise por XPS -----	103
6.3.2	Análise por GIDRX-----	106
6.3.3	Caracterização óptica-----	108
6.3.4	Caracterização Elétrica-----	108
6.3.5	Discussão da série 23 -----	110
<b>7.</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS-----</b>	<b>113</b>
<b>8.</b>	<b>CONCLUSÕES-----</b>	<b>116</b>
<b>9.</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS-----</b>	<b>117</b>
<b>10.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS-----</b>	<b>118</b>
<b>11.</b>	<b>APÊNDICE-----</b>	<b>131</b>
<b>12.</b>	<b>ANEXO-----</b>	<b>134</b>
12.1	Cálculos termodinâmicos -----	134
12.2	Análise termodinâmica da série 25-----	135
12.1.1	Análise comparativa da amostra 25_160_0 -----	137
12.1.2	Análise comparativa da amostra 25_160_30 -----	138
12.1.3	Análise comparativa da amostra 25_160_40 -----	139
12.1.4	Análise comparativa da amostra 25_160_50 -----	139
12.2	Análise da série 23-----	140
12.2.1	Análise comparativa da amostra 23_220_0 -----	142
12.2.2	Análise comparativa da amostra 23_220_30 -----	143
12.2.3	Análise comparativa da amostra 23_220_40 e 23_220_50 -----	143
12.3	Análise da série 12-----	144

12.3.1 Análise comparativa da amostra 12_220_0 -----	146
12.3.2 Análise comparativa da amostra 12_220_30 -----	147
12.3.3 Análise comparativa da amostra 12_220_40 -----	147
12.3.4 Análise comparativa da amostra 12_220_50 -----	148

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 4.1 - Dispositivos de visão termal do Exército Brasileiro .....	22
FIG. 4.2 – (a) Imagem termal de um atirador (PLANO BRASIL, 2012); (b) termografia do superaquecimento de um componente elétrico (FLIR, 2010); termografia de necrose em pé humano (FLIR, 2010); e termografia de massas de ar se deslocando na atmosfera terrestre (THERMOTRONICS, 2016). .....	23
FIG. 4.3 - Estrutura de um microbolômetro (adaptada de MEDEIRO, 2015). ..	26
FIG. 4.4 – Gráfico da variação da resistência <i>versus</i> variação da temperatura. ....	29
FIG. 4.5 - Diagrama de fases experimental do VO <sub>x</sub> (adaptado de GRIFFITHS, 1974) .....	34
FIG. 4.6 - Condutividade x Temperatura (adaptada de CEZAR, 2010).....	35
FIG. 4.7 - Diagrama de Fases do MoO <sub>x</sub> (adaptado de PREDEL, 2016).....	36
FIG. 4.8 - Estrutura do VO (adaptada de OLIVEIRA, 2006).....	37
FIG. 4.9 - Estrutura do V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (adaptada de OLIVEIRA, 2006) .....	37
FIG. 4.10 - Fase estrutural VO <sub>2</sub> (B) (adaptada de OLIVEIRA, 2006) .....	39
FIG. 4.11 - Estrutura do V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (adaptada de OLIVEIRA, 2006) .....	40
FIG. 4.12 – MoO <sub>2</sub> de estrutura monoclinica (FERNANDES, 2016).....	41
FIG. 4.13 – Estrutura do α- MoO <sub>3</sub> (FERNANDES, 2016) .....	41
FIG. 4.14 - Perfis de Crescimento de Filmes Finos (adaptada de WASA, 2004) .....	44
FIG. 4.15 - Tamanho de grão em função de Ts (adaptada de MATTOX, 1998) .....	45
FIG. 4.16 - Sistema de evaporação resistiva.....	49
FIG. 4.17 - Sistema de Evaporação por feixe de elétrons.....	50
FIG. 4.18 – <i>Sputtering</i> x <i>Magnetron Sputtering</i> (adaptada de RECCO, 2002). 53	
FIG. 4.19 - Energia de ligação de óxidos de vanádio (DEMETER <i>et al.</i> , 2000) 60	
FIG. 4.20 - Picos satélites e dubleto em O1s (adaptada de RAKSHIT <i>et al.</i> , 2018). .....	61
FIG. 5.1 - Equipamento de pulverização catódica (LFF/IME).....	66
FIG. 5.2 – Interior do equipamento de pulverização catódica .....	66
FIG. 5.3 – Segunda fonte de radiofrequência (codeposição) .....	67
FIG. 5.4 – Equipamento para evaporação resistiva LFF/IME .....	67
FIG. 5.5 – Equipamento de caracterização elétrica do LFF/IME .....	73
FIG. 6.1 - Espectros O1s + V2p (série 12). .....	78
FIG. 6.2 - Espectros Mo3d (série 12) .....	80
FIG. 6.3 - Difractogramas GIDRX (série 12) .....	82
FIG. 6.4 - Curvas de transmitância (%T) por comprimento de onda (nm) (série 12) .....	84
FIG. 6.5 – Determinação de bandas proibidas das amostras 12_220_0.....	85
FIG. 6.6 - Determinação de bandas proibidas das amostras 12_220_30, 12_220_40 e 12_220_50 .....	86

FIG. 6.7 - Logaritmo da resistência de folha X inverso da temperatura (série 12)	88
.....	
FIG. 6.8 - Espectros V2p + O1s (série 25).	92
FIG. 6.9 - Espectros Mo3d (série 25)	94
FIG. 6.10 - Difratogramas GIDRX (série 25)	95
FIG. 6.11 - Curvas de transmitância (%) x comprimento de onda (nm) (série 25)	97
.....	
FIG. 6.12 - Determinação de bandas proibidas das amostras 25_160_0	98
FIG. 6.13 - Logaritmo da resistência de folha x inverso da temperatura (série 25)	100
.....	
FIG. 6.14 - Espectros V2p + O1s (série 23)	103
FIG. 6.15 - Espectros Mo3d (série 23)	105
FIG. 6.16 - Difratogramas GIDRX (série 23)	106
FIG. 6.17 - Gráfico transmitância (%) x comprimento de onda (nm) (série 23)	108
.....	
FIG. 6.18 - Logaritmo da resistência de folha X inverso da temperatura (série 23)	110
.....	
FIG. 11.1 - Espectros de ampla varredura por XPS (série 12)	131
FIG. 11.2 - Espectros de ampla varredura de XPS (série 25)	132
FIG. 11.3 - Espectros de ampla varredura de XPS (série 23)	132
FIG. 12.1 - Diagramas de predominância (série 25)	136
FIG. 12.2 - Diagramas de predominância (série 23)	141
FIG. 12.3 - Diagrama de predominância (série 12)	145

## LISTA DE TABELAS

TAB. 4.1 - Valores de $T_c$ para óxidos de vanádio (YA <i>et al.</i> , 2014) .....	35
TAB. 4.2 - Energias de dissociação a 298 K. ....	52
TAB. 4.3 - Trabalhos sobre $VO_x$ com adição de metais. ....	59
TAB. 4.4 - Energias de ligação de óxidos de vanádio de valência mista. ....	62
TAB. 4.5 - Modelo para fases de valência mistas formadas por V e O. ....	62
TAB. 4.6 - Valores de bandas proibidas dos óxidos de vanádio .....	64
TAB. 5.1 - Parâmetros das deposições.....	70
TAB. 6.1 - Percentagem atômica de Mo, espessura e taxa de crescimento (série 12).....	77
TAB. 6.2 - Estados de oxidação do vanádio nas amostras (série 12).....	79
TAB. 6.3 Estados de oxidação do Mo (série 12) .....	81
TAB. 6.4 - Caracterização elétrica (série 12).....	87
TAB. 6.5- Percentagem atômica de Mo, espessura e taxa de crescimento (série 25) .....	92
TAB. 6.6 - Estados de oxidação do vanádio (série 25). ....	93
TAB. 6.7 – Estados de oxidação do Mo (série 25) .....	94
TAB. 6.8 - Caracterização elétrica das amostras (série 25).....	99
TAB. 6.9 – Percentagem atômica de Mo, espessura e taxa de crescimento (série 23).....	103
TAB. 6.10 - Estados de oxidação do vanádio (série 23) .....	104
TAB. 6.11 – Estados de oxidação do Mo (série 23) .....	105
TAB. 6.12 - Caracterização elétrica das amostras (série 23) .....	109
TAB. 11.1 - Percentagens atômicas de vanádio, oxigênio e molibdênio das amostras.....	133
TAB. 12.1 – Estimativas usadas nos cálculos termodinâmicos.....	135
TAB. 12.2 – Resultados previstos e experimentalmente encontrados (série 25) .....	137
TAB. 12.3 - Resultados previstos e experimentalmente obtidos (série 23) ....	142
TAB. 12.4 - Resultados previstos e experimentalmente obtidos (série 12) ....	146

## RESUMO

A popularização dos equipamentos de imageamento térmico, cuja tecnologia era restrita ao ambiente militar, ocorreu com o advento dos sensores de infravermelho não resfriados do tipo microbolômetro. Atualmente, a camada termossensível da maioria desses dispositivos é um filme fino de óxidos de vanádio ( $VO_x$ ).

Nesse trabalho, foram produzidos e caracterizados filmes finos de  $VO_x$  com adição de molibdênio, para a aplicação em detecção de radiação infravermelha, por codeposição, utilizando a técnica de pulverização catódica, a partir de um alvo de óxido de vanádio -  $VO_2$ ,  $V_2O_3$  ou  $V_2O_5$  - e de um alvo de molibdênio, em atmosfera inerte de argônio, em temperatura ambiente e sem tratamento térmico pós-deposição. Esse conjunto de condições possibilitou a produção de filmes adequados à aplicação em questão, em uma única etapa de fácil controle. As amostras geradas foram caracterizadas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), por difração de raios X por incidência rasante (GIDRX), por espectroscopia óptica e pelas medidas do coeficiente de variação de resistência elétrica com a temperatura (TCR) e da resistência de folha.

A composição dos filmes obtidos foi comparada àquela presente no equilíbrio termodinâmico, prevista por meio de cálculos realizados com o *software* THERMO-CALC®. Concluiu-se, pela análise comparativa entre os resultados experimentais e os obtidos pelo software, que a taxa de crescimento dos filmes interfere na composição de fases formadas, resultando em um processo termodinamicamente controlado, quando seu valor é inferior a  $1 \text{ \AA/s}$ .

Os filmes formados eram multifásicos, sem espécies de vanádio ou molibdênio metálico, sem transição de fase e que a adição do molibdênio variou a resistência elétrica e o TCR dos filmes de forma não-monotônica. A percentagem de Mo adicionada, na maioria dos casos, ultrapassou o limite de solubilidade na rede do  $VO_x$ , situado entre 5 e 7 %at. Mo, dando origem predominantemente à fase  $MoO_3$ . A modificação das propriedades ocorreu por meio da alteração da cristalinidade, da taxa de crescimento e, provavelmente, da inserção de níveis de energia na banda proibida do  $VO_x$ . Os melhores resultados foram obtidos com os filmes produzidos com TCR na faixa de  $-3,0\%K^{-1}$  e resistência de folha da ordem de  $3,0 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ .

## ABSTRACT

Microbolometers – no cooling IR sensors – were responsible for widespread use of thermal imaging devices, formerly restricted to military applications. Most of these devices are currently based on vanadium oxides thin films ( $\text{VO}_x$ ).

$\text{VO}_x$  thin films with molybdenum addition for IR applications were produced and characterized. These films were produced by RF magnetron sputtering codeposition from of a vanadium oxide ( $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  or  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) target and a molybdenum target in argon inert atmosphere at room temperature and with no substrate heating. No post-deposition thermal treatment was carried out. This set of conditions allowed the one-step films production suitable for the aforementioned application without complex control requirements. The films were characterized by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), X-ray Grazing Incidence Diffraction (GIDRX), optical transmittance and measure the coefficient of variation of electrical resistance with the temperature (TCR) and the sheet resistance. Thermodynamic calculations were performed by TEHRMO-CALC® to compare the composition of thin films and phase prediction in the thermodynamic equilibrium. It was concluded through the comparative analysis of experimental and calculation results that the growth rate interferes in the phase composition of the films, resulting in a thermodynamically controlled process, when its value is less than  $1 \text{ \AA} / \text{s}$ .

The films were multiphasic, without metallic species and phase transition. The molybdenum addition varied the TCR and the electrical resistance in a non-monotonic way. The percentage of Mo doped, in most cases, exceeded the solubility limit in the  $\text{VO}_x$  net, about 5 and 7% at., giving predominantly the  $\text{MoO}_3$  phase. The alteration of the properties occurred by altering the crystallinity, the growth rate and the insertion of energy levels in the  $\text{VO}_x$  band. The best results were achieved with the TCR about  $-3.0 \text{ \%K}^{-1}$  and the sheet resistance in the range of  $3.0 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ .



# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 Posicionamento do trabalho

Os custos elevados da tecnologia de imageamento térmico tornavam-na restrita ao ambiente militar e às áreas estratégicas. Esse cenário foi se modificando com a evolução da arquitetura dos sensores de infravermelho e com o surgimento de novos materiais, tornando os equipamentos menores e economicamente mais acessíveis.

Atualmente, as câmeras de imageamento térmico podem ser encontradas em vários tipos de mercados. Associa-se frequentemente o imageamento térmico a duas principais ferramentas tecnológicas: a visão termal e a termografia. Essas ferramentas são, em resumo, a captura criteriosa de emissões no espectro infravermelho, por um sensor de radiação tal como um bolômetro, por exemplo. O sinal capturado, após processado, gera imagens dos corpos e das vizinhanças que compõem a cena focalizada, evidenciando as diferenças de temperatura.

No amadurecimento dessas tecnologias, vêm se buscando tanto melhorias no processamento de geração de imagens, quanto nos equipamentos detectores. Atualmente, busca-se melhorar a resolução das imagens geradas termicamente por meio da redução do tamanho do elemento sensor (*pixel*), de forma que o termo microbolômetro se torna, neste caso, mais adequado. Em contrapartida, elementos sensores de tamanho muito reduzido podem implicar uma grande perda na sensibilidade do detector. Alguns pesquisadores consideram essa estratégia já próxima de seus limites (ROGALSKI *et al.*, 2016).

Outra estratégia empregada é a busca por novos materiais, capazes de melhorar o desempenho dos detectores de radiação infravermelha (GU *et al.*, 2017). A maioria das indústrias que produzem sensores não refrigerados, tipo bolômetro, utilizam como material termossensível o óxido de vanádio ( $VO_x$ ) (ROGALSKI, 2011). O  $VO_x$  apresenta as seguintes propriedades: elevado coeficiente de variação de resistência elétrica com a temperatura (TCR), quando comparado a outros materiais; ruído ( $1/f$ ) menor que outros materiais semicondutores; e possibilidade de ser obtido por pulverização catódica –

técnica simples, segura e compatível com as técnicas de fabricação de circuitos integrados (CI).

Assim, o presente trabalho visa contribuir com o aprimoramento da fabricação de termossensores, por meio da obtenção de camadas sensoras de alto TCR e constituídas de material cujo processo de deposição sob a forma de filme fino seja compatível com a tecnologia de fabricação de circuitos integrados.

No âmbito do Exército Brasileiro, desenvolver e empregar seus próprios sensores de radiação infravermelha representa grande vantagem estratégica, advinda do domínio de uma tecnologia cujo controle ainda se encontra restrito a poucos países no mundo.

## 2. OBJETIVO

O trabalho tem por objetivo produzir e caracterizar filmes finos de óxidos de vanádio ( $\text{VO}_x$ ) com adição de molibdênio, adequados ao emprego como camada termossensível de bolômetros, por meio da técnica de codeposição por pulverização catódica assistida por campo magnético constante, (*RF magnetron sputtering*) e a partir de um conjunto original de condições de produção, a saber: utilização de alvos cerâmicos como fonte de vanádio, sem aquecimento de substrato, em atmosfera inerte e sem qualquer tratamento térmico pós-deposição.

### 3. ORIGINALIDADE

Em relação a filmes finos de óxido de vanádio ( $VO_x$ ), produzidos por pulverização catódica - *sputtering*, a maioria dos trabalhos publicados apresenta uma ou mais das seguintes características:

- Os filmes são produzidos a partir de alvos de vanádio metálico (ALABOZ *et al.*, 2017; GU *et al.*, 2017; LIANG *et al.*, 2016; YA *et al.*, 2014; NIKLASSON, 2014; GOLTVYANSKYI *et al.*, 20014; OZCELIK *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2006; CHEN *et al.*, 2006; BRASSARD *et al.*, 2005; WATANABE *et al.*, 2013);
- O substrato é mantido aquecido durante a deposição (GU *et al.*, 2017; NAYAK *et al.*, 2017; LUO *et al.*, 2010, NOGUEIRA, 2010; CHEN *et al.*, 2005; BRASSARD *et al.*, 2005; WANG *et al.*, 2005; WANG *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2012; WATANABE *et al.*, 2013);
- Os filmes recebem tratamento térmico após a deposição (ALABOZ *et al.*, 2017; WAN *et al.*, 2016; LIANG *et al.*, 2016; YA *et al.*, 2014; OZCELIK *et al.*, 2013; ABDEL-RAHMAN *et al.*, 2015; DEY *et al.*, 2016); ou
- A atmosfera de deposição é reativa – presença de gás oxigênio (ALABOZ *et al.*, 2017; GU *et al.*, 2017; RAJ *et al.*, 2016; GOLTVYANSKYI *et al.* 2014; OZCELIK *et al.*, 2013; CASTRO, 2008; NOGUEIRA, 2010; WATANABE *et al.*, 2013; EUGÉNIO, 2013).

Quanto à finalidade dos filmes de  $VO_x$ , a maioria destina-se a aplicações que se utilizam das variações nas propriedades ópticas e eletrotérmicas em materiais inteligentes (NAYAK *et al.*, 2017; DEY *et al.*, 2016; SKUZA *et al.*, 2016), ou a células de armazenamento de energia (JACOBSON e KAVEEVIVITCHAI, 2013; WU *et al.*, 2010; JIN *et al.*, 2009). Essas aplicações exploram, sobretudo, as transições de fase dos óxidos de vanádio e a temperatura na qual essas ocorrem.

Já sobre a busca por filmes finos de óxido de vanádio com alto TCR, para aplicação em sensores tipo bolômetro, encontram-se estudos recentes sobre a fabricação de estruturas na forma de diferentes multicamadas (MEDEIRO, 2015; ABDEL-RAHMAN *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2016; RAJ *et al.*, 2016).

Na fabricação de materiais inteligentes, anteriormente citados, a dopagem, formação de liga, ou a deposição de uma nova fase vem sendo estudada (BIANCHI *et al.*, 2016; NOGUEIRA, 2010; DEY *et al.*, 2016; LIANG *et*

*al.*, 2016; LEE *et al.*, 2015; YONG *et al.*, 2016). Mais recentemente, encontram-se estudos correlacionando a dopagem de filmes de VO<sub>x</sub> à aplicação desses em bolômetros (ALABOZ *et al.*, 2017; GU *et al.*, 2017; WAN *et al.*, 2016; MIYAZAKI *et al.*, 2016; OZCELIK *et al.*, 2013).

Na busca de filmes finos de alto TCR para aplicação em bolômetros, o Laboratório de Filmes Finos do Instituto Militar de Engenharia (LFF/IME) já obteve resultados muito satisfatórios ao produzir filmes de VO<sub>x</sub> por *RF magnetron sputtering*, a partir de alvo de óxidos de vanádio, em temperatura ambiente e sem necessidade de tratamentos térmicos após a deposição (CASTRO, 2008), adequados à aplicação em microbolômetros. Outra abordagem bem sucedida do LFF/IME foi a produção de filmes de multicamadas de VO<sub>x</sub> (MEDEIRO, 2015) com TCR médio de -2,06%K<sup>-1</sup> e resistência de 9,71 kΩ.

A originalidade da presente tese de doutorado reside no fato de que, na literatura pesquisada, não houve registro, até a presente data, da produção de filmes finos de alto TCR, com adição de metais, utilizando a técnica de *RF magnetron sputtering*, com as seguintes condições reunidas:

- Adição de metal através de codeposição;
- Codeposição à temperatura ambiente (sem aquecimento de substrato);
- Ausência de tratamento térmico após a deposição;
- Atmosfera inerte; e
- Utilização de alvos de óxidos de vanádio.

Essas condições permitem a produção desses filmes em uma única etapa e de fácil controle, diferentemente dos métodos de produção que envolvem tratamento térmico pós-deposição, ou atmosfera reativa de oxigênio durante o crescimento do filme.

## 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 O combate às escuras

O cansaço físico gerado pelas atividades, a busca por surpreender sem se deixar ser surpreendido e o desgaste psicológico do militar se intensificam à noite, tornando esse período o mais complexo de sua jornada no terreno. A redução da visibilidade da cena, porém, é o fator mais adverso nesse contexto e, muitas vezes, o decisivo.

Tropas inglesas triunfaram na Guerra das Malvinas, combatendo preferencialmente à noite, com auxílio de equipamentos de visão noturna. Nos conflitos ocorridos no Iraque, Afeganistão e Palestina, a tecnologia de visão termal foi aplicada no combate e como ferramenta de marketing (CAMPOS e ALVES, 2014; CASTRO, *et al.*, 2014). Na guerra do *Yom Kippur* (1973), as forças sírias dispunham de meios de origem soviética, que impuseram aos israelenses nas Colinas de Golan combates continuados e extremamente violentos. Foi um conflito repleto de ações noturnas, na qual se destacaram as ações dos blindados russos T-55, equipados com a luneta termal TPN-1-22-11-IR (MESQUITA e SILVA, 2014).

Além do período noturno, condições de baixa visibilidade também podem ser encontradas em operações desencadeadas em regiões florestais, montanhosas ou de condições climáticas que favoreçam a formação de neblina. Assim, o domínio das tecnologias de visão noturna e de visão termal possibilita ao exército detentor vantagem tática e estratégica, sendo de grande interesse o investimento em pesquisas e desenvolvimento de equipamentos que empregam essas tecnologias.

O Exército Brasileiro possui alguns dispositivos que utilizam a visão termal, como: o monóculo OLHAR-VDN, que pode ser usado acoplado ao capacete ou ao fuzil; o equipamento de Imagem Térmica do Sistema Míssil de Superfície-Superfície (EIT – MSS 1.2), capaz de detectar alvos a 5 km (CASTRO *et al.*, 2014); e sistemas de visão termal embarcados, que equipam os blindados da frota *Leopard 1 A5* e o Guarani – viatura blindada de transporte de pessoal (MESQUITA e SILVA, 2014). A FIG.4.1 ilustra alguns desses dispositivos.

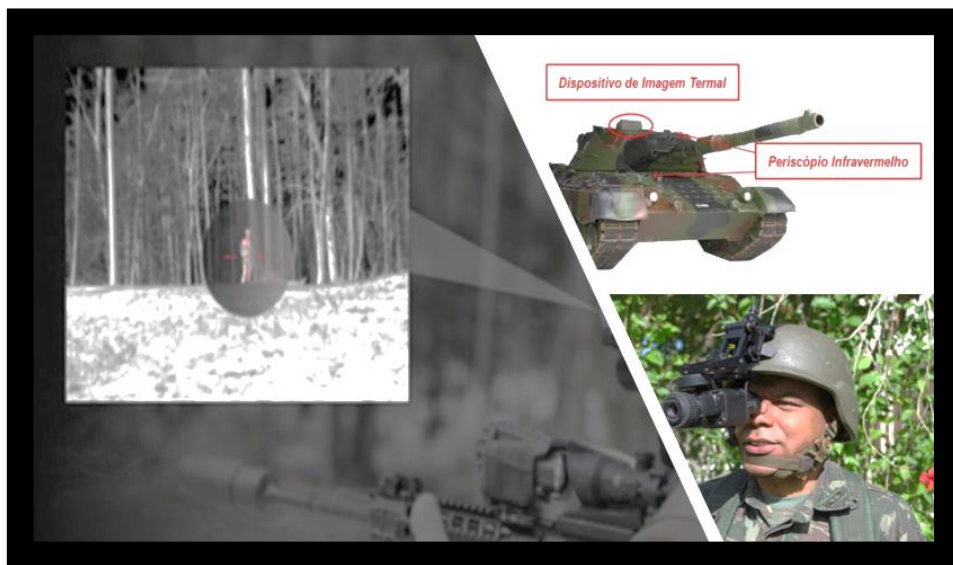


FIG. 4.1 - Dispositivos de visão termal do Exército Brasileiro

Entretanto, nenhum dos sensores de infravermelho desses dispositivos é fabricado no Brasil. Mesmo a empresa nacional Opto Eletrônica S.A., que desenvolveu o OLHAR-VDN, não fabrica o sensor empregado em seus produtos. Tal fato deixa o Brasil à mercê das incertezas do ambiente internacional e em desvantagem tática e estratégica, enquanto apenas as grandes potências detêm essa tecnologia.

#### 4.2 Imageamento térmico

O imageamento térmico tem sido alvo de estudos nas duas últimas décadas, devido ao seu vasto campo de aplicações nos meios civil e militar (ERICSSON *et al.*, 2010; PERERA, 2012). Pode-se dizer que o imageamento térmico é resultado da integração entre as tecnologias de sensores de radiação infravermelha e de processamento de imagens.

O imageamento térmico possibilitou o desenvolvimento de dois grandes mercados tecnológicos: o de visão termal e o de termografia (MOUNIER, 2015).

A visão termal baseia-se no emprego de detectores matriciais de infravermelho, que captam a radiação eletromagnética em regiões onde a absorção atmosférica é reduzida – entre 3 e 5  $\mu\text{m}$  (infravermelho médio) ou entre 8 e 12  $\mu\text{m}$  (infravermelho distante). Diferentemente dos equipamentos de visão

noturna (EVN), os equipamentos de visão termal captam, não somente as radiações refletidas pelos corpos e suas vizinhanças, mas também as emitidas. Os equipamentos de visão termal podem ser usados durante o dia e à noite, permitindo a visualização da cena focalizada em condições de neblina, fumaça e ausência total de luz visível. Porém, são ineficientes para obtenção de detalhes de relevo – visualizados pelos EVN (CASTRO *et al.*, 2014).

A termografia é uma das ferramentas mais modernas para avaliar a temperatura dos corpos. Trata-se de uma técnica não destrutiva, que também estende a visão humana através do espectro infravermelho. Como o infravermelho é uma radiação eletromagnética naturalmente emitida por qualquer corpo, com energia proporcional a sua temperatura, os equipamentos de termografia criam imagens baseadas na diferença de temperatura em uma superfície, chamadas termogramas. Esses revelam as diferentes energias de radiação infravermelha - ou calor – emitida pelas regiões da superfície em foco.

A FIG. 4.2 ilustra a imagem de uma câmera de visão termal e termografias.

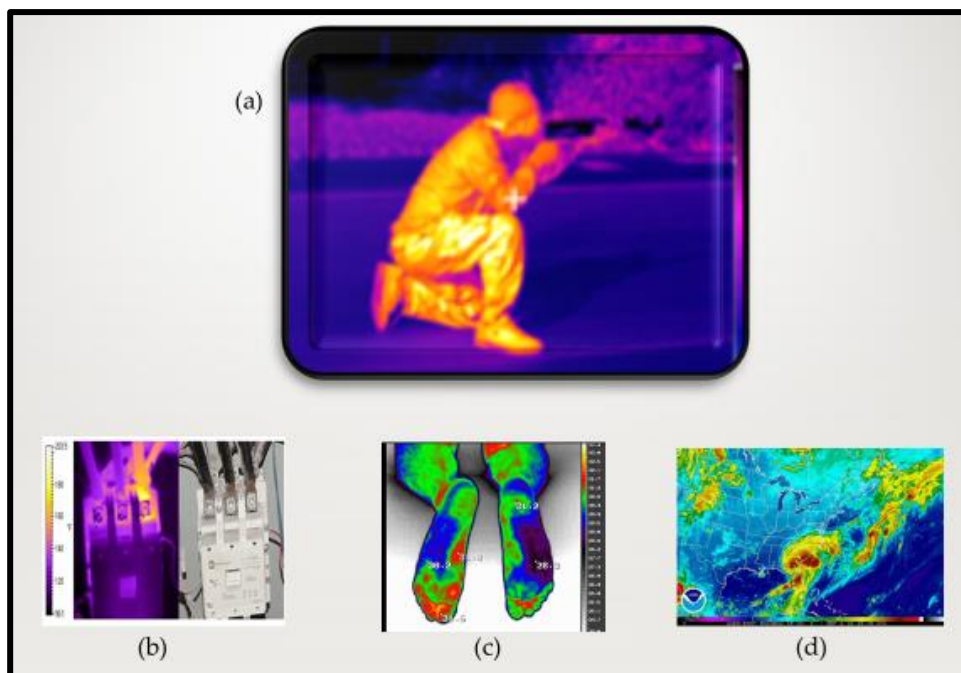


FIG. 4.2 – (a) Imagem termal de um atirador (PLANO BRASIL, 2012); (b) termografia do superaquecimento de um componente elétrico (FLIR, 2010); termografia de necrose em pé humano (FLIR, 2010); e termografia de massas de ar se deslocando na atmosfera terrestre (THERMOTRONICS, 2016).



A maioria das câmeras termográficas operam na faixa espectral de infravermelho de onda longa (*long wavelength infrared* – LWIR) – entre 8 e 14  $\mu\text{m}$ . Algumas aplicações de termografia também necessitam de medidas absolutas de temperatura, além da imagem, sendo necessária a calibração prévia desses sistemas (MOUNIER, 2015; CASTRO *et al.*, 2014).

Podem ser citadas, como áreas de aplicação da termografia a medicina, o sensoriamento remoto, a manutenção preditiva e o controle de processos.

Dentre as aplicações da visão termal, destacam-se as atividades relacionadas à função combate, de grande interesse para o Exército, a astronomia, a segurança de instalações e a direção automotiva e de embarcações (AXIS, 2010).

#### 4.3 Sensores de Radiação Infravermelha

Sensores ou detectores de radiação infravermelha são transdutores de radiação eletromagnética, ou seja, dispositivos que convertem a energia eletromagnética incidente em outra forma de sinal que possa ser medido, em geral, sinal elétrico (REZENDE, 2015).

Esses dispositivos funcionam como um sexto sentido, sendo capazes de aumentar a percepção humana sobre os mais diversos ambientes, inicialmente, como sensores de presença e, atualmente, como base de sistemas de imageamento térmico cada vez mais modernos e eficientes.

Os sensores de radiação infravermelha dividem-se em duas categorias quanto ao tipo de interação entre a radiação e o material sensível empregado: quânticos ou fotônicos; e térmicos.

Nos sensores fotônicos (fotossensores ou fotodetectores), os fótons da radiação incidente são convertidos diretamente em cargas livres pela excitação dos elétrons da camada de valência do semicondutor. Esses sensores necessitam de refrigeração criogênica, para que o ruído térmico não afete o sinal gerado. Existem dois tipos de sensores fotônicos. O primeiro, chamado fotovoltaico, utiliza um circuito eletrônico de leitura, polarizado inversamente, que mede a variação da tensão, gerada pela incidência de radiação. O Si, o InSb e o InP são exemplos de materiais formadores de sensores fotovoltaicos. O

segundo, chamado fotocondutivo, são constituídos por materiais cuja condutividade aumenta com a incidência de radiação, devido à geração de pares elétron-buraco. Os materiais mais comumente utilizados são o Ge e o Si dopados e os sais de chumbo – PbS e PbSe.

Dentre os sensores fotônicos de infravermelho mais utilizados comercialmente estão os detectores intrínsecos, formados pela liga ternária HgCdTe. Embora mais comumente empregado como sensor fotovoltaico, o HgCdTe também pode ser empregado como sensor fotocondutivo. Os sensores formados por essa liga apresentam alta detectividade à temperatura ambiente e seus picos de absorção podem ser ajustados em uma ampla faixa de comprimentos de onda. Esse ajuste é feito alterando-se a composição da liga, que, conseqüentemente, altera a banda proibida do material - *band gap*. Porém, esses sensores fotônicos apresentam inconvenientes na sua fabricação - crescimento epitaxial, diferença de pressão de vapor dos elementos constituintes da liga e baixa energia de ligação Te-Hg. Tais fatores dificultam a fabricação e elevam consideravelmente o custo final dos dispositivos baseados nessa tecnologia (FERNANDES, 2013).

Já nos sensores térmicos, a radiação absorvida provoca uma mudança de temperatura do material termossensível, que altera uma de suas propriedades físicas, como a resistência elétrica, por exemplo, convertendo-a em um sinal elétrico. Geralmente esses sensores trabalham em temperatura ambiente, possuem respostas mais lentas e menor sensibilidade, quando comparados aos sensores fotônicos. Porém, os sensores térmicos podem ser de menor tamanho, de tecnologia de fabricação de baixo custo e de menor consumo de energia, uma vez que a maioria não requer refrigeração, sendo ideais para produção em larga escala (KUDAKA, 2015). São exemplos de sensores térmicos as termopilhas, os detectores piroelétricos e os bolômetros.

Há uma vasta literatura e ainda uma predominância de trabalhos científicos sobre fotossensores (PERERA, 2012). Entretanto, os termossensores conquistaram um importante espaço junto à tecnologia de radiação infravermelha e espera-se, ainda, novas expansões do mercado de câmeras termais por meio, principalmente, dos microbolômetros. Uma vez que estes detectores não exigem refrigeração criogênica, eles favorecem a produção de câmeras compactas, leves, com maior autonomia e de menor custo, que

abrangem ampla faixa no espectro infravermelho, preferencialmente entre 8 e 12  $\mu\text{m}$ , devido à elevada transparência da atmosfera nessa região (ROGALSKI, 2011; PERERA, 2012).

#### 4.4 Bolômetros

Bolômetros são dispositivos termossensores que têm como princípio de funcionamento a variação de sua resistividade elétrica em função da temperatura. Tal variação ocorre devido à absorção de radiação, especialmente a infravermelha. Atualmente, as matrizes de microbolômetros de óxidos de vanádio ( $\text{VO}_x$ ) são claramente a tecnologia mais utilizada para detectores não refrigerados (ROGALSKI, 2011).

Essas matrizes são formadas por unidades – microbolômetros – constituídas basicamente de um material termossensível, na forma de filme fino, com elevada variação da resistência em função da temperatura. Esse filme fino é depositado sobre uma estrutura de sustentação mecânica, usualmente de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), que se mantém a uma certa distância do substrato. O material termossensível é ligado a uma eletrônica de leitura, em geral do tipo circuito integrado (*read out integrated circuit - ROIC*), por contatos elétricos alongados e toda estrutura é encapsulada num sistema a vácuo.

A FIG. 4.3 ilustra a estrutura básica de um microbolômetro.

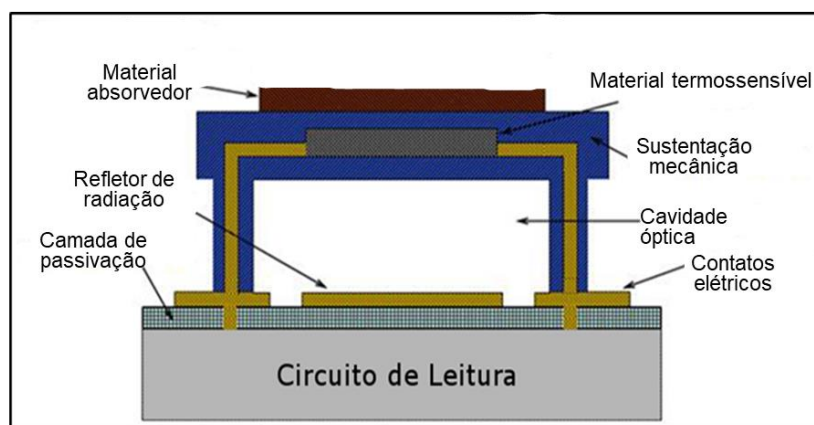


FIG. 4.3 - Estrutura de um microbolômetro (adaptada de MEDEIRO, 2015).

A distância entre o sensor e o substrato forma uma cavidade óptica e tem como função principal isolar termicamente a camada sensível do substrato, para minimizar a inércia térmica. Também funcionam como elementos de isolamento térmico os contatos alongados e o encapsulamento à vácuo. No fundo da cavidade há um filme refletor de radiação para intensificar a absorção de infravermelho na camada autossustentada. A estrutura recebe ainda uma camada de passivação ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) para proteger e isolar o  $\text{VO}_x$ . Em geral, sobre toda a estrutura é depositada uma camada absorvedora de radiação infravermelha, que pode ser de nitreto de titânio (TiN) ou de ouro negro ou poroso (CASTRO, 2008).

#### 4.5 Figuras de Mérito em Bolômetros

Para que tenham uma performance otimizada, os bolômetros devem operar com a maior sensibilidade e o menor tempo de resposta possível (ROGALSKI, 2011). Os seus níveis de performance podem ser expressos por meio das seguintes figuras de méritos: Responsividade ( $R_v$ ), Potência Equivalente de Ruído (*Noise Equivalent Power* - NEP), Detectividade (D) e Coeficiente Térmico de Resistência (*Temperature Coefficient Resistance* - TCR) ou coeficiente de variação de resistência elétrica com a temperatura (CHI-ANH, 2005). O TCR é a figura de mérito mais utilizada para qualificar a camada termossensível dos dispositivos em questão e pode ser facilmente calculado.

##### 4.5.1 TCR

O TCR avalia a variação da resistência elétrica do material em função da variação de temperatura, em uma temperatura determinada – em geral, 300 K. A unidade de medida do TCR é o  $\text{K}^{-1}$ , e a unidade mais usual é o  $\% \text{K}^{-1}$  e seu valor pode ser obtido a partir da EQ. 2.1:

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

Entretanto, a EQ. 2.1 também pode ser apresentada conforme E.Q. 2.2:

$$\text{TCR} = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} = \frac{d(\ln R)}{dT} \quad (\text{EQ. 2.2})$$

Materiais com alto valor de TCR são mais sensíveis a pequenas variações de temperatura, conferindo maior sensibilidade ao detector no qual são empregados.

Em materiais semicondutores, o TCR é negativo, pois está associado ao número de portadores de carga gerados termicamente. Assim, um aumento de temperatura provoca um aumento no número desses portadores, diminuindo a resistência elétrica do material (PERERA, 2012).

Portanto, o TCR de um material pode ser obtido por meio de gráficos construídos a partir de medidas da variação da resistência elétrica do material em função da variação de sua temperatura.

No caso dos óxidos de vanádio, é comum observar-se uma transição de fase quando a sua temperatura é aumentada, dando origem a uma altíssima variação da sua resistência elétrica. Essa transição de fase gera, conseqüentemente, uma histerese quando o material é resfriado, pois a energia liberada para que os óxidos de vanádio mudem de fase ao longo do resfriamento é diferente da energia requerida no aquecimento. Deste modo, a existência da histerese não é compatível com o funcionamento de um sensor bolométrico por não haver uma relação unívoca da variação da resistência elétrica do dispositivo com a temperatura. Portanto, o ideal é que o material termistor exiba um comportamento linear em todo o intervalo de temperatura de operação (JIN *et al.*, 2015).

A FIG. 4.4 ilustra esse comportamento da variação de resistência em função da temperatura, para uma amostra de filme de  $\text{VO}_x$  produzida nesse trabalho.

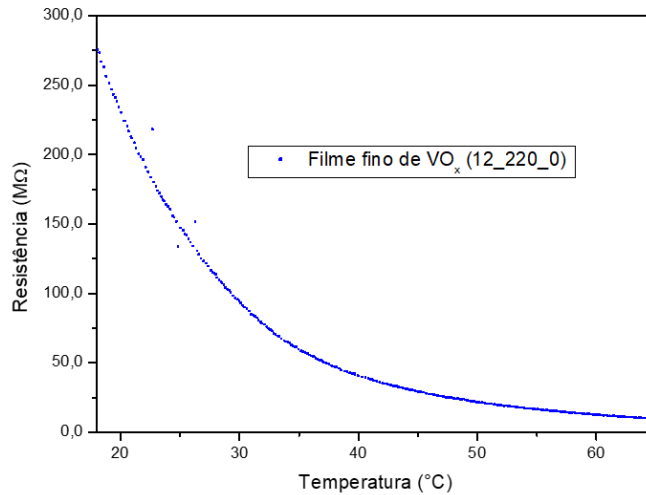


FIG. 4.4 – Gráfico da variação da resistência *versus* variação da temperatura.

Portanto, da FIG. 4.4 verifica-se que a variação da resistência elétrica do VOx pode ser escrita na forma da EQ. 2.3:

$$R = R_0 \cdot e^{\frac{E_a}{kT}} \quad (\text{EQ. 2.3})$$

onde: R é a resistência, R<sub>0</sub> é um fator pré-exponencial, E<sub>a</sub> é a energia de ativação do processo de variação da resistência em função da temperatura, k é a constante de *Boltzmann* e T é a temperatura absoluta em que a medida da resistência é realizada.

A equação também pode ser representada de forma linearizada, conforme EQ. 2.4:

$$\ln(R) = \ln(R_0) + \frac{E_a}{k} \cdot T^{-1} \quad (\text{EQ. 2.4})$$

onde em um gráfico  $\ln(R)$  *versus*  $T^{-1}$  a inclinação dessa reta é  $\left(\frac{E_a}{k}\right)$ .

Nesse caso, em um gráfico  $\ln(R)$  *versus*  $T^{-1}$ , o TCR pode ser representado pela inclinação dessa reta, em uma determinada temperatura, como mostra a EQ. 2.5:

$$\text{TCR} = \frac{d\ln(R)}{dT} = -\left(\frac{E_a}{k}\right) \cdot T^{-2} \quad (\text{EQ. 2.5})$$

onde:  $\left(\frac{Ea}{k}\right)$  é constante.

Consequentemente, o TCR pode ser obtido a partir do gráfico  $\ln(R)$  versus  $T^{-1}$ , dividindo-se a inclinação desta reta por  $T^2$ . Nesse trabalho, os TCR das amostras produzidas foram obtidos na temperatura de 300 K.

#### 4.5.2 Responsividade ( $R_v$ )

Define-se responsividade como a tensão elétrica do sinal de saída do detector por unidade de potência de radiação infravermelha incidente no detector. Esse parâmetro fornece, além de uma noção primária da sensibilidade do detector (VINCENT, 1989), o quanto de amplificação é necessário à leitura e ao processamento do sinal de saída. Pode ser calculado conforme a EQ. 2.6:

$$R_v = \frac{S}{E \cdot A_d} \quad (\text{EQ. 2.6})$$

onde  $S$  é a tensão do sinal de saída (Volts),  $E$  é a densidade de fluxo de radiação infravermelha que incide sobre o detector ou incidência ( $W/cm^2$ ) e  $A_d$  é a área do detector ( $cm^2$ ). A unidade de responsividade é normalmente dada por volt/watt ( $V/W$ ) ou ampère/watt ( $A/W$ ).

#### 4.5.3 Detectividade ( $D$ )

A detectividade permite determinar a sensibilidade de um detector em comparação com outros detectores que podem ter áreas diferentes e trabalhar em faixas de frequência diversas, podendo ser expressa, matematicamente, conforme EQ. 2.7:

$$D = R_v \sqrt{\frac{\Delta_f \cdot A_d}{\Delta V_n}} \quad (\text{EQ. 2.7})$$

Onde:  $A_d$  é a área ativa do detector,  $\Delta_f$  (Hz) é a faixa de frequência de trabalho e  $\Delta V_n$  (volts) é a variação de tensão de saída do detector. Sua unidade usual é o  $cm.Hz.^{1/2}W^{-1}$  (EMINOGLU *et al.*, 2003)

A energia térmica produz o movimento aleatório das partículas constituintes do material. Desse 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 na EQ. 2.8:

$$\Delta V_n \propto \sqrt{(4kTR_b\Delta_f)} \quad (\text{EQ. 2.8})$$

Onde:  $R_b$  é a resistência do bolômetro ( $\Omega$ ),  $k$  é a constante de Boltzmann ( $\sim 1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K) e  $T$  é a temperatura absoluta (K).

A partir da EQ. 2.8, vê-se que o ruído *Johnson* depende principalmente da resistência do bolômetro ( $R_b$ ), que é determinada pelo material termistor. Sendo assim, conclui-se que um material termistor deve ter uma resistência baixa, para que sua sensibilidade não seja prejudicada.

#### 4.5.4 Potência Equivalente de Ruído (*Noise Equivalent Power* – NEP)

Define-se NEP como o valor de potência que deve incidir sobre um detector para causar uma razão sinal/ruído igual a 1. Assim, a NEP é uma medida da real sensibilidade do detector. Ela representa a mínima potência que deve incidir sobre um detector, para se obter um sinal perceptível. Quanto menor a NEP, maior a sensibilidade do detector.

A NEP é determinada dividindo-se o ruído médio ( $N$ ), medido em volts, pela responsividade ( $R_v$ ), conforme EQ. 2.9, e sua unidade é o watt (W):

$$\text{NEP} = \frac{N}{R_v} \quad (\text{EQ. 2.9})$$



#### 4.6 Materiais Termistores para Bolômetros

A chave para o desenvolvimento de sensores não refrigerados, com maior resolução e menor custo, está na escolha do material sensor (ROGALSKI, 2011).

Os bolômetros eram construídos utilizando metais, como platina, níquel, titânio, bismuto, antimônio e ouro. Com o avanço da indústria de semicondutores, materiais como silício amorfo e policristalino, silício-germânio policristalino e óxidos de vanádio, passaram a ser mais utilizados em bolômetros, uma vez que eles exibem altos valores de TCR, cerca de 5 a 10 vezes maior que os dos metais, tornando esses sensores mais eficientes (CHI-ANH, 2005).

Os requisitos necessários a um material termistor ideal para bolômetros são: um TCR acima de  $2\%K^{-1}$ , em módulo (GU *et al.*, 2017); uma alta razão sinal/ruído; resistência de folha da ordem de até  $10^4\ \Omega/sq$  (WANG *et al.*, 2013); baixa inércia térmica, que leva a menores tempos de resposta; capacidade de formar uma cavidade óptica termicamente isolada; compatibilidade entre a tecnologia de deposição do filme e os processos de microfabricação de circuitos integrados (CI), não podendo ser fabricados acima de  $400^\circ\ C$ ; e operação em ampla faixa de temperatura (PERERA, 2012).

Assim, por poderem exibir um alto TCR e uma resistência de folha na faixa de  $k\Omega/sq$ , os óxidos de vanádio, mais especificamente a combinação desses -  $VO_x$  -, sob a forma de filmes finos, é um material termistor diferenciado e, atualmente, preferidos na aplicação em sensores tipo bolômetros. Entretanto, a performance dos óxidos de vanádio ainda é alvo de muitos estudos. A aplicação desses e sua estrutura na forma de filme fino suspenso foram divulgadas pela primeira vez em 1995 - mesmo ano em que a empresa *Honeywell* apresentou o primeiro bolômetro à base de  $VO_2$  (CASTRO, 2008). Porém, uma ampla pesquisa na literatura comprova que ainda são muitas as lacunas do conhecimento sobre a estrutura e as propriedades do  $VO_x$ .

Segundo Moreno e colaboradores (2012), os materiais à base de  $VO_x$  exibem boas características, mas também algumas desvantagens na fabricação de camadas sensíveis de bolômetros. Esses autores acreditavam que o  $VO_x$ , apesar de apresentar valores moderados de TCR - cerca de  $-2,1\% K^{-1}$  - e baixa resistividade, nem sempre podia ser empregado em uma tecnologia de deposição compatível com a de materiais para a fabricação de circuitos

integrados (CI). Tal fato encontra explicação em inúmeros trabalhos que retratam a fabricação de filmes finos de  $VO_x$  utilizando técnicas que empregam elevadas temperaturas de substrato, tratamentos térmicos pós-deposição e/ou atmosferas reativas, para a obtenção de TCR e resistência de folha melhores para a aplicação em microbolômetros (BIANCHI *et al.*, 2016; ABDEL-RAHMAN *et al.*, 2015; AXELEWITCH, 2011; EUGÉNIO, 2013; OZCELIK *et al.*, 2013; OSCHEIDT, 2014; KANG *et al.*, 2014; YA *et al.*, 2014; TONG *et al.*, 2013; PICCIRILLO, 2012; LUO *et al.*, 2010).

Porém, Castro (2008) mostrou em seu trabalho que é viável a produção de filmes de  $VO_x$  para aplicação em microbolômetros, por meio da pulverização catódica assistida por campo magnético constante (*RF magnetron sputtering*), em temperatura ambiente, sem a necessidade de tratamentos térmicos pós-deposição, caracterizando um processo perfeitamente compatível com a tecnologia de CI.

#### 4.7 Óxidos de vanádio e Óxidos de molibdênio

A diversidade estequiométrica e as diferentes estruturas cristalinas que os óxidos de vanádio apresentam conferem a esses compostos propriedades ópticas, eletrônicas, magnéticas e químicas de grande interesse no desenvolvimento de materiais inteligentes.

Quanto à diversidade estequiométrica, são quatro os óxidos de vanádio que formam um sólido de valência única. São eles: VO, com valência +2;  $V_2O_3$ , com valência +3;  $VO_2$ , com valência +4; e  $V_2O_5$ , com valência +5. Os demais óxidos formam sólidos em que os átomos de vanádio apresentam valência mista e surgem como séries de óxidos, ou fases, entre os óxidos de valência única. A FIG.4.5 ilustra a pluralidade de óxidos formados em estreitos intervalos da razão atômica O/V. Podemos citar, por exemplo, que entre o  $V_2O_3$  e o  $VO_2$ , existe uma série homóloga  $V_nO_{2n-1}$  ( $3 \leq n \leq 9$ ). Uma segunda série é observada entre o  $VO_2$  e o  $V_2O_5$ , com formação  $V_nO_{2n+1}$  ( $3 \leq n \leq 6$ ), na qual encontram-se os óxidos  $V_4O_9$ ,  $V_6O_{13}$  e  $V_3O_7$ . Ao todo, existem mais de vinte e cinco fases distintas entre o VO e o  $V_2O_5$  (ALVAREZ *et al.*, 2016).

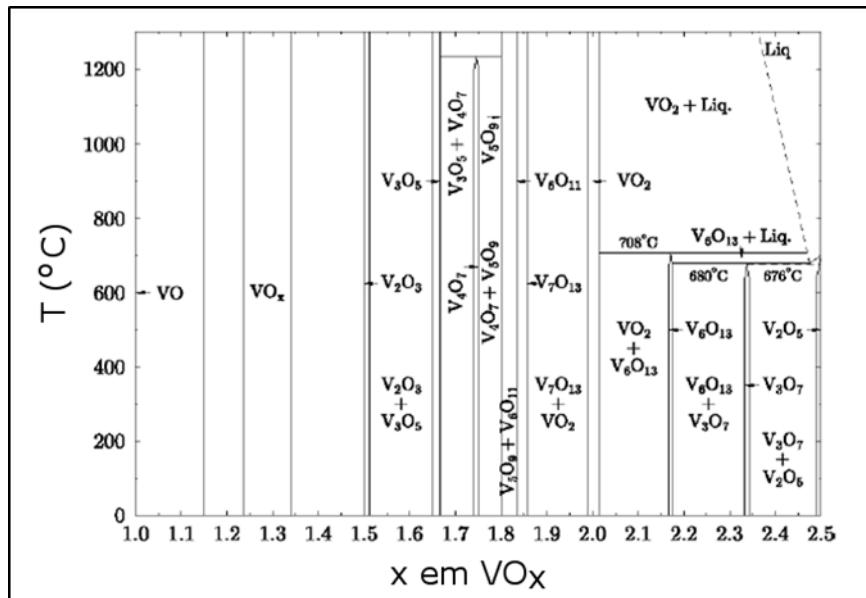


FIG. 4.5 - Diagrama de fases experimental do  $\text{VO}_x$  (adaptado de GRIFFITHS, 1974)

Alguns óxidos de vanádio exibem transição de fase semicondutor-metal, quando a temperatura é aumentada. Essa transição é o objeto de interesse em muitos estudos (NAYAK *et al.*, 2017; SKUZA *et al.*, 2016). A FIG. 4.6 ilustra, por meio da variação da condutividade em função da temperatura, a ocorrência dessa transição em alguns óxidos de vanádio (CEZAR, 2010).

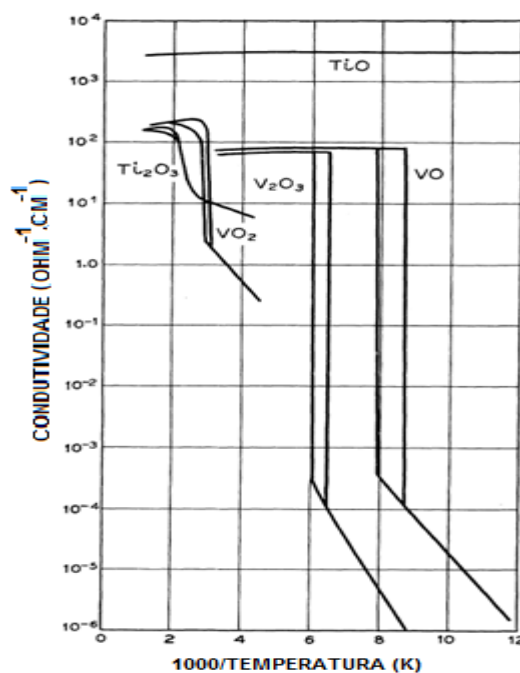


FIG. 4.6 - Condutividade x Temperatura (adaptada de CEZAR, 2010)

Cada óxido de vanádio que exibe transição de fase semicondutor-metal – nomenclatura comumente utilizada na literatura, devido à grande variação na resistividade desses óxidos (KHAN *et al.*, 2017) -, possui uma temperatura de transição ( $T_c$ ) distinta. Na TAB.4.1, encontram-se referenciados os valores de  $T_c$  dos três óxidos de vanádio mais conhecidos. Pode-se notar que o dióxido de vanádio –  $VO_2$  - é o óxido que possui a  $T_c$  mais próxima à temperatura ambiente, apesar de ser um valor ainda alto.

TAB. 4.1 - Valores de  $T_c$  para óxidos de vanádio (YA *et al.*, 2014)

Óxido de vanádio	Temperatura de transição (°C)
$V_2O_3$	-123
$VO_2$	68
$V_2O_5$	257

Apesar de ocuparem posição de destaque em inúmeros estudos, tais transições de fase não são alvo de investigação e nem desejáveis, quando se trata de filmes finos de óxidos de vanádio para aplicação em detecção de infravermelho. Nesse caso, investigam-se o TCR e a resistência de folha dos filmes, que irão desempenhar a função de material termistor. Essas características estão associadas ao tipo de processo utilizado para produzir os filmes e aos parâmetros desse processo, que determinam a microestrutura e, conseqüentemente, as propriedades do filme. (ZEROV *et al.*, 2001; YI *et al.*, 2003).

Assim como os óxidos de vanádio, os óxidos de molibdênio -  $MoO_x$  – são atrativos devido às suas múltiplas estruturas e seus diversos estados de oxidação, que tornam suas propriedades químicas, eletrônicas, ópticas e elétricas bem peculiares (HU *et al.*, 2009). As resistividades desses óxidos à temperatura ambiente, por exemplo, variam de  $10^9 \Omega.cm$  ( $\alpha$  e  $\beta$ - $MoO_3$ ) a  $10^{-4} \Omega.cm$  ( $\gamma$ - $Mo_4O_{11}$  e  $MoO_2$ ) (MATTINEN *et al.*, 2018). Entre o  $MoO_3$  e o  $MoO_2$  existem diversos óxidos intermediários. A FIG. 4.7 apresenta um diagrama de fases Mo-O.

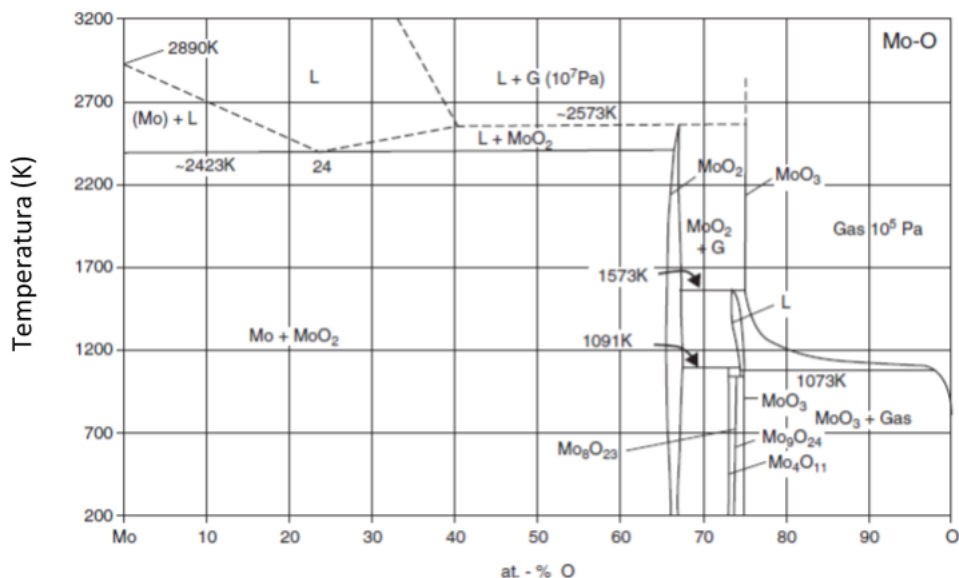


FIG. 4.7 - Diagrama de Fases do  $\text{MoO}_x$  (adaptado de PREDEL, 2016)

Observa-se na FIG. 4.7 que, em uma faixa em torno de 75% de oxigênio, ocorre a formação de óxidos de molibdênio de valência mista, para temperaturas inferiores a 1073 K. Essa é, portanto, uma região que apresenta o Mo em mais de um estado de oxidação, porém, diferentemente do que ocorre com o V, não foi identificada uma série homóloga, na qual os elementos seguem uma mesma lei de formação.

Através de processos de redução, pode-se induzir o colapso da estrutura lamelar do  $\text{MoO}_3$ , alterando as propriedades eletrônicas e ópticas iniciais. Desta forma, o material pode perder as características de um semicondutor ( $\text{MoO}_3$ ) e se transformar em um material com comportamento metálico ( $\text{MoO}_2$ ) (INZANI *et al.*, 2017).

A seguir, encontram-se breves descrições relacionadas às propriedades ópticas, elétricas e estruturais dos principais óxidos de vanádio e dos principais óxidos de molibdênio, com suas aplicações.

#### 4.7.1 Monóxido de vanádio – (VO)

O VO na temperatura ambiente possui a estrutura do NaCl, conforme ilustrado na FIG. 4.8. Ele é estável numa faixa de composição entre  $\text{VO}_{0,75}$  a  $\text{VO}_{1,15}$ . A medida da condutividade elétrica do monóxido de vanádio revela que

o material é semicondutor apenas em temperaturas inferiores a 126 K (-147°C). A partir dessa temperatura, a condutividade dá um salto de  $10^6$  e seu comportamento torna-se metálico (OLIVEIRA, 2006).

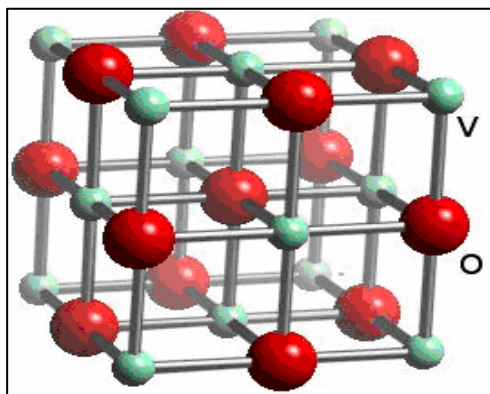


FIG. 4.8 - Estrutura do VO (adaptada de OLIVEIRA, 2006)

#### 4.7.2 Trióxido de divanádio ( $V_2O_3$ )

À temperatura ambiente, o  $V_2O_3$  exibe a estrutura do *corundum* de simetria romboédrica, conforme ilustrado na FIG.4.9. Esta pode ser considerada uma rede hexagonal, suavemente distorcida, com os íons metálicos encontrando-se essencialmente nos planos basais. Os íons de V estão arranjados em pares V-V ao longo do eixo c e formam uma rede tipo colmeia no plano ab. Cada átomo de V é rodeado por um octaedro de átomos de O.

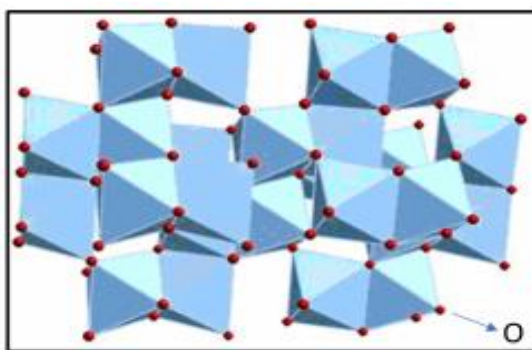


FIG. 4.9 - Estrutura do  $V_2O_3$  (adaptada de OLIVEIRA, 2006)

O interesse no estudo desse óxido é devido à sua transição de fase ocorrer abaixo de 150K (-123°C), resultando numa contração de 3,5% em

volume, e na alteração da sua estrutura cristalina, para uma estrutura de simetria monoclinica. Nessa transição, a condutividade elétrica sofre um aumento de até  $10^7$  vezes e observa-se uma histerese em torno da temperatura de transição nas curvas de condutividade *versus* temperatura. Essa histerese não é adequada à aplicação como material termistor, pois restringiria a faixa de operação do sensor. Quanto à aplicação em camadas termossensíveis, supõe-se que a presença dessa fase nos filmes finos de  $VO_x$  seja interessante por contribuir na redução da resistência elétrica do filme (HAN *et al.*, 2003), já que essa fase possui uma resistência muito baixa e, em meio ao  $VO_x$ , não exibe histerese. Entretanto, sua baixa resistência elétrica também está associada a baixos módulos de TCR (KARTHIKEYAN e UM, 2017)

#### 4.7.3 Dióxido de vanádio ( $VO_2$ )

O  $VO_2$  tem estrutura monoclinica à temperatura ambiente e tem uma transição de fase semicondutor-metal em uma temperatura crítica  $T_c = 341K$  ( $68^\circ C$ ), um dos motivos pelos quais tem atraído grande interesse na pesquisa e desenvolvimento de materiais inteligentes para aplicação industrial, como “janelas inteligentes”. A temperaturas inferiores a seu  $T_c$ , o material é transparente à radiação do visível e do infravermelho, isto é, a maior parte da radiação recebida por uma janela revestida por um filme de  $VO_2$  passa para o interior dos edifícios, aumentando assim a temperatura no seu interior; contrariamente, para temperaturas superiores a  $T_c$ , o revestimento termocrômico reflete os raios infravermelhos, impedindo que o calor se instale no interior dos edifícios (PARKIN, 2006).

Durante a transição de fase do  $VO_2$ , ocorre uma mudança da estrutura monoclinica para a estrutura tetragonal rutila, acompanhada por um salto na condutividade elétrica de um fator maior que  $10^5$  e uma grande mudança na transmitância óptica na região do infravermelho (CEZAR, 2010). Essa mudança ocorre por meio da sucessão de fases intermediárias, na qual se destaca a fase  $VO_2(B)$ , representada na FIG. 4.10, para aplicação em termossensores. Wan e colaboradores (2016) concluíram em seu trabalho que essa fase possui uma estrutura peculiar (“octaédrica bidimensional”), capaz de suportar distorções na rede melhor que a fase monoclinica, perante dopagem com metais. Porém, os

autores afirmam que a presença de fase monoclinica do  $\text{VO}_2$  é muito desejável para aplicações em bolômetros, devido ao seu alto TCR.

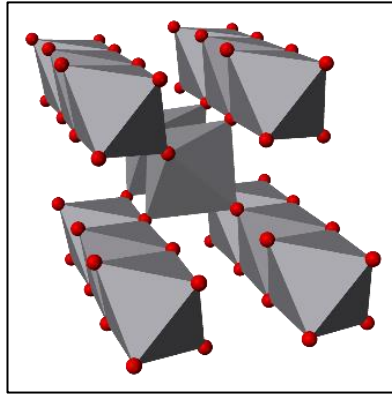


FIG. 4.10 - Fase estrutural  $\text{VO}_2$  (B) (adaptada de OLIVEIRA, 2006)

#### 4.7.4 Pentóxido de divanádio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ )

O  $\text{V}_2\text{O}_5$  é o mais estável dos óxidos de vanádio e, em temperatura ambiente, exibe uma estrutura lamelar ortorrômbica, conforme FIG. 4.11. Ele é um semiconductor, com condutividade tipo-n, e muito utilizado como catalisadores, em dispositivos ópticos e em microeletrônica. Também é considerado uma das classes mais importantes de materiais com aplicação em armazenamento de energia, pertencendo à categoria de materiais estudados como eletrodo positivo para células de íon lítio, pois possui uma alta densidade de energia e grande capacidade de retenção cíclica. Para aplicações em bolômetros, seus filmes finos mostram um alto TCR, mas uma altíssima resistência também, gerando um alto valor de ruído elétrico (CEZAR, 2010).



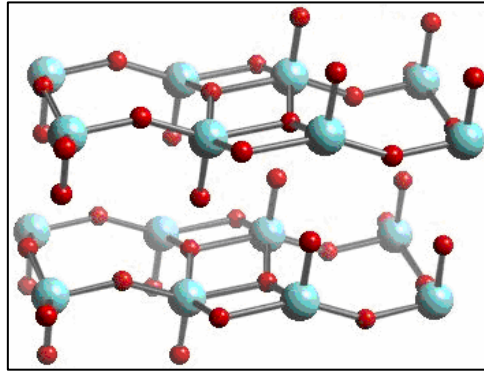


FIG. 4.11 - Estrutura do  $V_2O_5$  (adaptada de OLIVEIRA, 2006)

Observando as características elétricas dos óxidos  $VO_2$  e  $V_2O_5$ , Malyarov e colaboradores (1999) sugeriram que uma mistura de ambos poderia resultar em um material termistor apropriado, unindo a linearidade e o alto TCR da fase  $V_2O_5$ , à menor resistência elétrica da fase  $VO_2$ .

#### 4.7.5 Dióxido de molibdênio ( $MoO_2$ )

O  $MoO_2$  apresenta três diferentes fases polimórficas: hexagonal, tetragonal e monoclinica. A estrutura da fase monoclinica do dióxido de molibdênio está apresentada na FIG. 4.12. Essa estrutura é composta por octaedros de  $MoO_6$ , com um átomo de Mo centrado e seis átomos de oxigênio nos vértices, formando uma estrutura de rutilo distorcida ou pseudo-tetragonal, que se destaca dentre as estruturas de outros óxidos de metais de transição pela sua baixa resistividade ( $8,8 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  a 300 K), alto ponto de fusão e boa estabilidade química (XIANG *et al.*, 2015).

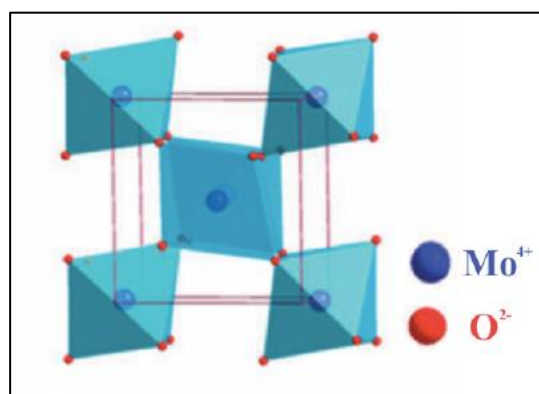


FIG. 4.12 – MoO<sub>2</sub> de estrutura monoclinica (FERNANDES, 2016)

Diferentes nanoestruturas de MoO<sub>2</sub>, como nanofios, nanofolhas e nanoesferas, vêm sendo estudadas na área da eletroquímica como eletrodos para células de lítio, devido à sua elevada condutividade elétrica e elevada capacitância, e como catalisadores em reações de oxidação e isomerização de alcanos (XIANG *et al.*, 2015). As propriedades do MoO<sub>2</sub> são tão dependentes de suas nanoestruturas que Xiang e colaboradores (2015) conseguiram produzir micro/nanoesferas com características de um material semiconductor, de banda direta, com valor de banda proibida de aproximadamente 3,85 eV, mesmo tendo relatado esse óxido como um material com comportamento metálico em estudos anteriores.

#### 4.7.6 Trióxido de molibdênio (MoO<sub>3</sub>)

O MoO<sub>3</sub> pode ser classificado em três fases polimórficas. São elas em ordem crescente de estabilidade termodinâmica: fase amorfa, β-MoO<sub>3</sub> (monoclinico) e α-MoO<sub>3</sub> (ortorrômbico) (SANTOS *et al.*, 2012). Esta última é constituída por uma estrutura anisotrópica de bicamadas covalentes de octaedros distorcidos, sendo que as intercamadas encontram-se empilhadas de forma alternada, interagindo por forças de *Van der Waals*. A FIG. 4.13 representa tal estrutura.

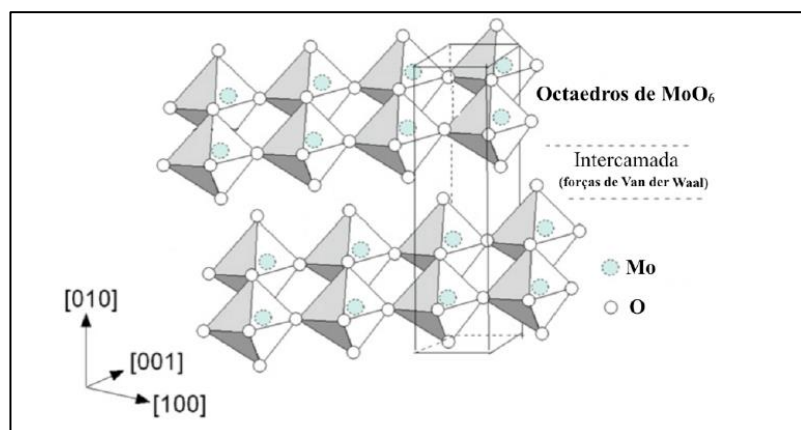


FIG. 4.13 – Estrutura do α- MoO<sub>3</sub> (FERNANDES, 2016)

O  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> é um semicondutor do tipo-n e seus valores de banda proibida podem variar entre 2,9 e 3,4 eV (FERNANDES, 2016), em função de fatores como temperatura e tamanho de partícula. Suas aplicações dependem fortemente de suas nanoestruturas e estão comumente relacionadas à fotocatalise (SILVA *et al.*, 2018), ao armazenamento de energia (ZHOU *et al.*, 2010; ZHOU *et al.*, 2015), a sensores de gás (HOSONO *et al.*, 2005), à catálise (CHEN *et al.*, 2001) e a dispositivos eletrocromicos (LIN *et al.*, 2010; CHERNOVA *et al.*, 2009).

Pode-se constatar que muitos dos óxidos aqui abordados possuem como unidade estrutural octaedros, nos quais o átomo do metal, vanádio ou molibdênio, encontra-se em seu centro e os átomos de oxigênio em seus vértices. Além disso, as estruturas desses óxidos possuem a capacidade de se dispor em camadas. Essa disposição é fundamental para a aplicação desses óxidos em baterias de íons Li e, em processos que envolvem substituição atômica, a disposição em camadas permite uma melhor acomodação das tensões inseridas na rede, suavizando as distorções (ZHOU *et al.*, 2010 e WAN *et al.*, 2016).

## 4.8 Filmes Finos

### 4.8.1 Considerações gerais

Filme fino é a denominação dada ao sistema formado pelo estado de agregação de alguns materiais organizados na forma de uma ou mais camadas contínuas de átomos ou moléculas, com espessuras que variam de alguns *ângstrons* ( $10^{-10}$  m) até dezenas de *microns* ( $10^{-6}$  m) (GUINETTON *et al.*, 2004). Porém, não é apenas a espessura que determina se um revestimento é ou não um filme fino. Deve-se considerar também, tanto a técnica de fabricação utilizada, como a relação entre esta e a espessura do substrato.

A escolha do substrato exerce papel importante nas características do filme. Sua organização atômica e sua natureza química são fatores que podem influenciar a cristalinidade do filme depositado (SILVA *et al.*, 2000).

Durante o processo de formação das camadas de um filme fino, os materiais que compõem o filme podem apresentar tensões mecânicas e orientações preferenciais, o que alteram de forma considerável suas propriedades (GUINETTON *et al.*, 2004). Portanto, as propriedades dos filmes e sua estrutura final são, em geral, determinadas pelo tipo de processo de deposição escolhido e pelos parâmetros deste.

Os estudos sobre filmes finos mostram a aplicação dos mesmos nas mais diversas áreas, como: microeletrônica, telecomunicação, dispositivos e revestimentos ópticos e eletro-ópticos (MAISSEL e GLANG, 1970; WANG *et al.*, 2009; GANESH *et al.*, 2012), tratamento de efluentes (SILVA *et al.*, 2018), sensores (LIANG *et al.*, 2016) e capacitores de armazenamento de carga em circuitos integrados (CRUZ *et al.*, 1999).

### 4.8.2 Crescimento de Filmes Finos

No processo de deposição de filmes finos, têm-se apontado três modos básicos de crescimento: por ilhas (ou *Volmer-Weber*), camada por camada (ou *Frank-Van der Merwe*), e *Stranski – Krastanov*, os quais são representados na FIG. 4.14 (WASA, 2004).

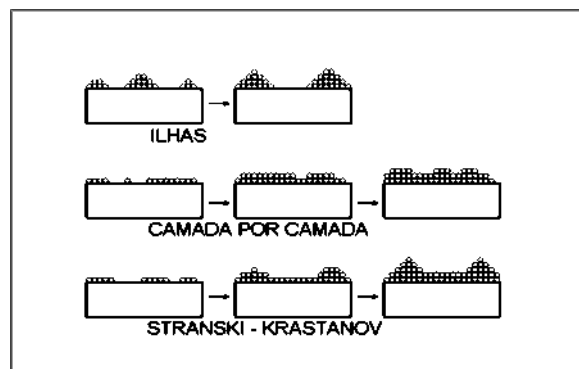


FIG. 4.14 - Perfis de Crescimento de Filmes Finos (adaptada de WASA, 2004)

O crescimento por ilhas acontece quando clusters estáveis menores se nucleiam no substrato e crescem em três dimensões, formando estruturas semelhantes a ilhas. Tal fato indica que os átomos ou moléculas, durante a deposição, estavam ligados mais fortemente entre si do que ao substrato. Pode-se citar, por exemplo, os filmes metálicos e semicondutores depositados sobre óxidos, que se formam inicialmente como ilhas.

O modo de crescimento camada por camada (*Frank-Van der Merwe*) tem características opostas. Nesse, o aumento de tamanho dos núcleos menores acontece fortemente em duas dimensões, formando camadas planas, uma vez que os átomos estão inicialmente mais fortemente ligados ao substrato que entre si.

O último mecanismo de crescimento, *Stranski-Krastanov*, é uma combinação dos modos anteriores: após a formação de uma ou mais monocamadas, o crescimento das próximas camadas se torna desfavorável e as ilhas são formadas. Esse modo de crescimento é muito comum e tem sido observado em sistemas metal-metal e metal-semicondutor (WASA, 2004).

No caso de filmes crescidos por *sputtering*, a influência das variáveis de deposição nas características estruturais tem sido representada pelo modelo de *Thornton*, ou de estruturas por zonas. Esse modelo é baseado em morfologias desenvolvidas por filmes de Ti, Cr, Fe, Cu, Mo e Al, crescidos por *sputtering*, com espessuras entre 20 a 250 nm, e divide o processo de crescimento de filmes em quatro etapas: nucleação, difusão superficial, difusão volumétrica e dessorção. O predomínio de uma ou mais dessas etapas é função da temperatura do

substrato ( $T_s$ ) e se reflete nas diferentes morfologias estruturais que podem ser exibidas pelo filme (TATSCH, 2009).

A variação do tamanho de grão com a temperatura do substrato,  $T_s$ , é ilustrada na FIG. 4.15, onde  $T_F$  é a temperatura de fusão do metal.

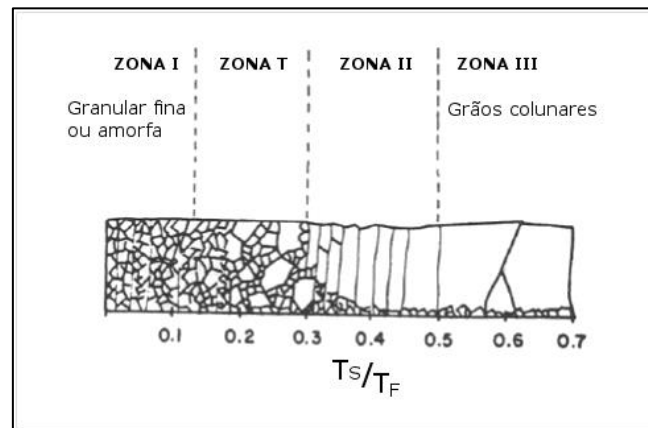


FIG. 4.15 - Tamanho de grão em função de  $T_s$  (adaptada de MATTOX, 1998)

Quando os filmes são depositados a altas temperaturas, grãos colunares aparecem, promovendo o crescimento lateral, com aumento do tamanho dos grãos. No outro extremo, deposições a baixas temperaturas levam à formação de uma estrutura granular fina ou mesmo amorfa.

A pressão de deposição ( $P$ ) também afeta a microestrutura dos filmes por meio de mecanismos indiretos: se a pressão é aumentada, a energia de bombardeamento dos íons diminui, resultando em uma Zona I de estrutura mais aberta. Se a pressão é reduzida, ocorre um incremento da energia dos íons, tornando o filme mais denso (TATSCH, 2009).

#### 4.9 Técnicas de deposição de filmes finos

As técnicas de deposição de filmes finos, iniciadas com os estudos de *Faraday* e, posteriormente, impulsionadas pelo interesse nos estudos de fenômenos ópticos, associados a finas camadas de materiais, e nas investigações da cinética e da difusão de gases, foram revolucionadas com o aperfeiçoamento das técnicas em vácuo (MAISSEL e GLANG, 1970).

A grande evolução da tecnologia de vácuo nas últimas décadas possibilitou o aperfeiçoamento dos processos de deposição de filmes extremamente finos.

Atualmente é possível evacuar câmaras com volumes da ordem de 1 m<sup>3</sup>, atingindo rotineiramente pressões tão baixas quanto 10<sup>-11</sup>-10<sup>-9</sup> Torr (REZENDE, 2015). Nessas pressões, é possível a fabricação de filmes finos por meio da deposição de camadas individuais de átomos ou moléculas, por meio de diferentes técnicas. Na maioria das técnicas, o processamento é feito numa câmara de alto vácuo e consta de três etapas: fragmentação da matéria-prima em átomos neutros, íons ou moléculas, por meio da ação de fontes térmicas, plasma, laser ou bombardeio de elétrons ou aceleração de íons; transporte físico do vapor formado por fragmentos da matéria-prima até a deposição no substrato; e interação química ou física entre os diversos fragmentos, sobre o substrato, resultando na formação do filme (REZENDE, 2015).

Baseados nesta última etapa, alguns autores (SWART, 2006; REZENDE, 2015) classificam as técnicas de deposição de filmes finos em duas rotas tecnológicas: deposição química de vapor (*Chemical Vapor Deposition* – CVD) e deposição física de vapor (*Physical Vapor Deposition* - PVD), quando a fragmentação da matéria e a interação com o substrato é, respectivamente, química e/ou física.

Já BEKE (2011) agrupa outras técnicas conhecidas em uma terceira rota: deposição em solução ou a partir de líquidos, também conhecida como deposição a partir de meio líquido (*Chemical Bath Deposition* - CBD). Essas três rotas são relatadas a seguir.

#### 4.9.1 Deposição a partir de meio líquido (*Chemical Bath Deposition* – CBD)

Segundo BEKE (2011), essa rota de produção de filmes finos é representada por técnicas como pirólise por *spray* (*spray pyrolysis*), centrifugação (*spin coat*) e processo sol-gel, sendo esta última uma das técnicas mais antigas para produção de filmes finos de óxidos de vanádio (BÉTEILLE, 1999). É uma rota vantajosa economicamente, quando comparada às técnicas de vácuo, na qual uma solução coloidal (sol) funciona como o precursor para uma rede integrada (gel) de partículas discretas ou de polímeros de rede. Além disso, não há perda de material e a superfície do substrato pode ser recoberta em ambos os lados. Tal fato garante boas respostas elétrica e óptica, entretanto, os filmes apresentam problemas quanto a porosidade e impurezas. Tais defeitos

reduzem em muito o desempenho dos filmes, fazendo com que esta técnica não seja a mais indicada para depositar o VO<sub>x</sub>.

#### 4.9.2 Deposição química de vapor (*Chemical Vapor Deposition* – CVD)

Os processos CVD consistem, basicamente, na introdução de reagentes gasosos no interior de uma câmara de deposição. Esses geram, por meio de reações químicas na superfície do substrato, o filme fino desejado.

Os filmes finos de silício ou de diamante sintético produzidos para a indústria microeletrônica, por exemplo, são feitos por CVD. Essa rota também é amplamente utilizada em dispositivos ópticos, para produção de películas especiais. Esse método permite um controle preciso de composição do filme, por meio dos precursores químicos. As diferentes técnicas de CVD podem ser classificadas por meio da pressão de operação (atmosférica, alta ou baixa), pela forma de energia oferecida para produzir o vapor (calor, luz ou plasma) e pelo tipo de reator utilizado (de paredes quentes ou frias, da posição do substrato (horizontal ou vertical) (PICCIRILLO *et al.*, 2012). Os primeiros relatos desse método para produção de filmes de óxidos de vanádio datam de 1967 (BEKE, 2011).

#### 4.9.3 Deposição física de vapor (*Physical Vapor Deposition* - PVD)

Essas técnicas são utilizadas desde 1850 (BEKE, 2011). Nos processos PVD, o material a ser depositado é transformado em vapor por um processo físico térmico (técnicas de evaporação), ou por colisão (pulverização catódica - *sputtering*) e direcionado para um substrato, em um ambiente de vácuo ou plasma gasoso em baixa pressão, onde se condensa formando o filme do material.

Os processos PVD têm a vantagem de realizar deposições a temperaturas mais baixas do que nos processos de CVD. Assim evita-se a inclusão de impurezas e defeitos de interface, típicos de processos a temperaturas mais altas.

Apesar de produzirem filmes finos com boas qualidades elétricas e ópticas, as rotas CVD e CBD são desaconselháveis para deposições de VO<sub>x</sub>.



Elas favorecerem a formação das fases de maiores valências, o que pode significar a formação de um filme com valor alto de ruído elétrico (CASTRO, 2008). Nesses processos CVD e CBD observou-se também que o solvente utilizado interfere na estrutura do filme produzido, favorecendo o crescimento de fases específicas (PICCIRILLO *et al.*, 2007). Tal fato caracteriza outra desvantagem desses métodos em relação aos processos PVD, além dos problemas em relação à porosidade e a impurezas já citados.

#### 4.10 Principais técnicas PVD para deposição de filmes finos

##### 4.10.1 Técnicas de evaporação

A deposição de filmes finos pode ser realizada pelo aquecimento de um material num ambiente de alto vácuo. O material aquecido evapora-se e deposita-se no substrato e nas paredes da câmara de processamento.

O processo de evaporação permite altas taxas de deposição sem causar danos à superfície do substrato, devido à baixa energia das espécies incidentes. A contaminação do filme pelo gás residual é mínima, devido ao alto vácuo, e a deposição pode ser feita com aquecimento do substrato. No entanto o processo de evaporação não permite o controle da composição de ligas e compostos pela diferença das taxas de evaporação dos seus componentes e o filme apresenta uma densidade baixa (SWART, 2006; KUMAR, 2003; PLUMMER, 2000). São exemplos de técnica de evaporação: evaporação resistiva, evaporação por feixe de elétrons e ablação por laser pulsado.

##### 4.10.1.1 Evaporação resistiva

O material a ser evaporado/sublimado é colocado em forma de pó ou grânulos num cadinho de um metal refratário, normalmente de tungstênio, tântalo ou molibdênio, ou de outro material com altíssimo ponto fusão (grafite). Ao cadinho é aplicada uma corrente elevada (50-250 A) que, por efeito Joule, irá aquecê-lo até a incandescência. O material acompanha o aquecimento do cadinho e, por possuir um ponto de fusão inferior ao deste, evapora ou sublima,

atingindo também o substrato, sobre o qual se condensa. É importante que o processo se inicie com uma baixa pressão dentro da câmara ( $\sim 10^{-6}$  Torr), para se garantir que o livre caminho médio - distância média entre moléculas em vácuo - seja muito superior à distância entre o cadinho e o substrato (TATSCH, 2009).

A contaminação do filme devido ao aquecimento dos cadinhos e de impurezas presentes é uma das desvantagens deste tipo de sistema. É também difícil a evaporação de materiais com elevado ponto de fusão. A FIG. 4.16 ilustra a montagem típica de uma evaporação resistiva.

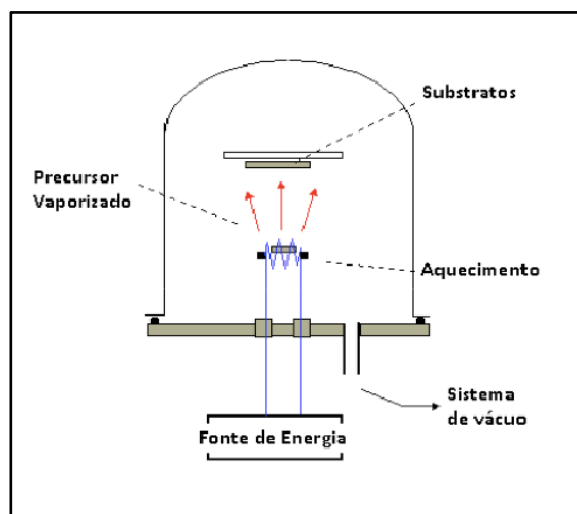


FIG. 4.16 - Sistema de evaporação resistiva.

#### 4.10.1.2 Evaporação por feixe de elétrons

Para eliminar as limitações citadas na técnica de evaporação resistiva, recorre-se a técnica de evaporação por feixe de elétrons (BARROS, 2009). Esse método é uma variante do anterior, onde a fonte de calor para evaporação do material é um feixe de elétrons focado numa região muito estreita do material contido em um cadinho refrigerado. Assim, não há aquecimento direto do cadinho, reduzindo-se as possibilidades de contaminação do filme, e pode-se chegar a altíssimas temperaturas. Todos os outros componentes do sistema e do processo de formação do filme são similares aos da evaporação térmica resistiva.

Nesse processo, um filamento de tungstênio é aquecido por ação de uma corrente elétrica, até ficar incandescente, emitindo elétrons. Os elétrons são

acelerados por ação de um campo elétrico, defletidos de 270° por duas bobinas magnéticas e, finalmente, focados no cadinho que contém o material a ser evaporado (BARROS, 2009).

A FIG. 4.17 ilustra o processo descrito.

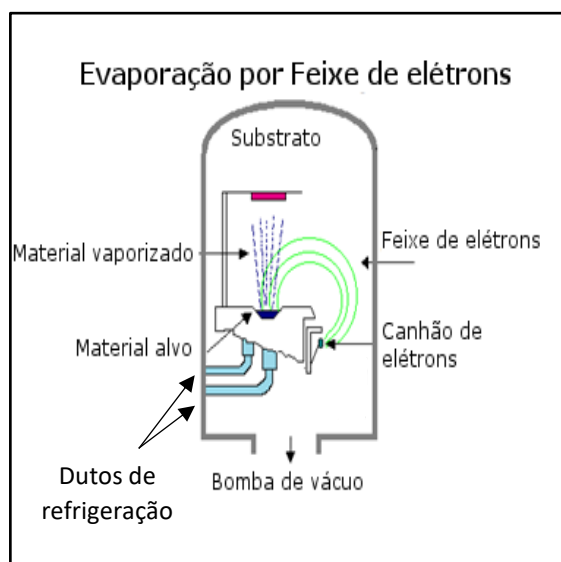


FIG. 4.17 - Sistema de Evaporação por feixe de elétrons.

#### 4.10.1.3 Ablação por Laser Pulsado

Essa é uma excelente técnica para a fabricação de clusters de óxidos de vanádio em escala nanométrica. Nessa técnica um fluxo de vapor é formado por ablação do material do alvo, ou seja, fusão e evaporação ou sublimação instantâneas, por pulsos de laser de alta energia. O material que sofreu ablação é ejetado da fonte e deposita-se sobre o substrato. É muito usada para depositar filme de óxidos complexos, devido a sua versatilidade e flexibilidade (MEDEIRO, 2015). A técnica permite o uso de atmosferas reativas e a obtenção de filmes com a mesma estequiometria do alvo, pois são ejetados clusters do material (SOLTANI, 2006).

A primeira deposição de óxido de vanádio por ablação por laser pulsado foi relatada por Borek e colaboradores (1993), na qual um laser de KrF foi utilizado sobre um alvo de vanádio metálico em uma atmosfera de oxigênio e argônio. Foi obtido um filme multifásico de óxidos de vanádio (BEKE, 2011).

#### 4.10.2 Pulverização catódica (*sputtering*)

A técnica de pulverização catódica ou *sputtering* é uma das principais técnicas de deposição de filmes finos. Esta técnica apresenta inúmeras vantagens face às técnicas referidas anteriormente: elevadas taxas de deposição, facilidade em pulverizar qualquer metal, liga ou composto, produção de filmes com elevada pureza e elevada aderência, excelente uniformidade no revestimento das superfícies dos substratos – inclusive em degraus - capacidade para revestir substratos sensíveis a temperaturas elevadas e facilidade de automação (ALVES, 2010).

O *sputtering* tradicional consiste em bombardear o material alvo com um feixe de íons de um gás inerte - geralmente argônio, devido a relação custo/eficiência - ou uma mistura de gases. Dois eletrodos são instalados na câmara; um deles é o alvo e tem potencial negativo - catodo. Um suporte com um substrato é colocado oposto ao alvo – anodo.

Quando é aplicado um campo elétrico aos eletrodos, cria-se uma diferença de potencial entre o anodo e o catodo. Esta diferença de potencial vai fazer com que elétrons livres sejam gerados e transportados do catodo para o anodo. Os elétrons colidem com os átomos de argônio ou outros gases que compõem a atmosfera de deposição, ionizando-os, dando assim origem a íons positivos e elétrons que vão contribuir para a produção de mais íons e elétrons. Este processo só é possível se a energia dos elétrons for superior à energia de ionização dos átomos do gás. Os íons positivos são acelerados em direção ao alvo polariza negativamente, arrancando átomos e moléculas pela transferência de energia e de momento linear, e dando origem a elétrons secundários, que auxilia a manutenção do plasma. As partículas ejetadas do alvo se depositam no substrato. Íons com energia entre 5 e 10 keV propiciarão a máxima ejeção de partículas do alvo. Quanto menor a massa do átomo, mais fácil a sua ejeção, isto é, a pulverização é preferencial para átomos de menor massa. No caso de alvos óxidos, quanto menor a energia de dissociação, mais fácil a pulverização atômica do material e maior a taxa de deposição deste (SILVA, 2002; LUO *et al.*, 2010).

A TAB. 4.2 ilustra a energia necessária para a dissociação de algumas espécies envolvidas no presente trabalho, em ordem crescente.

TAB. 4.2 - Energias de dissociação a 298 K.

<b>Espécies</b>	<b><math>\Delta H_{f298}</math> (kJ/mol)</b>
V-V	242
O-O	498
MoO <sub>2</sub> -O	565
Mo-O	607
V-O	644
MoO-O	678

(Fonte: NRDS, 2017)

Existem essencialmente dois modos de aplicação de potência para a formação do plasma neste tipo de técnica. O sistema DC (corrente contínua), em que é aplicada uma tensão elétrica direta entre o cátodo e o ânodo, quando o alvo é constituído de um material condutor, e o sistema de RF (radiofrequência), no qual um gerador de alta frequência se encontra ligado aos dois eletrodos em questão (ALVES, 2010). Nesse sistema de RF *sputtering* é possível depositar materiais isolantes, visto que esses serão acoplados capacitivamente a uma fonte de radiofrequência de 13,56 MHz, evitando acúmulo de cargas na superfície do alvo.

Outra variante possível no processo de *sputtering* é a aplicação de um campo magnético na parte traseira do alvo – *magnetron sputtering* - como mostra a FIG. 4.18. Assim, como a ionização dos átomos de argônio no plasma ocorre por meio de colisões com elétrons, sua eficiência aumenta com o confinamento dos íons próximo à superfície do alvo, proporcionada pela atuação do campo magnético, que cria uma região de maior probabilidade de colisões (RECCO, 2012).

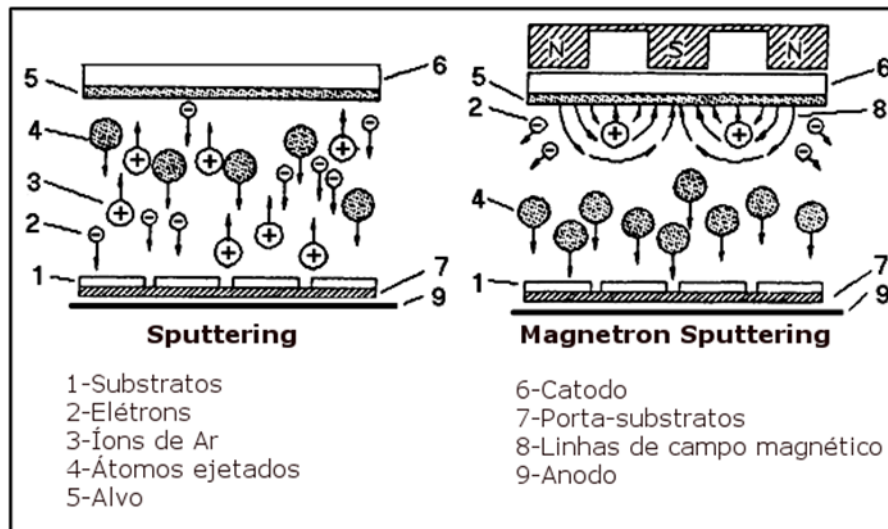


FIG. 4.18 – *Sputtering x Magnetron Sputtering* (adaptada de RECCO, 2002).

O *magnetron sputtering* é um dos métodos de *sputtering* mais utilizados, oferecendo como vantagens em relação ao método tradicional maior densidade do plasma, menor neutralização dos íons incidentes pelos elétrons e maiores taxas de deposição em tensões elétricas menores e a pressões mais baixas (AUCIELLO *et al.*, 1992).

Entretanto, uma das principais desvantagens da técnica de pulverização catódica, é a contaminação do alvo, quando é utilizada atmosfera reativa, pela reação do gás dessa com a superfície alvo. Tal fato resulta em um decréscimo na taxa de pulverização e, conseqüentemente, na razão de deposição. Porém, a contaminação do alvo pode ser evitada por meio da introdução do gás reativo de forma pulsada na câmara, ou pela introdução de uma tela em frente ao *magnetron*, formando o sistema *Triodo-Magnetron-Sputtering* (RECCO, 2012).

#### 4.11 Deposição de filmes finos de óxidos de vanádio

Uma particularidade na deposição de filmes finos de óxidos de vanádio é que o ajuste de parâmetros para formá-los, como um material estável de uma única fase, é muito difícil de ser alcançado. Existem mais de uma dezena de fases estáveis de  $VO_x$ , muitas delas com energia de formação e razão atômica O/V muito próximas, como foi visto na FIG. 4.5. Essa variedade faz com que frequentemente mais de uma fase seja formada simultaneamente em um filme (YI *et al.*, 2003; GRIFFITHS, 1974).

Quando se deseja uma aplicação utilizando a transição de fase do filme, o material precursor, a temperatura do substrato, a taxa de deposição e a pressão parcial de oxigênio, parâmetros importantes em qualquer deposição, são fatores ainda mais críticos a serem controlados, na tentativa de se produzir filmes finos de óxido de vanádio com fase única (OHRING, 2002; WASA, 2004). Entretanto, quando a aplicação do filme está ligada à fabricação de camadas termossensíveis para bolômetros, a presença de múltiplas fases é desejável, para que não haja transição metal-semicondutor no filme. Mesmo assim, os parâmetros de deposição são fundamentais na definição das características morfológicas do filme (MALYAROV *et al.*, 1999; ZEROV *et al.*, 2001; YI *et al.*, 2003) e ainda há muito a ser estudado sobre como esses parâmetros se relacionam com a microestrutura dos filmes de VO<sub>x</sub>.

Muitas técnicas podem ser utilizadas na deposição de filmes de VO<sub>x</sub>, como, por exemplo, deposição química sol-gel (BÉTEILLE, 1999; CHO *et al.*, 2012), CVD (YONG *et al.*, 2016; PICCIRILLO *et al.*, 2012; NAZAMIYAN *et al.*, 2013) eletrodeposição (CEZAR, 2010), evaporação resistiva (BIANCHI *et al.*, 2016; EUGÊNIO, 2013; SANTOS, 2013; TONG *et al.*, 2013; AXELEVITCH, 2011), evaporação por feixe de elétrons (MARVEL, 2015), pulverização com feixe iônico (WANG *et al.*, 2004; WANG *et al.*, 2005; WANG *et al.*, 2012) e ablação a laser (KUMAR, 2003; SOLTANI, 2006; MARVEL, 2015). Entretanto, a técnica *magnetron sputtering* é a mais usada para a produção de filmes finos de óxidos de vanádio (YA *et al.*, 2014; NIKLASSON, 2014; LUO *et al.*, 2010, NOGUEIRA, 2010; ABDEL-RAHMAN *et al.*, 2015; DEY *et al.*, 2016; WAN *et al.*, 2016; MIYAZAKI *et al.*, 2016; OZCELIK *et al.*, 2013; GU *et al.*, 2017). Como vantagens, ela elimina os problemas já citados em relação às técnicas de rotas químicas e não necessita da evaporação do vanádio ou de seus óxidos – feita a elevadas temperaturas - mesmo em condição de vácuo (CASTRO, 2008; MEDEIRO, 2015).

O *magnetron sputtering* pode ser empregado no modo DC, para alvos de vanádio metálico, e estritamente no modo RF, para alvos de óxidos de vanádio. Também são comuns o uso de atmosfera reativa de gás oxigênio, visando ajuste de estequiometria dos filmes; de diversos substratos; e do aquecimento destes até temperaturas próximas a 400 ou 350 °C (WANG *et al.*, 2015; ABDEL-RAHMAN *et al.*, 2015). A temperatura do substrato, assim como o tipo e a

pressão do gás na câmara, por exemplo, são parâmetros determinantes no controle da composição do filme e do tamanho de seus grãos e, conseqüentemente, da resistividade elétrica dos filmes produzidos (SCHEIDT, 2014; LUO *et al.*, 2010; AKL, 2007). GRIFFITHS e colaboradores (1974) observaram que a taxa de deposição diminui rapidamente com o aumento da pressão parcial de oxigênio e que os óxidos mais ricos em oxigênio, quando depositados a baixas temperaturas, são amorfos.

Assim, os filmes finos de VO<sub>x</sub>, para aplicação em camadas termossensíveis de bolômetros, devem ser obtidos com um ajuste de parâmetros capaz de gerar nesses um conjunto composição-microestrutura específico, ainda pouco descrito na literatura (WAN *et al.*, 2016). Esse conjunto deve proporcionar ao filme um alto TCR, com variação linear de sua resistência elétrica em função da temperatura, e uma resistência de folha da ordem de 10<sup>4</sup> Ω/sq.

Os trabalhos encontrados na literatura pesquisada utilizam na produção de filmes finos de VO<sub>x</sub> atmosfera reativa de oxigênio na deposição e/ou tratamento térmico pós-deposição. Na maioria dos casos, o tratamento térmico utilizado é o recozimento, em atmosfera de N<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub> e, frequentemente supera a temperatura de 300°C. Esse tratamento é utilizado para rearranjar os átomos, promover o crescimento dos grãos e modificar a estequiometria das fases presentes, a fim de melhorar as propriedades elétricas do filme e da sua estabilidade à oxidação (VENKATASUBRAMANIAN *et al.*, 2009). Em temperaturas acima de 350 °C, o processo já se torna inviável para a produção de filmes para aplicação em microbolômetros, em função do circuito integrado de aquisição e leitura do sinal gerado utilizado como substratos (ABDEL-RAHMAN *et al.*, 2015).

Quanto ao uso de atmosfera reativa de O<sub>2</sub>, pode-se dizer que o fluxo de O<sub>2</sub> introduzido na câmara de deposição é uma variável sensível: em geral, mesmo pequenas alterações no fluxo provocam modificações consideráveis na estrutura do filme, uma vez que o vanádio e o oxigênio se combinam em diversas proporções, dificultando o controle da reprodutibilidade do processo. (ALVAREZ *et al.*, 2016).

Fan e colaboradores (2014), em seu trabalho, mostraram que em filmes de VO<sub>2</sub>, crescidos com deficiência em oxigênio, são gerados portadores majoritários de carga tipo elétron. Cada vacância de oxigênio na estrutura matriz gera dois elétrons, que se agrupam em torno dos sítios ocupados por V<sup>4+</sup>,



formando estados de menor valência e introduzindo níveis doadores na banda proibida do material - *band gap*. Por outro lado, filmes crescidos em excesso de oxigênio apresentam este elemento em posição intersticial. Assim, surgem dois portadores de carga tipo buraco na estrutura matriz, que podem se acumular em torno dos sítios  $V^{4+}$ , levando a formação de espécies  $V^{5+}$ , criando níveis de defeitos aceptores no *band gap*. Nos dois casos, ocorre o estreitamento do *band gap* e, conseqüentemente, a diminuição dos valores de resistência elétrica dos filmes.

O uso de atmosfera reativa e de tratamento térmico pós-deposição produz modificações estruturais capazes de alterar o módulo do TCR e a resistência elétrica dos filmes de  $VO_x$ . Porém, essas grandezas aumentam ou diminuem seus módulos de forma consoante, perante o mesmo estímulo. Assim, produzir filmes com performance ideal para camada sensível de microbolômetros, com alto módulo de TCR e baixa resistência, ainda é um desafio.

Recentemente, a adição de forma controlada de diversos metais em filmes finos de  $VO_x$  vem sendo estudada, como uma outra forma de provocar alterações na microestrutura, no mecanismo de transporte elétrons e, conseqüentemente, nas propriedades ópticas e elétricas desses filmes, (WAN *et al.*, 2017; DEY *et al.*, 2016; OZCELIK *et al.*, 2013). Esses metais, sobretudo os de transição, têm sido relatados como dopantes, alterando inclusive a banda proibida dos filmes, ou como mais uma fase oxidada formada na matriz  $VO_x$ . Alaboz e colaboradores (2017) compararam os efeitos da adição de ouro aos dos tratamentos térmicos pós-deposição e aos da atmosfera reativa, sobre o TCR e a resistência elétrica dos filmes. Nesse trabalho, os autores concluíram que a adição do metal é mais eficiente na redução da resistência elétrica e na obtenção de um bom TCR, que os outros dois artifícios citados.

#### 4.12 Adição de metais a filmes finos de $VO_x$

A adição de metais a filmes finos de  $VO_x$  vem sendo estudada como uma alternativa para controle e melhoria das propriedades desses filmes, provocando alterações na microestrutura, no ambiente químico ou no mecanismo de transporte de cargas elétricas do filme. A adição de metais pode ser usada para:

diminuir ou aumentar a temperatura de transição de fase exibida pelo filme; modificar as suas propriedades elétricas, como resistividade e TCR; alterar sua transmitância óptica; alterar a amplitude e o formato da curva de histerese; ou modificar a sua coloração. A adição de metais pode ser considerada como o estado da arte na produção do  $VO_x$  para sua utilização como material termossensível em microbolômetros.

A adição de metais a filmes de  $VO_x$  pode resultar em uma dopagem do filme, ou na formação de uma solução sólida com precipitação de uma nova fase. Quando o metal adicionado possui valência e raio atômico próximos aos do vanádio, ocorre a substituição atômica deste átomo na matriz  $VO_x$ , pelos átomos adicionados. Se a quantidade de átomos substituídos for inferior ao limite de solubilidade, não haverá distorções significativas na rede da matriz, configurando uma dopagem, ou uma solução sólida por substituição. Se a quantidade de átomos substituídos for superior, ao invés de dopagem tem-se a formação de uma solução sólida com precipitação de uma segunda fase. Átomos com valências, eletronegatividades e raios atômicos próximos, tais como vanádio e molibdênio, podem formar soluções sólidas por substituição entre si (CALLISTER, 2015).

Karthikeyan e Um (2017) mostraram aspectos sobre a solubilidade do Mo na rede  $VO_x$  em filmes de óxidos de vanádio, relatando a existência de um limite de solubilidade (7% em mol de Mo), a partir do qual ocorre a deposição de  $MoO_3$  nos contornos de grão da matriz. Tal fato é consequência do aumento das tensões mecânicas inseridas na matriz pela adição do Mo, que sofre mudança estrutural, a fim de assumir uma configuração mais estável. Cabe ressaltar que alguns autores utilizam o termo dopagem do filme sem levar em consideração a percentagem da adição do metal e, conseqüentemente, se o limite de solubilidade foi atingido ou não (KARTHIKEYAN e UM, 2017; NAZEMIYAN e JALILI, 2013).

Predominantemente, o estudo de adição de metais é direcionado a filmes de  $VO_x$  com aplicação que explora a transição de fase dos óxidos de vanádio, sobretudo do  $VO_2$ . Verificou-se que metais com uma valência menor do que quatro causam um aumento na temperatura de transição do  $VO_2$ . É o caso dos íons trivalentes como o de cromo ( $Cr^{3+}$ ) ou o de alumínio ( $Al^{3+}$ ). Já o uso de metais com uma valência superior a  $V^{4+}$  promove uma diminuição no valor da

temperatura de transição; isto pode ser alcançado com metais como o tungstênio ( $W^{6+}$ ) ou o nióbio ( $Nb^{5+}$ ) (PICCIRILLO, 2012).

Uma dopagem de tungstênio e flúor, por métodos PVD, foi também estudada. Os resultados obtidos foram particularmente interessantes, pois foi observado um aumento na transmitância visível, juntamente com uma diminuição da  $T_c$ . Em alguns casos, a presença de dopante afeta também a largura do ciclo de histerese. Tal fato foi relatado para filmes de óxido de vanádio depositados pelo método sol-gel, codopados com tungstênio e titânio, que mostraram uma quase ausência de histerese. Uma dopagem com flúor, pelo contrário, mostra um alargamento da curva de histerese (PICCIRILLO, 2012).

Em outro estudo, foi relatado que a dopagem desses filmes por metais, como Ti, Zr, Nb e Mo, por meio da técnica de codeposição, conjugando *DC* e *RF magnetron sputtering* e em atmosfera reativa, resultou em melhoria das suas propriedades elétricas – TCR e resistividade, para o seu uso como microbolômetros. Entretanto, essa melhoria só foi alcançada após a realização de um tratamento térmico após a deposição e com uma alta percentagem atômica do dopante (OZCELIK *et al.*, 2013).

Outros trabalhos relataram que, por dopagem de filmes finos de  $VO_2$  com W ou Nb e Cr, é possível diminuir a resistência elétrica do material produzido, aumentar seu TCR e eliminar a indesejável histerese (WAN *et al.*, 2016 e MIYAZAKI *et al.*, 2016). Apesar da inexistência de um completo entendimento sobre como a microestrutura se relaciona com os mecanismos de transporte de carga e, conseqüentemente, com as propriedades elétricas desse tipo de filme, ambos os estudos destacam positivamente a capacidade do  $VO_x$  de absorver tensões mecânicas pela introdução de dopantes, sem promover distorções significativas em sua rede, gerando um filme dopado estável. Em seu estudo, WAN *et al.*, 2016 destacou positivamente a presença da fase  $VO_2$  (B). A estrutura dessa fase favorece o controle de tensões introduzidas pelo metal adicionado, permitindo a coexistência de alto TCR e baixa resistência de folha no filme – situação ideal para aplicação em microbolômetros.

Em um trabalho recente (GU *et al.*, 2017), foi abordada a dopagem de filmes de  $VO_x$  por Y. Realizou-se uma deposição por *sputtering* reativo, em atmosfera de  $O_2/Ar$ , sobre substrato de vidro pré-aquecido na faixa de  $200^\circ C$ , a

partir de um alvo de V metálico, sobre o qual foram colocadas, de forma equidistante, peças quadradas de uma liga Y/V (10%:90% at). A dopagem foi controlada por meio da área dessas peças. Observou-se que a adição de Y, além de aumentar o TCR do filme de VO<sub>x</sub> em até 20% e sua resistividade, gerou um filme com menor tamanho de grãos e com maior estabilidade à oxidação. Tal fato provavelmente está relacionado à ligação Y-O ser mais forte que a ligação V-O, impedindo uma grande difusão de oxigênio da atmosfera para o filme. O filme ainda apresentou características em relação ao ruído elétrico e à compatibilidade com tecnologia de circuitos integrados tão boas quanto as dos filmes de VO<sub>x</sub> não dopados. Apesar do aumento de sua resistividade elétrica com o nível de dopagem por Y, ela se mantém dentro de uma faixa aceitável para utilização do material em microbolômetros.

A TAB. 4.3 ilustra os melhores resultados de TCR e de resistência de folha encontrados na literatura, sobre adição de metais em filmes de VO<sub>x</sub> para aplicação em microbolômetros. Cabe ressaltar que todos esses resultados foram obtidos utilizando atmosfera reativa de O<sub>2</sub> e/ou tratamento térmico pós-deposição. Mesmo assim, a maioria desses resultados possui resistência de folha acima do limite para aplicação em microbolômetros – 10 kΩ /sq.

TAB. 4.3 - Trabalhos sobre VO<sub>x</sub> com adição de metais.

Metal	Módulo do TCR (%K <sup>-1</sup> )	Resistência de folha (kΩ /sq)	Referência
Y	3,5	213	GU <i>et al.</i> , 2017
Ti	2,51	6	WANG <i>et al.</i> , 2017
Mo	21,4	2	KARTHIKEYAN e UM, 2017
W	3,9	33	WAN <i>et al.</i> , 2017
Nb	2	80	OZCELIK <i>et al.</i> , 2013
Zr	2,7	100	OZCELIK <i>et al.</i> , 2013
Ta	3,47	717	LEE <i>et al.</i> , 2015

#### 4.13 Aspectos da caracterização de filmes finos de VO<sub>x</sub>

#### 4.13.1 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

Para a análise de composição química de filmes de  $\text{VO}_x$ , utiliza-se a linha fotoeletrônica V2p que, devido ao fenômeno de acoplamento spin-órbita, apresenta-se sob a forma de dubleto –  $\text{V}2p_{1/2}$  e  $\text{V}2p_{3/2}$ . Nesse dubleto, o pico  $\text{V}2p_{3/2}$  é o que apresenta maior sensibilidade para diferenciar diferentes espécies de vanádio e suas fases correspondentes.

Os picos  $\text{V}2p_{1/2}$  e  $\text{V}2p_{3/2}$  e os resultantes de suas deconvoluções geralmente são largos, pois são formados por múltiplas fases e por fases de valências mistas, respectivamente.

A FIG. 4.19 ilustra essa característica.

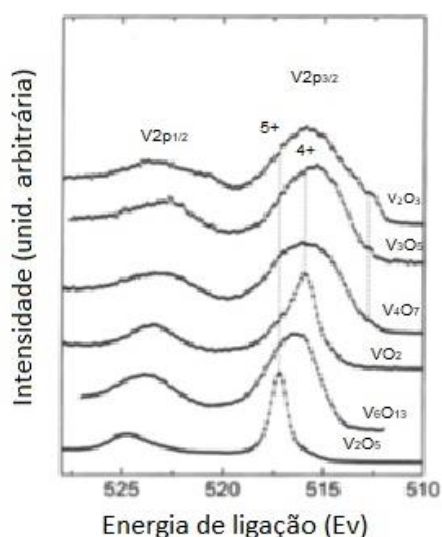


FIG. 4.19 - Energia de ligação de óxidos de vanádio (DEMETER *et al.*, 2000).

As fases de valências mistas –  $\text{V}_3\text{O}_5$ ,  $\text{V}_4\text{O}_7$  e  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  - são compostas por mais de uma espécie de vanádio, exibindo picos largos. As fases  $\text{V}_2\text{O}_3$  e  $\text{VO}_2$ , apesar de possuírem valência única 3+ e 4+, respectivamente, apresentam diversas configurações de estado final de fotoemissão, derivadas dos rearranjos eletrônicos após a retirada de elétrons do subnível 3d, apresentando picos um pouco mais largos que a fase  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Os pequenos picos presentes à direita de  $\text{V}2p_{3/2}$ , nas fases  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_3\text{O}_5$  e  $\text{V}_4\text{O}_7$ , foram relatadas como oriundas da presença de defeitos na superfície em análise, embora outros autores citem a presença da fase VO como uma possibilidade (CUI *et al.*, 1998).

A largura desses picos e o uso de diferentes valores de referência para calibração interna dos espectros nos trabalhos tornam difícil a tarefa de classificar as espécies de vanádio encontradas. Cada espécie é relatada, na literatura, numa ampla faixa de valores de energia. Hryha e colaboradores (2011) em seu trabalho, por exemplo, relataram valores de energia de ligação em elétron-volt (eV) nas faixas de: 511,7 a 512,2, para  $V^0$ ; 512,7 a 513,8, para  $V^{2+}$ ; 515,2 a 515,8, para  $V^{3+}$ ; 515,5 a 516,4, para  $V^{4+}$ ; e 516,9 a 517,5, para  $V^{5+}$ . Também é relatado na literatura que amostras produzidas em atmosferas com maior teor de oxigênio tendem a deslocar todos os picos para valores maiores de energia (RAKSHIT *et al.*, 2015), assim como exibir um segundo pico em O1s, conforme FIG. 4.20. Cabe ainda ressaltar que no presente trabalho, foram encontrados picos com valores de energia entre 514,7 e 514,9 eV. Por falta de referências literatura, esses picos foram classificados como relativos ao  $V^{2+}$ , com base nos resultados de GIDRX obtidos.

Dentre os diferentes valores de referência utilizados para calibração interna dos espectros como, por exemplo, nível de Fermi,  $Au4f_{7/2}$  e C1s (SILVERSMIT *et al.*, 2004), o pico C1s do carbono é a referência comumente utilizada para se obter as energias de ligação dos elementos químicos presentes no material sob análise (MENDES, 2011), sendo a referência escolhida nesse trabalho.

No espectro V2p, é comum a presença de picos satélites na faixa de 518 a 521 eV. Quando se analisa o espectro V2p + O1s, também são encontrados picos satélites entre 526 e 528 eV, como ilustra a FIG. 4.20.

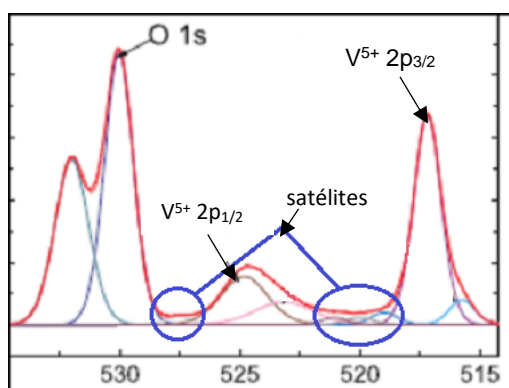


FIG. 4.20 - Picos satélites e dubleto em O1s (adaptada de RAKSHIT *et al.*, 2018).

Em seu trabalho, Mendialdua e colaboradores (1995) reportaram valores de energia de ligação para fases com valências mistas, conforme pode-se verificar na TAB. 4.4, juntamente com seus picos O1s.

TAB. 4.4 - Energias de ligação de óxidos de vanádio de valência mista.

<b>Fase</b>	<b>V2p<sub>3/2</sub> (eV)</b>
V <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	516,5
V <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	516,75
V <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	516,9

Essas fases são formadas por *clusters* de diferentes espécies de vanádio - V<sup>3+</sup>, V<sup>4+</sup> e V<sup>5+</sup> -, cuja interação eletrônica faz com que suas estruturas possam ser compreendidas como se fossem formadas por uma única espécie, com valência fracionária. Em seus estudos, Yang e colaboradores (2015) utilizaram o método CALPHAD para a predição de propriedades termodinâmicas e termoquímicas de fases com valências mistas, modelando-as conforme apresentado na TAB. 4.5.

TAB. 4.5 - Modelo para fases de valência mistas formadas por V e O.

Fase	Nº de espécies V <sup>3+</sup>	Nº de espécies V <sup>4+</sup>	Nº de espécies V <sup>5+</sup>
V <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	2	1	0
V <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	2	2	0
V <sub>5</sub> O <sub>9</sub>	2	3	0
V <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	2	4	0
V <sub>7</sub> O <sub>13</sub>	2	5	0
V <sub>8</sub> O <sub>15</sub>	2	6	0
V <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	0	1	2
V <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	0	4	2

#### 4.13.2 Difração de Raios X (DRX)

Por possuir diversas fases em uma estreita variação da razão atômica O/V, os filmes de VO<sub>x</sub> podem apresentar picos muito próximos ou, até mesmo

superpostos, de fases cristalinas diferentes, dificultando a análise dos difratogramas. MEDEIRO (2015) em seu trabalho, por exemplo, obteve filmes em que os picos em  $2\theta$  igual a  $30,30^\circ$  e  $44,02^\circ$ , foram atribuídos a planos das fases  $\text{VO}_2$  e/ou  $\text{V}_6\text{O}_{11}$  e  $\text{VO}$  e/ou  $\text{VO}_2$ , respectivamente. Além disso, no caso dos filmes de  $\text{VO}_x$  com Mo, alguns óxidos de Mo apresentam picos coincidentes ou muito próximos a picos da matriz. São exemplos os picos que representam os planos cristalinos (111) da fase  $\text{MoO}_2$  de estrutura monoclinica e (101) da fase  $\text{VO}_2$  de estrutura tetragonal; e os picos referentes aos planos cristalinos (101) da fase  $\text{V}_3\text{O}_7$  de estrutura tetragonal e (020) da fase  $\text{MoO}_3$  de estrutura monoclinica, como se pode constatar pela comparação das fichas cristalográficas do sistema ICSD 00-032-0671, 01-0760677, 01-071-1591 e 01-080-0347.

Outro aspecto relatado em alguns trabalhos sobre filmes de  $\text{VO}_x$  com adição de metal também tornam mais complexa a identificação de fases por difração. ZOU e colaboradores (2018) mostraram em seus trabalhos que, à medida que metais são adicionados, ocorre um deslocamento da posição  $2\theta$  dos picos, em direção a valores menores de  $2\theta$ , indicando aumento da distância interplanar, pela adição de W. Foi relatado também, pela mesma razão, diminuição da intensidade de outros picos.

#### 4.13.3 Caracterização Óptica

Sobre os filmes de  $\text{VO}_x$  encontrados na literatura, os autores frequentemente relatam a existência de transições indiretas, cujos valores de bandas proibidas (*band-gap*) são apresentados na TAB 4.6.



TAB. 4.6 - Valores de bandas proibidas dos óxidos de vanádio

Óxido	Band gap indireto (eV)	Referência
<b>VO<sub>2</sub></b>	0,6	LAMSAL e RAVINDRA, 2013
	0,7	SHIN et al, 1990
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	2,0	SERNEV <i>et al.</i> , 2003
	2,16 – 2,59	BEKE, 2011
	2,15	BENMOUSSA, 1995
	2,2	HAN <i>et al.</i> , 2003
	2,35	CASTRO, 2008
	2,29	LUO <i>et al.</i> , 2010
<b>V<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,2	SHIN et al, 1990
<b>V<sub>5</sub>O<sub>9</sub></b>	2,51 e 2,53	CASTRO, 2008

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 Materiais

#### 5.1.1 Alvos

Os alvos utilizados nas deposições foram de três diferentes óxidos de vanádio ( $V_2O_5$ ,  $VO_2$  e  $V_2O_3$ ) e de molibdênio metálico, em formato de disco com 3” de diâmetro, espessura de ¼”, sendo o alvo de  $V_2O_5$  fabricado pela KURT J. LESKER COMPANY, com 99,5% de pureza, e os demais pela AJA INTERNACIONAL, com 99,9% de pureza.

#### 5.1.2 Equipamentos

O equipamento principal utilizado nesse trabalho é um sistema de deposição por pulverização catódica à radiofrequência (RF), assistido por campo magnético constante, “RF *magnetron sputtering*”, construído no Laboratório de Filmes Finos do Instituto Militar de Engenharia (LFF/IME). Este é composto basicamente por: câmara cúbica de deposição de 40 cm de aresta, com visor em vidro PIREX®, que permite o acompanhamento das deposições, com três catodos articulados fabricados pela MEIVAC, ligados a uma chave seletora eletrônica, modelo RFSW-1/3, marca REVII, um porta-substratos com base rotativa, fabricado pela AJA Internacional, refrigerada à água, com aquecedor constituído por duas lâmpadas alógenas de 500 W cada, com controle de velocidade de rotação de substrato e de temperatura por intermédio de um termopar tipo K; um obturador (*shutter*); um monitor de espessura do tipo oscilador de cristal de quartzo, modelo STM -100, fabricado pela SYCON INSTRUMENTS, que permite monitorar a taxa de deposição e a espessura dos filmes *in situ*; um sistema de admissão de gases composto pelos controladores de fluxo de massa para argônio (fluxo máximo 100 sccm) e para oxigênio (fluxo máximo 22 sccm), modelo 2179A, fabricados pela MKS INSTRUMENT, alimentados por uma fonte de potência modelo 247D, também da MKS; unidade de controle de pressão composta por um medidor capacitivo tipo BARATRON®, modelo 626A da MKS, com faixa de leitura

entre  $1,33 \cdot 10^{-5}$  e  $1,33 \cdot 10^{-1}$  mbar, e um medidor de pressão de faixa contínua (Pirani/PENNING), da EDWARDS, utilizado para avaliação da pressão base; um acionador de válvulas para controle de pressão e de fluxo, modelo 250E da MKS INSTRUMENTS; uma fonte de RF e um sintonizador automático de impedância fabricados pela AJA INTERNACIONAL; e um sistema de bombeamento, composto por uma bomba mecânica seca tipo Scroll, modelo XDS 10, e uma bomba turbomolecular modelo nEDX 300, ambas da EDWARDS. Associado a esse equipamento, foi utilizada uma segunda fonte de radiofrequência, US GUN II, dedicada à alimentação do catodo com o alvo metálico.

A FIG. 5.1, FIG. 5.2 e FIG. 5.3 retratam esse conjunto de equipamentos.



FIG. 5.1 - Equipamento de pulverização catódica (LFF/IME)



FIG. 5.2 – Interior do equipamento de pulverização catódica



FIG. 5.3 – Segunda fonte de radiofrequência (codeposição)

Além desse conjunto de equipamentos, foi utilizado um equipamento de evaporação da marca EDWARDS, modelo 19A, com um sistema de bombeamento composto por uma bomba de difusão com armadilha criogênica e uma bomba mecânica selada a óleo e um sistema para medir a pressão na câmara composto por um medidor tipo PIRANI, modelo 11 e outro tipo PENNING, modelo 505, ambos também da marca EDWARDS. Esse equipamento teve como função depositar alumínio sobre amostras do presente estudo, que atuaram como contato elétrico ôhmico para medição do TCR e da resistência de folha das amostras.

A FIG. 5.4 retrata o equipamento EDWARDS de evaporação.



FIG. 5.4 – Equipamento para evaporação resistiva LFF/IME

### 5.1.3 Substratos e ambiente de deposição

Como substratos para os filmes de VO<sub>x</sub>, foram feitos cortes retangulares de lâminas de vidro *sodalime* para microscopia, com 1,5 mm de espessura. Os cortes tinham dimensões de aproximadamente 10 mm x 25 mm, adequadas para a fixação nas máscaras utilizadas durante a pulverização catódica, e foram utilizados para as medidas de espessura, TCR e resistência de folha e na caracterização óptica. Cortes em *wafers* de Si monocristalino (100), com dimensões 8 mm x 8 mm também foram utilizados para as caracterizações por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X (XPS) e difração de raios X por incidência rasante (GIDRX).

A atmosfera de deposição foi inerte, composta por gás argônio de alta pureza (99,99%) e a câmara previamente evacuada, atingindo pressões base menores que  $6,7 \times 10^{-6}$  mbar.

## 5.2 Métodos

### 5.2.1 Preparação dos substratos

Na preparação dos substratos, os cortes de vidro, definidos no item 5.1.3, foram desengordurados e limpos por meio das seguintes etapas: limpeza com éter de petróleo ou acetona; banho em solução aquosa de detergente neutro (EXTRAN, da MERCK) em ebulição, por 10 min; lavagem em água destilada também aquecida, até a inobservância de espuma residual; e secagem em estufa com lâmpada de infravermelho. Os cortes de silício eram imersos por 5 min em uma solução de ácido fluorídrico 1%, para remoção do óxido nativo da superfície e, depois, eram secos também sob infravermelho.

### 5.2.2 Produção dos filmes finos

A técnica utilizada para a produção dos filmes nesse trabalho foi a pulverização catódica (*sputtering*) por radiofrequência, assistida por campo magnético - *RF magnetron sputtering*. Na produção dos filmes, não foi utilizado

aquecimento do substrato, atmosfera reativa ou tratamento térmico pós-deposição.

Em todas as deposições, após posicionar os substratos sobre a base giratória do porta-substrato, o sistema era bombeado até atingir uma pressão base inferior a  $6,7 \times 10^{-6}$  mbar. Em seguida, foram realizadas três purgas com argônio à pressão de  $2,7 \times 10^{-2}$  mbar para garantir uma atmosfera residual inerte. Ao término da terceira purga, a pressão na câmara foi colocada em aproximadamente  $2,7 \times 10^{-2}$  mbar por meio da introdução de argônio, a fim de facilitar a ignição do plasma, que ocorria em 10 W, com o *shutter* fechado e com a base do porta-substrato girando. Iniciado o plasma, a potência era aumentada à taxa de 5 W/min até atingir o valor de deposição. Durante essa rampa de subida da potência, ao atingir 30 W, a pressão era reduzida a valores próximos a  $1,3 \times 10^{-3}$  mbar, pois o plasma já se sustentava. Após atingir os valores de potência e pressão de deposição, aguardava-se o tempo necessário à estabilização da taxa de deposição (limpeza do alvo), antes da abertura do *shutter* para início da deposição do filme. Para o alvo metálico, a taxa de aumento de potência era de 10 W/min, iniciada após o alvo cerâmico atingir a potência de 90 W. O *shutter* era aberto quando a taxa de deposição total (resultante dos dois alvos) era mantida constante.

Quando se atingia a espessura de filme desejada, indicada no cristal de quartzo, a deposição era encerrada com o acionamento do *shutter*. Nesse momento, a potência era diminuída à mesma taxa usada no seu aumento, para evitar um choque térmico no alvo cerâmico. Quando a potência atingia 30 W, a pressão era aumentada para  $2,7 \times 10^{-2}$  mbar. Esse procedimento mantinha o plasma estável durante a redução da potência, até o seu completo desligamento.

A TAB. 5.1 apresenta os parâmetros comuns a todas as deposições.

TAB. 5.1 - Parâmetros das deposições

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
<b>Pressão base (mbar)</b>	$\leq 6,7 \times 10^{-6}$
<b>Pressão de deposição (mbar)</b>	$1,3 \times 10^{-3} \pm 0,03$
<b>Pressão de purga e abertura do plasma (mbar)</b>	$2,7 \times 10^{-2}$
<b>Distância alvo-substrato (mm)</b>	75
<b>Tempo de limpeza dos alvos (min)</b>	~10
<b>Espessura mostrada no cristal (Å)</b>	2000
<b>Rotação da base porta-substrato (rpm)</b>	~22

### 5.2.3 Deposições preliminares

Inicialmente, foram realizadas uma série de deposições para cada alvo, com diferentes potências, com o objetivo de avaliar a taxa de deposição decorrente da pulverização de cada alvo isoladamente. Para o alvo cerâmico, as potências foram de 140, 160, 180, 200 e 220 W; para o alvo metálico, 30, 40, 50 e 60 W. Assim, obteve-se a curva taxa de deposição em função da potência de cada alvo e, a partir desses dados, foram escolhidos os pontos de trabalho, ou seja, as potências nas quais os alvos seriam pulverizados simultaneamente (codeposição).

### 5.2.4 Codeposições

Foram realizadas doze codeposições diferentes, sempre com um par de alvos formado por um alvo cerâmico e o alvo de Mo metálico, utilizando duas fontes de radiofrequência, uma para cada alvo, cada uma com uma potência previamente escolhida. Assim, para cada alvo cerâmico pulverizado a uma potência definida, eram feitas quatro codeposições, cada uma com o alvo de molibdênio a uma potência diferente. Esse conjunto de quatro codeposições foi chamado de série. Foram escolhidas as potências 0, 30, 40 e 50 W para o alvo de molibdênio, na qual a potência 0 W representa o filme sem adição de Mo, crescido apenas a partir do alvo cerâmico selecionado.

Nessa etapa do trabalho, ainda não havia disponibilidade das análises por XPS e as análises por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS ou EDX) não se mostraram suficientemente apuradas na averiguação da composição atômica das amostras produzidas. Assim, decidiu-se a escolha de potências com 10 W de diferença para o alvo de Mo, com o intuito de se obter três diferentes concentrações de Mo nas amostras, cujas taxas de crescimento dos filmes exclusivamente formados por esse metal foram 0,2, 0,3 e 0,4 Å/s. A primeira potência escolhida foi a de 30 W, pois esta era a menor potência com a qual foi obtido um plasma estável nas condições de deposição.

Para os alvos cerâmicos, a escolha da potência foi baseada na boa uniformidade do filme e no alto valor de TCR. Além disso, optou-se por valores de potência bem superiores aos dos alvos metálicos, que permitissem formar um filme com concentrações de vanádio bem superiores às concentrações de Mo. Assim, foram escolhidas as potências 220 W para os alvos cerâmicos. Porém, um teste realizado para uma codeposição utilizando 220W de potência para o alvo de  $V_2O_5$  e 30 W para o alvo de Mo, resultou em um filme de resistência de folha ainda da ordem de MΩ. Então, foi escolhida uma potência menor - de 160 W – apenas para o alvo de  $V_2O_5$ , que é o de maior resistência elétrica, a fim de se adicionar a este uma maior percentagem de Mo e, assim, obter variações mais sensíveis em suas propriedades elétricas.

Assim, cada filme era produzido em uma única etapa e sem tratamento térmico pós-deposição. Após a produção dos filmes, ocorriam as caracterizações logo que possível. As medidas de espessura e a caracterização elétrica eram realizadas imediatamente após a deposição do filme. Para as demais caracterizações, as amostras eram mantidas sob vácuo em dessecador, por um período máximo de três dias.

As amostras obtidas foram classificadas em três séries, nomeadas de acordo com os índices atômicos do alvo cerâmico – ou alvo matriz –, a partir do qual elas foram produzidas. Foram obtidas, então, as séries 12, 23 e 25, das amostras originadas a partir dos alvos  $VO_2$ ,  $V_2O_3$  e  $V_2O_5$ , respectivamente. Para cada série de amostras a nomenclatura inicial (12, 23 e 25) foi complementada pela introdução da potência utilizada para a realização da deposição, tanto para o alvo cerâmico quanto para o alvo metálico. Assim, uma amostra resultante da codeposição entre um alvo de  $VO_2$  a 220 W e um alvo de Mo a 30 W recebeu a



seguinte nomenclatura: 12\_220\_30. Analogamente, as amostras produzidas a partir somente do alvo matriz receberam o dígito 0 para a potência de pulverização do alvo de molibdênio – por exemplo, 12\_220\_0.

## 5.2.5 Análise e Caracterização das amostras

### 5.2.5.1 Perfilometria

A perfilometria é uma técnica simples de observação da topologia nano ou microscópica da superfície de materiais. As medidas são realizadas eletromecanicamente, pelo movimento da ponta de uma agulha sobre a amostra.

A precisão da medição depende da velocidade e do comprimento da varredura da agulha. Por meio da ligação mecânica da agulha a um transformador diferencial linear variável, as variações verticais dessa, causadas pela superfície varrida, são convertidas em sinais digitais ou analógicos. Esses são enviados a um conversor, que apresenta o resultado das medidas. A análise pode ser destrutiva ou não, de acordo com as características da superfície analisada (DEKTAK, 2001).

Para medir a espessura das amostras, foi utilizado um perfilômetro modelo DEKTAK 150, da VEECO, instalado no LFF/IME. Após serem feitos degraus sobre a amostra com auxílio de fita de poliimida, KAPTON®, que cobriam parte do substrato, realizaram-se cinco varreduras em cada amostra. As varreduras foram realizadas em diferentes pontos do filme e o resultado era a média aritmética simples dessas. As varreduras eram feitas a uma taxa de 60  $\mu\text{m/s}$ .

### 5.2.5.2 Caracterização elétrica

Para fins desse trabalho, denominou-se caracterização elétrica a medida do TCR e da resistência de folha dos filmes produzidos. Essas propriedades são comumente utilizadas para caracterizar os filmes empregados em microbolômetros, conforme relatado na TAB. 4.2.

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. Existem equipamentos industriais que são capazes de medir diretamente o TCR. Em laboratórios, porém, recorre-se a um conjunto de equipamentos, que abrange, basicamente, uma fonte de calor, um termopar, um multímetro e um medidor de resistência do tipo quatro pontas, conectados a um computador, dotado de um software para aquisição e tratamento de dados numéricos.

Para obtenção dessas propriedades, construiu-se um equipamento de caracterização elétrica no LFF/IME capaz de realizar as medidas de resistência elétrica em função da temperatura em ambiente de vácuo e com aquisição automática de dados. A FIG. 5.5 apresenta a foto desse equipamento.



FIG. 5.5 – Equipamento de caracterização elétrica do LFF/IME

Os experimentos são realizados em vácuo para minimizar a reatividade na superfície do filme, sobretudo, os efeitos da umidade e do oxigênio presentes na atmosfera. O sistema de controle de temperatura permite variar a temperatura das amostras de 10 a 80 °C. Ele é composto por duas pastilhas *Peltier*, um termopar tipo K, um controlador programável de temperatura modelo MC-2438 fabricado pela METALTEX, um relé modelo T0605C-M fabricado pela TELETRONIC e uma fonte de corrente contínua com saídas de 5 e 12 V, modelo ATX, comumente usada em computadores e responsável por energizar as pastilhas *Peltier*.

O sistema de medida de resistência elétrica e temperatura é constituído por uma 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 pelo *software LabVIEW®* e permitem a aquisição automática dos dados de resistência em função da temperatura. Enquanto o *Source/Meter* obtém a resistência da amostra pelo método de quatro pontas, o multímetro coleta a sua temperatura. 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.

Foram medidas as resistências de folha dos filmes em vácuo, em um intervalo de temperatura de 18 a 65° C, com taxa de aquecimento de 7° C/min. O intervalo foi escolhido desprezando os extremos da escala (10° e 80° C). A partir dessas medidas, foram calculados os seus coeficientes de variação de resistência elétrica com a temperatura (TCR) pelo método de Arrhenius, na temperatura de 27° C (300 K). Após a deposição do filme de VO<sub>x</sub>, elas receberam um filme fino de alumínio, depositados por evaporação tipo flash, que atuaram como contato elétrico ôhmico. Com auxílio de máscaras de aço inox, o alumínio era depositado nas extremidades, deixando aparente um quadrado de 10 mm x 10 mm do filme em estudo. Desta forma, ao se medir a resistência elétrica do filme, media-se também, automaticamente, o valor de sua resistência de folha.

#### 5.2.5.3 Difração de raios X por incidência rasante (*X-Ray Grazing Incidence Diffraction GIDRX*)

Apesar de muitos estudos utilizarem o DRX no método  $\theta$ -2 $\theta$  acoplado ou desacoplado, nesse trabalho optou-se por utilizar o método de incidência rasante (*X-Ray Grazing Incidence Diffraction - GIDRX*), pela espessura das amostras serem da ordem de 200 nm.

Com o apoio do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), foram obtidos difratogramas pela técnica GIDRX, para identificar a cristalinidade dos filmes. A técnica de GIDRX foi realizada em um equipamento PANalytical X'PERT PRO, com fonte de Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1,54$  Å), tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, com fendas de 0,5 e 2,0 mm na fonte emissora. Foi realizada uma varredura

2 $\theta$  de 15° a 75°, com ângulo de incidência de 1°, a um passo de 0,05° e com tempo de 10 s por passo. Os ensaios foram realizados com o *software Data Collector* e as análises dos difratogramas foram feitas com auxílio do *software X'PERT HighScore Plus*.

#### 5.2.5.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy - XPS*)

Baseada no efeito fotoelétrico, a caracterização de amostras pela técnica de XPS é extremamente relevante para a análise de superfícies de poucas camadas atômicas – até 10 nm -, sendo capaz de identificar e quantificar elementos químicos e suas interações, essa técnica permite determinar os diferentes estados de oxidação dos elementos na superfície de um material (MENDES, 2011). Dessa forma, foi possível obter a percentagem atômica de Mo em cada amostra e avaliar os estados de oxidação do vanádio e do molibdênio presentes.

Os ensaios também foram realizados no CBPF, utilizando um sistema SPECS 100, com dupla radiação, com energia de fóton de 1.486,6 eV e detector PHOIBOS 150, no modo *Fixed Analyzer Transmission*. A ampla varredura foi realizada em um intervalo de energia entre 1300 e 10 eV, a um passo de 0,5 eV. Para os picos selecionados (C1s, O1s + V2p e Mo3d), utilizou-se o passo de 0,05 eV, para melhor resolução. A calibração do espectro de energias foi feita a partir do C1s (284,6 eV). O ajuste dos picos foi feito utilizando a aproximação por curvas *Lorentzianas/Gaussianas*, com método *Shirley* para subtração do *background*, com o auxílio do programa CASA-XPS.

#### 5.2.5.5 Caracterização óptica

Nesse trabalho, definiu-se como caracterização óptica a análise dos filmes finos por espectroscopia óptica.

Foi realizada a caracterização óptica das amostras, no LFF/IME, por meio do espectrofotômetro de feixe duplo marca Varian, modelo CARY 5000. Os dados foram processados com o auxílio do *software* ORIGIN, versão 8.0. Foram obtidas as curvas de transmitância óptica em função do comprimento de onda incidente e, quando pertinente, calculadas as energias de banda proibida – *band*

*gap* – das amostras. As varreduras das amostras em substrato de vidro foram realizadas na faixa de comprimento de onda de 250 a 3300 nm, à temperatura ambiente. O cálculo da banda proibida foi realizado por meio do gráfico  $(\alpha h\nu)^n \times (h\nu)$ , sendo  $n$  igual a  $\frac{1}{2}$ , para filmes que apresentam transições indiretas, e 2 para aqueles com transição direta. O coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) foi calculado pela E.Q. 3 (JIANG *et al.*, 2014).

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln(T^{-1}) \quad (\text{E.Q. 3})$$

onde: “e” é a espessura do filme e “T” é a sua transmitância.

#### 5.2.5.6 Análise termodinâmica

Foram realizados cálculos termodinâmicos qualitativos com o auxílio do *software* THERMO-CALC®, versão 2015b, com base de dados SSUB3 – para Ar, O e Mo - e dados do equilíbrio termodinâmico V-O, obtidos por Yang e colaboradores (2015). Assim, as condições experimentais de deposição foram simuladas, gerando diagramas de predominância, a fim de comparar a composição de fases dos filmes produzidos com as fases teóricas previstas. A descrição e os resultados das simulações encontram-se no capítulo ANEXO.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir, encontram-se os resultados das séries de amostras 12, 25 e 23, separadamente, e suas respectivas discussões. Os resultados foram apresentados nessa ordem pelo fato do óxido de vanádio nativo da série 23 ( $V_2O_3$ ) ser o mais condutor dos óxidos, exibindo resultados bem distintos dos outros dois.

### 6.1 Série 12

#### 6.1.1 Análise por XPS

A TAB. 6.1 contém as informações sobre percentagem atômica de Mo nas amostras da série 12, oriundas da codeposição a partir dos alvos  $VO_2$  e Mo, obtidas a partir das áreas sob o pico dos espectros de ampla varredura no XPS. Também constam nessa tabela as espessuras dos filmes e suas taxas de crescimento.

TAB. 6.1 - Percentagem atômica de Mo, espessura e taxa de crescimento (série 12)

<b>Amostras</b>	<b>Mo (%at.)</b>	<b>Espessura (nm)</b>	<b>Taxa de crescimento (Å/s)</b>
<b>12_220_0</b>	0	196 ± 19	0,4
<b>12_220_30</b>	6	201 ± 6	0,7
<b>12_220_40</b>	10	203 ± 9	0,8
<b>12_220_50</b>	16	209 ± 11	1,0

A FIG. 6.1 mostra os espectros O1s+V2p das amostras da série 12.

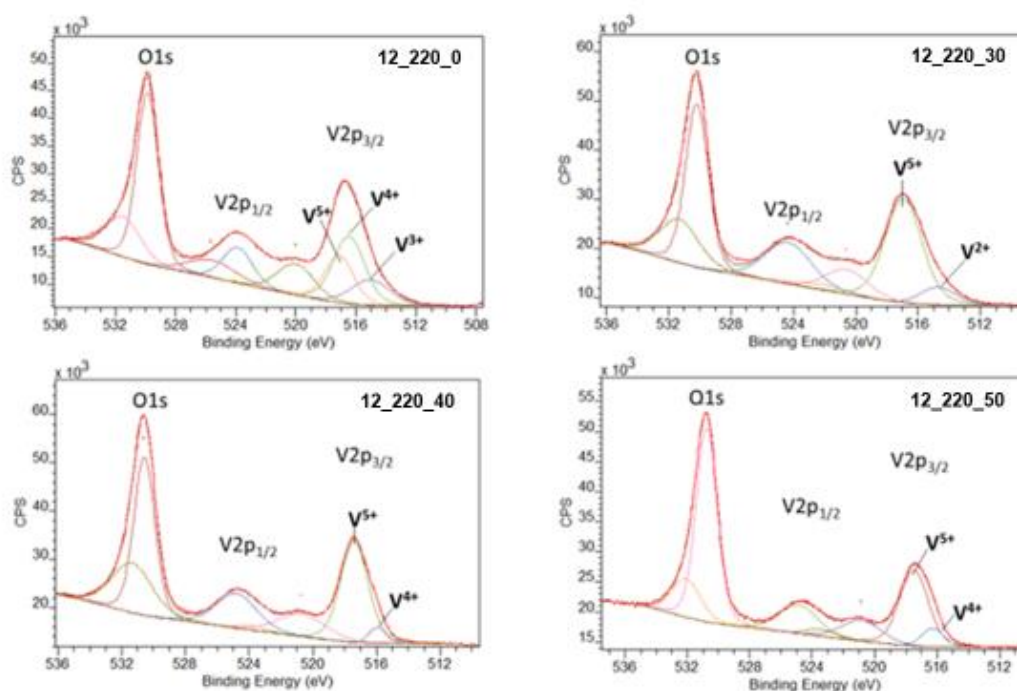


FIG. 6.1 - Espectros O1s + V2p (série 12).

Na FIG. 6.1, foi utilizado o pico V2p<sub>3/2</sub> para verificar os estados de oxidação do vanádio, tendo em vista que este é o pico com maior sensibilidade para a identificação das diferentes fases formadas por esse elemento (CUI *et al.*, 1998). Foram identificados os principais estados de oxidação – V<sup>0</sup>, V<sup>2+</sup>, V<sup>3+</sup>, V<sup>4+</sup> e V<sup>5+</sup> - e a percentagem desses estados nas amostras, sendo aceitas diferenças de até 0,2 eV entre os valores de energia obtidos experimentalmente nesse trabalho e aqueles que constam na literatura.

Observou-se nos espectros de todas as amostras a presença de um pico satélite entre 520,0 e 521,0 eV, característico de espectros de VO<sub>x</sub>. Esse pico apresenta-se sobreposto a um pico fantasma do O1s, devido à fonte dual de radiação. Há ainda um segundo pico em O1s, na faixa entre 532,0 e 533,0 eV, relacionado ao oxigênio de grupos hidroxilas, que indicam a presença de hidrocarbonetos na superfície da amostra, ou a presença de vacâncias de oxigênio (RAKSHIT *et al.*, 2018).

A TAB. 6.2 ilustra os resultados obtidos, de acordo com os valores de energia de ligação encontrados na literatura.

TAB. 6.2 - Estados de oxidação do vanádio nas amostras (série 12)

Amostras	Estado de oxidação do Vanádio	Energia de ligação V2p <sub>3/2</sub> (eV)	% área	Energia de ligação O1s (eV)	
12_220_0	V <sup>2+</sup>	-	-	530	532
	V <sup>3+</sup>	515,1**	22		
	V <sup>4+</sup>	516,5***	48		
	V <sup>5+</sup>	517,1*	34		
12_220_30	V <sup>2+</sup>	514,7	13	530	532
	V <sup>3+</sup>	-	-		
	V <sup>4+</sup>	-	-		
	V <sup>5+</sup>	516,9***	87		
12_220_40	V <sup>2+</sup>	-	-	530	532
	V <sup>3+</sup>	-	-		
	V <sup>4+</sup>	515,9***	9		
	V <sup>5+</sup>	517,4**	91		
12_220_50	V <sup>2+</sup>	-	-	531	532
	V <sup>3+</sup>	-	-		
	V <sup>4+</sup>	516,3**	15		
	V <sup>5+</sup>	517,5***	85		

(dados extraídos de: \*DEMETER *et al.*, 2000; \*\*DEY *et al.*, 2016;\*\*\* HRYHA *et al.*, 2011)

Observa-se, na TAB. 6.2, que todas as amostras apresentam o vanádio em mais de um estado de oxidação, mas nenhuma apresentou o vanádio metálico – V<sup>0</sup>. Na amostra 12\_220\_0, são encontradas as espécies químicas V<sup>3+</sup> (515,1 eV), V<sup>4+</sup> (516,5 eV) e V<sup>5+</sup> (517,1 eV). Esse resultado pode estar associado a presença de fases V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou V<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, VO<sub>2</sub> ou V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, respectivamente.

Na amostra 12\_220\_30, foram encontradas espécies químicas com energia 514,7 eV. Apesar de não terem sido encontrados resultados na literatura pesquisada para o VO<sub>x</sub> sem Mo, identificou-se essas espécies como V<sup>2+</sup>, por apresentarem energia entre as faixas correspondentes a V<sup>0</sup> e V<sup>3+</sup> na literatura. Provavelmente, essas espécies estão associadas à presença da fase VO. Entretanto, observa-se que nessas amostras predominam as espécies V<sup>5+</sup> (516,9 eV), que podem estar associadas a fases mais oxidadas, como V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Da mesma forma, nas amostras 12\_220\_40 e 12\_220\_50, a maior parte das espécies de vanádio encontra-se com a maior valência – V<sup>5+</sup> - e uma pequena parcela de V<sup>4+</sup> também é encontrada (515,9 e 516,3 eV, respectivamente).



Assim, constatou-se que, nas condições de deposição dessa série, predominou a formação das espécies de maior valência de vanádio.

A FIG. 6.2 ilustra os estados de oxidação do Mo, por meio do pico  $\text{Mo}3d_{5/2}$ . Esse pico corresponde ao de maior sensibilidade para a determinação dos estados de oxidação do Mo e, nas análises desses estados, foram aceitos uma variação de até 0,3 eV entre os valores obtidos experimentalmente e suas referências na literatura pesquisada.

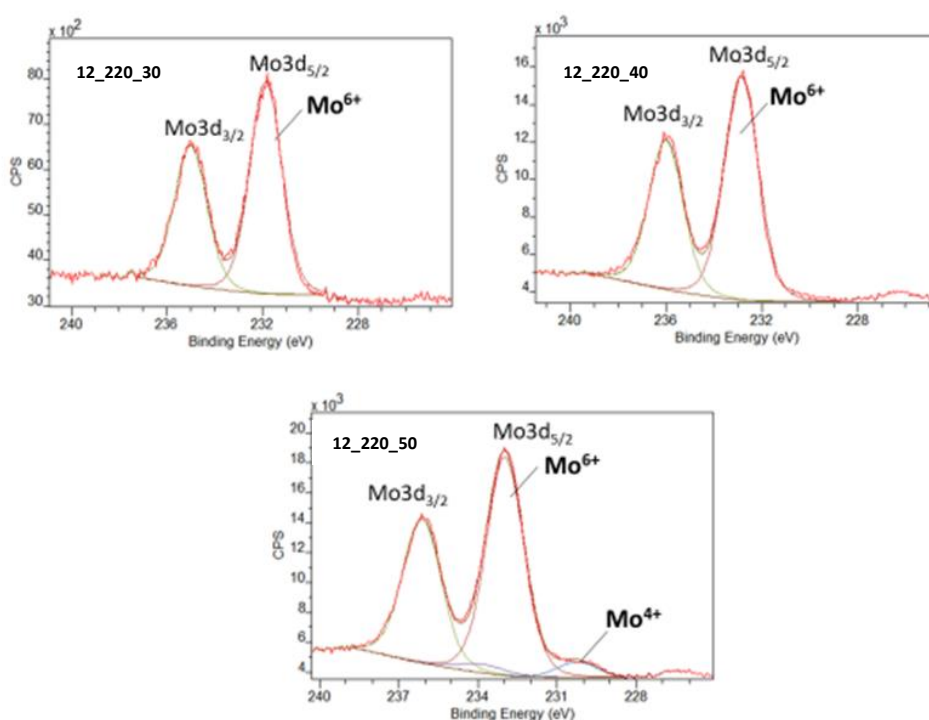


FIG. 6.2 - Espectros  $\text{Mo}3d$  (série 12)

Na FIG. 6.2, foi observada a formação exclusiva das espécies  $\text{Mo}^{6+}$  nas amostras 12\_220\_30 (232,0 eV) e 12\_220\_40 (232,9 eV). Na amostra 12\_220\_50, essa espécie foi majoritária (233,0 eV), sendo uma pequena parcela de  $\text{Mo}^{4+}$  (230,2 eV) também identificada. Essas espécies podem estar associadas à presença da fase  $\text{MoO}_2$ , ou à deficiência de  $\text{O}^{2-}$  na estrutura cristalina de  $\text{MoO}_3$ , contribuindo para o aumento da condutividade elétrica (ZHOU *et al.*, 2015; HAMADA *et al.*, 2015).

A TAB. 6.3 indica as espécies de Mo presentes nessa série e suas percentagens atômicas.

TAB. 6.3 Estados de oxidação do Mo (série 12)

<b>Amostras</b>	<b>Estado de oxidação Mo</b>	<b>Energia de ligação Mo3d<sub>5/2</sub></b>	<b>% área</b>
<b>12_220_30</b>	Mo <sup>6+</sup>	232,0**	100
<b>12_220_40</b>	Mo <sup>6+</sup>	232,9*	100
<b>12_220_50</b>	Mo <sup>6+</sup>	233,0*	87
	Mo <sup>4+</sup>	230,2**	13

(dados extraídos de: \* LV et al., 2018; \*\* CHOI e THOMPSON, 1996;)

### 6.1.2 Análise por GIDRX

12. A FIG. 6.3 apresenta os difratogramas GIDRX dos filmes finos da série

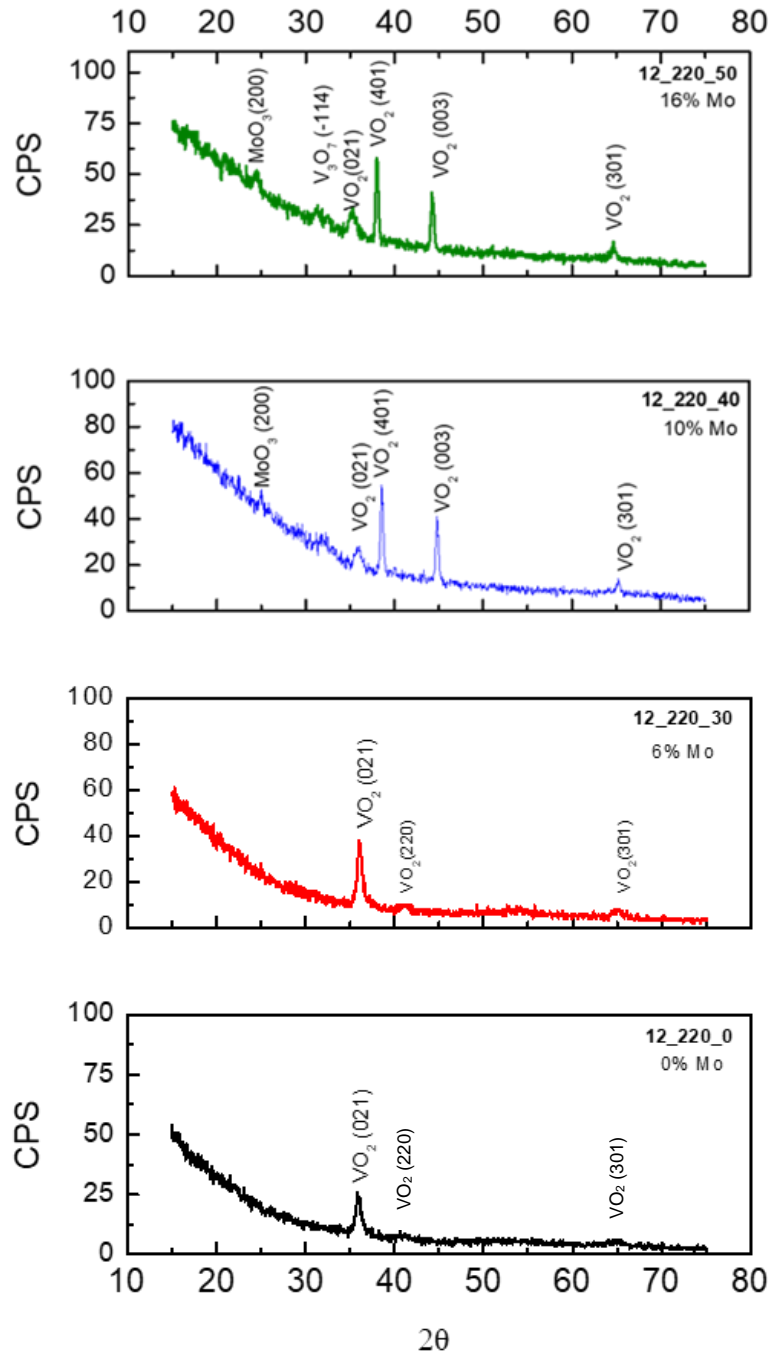


FIG. 6.3 - Difratogramas GIDRX (série 12)

As principais fases identificadas no conjunto de difratogramas da FIG. 6.3 foram: VO<sub>2</sub> (ICSD: 01-073-0514, 01-081-2393 e 00-025-1003); V<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (ICSD: 01-071-0454) e MoO<sub>3</sub> (ICSD: 01-089-1554 e 00-021-0569). Para essa série, assim como para as demais, foi considerado um desvio para 2θ de até 0,2°, entre a posição dos planos identificados experimentalmente e as referências utilizadas.

As amostras 12\_220\_0 e 12\_220\_30 apresentaram três picos correspondentes aos planos cristalinos (021), (220) e (301) da fase VO<sub>2</sub> de estrutura ortorrômbica, respectivamente em 36,1, 41,1° e 65,2°. Na amostra 12\_220\_0, pode-se observar ainda uma leve modificação na linha de base, entre 45,0° e 60,0°, que é característica de um material nanocristalino.

Apesar das amostras 12\_220\_30, 12\_220\_40 e 12\_220\_50 conterem Mo, nenhum pico referente a fases de Mo metálico – Mo<sup>0</sup> - foi observado, corroborando os resultados obtidos por XPS. Apenas as amostras 12\_220\_40 e 12\_220\_50 exibiram fase cristalina oxidada de Mo – MoO<sub>3</sub> – indicando que o limite de solubilidade de Mo na rede VO<sub>x</sub> já foi ultrapassado. Na amostra 12\_220\_30, a não observação dos picos de difração correspondentes a fases cristalinas de molibdênio pode estar relacionada à quantidade de molibdênio presente não haver ultrapassado o seu limite de solubilidade no VO<sub>x</sub>, ou seja, todo o molibdênio presente nessa amostra está em solução, caracterizando que foi formado um filme de VO<sub>x</sub> dopado com molibdênio, ou formou uma fase não cristalina.

Na amostra 12\_220\_40, foram observados picos bem destacados em 35,9°, 44,8° e 65,3. Esses correspondem, respectivamente, aos planos cristalinos (021) da fase VO<sub>2</sub> de estrutura ortorrômbica, (003) da fase VO<sub>2</sub> de estrutura monoclinica e (301) da fase VO<sub>2</sub> de estrutura ortorrômbica. O pico encontrado na posição 38,6° poderia ter sido identificado como correspondente ao plano (111) da fase VO de estrutura cúbica, ou ao plano (401) da fase VO<sub>2</sub> de estrutura monoclinica. Como não foram identificadas espécies V<sup>2+</sup> pela análise de XPS, concluiu-se que o plano presente seria o correspondente à fase VO<sub>2</sub> citada. A amostra 12\_220\_40 também apresentou um pico em 25,0°, correspondente ao plano (200) da fase MoO<sub>3</sub> de estrutura monoclinica; e um largo pico próximo a 31,0°, não identificado com precisão.

A amostra 12\_220\_50 apresentou o pico correspondente ao plano (200) da fase MoO<sub>3</sub> de estrutura monoclinica, observado na amostra 12\_220\_40, e

mais um pico, em  $35,3^\circ$ , correspondente ao plano (310) da fase  $\text{MoO}_3$  de estrutura hexagonal. O pico identificado em  $31,3^\circ$  corresponde ao plano  $(\bar{1}14)$  da fase  $\text{V}_3\text{O}_7$  de estrutura monoclinica. Observou-se também a formação de picos nas posições  $38,0^\circ$ ,  $44,2^\circ$  e  $64,8^\circ$ . Esses três picos corresponderiam aos planos observados na amostra 12\_220\_40 – (401) e (003) da fase  $\text{VO}_2$  de estrutura monoclinica e (301) da fase  $\text{VO}_2$  de estrutura ortorrômbica – deslocados para o sentido de menores ângulos. Esse deslocamento pode ser consequência do aumento da distância interplanar na estrutura  $\text{VO}_x$ , provocada pela substituição de átomos de V ( $\text{V}^{4+}$  ou  $\text{V}^{5+}$ ) por átomos de Mo ( $\text{Mo}^{6+}$ ), que possuem maior raio iônico e provocam distorções na rede (ZOU *et al.*, 2018 e KHAN *et al.*, 2017).

Demais picos presentes nas amostras dessa série não puderam ser identificados com precisão. Para tal, varreduras com menor passo e um maior tempo de contagem por passo seriam necessárias.

### 6.1.3 Caracterização óptica

O resultado da caracterização óptica da série 12 está apresentado na FIG. 6.4. Observa-se que o espectro de transmitância da amostra sem adição de Mo (12\_220\_0) apresenta um perfil característico de um material com bandas proibidas de energia em duas regiões, com arestas de absorção próximas a 400 e 900 nm. Essa característica vai sendo perdida, à medida que a quantidade de molibdênio introduzida na matriz de  $\text{VO}_x$  vai aumentando, até que o material passa a ter característica semelhante a um material com banda de energia contínua. Esta característica pode ser visualizada pela diminuição da inclinação da tangente à curva de transmitância na região de absorção.

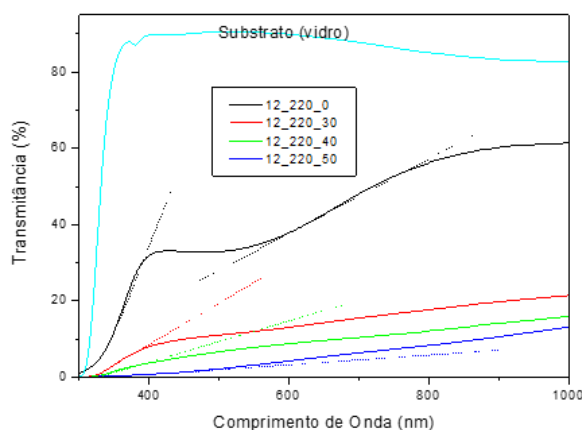


FIG. 6.4 - Curvas de transmitância (%T) por comprimento de onda (nm) (série 12)

Para as amostras 12\_220\_30 e 12\_220\_40, só existe uma região de absorção bem definida, cuja quantidade de Mo introduzida a deslocou para valores um pouco menores que 400 nm; e, para as amostras 12\_220\_50, essa região não foi mais identificada.

Por meio da curva  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  versus  $(h\nu)$ , apresentada na FIG. 6.5, verificou-se que a absorção próxima à aresta de 900 nm corresponde à fase VO<sub>2</sub>, com banda proibida indireta de 0,54 eV, bem próximo ao valor encontrado na literatura (LAMSAL e RAVINDRA, 2013). A segunda região de absorção (~400 nm) refere-se à fase de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, com banda proibida indireta de 2,55 eV, também próxima ao valor encontrado na literatura para essa fase (BENMOUSSA *et al.*, 1995).

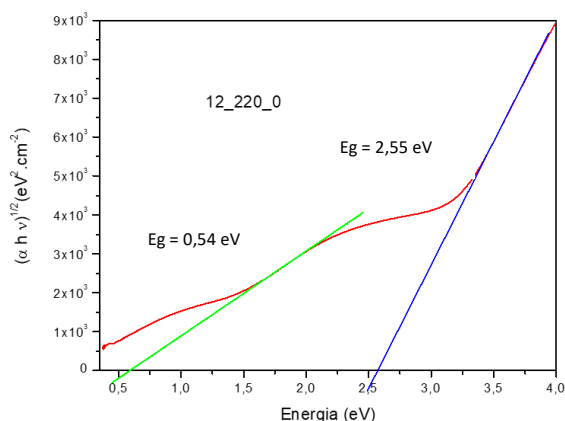


FIG. 6.5 – Determinação de bandas proibidas das amostras 12\_220\_0

A FIG. 6.6 ilustra as bandas proibidas calculadas para as amostras 12\_220\_30, 12\_220\_40 e 12\_220\_50, por meio da curva  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  versus  $(h\nu)$ .

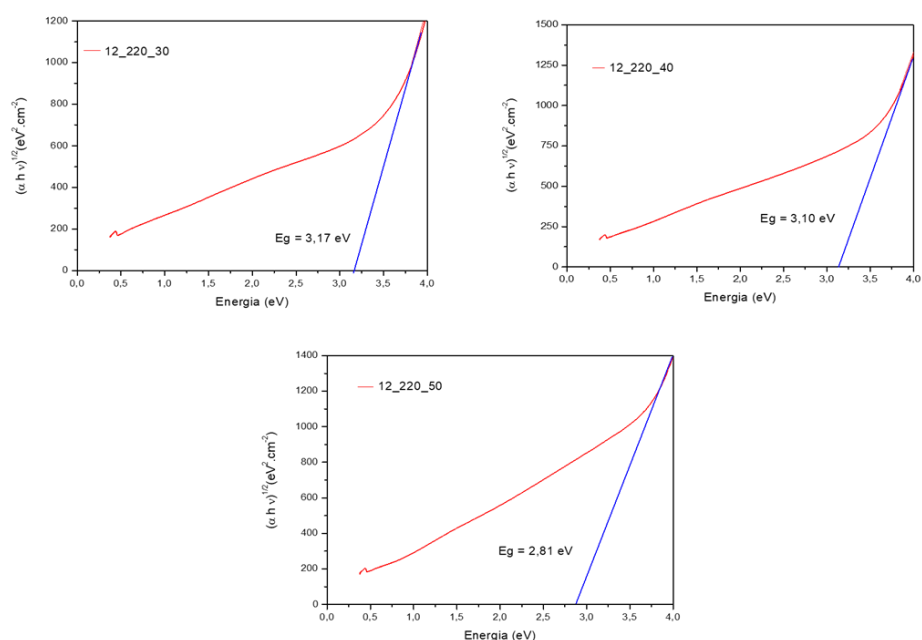


FIG. 6.6 - Determinação de bandas proibidas das amostras 12\_220\_30, 12\_220\_40 e 12\_220\_50

Os valores de banda proibida obtidos na FIG. 6.6, para as amostras 12\_220\_30 e 12\_220\_40, correspondem à banda proibida do  $\text{MoO}_3$  – 3,1 eV (HU *et al.*, 2009; MATTINEN *et al.*, 2018). Já a amostra 12\_220\_50 apresentou uma banda proibida de 2,81 eV. Esse valor também é bem próximo ao da faixa de energia correspondente à fase  $\text{MoO}_3$  – 2,9 a 3,4 eV (FERNANDES, 2016) -, ou pode estar associado à presença de mais de uma fase de Mo -  $\text{MoO}_x$  (MATTINEN *et al.*, 2018). Tal fato corrobora a identificação de duas espécies de Mo nessas amostras, pela análise de XPS:  $\text{Mo}^{4+}$  e  $\text{Mo}^{6+}$ .

#### 6.1.4 Caracterização elétrica

O resultado da caracterização elétrica das amostras dessa série está indicado na TAB. 6.4. As amostras 12\_220\_0 apresentaram um elevado módulo de TCR – 7,8 %  $\text{K}^{-1}$ . Porém, essas amostras apresentam resistência de folha de 122 M  $\Omega/\text{sq}$ , muito acima da faixa considerada para aplicação em microbolômetros – até 10  $\text{k}\Omega/\text{sq}$ .

TAB. 6.4 - Caracterização elétrica (série 12)

Amostras	Mo (% at.)	Resistência de folha ( $\Omega/\text{sq}$ )	Módulo do TCR (% $\text{K}^{-1}$ )
12_220_0	0	122,0 M	7,8
12_220_30	6	763,3	1,6
12_220_40	10	1534,8	2,3
12_220_50	16	2867,6	3,1

Foi observado que a adição de Mo provocou a variação da resistência de folha e do módulo do TCR nas amostras. As amostras apresentaram menor resistência de folha e menor TCR, conforme o esperado e como observado por WANG e colaboradores (2017). Observou-se ainda que essa variação não é monotônica. A adição de 6 % at de Mo - amostra 12\_220\_30 - reduziu os módulos da resistência de folha e do TCR em relação ao filme considerado puro – amostra 12\_220\_0. A redução do módulo do TCR foi de 74,5% e a da resistência de folha foi de cinco ordens de grandeza – de 122,0 M para 763,3  $\Omega/\text{sq}$ . Tal fato indica a presença do molibdênio na rede como dopante, pois foram identificadas espécies  $\text{Mo}^{6+}$  por XPS e não foram identificados picos relativos à fase  $\text{MoO}_3$  na análise por GIDRX.

Em concentrações maiores de Mo (10 % at. e 16 % at. Mo), os módulos dos TCR e as resistências de folha aumentaram, em até 48,4% e 73,4%, respectivamente. Porém, ambos se mantiveram em valores adequados à aplicação em microbolômetros. A presença de  $\text{MoO}_3$  identificada por GIDRX, é um indicativo de que o limite de solubilidade do molibdênio no  $\text{VO}_x$  foi ultrapassado, dando origem a essa segunda fase, que contribuiu para o aumento da resistência. A caracterização óptica mostrou, ainda, que essas amostras apresentaram uma tendência de formação de banda contínua, característica de materiais condutores. A curva contínua observada é a envoltória resultante da presença de várias fases óxidas, cada uma com sua banda proibida, que se justapõem e adquirem um aspecto semelhante a curva de um material condutor. Dentre as amostras com adição de Mo, foi observado que, à medida que a resistência de folha aumenta, o ângulo de inclinação da curva de transmitância diminui, caracterizando-as como condutores elétricos, apesar de sua alta



resistência. A FIG. 6.7 apresenta o gráfico de LnR em função do inverso da temperatura para as amostras da série 12.

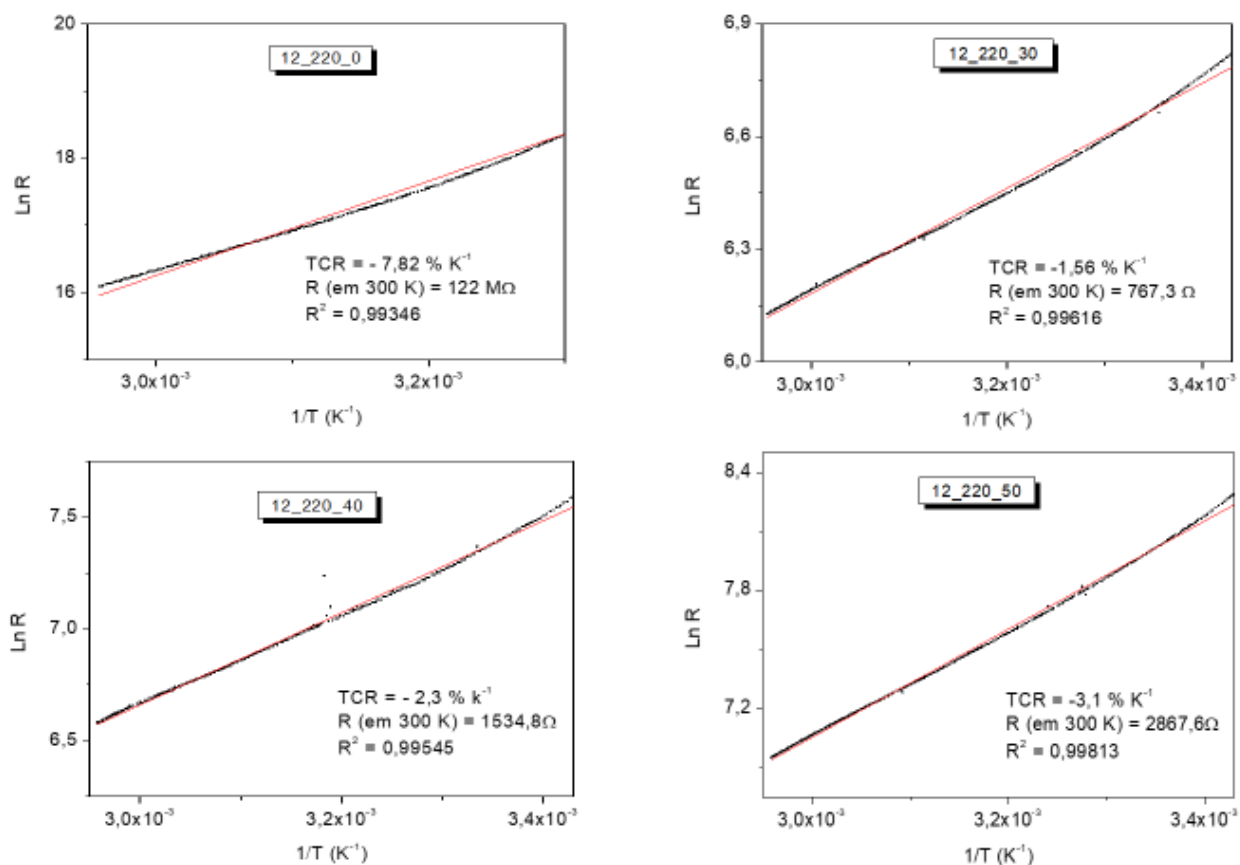


FIG. 6.7 - Logaritmo da resistência de folha X inverso da temperatura (série 12)

Pode-se observar na FIG. 6.7 que as amostras apresentaram valor de TCR constante no intervalo de temperatura analisado, o que indica que não houve transição de fase semicondutor-metal. Essa característica é indispensável à aplicação desses filmes em sensores. Os filmes de todas as amostras também mantiveram sempre o comportamento semicondutor, no qual a resistência de folha diminui com o aumento da temperatura – TCR negativo.

### 6.1.5 Discussão dos resultados da série 12

Foi possível constatar que a introdução de Mo nas amostras produzidas a partir do alvo de VO<sub>2</sub> alterou as propriedades elétricas dos filmes finos crescidos.

Os resultados obtidos por meio das análises de XPS, apresentados nas FIG. 6.1 e FIG. 6.2, mostraram que os filmes de todas as amostras são multifásicos, apresentando o vanádio em, pelo menos, dois diferentes estados de oxidação. Ainda foi possível verificar que a adição de Mo ao VO<sub>x</sub> favoreceu a formação de espécies de vanádio mais oxidadas, não sendo encontrado o vanádio metálico -V<sup>0</sup> – em nenhuma delas. Apenas na amostra 12\_220\_30, houve uma pequena quantidade de espécies de vanádio de baixa valência – formação de 13,4 % de V<sup>2+</sup>.

Nessa série, observa-se que os filmes foram crescidos com taxas entre 0,4 e 1,0 Å/s. Com essas baixas taxas, é provável que as deposições sejam termodinamicamente controladas, favorecendo a formação de fases mais oxidadas. Cabe ainda ressaltar que, nas condições de deposição desse trabalho, o Mo adicionado deu origem preferencialmente à fase MoO<sub>3</sub> (Mo<sup>6+</sup>). Apenas a amostra 12\_220\_50 apresentou também espécies Mo<sup>4+</sup>. A formação preferencial da fase MoO<sub>3</sub>, também é decorrente de um processo termodinamicamente controlado, podendo estar relacionada tanto à reação do Mo com átomos de oxigênio pulverizados do alvo de VO<sub>2</sub>, quanto à sua reação com o oxigênio residual ou dessorvido do catodo. O mais provável, porém, é a reação com os átomos de oxigênio pulverizados, situação que caracteriza o Mo como um *getter* de oxigênio presente no sistema. Cabe ainda ressaltar que, no processo de pulverização catódica de alvos óxidos, em geral, o oxigênio é arrancado preferencialmente do alvo (MAISSEL e GLANG, 1970).

Na FIG. 6.3, pode-se observar que a amostra 12\_220\_0 é formada por um filme de VO<sub>x</sub> de baixa cristalinidade, apresentando poucos picos difratados e de baixa intensidade. Provavelmente, a deposição realizada à temperatura ambiente não contribuiu para o rearranjo atômico durante o crescimento do filme, favorecendo a formação de fases amorfas, apesar da baixa taxa de crescimento do filme - 0,4 Å/s. Nas demais amostras produzidas, o crescimento de outras

fases cristalinas foi favorecido. Como exemplo, pode-se destacar a fase VO<sub>2</sub>, com estruturas monoclinica e ortorrômbica.

Confrontando os resultados obtidos por XPS e GIDRX, observou-se que alguns estados de oxidação identificados nos espectros de XPS não correspondiam diretamente às fases presentes nos difratogramas da FIG. 6.3. Foi o caso do estado V<sup>3+</sup> na amostra 12\_220\_0 e do estado V<sup>2+</sup> na amostra 12\_220\_30. Tal fato indica, ou que esses estados estão relacionados a fases amorfas e nanocristalinas. Portanto, os resultados de GIDRX e XPS podem ser considerados compatíveis.

Fases cristalinas relacionadas ao Mo não foram identificadas por GIDRX na concentração de 6% at (12\_220\_30). Supõe-se que, para esta concentração, os átomos de molibdênio adicionados ao filme fino substituíram os de V na rede de VO<sub>x</sub>, formando uma solução sólida, ou formaram uma fase amorfa ou nanocristalina.

Já nas amostras 12\_220\_40 (10% at. Mo) e 12\_220\_50 (16% at. de Mo), o limite de solubilidade do Mo na matriz de VO<sub>x</sub> deve ter sido ultrapassado, dando origem a uma segunda fase – principalmente, MoO<sub>3</sub>. Os deslocamentos observados no GIDRX em alguns planos cristalinos da amostra 12\_220\_50, quando comparados aos da amostra 12\_220\_40, podem ser consequência das distorções introduzidas na matriz VO<sub>x</sub>, pela maior quantidade de Mo adicionada. Resultados análogos foram encontrados na literatura pesquisada (WAN *et al.*, 2017; OZCELIK *et al.*, 2013; KHAN *et al.*, 2017).

A adição de Mo na matriz de VO<sub>x</sub> potencializou as propriedades elétricas dos filmes finos produzidos, no que concerne ao seu uso como elemento sensor em dispositivos absorvedores de radiação infravermelha, pois foi verificado que houve uma acentuada diminuição do valor da resistência de folha das amostras, em relação à amostra considerada pura – sem Mo -, embora tenha ocorrido uma diminuição do módulo do TCR. Uma explicação para esse resultado poderia ser a presença de uma segunda fase de molibdênio metálico nas amostras produzidas, criando caminhos alternativos para os elétrons como se fosse um circuito de resistências em paralelo, diminuindo a resistência total do material. Entretanto, os resultados de XPS mostraram que o molibdênio presente na amostra está no estado oxidado, derrubando esta proposta. Portanto, para baixas concentrações, o molibdênio deve ter entrado na rede cristalina

substituindo o vanádio e atuando como dopante. A introdução de Mo em maiores concentrações deve ter atingido o limite de solubilidade, formando uma segunda fase, sobretudo de  $\text{MoO}_3$ , aumentando a resistência elétrica total do filme fino, em relação ao material com 6 %at. de Mo. Entretanto, esse aumento não foi significativo e indica a existência de eventos competitivos no material formado: i) o aumento da cristalinidade das fases de  $\text{VO}_2$  leva à formação de um material com baixa resistência de folha; ii) a inserção de níveis de energia nas bandas proibidas – dopagem - tende a aumentar a condutividade do material; iii) a presença de fases amorfas isolantes, como o  $\text{V}_2\text{O}_5$ , contribui para o aumento da resistência de folha do filme e iv) o aparecimento dos óxidos de molibdênio também tende a aumentar a resistência de folha total, pois esses atuam como centros espalhadores de elétrons, a menos que estes óxidos tenham característica metálica. Nesse caso, pode haver a redução da resistência de folha, por meio da formação de um circuito com resistências em paralelo.

Nessa série, em todas as amostras o TCR manteve-se constante na faixa de temperatura analisada, tornando-as adequadas à aplicação em dispositivos sensores de infravermelho na forma de microbolômetros. A amostra 12\_220\_50 foi aquela que apresentou o melhor resultado, exibindo um filme com TCR igual a  $3,1 \text{ \%K}^{-1}$ , em módulo, e resistência de folha da ordem de  $3,0 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ , à temperatura ambiente. Esses valores são próximos a resultados apresentados na literatura (WANG, *et al.*, 2017; WAN *et al.*, 2017; OZCELICK, *et al.*, 2013; MEDEIRO, 2015; CASTRO, 2018; WANG *et al.*, 2006), estando acima do mínimo aceitável –  $2,0 \text{ \%K}^{-1}$  - para o uso do  $\text{VO}_x$  em microbolômetros.

## 6.2 Série 25

### 6.2.1 Análise por XPS

A TAB. 6.5 apresenta as percentagens de Mo das amostras oriundas da codeposição a partir dos alvos de  $V_2O_5$  e Mo (série 25), obtidas por XPS – ampla varredura. Também estão relatadas as espessuras e a taxa de crescimento dos filmes das amostras da série 25.

TAB. 6.5- Percentagem atômica de Mo, espessura e taxa de crescimento (série 25)

Amostras	Mo (%at.)	Espessura (nm)	Taxa de crescimento (Å/s)
25_160_0	0	199 ± 11	0,5
25_160_30	11	204 ± 13	0,8
25_160_40	13	190 ± 22	1,0
25_160_50	25	198 ± 12	1,5

A FIG. 6.8 ilustra os estados de oxidação do vanádio e suas percentagens nas amostras, tendo sido analisada de forma análoga a que foi feita na série 12.

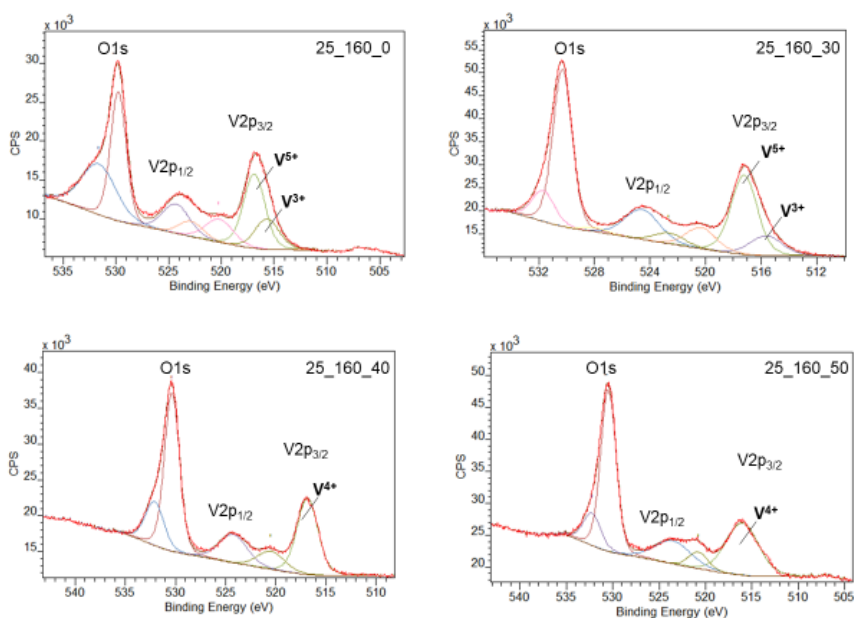


FIG. 6.8 - Espectros V2p + O1s (série 25).

A TAB. 6.6 exibe os estados de oxidação do vanádio e suas percentagens nas amostras da série 25.

TAB. 6.6 - Estados de oxidação do vanádio (série 25).

Amostras	Estado de oxidação V	Energia de ligação V2p <sub>3/2</sub> (eV)*	% área	Energia de ligação O1s (eV)	
25_160_0	V <sup>3+</sup>	515,7	31	530	532
	V <sup>5+</sup>	516,9	69		
25_160_30	V <sup>3+</sup>	515,7	7	530	532
	V <sup>5+</sup>	517,4	93		
25_160_40	V <sup>4+</sup>	516,7**	100	531	533
	V <sup>5+</sup>	-	-		
25_160_50	V <sup>4+</sup>	516,0	100	531	533
	V <sup>5+</sup>	-	-		

(dados extraídos de: \*HRYHA et al., 2011; \*\*MENDIALDUA et al., 1995)

Conforme a TAB. 6.6, foram identificadas as espécies V<sup>3+</sup> (515,7 eV) e V<sup>5+</sup> (516,9 eV) na amostra 25\_160\_0. Na amostra 25\_160\_30, verificou-se a presença das espécies V<sup>3+</sup> (515,7 eV) – apenas 7% - e V<sup>5+</sup> (517,4 eV). Nessas amostras, as espécies V<sup>5+</sup> eram as majoritárias e as suas taxas de crescimento dos filmes eram menores que 1,0 Å/s – TAB. 6.5.

As amostras 25\_160\_40 e 25\_160\_50 apresentaram apenas as espécies V<sup>4+</sup>, identificadas em 516,7 eV e em 516,0 eV, respectivamente. Tal diferença nos valores de energia indica que, na amostra 25\_160\_40, espécies V<sup>5+</sup> também podem estar presentes no ambiente químico analisado. Da mesma forma, as espécies de vanádio com energia 516,9 eV, identificadas nas amostras 25\_160\_0, podem estar relacionadas a um ambiente químico composto por espécies V<sup>4+</sup> e V<sup>5+</sup>.

Observa-se em todos os espectros dessa série, como também foi observado na série 12, a presença de um pico satélite, sobreposto a um pico fantasma de O1s, entre 520,0 e 521,0 eV, e de um segundo pico em O1s, entre 532 e 533,0 eV. Em nenhuma das amostras foi encontrada a presença do vanádio metálico – V<sup>0</sup>.

A FIG. 6.9 apresenta os espectros relativos aos estados de oxidação do molibdênio, onde foi utilizado o pico Mo3d<sub>5/2</sub> para verificar esses estados, da mesma forma como realizado na série anterior.

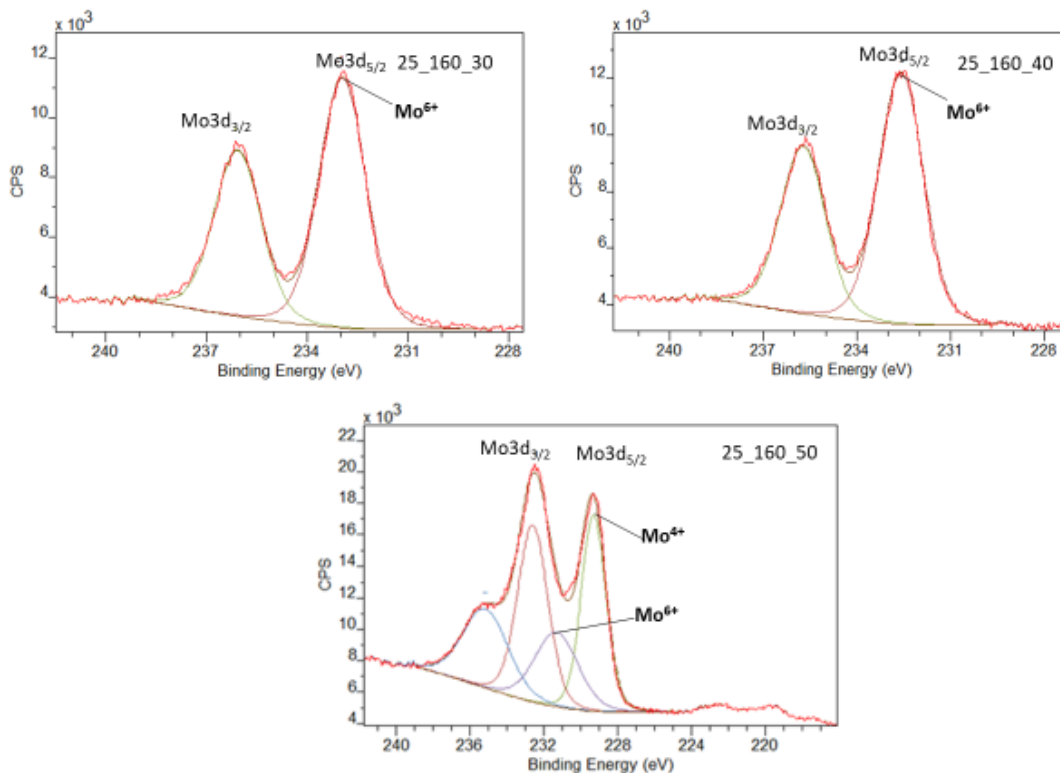


FIG. 6.9 - Espectros Mo3d (série 25)

Conforme FIG. 6.9, foram identificadas exclusivamente espécies Mo<sup>6+</sup> nas amostras 25\_160\_30 e 25\_160\_40, em 232,9 eV e 232,7 eV, respectivamente. Na amostra 25\_160\_50, foi observado que o pico Mo3d<sub>5/2</sub> era semelhante a um dubleto, no qual foram identificadas, tanto espécies Mo<sup>6+</sup> (53%, em 232,6 eV), como espécies Mo<sup>4+</sup> (47%, em 229,3 eV). Da mesma forma que na série 12, não foi identificada a presença de Mo metálico em nenhuma amostra. Na TAB. 6.7, encontram-se relatados esses resultados.

TAB. 6.7 – Estados de oxidação do Mo (série 25)

Amostras	Estado de oxidação Mo	Energia de ligação Mo3d <sub>5/2</sub>	% área
25_160_30	Mo <sup>6+</sup>	232,9*	100
	Mo <sup>4+</sup>	-	-
25_160_40	Mo <sup>6+</sup>	232,8**	100
	Mo <sup>4+</sup>	-	-
25_160_50	Mo <sup>6+</sup>	232,6**	53
	Mo <sup>4+</sup>	229,3**	47

(dados extraídos de: \* LV et al., 2018; \*\*SPEVAC e McINTYRE)

## 6.2.2 Análise por GIDRX

Na FIG. 6.10, são apresentados os difratogramas da série 25.

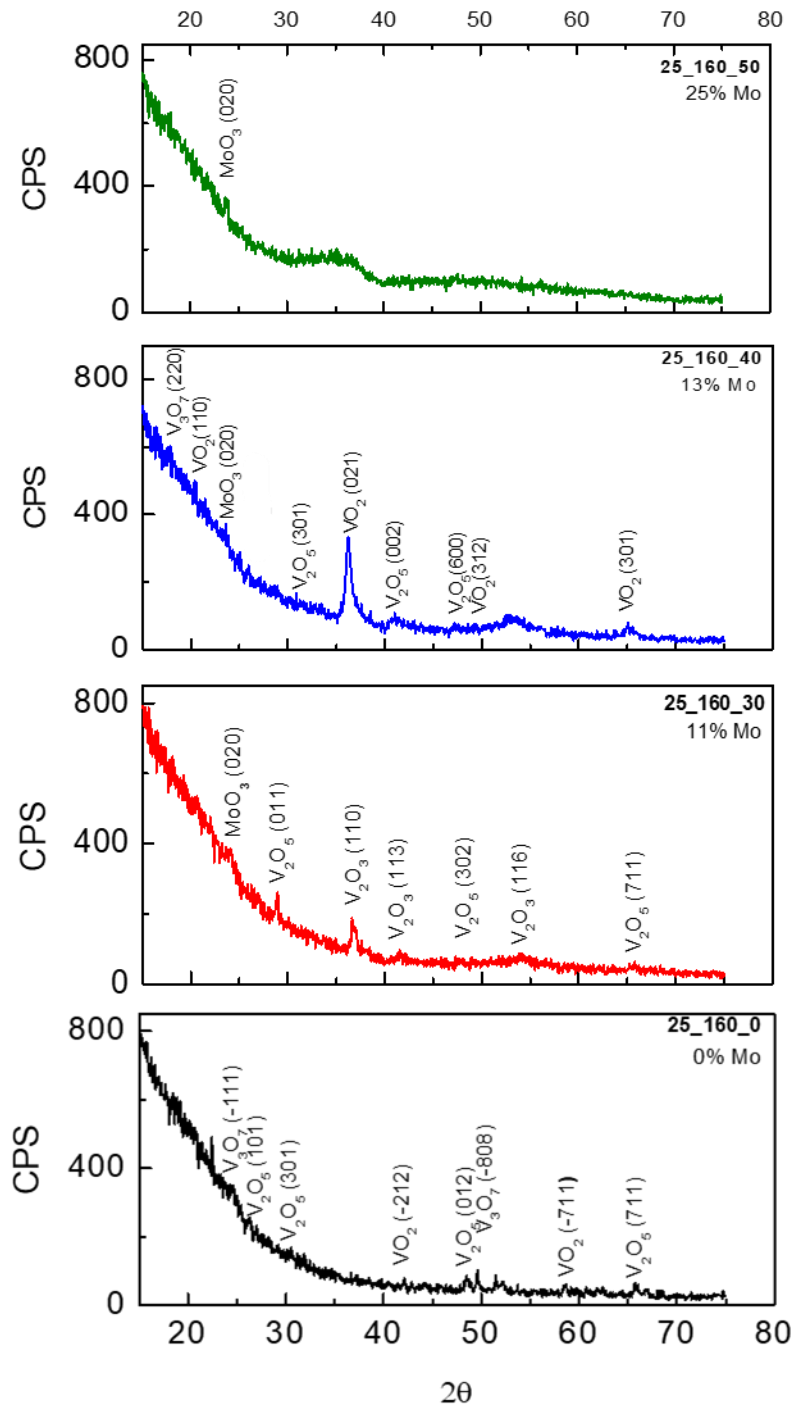


FIG. 6.10 - Difratogramas GIDRX (série 25)



Após a análise dos difratogramas da FIG. 6.10, verificou-se que foram encontradas as seguintes fases das amostras que compõe a série 25: VO<sub>2</sub> (ICSD: 01-082-0661 e 01-081-2393; 01-073-0514; 00-025-1003; e 00-031-1438); V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ICSD: 01-084-0318 e 01-084-0319); V<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (ICSD: 01-071-0454; e 01-071-1591); V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ICSD: 01-072-0433 e 01-089 -2482; 00-053-0538; e 01-077-2418); e MoO<sub>3</sub> (ICSD: 01-080-1234).

A amostra 25\_160\_0 apresentou picos de baixa intensidade, correspondentes aos planos: ( $\bar{1}11$ ) da fase V<sub>3</sub>O<sub>7</sub> de estrutura monoclinica, em 24,9°; (101), (301), (012) e (711) da fase V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de estrutura ortorrômbica, em 26,0°, 30,8°, 48,5° e 65,8°; ( $\bar{2}12$ ) e ( $\bar{7}11$ ) da fase VO<sub>2</sub> de estrutura monoclinica, em 42,1° e 58,6°, respectivamente; e ( $\bar{8}08$ ) da fase V<sub>3</sub>O<sub>7</sub> de estrutura monoclinica, em 49,6°. Essa amostra apresentou também picos de intensidades ainda menores em 44,2°, 51,5°, 52,2°, 60,7° e 67,1°, que não puderam ser identificados com precisão.

Apesar de não terem sido encontradas claramente espécies V<sup>4+</sup> nos resultados de XPS para essas amostras, o valor de energia associado ao V<sup>5+</sup> (516,9 eV) indica, em geral, a presença da fase de valência mista V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, associada às espécies V<sup>4+</sup> e V<sup>5+</sup> (BEKE, 2011) e presente no difratograma dessas amostras. Tal fato torna possível também a presença de fases VO<sub>2</sub> nas amostras em questão.

A amostra 25\_160\_30 apresentou os seguintes planos cristalinos: (020), correspondente ao MoO<sub>3</sub> de estrutura monoclinica, em 24,0°; (011), (302) e (711), relativos à fase V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de estrutura ortorrômbica, em 29,0°, 47,7° e 65,7°, respectivamente; e (110) (113) e (116), correspondentes à fase V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de estrutura romboédrica, nas posições 36,7°, 41,5° e 54,2°, respectivamente.

A amostra 25\_160\_40 apresentou os planos cristalinos (220) da fase V<sub>3</sub>O<sub>7</sub> de estrutura tetragonal, em 17,7°; (110), (021) e (301) da fase VO<sub>2</sub> de estrutura ortorrômbica, em 20,7, 36,2° e 65,1°, respectivamente; (020) da fase MoO<sub>3</sub> de estrutura monoclinica, em 24,0°; e (301) e (002) da fase V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de estrutura ortorrômbica, respectivamente, em 30,8° e 41,1°; (600) da fase V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de estrutura ortorrômbica, em 47,2; e (312) da fase VO<sub>2</sub> de estrutura monoclinica, em 49,4°.

Na amostra 25\_160\_50, observou-se um pico na posição 23,8°, referente ao plano cristalino (020) da fase MoO<sub>3</sub> de estrutura monoclinica. Essa amostra

ainda possui uma ampla região, provavelmente amorfa, entre  $30,0^\circ$  e  $40,0^\circ$ , e uma região nanocristalina, entre  $42,0^\circ$  e  $60,0^\circ$ , além de picos de baixíssima intensidade não identificados.

### 6.2.3 Caracterização óptica

A FIG. 6.11 mostra os espectros de transmitância das amostras da série 25.

Observou-se que a amostra 25\_160\_0 apresentou uma curva característica de um material com bandas proibidas em duas regiões distintas, representadas pelas arestas de absorção próximas a 400 e 900 nm. Já a curva referente à amostra 25\_160\_30 apresentou uma declividade mais suave entre 500 e 900 nm e uma região de banda proibida em 400 nm.

Para a amostra 25\_160\_40, foi possível ainda observar uma região de absorção entre 400 e 500 nm. A amostra 25\_160\_50, diferentemente das demais, não exibiu banda de absorção, e sim uma diminuição contínua da transmitância, semelhante ao comportamento de um material condutor.

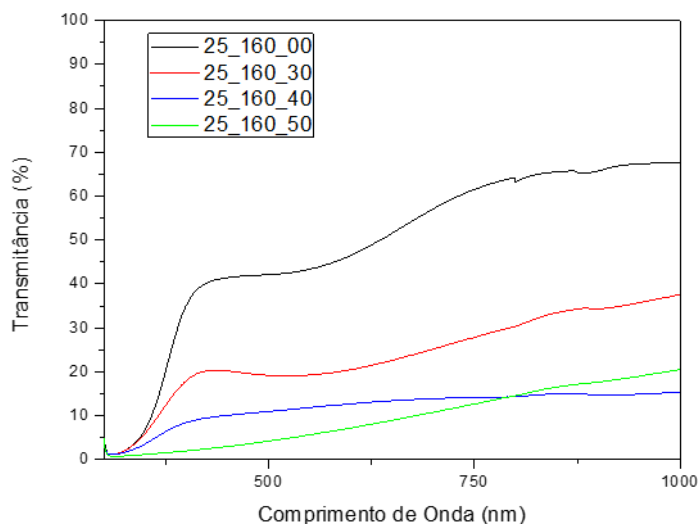


FIG. 6.11 - Curvas de transmitância (%) x comprimento de onda (nm) (série 25)

A FIG. 6.12 ilustra a determinação de bandas proibidas da série 25.

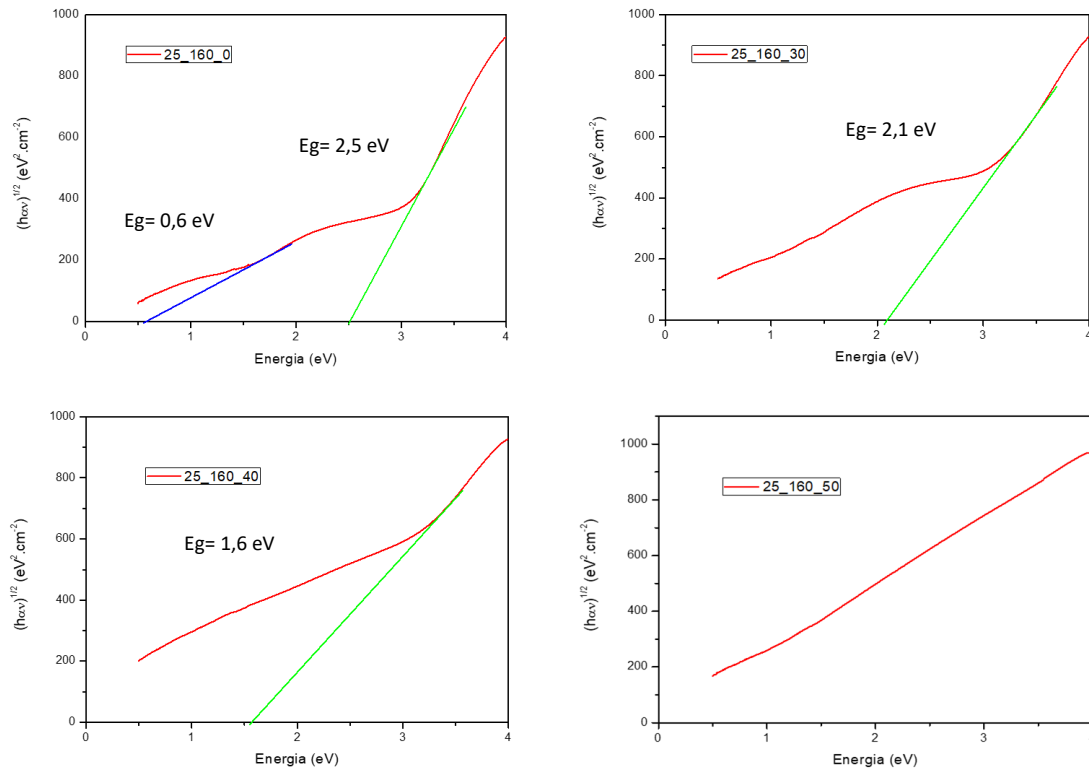


FIG. 6.12 - Determinação de bandas proibidas das amostras 25\_160\_0

Utilizando a mesma metodologia para o cálculo de bandas proibidas das amostras da série 12, obteve-se os valores de 0,6 eV e 2,5 eV para as bandas da amostra 25\_160\_0. Esses valores estão de acordo com os encontrados na literatura para as fases  $\text{VO}_2$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ , respectivamente, apresentados na TAB. 4.5.

As amostras 25\_160\_30 e 25\_160\_40 exibiram somente uma banda, com valores de energia iguais a 2,1 eV e 1,6 eV, respectivamente. O primeiro valor é bem próximo do encontrado na literatura para o  $\text{V}_2\text{O}_5$  - conforme TAB. 4.4. Por hipótese, o segundo valor pode estar associado à banda proibida da fase  $\text{V}_2\text{O}_5$  modificada pela dopagem com Mo.

A amostra 25\_160\_50 não apresentou banda proibida, comportando-se como um material condutor.

#### 6.2.4 Caracterização Elétrica

A TAB. 6.8 apresenta a caracterização elétrica da série 25. Conforme indicado nessa tabela, a amostra 25\_160\_0 possui um altíssimo valor de módulo de TCR – 8,6% K<sup>-1</sup>. Porém, sua resistência de folha, da ordem de MΩ, é proibitiva para aplicação em microbolômetros. Entretanto, constatou-se que com a adição de 11 %at. de Mo, houve uma redução de três ordens de grandeza no valor da resistência de folha e de 79% no módulo do TCR da amostra sem molibdênio. A variação dessas propriedades não foi monotônica, a exemplo do que também foi relatado na série 12: o TCR e a resistência atingem os menores valores na amostra 25\_160\_40; porém, na amostra 25\_160\_50, que possui uma percentagem bem maior de Mo (25 %at.), esses valores aumentam. O resultado da amostra 25\_160\_50 se destaca entre os encontrados na literatura para amostras de VO<sub>x</sub> com adição de metais – TAB. 4.5 -, principalmente pela baixa resistência apresentada.

TAB. 6.8 - Caracterização elétrica das amostras (série 25).

Amostras	Mo (% at.)	Resistência de folha (Ω/sq)	Módulo do TCR (% K <sup>-1</sup> )
25_160_0	0	538,0 M	8,6
25_160_30	11	1771,3	1,8
25_160_40	13	268,7	1,1
25_160_50	25	3160,5	3,0

A FIG. 6.13 apresenta as curvas de  $\ln R$  em função do inverso da temperatura para a série 25. Observa-se que todas as amostras dessa série apresentam TCR contínuos e caráter semiconductor em todo o intervalo de temperatura observado.

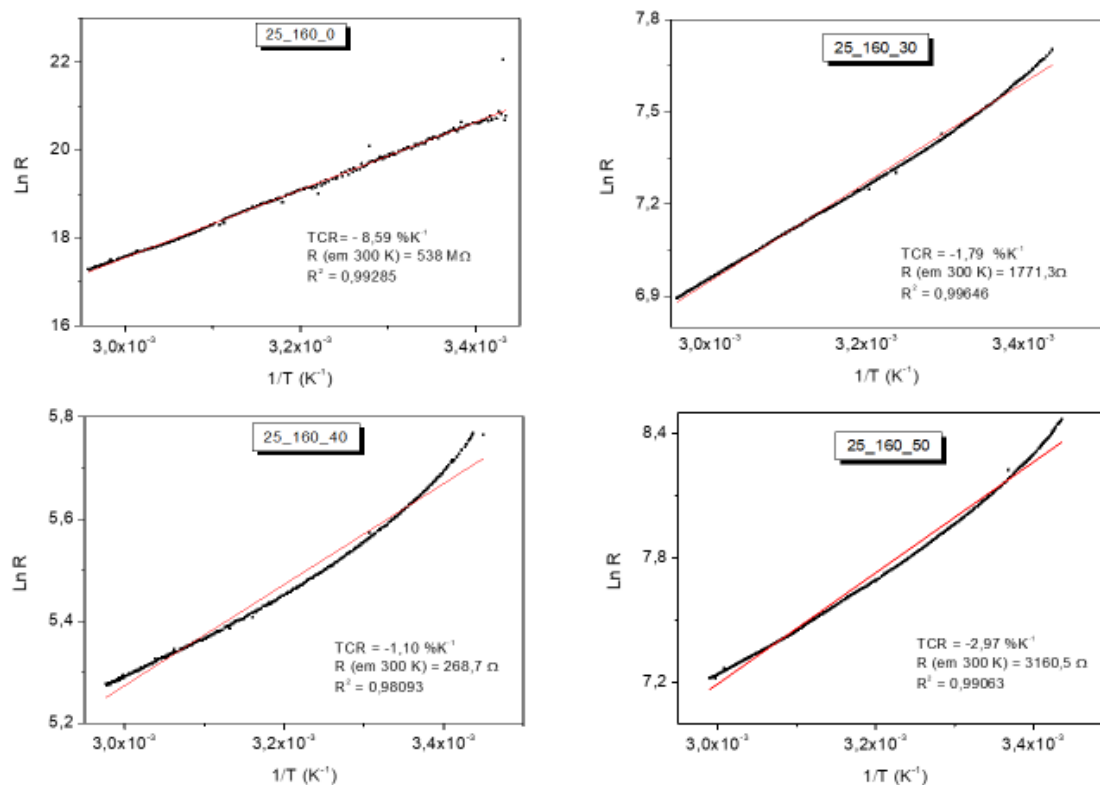


FIG. 6.13 - Logaritmo da resistência de folha x inverso da temperatura (série 25)

### 6.2.5 Discussão da série 25

Mais uma vez, foram observadas alterações nas propriedades físicas de filmes finos de  $VO_x$  pela introdução de Mo por codeposição. Assim como na série 12, todas as amostras da série 25 apresentaram filmes multifásicos e, em nenhum deles, foram encontradas as espécies  $V^0$  e  $Mo^0$ .

Os resultados dos espectros de XPS – TAB 6.6 – mostraram que os filmes de  $VO_x$  das amostras 25\_160\_0 e 25\_160\_30 são formados, a princípio, pelas mesmas espécies de vanádio. Porém, avaliando a energia de ligação das espécies  $V^{5+}$ , percebe-se que, a amostra 25\_160\_0 ( $V^{5+}$  em 516,9 eV), pode pertencer a um ambiente químico onde também estejam presentes as espécies  $V^{4+}$ , como uma fase de valência mista,  $V_3O_7$ , e/ou fases  $VO_2$  e  $V_2O_5$ . O mesmo

acontece para a amostra 25\_160\_40, com suas espécies com energia de ligação 516,7 eV.

Já na amostra 25\_160\_30, as espécies  $V^{5+}$  estão, provavelmente, apenas relacionadas à fase  $V_2O_5$  ( $V^{5+}$  em 517,4 eV). Tal suposição foi confirmada pelos resultados da análise de GIDRX – FIG. 6.10. Apesar da amostra 25\_160\_30 ser aquela com maior quantidade de espécies  $V^{5+}$ , observou-se uma enorme redução de sua resistência de folha, em relação à amostra 25\_160\_0 - de 538 M para 1771,3  $\Omega$ /sq. Provavelmente, essa redução é consequência, principalmente, da dopagem por Mo, evidenciada pela redução no valor de energia de banda proibida para a fase  $V_2O_5$ , de 2,5 para 2,1 eV, encontrada na caracterização óptica. O aumento da cristalinidade dessa amostra, retratado na FIG. 6.10, também pode ter contribuído para a redução da resistência de folha dessa amostra, em relação à amostra 25\_160\_0.

A presença da fase cristalina do  $MoO_3$  na amostra 25\_160\_30 indica que o limite de solubilidade de Mo no filme já foi ultrapassado. Porém, nas condições experimentais desse trabalho, a resistência elétrica ainda decresce, após atingido o limite de solubilidade, divergindo dos resultados de KARTHIYEKAN e UM (2017). Tal fato indica que pode haver outro fenômeno ocorrendo nesses filmes pela adição de Mo, além do observado por aqueles autores. Supõe-se que o aumento da cristalinidade seja o outro fator que contribuiu para a redução da resistência elétrica dessa amostra., evidenciado pela ocorrência de um pico bem mais intenso nas amostras 25\_160\_40, associada à menor quantidade de espécies  $V^{5+}$ , em relação às amostras 25\_160\_0 e 25\_160\_30, sejam os fatores que causaram essa redução na resistência de folha.

A amostra 25\_160\_40 foi a que apresentou a menor resistência elétrica da série 25. Supõe-se que os principais fatores que contribuíram para essa redução foram, além da dopagem, o aumento da cristalinidade da amostra, evidenciado pela ocorrência de um intenso pico de difração associado à fase  $VO_2$  e a menor quantidade de espécies  $V^{5+}$ , ambos em relação às amostras 25\_160\_0 e 25\_160\_30. A hipótese de aumento da cristalinidade reforça a redução da resistência elétrica observada na amostra 25\_160\_30.

Na amostra 25\_160\_50, a resistência de folha voltou a aumentar, provavelmente em função da desorganização atômica no material. Essa desorganização foi evidenciada pela análise de GIDRX, que mostrou um material

predominantemente amorfo. Imagina-se que esse efeito foi determinante para o comportamento elétrico do material, apesar da presença de espécies  $\text{Mo}^{4+}$ , frequentemente associadas à fase  $\text{MoO}_2$ . Esperava-se que a fase  $\text{MoO}_2$ , de caráter metálico, presente no filme de  $\text{VO}_x$  fosse capaz de dar origem a um sistema de resistências em paralelo na amostra, reduzindo o valor de resistência de folha total. Porém, não foi o que ocorreu: a resistência de folha dessas amostras aumentou, ao invés de diminuir.

Os filmes das amostras 25\_160\_40 e 25\_160\_50 foram crescidos com taxas de 1,0 e 1,5 Å/s, respectivamente. Nesses grupos, foram identificadas poucas ou nenhuma espécie  $\text{V}^{5+}$  e, conseqüentemente, uma percentagem menor de fases  $\text{V}_2\text{O}_5$  presentes, indicando que o processo de deposição pode ser cineticamente controlado para ambos os casos. Esse comportamento se mostra ainda mais acentuado para o caso da amostra 25\_160\_50, com a formação de espécies  $\text{Mo}^{4+}$  em quantidades expressivas (47%), de uma ampla fase amorfa - entre  $30,0^\circ$  e  $40,0^\circ$  - e de uma fase nanocristalina, entre  $40,0^\circ$  e  $60,0^\circ$ . A proposta da do processo de crescimento ser cineticamente controlado será abordada com mais detalhes nas considerações finais desse trabalho.

## 6.3 Série 23

### 6.3.1 Análise por XPS

A TAB. 6.9 relata as percentagens atômicas de Mo das amostras da codeposição a partir dos alvos de  $V_2O_3$  e Mo, obtidas por XPS – ampla varredura. Também são apresentadas as espessuras e as taxas de crescimento dos filmes das amostras da série 23.

TAB. 6.9 – Percentagem atômica de Mo, espessura e taxa de crescimento (série 23)

Amostras	Mo (%at.)	Espessura (nm)	Taxa de crescimento (Å/s)
23_220_0	0	194 ± 10	1,1
23_220_30	5	207 ± 9	1,3
23_220_40	7	196 ± 12	1,6
23_220_50	15	195 ± 14	2,1

A FIG. 6.14 apresenta os espectros relativos aos estados de oxidação do vanádio, dos quais foi utilizado o pico  $V2p_{3/2}$  para verificá-los, da mesma forma como realizado nas outras séries. Também foram observados, picos satélites sobrepostos aos picos fantasmas de  $O1s$ , entre 519,0 e 521,0 eV, e um segundo pico em  $O1s$ , próximo a 532,0 eV, como já descrito nas demais séries.

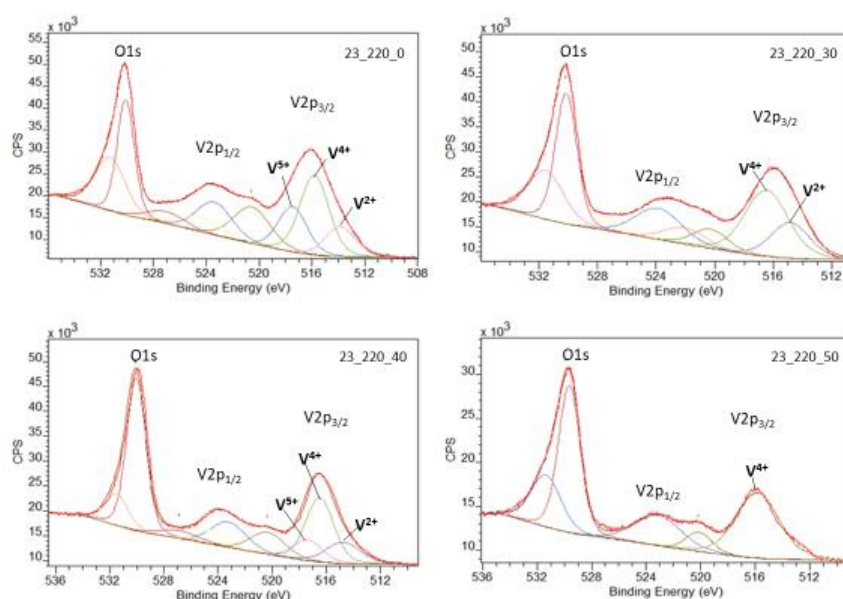


FIG. 6.14 - Espectros  $V2p$  +  $O1s$  (série 23)



A TAB. 6.10 exhibe os estados de oxidação do vanádio e suas percentagens nas amostras da série 23.

TAB. 6.10 - Estados de oxidação do vanádio (série 23)

Amostras	Estado de oxidação V	Energia de ligação V2p <sub>3/2</sub> (eV)	% área	Energia de ligação O1s (eV)	
23_220_0	V <sup>2+</sup>	513,9	20	530	532
	V <sup>3+</sup>	-	-		
	V <sup>4+</sup>	515,8*	51		
	V <sup>5+</sup>	517,5*	29		
23_220_30	V <sup>2+</sup>	514,9	32	530	532
	V <sup>3+</sup>	-	-		
	V <sup>4+</sup>	516,5**	68		
	V <sup>5+</sup>	-	-		
23_220_40	V <sup>2+</sup>	514,8	23	530	532
	V <sup>3+</sup>	-	-		
	V <sup>4+</sup>	516,5**	57		
	V <sup>5+</sup>	517,4**	20		
23_220_50	V <sup>2+</sup>	-	-	529	532
	V <sup>3+</sup>	-	-		
	V <sup>4+</sup>	515,8*	100		
	V <sup>5+</sup>	-	-		

(dados extraídos de: \*HRYHA *et al.*, 2011; \*\*DEY *et al.*, 2016)

Observa-se que, à exceção da amostra 23\_220\_50, as outras amostras dessa série apresentaram o vanádio em mais de um estado de oxidação, porém, nenhuma amostra apresentou o vanádio metálico – V<sup>0</sup>.

Na amostra 23\_220\_0, predominaram as espécies V<sup>4+</sup> (515,8 eV), sendo também identificadas as espécies V<sup>2+</sup> (513,9 eV) e V<sup>5+</sup> (517,5 eV). Na amostra 23\_220\_30, foram observadas as espécies V<sup>2+</sup> (514,9 eV) e V<sup>4+</sup> (516,5 eV), enquanto na amostra 23\_220\_40, foram encontradas, além dessas espécies, as espécies V<sup>5+</sup> (517,4 eV). As amostras 23\_220\_50 exibiram apenas V<sup>4+</sup> (515,8 eV).

Nessa série, as taxas de crescimento dos filmes situaram-se na faixa de 1,1 a 2,1, Å/s, cerca de duas vezes maior que as da série 12, em função da natureza do óxido nativo do alvo utilizado – V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Na FIG. 6.15, encontram-se os estados de oxidação do molibdênio, identificados por meio do pico Mo3d<sub>5/2</sub>. Foi observada em todas as amostras a presença de duas espécies de molibdênio: Mo<sup>6+</sup> e Mo<sup>4+</sup>. A TAB. 6.11 indica a

percentagem dessas fases. A espécie majoritária em todas as amostras foi o  $\text{Mo}^{6+}$ , porém, o  $\text{Mo}^{4+}$  aparece em quantidades expressivas nessa série de amostras – cerca de 30% -, dando ao espectro  $\text{Mo}3d$  um formato peculiar, com picos mais largos, onde o pico  $\text{Mo}3d_{5/2}$  começa a formar um duplete, conforme observado também no trabalho de Nayak e colaboradores (2017). Analogamente às outras séries, nenhuma das amostras apresentou  $\text{Mo}$  metálico –  $\text{Mo}^0$ .

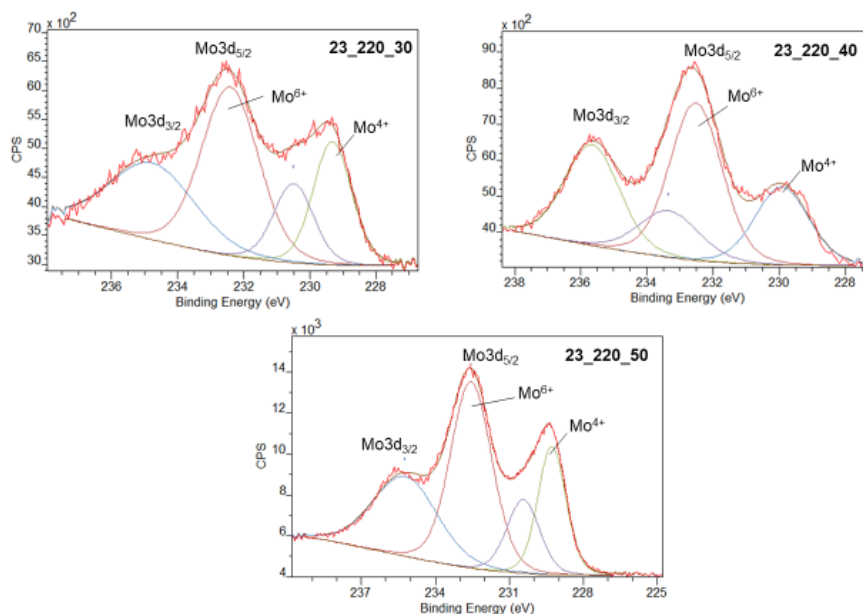


FIG. 6.15 - Espectros  $\text{Mo}3d$  (série 23)

TAB. 6.11 – Estados de oxidação do  $\text{Mo}$  (série 23)

Amostras	Estado de oxidação $\text{Mo}$	Energia de ligação $\text{Mo}3d_{5/2}$	% área
23_220_30	$\text{Mo}^{6+}$	232,4*	67
	$\text{Mo}^{4+}$	229,3***	33
23_220_40	$\text{Mo}^{6+}$	232,5*	66
	$\text{Mo}^{4+}$	229,8**	34
23_220_50	$\text{Mo}^{6+}$	232,5*	70
	$\text{Mo}^{4+}$	229,2***	30

(dados extraídos de: \*CHOI e THOMPSON,1996; \*\*INZANI *et al.*, 2017, \*\*\*SPEVAC e McINTYRE)

### 6.3.2 Análise por GIDRX

A FIG. 6.16 ilustra o conjunto de difratogramas da série 23.

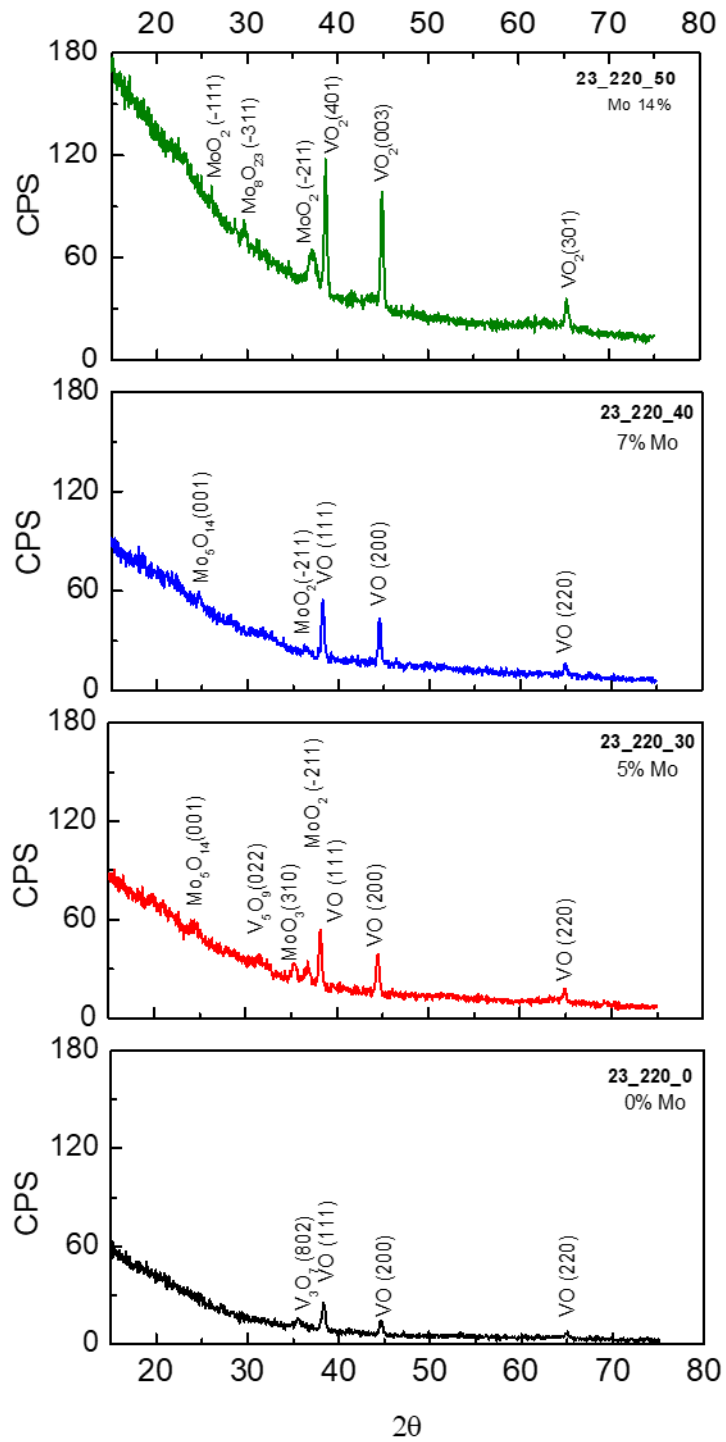


FIG. 6.16 - Difratogramas GIDRX (série 23)

As principais fases identificadas no conjunto de difratogramas da FIG. 6.16 foram: VO (ICSD: 01-077-2173 e 03-065-4054); VO<sub>2</sub> (ICSD: 01-076-0677 e 01-01-2393); V<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (ICSD: 01-071-0454) Mo<sub>8</sub>O<sub>23</sub> (ICSD: 03-065-1289); MoO<sub>2</sub> (ICSD: 00-032-0671); e MoO<sub>3</sub> (ICSD: 00-021-0569 e 00-021-0569).

A amostra 23\_220\_0 apresentou três picos correspondentes aos planos cristalinos (111), (200) e (220) da fase VO de estrutura cúbica, em 38,3°, 44,6° e 65,0°, respectivamente. Foi identificado, ainda, um pico em 35,5°, correspondente ao plano cristalino (802) da fase V<sub>3</sub>O<sub>7</sub> de estrutura monoclinica.

Na amostra 23\_220\_30, foram observados, além dos picos correspondentes à fase VO, presentes na amostra 23\_220\_0, outros três picos: o pico em 24,6°, correspondente ao plano (001) da fase Mo<sub>5</sub>O<sub>14</sub> de estrutura monoclinica (ICSD: 01-081-1264); o pico em 35,3°, correspondente ao plano (310) da fase MoO<sub>3</sub> de estrutura hexagonal; e o pico em 36,9° corresponde ao plano cristalino ( $\bar{2}11$ ) da fase MoO<sub>2</sub>, de estrutura monoclinica (ICSD: 00-032-0671). Há ainda um pico próximo a 31°, que pode ser associado ao plano (022) da fase V<sub>5</sub>O<sub>9</sub>, de estrutura triclinica.

A amostra 23\_220\_40 apresenta também os três picos correspondentes aos planos da fase VO, identificados nas amostras 23\_220\_0 e 23\_220\_30. Foram identificados também os mesmos planos das fases Mo<sub>5</sub>O<sub>14</sub>, e MoO<sub>2</sub> presentes na amostra 23\_220\_30. A região entre 18,0° e 35,0° apresenta picos ínfimos, nos quais a contagem de fótons foi muito baixa, impossibilitando a identificação precisa dos mesmos.

Na amostra 23\_220\_50, foram identificados seis picos principais: o pico em 26,0°, correspondente ao plano cristalino ( $\bar{1}11$ ) da fase MoO<sub>2</sub>, de estrutura monoclinica; o pico em 29,7°, correspondente ao plano cristalino ( $\bar{3}11$ ) da fase Mo<sub>8</sub>O<sub>23</sub>, de estrutura monoclinica; o pico em 36,9° corresponde ao plano cristalino ( $\bar{2}11$ ) da fase MoO<sub>2</sub> de estrutura monoclinica; e mais três picos. Estes situam-se nas posições 38,7°, 44,9° e 65,3° e correspondem, respectivamente, aos planos cristalinos (401) e (003) da fase VO<sub>2</sub> de estrutura monoclinica; e ao plano (301) da fase VO<sub>2</sub> de estrutura ortorrômbica.

### 6.3.3 Caracterização óptica

O resultado da caracterização óptica da série 23 está ilustrado na FIG. 6.17. Observou-se que os filmes apresentaram baixa transmitância – inferior a 20% -, o que prejudicou uma melhor avaliação dessa série, a partir do método utilizado para o cálculo do coeficiente de absorção. Esse método não considera a refletância dos filmes, que é alta na série em questão. Ainda assim, pode-se observar que as amostras dessa série, excetuando-se a amostra 23\_220\_40, apresentaram uma aresta de absorção próxima a 375 nm. A amostra 23\_220\_40 não apresentou nenhuma aresta de absorção, assemelhando-se a um material condutor. Observa-se também que a adição de Mo produziu filmes com maior transmitância.

Nessa série, a transmitância do vidro não foi apresentada na FIG. 6.17, para não encobrir o sinal das demais curvas e, conseqüentemente, prejudicar a ilustração dessas, que representam filmes de baixa transmitância no intervalo considerado. Também não foi possível o cálculo de energia de bandas proibidas.

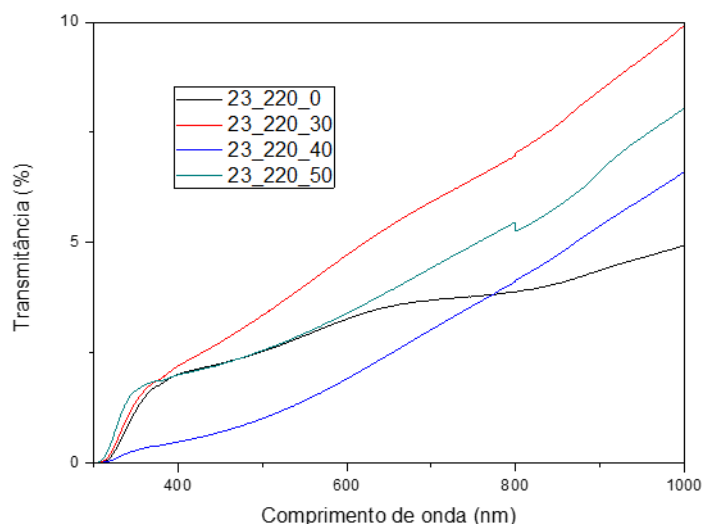


FIG. 6.17 - Gráfico transmitância (%) x comprimento de onda (nm) (série 23)

### 6.3.4 Caracterização Elétrica

A TAB. 6.12 mostra o resultado da caracterização elétrica da série 23. Nota-se que a amostra sem adição de Mo, 23\_220\_0, ao contrário do que ocorreu nas séries 12 e 25, já possuía baixa resistência de folha. Nas condições de deposição dessa série, houve uma expressiva formação de fases menos

oxigenadas de vanádio – VO - de caráter metálico, assim como de espécies Mo<sup>4+</sup>, implicando os baixíssimos valores de resistência de folha alcançados.

TAB. 6.12 - Caracterização elétrica das amostras (série 23)

Amostras	Mo (% at.)	Resistência de folha ( $\Omega$ /sq)	Módulo do TCR (% K <sup>-1</sup> )
23_220_0	0	188,0	1,1
23_220_30	5	1151,9	2,1
23_220_40	7	516,4	1,8
23_220_50	15	201,4	1,3

Na série 23, foram obtidos os filmes com valores mais baixos de módulos de TCR e de resistências de folha, sendo a amostra 23\_220\_30 a que apresentou os maiores valores. Houve um aumento de 45% no módulo do TCR e de uma ordem de grandeza na resistência de folha dessas amostras, em relação à amostra original - 23\_220\_0. Porém, o módulo do TCR da amostra 23\_220\_30 está muito próximo do limite mínimo para a aplicação em detectores comerciais atuais – 2,0 %K<sup>-1</sup>. Esse aumento no valor da resistência de folha deve estar relacionado ao tipo de fases amorfas presentes, pois não foi encontrada uma explicação para esse comportamento por meio da análise dos difratogramas – FIG. 6.16.

A FIG. 6.18 apresenta as curvas de LnR em função do inverso da temperatura para a série 23.

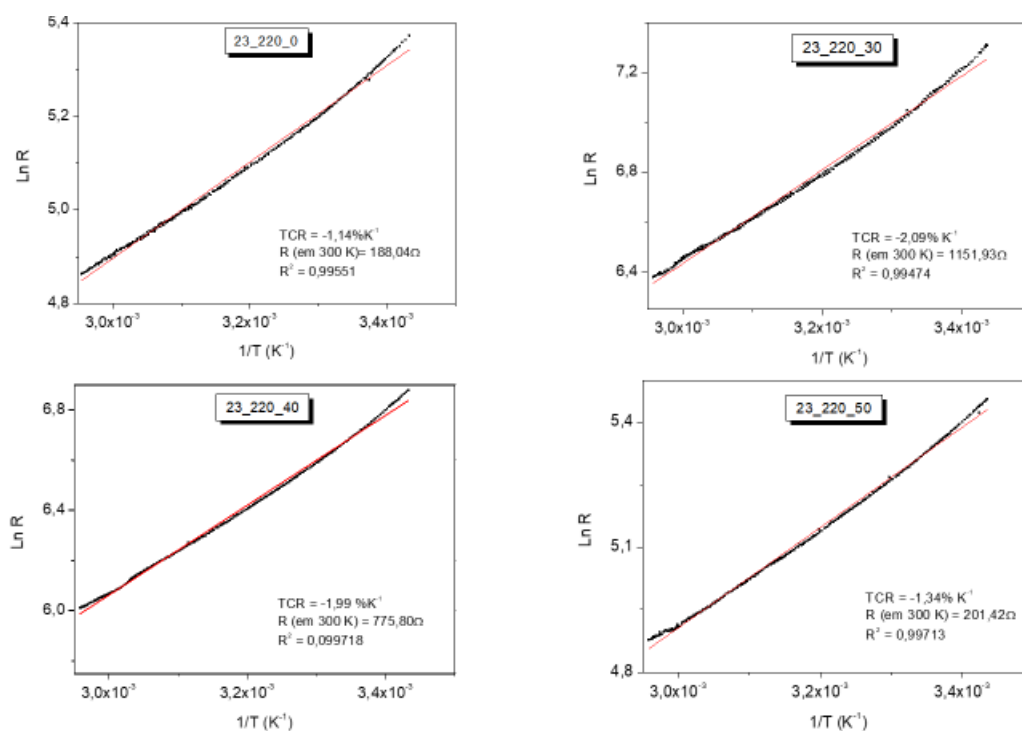


FIG. 6.18 - Logaritmo da resistência de folha X inverso da temperatura (série 23)

Como se pode observar pela linearidade dessas curvas, as amostras apresentaram filmes com TCR constante e comportamento semicondutor, no intervalo de temperatura analisado. A menos dos módulos de seus TCR, esses filmes seriam adequados à aplicação em microbolômetros.

### 6.3.5 Discussão da série 23

A introdução de Mo na matriz  $VO_x$  provocou a variação das propriedades elétricas dos filmes da série 23, tal como nas séries anteriormente apresentadas

Os resultados obtidos a partir dos espectros de XPS mostraram que os filmes de todas as amostras são multifásicos. A amostra 23\_220\_50 apresentou apenas as espécies  $V^{4+}$  (515,8 eV). A FIG. 6.15 exibiu espectros Mo3d que sugerem múltiplas fases de Mo presentes nos filmes dessa série, incluindo fases de valência mista, devido ao formato das curvas e a presença de espécies  $Mo^{4+}$  em quantidades expressivas em relação às espécies  $Mo^{6+}$ . Tal hipótese é confirmada pelas fases cristalinas de valência mista,  $Mo_5O_{14}$  e  $Mo_8O_{23}$ ,

encontradas nas amostras 23\_220\_40 e 23\_220\_50, respectivamente – FIG. 6.16. Do mesmo modo que nas séries 12 e 25, não foram observadas fases cristalinas de V e de Mo metálicos nas amostras.

Essa série foi a que apresentou as mais altas taxas de crescimento dos filmes. Comparando as amostras isentas de molibdênio das três séries, supõe-se que a energia requerida para pulverização do alvo  $V_2O_3$  deve ser menor e, conseqüentemente, a taxa de deposição das partículas produzidas é maior. Assim, nesse alvo, deve ocorrer a quebra de muitas ligações V-V e O-O que, conforme TAB. 4.2, requerem menos energia que a ligação V-O. Tal fato também explica a formação predominante de fases VO nessa série.

As altas taxas de crescimento dos filmes e a formação de fases termodinamicamente menos estáveis, ou deficitárias em oxigênio, sugerem que a formação dos filmes nessa série ocorre por processos cineticamente controlados. Apesar das condições de deposição - altas taxas e temperatura ambiente -, pode-se dizer que esses filmes apresentaram alta cristalinidade, pois exibiram picos mais intensos e em maior número que aqueles encontrados nas séries anteriores. Essa cristalinidade também pode ter contribuído para as baixas resistências de folha, juntamente com a presença das fases VO e de óxidos de Mo nos quais a valência deste metal é inferior a 6+, de alta condutividade.

Fases cristalinas de molibdênio foram observadas a partir de 5 %at. Mo. Tal fato indica que o limite de solubilidade do molibdênio nesses filmes de  $VO_x$ , para essas condições experimentais, é inferior a 5 %at.

Os resultados da caracterização óptica foram prejudicados pelas baixas transmitâncias e altas refletâncias das amostras. Ainda assim, foi observado que a adição de Mo produziu filmes com maior transmitância e que a amostra 23\_220\_40 apresentou curva semelhante às de materiais condutores.

Mais uma vez, não foi observado uma variação monotônica das propriedades elétricas em questão. Observa-se, ainda, que as amostras 23\_220\_0 e 23\_220\_50 apresentaram as menores resistências de folha da série.

A maior resistência de folha, exibida pela amostra 23\_220\_30, pode ser atribuída, inicialmente, a formação das fases  $MoO_3$ , que funciona como centro de espalhamento de elétrons. Porém, como espécies  $Mo^{4+}$  também são formadas em concentrações expressivas, com o aumento da percentagem de de



adição de Mo, fases  $\text{MoO}_2$  e  $\text{MoO}_x$  de caráter metálico foram formadas. Estas fases, ao contrário da fase  $\text{MoO}_3$ , contribuem para a formação de uma estrutura equivalente a um circuito com resistências em paralelo no filme de  $\text{VO}_x$ , reduzindo a resistência de folha da amostra 23\_220\_40 e 23\_220\_50. Corroborando com essa hipótese, pode se observar que apenas a amostra 23\_220\_30 apresentou a fase  $\text{MoO}_3$  em seu difratograma, enquanto as amostras 23\_220\_40 e 23\_220\_50, exibiram fases  $\text{MoO}_2$  e outras que são formadas, também, pelas espécies  $\text{Mo}^{4+}$ .

Na série em questão, o melhor resultado refere-se às amostras 23\_220\_30, que apresentaram resistência de folha da ordem de  $1\text{k } \Omega/\text{sq}$  e TCR igual a  $-2,1 \text{ \%K}^{-1}$ , com caráter semicondutor e TCR constante. Pode-se dizer, então, que a presença de uma maior quantidade de fases oriundas das espécies  $\text{V}^{5+}$  contribuiu mais para o aumento da resistência, do que a presença de fases de Mo precipitadas na matriz  $\text{VO}_x$ , nas condições de deposição dessa série.

## 7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Filmes finos de  $VO_x$  com adição de molibdênio foram produzidos com sucesso por codeposição via RF *magnetron sputtering*, a partir de um alvo cerâmico ( $V_2O_3$ ,  $VO_2$  ou  $V_2O_5$ ) e um alvo de Mo, em temperatura ambiente, sem atmosfera reativa e sem tratamento térmico pós-deposição. Esse conjunto inédito de condições permitiu a obtenção de filmes com propriedades adequadas ao uso como microbolômetros, em uma única etapa, sendo a técnica empregada de fácil controle e totalmente compatível com a tecnologia de produção de circuitos integrados.

Nas condições de deposição utilizadas, os filmes produzidos foram multifásicos, apresentando frequentemente fases de valência mista, com formação preferencial de espécies  $Mo^{6+}$  nas amostras com adição de Mo.

Nenhum filme apresentou Mo em sua forma metálica –  $Mo^0$  –, o que inicialmente descartou a hipótese da diminuição da resistência de folha dos filmes pela criação de caminhos alternativos para a passagem de elétrons, como se fosse um circuito de resistências em paralelo. Porém, a hipótese de caminho alternativo é válida quando muitas espécies  $Mo^{4+}$  estão presentes no filme. Essas espécies tendem a formar fases de molibdênio menos oxigenadas, de caráter metálico – como o  $MoO_2$  – e podem, assim, contribuir para a diminuição da resistência de folha total.

Foi constatado que na maioria dos filmes produzidos, o Mo adicionado ao  $VO_x$  não funcionou apenas como dopante. As concentrações de Mo, em geral, ultrapassaram o limite de solubilidade na matriz  $VO_x$ , ocasionando, além da substituição atômica do vanádio, a formação de fases  $MoO_x$ .

As alterações causadas nas propriedades elétricas dos filmes pela adição de Mo não exibiram um comportamento monotônico, ao longo de cada série: com o aumento da percentagem atômica de Mo adicionada, a resistência de folha e o módulo do TCR dos filmes diminuíram até um valor mínimo ser atingido – séries 12 e 25. A partir desse momento, para concentrações ainda maiores de Mo, foi observado o aumento no valor dessas propriedades elétricas. No caso da série 23, primeiro foi observada o aumento da resistência de folha e do módulo do TCR até um máximo e, posteriormente, a diminuição desses valores, em função do aumento da concentração de Mo nas amostras.

As alterações nas propriedades elétricas dos filmes pela adição de Mo podem ser explicadas por três principais fatores: inserção de níveis de energia na banda proibida do  $\text{VO}_x$  (dopagem); alterações em função da taxa de crescimento dos filmes; e modificações da cristalinidade dos filmes depositados.

A inserção de níveis de energia nas bandas proibidas reduziu a resistência de folha e o módulo do TCR dos filmes porque facilitou a movimentação de elétrons entre as bandas de valência e de condução, tornando o material mais condutivo. Porém, quando o limite de solubilidade do dopante foi atingido, fases  $\text{MoO}_x$  - sobretudo  $\text{MoO}_3$  - surgiram na matriz  $\text{VO}_x$  e passaram a atuar como centro espalhadores de elétrons, aumentando a resistência de folha e o módulo do TCR dos filmes.

Quanto à cristalinidade, sabe-se que filmes mais cristalinos tendem a exibir menores resistências de folha e, conseqüentemente, menores módulos de TCR. Entretanto, a variação das propriedades elétricas determinadas por esse fator foi a menos percebida.

Supõe-se que haja uma relação entre a taxa de crescimento dos filmes e as valências predominantes dos átomos de vanádio e de molibdênio identificados nas amostras. Analisando as três séries de forma conjunta, verificou-se que, em geral, quando a taxa de crescimento era menor que  $1 \text{ \AA/s}$ , predominavam as espécies  $\text{V}^{5+}$  e, em relação ao molibdênio, apenas as espécies  $\text{Mo}^{6+}$  eram formadas nos filmes. Assim, fases termodinamicamente mais estáveis – como  $\text{V}_2\text{O}_5$  e  $\text{MoO}_3$  - foram majoritárias nessas amostras, sugerindo que o processo de crescimento do filme teria sido termodinamicamente controlado. Por outro lado, em taxas maiores que  $1 \text{ \AA/s}$ , espécies de átomos de vanádio com valências menores que  $5+$  predominavam e surgiam as espécies  $\text{Mo}^{4+}$ . Neste caso, propõe-se que o crescimento dos filmes não teria sido termodinamicamente controlado.

Para sustentar as propostas apresentadas no parágrafo anterior, um estudo qualitativo a partir do *software* THERMO-CALC foi realizado com todas as amostras produzidas, cujos resultados encontram-se apresentados no capítulo ANEXO desse documento.

Nos diagramas termodinâmicos de predominância gerados, as fases majoritárias previstas concordaram com aquelas experimentalmente obtidas nos filmes crescidos à taxa menor ou igual a  $1 \text{ \AA/s}$ , confirmando que o processo de

crescimento não é termodinamicamente controlado. Os filmes crescidos a taxas superiores a 1 Å/s divergiram dos diagramas termodinâmicos de predominância, sugerindo que, nestes casos, o crescimento é cineticamente controlado.

Os diagramas também mostraram que a quantidade real de mols de oxigênio presente no sistema de deposição é maior que a estimada para a simulação no THERMO-CALC. Para aperfeiçoar as hipóteses formuladas, são necessários estudos adicionais sobre a termodinâmica dos óxidos de vanádio e dos óxidos de molibdênio formados nas condições desse trabalho.

## 8. CONCLUSÕES

Com base na análise dos resultados desse trabalho, pode-se concluir que:

- 1) É possível produzir filmes finos de  $\text{VO}_x$  com adição de molibdênio, para aplicação em microbolômetros, à temperatura ambiente, em atmosfera inerte e sem tratamento térmico pós-deposição, utilizando a técnica de codeposição via RF *magnetron sputtering*, a partir de um alvo cerâmico de vanádio ( $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) e de um alvo de Mo metálico, como era o objetivo desse trabalho.
- 2) A adição de Mo altera as propriedades elétricas dos filmes finos de  $\text{VO}_x$  de forma não-monotônica, gerando filmes com menores resistências de folha e módulos de TCR adequados à aplicação em microbolômetros.
- 3) Os filmes produzidos foram multifásicos, apresentando fases de valência mista em muitos casos, e formação preferencial das espécies  $\text{Mo}^{6+}$  nas amostras com adição de Mo.
- 4) Nenhum dos filmes produzidos apresentou vanádio ou molibdênio em suas formas metálicas ( $\text{V}^0$  ou  $\text{Mo}^0$ ).
- 5) As alterações que o Mo provoca nas propriedades elétricas dos filmes de  $\text{VO}_x$  podem ser explicadas por meio da inserção de níveis de energia na banda proibida desses filmes (dopagem), da taxa de crescimento e da modificação da cristalinidade dos filmes.
- 6) Taxas de crescimento de filme inferiores a  $1 \text{ \AA/s}$  resultam em um processo termodinamicamente controlado, enquanto taxas superiores a  $1 \text{ \AA/s}$  resultam em um processo, provavelmente, cineticamente controlado ou que ocorre fora das condições do equilíbrio termodinâmico.
- 7) Os diagramas de predominância gerados pelo THERMO-CALC® corroboraram qualitativamente com as hipóteses formuladas nesse trabalho: podem ser formadas fases mais oxigenadas ou com deficiência de oxigênio em relação aos óxidos de vanádio nativos dos alvos; e a taxa de crescimento dos filmes indica se o processo é termodinamicamente ou cineticamente controlado.
- 8) As amostras produzidas que exibiram os melhores resultados foram a 12\_220\_50, com TCR de  $3,1 \text{ \%K}^{-1}$  e resistência de folha igual a  $2,9 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ ; e a 25\_160\_50, com TCR de  $3,0\% \text{K}^{-1}$  e resistência de folha igual a  $3,2 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ .

## 9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nas atividades desenvolvidas e nos resultados obtidos nesse trabalho, sugere-se:

- Aumentar a quantidade de Mo adicionada à matriz de  $\text{VO}_x$ , pois os melhores resultados foram obtidos quando o alvo de molibdênio estava sendo pulverizado com a maior potência (50 W), exceto para o alvo de  $\text{V}_2\text{O}_3$ , que possui a menor resistência de folha nativa.
- Pulverizar o alvo de  $\text{V}_2\text{O}_3$  com menores potências e os alvos de  $\text{VO}_2$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$  com potências maiores, a fim de observar a composição de fases dos novos filmes.
- Aplicar ferramentas de cálculo termodinâmico para a predição das fases de filmes de  $\text{VO}_x$  com adição de Mo, fabricados por codeposição via RF *magnetron sputtering*.
- Fabricar uma antecâmara a vácuo no equipamento de *sputtering*, para transferência de substratos. Os alvos ficariam protegidos de contaminações pela atmosfera ambiente, uma vez que só seriam expostos durante as suas trocas e possibilitaria a realização de um número de posições em um dia de trabalho.
- Construir um recipiente com atmosfera inerte, para uma melhor conservação dos filmes produzidos, evitando a degradação dos mesmos, enquanto aguardam os ensaios de caracterização.

## 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

AKL, A. A., **Crystallization and electrical properties of  $V_2O_5$  thin films prepared by RF sputtering,** Applied Surface Science, 253 (2007), 7094-7099.

ALABOZ, h. et al., **Comparative study of annealing and gold dopant effect on DC sputtered vanadium oxide films for bolometer applications,** Opt. Quant. Electron (2017) 49:238.

ALVES, C. **Estudo de multicamadas finas com propriedades multiferróicas.** Tese de Mestrado. Universidade de Aveiro. Departamento de Engenharia Física. 2010.

ALVES, D. S., **Deposição e caracterização de filmes finos de base alumínio com adição de  $Si_3N_4$ ,** Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 2015.

ASM International. Surface engineering. In: **Metals Handbook.** 9ªed. Materials Park, OH: ASM International, 1992. v. 10.

AUCIELLO, O.; ENGERMANN, J. **Multicomponent and multilayered thin films for advanced microtechnologies: techniques, fundamentals, and devices.** Germany: Klumer Academic Publishers, 1992. 633p.

AXELEVITCH, A. et al., **Investigation of electrical transport mechanism in  $VO_x$  Thin Films,** microelectronics reliability, 51 (2011), 2119-2123.

AXIS, [www.axis.com](http://www.axis.com). **Vigilância através de Câmeras Térmicas.** Boletim Informativo. 2010. PDF. Acesso em: 05 Fev 2017.

BAHLAWANE, N.; LENOBLE, D., **Vanadium oxide compounds: structure, properties and growth from the gas phase,** Chem. Vap. Deposition, 20 (2014), 299-311.

BARROS, R. **“Desenvolvimento de Óxidos Semicondutores Tipo-p para Aplicação em Transístores de Filme Fino”**. Tese de Mestrado. FCT-UNL. Departamento de Ciências dos Materiais. 2009

BEKE, S., **A Review of The Growth of  $V_2O_5$  Films from 1885 to 2010**, Thin Solid Films 519 (2011) 1761-1771.

BENMOUSSA, M. et al., **Structural, electrical and optical properties of sputtered vanadium pentoxide thin films**, Thin Solid Films, 265 (1995), 22-28.

BIANCHI, C. et al, **Vanadium Pentoxide Alloyed with Graphite for Thin-Film Thermal Sensors**, Journal of Electronic Materials, Vol. 45 (2016), Nº 3.

BÉTEILLE, F., et al. **Microstructure and metal-insulating transition of  $VO_2$  thin films**, Materials Research Bulletin 34 (1999) 2177-2184.

BINIONS R. et al., **Doped and undoped vanadium dioxide thin films prepared by atmospheric pressure chemical vapour deposition from vanadyl acetylacetonate and tungsten hexachloride: the effects of thickness and crystallographic orientation on thermochromic properties**. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17, p. 4652-4660.

BRASSARD, D. et al., **Grain size effect on the semiconductor-metal phase transition characteristics of magnetron-sputtered  $VO_2$  thin films**, Applied Physics Letters 87, 051910 (2005).

CALLISTER, W. D. e RETHWISCH, D. G., **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**, 8ª ed., LTC, Rio de Janeiro, 2015.

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 (IME).

CASTRO, M. S. B., et al., **Pesquisa e desenvolvimento de tecnologias de visão noturna no Exército Brasileiro**, Cad. CPqD Tecnologia, Campina, vol. 10, núm. esp., p. 41-48, nov. 2014

CAMPOS, M. T. de; ALVES, V. C., **Guerra das Falklands / Malvinas e o Exército Brasileiro: um aprendizado à luz do institucionalismo**, In: 33º ENCONTRO ANUAL DA ANPOCS – GT 23: FORÇAS ARMADAS, ESTADO e



SOCIEDADE. Caxambu, 2009. Disponível em: <http://portal.anpocs.org/portal/index>. Acesso em: 30 ago. 2014

CEZAR, A. B. **Crescimento de filmes finos de óxidos de vanádio depositados eletroquimicamente**. Tese de Doutorado em Física, Universidade Federal do Paraná – UFPr, Curitiba-PR, Brasil, 2010.

CHEN, C. et al. **Characterization of VO<sub>2</sub>-based uncooled microbolometer linear array**. Sensors and Actuators A90 (2001) 212-214.

CHEN, Y. et al., **Single-crystalline orthorhombic molybdenum oxides nanobelts: synthesis and photocatalytic properties**, Cryst. Eng. Commun., 12 (2010) 3740-3747.

CHERNOVA, N. A. et al., **Layered vanadium and molybdenum oxides: batteries and electrochromics**, Journal of Materials Chemistry, 19 (2009) 2526 – 2552.

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

CHO, J.-H., et al., **Thermochromic characteristics of WO<sub>3</sub>-doped vanadium dioxide thin films prepared by sol-gel method**, Ceramics International 38S (2012) S589–S593.

CUI, J. et al., **Structure characterization of vanadium oxide thin films prepared by magnetron sputtering methods**, Applied Surface Science, 133 (1998), 225-229.

CRUZ, T. G. S. et al, **Electrochromism in MoOx films characterized by X-Ray electron spectroscopy**, J. Electron. Spect. Related. Phenom., 101-103 (1999), 397-400.

EUGÉNIO, V. R. S, **Materiais Termocrômicos de Filme Fino**, 2013. Dissertação. (Mestrado em Ciências), Universidade Nova de Lisboa.

DEMETER, M. et al, **“Mixed-valence vanadium oxides studied by XPS”**, Surface Science, pp. 454-456, 2000.

DEY, A., et al, ***Nanocolumnar crystalline vanadium oxide-molybdenum oxide antireflective smart thin films with superior nanomechanical properties***, Sci Rep. 6, 36811; doi: 10.1038/srep 36811 (2016).

EMINOGLU, S. et al., ***Low-cost uncooled infrared detectors in CMOS process***, Sensors and Actuators A 109 (2003) 102-113.

ERICSSON, P. et al., ***SiGe/Si quantum structures as a thermistor material for low cost IR microbolometer focal plane arrays***, Solid-State Electronics, 60(1), 100-104. Elsevier Ltd. doi:10.1016/j.sse. 2011.01.034.

FAN, S. et al., ***The identification of defect structures for oxygen pressure dependente VO<sub>2</sub> crystal thin films***, Applied Surface Science, 321, 464-468, 2014.

FERNANDES, F. M., ***Fotodetectores infravermelhos de alta eficiência baseados em poços quânticos crescidos por epitaxia de feixes moleculares***, 2013, Tese. (Doutorado em Ciências), Universidade de São Paulo (USP).

FERNANDES, J. D. S., ***Sensibilização de nanopartículas de óxidos de molibdênio com TiO<sub>2</sub> para aplicação em fotocatalise heterogênea***, 2016, Dissertação. (Mestrado em Ciências), Universidade de Lisboa.

FERREC, A., ***Dépôt et caractérisation de mental et de nitrures à base de chrome par pulvérisation magnétron pulsée (HiPIMS)***, Tese de Doutorado, Universidade de Nantes, Nantes, France, 2013

GANESH, V. A. et al, ***Photocatalytic superhydrophilic TiO<sub>2</sub> coating on glass by electrospinning***, RSC Adv, The Royal Society of Chemistry, Vol 2 (2012), 2067-2072.

GOLTVYANSKYI, Y. et al., ***Structural transformation and function properties of vanadium oxide films after low temperature annealing***, Thin Solid Films, 564 (2014), 179-185.

GRIFFITHS, C. H.; EASTWOOD, H. K., ***Influence of stoichiometry on the metal semiconductor transition in vanadium dioxide***, Journal of Applied Physics, 45 (1974), 2201.

- GU, D., et al., ***The microstructures and electrical properties of Y-Doped amorphous vanadium oxide thin films***, Infrared Physics & Technology 81 (2017) 64-68.
- GUINETON, F., et al., ***Optimized infrared switching properties in thermochromic vanadium dioxide thin films: role of deposition process and microstructure***, Thin Solid Films 446 (2004) 287–295.
- HAMADA, K. et al., ***Low-temperature preparation of a molybdenum hole collection layer by using a peroxo precursor for a polymer solar cells***, Solar energy Materials & Solar Cells, 143 (2015) 522-528.
- HAN, Y-H. et al., ***Fabrication of vanadium oxide thin film with high-temperature coefficient of resistance using  $V_2O_5/V/V_2O_5$  multi-layers for uncooled microbolometers***, Thin Solid Films 425 (2003) 260–264.
- HOSONO, K. et al., ***Synthesis of polypyrrole/ $MoO_3$  hybrid thin films and their volatile organic compound gas-sensing properties***, Chem. Mater., 17 (2005) 349 – 354.
- HRYHA, E. et al., ***Stoichiometric vanadium oxides studied by XPS***, ECASIA Special Issue Paper, Surface and Interface Analysis, 2011.
- HU, B. et al., ***From  $MoO_3$  nanobelts  $MoO_2$  nanorods: structure transformation and electrical transport***, ACS Nano, vol 3, n. 2, 2009
- INZANI, K., et al., ***Electronic properties of reduced molybdenum oxides***, Phys. Chem. Chem. Phys., 19 (2017), 9232-9245.
- JIANG, M. et al, ***Room temperature optical constants and band gap evolution of phase pure  $M1-VO_2$  thin films deposited at different oxygen partial pressures by reactive magnetron sputtering***, v. 2014, n.28, 2014.
- JIN, A. et al., ***Structural and electrochromic properties of molybdenum doped vanadium pentoxide thin films by sol-gel and hydrothermal synthesis***, Thin Solid Films, 517 (2009), 2023-2028.
- KHAN, G. R. et al., ***Room tunability of Mo-doped  $VO_2$  nanofilms across semiconductor to metal phase transition***, Thin Solid Films, n. 625, pp. 155-162, 2017.

- KANG, M. et al, **Conductivity, carrier density, mobility, Seebeck coefficient, and power factor in  $V_2O_5$** , Thermochimica Acta, 576 (2014), 71-74.
- KARTHIKEYAN, M. e UM, S., **Structural and low temperature electrical transport properties of Mo-doped vanadium oxide NTC ceramic thin films**, Journal of Alloys and Compounds, n. 695 (2017) pp. 1770-1777.
- KARTHIKEYAN, M. e UM, S., **Synthesis, characterization and transport of single-layer pure and molybdenum-doped vanadium oxide thin films on metallic conductive substrates**, Thin Solid Films, n. 606 (2016), 63-73.
- KLIMOV, V. A., et al., **Hysteresis loop construction for the metal-semiconductor phase transition in vanadium dioxide films**, Technical Physics 47 (2002) 1134-1139.
- KUDAKA, A. S. **Observatório Solar Mackenzie: Descrição, Procedimentos Observacionais e Resultados**, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo (SP), 2015.
- KUMAR, R. T. R., KARUNAGARAN, B., VENKATACHALAN, S., et al., **"Influence of deposition temperature on the growth of vacuum evaporated  $V_2O_5$  thin films"**, Materials Letters (2003), Vol. 57 (24-25), p. 3820-3825
- LAMSAL, C. e RAVINDRA, M. N., **Optical properties of vanadium oxides – an analysis**, Journal of Material Science, v. 48 (2013), p. 6341-6351.
- LEE, J.W. et al., **Metal-Insulator transitions in polycrystalline  $VO_x$  thin films**. Integrated Ferroelectrics, v. 80 (2006), p. 181-188.
- LI, Y. et al., **Effects of zirconium ions doping on the structural and thermochromics properties of  $VO_2$  thin films**, Journal of Electronic Materials, v. 46 (2017), n. 11.
- LIANG, J. et al, **Preparation and room temperature methane sensing properties of platinum-decorated vanadium oxide films**, Materials Research Bulletin v. 84 (2016) p. 332-339.
- LIN, S. Y. et al., **Electrochromic properties of  $MoO_3$  thin films derived by a sol-gel process**, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 53 (2010) 51-58

LIU, H. et al, ***Sputtering deposition of sandwich structure  $V_2O_5$  /Metal (V, W) / $V_2O_5$  multilayers for the preparation at high-performance thermally sensitive  $VO_2$  thin films with selectivity of  $VO_2(B)$  and  $VO_2(M)$  polymorph***, ACS Appl. Mater. Interfaces, v. 8 (2016), p. 7884-7890.

LUO, Z., et al., ***Impact of substrate temperature on the microstructure, electrical and optical properties of sputtered nanoparticle  $V_2O_5$  thin films***, Vacuum, v. 85 (2010), p. 145-150

LV, X. et al., ***Atomic layer deposition of  $V_{1-x}MoxO_2$  thin films, largely enhanced luminous transmittance, solar modulation***, ACS Appl. Mater. Interfaces 2018, 10, 6601- 6607.

MAISSEL, L. I. e GLANG, R., ***Handbook of thin film technology***, ed. Mc Graw-Hill, Nova Iorque, 1970.

MALYAROV, V. G., et al, ***Comparative investigations of the bolometric properties of thin film structures based on vanadium dioxide and amorphous hydrated silicone***, Proceedings of SPIE 3819, Vol. 3819 (1999), 136-142.

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.

MATTINEN, M. et al., ***Atomic layer deposition of crystalline molybdenum oxide thin films and phase control by post-deposition annealing***, Materials Today Chemistry, v. 9, pp. 17-27, 2018.

MATTOX, D. M., ***Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing. film formation, adhesion, surface, preparation and contamination control***, Noyes Publications, New Jersey, 1998, 945p.

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

MEDEIRO, R. A., ***Produção de multicamadas de filmes finos de VO<sub>x</sub> por pulverização catódica sem quebra de vácuo***, 2015. Tese (Doutorado em Ciências), Instituto Militar de Engenharia (IME).

MENDES, F. M. T., ***Introdução à técnica de espectroscopia fotoeletrônica por raios – X (XPS)***, ed. Synergia: FAPERJ, Rio de Janeiro, 2011.

MENDIALDUA, J. et al, ***XPS studies of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, VO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>***, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 71 (1995) 249-261.

MENDONÇA, L.V., ***Termografia por Infravermelhos: Aplicações em Edifícios***, Revista Engenharia & Vida, 2008. Disponível em: <http://www.spybuilding.com/index.php?id1=5&id2=2>. Acesso em 23 Fev 17.

MIYAZAKI, K. et al, ***Chromium-niobium co-doped vanadium oxide films: large temperature coefficient of resistance and practically no thermal hysteresis of the metal insulator transition***, AIP Advances 6, 055012, 2016.

MORENO, M. et al, ***Measurements of thermal characteristics in silicon germanium uncooled microbolometers***, Physica Status Solidi C, C 7 (2010), n. 3-4, p. 1172– 1175

NAYAK, M. K. et al., ***Sputter-deposited low reflectance vanadium oxide-molybdenum oxide thin films on silicon***, Infrared Physics and Technology v. 85 (2017) p. 273-279.

NAZEMIYAN, M. et al, ***Record low temperature Mo doped V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thermochromic thin films for optoelectronic applications***, Aip Advances 3 (2013), 112103

NELI, R. R., ***X Rays Photoelectron Spectroscopy***, XPS/ESCA, Campinas, SP, 2000. Disponível dia 15/01/2017 no site: <http://www.dsif.fee.unicamp.br/XPS-ESCA.pdf>

NIKLISSON, G. A. et al, ***Thermochromic vanadium oxide thin films: electronic and optical properties***, Journal of Physics: Conference Series 559 (2014) 012001.

NOGUEIRA, A. F. T., **Desenvolvimento de materiais termocrômicos / termoelétricos em filmes finos**, dissertação (Mestrado em Ciências) Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2010.

NSRDS-NBS 31, **National Standard Reference Data System**, Department of Chemistry, The Catholic University of America, Washington D.C., 2017.

OHRING, M., **The Materials Science of Thin Films**, 2<sup>a</sup> ed. London: Academic Press, 2002

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

OZCELIK, A. et al, **Vanadium oxide thin films alloyed with Ti, Zr, Nb and Mo for uncooled infrared imaging applications**, Journal of Electronic Materials, vol 42, N°5, 2013

PARKIN, I. et al., **Intelligent thermochromic windows**. Journal of Chemical Education, vol. 83 (2006), p. 393-396.

PERERA, A. G. U., **Bolometers**, InTechOpen .ISBN 978-953-51-0235-9, 2012

PREDEL, F., **Phase diagram of Mo-O system**, In: Predel F. (eds), Phase Equilibria Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys, Physical Chemistry, vol 12, Springer, Berlin, Heidelberg, 2016.

PICCIRILLO, C. et al., **Synthesis and function properties of vanadium oxides:  $V_2O_3$ ,  $VO_2$  e  $V_2O_5$ , deposited on glass by aerosol-assisted CVD**, Chem. Vap Depos., 13, 145-151, 2007.

PICCIRILLO, C., **Deposição química em fase vapor de filmes finos de  $VO_2$  termocrômicos**, Universidade de Aveiro, Portugal, 2012

PLUMMER, J.D. et al, **Silicon VLSI Technology: Fundamentals, Practice and Modeling**, Prentice Hall PTR, Chapter 9, 2000, p.536

RAJ, P. et al, **Studies on nanostructured  $V_2O_5/V/V_2O_5$  films for uncooled IR detector application**, J Mater Sci: Mater Electron, DOI 10.1007/s10854-016-4727-7, 2016

- RAKSHIT, A., et al, ***Effect of the oxygen content on electrical properties of sputter deposited vanadium oxide thin-films***, Material Science Semiconductor Processing, 88 (2018), 127-131.
- RECCO, A. A. C et al, ***Deposição de Filmes de TiN e TiO por Triodo-Magnetron Sputtering***, CBECIMAT, 2002.
- REZENDE, S. M.  **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 4<sup>a</sup> ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2015.
- ROGALSKI, A. ***Recent progress in infrared detector technologies***. Infrared Physics & Technology 54 (2011) 136–154.
- SANTOS, C. R. ***Deposição de nano-camadas de VO<sub>2</sub> por “Magnetron Sputtering”***. 2007. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Santa Maria, 2007.
- SANTOS, E. B., et al., ***Structural evolution in crystalline MoO<sub>3</sub> nanoparticles with tunable size***, Journal of Solid State Chemistry 190 (2012) 80-84.
- SCHEIDT, G., ***Caracterização óptica de filmes finos de NbO<sub>x</sub> obtidos por sputtering reativo***, IPEN/USP, São Paulo – SP, 2014.
- SHIN, S. et al., ***Vacuum-ultraviolet reflectance and photoemission study of metal-insulator phase transitions in VO<sub>2</sub>, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>***, Physical Review B, v. 41 (1990), n. 8.
- SILVA, A. O. et al, ***Estudo da obtenção de filmes de anatásio utilizando a técnica RF-Magnetron Sputtering***, 2000. Tese. (Doutorado em Ciência), Universidade Federal de Santa Catarina.
- SILVA, A. M. P., ***Instrumentação para a produção de filmes finos nanoestruturados***. Dissertação de Mestrado em Instrumentação Científica. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), Rio de Janeiro – RJ, 2002.
- SILVA, C. A. A. et al., ***Síntese, caracterização e aplicação do trióxido de molibdênio na fotocatalise de efluente têxtil sintético***, Cerâmica, 64 (2018) 454-465.



SILVERSMIT, G. et al, **Determination of the XPS binding energies for different vanadium oxidation states ( $V^{5+}$  to  $V^{0+}$ )**, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 135 (2004), 167-175.

SKUZA, J. R., **Electro-thermal control aluminum-doped zinc oxide/vanadium dioxide multilayered thin films for smart-device applications**, Sci Rep. 6, 21040; doi: 10.1038/srep 21040 (2016).

SOLTANI, M., **Thermochromic vanadium dioxide smart coatings grown on kapton substrates by reactive pulsed laser deposition**, J. Vac. Sci. Technol. A 24 (3), 2006.

SURNEV, S. et al, **Vanadium oxide surface studies (review)**, Progress in Surface Science 73 (2003) 117-165.

SWART, J.W. **Oficina de microfabricação: projeto e construção de CI's MOS**. Centro de Componentes Semicondutores, UNICAMP, 2006, Cap.11.

TATSCH, P. J., **Deposição de filmes finos**, Disponível em: <http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap 3, 4 e 11. Pdf>, 2009, Acesso em: 15 Fev 17.

TENTARDINI, K. E. **Obtenção e caracterização de filmes finos de (Ti, Al) N do tipo multicamada para aplicação em matrizes**. 2004. Tese (Doutorado em Ciências), UFRGS.

TONG, G. et al, **Thermal oxidation-grown vanadium dioxide thin films on fto (flourine-doped thin oxide) substrates**, Infrared Physics & Technology 61 (2013) 37-41.

VENKATASUBRAMANIAN, C. et al., **Correlation of temperature response and structure of annealed  $VO_x$  thin films for IR detector applications**, Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surface and Films, 27 (2009), 956.

VINCENT J. D., **Fundamentals of Infrared detector operation and testing**, New York, Wiley-Interscience Publication. 1989.

WAN et al, **High-performance thermal sensitive W-doped  $VO_2(B)$  thin film and its identification by first-principles calculations**, Applied Surface Science <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.078>

WANG, H., et al. ***IR microbolometer with self-supporting structure operating at room temperature***. Infrared Physics & Technology 45 (2004) 53–57.

WANG, H. et al., ***Low temperature fabrication of vanadium oxide films for uncooled bolometric detectors***, Infrared Physics & Technology 47 (2006) 273–277 (a).

WANG, S. B., et al. ***VO<sub>x</sub> 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 VO<sub>2</sub> thin films***, Surface & Coatings Technology, 201, p. 6772 (2007).

WANG, B., et al. ***Optical Nonlinearities of Nanostructured VO<sub>2</sub> Thin Films with Low Phase Transition Temperature***. Applied Surface Science 258 (2012) 5319 – 5322.

WASA, K., ***Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials***, 2<sup>a</sup> ed, Springer, NY, 2004.

WEI, X. et al, ***Preparation and characteristics of vanadium oxide thin films by controlling the sputtering voltage***, Optical Materials 36 (2014) 1419-1423.

WU, C. et al, ***Promising vanadium and hidroxide nanostructures: from energy storage to energy saving***, The Royal Society of Chemistry, 3, 1191-1206, 2010.

WU, Z. P. et al., ***Molybdenum substitucional dopping and its effects on phase transition properties in single cristaline vanadium dioxide thin film***, Journal of Applied Phisics, vol. 86, n. 9, 1999.

XIANG, Z. et al., ***Preparation and photoelectric properties of semiconductor MoO<sub>2</sub> micro/nanospheres with wide bandgap***, Ceramics International, 41 (2015) 977 – 981.

YA, Q. et al., ***Fabrication of Low Phase Transition Temperature Vanadium Oxide Thin Films by Direct Current Reative Magnetron Sputtering and Oxidation Post-Anneal Method***, Infrared Physics, and Technology, 67 (2014), 126-130.

- YANG, Y. *et al.*, **Thermodynamic assessment of the VO system**, CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 51 (2015), 144-160.
- 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.
- ZEROV, V. Y. *et al.*, **Heat-sensitive materials for uncooled microbolometer arrays**, Journal of Optical Technology. vol. 68 (2001). p. 939-948.
- ZHOU, J. *et al.*, **Synthesis of hexagonal MoO<sub>3</sub> nanorods and their electrochemical performance as anode materials for lithium-ion battery**, Journal of Material Chemistry A, v.3, 7463-7468, 2015.
- ZHOU, L. *et al.*,  **$\alpha$  – MoO<sub>3</sub> nanobelts: a high performance cathode material for lithium ion batteries**, Journal of Physical Chemistry C, 114 (2010) 21868 – 21872.
- ZOU, J. *et al.*, **Phase transition performance recovery of W-doped VO<sub>2</sub> by annealing treatment**, Materials Research Express, 5, 065055, 2018.

## 11. APÊNDICE

As FIG. 11.1, FIG. 11.2 e FIG. 11.3 mostram os diagramas obtidos por ampla varredura em XPS, cujas percentagens de vanádio, oxigênio e molibdênio presentes nas amostras das séries 12, 25 e 23, respectivamente, encontram-se relatadas na TAB. 11.1.

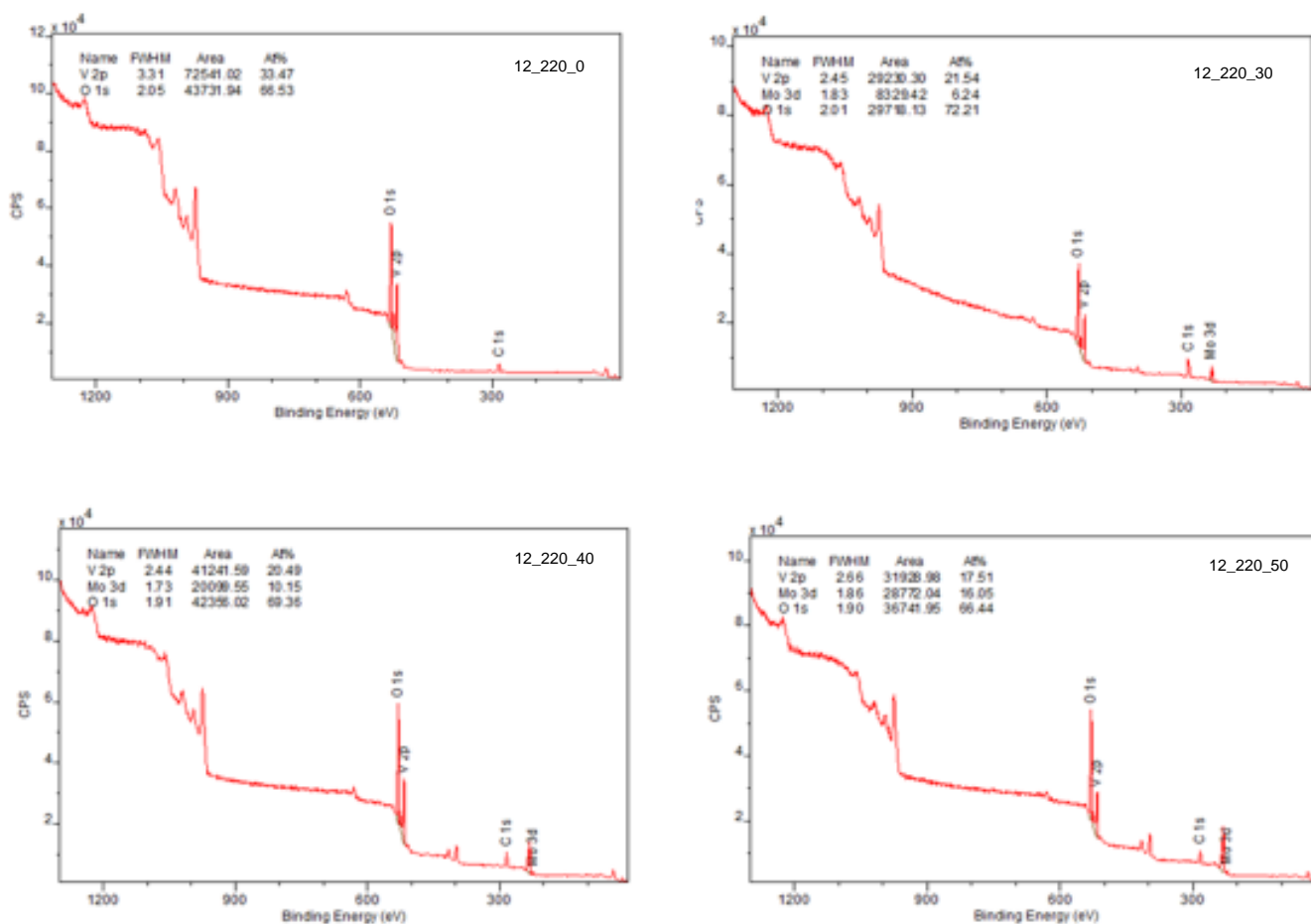


FIG. 11.1 - Espectros de ampla varredura por XPS (série 12)

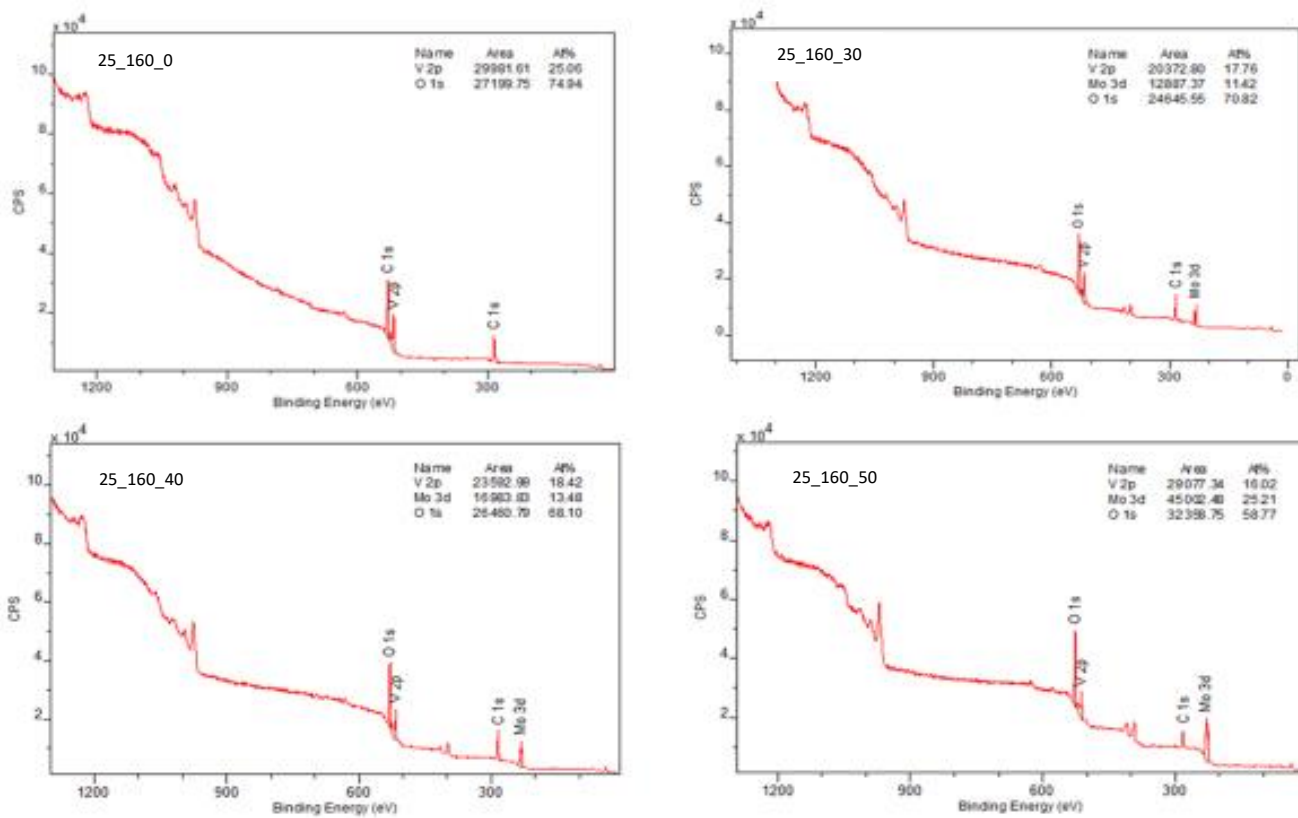


FIG. 11.2 - Espectros de ampla varredura de XPS (série 25)

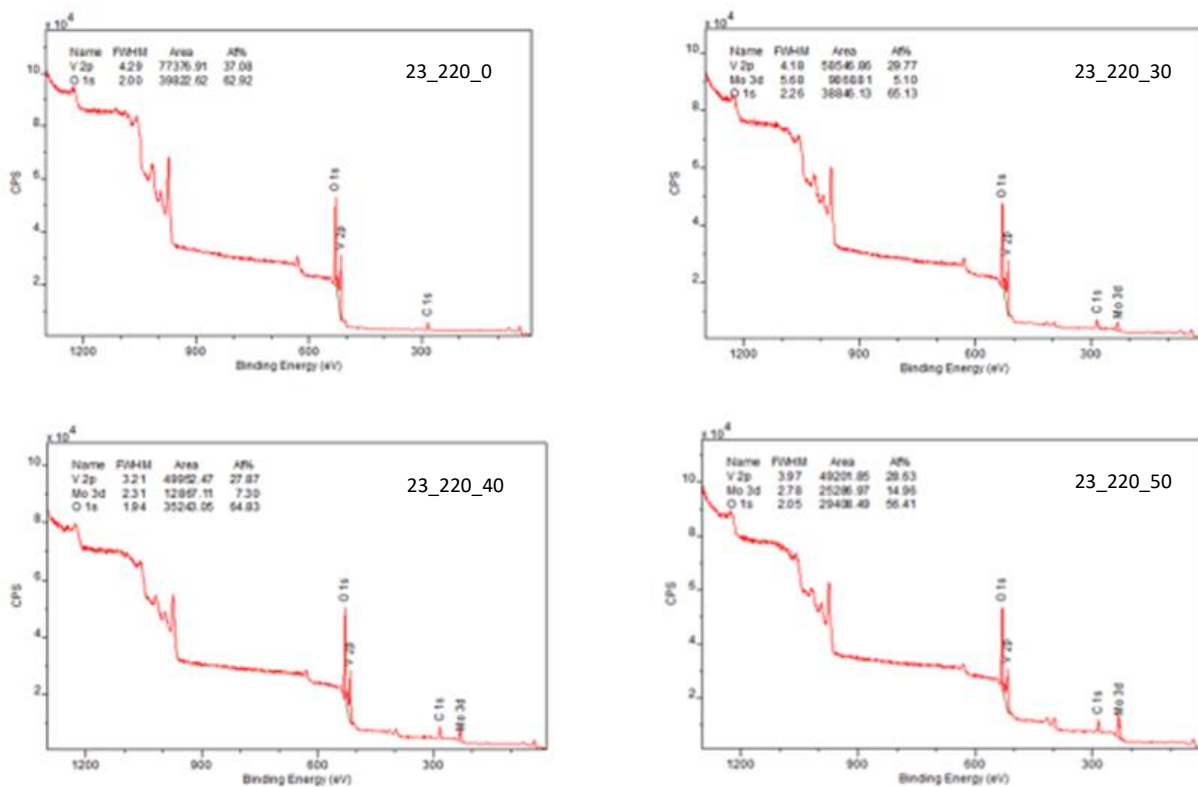


FIG. 11.3 - Espectros de ampla varredura de XPS (série 23)

TAB. 11.1 - Percentagens atômicas de vanádio, oxigênio e molibdênio das amostras.

<b>Amostra</b>	<b>% at. vanádio</b>	<b>% at. oxigênio</b>	<b>% at. molibdênio</b>
12_220_0	33,47	66,53	0
12_220_30	21,54	72,21	6,24
12_220_40	20,49	69,36	10,15
12_220_50	17,51	66,44	16,05
25_160_0	25,06	74,94	0
25_160_30	17,76	70,82	11,42
25_160_40	18,42	68,10	13,48
25_160_50	16,02	58,77	25,21
23_220_0	37,08	62,92	0
23_220_30	29,77	66,13	5,10
23_220_40	27,87	64,83	7,30
23_220_50	28,63	56,41	14,95

## 12. ANEXO

### 12.1 Cálculos termodinâmicos

As condições experimentais de deposição desse trabalho foram modeladas por meio de cálculos termodinâmicos, a fim de avaliar a concordância entre as composições de fases dos filmes produzidos e as fases previstas teoricamente pelo modelo. Os cálculos foram realizados com o auxílio do software THERMO-CALC® (*Foundation of Computational Thermodynamics*, Estocolmo, Suécia), versão 2015b, com base de dados SSUB3 – para Ar, O e Mo – e dados do equilíbrio termodinâmico V-O, obtidos por Yang e colaboradores (2015). Foram gerados gráficos de predominância (fração molar das fases formadas *versus* número de mols de oxigênio) para todas as amostras.

Os parâmetros comuns a todos os cálculos foram: pressão de deposição ( $P = 1,33 \cdot 10^{-1}$  Pa); temperatura de deposição ( $T = 313$  K); e número de mols de argônio ( $n_{Ar} = 3,271 \cdot 10^{-6}$ ), que equivale ao volume da câmara de deposição ( $V = 0,064$  m<sup>3</sup>). Em cada série, também foram usados os números de mols dos elementos V e O, na proporção estequiométrica dos alvos, e o número de mols de átomos de Mo adicionados. Estimou-se que foi pulverizado  $1,00 \cdot 10^{-3}$  mol de átomos do óxido de vanádio de cada alvo. Além disso, foi estimada a quantidade de átomos de oxigênio variando entre  $\pm 10$  %, em mols, da quantidade estequiométrica do alvo, a fim de prever as seguintes situações no ambiente de deposição: presença de oxigênio residual após as purgas; pulverização preferencial dos átomos de oxigênio dos alvos óxidos; dessorção de oxigênio ao redor do catodo, aquecido pelo plasma; ou sucção de gás oxigênio formado.

Os parâmetros estimados estão apresentados na TAB.12.1.

TAB. 12.1 – Estimativas usadas nos cálculos termodinâmicos

Amostras Escolhidas	Nº de mols do alvo	Nº de mols de Vanádio	Nº de mols de Oxigênio	Nº de mols de Molibdênio
25_160_0				0
25_160_30		2,00.10 <sup>-3</sup>	5,00.10 <sup>-3</sup> ± 5,00.10 <sup>-4</sup>	1,236.10 <sup>-4</sup>
25_160_40	1,494.10 <sup>-4</sup>			
25_160_50	3,333.10 <sup>-4</sup>			
23_220_0				0
23_220_30	1,00.10 <sup>-3</sup>	2,00.10 <sup>-3</sup>	3,00.10 <sup>-3</sup> ± 3,00.10 <sup>-4</sup>	5,263.10 <sup>-5</sup>
23_220_40				7,527.10 <sup>-5</sup>
23_220_50				1,765.10 <sup>-4</sup>
12_220_0				0
12_220_30		1,00.10 <sup>-3</sup>	2,00.10 <sup>-3</sup> ± 2,00.10 <sup>-4</sup>	3,271.10 <sup>-6</sup>
12_220_40	1,111.10 <sup>-4</sup>			
12_220_50	1,904.10 <sup>-4</sup>			

## 12.2 Análise termodinâmica da série 25

A série 25 foi a mais adequada para as análises iniciais, pois dos óxidos de vanádio que compõem os alvos utilizados, o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é o mais estável. As taxas de crescimento dos filmes dessa série foram: 0,5, 0,8, 1,0 e 1,5 Å/s. A faixa de oxigênio prevista foi uma estimativa bem adequada às condições experimentais, como evidenciado pelo aparecimento da fase MoO<sub>3</sub> nos diagramas de predominância. Além disso, foi possível calcular a banda proibida (E<sub>G</sub>), na caracterização óptica, da maioria dos filmes depositados.

A FIG. 12.1 apresenta as curvas de predominância dos filmes finos que constituem a série 25 obtidas por meio da simulação do *software* THERMOCALC.



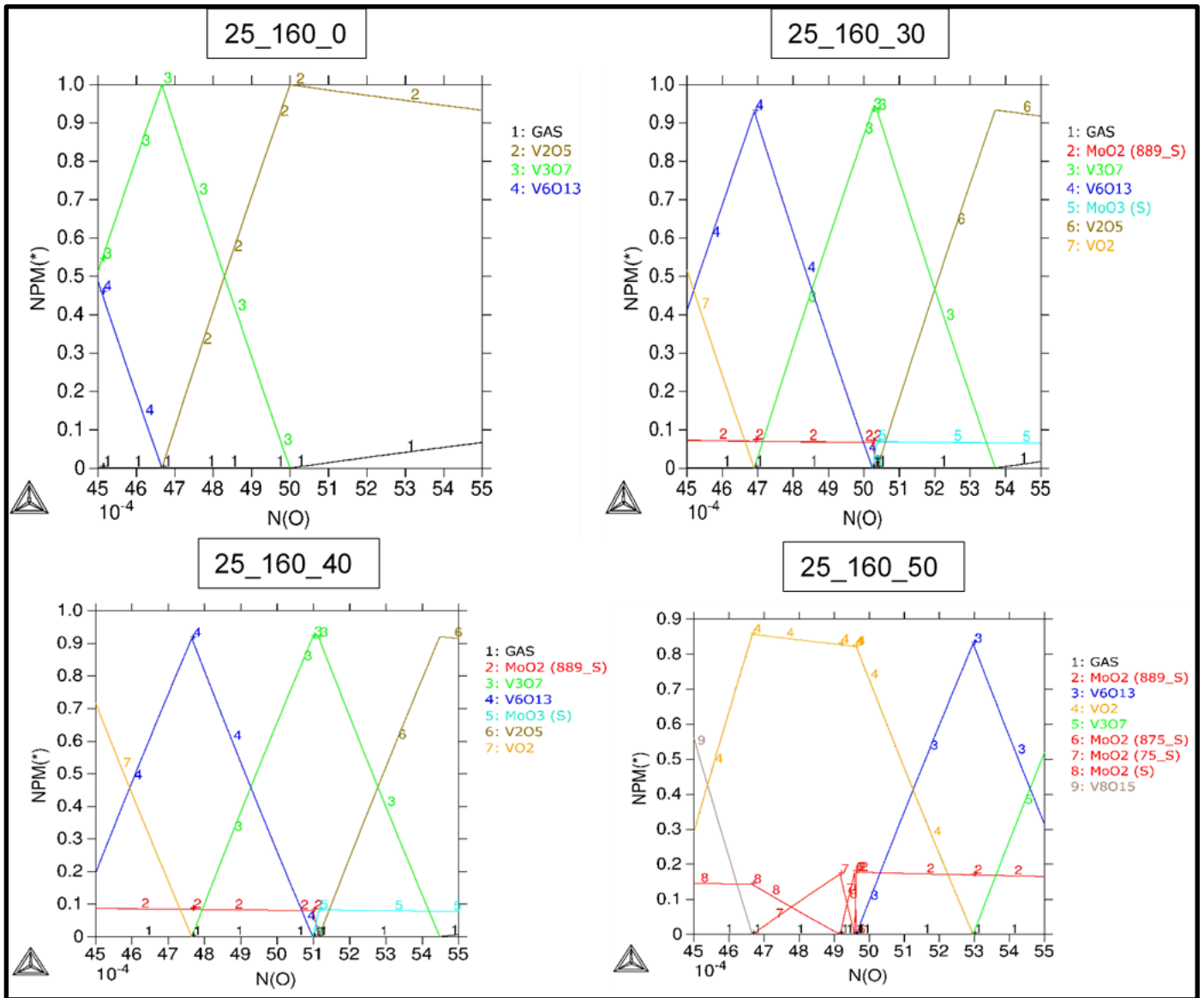


FIG. 12.1 - Diagramas de predominância (série 25)

Inicialmente cabe ressaltar que as simulações obtidas por meio do *software* THERMO-CALC são realizadas para materiais volumétricos e em condições de equilíbrio termodinâmico, que não é o caso dos materiais utilizados nesse trabalho, em forma de filmes, que basicamente são uma superfície crescida a partir de uma condição de não equilíbrio. Portanto, algumas divergências nos resultados podem ocorrer, mas acredita-se que a simulação seja útil na predição das fases, mesmo ainda sem a otimização das estimativas.

Observa-se nos diagramas da FIG. 12.1 que a faixa desejável para análise da simulação é a partir de 50,5 mols de oxigênio - N(O) -, pois nessa faixa já

aparece a fase de MoO<sub>3</sub> no filme produzido (25\_160\_30) a uma baixa taxa de crescimento (0,8 Å/s).

A TAB. 12.2 apresenta os resultados previstos e experimentalmente encontrados na série 25, que foram utilizados na análise comparativa.

TAB. 12.2 – Resultados previstos e experimentalmente encontrados (série 25)

Amostras	Mo (%at.)	Taxa de crescimento (Å/s)	XPS (Espécies)	Fases		
				GIDRX	E <sub>G</sub>	THERMO-CALC
25_160_0	0	0,5	V <sup>3+</sup> V <sup>5+</sup>	VO <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> V <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	VO <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
25_160_30	11	0,8	V <sup>3+</sup> V <sup>5+</sup> Mo <sup>6+</sup>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> MoO <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V <sub>3</sub> O <sub>7</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> MoO <sub>3</sub>
25_160_40	13	1,0	V <sup>4+</sup> Mo <sup>6+</sup>	VO <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> V <sub>3</sub> O <sub>7</sub> MoO <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V <sub>3</sub> O <sub>7</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> MoO <sub>3</sub> MoO <sub>2</sub>
25_160_50	25	1,5	V <sup>4+</sup> Mo <sup>6+</sup> Mo <sup>4+</sup>	MoO <sub>3</sub>	--	VO <sub>2</sub> V <sub>3</sub> O <sub>7</sub> V <sub>6</sub> O <sub>13</sub> MoO <sub>2</sub>

#### 12.1.1 Análise comparativa da amostra 25\_160\_0

A partir da amostra 25\_160\_0, foram comparadas as fases identificadas por meio das caracterizações realizadas, àquelas previstas nos diagramas de predominância, obtendo-se os seguintes resultados:

- De acordo com a simulação realizada com o THERMO\_CALC somente a fase V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pode ser obtida.
- Por meio das análises por XPS, foram encontradas as espécies químicas V<sup>3+</sup> e V<sup>5+</sup>, com predomínio desta última. Portanto há coerência entre os resultados previstos por meio da simulação e os encontrados experimentalmente.

- Por meio das análises de GIDRX, foram encontradas as seguintes fases:  $V_2O_5$ ,  $V_2O_3$  e  $V_3O_7$ . Portanto, há coerência entre os resultados previstos e os encontrados, estando a fase  $V_2O_5$  presente em ambos.
- Por meio dos cálculos de banda proibida, foram encontradas as seguintes fases  $VO_2$  e  $V_2O_5$ . Portanto há coerência entre os resultados previstos e os encontrados.

Assim, conclui-se que há fases observadas experimentalmente na série 25\_160\_0 que não foram previstas por meio do THERMO-CALC. A aparente inconsistência é decorrente do fato de se fazer uma comparação entre um material volumétrico e um filme fino produzido na condição de não equilíbrio. Porém, o  $V_2O_5$  aparece em todas as caracterizações, concordando com o resultado da simulação e, portanto, indicando que o processo de crescimento do filme deve ter sido termodinamicamente controlado.

#### 12.1.2 Análise comparativa da amostra 25\_160\_30

- De acordo com a simulação realizada com o THERMO-CALC, as fases  $V_3O_7$ ,  $V_2O_5$  e  $MoO_3$  são possíveis de serem formadas.
- Por meio das análises de XPS foram encontradas as espécies químicas  $V^{3+}$ ,  $V^{5+}$  (predominante) e  $Mo^{6+}$ . Portanto, há coerência entre os resultados previstos e encontrados, uma vez que a fase  $V_3O_7$  é também formada pelas espécies  $V^{5+}$ .
- Por meio das análises de GIDRX foram encontradas as fases  $V_2O_5$ ,  $V_2O_3$  e  $MoO_3$ . Portanto, há coerência entre os resultados previstos e os encontrados, pois a fase  $V_2O_5$  e  $MoO_3$  aparece em ambos.
- Por meio dos cálculos de banda proibida foi encontrada a fase  $V_2O_5$ . Portanto há coerência entre os resultados previstos e encontrados.

Assim, conclui-se que, mesmo havendo fases observadas experimentalmente na série 25\_160\_30 que não são previstas por meio do THERMO-CALC, por analogia à análise feita para a amostra 25\_160\_0, o crescimento desse filme deve ter sido um processo termodinamicamente controlado. A aparente inconsistência é decorrente do fato de se fazer uma

comparação entre um material volumétrico e um filme fino produzido na condição de não equilíbrio.

#### 12.1.3 Análise comparativa da amostra 25\_160\_40

- Por meio do THERMO-CALC, verificou-se que as fases possíveis de serem formadas são:  $V_3O_7$ ,  $V_2O_5$ ,  $MoO_2$  e  $MoO_3$ .
- Por meio das análises de XPS, foram encontradas as espécies químicas:  $V^{4+}$  e  $Mo^{6+}$ . Porém, a espécie  $V^{4+}$  com energia de 516,9 eV, é associada frequentemente à presença da fase  $V_3O_7$ , constituída por espécies  $V^{4+}$  e  $V^{5+}$ . Portanto há coerência entre os resultados previstos e os encontrados.
- Por meio das análises de GIDRX, foram encontradas as fases  $VO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $V_3O_7$  e  $MoO_3$ . Portanto há coerência entre os resultados previstos e encontrados.
- Por meio dos cálculos de banda proibida, foi encontrada a fase de  $V_2O_5$ . Portanto, há coerência entre os resultados previstos e os encontrados.

Assim, conclui-se que a maioria das fases observadas experimentalmente foram previstas por meio do THERMO-CALC. Então, o crescimento dessa amostra deve ter sido termodinamicamente controlado.

#### 12.1.4 Análise comparativa da amostra 25\_160\_50

- Por meio do THERMO-CALC, constatou-se que é possível obter as fases  $VO_2$ ,  $V_3O_7$ ,  $V_6O_{13}$  e  $MoO_2$ .
- Por meio das análises de XPS, foram encontradas as espécies químicas  $V^{4+}$ ,  $Mo^{4+}$  e  $Mo^{6+}$ . Portanto, não há coerência entre os resultados previstos e encontrados, pois não estão presentes as espécies formadoras da maioria das fases previstas.
- Por meio das análises de GIDRX, foi encontrada a seguinte fase:  $MoO_3$ . A princípio, não há uma coerência entre os resultados previstos e o encontrado, pois somente a fase  $MoO_3$  foi encontrada. Porém, o fato das

outras fases previstas pelo THERMO-CALC não terem sido visualizadas pode ser em função do material ser quase que inteiramente amorfo.

- Não foram encontradas fases por meio dos cálculos de banda proibida, pois o material não possui banda proibida. Portanto não há coerência entre os resultados previstos e os encontrados.

Assim, conclui-se que a maioria das fases observadas experimentalmente não foram previstas por meio do THERMO-CALC. Portanto, pode-se dizer que as condições de crescimento desta amostra não foram termodinamicamente controláveis.

Desta forma, suspeita-se que os processos de crescimento dos filmes a taxas de 0,5, 0,8 e 1,0 Å/s tenham sido termodinamicamente controlados, em função da concordância dos resultados encontrados com os resultados simulados pelo THERMO-CALC. Entretanto, o crescimento do filme com taxa de 1,5 Å/s deve ter sido um processo cineticamente controlado, pois há pouca concordância entre ambos os resultados.

## 12.2 Análise da série 23

O alvo utilizado na série 23 é o que apresenta o menor estado de oxidação entre os alvos dos óxidos de vanádio utilizados para as deposições dos filmes nesse trabalho. Os filmes foram depositados com altas taxas de crescimento: 1,1, 1,3, 1,6 e 2,1 Å/s. A faixa de oxigênio estimada para a realização da simulação no THERMO-CALC não foi suficiente para que a fase  $\text{MoO}_3$  tenha aparecido nas curvas de predominância, apesar desta fase ser vista nas análises de GIDRX realizada. A hipótese é que a quantidade de oxigênio disponível no sistema de deposição seja maior que aquela estimada para a realização das simulações no THERMO-CALC. Portanto, a discussão dos resultados será desenvolvida fazendo-se uma extrapolação do número de mols de oxigênio em função das curvas de predominância presentes.

A FIG. 12.2 apresenta as curvas de predominância dos filmes finos que constituem a série 23, obtidas por meio da simulação do software THERMO-CALC.

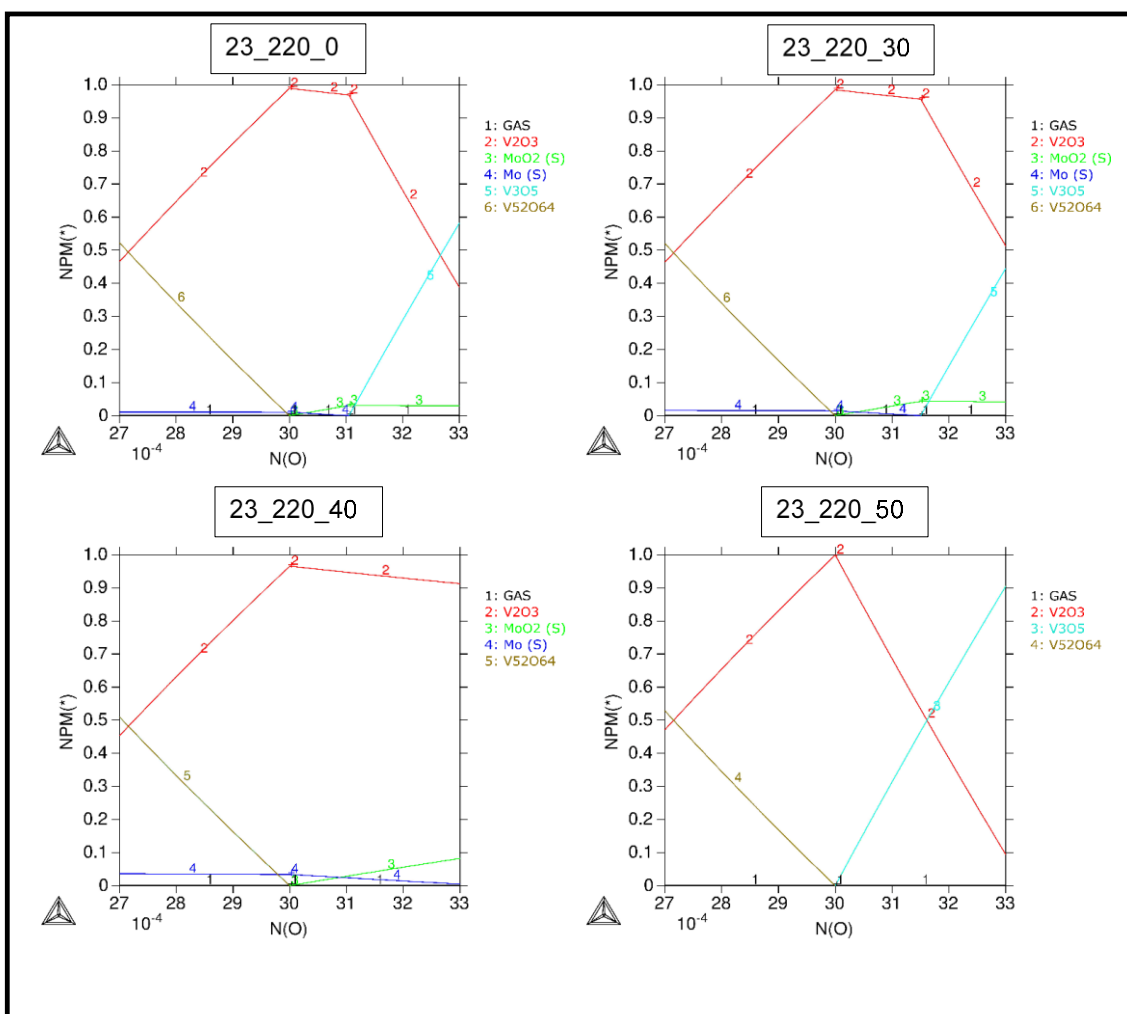


FIG. 12.2 - Diagramas de predominância (série 23)

Foi utilizada a curva de predominância da fase  $V_2O_3$  (curva 2) para extrapolar a quantidade de oxigênio que será utilizada nas análises. Dessa forma, pouco incremento poderá ser dado na quantidade de oxigênio prevista para a análise. O ideal seria utilizar a curva de predominância do  $V_3O_5$  (curva 3) para extrapolar a quantidade de oxigênio para análise, pois a quantidade de mols para esta curva atingirá o valor máximo e posteriormente decrescerá. Entretanto, a inclinação do segmento decrescente da curva não é conhecida.

A TAB. 12.3 apresenta todos os resultados previstos e experimentalmente encontrados na série 23, que foram utilizados na análise comparativa.

TAB. 12.3 - Resultados previstos e experimentalmente obtidos (série 23)

Amostras	Mo (%at.)	Taxa de Crescimento (Å/s)	XPS (Espécies)	Fases		
				GIDRX	E <sub>G</sub> * THERMO-CALC	
23_220_0	0	1,1	V <sup>2+</sup>	VO V <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	--	V <sub>3</sub> O <sub>5</sub> V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
			V <sup>4+</sup>			
			V <sup>5+</sup>			
23_220_30	5	1,3	V <sup>2+</sup>	VO V <sub>5</sub> O <sub>9</sub> MoO <sub>2</sub> MoO <sub>3</sub> Mo <sub>5</sub> O <sub>14</sub>	--	V <sub>3</sub> O <sub>5</sub> V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MoO <sub>2</sub>
			V <sup>4+</sup>			
			Mo <sup>6+</sup>			
			Mo <sup>4+</sup>			
23_220_40	7	1,6	V <sup>2+</sup>	VO MoO <sub>2</sub> Mo <sub>5</sub> O <sub>14</sub>	--	V <sub>3</sub> O <sub>5</sub> V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MoO <sub>2</sub>
			V <sup>4+</sup>			
			V <sup>5+</sup>			
			Mo <sup>6+</sup>			
			Mo <sup>4+</sup>			
23_220_50	15	2,1	V <sup>4+</sup>	VO <sub>2</sub> MoO <sub>2</sub> Mo <sub>8</sub> O <sub>23</sub>	--	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MoO <sub>2</sub>
			Mo <sup>6+</sup>			
			Mo <sup>4+</sup>			

(\* dados inexistentes na série 23)

### 12.2.1 Análise comparativa da amostra 23\_220\_0

- De acordo com a simulação realizada com o THERMO-CALC, são previstas as fases V<sub>3</sub>O<sub>5</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas condições de deposição utilizadas.
- Por meio das análises por XPS, foram encontradas as espécies V<sup>2+</sup>, V<sup>4+</sup> e V<sup>5+</sup>. Portanto, há pouca coerência entre os resultados previstos por meio da simulação e os encontrados experimentalmente, uma vez que a espécie V<sup>3+</sup>, formadora da fase V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e que também participa da formação da fase V<sub>3</sub>O<sub>5</sub> não foi visualizada.
- Por meio das análises de GIDRX, foram visualizadas as seguintes fases: VO e V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Portanto, não há coerência entre os resultados previstos e os encontrados.

Assim, por analogia à análise da série 25, como não há coerência entre os resultados previstos e os encontrados, pode-se dizer que o crescimento dessa amostra deve ter sido um processo cineticamente controlado.

### 12.2.2 Análise comparativa da amostra 23\_220\_30

- De acordo com a simulação realizada com o THERMO-CALC, são previstas as fases  $V_3O_5$ ,  $V_2O_3$  e  $MoO_2$  nas condições de deposição utilizadas.
- Por meio das análises por XPS, foram encontradas as espécies  $V^{2+}$ ,  $V^{4+}$  e  $V^{5+}$ ,  $Mo^{4+}$  e  $Mo^{6+}$ . Portanto, não há coerência entre os resultados previstos por meio da simulação e os encontrados experimentalmente, uma vez que a espécie  $V^{3+}$ , formadora da fase  $V_2O_3$  e  $V_3O_5$  não foi encontrada.
- Por meio das análises de GIDRX, foram visualizadas as seguintes fases: VO e  $V_3O_7$ . Portanto, não há coerência entre os resultados previstos e os encontrados.

Assim, não há coerência entre os resultados previstos e os encontrados. Pode-se dizer, então, que o crescimento dessa amostra não seja um processo termodinamicamente controlado e sim um processo cineticamente controlado.

### 12.2.3 Análise comparativa da amostra 23\_220\_40 e 23\_220\_50

No caso das amostras 23\_220\_40 e 23\_220\_50, constatou-se a mesma incoerência descrita nas amostras 23\_220\_0 e 23\_220\_30: a fase  $V_2O_3$  foi prevista pelas simulações em todos os casos, em concentrações expressivas, apesar de nenhuma das caracterizações ter identificado a sua presença experimentalmente. Além disso, a fase  $MoO_3$  não foi prevista em nenhum dos casos dessa série, apesar das espécies  $Mo^{6+}$  serem encontradas sempre como as espécies majoritárias, dentre as espécies de Mo. Portanto, em todas as amostras dessa série há incoerência entre os resultados previstos e os encontrados. Supõe-se, então, que os processos de crescimento dos filmes dessa série não são termodinamicamente controlados.

Dessa forma, fazendo uma análise dos resultados da série 23, observou-se que todas as amostras discordaram dos resultados termodinamicamente previstos pelo THERMO-CALC. Então, pode-se dizer que os processos de crescimento dos filmes da série 23, na qual todos foram depositados com taxas superiores a  $1 \text{ \AA/s}$ , foram cineticamente controlados.



### 12.3 Análise da série 12

A série 12 é oriunda do VO<sub>2</sub>, que apresenta um estado de oxidação intermediário entre os óxidos de vanádio utilizados para as deposições dos filmes nesse trabalho. Os filmes foram depositados com baixas taxas de crescimento: 0,4; 0,7; 0,8 e 1,0 Å/s. A faixa de oxigênio estimada para a realização da simulação no THERMO-CALC não foi suficiente para que a fase MoO<sub>3</sub> tenha aparecido nas curvas de predominância, apesar desta fase ter sido identificada nas análises de GIDRX realizadas, sendo a fase exclusiva ou predominante de Mo presente nas amostras. A hipótese é que a quantidade de oxigênio disponível no sistema de deposição seja bem maior que a estimada, pois os filmes foram crescidos com uma alta potência de plasma (220 W), que deve ter desorvido uma quantidade maior de oxigênio do catodo e, simultaneamente, liberado mais oxigênio do alvo pela quebra das ligações das moléculas de VO<sub>2</sub>. Assim, a discussão dos resultados foi desenvolvida fazendo-se uma extrapolação do número de mols de oxigênio em função das curvas de predominância obtidas, assim como na série 23. Em função do exposto, a discussão dos resultados não pode ser tão detalhada quanto à realizada na série 25.

A FIG. 12.3 apresenta as curvas de predominância dos filmes finos que constituem a série 12 obtidas por meio da simulação do *software* THERMO-CALC.

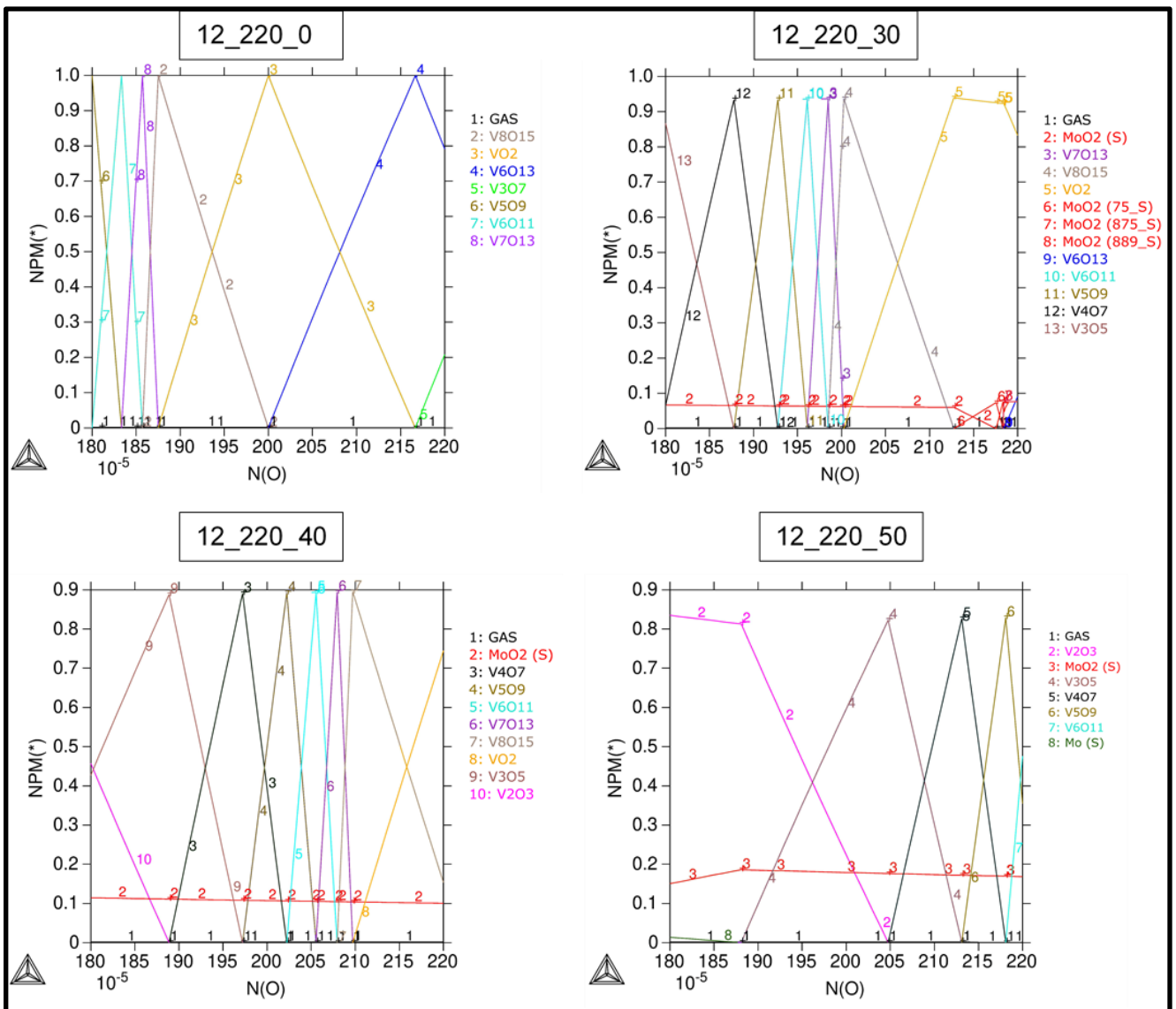


FIG. 12.3 - Diagrama de predominância (série 12)

No diagrama da amostra 12\_220\_0, foi utilizada a curva de predominância da fase V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> (curva 4) para extrapolar a quantidade de oxigênio utilizada nas análises. Dessa forma, presume-se que o final da faixa de análise seja em torno de  $2,35 \cdot 10^{-3}$  ( $235 \cdot 10^{-5}$ ) mols de oxigênio.

A TAB. 12.4 apresenta todos os resultados previstos e experimentalmente encontrados na série 12, que foram utilizados na análise comparativa.

TAB. 12.4 - Resultados previstos e experimentalmente obtidos (série 12)

Amostras	Mo (%at.)	Taxa de crescimento (Å/s)	XPS (Espécies)	Fases		
				GIDRX	E <sub>G</sub>	THERMO-CALC
12_220_0	0	0,4	V <sup>3+</sup>	VO <sub>2</sub>	VO <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	VO <sub>2</sub> V <sub>3</sub> O <sub>7</sub>
			V <sup>4+</sup>			
			V <sup>5+</sup>			
12_220_30	6	0,7	V <sup>2+</sup>	VO <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub>	VO <sub>2</sub> V <sub>6</sub> O <sub>13</sub> MoO <sub>2</sub>
			V <sup>5+</sup>			
			Mo <sup>6+</sup>			
12_220_40	10	0,8	V <sup>4+</sup>	VO <sub>2</sub> MoO <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	VO <sub>2</sub> V <sub>8</sub> O <sub>15</sub> MoO <sub>2</sub>
			V <sup>5+</sup>			
			Mo <sup>6+</sup>			
12_220_50	16	1,0	V <sup>4+</sup>	VO <sub>2</sub> V <sub>3</sub> O <sub>7</sub> MoO <sub>3</sub>	MoO <sub>x</sub>	V <sub>5</sub> O <sub>9</sub> V <sub>6</sub> O <sub>11</sub> MoO <sub>2</sub>
			V <sup>5+</sup>			
			Mo <sup>6+</sup>			
			Mo <sup>4+</sup>			

### 12.3.1 Análise comparativa da amostra 12\_220\_0

- De acordo com a simulação realizada com o THERMO-CALC para a amostra 12\_220\_0 as fases VO<sub>2</sub> e V<sub>3</sub>O<sub>7</sub> são previstas nas condições de deposição utilizadas.
- Por meio das análises por XPS foram encontradas as espécies V<sup>3+</sup>, V<sup>4+</sup> e V<sup>5+</sup>. Portanto, há coerência entre os resultados previstos pela simulação e os encontrados experimentalmente, pois as fases V<sub>3</sub>O<sub>7</sub> e VO<sub>2</sub> são formadas pelas espécies V<sup>4+</sup> e V<sup>5+</sup> (V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) e V<sup>2+</sup> (VO<sub>2</sub>) encontradas.
- Por meio das análises de GIDRX, somente a fase VO<sub>2</sub> foi visualizada. Portanto, há coerência entre os resultados previstos e os encontrados.
- Por meio dos cálculos de banda proibida, foram encontradas as fases VO<sub>2</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Portanto há coerência parcial entre os resultados previstos e os encontrados, pois o THERMO-CALC previu a fase VO<sub>2</sub> e a fase V<sub>3</sub>O<sub>7</sub> possui características muito semelhantes à fase V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, podendo ser considerada uma degeneração desta.

Assim, conclui-se que a maioria das fases observadas experimentalmente na amostra 12\_220\_0 foram previstas por meio do THERMO-CALC. Então, pode-se dizer que o crescimento dessa amostra deve ter sido termodinamicamente controlado.

### 12.3.2 Análise comparativa da amostra 12\_220\_30

- De acordo com a simulação realizada com o THERMO-CALC percebe-se que, na faixa de oxigênio considerada, são previstas as fases  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  e  $\text{MoO}_2$ , dentre outras mais oxigenadas, que podem surgir na faixa de  $\text{N}(\text{O})$  considerada pela extrapolação, como  $\text{V}_2\text{O}_5$  e  $\text{MoO}_3$ .
- Por meio das análises por XPS, as espécies  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{V}^{5+}$  e  $\text{Mo}^{6+}$  foram encontradas. Porém, a espécie  $\text{V}^{5+}$  com energia de 516,9 eV é associada frequentemente à presença da fase  $\text{V}_3\text{O}_7$ , ou às espécies  $\text{V}^{4+}$  e  $\text{V}^{5+}$  que a constituem e que, separadamente, podem constituir as fases  $\text{VO}_2$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Portanto, há concordância entre os resultados previstos experimentalmente e os encontrados, uma vez que a maioria das fases previstas são formadas pelas espécies encontradas no XPS.
- Por meio das análises por GIDRX, foi encontrada a fase  $\text{VO}_2$ . Portanto, há concordância entre os resultados previstos e os encontrados.
- Por meio do cálculo de banda proibida, a fase  $\text{MoO}_3$  foi encontrada. Portanto, há concordância entre os resultados previstos e os encontrados, considerando a tendência de formação de fases mais oxigenadas na extrapolação da faixa de  $\text{N}(\text{O})$ .

Assim, conclui-se que a maioria das fases observadas experimentalmente na amostra 12\_220\_30 são previstas por meio do THERMO-CALC. Suspeita-se, então, que o crescimento dessa amostra foi termodinamicamente controlado, apesar da estimativa de  $\text{N}(\text{O})$  ter prejudicado a análise dessa amostra.

### 12.3.3 Análise comparativa da amostra 12\_220\_40

- Por meio do THERMO-CALC verificou-se que somente as fases  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_8\text{O}_{15}$  e  $\text{MoO}_2$  são formadas. Além disso, a tendência da curva referente ao  $\text{MoO}_2$

(curva 2) de permanecer constante, indica que a formação de  $\text{MoO}_3$  só será possível em uma faixa de  $N(\text{O})$  bem além da extrapolação.

Assim, conclui-se que a análise da amostra 12\_220\_40 foi inviabilizada pela estimativa de  $N(\text{O})$ , que ficou muito abaixo da quantidade experimental.

#### 12.3.4 Análise comparativa da amostra 12\_220\_50

- Por meio do THERMO-CALC verificou-se que somente as fases  $\text{V}_5\text{O}_9$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{11}$  e  $\text{MoO}_2$  são formadas, mesmo extrapolando a quantidade de oxigênio considerada, a exemplo do ocorrido na amostra 12\_220\_40. Verifica-se novamente a tendência da curva referente ao  $\text{MoO}_2$  (curva 3) de permanecer constante, indicando que a formação de  $\text{MoO}_3$  só será possível em uma faixa de  $N(\text{O})$  bem além da extrapolação. Assim, a análise dessa amostra também foi inviável.

Dessa forma, fazendo uma análise dos resultados da série 12, suspeita-se que, em função da concordância dos resultados encontrados com aqueles experimentalmente obtidos, os processos de crescimento dos filmes depositados com taxas de 0,4 e 0,7 Å/s tenham sido termodinamicamente controlados. Entretanto, os filmes crescidos com taxas de 0,8 e 1,0 Å/s tiveram suas análises inviabilizadas em função da estimativa de  $N(\text{O})$ , ter ficado muito abaixo do valor experimental, uma vez que não houve formação da fase  $\text{MoO}_3$ , nem expectativa de sua formação na extrapolação considerada.

As análises das três séries de amostras produzidas mostraram que são necessários ajustes nas estimativas realizadas para o número de mols de oxigênio –  $N(\text{O})$  – presente nas deposições. Entretanto, o THERMO-CALC mostrou-se uma ferramenta útil na predição das fases que formam os filmes depositados, sendo capaz de dar suporte a hipótese formulada nesse trabalho, que relaciona a taxa de crescimento com o tipo de controle, termodinâmico ou cinético, do processo em questão.