

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Angélica Daiane Schneider

**O DESAFIO TECNOLÓGICO DA PRODUÇÃO DE VO₂ POR
SPUTTERING REATIVO: VANTAGENS E LIMITAÇÕES DA TÉCNICA**

Santa Maria, RS
2022

Angélica Daiane Schneider

**O DESAFIO TECNOLÓGICO DA PRODUÇÃO DE VO₂ POR SPUTTERING REATIVO:
VANTAGENS E LIMITAÇÕES DA TÉCNICA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutora em Física.**

ORIENTADOR: Prof. Lucio Strazzabosco Dorneles

Santa Maria, RS
2022

Angélica Daiane Schneider

**O DESAFIO TECNOLÓGICO DA PRODUÇÃO DE VO₂ POR SPUTTERING REATIVO:
VANTAGENS E LIMITAÇÕES DA TÉCNICA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutora em Física.**

Aprovado em 22 de setembro de 2022:

Lucio Strazzabosco Dorneles, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)

Matheus Gamino Gomes, Dr. (UFRN)

Wladimir Hernandez Flores, Dr. (UNIPAMPA)

Natália de Freitas Daudt, Dra. (UFSM)

Artur Harres de Oliveira, Dr. (UFSM)

Santa Maria, RS
2022

AGRADECIMENTOS

Ao chegar ao fim desta etapa, agradeço a todos que me apoiaram, em especial:

- aos meus orientadores Schelp e Lucio, pelos valiosos ensinamentos, amizade e confiança;

- aos colegas e professores da família LMMM, pela ajuda e pelos momentos de descontração: Artur, Ricardo, Josué, Juliano, Carara, Paula, Junara, Gazola, Dugato, Denilson, Diego, Rafael, Oreci, Tássia, Wagner, Johny, Jayaraj, Bruno, Tulio, Heloisa, Jonathan, Mori e Gamino;

- aos meus pais, Valdir e Elveni Schneider, pela educação e incentivo;

- à minha vó e minhas irmãs, pelo apoio e pelos mimos;

- à minha irmã Viviane e ao Eduardo, pelo apoio constante e incondicional;

- ao Walter, por todo apoio emocional e paciência, especialmente nos momentos finais da escrita desta tese;

- às minhas amigas Sandi, Criciele e Dani, pelos momentos de descontração e afeto recebido;

I would like to give my thanks as well:

- To my advisor in TCD, Plamen Stamenov, for all the effort put into my fellowship;

- To the professor emeritus J.M.D. Coey for the lectures I had the pleasure to attend;

- To the colleagues in the Magnetism and Spin Electronic Group, for all the help: Venky, Gwenael, Jean, Niclas, Pilar, Lucy, Brian, Simon, Tim, Ross, Jack, Ajay, Zexiang, Sruthy, Rui.

Enfim, a todos aqueles que porventura não foram citados mas que contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001." "This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001.";

*Ver aquilo que temos diante do nariz re-
quer uma luta constante.*

(George Orwell)

RESUMO

O DESAFIO TECNOLÓGICO DA PRODUÇÃO DE VO₂ POR SPUTTERING REATIVO: VANTAGENS E LIMITAÇÕES DA TÉCNICA

AUTORA: Angélica Daiane Schneider

ORIENTADOR: Lucio Strazzabosco Dorneles

O dióxido de vanádio (VO₂) apresenta uma transição semicondutor-metal (SMT) próxima a temperatura ambiente, juntamente com uma transição de fase estrutural (monoclínica-tetragonal ou triclínica-tetragonal). A primeira observação desse efeito já tem 60 anos, mas a física por trás do fenômeno ainda não está completamente clara. Do ponto de vista fundamental, atualmente o VO₂ está incluso na classe de materiais complexos, onde a interação entre vários mecanismos determina as propriedades físicas. Como outros sistemas dessa classe, o comportamento próximo a transição é fortemente sensível a estequiometria e morfologia do material, com impacto em suas aplicações. Por sua vez, a produção de amostras de VO₂ por *sputtering* em larga escala é atrativa do ponto de vista tecnológico por causa das temperaturas em que este opera. Neste trabalho exploramos a produção sobre substratos de silício de filmes finos de VO₂ pela técnica de *sputtering reativo* visando estabelecer a sua versatilidade e os seus limites de reprodução. Mais de vinte amostras foram produzidas, e usadas para avaliar efeitos do envenenamento do alvo metálico (a partir de medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e monitoramento da impedância do alvo), bem como da composição da atmosfera na câmara (utilizando um analisador de gás residual (RGA)) sobre a qualidade das amostras. Foram também estudadas as características cristalográficas e morfológicas de algumas amostras produzidas sob diferentes parâmetros. Para visualizar a topografia das amostras foi usado o microscópio de força atômica (AFM). As fases cristalográficas e suas transições foram caracterizadas por difração de raios X e, a partir destas medidas, foram realizadas simulações de RX e curvas de Williamsom-Hall (W-H) com o intuito de entender o papel das deformações no crescimento dos filmes. Elas mostram que o sistema assume estruturas cristalográficas que descrevem uma trajetória no diagrama de fases do VO₂ massivo. Resultados iniciais sobre a resposta elétrica com corrente perpendicular ao substrato são mostrados. Tais resultados foram obtidos com a técnica de microscopia de força atômica de sonda condutora (CP-AFM) em amostras produzidas sobre eletrodos metálicos. Medidas de suscetibilidade magnética em função da temperatura e curvas de magnetização foram realizadas e são apresentadas, indicando caminhos promissores a serem explorados.

Palavras-chave: Dióxido de Vanádio. Transição Semicondutor-Metal. Sputtering.

ABSTRACT

THE TECHNOLOGICAL CHALLENGE OF VO₂ PRODUCTION BY REACTIVE SPUTTERING: ADVANTAGES AND LIMITATIONS OF THE TECHNIQUE

AUTHOR: Angélica Daiane Schneider
ADVISOR: Lucio Strazzabosco Dorneles

The vanadium dioxide (VO₂) presents a semiconductor-to-metal (SMT) transition near room temperature, as well as a structural phase transition (monoclinic-tetragonal or triclinic-tetragonal). The first report on SMT is from 60 years ago, but the underneath physics is still not completely clear. From the fundamental point of view, the current trend is to include the VO₂ in the class of complex materials, where the interplay among several mechanisms determines the physical properties. Like other systems of this class, the behavior near transition is strongly related to the material stoichiometry and morphology, which impacts its applications. On the other hand, the production of VO₂ samples using sputtering in a large scale is attractive because of the work temperature of this system. In this work we explore the production of VO₂ thin films on silicon substrates by reactive sputtering technique in order to establish its versatility and its reproduction limits. More than twenty samples were produced and used to evaluate the effects of metal target poisoning (by using XPS measurements and monitoring of the target impedance), as well as the atmosphere composition inside the chamber (by using a RGA) on the samples quality. The crystallographic and topographic characteristics of some samples produced under distinct parameters were also investigated. In order to analyze the sample surfaces the atomic force microscope was used. The crystallographic phases and its transitions were analyzed by X ray diffraction and from this measurements XR simulations and Williamsom-Hall (W-H) plot were performed to understand the role played by the strain in the film growth. They show that the system assumes crystallographic structures that describe a trajectory in the bulk VO₂ phase diagram. Initial results on the electrical response with the current perpendicular to the substrate are shown. Such results were obtained with the CP-AFM technique in samples produced over metallic electrodes. Magnetic susceptibility measurements as a function of temperature and magnetization curves were performed and are presented, indicating promising paths to be explored.

Keywords: Vanadium Dioxide. Semiconductor to Metal Transition. Sputtering.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Diagrama de fase dos óxidos de vanádio	14
Figura 1.2 – Exemplo de mudança de resistividade em função da temperatura para uma amostra de VO ₂ . A curva vermelho representa a curva de aquecimento e a azul, de resfriamento.	15
Figura 1.3 – Diagrama de fase para o VO ₂	16
Figura 1.4 – Vista da posição dos íons para a estrutura metálica rutila e isolantes M2, T e M1. Em verde a posição dos íons na estrutura R, em rosa M2, em azul T e em Os círculos em verde representam o deslocamento em relação as posições da fase rutila.	17
Figura 1.5 – Transmissão S ₂₁ (decibéis) de linhas CPW (guias de onda coplanares convencionais) depositadas em Al ₂ O ₃ . Em (a) temos um filme de VO ₂ conectando a guia ao terra, em (b) um filme de VO ₂ em série com a guia.	19
Figura 1.6 – (A) Dispositivo montado com um ressonador de anel dividido (SRR) produzido por litografia sobre o filme de VO ₂ . (B) Respostas do VO ₂ numa medida de transporte e sua influência na frequência de ressonância (C) Medida de espectroscopia do ressonador.	20
Figura 1.7 – (a) Configuração de uma janela inteligente, VO ₂ sobre SiO ₂ . (b) Reflectividade especular em alta (linha pontilhada) e baixa (linha sólida) temperatura.	21
Figura 1.8 – (a) Resposta em tempo real de sensores de VO ₂ sob concentração de amônia (NH ₃) crescente. A resposta da magnitude após três ciclos é mostrada em (b) para concentrações de amônia entre 20 e 45 ppm de amônia (ar seco sintético).	22
Figura 1.9 – Curvas da tensão no alvo em função do fluxo de oxigênio para um alvo de alumínio no modo corrente constante, mantendo a pressão parcial de argônio constante. A formação de Al ₂ O ₃ no alvo é acompanhada de rápida transição na tensão e funciona como marcador do ponto de operação. Cada curva representa um valor de corrente diferente.	24
Figura 1.10 – Tensão na descarga de um alvo de vanádio como função da pressão parcial de oxigênio na mistura. Essa curva é separada em quatro regiões distintas.	25
Figura 1.11 – Principais fases identificadas por DRX em óxidos de vanádio produzidos por magnetron sputtering reativo como função das condições de deposição.	26
Figura 2.1 – Exemplo de curva de XPS para uma amostra de VO ₂ na região dos picos do V e O. O pico próximo a 516 eV é referente ao V2p _{3/2} , a 523 eV a V2p _{1/2} e a 530 eV é O1s. O ajuste dos picos foi feito no software CasaXPS e de acordo com os picos ajustados no pico V2p _{3/2} podem ser definidos os estados de oxidação presentes na amostra, neste caso +3 (515 eV) e +4 (517 eV).	31
Figura 2.2 – Difrátômetro disponível no LMMM.	32
Figura 2.3 – Medida de elipsometria espectroscópica. Em (a) temos os valores ajustados para espessura da camada de dióxido de vanádio e da camada de óxido nativo. Em (b) a medida da luz polarizada que é mostrada em duas componentes representadas em verde e vermelho na figura. O modelo	

- ajustado corresponde a linha pontilhada. Essa medida foi feita na amostra VO₂_TD_200, produzida em TCD. 36
- Figura 3.1 – XPS de amostras de VO₂ produzidas com 200 W. A curva em (a) é VO₂, referente a amostra VO₂_TD_200. As curvas em (b) estão sobrepostas e representam amostras de V₆O₁₃ (V6013_TD_2 e V6013_TD_4), que é um composto de valência mista (fase de Wadsley). Apesar de todas apresentarem os mesmos estados de oxidação há um deslocamento para a direita nos picos do vanádio. Todas essas amostras foram produzidas em TCD. 38
- Figura 3.2 – XPS das amostras variando a potência da fonte. Todas possuem uma razão argônio oxigênio de 50:2 sccm, 10 mTorr de pressão total e substrato aquecido a 500^oC. Com relação aos estados de oxidação do vanádio, no pico referente a V 2p_{3/2} a curva laranja representa V⁺⁵, a curva em rosa V⁺⁴ e a curva marrom V⁺³. Amostras produzidas em TCD. 40
- Figura 3.3 – DRX de amostras produzidas no TCD e medidas no equipamento Panalytical. A curva azul é de uma amostra de V₂O₅ (V2O5_TD). A verde é VO₂ (VO2_TD_200). As demais são amostras produzidas com os mesmos parâmetros daquela da curva verde (V6013eV2O5_TD, V6013eVO2_TD). 41
- Figura 3.4 – Medidas realizadas no RGA do TCD ao longo de um processo de descarga em atmosfera reativa de vanádio de meia hora. A medidas estão apresentadas em taxa de contagem. Em (a) temos as contagens de O₂, enquanto em (b) água e o isótopo ¹⁸O. Esta medida foi realizada em TCD. 42
- Figura 3.5 – Amostra de VO₂ produzida em cunha no LMMM. O eixo posição representa o ponto da amostra em que a medida de DRX foi realizada, sendo 0 no ponto menos espesso e 16 o mais espesso. Onde (a) representa as medidas feitas a temperatura ambiente e (b) a 70^oC. Medidas realizadas no LMMM. 43
- Figura 3.6 – Imagens de AFM da amostra produzida em cunha referente ao DRX 3.5 adquiridas em temperatura ambiente. A imagem (a) representa a parte com menor tempo de deposição (posição 1), (b) intermediário (posição 8) e (c) o maior (posição 15). Amostra produzida e medida no LMMM. 44
- Figura 3.7 – Medidas de XPS em filmes sem adição de oxigênio na atmosfera. Os filmes foram produzidos em sequência, no TCD. As amostras são (a) VO_x_TD_1, (b) VO_x_TD_3, (c) VO_x_TD_9 e (d) VO_x_TD_27. Essas medidas foram feitas em TCD. 46
- Figura 3.8 – Porcentagem de oxigênio na composição do filme em função do tempo de descarga acumulado, baseado nos valores obtidos em 3.7. A barra de erro neste caso é aproximadamente do tamanho dos pontos. 47
- Figura 3.9 – Monitoramento da tensão no alvo de vanádio (em preto) e da pressão parcial de O₂ (em vermelho) em função da variação do fluxo de O₂ na atmosfera reativa, com a potência mantida fixa em 40 W e o fluxo de argônio mantido em 20 sccm. Estas medidas foram obtidas através da plataforma Arduino (tensão no alvo e fluxo de O₂) e do RGA (pressão parcial de O₂) e foram obtidas no LMMM. 49
- Figura 3.10 – (a) DRX da amostra VO₂_LM_Si2, produzida no LMMM, para temperaturas entre 25 e 95^oC, medidas no LMMM.(b) Morfologia da superfície na mesma amostra obtida com microscopia de força atômica (medida reali-

	zada por André Gündel - Universidade Federal do Pampa) (c) Representação qualitativa de um diagrama de fases do VO ₂ , com um esboço das posições ocupadas pela amostra (faixa em vermelho) quando as temperaturas são iguais àquelas das medidas de DRX.	51
Figura 3.11	– Imagens de AFM da amostra VO ₂ _LM_Si2 onde (a) é uma imagens com tons de cinza num espectro contínuo, já em (b) a edição é em "curvas de nível"evidenciando as facetas presentes na superfície. E (c) é uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão onde se pode ver o perfil da mesma.	52
Figura 3.12	– (a) DRX da amostra VO ₂ _LM_Si3, produzida no LMMM, medida entre 25 e 83°C no LMMM.(b) Morfologia da mesma, medida em um AFM (medida realizada por André Gündel - Universidade Federal do Pampa). (c) Diagrama de fases do VO ₂ , as faixas em vermelho representam a posição que esta amostra se encontra no diagrama em cada medida.	55
Figura 3.13	– (a) DRX da amostra VO ₂ _Ta_2h,em produzida no LMMM, em temperaturas entre ambiente e 66°C, medidas na linha XRD2.(b)Formato da mesma. (c) Diagrama de fases do VO ₂ , as faixas em vermelho representam a posição que esta amostra se encontra no diagrama em cada medida.	57
Figura 3.14	– (a) DRX da amostra VO ₂ _LM_T, produzida no LMMM, medidas entre temperatura ambiente e 90°C na linha XRD2 (LNLS).(b) Morfologia da amostra. (c) Diagrama de fases do VO ₂ , as faixas em vermelho representam a posição que esta amostra se encontra no diagrama em cada medida.	59
Figura 3.15	– Simulações de DRX da amostra VO ₂ _LM_T. A curva vermelha é a simulada, enquanto a que apresenta símbolos é a medida referente a temperatura de (a)25°C, (b)50°C, (c)72°C e (d)81°C.	60
Figura 3.16	– Porcentagem do volume ocupado por cada fase cristalográfica em função da temperatura na amostra que apresenta fase triclinica em temperatura ambiente (VO ₂ _LM_T).	61
Figura 3.17	– DRX da amostra VO ₂ _LM_Si, produzida no LMMM, em preto a temperatura ambiente e em vermelho em 70 °C. Picos mostrados na varredura em temperatura ambiente correspondendo as direções <0 n n> da fase M1, e após a transição a direção <n n 0> da fase R. Sendo os gráficos correspondentes a n=1, n=2 e n=3 respectivamente. Também podem ser identificados outras orientações presentes como a (211) da fase M1, (121) e (242) da fase R e (-201), (-402) e (-603) da fase T. Medida feita no LNLS.	62
Figura 3.18	– W-H produzido a partir dos difratogramas em 3.17, as duas curvas apresentadas são referentes a família {011} da fase M1 e {110} da fase R. ..	63
Figura 3.19	– DRX da amostra VO ₂ _LM_T, produzida no LMMM, em preto a temperatura ambiente e em vermelho em 90°C. Picos mostrados na varredura correspondendo em 25 °C a direção <-2n 0 n> da fase T e em 90 °C a família <n n 0> da fase R. Medida feita no LNLS.	63
Figura 3.20	– W-H produzido a partir dos difratogramas em 3.19, as duas curvas apresentadas são referentes a família {-201} da fase T (quadrados) e {110} da fase R (circunferências).	65
Figura 3.21	– DRX da amostra VO ₂ _Ta_2h, produzida no LMMM, em preto a tempe-	

	<p>ratura ambiente e em vermelho em 66°C. Picos mostrados na varredura correspondendo em 25 °C a direção $\langle 0\ n\ n \rangle$ da fase M1 e em 66 °C a família $\langle n\ n\ 0 \rangle$ da fase R. Sendo os gráficos correspondentes a $n=1$, $n=2$ e $n=3$ respectivamente. Além destes podem ser identificadas outras orientações presentes como a (211) da fase M1, (121) e (242) da fase R. Medida feita no LNLS.</p>	66
Figura 3.22	<p>– W-H produzido a partir dos difratogramas em 3.17, as duas curvas apresentadas são referentes a família {011} da fase M1 e {110} da fase R. Os pontos em vermelho representam a posição no gráfico dos picos referentes a orientação (211) da fase M1 em temperatura ambiente a da orientação (121) da fase R em 66°C.</p>	67
Figura 3.23	<p>– DRX da amostra VO2_Pd_2h, produzida no LMMM, (medida com 8 keV, no LMMM). Em azul, o pico característico da fase M1, em vermelho da fase R.</p>	68
Figura 3.24	<p>– DRX da amostra VO2_Pd_1hA em temperatura ambiente, produzida no LMMM, (medido com 8 keV, no LMMM). Em azul, o pico característico da fase M1, em laranja da fase T.</p>	69
Figura 3.25	<p>– Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras VO2_Pd_2h e VO2_Ta_2h.</p>	70
Figura 3.26	<p>– Topografia das amostras (a) VO2_Pd_2h e (b) VO2_Ta_2h.</p>	70
Figura 3.27	<p>– (a) Imagem de topografia da amostra VO2_Pd_1h A, produzida no LMMM;(b) perfil da topografia; (c)mapa de corrente medida na mesma região; (d) perfil da corrente. Medida realizada no LMMM.</p>	71
Figura 3.28	<p>– Medidas de magnetização das amostras de VO₂ (a) VO2_LM_T, medida num AGFM no LMMM; (b) em preto uma amostra na fase M1 (VO2_LM_Si), e em vermelho uma triclinica (VO2_LM_T2), medidas num magnetômetro SQUID, no TCD.</p>	73
Figura 3.29	<p>– Medidas de magnetização em função da temperatura de uma amostra de VO₂ na fase T (VO2_LM_T), realizada num magnetômetro SQUID (no TCD) com campo aplicado de 2T.</p>	74
Figura A.1	<p>– Esquema de um sistema de magnetron sputtering DC.</p>	83
Figura B.1	<p>– Seção transversal de um tubo de raios X selado (esquemático).</p>	84
Figura B.2	<p>– Efeito da tensão e da deformação na posição dos picos de difração. (a) amostra relaxada (b) amostra sob efeito de tensão e (c) de deformação.</p>	85
Figura C.1	<p>– Diagrama simplificado de um microscópio de força atômica.</p>	86
Figura D.1	<p>– Componentes básicos de um equipamento de XPS.</p>	88
Figura D.2	<p>– Exemplo de varredura (survey) em uma amostra SnO₂. Os picos estão identificados na figura.</p>	89
Figura E.1	<p>– Ondas de luz polarizada s- e p- interagindo um material com índice de refração distinto ao do ar.</p>	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>AC</i>	do inglês, campo alternado
<i>AFM</i>	do inglês, microscopia de força atômica
<i>AGFM</i>	do inglês, magnetômetro de gradiente de campo alternado
<i>CIF</i>	do inglês, ficha de informação cristalográfica
<i>CIP</i>	do inglês, corrente no plano
<i>CP – AFM</i>	do inglês, microscopia de força atômica de sonda condutora
<i>CPP</i>	do inglês, corrente perpendicular ao plano
<i>CVD</i>	do inglês, deposição de vapor químico
<i>DC</i>	do inglês, corrente Contínua
<i>DRX</i>	Difração de raios X
<i>FWHM</i>	do inglês, largura de meia intensidade
<i>GLP</i>	Gás liquefeito de petróleo
<i>ICSD</i>	Inorganic Crystal Structure Database
<i>LDA</i>	do inglês, aproximação de densidade local
<i>LMMM</i>	Laboratório de Magnetismo e Materias Magnéticas
<i>MIT</i>	do inglês, transição metal-isolante
<i>PVD</i>	do inglês, deposição de vapor físico
<i>PLD</i>	do inglês, deposição por laser pulsado
<i>RF</i>	radiofrequência
<i>RGA</i>	do inglês, analisador de gás residual
<i>RX</i>	Raios X
<i>SCCM</i>	do inglês, centímetros cúbicos por minuto
<i>SPM</i>	do inglês, microscopia de varredura por sonda
<i>SMT</i>	do inglês, transição semicondutor-metal
<i>TMO</i>	do inglês, óxidos de metais de transição
<i>TCD</i>	Trinity College Dublin
<i>XPS</i>	do inglês, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

A_{eff}	área de contato efetivo
dB	decibéis
Cu	Cobre
d_{hkl}	Distância interplanar dos planos cristalográficos
GHz	GigaHertz
I	corrente
MHz	MegaHertz
$M1$	Fase monoclinica do VO_2
$M2$	Fase monoclinica do VO_2
n	Ordem de difração
R	Fase rutila do VO_2
T_a	Temperatura da amostra
T_s	Temperatura do substrato
T	Fase triclinica do VO_2
κ	constante de dissipação
λ	Comprimento de onda
θ	Ângulo dos feixes difratados
ϕ	Função trabalho
f	Frequência
K	Energia cinética

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	SISTEMA V-O	14
1.2	DIÓXIDO DE VANÁDIO	15
1.3	ESTRUTURA CRISTALINA	16
1.4	MECANISMOS FÍSICOS DA TRANSIÇÃO METAL-ISOLANTE	17
1.5	APLICAÇÕES	18
1.6	PRODUÇÃO DE VO ₂	22
1.6.1	Controle da Estequiometria no sputtering reativo	23
2	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	28
2.1	PRODUÇÃO DE AMOSTRAS	28
2.2	ANALISADOR DE GÁS RESIDUAL (RGA)	29
2.3	MEDIDAS UTILIZANDO O ARDUINO	30
2.4	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X	30
2.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	31
2.6	SIMULAÇÕES DE DRX	33
2.7	CURVAS DE WILLIAMSON-HALL	33
2.8	MICROSCOPIAS	34
2.9	ESTIMATIVA DA ESPESSURA	35
2.10	MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO	36
3	RESULTADOS	38
3.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	50
3.1.1	Caracterização estrutural, morfológica e o diagrama de fases do VO₂	50
3.2	CURVAS DE WILLIAMSON-HALL	61
3.3	AMOSTRAS COM ELETRODOS METÁLICOS	67
3.3.1	Morfologia	69
3.3.2	CP-AFM	70
3.4	MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO	72
4	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	75
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
	APÊNDICE A – MAGNETRON SPUTTERING REATIVO	82
A.1	MAGNETRON SPUTTERING	82
A.1.1	Magnetron Sputtering Reativo	82
	APÊNDICE B – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	84
	APÊNDICE C – MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA	86
C.1	CP-AFM	87
	APÊNDICE D – ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X	88
	APÊNDICE E – ELIPSOMETRIA ESPECTROSCÓPICA	90

1 INTRODUÇÃO

O VO_2 se encontra entre os óxidos de metais de transição (TMO) que apresentam transição metal-isolante ou metal-semicondutor. Do ponto de vista da física fundamental, mesmo depois de 60 anos da descoberta da transição por Morin (1959), o papel desempenhado pelas correlações eletrônicas ainda é motivo de controvérsia (KHAN, 2020; NARAYAN; BHOSLE, 2006). Há quem defenda que a elucidação dos mecanismos físicos responsáveis pela transição no VO_2 seria chave para estabelecer uma conexão entre materiais tão díspares como supercondutores de alta temperatura crítica e materiais com magnetorresistência colossal (perovskitas) (CAO et al., 2009). Junto com essa transição elétrica ocorre uma transição cristalográfica e as características ópticas, elétricas, magnéticas e mecânicas do material sofrem mudanças.

Por esse material apresentar essa transição em valores próximos a temperatura ambiente o seu potencial para aplicações tecnológicas é enorme. Por isso, no capítulo introdutório desta tese faz-se uma breve revisão do conhecimento já bem estabelecido sobre o sistema V-O, o VO_2 , as fases cristalinas que o material pode apresentar na forma de filmes, algumas aplicações tecnológicas possíveis, além de uma revisão sobre o processo de produção.

O objetivo deste trabalho foi produzir filmes de VO_2 por *magnetron sputtering* reativo com diferentes parâmetros e a partir daí investigar os efeitos destes no material produzido, como as propriedades estruturais, com o intuito de determinar os limites da técnica. A partir desta técnica, filmes de VO_2 podem ser produzidos sobre substratos com temperaturas a partir de 350 °C, valor que é compatível com as outras etapas de produção de dispositivos de microeletrônica, tornando o atraiante para aplicações neste ramo. Para esta investigação nos valem de uma série de testes e análises que serão vistas ao longo do capítulo 2.

No capítulo de resultados serão abordadas medidas estruturais, topográficas e elétricas realizadas em amostras produzidas a partir desta técnica, além de resultados preliminares de um estudo que explora o comportamento magnético que amostras de VO_2 podem, sob certas condições, apresentar. Também são apresentadas simulações dos difratogramas e curvas de Williamson-Hall.

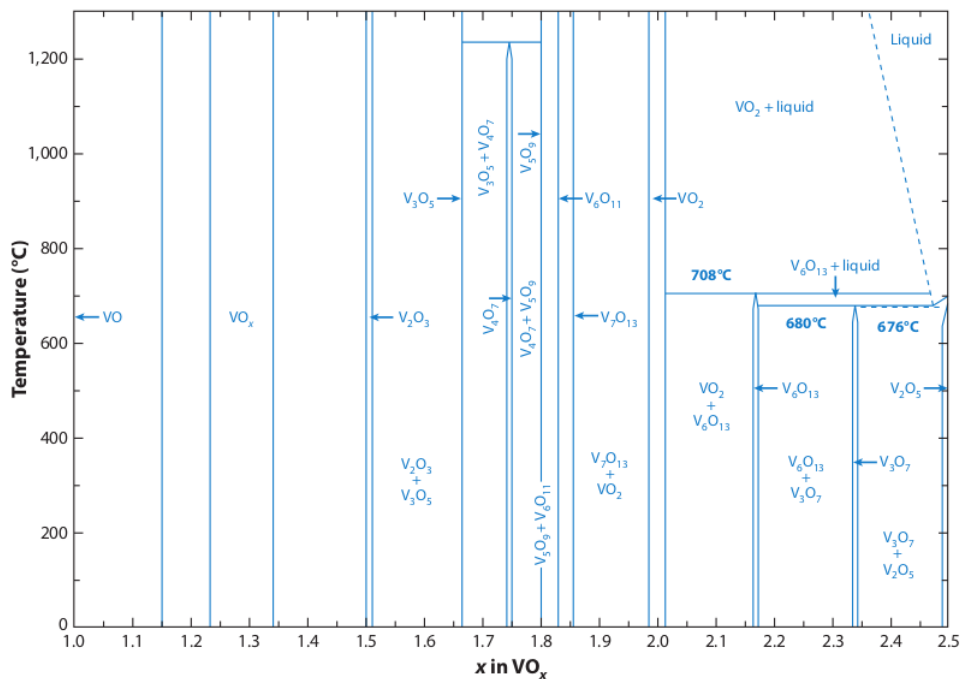
1.1 SISTEMA V-O

O vanádio (V) é um elemento pertencente ao grupo dos metais de transição, possuindo assim o orbital d parcialmente preenchido, o que faz com que ele apresente diferentes estados de valência. Devido a isso, ao se ligar com o oxigênio (O) ele pode apresentar diversas estequiometrias, como pode ser visto no diagrama de fases da figura 1.1.

Vários destes compostos já foram estudados devido as suas propriedades e potencial tecnológico. Os mais conhecidos são, o pentóxido de vanádio (V_2O_5), um isolante usado frequentemente como catalisador (REDDY; VARMA, 2004), o trióxido de vanádio (V_2O_3) que sofre uma transição em ~ 160 K de uma fase isolante antiferromagnética para uma fase metálica paramagnética (MCWHAN; RICE; REMEIKA, 1969), e dióxido de vanádio (VO_2), que é o objeto do presente estudo. Além destes, V e O formam também os compostos de valência mista como é o caso das fases de Magnéli (V_nO_{2n-1}), como o V_4O_7 e o V_3O_5 , (SCHWINGENSCHLÖGL; EYERT, 2004) e fases de Wadsley ($V_{2n}O_{5n-1}$), como o V_6O_{13} (DEMETER; NEUMANN; REICHEL, 2000).

Estas variações na estequiometria apresentada influenciam fortemente nas características cristalinas e elétricas do material em geral, e em particular nas transições metal-isolante (MIT) que vários destes compostos apresentam (YANG; KO; RAMANATHAN, 2011).

Figura 1.1 – Diagrama de fase dos óxidos de vanádio.



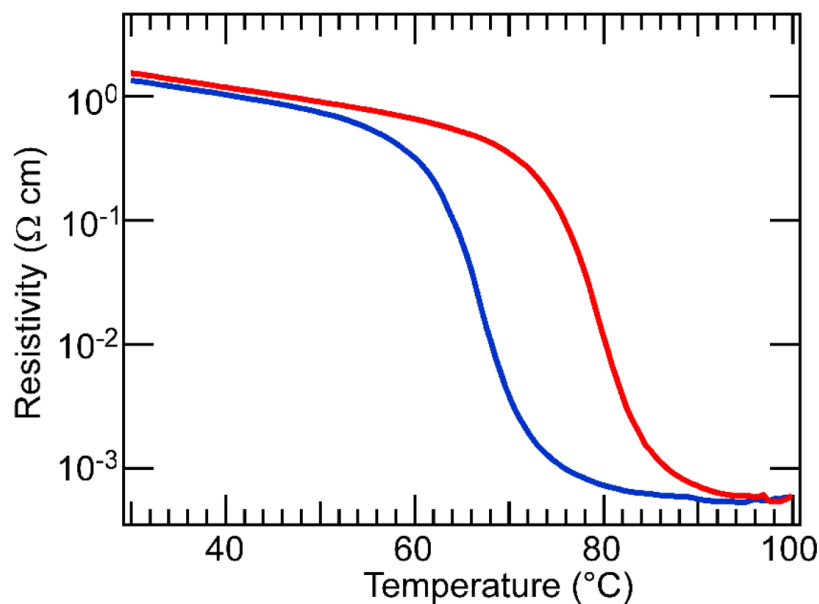
Fonte: Yang, Ko e Ramanathan (2011).

1.2 DIÓXIDO DE VANÁDIO

O dióxido de vanádio (VO_2) apresenta uma transição semicondutor-metal (SMT) próxima da temperatura ambiente (341 K ou 68°C). Essa transição de primeira ordem ocorre normalmente de uma fase isolante monoclínica (M1) para uma estrutura tetragonal do tipo rutila (R), embora durante a transição possam aparecer outras fases sob certas condições de temperatura e tensão (pressão). Ela é acompanhada por uma brusca mudança nas propriedades elétricas e óticas, o que lhe confere um grande potencial em aplicações tecnológicas, especialmente porque a SMT pode ser induzida termicamente, eletricamente, opticamente, aplicando uma tensão no material ou ainda através de perturbações magnéticas (KE et al., 2018).

A SMT do VO_2 foi observada pela primeira vez por F.J. Morin em 1959 a partir de medidas de condutividade em função da temperatura (MORIN, 1959), e 60 anos depois, apesar dos diversos estudos publicados, seus mecanismos fundamentais ainda são motivos de debate.

Figura 1.2 – Exemplo de mudança de resistividade em função da temperatura para uma amostra de VO_2 . A curva vermelho representa a curva de aquecimento e a azul, de resfriamento.



Fonte: Hattori et al. (2020).

Na figura 1.2 pode ser observado o aspecto da curva de resistividade em função da temperatura durante essa transição (SMT). Nesta curva a transição ocorre entre 65 e 77 graus Celsius, mas estes valores podem ser modulados por dopagem. Também a forma geral da curva do VO_2 durante esse processo pode ser alterada, por ser altamente sensível a fatores como estequiometria, continuidade e estrutura da amostra (HATTORI et

al., 2020).

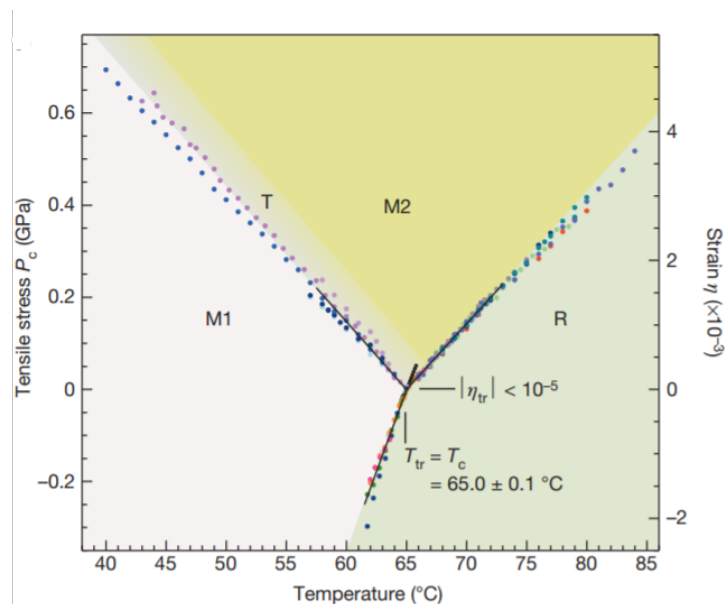
Os pontos de transição de fase no aquecimento e resfriamento não coincidem, evidenciando a existência de uma histerese térmica. Enquanto cristais *bulk* apresentam uma histerese de $\sim 1^\circ\text{C}$, em filmes finos esta pode ser da ordem de 10 a 15°C , podendo ser ainda maior em nanopartículas (NAG; JR, 2008).

1.3 ESTRUTURA CRISTALINA

O VO_2 pode, dependendo das condições de produção, apresentar diferentes estruturas cristalinas. Entre elas: monoclinica (M1), monoclinica (M2), triclinica (T), que aparecem em temperaturas menores do que a temperatura de transição, e tetragonal rutila (R), depois da transição de fase estrutural.

Um diagrama de fase relacionando condições de tensão (*stress*), deformação ou alongação (*strain*) e temperatura pode ser visto na figura 1.3. Essa competição entre as fases isolantes (M1, M2 e T), segundo Atkin et al. (2012) pode ser crítica para entendermos os mecanismos físicos que levam a transição.

Figura 1.3 – Diagrama de fase para o VO_2 .



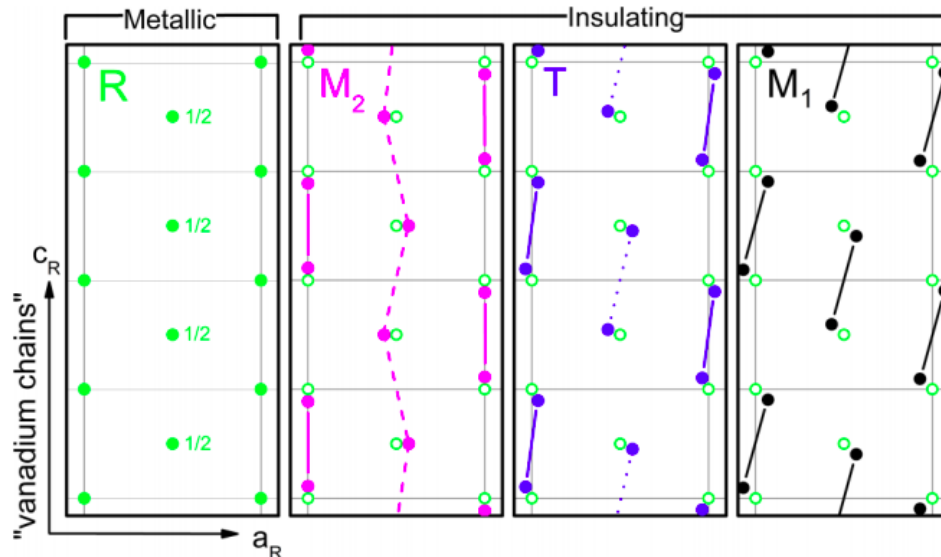
Fonte: Park et al. (2013).

Conforme pode ser observar na figura 1.4, a fase M1 os átomos de vanádio são emparelhados e inclinados, formando cadeias em zigue-zague ao longo do eixo c. Já a fase M2, podemos separar em duas sub-redes, A e B. Uma sub-rede externa (A) que contém pares de vanádio os átomos são fortemente pareados ao longo da direção c, e

uma sub-rede interna (B), constituída por um par de vanádios rodeado por átomos de oxigênio, formando cadeias em forma de zigue-zague na mesma direção da sub-rede A. E a fase triclinica (T), por sua vez, é uma fase intermediária entre M1 e M2 (ATKIN et al., 2012).

Durante a transição, a estrutura cristalográfica do VO_2 se transforma de uma fase semicondutora ou isolante (M1, M2 ou T) em uma estrutura tetragonal de alta simetria do tipo rutila (R), com os átomos de vanádio assumindo os vértices do tetraedro e rodeados por átomos de oxigênio. Essa transição pode ocorrer por diversos caminhos como M1-R, M1-M2-R, M1-T-M2-R, T-M2-R (WU et al., 2013). Uma vista da posição dos íons em cada uma das estruturas pode ser observada na figura 1.4.

Figura 1.4 – Vista da posição dos íons para a estrutura metálica rutila e isolantes M2, T e M1. Em verde a posição dos íons na estrutura R, em rosa M2, em azul T e em Os círculos em verde representam o deslocamento em relação as posições da fase rutila.



Fonte: Huffman et al. (2017).

1.4 MECANISMOS FÍSICOS DA TRANSIÇÃO METAL-ISOLANTE

Concomitante com essa rápida e reversível transição de fase estrutural, o VO_2 sofre também uma transição metal-isolante (MIT), ou semicondutor-metal (SMT), podendo esta ser caracterizada por variações enormes na resistividade, de 3 a 5 ordens de magnitude (IMADA; FUJIMORI; TOKURA, 1998; YANG; KO; RAMANATHAN, 2011). Como elas ocorrem juntas, é comum associar essa formação de dímeros à abertura de uma lacuna nas bandas de energia permitidas do material.

Há dois mecanismos principais disponíveis em física do estado sólido para abordar as MITs, e elas tem sido concorrentes na explicação da transição do VO₂, Peierls e Mott-Hubbard.

Na transição de Peierls, interações entre elétrons na banda de condução e a rede (interação elétron-fônon) podem favorecer energeticamente, sob certas condições, a introdução de distorções na rede com a abertura de um *gap* na estrutura de banda eletrônica. Esse modelo se ajusta bem em caso de sistemas onde as transições estrutural e elétrica aparecem juntas, o qual parece ser o caso do VO₂, e foi o primeiro a ser proposto para explicar suas propriedades (GOODENOUGH, 1971). Como a transição de Peierls é um modelo de bandas, simulações baseadas em aproximação de densidade local (LDA) são justificadas e foram realizadas acima e abaixo da temperatura crítica, mostrando que um *gap* de banda é introduzido pela sobreposição de orbitais nos dímeros (WENTZCOVITCH; SCHULZ; ALLEN, 1994). Mais recentemente, vibrações na rede tem mostrado desempenhar um papel na estabilização da fase metálica e no impulsionamento da transição (BUDAI et al., 2014), o que é um efeito esperado da transição de Peierls. Mas mesmo nas versões mais refinadas dessa abordagem, o valor do *gap* de energia encontrado está longe de 0,6 eV, que é o encontrado na literatura para a fase M1.

Há também quem defenda que o comportamento do VO₂ se dá dessa forma por ele ser um isolante do tipo Mott-Hubbard, onde a correlação eletrônica desempenha o papel principal na formação de *gaps* (ZYLBERSZTEJN; MOTT, 1975; BASU et al., 2020). O modelo não necessariamente envolve interações com a rede, e tem explicado com sucesso a transição elétrica e fases magnéticas de TMOs.

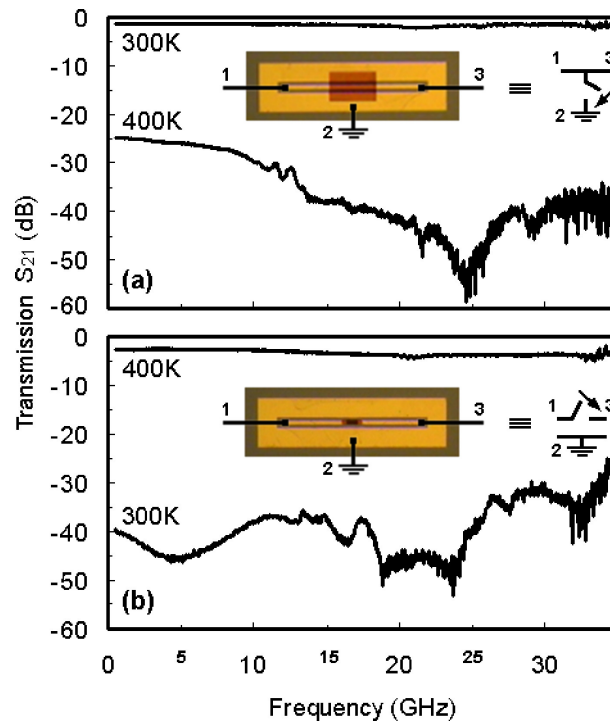
Nas últimas décadas, diversas contribuições defendendo um dos dois modelos no caso do VO₂ têm sido publicadas, mas aparentemente nem Mott-Hubbard, nem a abordagem de Peierls tem sido capaz, pelo menos não sozinhas, de gerar um panorama completo dos processos encontrados no VO₂.

1.5 APLICAÇÕES

Paralelamente ao debate sobre o mecanismo fundamental, muitas aplicações têm sido propostas para este material. Elas são baseadas nas características elétricas, ópticas, ou mecânicas que apresentam variações durante a transição semicondutor-metal. Estas aplicações incluem filtros de radiofrequência (RF), como no caso da figura 1.5 (a). Nesta configuração a adição de um filme de VO₂ numa guia de onda induz pequenas perdas na propagação do sinal quando está no estado semicondutor, mas quando o filme passa para o estado metálico este promove um curto-circuito entre a guia e o aterramento, atenuando uma larga faixa de frequências com atenuações maiores do que 25 dB até 12 GHz e maiores do 35 dB de 13 a 35 GHz. O efeito contrário pode ser atingido na configuração

mostrada em (b), quando o filme está em série com a guia de onda. Neste caso, em temperatura ambiente o filme de VO₂ bloqueia a propagação do sinal, com uma atenuação média de 40 dB na janela de 500 MHz a 35 GHz. Quando o VO₂ transita para o estado metálico o sinal é transmitido com perdas menores do que 2.5 dB.

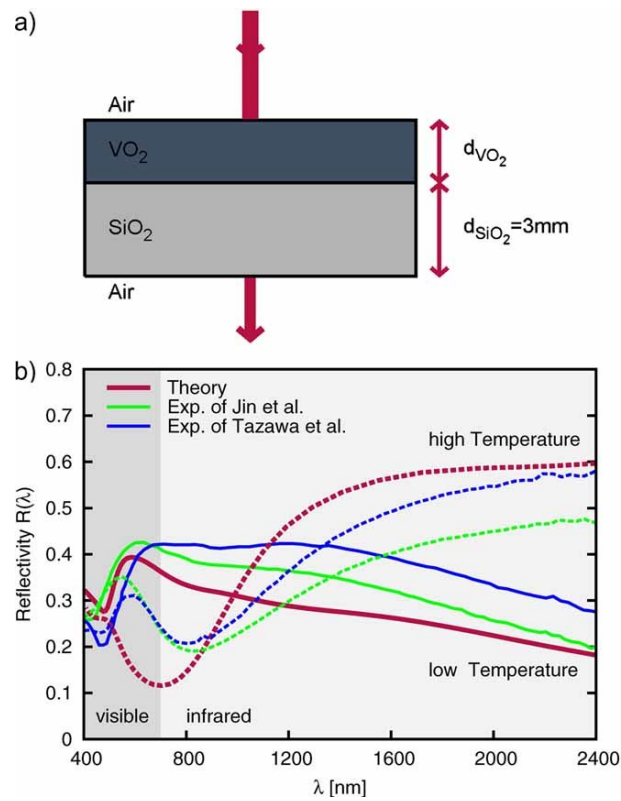
Figura 1.5 – Transmissão S_{21} (decibéis) de linhas CPW (guias de onda coplanares convencionais) depositadas em Al₂O₃. Em (a) temos um filme de VO₂ conectando a guia ao terra, em (b) um filme de VO₂ em série com a guia.



Fonte: Dumas-Bouchiat et al. (2007).

Outra aplicação proposta são os metamateriais ópticos (GOLDFLAM et al., 2011). Os metamateriais são definidos como materiais artificialmente estruturados que apresentam uma resposta eletromagnética extraordinária, com especial efeito na propagação da luz. Esse tipo de efeito pode ser induzido com o uso de ressonadores de anel dividido (SRR), cujo design é criado para modificar parâmetros como a permeabilidade magnética do material. Na figura 1.6 em (A) temos um exemplo de um arranjo experimental onde um desses ressonadores de ouro é produzido sobre um filme de VO₂. Em (B) e (C) são mostradas as curvas de resistência DC e frequência de ressonância em função da temperatura, sendo que em (C) correspondem a curva de subida da temperatura e mostram que usando um estímulo transitório pode se fazer a sintonia de frequência de um metamaterial, tornando o metamaterial mais versátil.

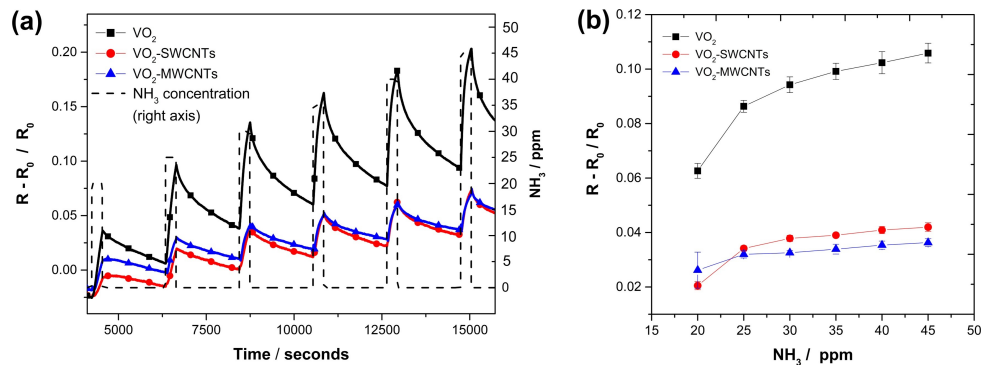
Figura 1.7 – (a) Configuração de uma janela inteligente, VO_2 sobre SiO_2 . (b) Reflectividade especular em alta (linha pontilhada) e baixa (linha sólida) temperatura.



Fonte: Tomczak e Biermann (2009).

Dispositivos de VO_2 podem também ser usados como sensores de gás. No caso da figura 1.8 podemos ver a resposta de um sensor baseado em VO_2 , usado para detectar a concentração de amônia (NH_3). O VO_2 é vantajoso neste caso, de novo, pelo fato da transição metal-isolante estar próxima a temperatura ambiente, representando assim uma vantagem do ponto de vista energético. Além disso, a grande quantidade de estados de oxidação do vanádio torna este altamente sensível a variações da composição molecular do ambiente, habilitando a detecção até de gases inertes. Outros gases detectáveis com os óxidos de vanádio são: dióxido de nitrogênio (NO_2), etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), metano (CH_4) e gás liquefeito de petróleo (GLP) (EVANS et al., 2018).

Figura 1.8 – (a) Resposta em tempo real de sensores de VO_2 sob concentração de amônia (NH_3) crescente. A resposta da magnitude após três ciclos é mostrada em (b) para concentrações de amônia entre 20 e 45 ppm de amônia (ar seco sintético).



Fonte: Evans et al. (2018).

Além destas, outras aplicações possíveis incluem: transistores de Mott (KIM et al., 2003), nanoatuadores (CAO et al., 2010), guias de onda (JIANG; CARR, 2004), memristores (DRISCOLL et al., 2010, 2009b), detectores de IR (GUO et al., 2017), etc. Uma discussão aprofundada sobre todas as aplicações pode ser encontrada no artigo de revisão de Liu et al. (2018).

1.6 PRODUÇÃO DE VO_2

Em sua forma massiva o dióxido de vanádio é preparado pelas técnicas tradicionais para a produção de óxidos, como fornos a arco ou indutivos em atmosferas reativas. Na forma de filmes finos ou outras estruturas nanométricas são usadas, com maior ou menor sucesso, técnicas como deposição de vapor químico (CVD) (TSELEV et al., 2010b), deposição por laser pulsado (PLD) (MAAZA et al., 2000) e deposição de vapor físico (PVD) a partir de alvos de VO_2 . A técnica mais difundida é o *magnetron sputtering* reativo. Esta técnica envolve a criação de um plasma, composto por partículas de argônio e oxigênio ionizados que bombardeiam um alvo compacto.

O uso do *sputtering* é atraente pelas vantagens que este apresenta para a incorporação em linhas de produção industrial. Uma apresentação do funcionamento desta técnica aparece no apêndice A. Em contraste com técnicas como o CVD, onde um vapor precursor é obtido a partir de pó de VO_2 e transportado junto com Ar em temperaturas próximas de 1000 °C, filmes de VO_2 podem ser produzidos sobre substratos com temperaturas a partir de 350 °C, valor que é compatível com as outras etapas de produção de dispositivos de microeletrônica. Além disso, a técnica apresenta outras vantagens, como custo moderado, boa reprodutibilidade e a possibilidade de operar em linhas de vácuo com

extremidade aberta.

Mas a técnica apresenta também algumas limitações. O VO_2 , por exemplo, poderia ser preparado a partir de alvos com a mesma estequiometria, mas a eficiência dos íons para arrancamento (*sputtering yield*) para átomos de V e de O não é equivalente, e diferenças entre as estequiometrias do filme e do alvo são possíveis. Neste caso, a deficiência normalmente observada de oxigênio deve ser remediada misturando oxigênio na câmara, mas como será visto mais adiante, a questão do percentual de O_2 necessário não é trivial.

No *sputtering* reativo, o alvo usado pode ser totalmente metálico sendo o oxigênio incorporado durante a deposição, a partir da atmosfera reativa. Normalmente uma fonte RF é usada, para evitar a acumulação de cargas no alvo (ou blindagem) eventualmente gerada pelo isolante formado na superfície do alvo. O processo, quando temos óxidos estáveis com estequiometrias fortemente predominantes (entalpias de formação muito diferentes para diferentes estequiometrias), pode ser controlado de maneira relativamente simples. No caso do VO_2 esta vantagem, se existe, é menos evidente pois temos várias estequiometrias possíveis associadas a energias semelhantes.

1.6.1 Controle da Estequiometria no *sputtering* reativo

No *sputtering* reativo, para um grupo de parâmetros fixos (como temperatura do substrato, potência da fonte, tipo da fonte, distância alvo-substrato) a estequiometria do óxido depende essencialmente do percentual do gás reativo na atmosfera da câmara durante a deposição.

Há muitos casos em que esta razão, uma vez determinada empiricamente, permite boa reprodutibilidade simplesmente por repetição. Isto é ainda mais verdadeiro quando há um monitoramento e (eventualmente) controle em separado das pressões parciais, como quando se usa, por exemplo, um espectrômetro de massa ou analisador de gás residual (RGA).

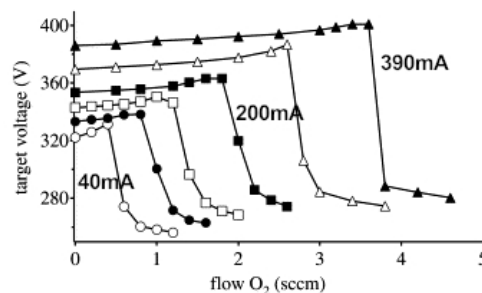
Mas em algumas situações, a determinação e o controle do gás reativo na atmosfera em que é feito o *sputtering* é mais crítica. Nestes casos costuma ser vantajoso fazer uso de modelos para o processo de *sputtering* reativo, tal como o proposto por Berg et al. (1987), ou alguma das suas variantes (DEPLA; GRYSE, 2004). Esse modelo descreve com muito sucesso, por exemplo, a deposição reativa de nitretos, como o TiN e de óxidos como o Al_2O_3 produzido partir de alvo metálico de alumínio, e é interessante apresentar a ideia central do modelo.

No caso do alumínio, o processo se inicia com o alvo completamente metálico e atmosfera inerte. Quando começamos a acrescentar O_2 à atmosfera original de Ar^+ , duas situações completamente distintas podem surgir. Se não há descarga, forma-se uma camada desprezível de óxidos nativos ou oxigênio adsorvido nas paredes da câmara e sobre

o alvo, e a pressão parcial de O_2 se mostra linearmente proporcional ao fluxo. Se há descarga, qualquer oxigênio presente na superfície do alvo é arrancado (e depositado nas paredes e sobre o substrato), de forma que o alvo desempenha um papel de *gettering*, ou seja, ele aprisiona o oxigênio que está entrando na câmara, e este, ligado a átomos de Al acaba ejetado se deposita nas paredes ou no substrato. O oxigênio introduzido na câmara acaba se incorporado diretamente no substrato e paredes, e não aparece como moléculas de gás reativo na atmosfera da câmara. A pressão parcial de O_2 é baixa ou nula e independe do fluxo. Neste regime, a formação de óxido de alumínio na superfície do alvo ocorre a uma taxa menor do que seu arrancamento. O alvo mantém-se, portanto, essencialmente metálico, a tensão necessária para manter uma certa potência (no modo potência constante) ou corrente (no modo corrente constante) de descarga aumenta pouco com o aumento do fluxo, e a taxa de *sputtering* ou arrancamento é alta. Filmes produzidos nesta faixa de operação serão basicamente metálicos, ou óxidos com grande deficiência de O_2 . Este comportamento pode ser visto na primeira região das curvas da figura 1.9.

Esta faixa de operação mantém-se até que um valor crítico para o fluxo de O_2 seja atingido. Neste valor, a formação do óxido iguala ou supera o arrancamento, e a superfície do alvo bombardeado se torna uma camada de Al_2O_3 . A partir deste ponto, a pressão parcial de O_2 rapidamente sobe, porque estequiometricamente saturada a superfície não mais absorve O_2 , e passa a ser diretamente proporcional ao fluxo. Com o aumento da impedância para a descarga, a tensão diminui de maneira brusca junto com a taxa de deposição, que despenca. Os filmes obtidos nesta faixa são completamente isolantes.

Figura 1.9 – Curvas da tensão no alvo em função do fluxo de oxigênio para um alvo de alumínio no modo corrente constante, mantendo a pressão parcial de argônio constante. A formação de Al_2O_3 no alvo é acompanhada de rápida transição na tensão e funciona como marcador do ponto de operação. Cada curva representa um valor de corrente diferente.



Fonte: Adaptado de Depla e Gryse (2004).

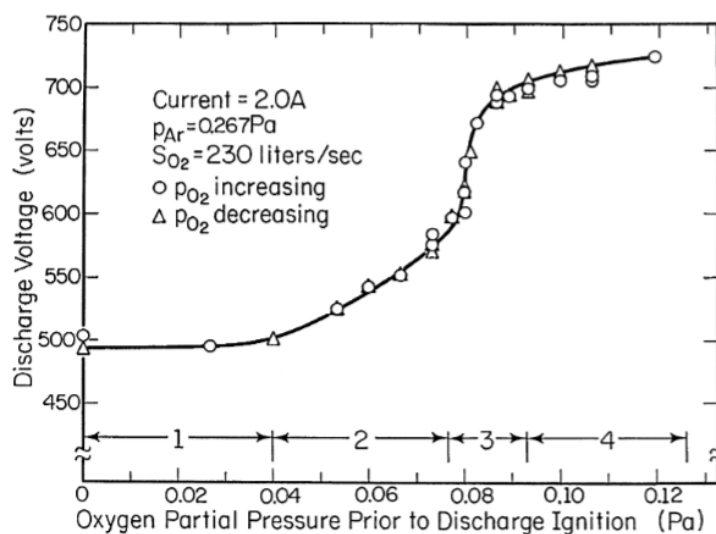
No caso do Al_2O_3 , o processo de passagem de um regime para o outro ocorre em uma avalanche (é instável) que acontece para fluxos diferentes na subida e na descida (apresenta histerese). Operar de maneira estável na região de transição requer um equipamento com design específico para este fim. O aspecto importante a ser destacado é que, na falta de equipamento específico, qualquer equipamento de *sputtering* reativo pode

ser usado para obter Al_2O_3 , bastando para isto que o sistema seja operado nos limiares do ponto de transição.

Esse modelo, satisfatório para o caso de Al_2O_3 ou nitreto de titânio, resulta ser pouco útil no caso do VO_2 . Isto ocorre porque o alumínio, um elemento altamente reativo e com estado de oxidação Al^{+3} , tem no Al_2O_3 a estequiometria francamente mais estável entre todos os seus óxidos. O vanádio, por seu turno, possui diversos estados de oxidação, sendo os mais frequentes V^{+2} , V^{+3} , V^{+4} e V^{+5} , o que favorece além da formação de óxidos como V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 e VO , a formação de compostos de valência mista, como o V_6O_{13} , V_3O_7 , V_7O_{13} , V_6O_{11} , V_5O_9 e o V_4O_7 . Essa diversidade de óxidos possíveis fez até com que alguns autores considerassem o sistema V-O como um bom candidato a um indicador para o estudo do processo de *magnetron sputtering* reativo.

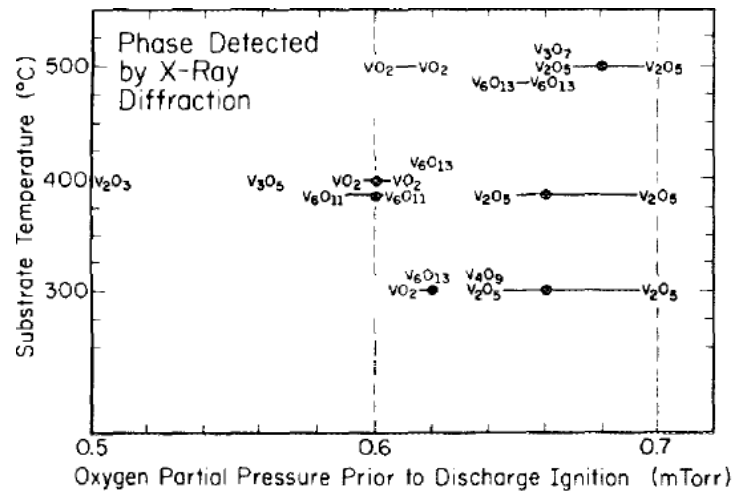
Na figura 1.10 temos uma curva obtida com descarga DC sobre um alvo de V em função do pressão parcial de O_2 . Em comparação com a figura 1.9, essa curva foi obtida em função não do fluxo de O_2 , mas em função da pressão parcial previamente a ignição do plasma. Se considerarmos que a pressão e o fluxo, na ausência de descarga, são diretamente proporcionais as figuras podem ser comparadas. O comportamento é qualitativamente semelhante ao caso do Al_2O_3 . Mas, no lugar de uma transição clara e abrupta, temos uma evolução suave ao longo de quase toda a faixa de pressão e a única variação mais pronunciada (região 3) ocorre para pressões parciais acima daquelas que geram VO_2 . Isto significa que com o VO_2 , ao contrário de Al_2O_3 , não há nenhuma transição abrupta que possa servir como ponto de partida para os parâmetros ótimos.

Figura 1.10 – Tensão na descarga de um alvo de vanádio como função da pressão parcial de oxigênio na mistura. Essa curva é separada em quatro regiões distintas.



Fonte: Theil, Kusano e Rockett (1997).

Figura 1.11 – Principais fases identificadas por DRX em óxidos de vanádio produzidos por magnetron sputtering reativo como função das condições de deposição.



Fonte: Kusano, Theil e Thornton (1988).

Theil, Kusano e Rockett (1997) realizaram testes para obter valores de rendimento de pulverização em alvos de vanádio na técnica de *magnetron sputtering* reativo. Com o oxigênio na mistura de gases o alvo não é totalmente metálico. Mas pode apresentar um estado de operação estável em que há um balanço entre os processos de desbastamento e adsorção, ou seja, se determinarmos um estado onde conhecemos as taxas com que o alvo é "envenenado" com oxigênio e a taxa com que o material é arrancado podemos obter algum controle sobre o processo. Eles concluíram que não havia uma clara evidência de que uma certa estequiometria seja favorecida ou de que havia alguma correlação entre o oxigênio consumido e o óxido formado no alvo. O VO₂ é produzido em uma estreita faixa onde os parâmetros variam de maneira suave, fazendo com que a produção por *sputtering* deste óxido específico de uma maneira controlável seja uma tarefa desafiadora. Na figura 1.11, são mostrados as estequiometrias obtidas pelos autores em função da pressão parcial de oxigênio sem ignição. Vemos que na proximidade da transição abrupta (correspondente à região 3 da fig. 1.10) o V₂O₅ é obtido. A região que privilegia a formação de VO₂ ocorre antes da transição, onde há uma variação suave da voltagem de descarga. É interessante notar a presença de outras estequiometrias semelhantes ou próximas.

Visto que a deposição por *sputtering* reativo convencional é, no mínimo, desafiadora, rotas alternativas foram buscadas. Uma das alternativas sugeridas foi o uso de uma fonte DC pulsada conectada ao alvo, no lugar de fontes DC ou RF convencionais. Essa seria uma solução simples visto que a fonte pulsada poderia, em tese, evitar a criação de uma camada isolante sobre a superfície do alvo. Entretanto Berg e Nyberg (2005) consideram que, apesar desse método permitir uma maior densidade do plasma, o comportamento do sistema nesse caso, será muito semelhante ao do *sputtering* DC convencional. Não encontramos na literatura evidências que o uso de fontes pulsadas aumente a reprodutibi-

lidade.

2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.1 PRODUÇÃO DE AMOSTRAS

Na técnica de *magnetron sputtering* reativo, um alvo metálico de V (99,99 %) foi submetido a uma certa diferença de potencial em uma atmosfera composta de uma mistura de gases Ar e O₂. Os filmes foram crescidos sobre substratos de silício monocristalino (100).

Para a produção das amostras no LMMM, primeiro a câmara foi evacuada até uma pressão de base de 5×10^{-7} Torr. O Argônio foi então introduzido na câmara e teve sua pressão mantida em 5,2 mTorr ou 10 mTorr. Tal pressão foi obtida controlando a entrada de gás na câmara através de controlador de fluxo, e controlando a abertura diferencial entre a bomba de vácuo e a câmara. Em seguida, uma diferença de potencial foi aplicada ao alvo ativando o plasma.

Após esse processo, o gás reativo, O₂, foi introduzido na câmara. A pressão parcial de O₂ (PO₂) foi controlada através do fluxo deste gás e monitorada por um espectrômetro de massa do tipo quadrupolo (RGA). As amostras foram produzidas com um fluxo de Ar de 20 sccm, potência de 70 ou 250 W, e fluxo de oxigênio tal que a pressão parcial de O₂ corresponda a 2,2 % ou 6,5 % da pressão total na câmara, respectivamente, sendo que isto é controlado através do valor retirado do RGA. Durante o processo de deposição, a temperatura do substrato é definida por um aquecedor com controle PID (proporcional integral derivativo).

Algumas amostras também foram produzidas utilizando a infraestrutura do centro de pesquisa em nanoestruturas adaptáveis e nanodispositivos (CRANN), o "Trifolium Dubium" é um equipamento composto por seis câmaras de vácuo, entre elas, um *magnetron sputtering* com pressão de base sempre mantida na ordem de 10^{-10} Torr.

Neste equipamento houve uma tentativa de desenvolver uma receita para a produção de VO₂, visto que a contaminação devido ao oxigênio residual em tal câmara de alto vácuo é certamente menor. Para isso, reproduzimos os parâmetros utilizados no LMMM, com o controle dos gases feito através da relação entre os fluxos de O₂ e de Ar, representado na tabela 2.1 como uma relação Ar:O₂ (por exemplo 50:2). Apesar do RGA não ter sido utilizado para o monitoramento do processo, ele foi utilizado em duas ocasiões com o intuito de monitorar o comportamento dos gases inseridos e seus isótopos.

Tabela 2.1 – Amostras de VO_x produzidas. Todas elas foram produzidas por *magnetron sputtering* reativo sobre substrato de silício monocristalino (100).

Referência	Pressão de O ₂ (%)	Pressão (mTorr)	Potência (W)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Camada <i>buffer</i>	Reator utilizado
VO2_LM_Si	2,2	5,2	70	500	120	SiO ₂	LMMM
VO2_LM_Si2	2,2	5,2	70	500	60	SiO ₂	LMMM
VO2_LM_Si3	2,2	5,2	70	620	120	SiO ₂	LMMM
VO2_LM_Cunha	6,5	5,2	250	500	15	-	LMMM
VO2_LM_C2	6,5	5,2	250	500	20	SiO ₂	LMMM
VO2_LM_T	6,5	10,25	250	500	20	-	LMMM
VO2_LM_T2	6,5	10,25	250	500	20	-	LMMM
VO2_Pd_2h	2,2	5,2	70	500	120	Pd	LMMM
VO2-Ta_2h	2,2	5,2	70	500	120	Ta	LMMM
VO2_Pd_1hA	2,2	5,2	70	550	60	Pd	LMMM
VO2_Pd_1hB	2,2	5,2	70	550	60	Pd	LMMM
VO2_TD_100	50:2	10,2	100	500	30	-	TCD
VO2_TD_150	50:2	10,2	150	500	30	-	TCD
VO2_TD_200	50:2	10,2	200	500	30	-	TCD
V6013_TD_2	50:2	10,2	200	500	30	-	TCD
V6013_TD_4	100:4	10,2	200	500	30	-	TCD
V6013eVO2_TD	50:2	10,2	200	500	30	-	TCD
V6013eV2O5_TD	50:2	10,2	200	500	30	-	TCD
V2O5_TD	30:2	10,2	100	500	30	-	TCD
VOx_TD_1	-	10,2	50	RT	1	-	TCD
VOx_TD_3	-	10,2	50	RT	3	-	TCD
VOx_TD_9	-	10,2	50	RT	9	-	TCD
VOx_TD_27	-	10,2	50	RT	27	-	TCD

Fonte: Autora.

2.2 ANALISADOR DE GÁS RESIDUAL (RGA)

O analisador de gás residual (RGA) opera a partir do uso de um espectrômetro de massas do tipo quadrupolo, que mapeia a abundância das espécies iônicas a partir da medida da razão carga/massa dos íons. O RGA utilizado no LMMM é um Hiden Analytical WR13122 RC RGA (HAL7) Analyser HPR30 System. Como temos no *sputtering* moléculas de gás, estas são ionizadas a partir da emissão de elétrons de um filamento (efeito termo-iônico) e em seguida filtrados pelo quadrupolo, uma espécie de filtro de massas.

Esta medida nos dá uma informação importante sobre a atmosfera próxima ao alvo de vanádio, o que faz com que seja possível controlar a quantidade de oxigênio. Neste contexto, ao invés de manter o fluxo de oxigênio constante, mantém-se a quantidade de oxigênio, o que faz com que o fluxo deva ser ajustado ao longo da deposição.

2.3 MEDIDAS UTILIZANDO O ARDUINO

Em nosso sistema o alvo metálico é conectado a uma fonte de tensão, logo, se ocorre uma variação na impedância do alvo, o sistema de controle da fonte irá forçar uma variação na tensão, afim de manter a potência definida constante.

Partindo dessa premissa, medimos a tensão no alvo, concomitantemente com o fluxo de gás reativo e a sua pressão parcial. Para isso, nos utilizamos de uma fonte de tensão DC, que nos permite ler a tensão proporcional aquela que está sendo entregue no alvo.

Como ferramenta de monitoramento, utilizamo-nos de uma placa micro-controlada Arduino, modelo Uno, para fazer a leitura das entradas analógicas proporcionais à tensão na fonte DC e ao fluxo de O₂, convertido em tensão no controlador de fluxo. Além disso, comparamos essas medidas simultâneas com a pressão parcial do gás reativo, obtida no RGA.

2.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X

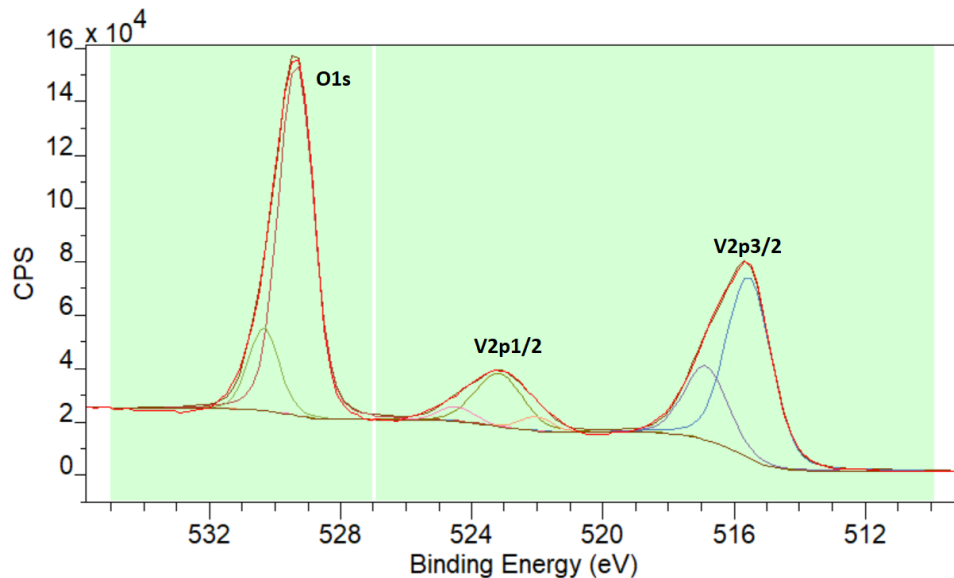
O sistema utilizado no CRANN para produzir as amostras "Trifolium Dubium" possui seis câmaras interligadas e mantidas em vácuo na faixa de 10⁻¹⁰ Torr, sendo uma delas para medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

A vantagem do XPS estar conectado aos sistemas de deposição é de que se pode transferir a amostra recém produzida em vácuo até a baia de medição. Isso impede que a medida seja prejudicada pela exposição a atmosfera.

Detalhes sobre a técnica podem ser encontrados no apêndice D. Em nosso caso, o filamento utilizado foi alumínio (Al) cujo valor de K α é 1486.6 keV. A varredura inicial (padrão em todas as amostras) foi feita de -10 a 1387 eV (em energia de ligação). Além disso, medidas com maior resolução nos locais onde haviam picos de vanádio e oxigênio foram coletadas, especialmente entre 480 e 560 eV.

Os dados são analisados depois utilizando-se do software CasaXPS, com uma subtração de *background* tipo "Shirley" (para eliminar a contribuição de elétrons que perderam energia através de colisões inelásticas). O ajuste é feito escolhendo a área que corresponde ao sinal dos níveis V2p e O1s, sendo que no caso do V2p temos o pico principal V2p_{3/2} e o pico satélite V2p_{1/2}, como pode ser visto na figura 2.1.

Figura 2.1 – Exemplo de curva de XPS para uma amostra de VO_2 na região dos picos do V e O. O pico próximo a 516 eV é referente ao $\text{V}2\text{p}_{3/2}$, a 523 eV a $\text{V}2\text{p}_{1/2}$ e a 530 eV é $\text{O}1\text{s}$. O ajuste dos picos foi feito no software CasaXPS e de acordo com os picos ajustados no pico $\text{V}2\text{p}_{3/2}$ podem ser definidos os estados de oxidação presentes na amostra, neste caso +3 (515 eV) e +4 (517 eV).



Fonte: Autora.

Isso resultará em uma curva Lorentziana-Gaussiana (LG) cujo ajuste posterior resultará em uma estimativa de porcentagem de composição de vanádio e oxigênio (SILVERSMIT et al., 2004).

2.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

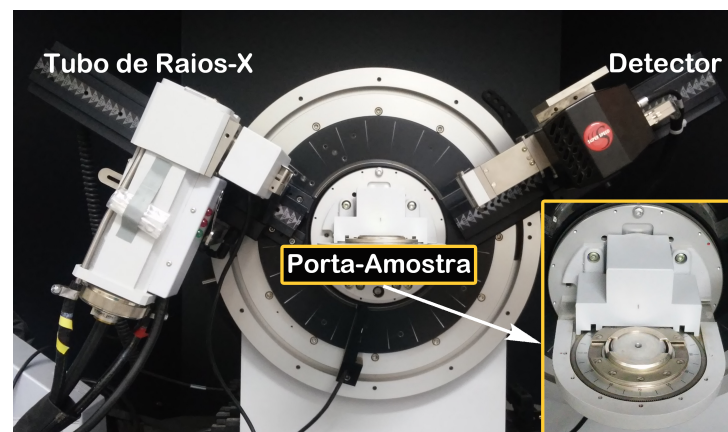
Uma das técnicas mais difundidas de caracterização estrutural é a difração de raios X (DRX). O desenvolvimento dela representou uma revolução no ramo da ciência dos materiais, pois permitiu que fosse possível entender como os átomos se organizam em um sólido. No caso do VO_2 em particular essa informação é extremamente preciosa, visto que o material apresenta uma grande variedade de estruturas, e que as características ópticas, elétricas, magnéticas do espécime dependem fortemente do arranjo cristalino com que este cresce (LI; DHO, 2014; HUFFMAN et al., 2017). É natural então que diversas medições tenham sido feitas em função da temperatura nas amostras produzidas por *sputtering* com o intuito de estabelecer um quadro para a evolução destas estruturas nos materiais produzidos. Esta técnica está descrita no apêndice B.

Foram feitas, ao longo do tempo várias medidas desta natureza. No equipamento disponível no LMMM um D8 Advance da marca Bruker, a fonte de RX é um tubo com

alvo de cobre. É utilizado um filtro de níquel para eliminar o comprimento de onda característico K_{β} do cobre. Como não foi utilizado monocromador, as contribuições $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ estão incluídas nos difratogramas medidos. A contribuição $K_{\alpha 2}$ pode ser retirada de maneira computacional após a realização das medidas. A direção do vetor momento \mathbf{q} é perpendicular ao plano do substrato, com detector linear de estado sólido, mostrado na figura 2.2.

As amostras produzidas na Irlanda foram caracterizadas em um equipamento da marca Panalytical, também com tubo de cobre, 8 keV. Além disso, algumas das amostras foram caracterizadas por esta técnica no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), linha XRD2 no modo θ - 2θ , visto que em um acelerador de partículas além de uma maior resolução de medida e uma fonte de radiação monocromática, se tem a liberdade de variar a energia desse feixe. Em virtude disso, como a posição do pico em 2θ depende dessa, que foi de 7 keV para o LNLS e de 8 keV no difratômetro do LMMM, as posições dos picos referentes a cada fase não são as mesmas em todos os difratogramas, apesar de representarem os mesmos planos cristalográficos.

Figura 2.2 – Difratômetro disponível no LMMM.



Fonte: Autora.

Na maioria dos casos as amostras foram também caracterizadas por esta técnica com um sistema de aquecimento (temperatura ambiente até 100°C). Para que se tivesse um controle preciso sobre a temperatura, a transição foi induzida com a utilização de um aquecedor composto por uma base metálica de massa muito superior a amostra e com um atuador resistivo acoplado a um controlador PID. Dessa forma, em toda mudança de temperatura houve uma espera para a termalização da base e pode se afirmar que a temperatura foi mantida estável durante toda a medição. Além disso, a rampa de aquecimento do controlador foi ajustada de forma a evitar qualquer *overshoot*, visto que estes podem causar imprecisão na medida devido a inserção de *minor loops*, uma vez que a transição do VO_2 é um processo histerético (PELLEGRINO et al., 2012).

2.6 SIMULAÇÕES DE DRX

Cada fase cristalográfica possui características que a diferenciam, mesmo as fases M1 e M2 apesar de serem ambas monoclinicas devem ser analisadas de forma individual quando estamos falando de quantificações de parâmetros a partir de DRX. Existem métodos que nos possibilitam, com boa acurácia, determinar o volume do espécime medido referente a cada fase, como é o caso das simulações de DRX utilizando programas desenvolvidos para refinamento Rietveld. Utilizando-nos de um desses programas, analisamos a evolução destas com a temperatura ao longo da transição do VO₂, simulando as curvas obtidas para as diversas temperaturas, o que gera um resultado em porcentagem de volume, como será visto mais adiante.

Este é um método robusto no que tange as análises quantitativas visto que se baseia nas informações contidas nas fichas de informação cristalográfica (CIF), como por exemplo o grupo de simetria.

As análises foram feitas no software Topas 3.0, fornecido pela empresa Bruker.

2.7 CURVAS DE WILLIAMSON-HALL

Quando analisamos medidas de DRX, além da importância da posição dos picos, a forma e largura deles também carrega diversas informações úteis. Entretanto, muitas vezes separar as contribuições de cada fenômeno para o alargamento do pico, pode exigir a aplicação de um modelo matemático, além de medidas específicas. As principais contribuições neste caso são o tamanho do cristalito e a deformação.

Para separar essas contribuições existem alguns métodos conhecidos, como o Warren-Averbach-Balzar e o Williamsom-Hall (W-H). Dentre estes dois, o método Williamsom-Hall (WILLIAMSON; HALL, 1953) é o mais simples (JR et al., 1995), e por isso, escolhido neste trabalho para a análise das amostras.

Basicamente, β_{Total} é o alargamento do pico de difração sendo assim uma função de 2θ . A soma das suas componentes principais é dada pelo tamanho do cristalito e contribuição da deformação, como na equação:

$$\beta_{Total} = \beta_{deformacao} + \beta_{tamanho}. \quad (2.1)$$

É importante observar que ao somar-se as duas componentes dessa forma, está se assumindo que a forma do pico é uma Lorentziana.

Ao assumirmos a soma dessa forma e com o uso da equação de Scherrer para o tamanho do cristalito e de Stokes e Wilson para a deformação (*strain*) pode se chegar a expressão:

$$\beta_{Total} \cos \theta = \frac{K\lambda}{L} + C\epsilon \sin \theta \quad (2.2)$$

onde β_{Total} é a largura do pico, λ o comprimento de onda dos raios X em questão, L o tamanho médio do cristalito e K e C são constantes. Desta forma, usualmente se medem diferentes ordens de difração ("n"s) em uma família de planos cristalográficos e se plota $\beta \cos \theta$ versus $\sin \theta$ e os coeficientes linear e angular serão proporcionais ao tamanho do cristalito e a deformação presente no espécime, respectivamente.

As medidas com 3 ordens de difração (n) apresentadas neste trabalho foram realizadas no LNLS, linha XRD2, devido especialmente a diminuta contribuição experimental para a largura do pico, o que é importante quando assumimos que esta grandeza é afetada apenas pelos parâmetros citados anteriormente. Outra vantagem do uso da radiação síncrotron é a liberdade de escolha da energia do feixe. Foram realizados alguns testes entre 7 e 12 KeV e optou-se pelo uso de 7 KeV nas medidas para W-H pois esta fornecia maior resolução e conseqüente acurácia nos resultados. Entretanto, esta escolha limita a aquisição de picos até a ordem 3 para amostras de VO₂, pela geometria do equipamento.

Pela necessidade de realizar medidas acima da temperatura de transição usamos um sistema de aquecimento, e para algumas amostras este era constituído por um *cryojet*, como os valores de temperatura que usamos não se encontram em uma faixa de grande estabilidade de tal equipamento, este foi substituído por um aquecedor resistivo que possuía um controle de temperatura mais preciso.

É importante salientar que o uso do método de W-H apesar de fornecer um bom panorama geral da contribuição da deformação nos espécimes, pode ter barras de erro significativas e os valores numéricos obtidos para os coeficientes podem não ser tão precisos devido a quantidade grande de aproximações usadas no método e seus limites de validade. Além disso, o modelo foi originalmente desenvolvido para pós e não filmes.

2.8 MICROSCOPIAS

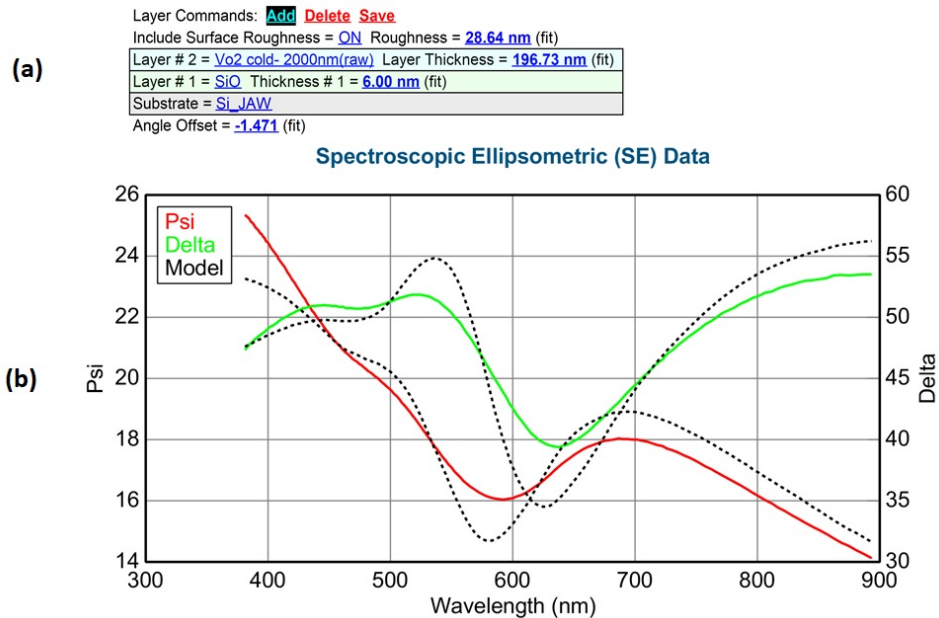
Entender a morfologia das amostras é importante quando tentamos entender o processo de produção. Nas amostras VO₂_Ta_2h e VO₂_Pd_2h a morfologia foi analisada a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM) utilizando o equipamento JSM 6360, Jeol Inc, disponível no departamento de engenharia mecânica da UFSM. Medidas de microscopia de força atômica (técnica descrita no apêndice C) foram realizadas utilizando os equipamentos: Park NX10 (UFSM), Nanosurf-Flex(LNLS) e Nanoscope, da Digital Instruments (TCD). Variações da técnica de AFM também foram utilizadas nestes equipamentos, como por exemplo microscopia de força atômica de sonda condutora (CP-AFM).

2.9 ESTIMATIVA DA ESPESSURA

Usualmente quando se está tratando de amostras nanométricas produzidas por *sputtering* a técnica de reflectometria de raios X (XRR) é usada. Para que esta seja efetiva, medidas devem ser realizadas em torno de um ângulo crítico (ângulos de incidência rasantes) e os raios X devem penetrar apenas alguns nanômetros na amostra para assim gerar padrões de interferência que possibilitem identificar a interface entre as camadas e o substrato. Uma limitação dessa técnica é sentida quando se trabalha com amostras de rugosidade elevada, pois a geometria necessária para gerar tais padrões de interferência não está presente. Este é o caso das amostras produzidas neste estudo. Tentativas de medir XRR são inúteis, visto que nenhum padrão resultante é observado. Então foi utilizado um elipsômetro para estimar a espessura da amostra VO₂_TD_200. O equipamento utilizado foi da marca J.A. Woollam, modelo alpha-SE. Mais detalhes sobre a técnica no apêndice E.

Para determinar as espessuras por esta técnica primeiro se obtém a medida, como na figura 2.3(b). A estimativa então é feita a partir do uso do software CompleteEASE, fornecido pelo fabricante. Para esta estimativa ainda são necessários modelos específicos para cada material presente, baseado em suas propriedades ópticas. Foi desenvolvido então um modelo específico para o VO₂ com a fase M1 e um ajuste pode ser visto na figura 2.3(a), onde se tem uma camada de 6 nm de óxido nativo de silício e aproximadamente 200 nm de VO₂. Essa medida foi referente a amostra de VO₂ produzida na Irlanda, com 200 W, 10 mTorr.

Figura 2.3 – Medida de elipsometria espectroscópica. Em (a) temos os valores ajustados para espessura da camada de dióxido de vanádio e da camada de óxido nativo. Em (b) a medida da luz polarizada que é mostrada em duas componentes representadas em verde e vermelho na figura. O modelo ajustado corresponde a linha pontilhada. Essa medida foi feita na amostra VO₂_TD_200, produzida em TCD.



Fonte: Autora.

Este procedimento por ser uma medida ótica é fortemente dependente da geometria e também possui limitações com a rugosidade da mesma forma que o XRR.

Para casos mais extremos em que o material não recobre todo o substrato, ou ainda possui rugosidade muito elevada, uma alternativa é a análise de medidas de microscopia de força atômica e de transmissão, onde podemos examinar individualmente as dimensões de um grão.

2.10 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO

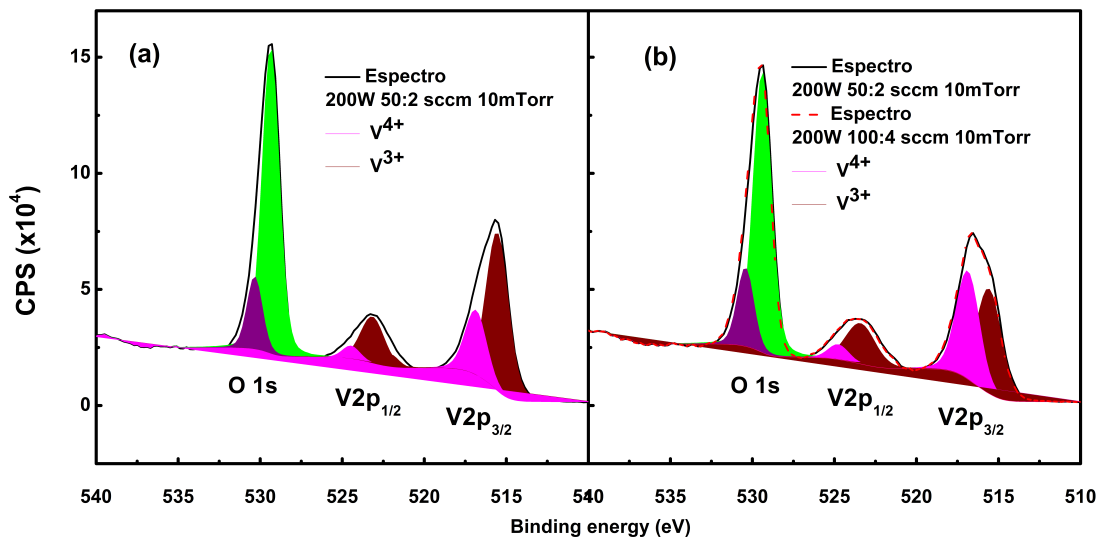
Assim como as propriedades cristalinas, elétricas e óticas, é sabido que as propriedades magnéticas do VO₂ também sofrem variações decorrentes da transição. Estas já foram mapeadas para o caso da transição da fase M1 para R, quando a amostra apresenta uma variação na susceptibilidade magnética (ZHANG et al., 2018). Entretanto, não há muitos estudos analisando as fases intermediárias como a fase T. Medidas a temperatura ambiente da magnetização em função do campo foram realizadas para as amostras apresentando somente a fase T em temperatura ambiente (VO₂_LM_T , VO₂_LM_T2) e uma amostra que apresentava somente a fase M1 em temperatura ambiente (VO₂_LM_Si)

Como o material sofre transição de fase em uma certa temperatura, também foi medida, em um magnetômetro SQUID, uma curva termomagnética para a amostra VO₂_LM_T.

3 RESULTADOS

A produção de qualquer material de maneira reprodutível por *sputtering* reativo requer o controle de parâmetros como composição da atmosfera dos gases inerte e reativo durante a deposição, distância alvo-substrato, tempo de deposição, potência DC (ou RF) entre alvo e substrato, configuração do campo magnético na câmara e temperatura do substrato, para citar apenas os principais. Isto é particularmente verdadeiro no caso de óxidos de vanádio, materiais que apresentam uma grande quantidade de estequiometrias e estruturas cristalográficas distintas sensíveis aos parâmetros de deposição.

Figura 3.1 – XPS de amostras de VO_2 produzidas com 200 W. A curva em (a) é VO_2 , referente a amostra VO_2TD_200 . As curvas em (b) estão sobrepostas e representam amostras de V_6O_{13} ($\text{V}_6\text{O}_{13}\text{TD}_2$ e $\text{V}_6\text{O}_{13}\text{TD}_4$), que é um composto de valência mista (fase de Wadsley). Apesar de todas apresentarem os mesmos estados de oxidação há um deslocamento para a direita nos picos do vanádio. Todas essas amostras foram produzidas em TCD.



Fonte: Autora.

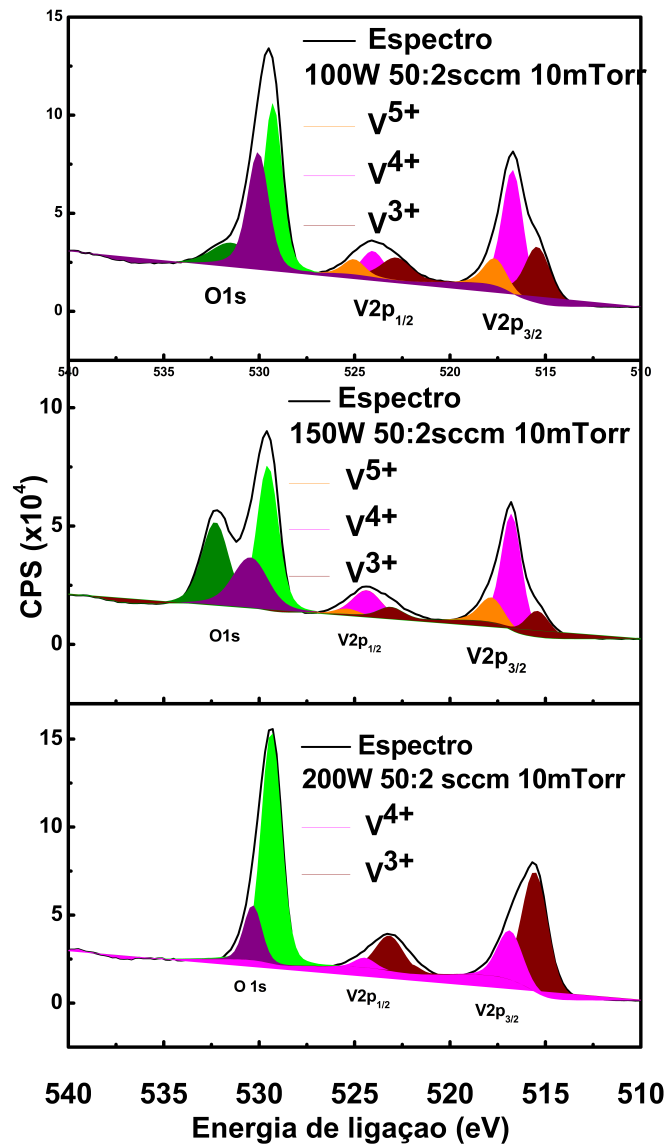
Os limites na reprodutibilidade de deposições do VO_2 com as nossas facilidades experimentais podem ser ilustrados com medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Usamos XPS para a análise de um pequeno grupo de amostras produzidas no Trinity College Dublin. Adotando como ponto de partida os parâmetros usados com sucesso no LMMM da UFSM, foi variada a razão entre os fluxos de Ar^+ e O_2 buscando o valor ótimo para produção de VO_2 , com valores constantes para outros parâ-

metros como a tensão da fonte RF (100-200 W), pressão total (10 mTorr) e temperatura (500° C).

Descrita em mais detalhes no apêndice D, a técnica de XPS é útil pois nos dá informações sobre a composição química da superfície e estado de oxidação. No caso dos óxidos de vanádio, as posições e larguras dos picos correspondentes aos diferentes estados de oxidação do vanádio já conhecidos por estudos prévios (HRYHA; RUTQVIST; NYBORG, 2012). Nos óxidos V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 e VO , o vanádio pode apresentar os estados de oxidação, V^{+5} , V^{+4} , V^{+3} e V^{+2} , respectivamente. Segundo Hryha, Rutqvist e Nyborg (2012) compostos de valência mista, como é o caso para as fases de Wadsley e Magnéli não são identificadas por esta técnica. Como o espectro resultante de uma medida é dado em função da energia de ligação e como esta aumenta com o estado de oxidação, as posições dos picos referentes ao nível V2p podem ser usadas para determinar o estado de oxidação do vanádio na medida em questão.

Na figura 3.1, aparecem as medidas de XPS para três amostras produzidas em dias diferentes com potência de 200 W na fonte. Duas destas amostras, uma em (a) e outra em (b), foram produzidas mantendo os razão dos fluxos em 50:2. Note-se o deslocamento ou diferença presente nos picos próximos à energia de ligação de 516 eV. O ajuste das curvas a partir de modelos (fitting) nos garante uma estequiometria 1:2 de VO_2 para a curva azul. As curvas em (b), apresentam um composto de valência mista, V_6O_{13} , cuja presença é identificada em medidas de DRX. É interessante observar que a terceira amostra, produzida com mesma potência e mesma razão de fluxos, mas pressão parcial total maior (V6013_TD_4), apresenta XPS (em vermelho na figura) idêntico à amostra produzida três dias antes (V6013_TD_2). Ou seja, amostras produzidas com os mesmo parâmetros apresentaram variações, mesmo que pequenas, na estequiometria e amostras produzidas com alguns parâmetros diferentes eventualmente resultaram em filmes com estequiometria similares.

Figura 3.2 – XPS das amostras variando a potência da fonte. Todas possuem uma razão argônio oxigênio de 50:2 sccm, 10 mTorr de pressão total e substrato aquecido a 500^oC. Com relação aos estados de oxidação do vanádio, no pico referente a V 2p_{3/2} a curva laranja representa V⁺⁵, a curva em rosa V⁺⁴ e a curva marrom V⁺³. Amostras produzidas em TCD.



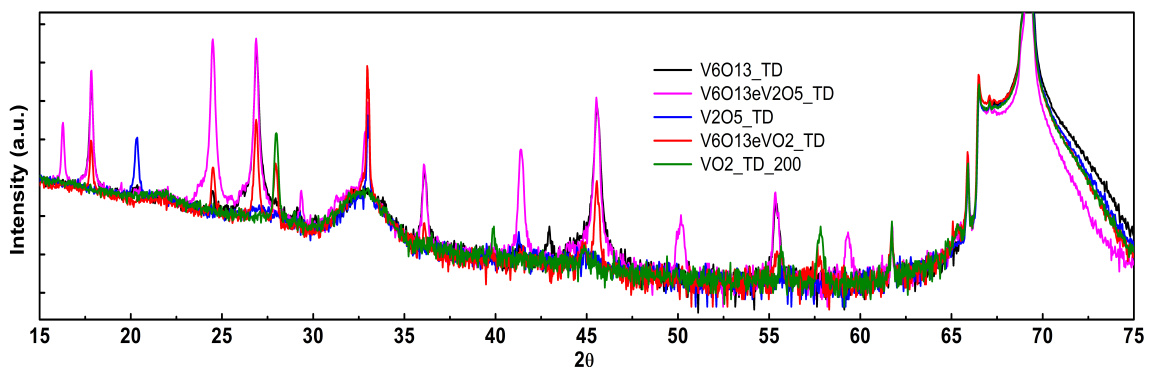
Fonte: Autora.

Resultado equivalente emerge das medidas de XPS de amostras produzidas com diferentes potências e com fluxos de gases iguais. Estas medidas podem ser observadas na figura 3.2. O ajuste feito no CasaXPS para a amostra crescida com 100 W (primeira medida da figura 3.2), mostra percentuais 66% e 34% para oxigênio e vanádio, respectivamente. A modificação paulatina dos espectros a medida que a potência aumenta é esperada, mas esta não é sistemática. A amostra com a potência intermediária é aquela

em que, misturado com VO_2 , apareciam regiões com V_2O_5 .

A fim de separar a contribuição de óxidos com estequiometrias próximas e obter informações sobre camadas mais internas, podemos comparar as medidas acima com as de difração de raios X (DRX) em um grupo de amostras, incluindo aquelas analisadas acima por XPS. Esta comparação confirma que pelo menos em parte dos filmes os deslocamentos das posições dos picos no XPS estavam relacionados à presença de outras estequiometrias (V_2O_5 e V_6O_{13}) em sua composição junto com o VO_2 , como pode ser observado na figura 3.3.

Figura 3.3 – DRX de amostras produzidas no TCD e medidas no equipamento Panalytical. A curva azul é de uma amostra de V_2O_5 (V2O5_TD). A verde é VO_2 (VO2_TD_200). As demais são amostras produzidas com os mesmos parâmetros daquela da curva verde (V6O13eV2O5_TD, V6O13eVO2_TD).



Fonte: Autora.

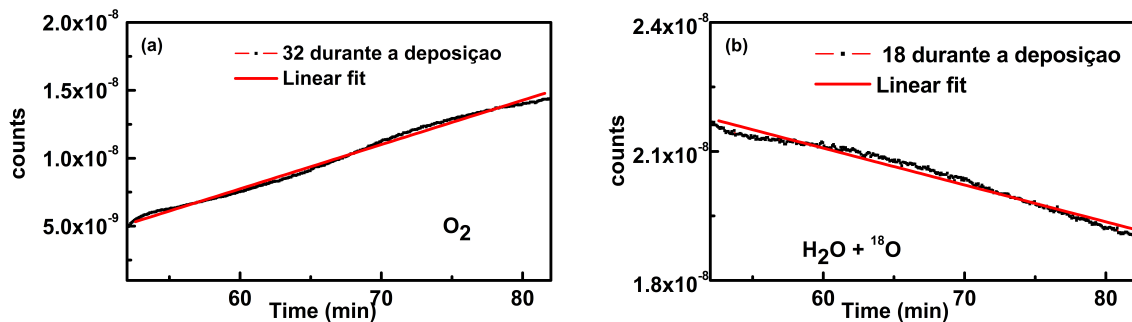
Normalmente desvios na estequiometria de filmes produzidos por *sputtering* reativo emergem de variações ou flutuações na atmosfera da câmara, ou mais especificamente, nas pressões parciais e nos fluxos dos gases inerte (Ar) e reativo (O_2).

O controle da atmosfera durante as deposições de VO_2 é feito de maneira ligeiramente diferente nos dois laboratórios onde produzimos amostras. No LMMM-UFSM o espectrômetro de massas é utilizado durante todo o processo para acompanhar a quantidade de gás reativo presente no sistema. No sistema Trifolium Dubium, usado em Dublin, o controle é feito a partir da razão entre os fluxos de argônio e O_2 .

Foi realizada a medida da composição da atmosfera reativa ao longo de um processo de deposição utilizando um analisador de gás para avaliar como evoluía cada espécie iônica. Esta medida aparece na figura 3.4 para as massas atômicas equivalentes àquelas de alguns dos isótopos do oxigênio. As espécies mais relevantes para a análise da atmosfera são o O_2 com massa 32, por ser o isótopo mais abundante, e o material com

massa atômica 18. O isótopo ^{18}O é pouco abundante (<0,204 %) sendo então as contagens aí verificadas associadas às moléculas de H_2O presentes na câmara. No período de tempo medido, pouco maior que meia hora, a uma redução no vapor de água ainda remanescente na atmosfera residual. A quantidade de oxigênio na câmara, por seu lado, apresenta um aumento lento e pequeno, mas sistemático.

Figura 3.4 – Medidas realizadas no RGA do TCD ao longo de um processo de descarga em atmosfera reativa de vanádio de meia hora. A medidas estão apresentadas em taxa de contagem. Em (a) temos as contagens de O_2 , enquanto em (b) água e o isótopo ^{18}O . Esta medida foi realizada em TCD.



Fonte: Autora.

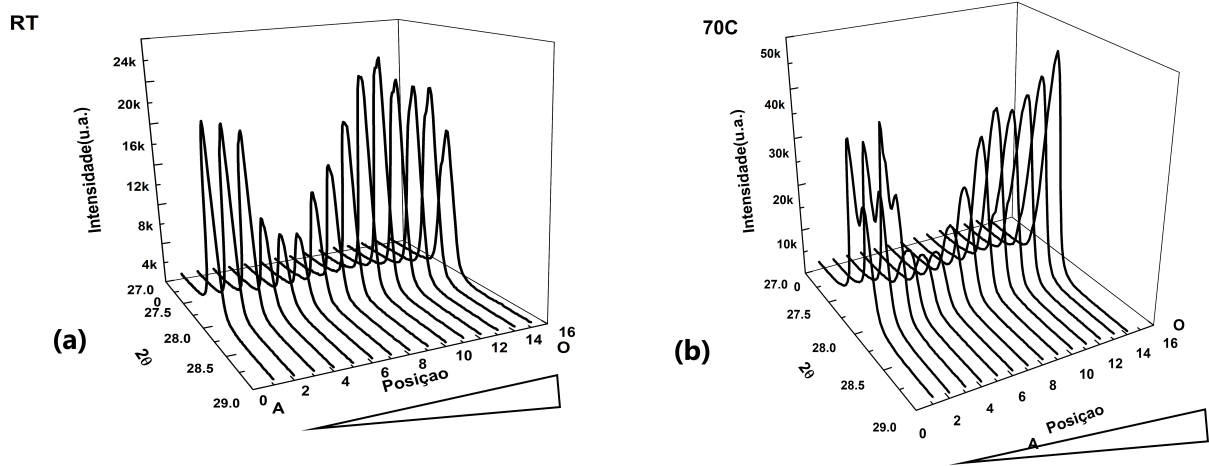
Embora a medida apresentada acima tenha sido obtida no equipamento do TCD, o tipo de evolução ou *drift* mostrado se fez presente também nas deposições realizadas no LMMM. Na UFSM, de fato, as medidas por RGA são realizadas e registradas em todos os processos de deposição. Em processos mais longos, onde pequenos aumentos (ou diminuições) na pressão parcial, se persistentes, podem colocar o sistema fora do ponto ótimo de operação, correções foram feitas manualmente no fluxo de O_2 .

O conjunto dos resultados acima mostrados mostram alguns limites na reprodutibilidade e no controle da composição da atmosfera reativa. Uma maneira de produzir várias amostras e minimizar variações nos parâmetros é produzi-las no mesmo lote, ou seja, depositá-las sem a abertura na câmara. Um dos testes realizados foi o de fazer a deposição do VO_2 sobre um substrato de Si na forma de tira (1 cm X 5 cm). Neste processo, o substrato é aquecido até 500°C , os gases inerte e reativo são admitidos na câmara e uma etapa de pré-sputtering é realizada. Então, com parâmetros idênticos e uma atmosfera de mesma composição, abrimos totalmente o *shutter*, o mantemos aberto por 5 minutos e, a seguir, passamos a fechá-lo progressivamente com velocidade constante. Com isto, cada parte do substrato acaba exposta ao plasma por tempo diferente. Em princípio, teríamos uma amostra em forma de cunha, com a extremidade mais espessa sendo aquela que ficou exposta ao plasma durante todo o processo.

Regiões diferentes desta cunha foram submetidas à medidas de difração de RX e

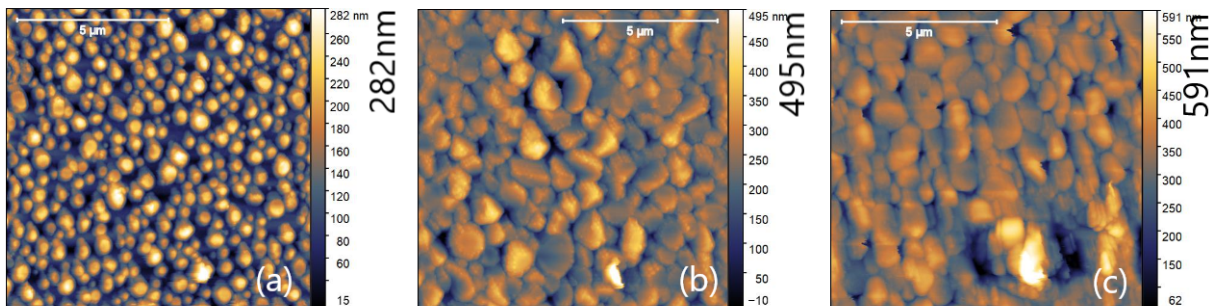
microscopia de força atômica. Estas medidas aparecem nas figuras 3.5 e 3.6. Na figura 3.6 aparecem três imagens realizadas nos dois extremos e na parte intermediária. Na extremidade onde o filme ficou menos tempo exposto ao plasma, o filme se caracteriza por grãos distribuídos de maneira mais ou menos homogênea sobre o substrato sem uma percolação. É possível identificar nesta parte da amostra um aumento progressivo na densidade de grãos por unidade de área antes do processo de percolação iniciar (imagem não mostrada). Na extremidade oposta os grãos aparecem totalmente percolados.

Figura 3.5 – Amostra de VO₂ produzida em cunha no LMMM. O eixo posição representa o ponto da amostra em que a medida de DRX foi realizada, sendo 0 no ponto menos espesso e 16 o mais espesso. Onde (a) representa as medidas feitas a temperatura ambiente e (b) a 70°C. Medidas realizadas no LMMM.



Fonte: Autora.

Figura 3.6 – Imagens de AFM da amostra produzida em cunha referente ao DRX 3.5 adquiridas em temperatura ambiente. A imagem (a) representa a parte com menor tempo de deposição (posição 1), (b) intermediário (posição 8) e (c) o maior (posição 15). Amostra produzida e medida no LMMM.



Fonte: Autora.

Os difratogramas foram realizados sobre áreas equidistantes e equivalentes à largura do feixe de RX do equipamento, sendo estas áreas indexadas de A a O, correspondentes às posições 1 a 15 nos gráficos apresentados na figura 3.5. O primeiro aspecto a ser considerado é a diminuição na intensidade observada na parte intermediária (em torno da posição 8). A cunha foi fixada ao porta-substrato por duas presilhas metálicas localizadas próximas às extremidades da tira e é possível que a menor intensidade observada esteja relacionada a uma temperatura local um pouco menor devido a um artifício do contato térmico. Esta interpretação é corroborada pelo fato de que diminuição idêntica foi observada em outra amostra completamente diferente, mas produzida com o mesmo procedimento e fixada da mesma maneira.

Desconsiderando esta região intermediária, podemos comparar os difratogramas obtidos próximos da extremidade. Embora semelhantes em temperatura ambiente, eles são bastante distintos a 70°C. Enquanto na extremidade com mais material a transição já está quase completa, temos ainda coexistência de fases na extremidade oposta, com menos material (posições 1-3).

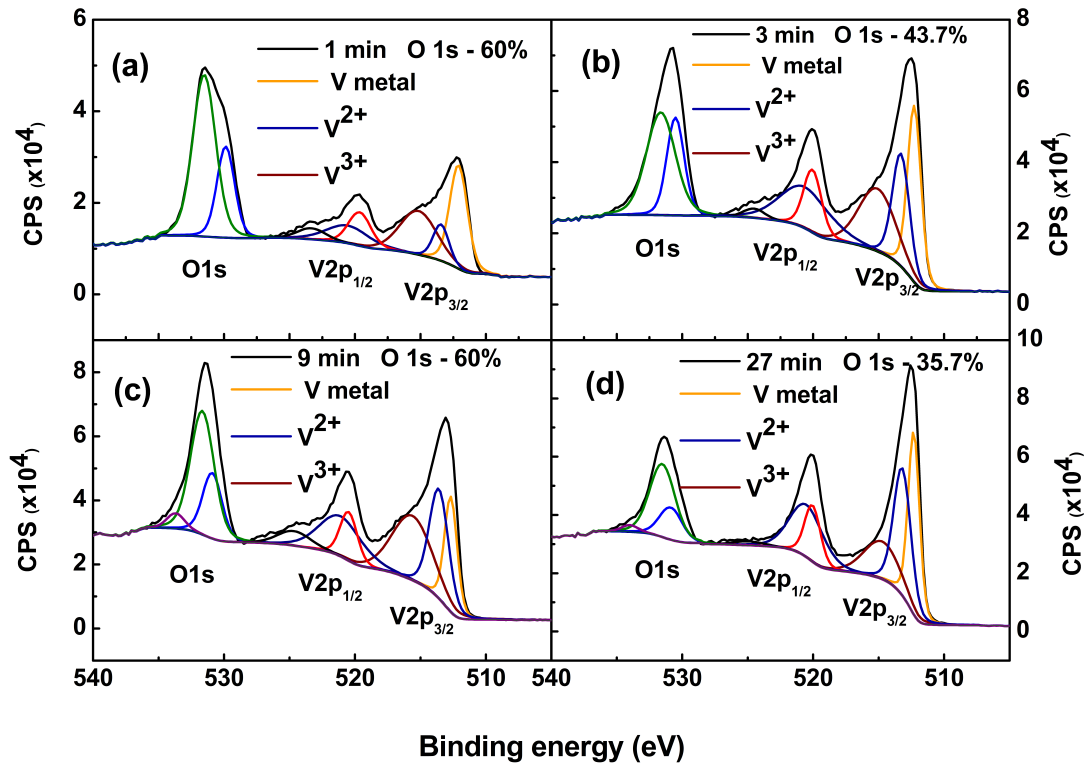
Outro aspecto a ser avaliado no processo de deposição são as alterações da estequiometria durante a deposição pela incorporação de oxigênio proveniente não da atmosfera reativa, mas de óxidos formados na superfície do alvo. Estes óxidos dependem da história do alvo, ou seja, da sua exposição, antes de cada processo de deposição, ao oxigênio. Se o alvo é guardado mais tempo em atmosfera ambiente, ou exposto à atmosferas mais reativas de O₂ (caso de Dublin) é natural que óxidos estejam presentes na superfície do alvo originalmente metálico antes que qualquer oxigênio da atmosfera reativa comece a ser incorporado, tanto neste como no substrato.

A contribuição destes óxidos para a composição final do filme foi também avaliada

com medidas de XPS. Para termos um quadro mais detalhado, foi produzida uma série de quatro amostras, com tempo de deposição de 1, 3, 9 e 27 minutos. Todas estas amostras foram produzidas sem gás reativo na atmosfera de deposição. Desta forma, a ideia é que o primeiro filme fosse tão fino que captasse o pior cenário da contaminação, mas ainda com espessura suficiente para a criação de filme contínuo que possibilitasse a análise de XPS. Os filmes subsequentes, por seu turno, deveriam refletir situações em que os efeitos desta contaminação fossem diminuindo. Vale salientar também, que a sequência usada na programação do equipamento manteve um *pré-sputtering* de dois minutos antes da abertura do *shutter*, incluída no *default* do programa de controle do equipamento e que serve para garantir a estabilização de todos os parâmetros antes de iniciar a deposição de fato.

As medidas decorrentes deste teste podem ser observadas na figura 3.7. A partir delas obteve-se, pelo ajuste aos dados experimentais com o software CasaXPS, os percentuais de O_2 em função do tempo acumulado de deposição. Vale destacar que no tempo acumulado também são computados o *pré-sputtering* de 2 minutos entre as deposições sucessivas. Observa-se a diminuição na quantidade de oxigênio na superfície de cada uma das amostras de 60% até 35,7%. Ainda que um alvo particularmente contaminado tenha sido usado, é surpreendentemente alta a quantidade de oxigênio em todas as amostras. Note-se que no estágio inicial, uma estequiometria próxima do VO_2 é atingida, sem nenhuma adição deliberada de oxigênio na atmosfera. É significativo que o percentual seja maior que 35 % mesmo depois de quase 50 minutos de desbaste, evolução que pode ser observada na figura 3.8.

Figura 3.7 – Medidas de XPS em filmes sem adição de oxigênio na atmosfera. Os filmes foram produzidos em sequência, no TCD. As amostras são (a) VO_x_TD_1, (b) VO_x_TD_3, (c) VO_x_TD_9 e (d) VO_x_TD_27. Essas medidas foram feitas em TCD.



Fonte: Autora.

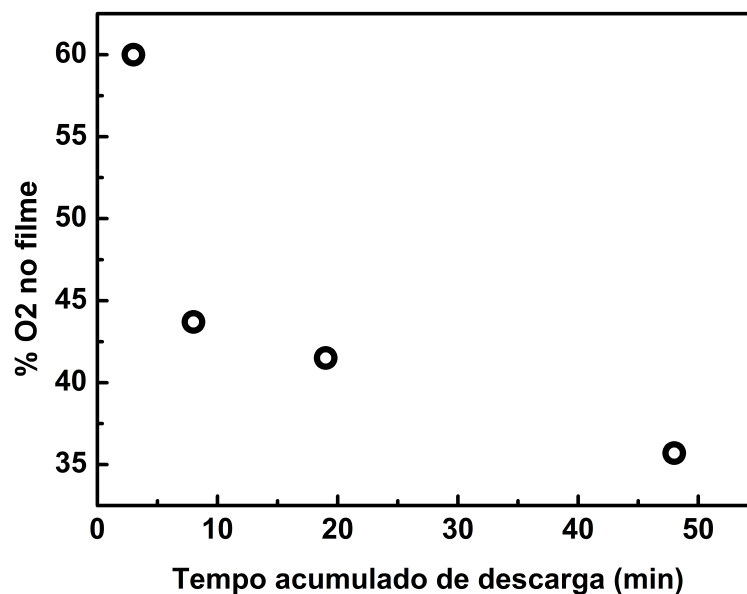
Este resultado mostra que, pelo menos em parte, a contaminação/"envenenamento" do alvo antes da deposição é um fator que devemos levar em consideração para melhorar a reprodutibilidade do processo. O histórico do alvo faz com que o ponto de partida seja muito relevante na obtenção da estequiometria desejada.

Este é um outro ponto em que a deposição de óxido de vanádio por *sputtering* reativo se afasta muito daquela de outros óxidos como SiO₂ ou Al₂O₃. Nestes casos, camadas relativamente finas de óxido no alvo já funcionam como barreira anti-difusão para o oxigênio, fazendo que o processo de oxidação seja auto limitado. Tal barreira não parece se formar na superfície de V metálico, pelo menos até que camadas oxidadas relativamente grossas sejam formadas. Um estimativa da espessura desbastada no teste acima comentado fica em torno de 200 nm, ordens de grandeza maior que o valor esperado para o óxido nativo de SiO₂ (~ 3 nm).

Amostras obtidas pela exposição do substrato ao plasma após dezenas de minutos podem apresentar estequiometria variável ao longo da direção de crescimento, com óxidos

mais ricos em oxigênio próximo ao substrato. Ao contrário do oxigênio presente na atmosfera residual da câmara antes da deposição (que pode ser medido pelo RGA e portanto compensado), o oxigênio proveniente do alvo, seja por ser ejetado ligado ao vanádio, seja por estar longe do campo de prova do RGA, não será identificado e acabará incorporado ao filme de maneira não reproduzível.

Figura 3.8 – Porcentagem de oxigênio na composição do filme em função do tempo de descarga acumulado, baseado nos valores obtidos em 3.7. A barra de erro neste caso é aproximadamente do tamanho dos pontos.



Fonte: Autora.

O resultado acima, referente ao envenenamento prévio do alvo, parece indicar de fato que este pode ser, em nossas condições experimentais, o aspecto de mais impacto sobre a falta de reprodutibilidade. A maior parte das amostras deste trabalho foi realizada com tempos de pré-*sputtering* em torno de 20 minutos. Este valor foi estabelecido pela experiência obtida com outros metais e pela aparência visual (metálica) apresentada após este tempo de desbaste. Ocorre que, para alvos guardados por muito tempo em ambiente aberto, ou submetidas a atmosferas oxidantes, este tempo pode facilmente não ser suficiente. Nestes casos, pode-se esperar que a estequiometria na superfície do filme se apresente diferente daquela próxima ao substrato. Como será visto nas próximas seções, um análise detalhada por DRX indica fortemente que este é o caso para boa parte das amostras.

Pode se especular que os óxidos formados no alvo talvez expliquem por que, mesmo que o menor valor de pressão de base (10^{-10} Torr) do *sputtering* do TCD quando compa-

rado ao do LMMM (10^{-7} Torr), seja justamente nesse último laboratório que as amostras com a estequiometria de VO_2 sejam produzidas de maneira mais frequente e, até certo ponto, reproduzível. Isto poderia refletir o fato de que o alvo no LMMM é usado de maneira intensiva para um grupo de amostras e, no período de deposição de outros materiais, é mantido fora da câmara. No TCD, em contrapartida, o alvo permanecia dentro da câmara por longos períodos, estando exposto à várias atmosferas diferentes utilizadas em outros processos.

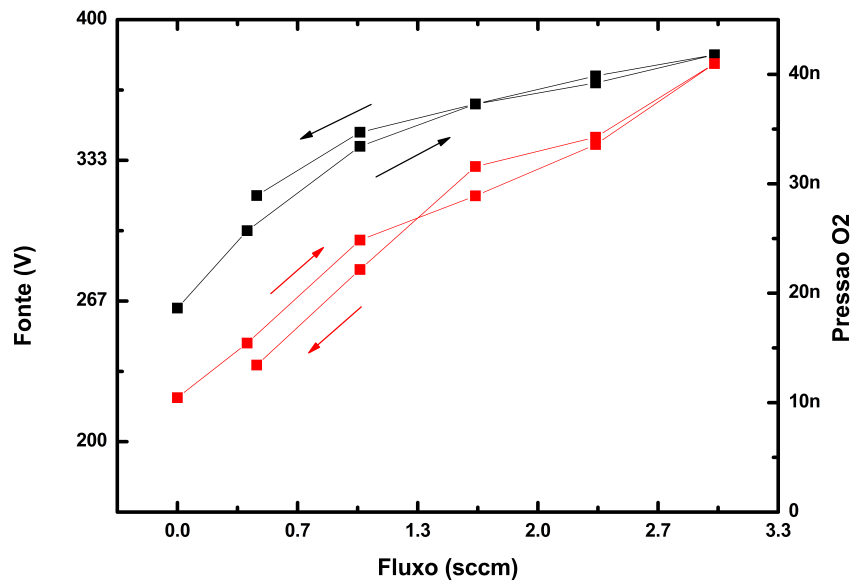
A partir dos indícios de que o envenenamento do alvo afeta a produção de amostras de VO_2 , seria interessante buscar uma forma de controle que possa contornar esse problema, já que visualmente não há como saber se o alvo está contaminado ou não se que este mude de coloração. Algo que poderia ser promissor é que, no momento em que a superfície de um alvo é oxidada, a impedância da descarga elétrica sofre uma mudança. Um monitoramento da tensão poderia servir para otimizar o processo independentemente de onde advenha esta oxidação.

Monitorando a tensão correspondente às variáveis fluxo, pressão parcial de oxigênio e potência na fonte, foi feito um mapeamento de como o sistema fonte-alvo se comporta ao longo da deposição. Uma fonte DC ao invés de RF foi usada, pois esta permite o monitoramento externo mais direto. Fontes RF, por usarem casadores de impedância tendem a acomodar as mudanças e encobrir os efeitos na superfície do alvo.

Na figura 3.9 aparece o valor da voltagem entre alvo e porta substrato e pressão parcial de O_2 durante a deposição de óxidos de vanádio, em função do fluxo de O_2 na atmosfera reativa. As curvas foram obtidas no modo de operação com potência constante na fonte DC e os pontos foram medidos após tempo de *delay* para evitar transientes. Embora as grandezas e unidades utilizadas sejam distintas, as curvas obtidas em nossas condições experimentais podem ser comparadas com aquelas reportadas por Theil, Kusano e Rockett (1997). Para obtenção de VO_2 , deve-se operar em uma faixa estreita de pressão parcial de O_2 (que é diferente para cada potência) que corresponde ao final da faixa 2/início da faixa 3 identificado por aqueles autores (ver, por exemplo, a figura 1.10). Nesta região, a diferença de potencial entre alvo e substrato, as taxas de deposição e a pressão parcial (para um fluxo de O_2 constante) variam de maneira suave. Ao contrário do que ocorre para fluxos maiores, não há nesta faixa nenhuma instabilidade ou transição abrupta que auxilie na escolha dos parâmetros, ou seja, não se pode definir as condições ótimas para a obtenção de VO_2 mapeando o processo de *sputtering* reativo. Resulta então que os fluxos dos gases (O_2 e Ar^+) e as respectivas pressões parciais ideais para depositar VO_2 (mantendo-se fixas a potência, o tipo de alimentação do alvo (DC ou RF) e a temperatura do substrato) não podem ser estabelecidas pelo acompanhamento da tensão e corrigidos durante a deposição. A consequência prática destas características é que os parâmetros ótimos devem ser determinados por tentativa e erro. Uma vez estabelecido este conjunto de parâmetros, eles deveriam simplesmente ser reproduzidos em deposições subsequentes.

tes. Resumindo, os resultados acima estabelecem os limites de reprodutibilidade obtidos com a infraestrutura experimental disponível. No LMMM em particular, atingiu-se o ponto de produzir inúmeras vezes filmes com a estequiometria desejada. Como será visto em seções posteriores, no entanto, variações na qualidade do VO_2 (especialmente relacionadas à deficiência ou excesso de O_2) ao longo da direção de crescimento parecem estar presentes em boa parte do material depositado. Estas variações afetam as propriedades cristalográficas e morfológicas dos filmes e parecem ser o limite superior possível nas condições experimentais do LMMM e, muito provavelmente, em qualquer sistema de *sputtering* reativo.

Figura 3.9 – Monitoramento da tensão no alvo de vanádio (em preto) e da pressão parcial de O_2 (em vermelho) em função da variação do fluxo de O_2 na atmosfera reativa, com a potência mantida fixa em 40 W e o fluxo de argônio mantido em 20 sccm. Estas medidas foram obtidas através da plataforma Arduino (tensão no alvo e fluxo de O_2) e do RGA (pressão parcial de O_2) e foram obtidas no LMMM.



Fonte: Autora.

3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

3.1.1 Caracterização estrutural, morfológica e o diagrama de fases do VO₂

Nos itens (a) e (b) da figura 3.10 aparecem os DRX e microscopia de força atômica, respectivamente, para uma amostra produzida com 70W. As medidas de DRX foram realizadas entre a temperatura ambiente e cerca de 90°C, sendo que as curvas mostradas foram medidas no processo de subida da temperatura. A microscopia de força atômica, por seu turno, foi obtida em temperatura ambiente.

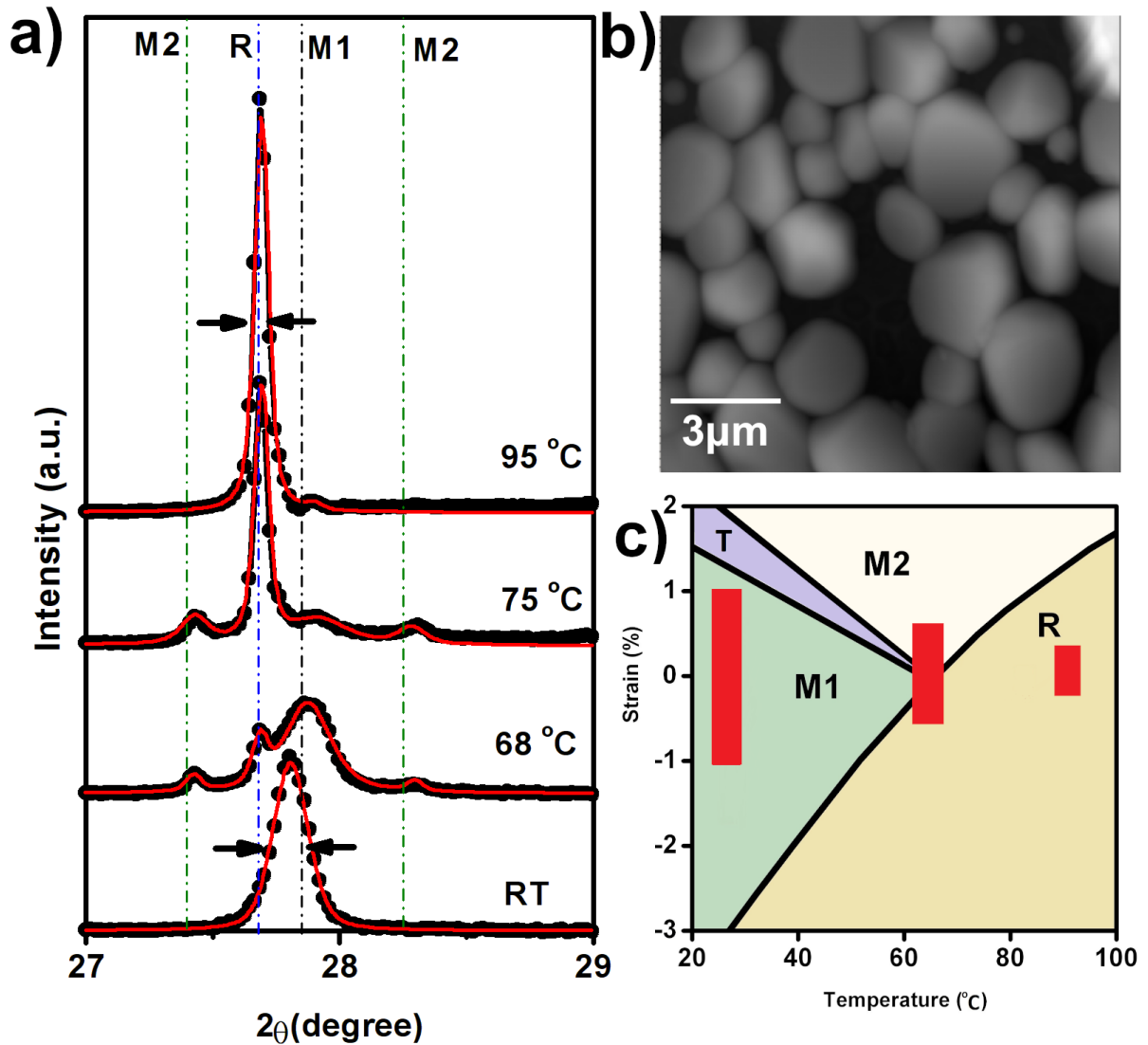
Na imagem do item (b) podemos identificar grãos não percolados, com uma distribuição de tamanhos (dimensões no plano x-y) em torno de um valor médio de 0.6 μm . Estes grãos são monocristais, como pode ser identificado pela presença de planos ou facetas (vide fig. 3.11). Esta característica granular é comum a todas as amostras produzidas com potências baixas ~ 70 W. Embora não seja mostrada aqui, uma imagem obtida a 80°C não mostra nenhuma alteração significativa, embora não tenha sido realizada na mesma região da amostra por limitações técnicas inerentes ao AFM.

Vários aspectos presentes nos difratogramas da amostra (item (a)) merecem comentário. O primeiro é que, em temperatura ambiente, apenas o pico referente à orientação (011) da fase M1 é apreciável, indicando que os cristais estão em sua grande maioria com o eixo *c* da fase monoclínica orientado randomicamente, mas paralelo à superfície do substrato. Os filmes são, portanto, fortemente texturizados. Mais adiante, no entanto, é mostrado que em algumas amostras há traços de outras orientações da fase M1.

A medida que a temperatura sobe, vemos claramente a evolução da estrutura M1 até esta progressivamente atingir a estrutura tetragonal. Em temperaturas intermediárias (68 a 95 °C) temos uma faixa relativamente larga de transição, onde podemos identificar uma coexistência de fases. Para esta amostra em particular, podemos notar as fases M1, M2 e R (associadas às linhas cinza, verde e azul, respectivamente). No ciclo de resfriamento, não mostrado, a mesma sequência é detectada, mas deslocada em direção a temperaturas mais baixas, devido a histerese típica da transição de primeira ordem.

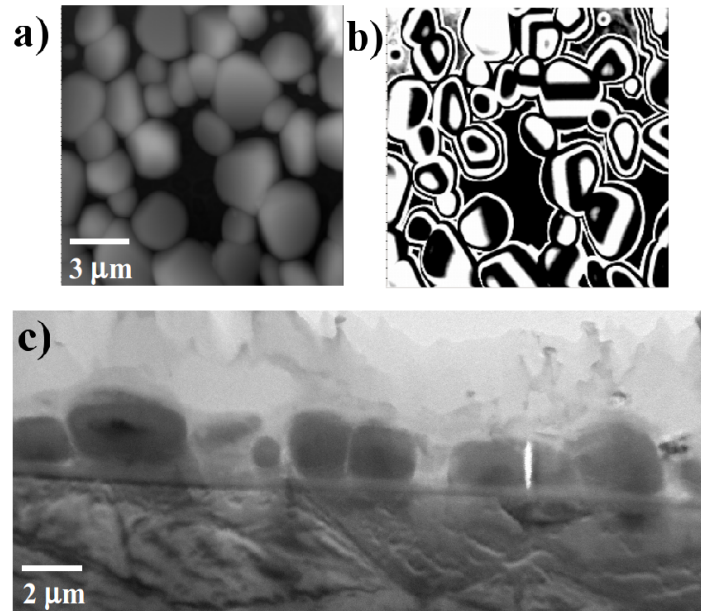
A posição do pico em temperatura ambiente aparece deslocada para a esquerda da posição esperada para a fase M1 relaxada. Esta característica é comum em praticamente todos os filmes depositados e muito provavelmente decorre do efeito do substrato quando a temperatura diminui e o material transita para a fase monoclínica. Como a formação desta fase M1 é acompanhada de um forte expansão ($\sim 1\%$ ao longo da direção *c*), em temperatura ambiente temos uma tensão que comprime o material e coloca o pico ligeiramente à esquerda da posição tabelada.

Figura 3.10 – (a) DRX da amostra VO₂_LM_Si2, produzida no LMMM, para temperaturas entre 25 e 95°C, medidas no LMMM.(b) Morfologia da superfície na mesma amostra obtida com microscopia de força atômica (medida realizada por André Gündel - Universidade Federal do Pampa) (c) Representação qualitativa de um diagrama de fases do VO₂, com um esboço das posições ocupadas pela amostra (faixa em vermelho) quando as temperaturas são iguais àsquelas das medidas de DRX.



Fonte: Autora.

Figura 3.11 – Imagens de AFM da amostra VO₂_LM_Si2 onde (a) é uma imagens com tons de cinza num espectro contínuo, já em (b) a edição é em "curvas de nível" evidenciando as facetas presentes na superfície. E (c) é uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão onde se pode ver o perfil da mesma.



Fonte: Autora.

Outro aspecto importante emerge quando comparamos a largura de meia intensidade dos picos (FWHM), em especial daqueles a temperatura ambiente (M1) e a 95°C (R) tal como identificado pelas setas. As larguras dos picos são normalmente determinadas por um grupo de características seja do equipamento (largura instrumental), seja da medida (como dependência do termo de Debye-Waller com a temperatura), seja da amostra (como tamanho médio de cristalitos e deformações). A largura instrumental é a mesma para todas as temperaturas, o termo de Debye-Waller tem variação pequena nesta faixa de variações e os grãos não tem nenhuma razão para não serem os mesmos em baixa e alta temperatura. De forma que a diferença na largura de meia intensidade deve ser associada à presença de deformações mais pronunciadas na fase M1. Esta interpretação é confirmada pela análise dos picos de mais alta ordem, como apresentado na próxima seção.

Informações quantitativas adicionais podem ser obtidas fazendo simulações com um programa de refinamento Rietveld. Os resultados destas simulações são mostrados pela curvas vermelhas junto aos dados experimentais de DRX, para cada uma das temperaturas. Note-se que os difratogramas experimentais são satisfatoriamente reproduzidos pelas simulações para todas as temperaturas.

Ainda que um programa de refinamento Rietveld seja usado, o procedimento adotado aqui é diferente daquele usual nos refinamentos de DRX e merece ser discutido em

mais detalhe. Normalmente o método Rietveld é aplicado em difratogramas com um número enorme de picos, de forma que um grande número de parâmetros pode ser liberado no cálculo e a convergência nos dados solta para ocorrer automaticamente. Os difratogramas do VO₂, no entanto, foram realizados (salvo algumas exceções) em janelas estreitas para evitar tempos de medidas proibitivos. Neste caso, a simples liberação de um grande número de parâmetros para a simulação leva a falhas na convergência das simulações, ou à convergência para valores sem qualquer significado físico. Muitos dos dados de entrada nas simulações são dados fixos relacionados ao equipamento (energia, perfil do feixe, uso de filtros ou monocromadores, largura de *slits*, etc). Outros, como estruturas cristalográficas para cada uma das fases são extraídos da literatura (fichas CIF). Essencialmente, parâmetros de rede do material são liberados para experimentar variações (relacionados à tensões, normalmente), bem como tamanhos de cristalito, deformações e quantidade de cada uma das fases presente na amostra.

Para elucidar a origem da maior largura de meia intensidade da fase M1 em comparação com a da fase R a 95 graus, o procedimento foi iniciar com a simulação desta última, onde a expectativa de deformações é menor. Os parâmetros de rede que saem da simulação são praticamente idênticos ao tabelados (o pico R se encontra na posição esperado para o VO₂ bulk) o que indica uma fase R com pouca deformação. A largura do pico é reproduzida com um tamanho de cristalito comparável aquele identificado em microscopia eletrônica de transmissão (~ 320 nm). Nenhuma deformação foi introduzida pois a estrutura do tipo rutila tem alta simetria e não há nenhuma outra evidência que sugira a presença dessa. Após o ajuste, é realizada a simulação para o difratograma a temperatura ambiente, mantendo o tamanho de cristalito constante e igual ao valor da fase R. Como esperado, sem nenhuma deformação a largura simulada é completamente incompatível com a experimental, mas pode ser reproduzida adequadamente com a introdução de uma deformação descrita por uma função de Voigt, dada pela convolução de funções de Gauss e Lorentz. A largura desta função é tal que, para 1/10 da máxima intensidade, a deformação pode atingir valores de até +1 % ou -1 %. Para os difratogramas obtidos na faixa de transição, onde ocorre a coexistência de 3 fases, as simulações são mais complexas, e não é possível extrair informações confiáveis para tamanhos de cristalitos e deformações para cada uma das três fases individualmente.

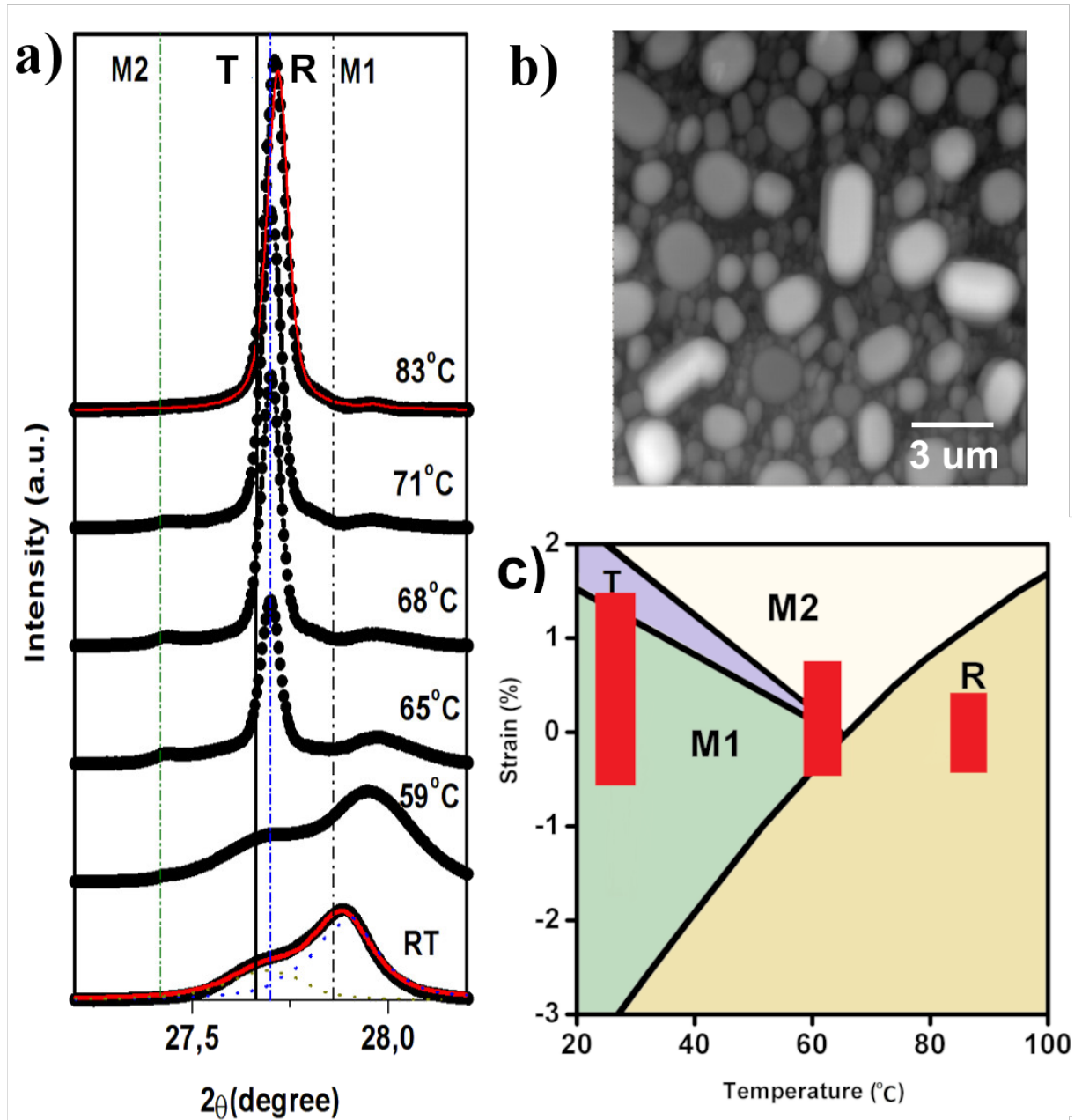
As informações extraídas dos DRX nos permitem, ainda que de forma qualitativa, identificar as regiões ocupadas pela amostra no diagrama de fases do VO₂ à medida que varia a temperatura. Em temperatura ambiente, a amostra encontra-se na fase M1, mas como apresenta uma larga distribuição de deformações deve ser representada por uma barra vertical, e não por um ponto. A partir das simulações esta barra pode estender-se por cerca de 2 % de deformação (*strain*). Como o pico está posicionado ligeiramente a esquerda da posição tabelada o material apresenta uma pequena tensão compressiva de forma que o "centro de massa" da barra se posiciona pouco abaixo do 0. Esta barra, esque-

maticamente desenhada no diagrama do item (c) da figura é deslocada para a esquerda com o aumento da temperatura.

Ao esboçar qualitativamente a trajetória descrita pelo material no diagrama de fase do VO_2 é necessário observar uma diferença importante quando comparamos o material massivo (para o qual foi montado o diagrama) e o filme fino, onde o material aparece acoplado a um substrato. No material massivo, as grandes mudanças de volume que ocorrem na transição de fase não geram nenhuma deformação adicional, de forma que o material pode percorrer o diagrama em uma linha completamente horizontal. No caso de filme sobre substrato a situação é diferente. Na mudança de fase a variação do volume não ocorre livremente e deformações surgem a partir da interface entre o VO_2 e o substrato gerando trajetórias mais complexas.

A figura 3.12 reúne imagens de microscopia de força atômica e DRX para uma amostra depositada em outra rodada, onde se tentou reproduzir os parâmetros usados para aquela acima discutida. A imagem de AFM mostra uma morfologia novamente granular, mas com os grãos mais espaçados e o tamanho médio de cristalito um pouco menor ($\sim 0.3\mu\text{m}$). Não se observam os planos cristalográficos ou facetas da imagem anterior, e as bordas parecem mais arredondadas. Diferenças podem ser observadas também na medida de DRX feita a temperatura ambiente que aparece no item (a). Além do pico referente a estrutura M1, já observado anteriormente, temos um contribuição da fase triclinica (T). Isso sugere que assim como antes, temos uma deformação nesta amostra em particular, mas a barra no diagrama de fases parece deslocada em direção à tensões positivas (ver esboço em (c)). Nota-se que, em ambos os casos, o efeito final das deformações é por um lado espalhar as transições de fase por uma faixa maior de temperaturas e por outro, aumentar a variedade de fases envolvidas.

Figura 3.12 – (a) DRX da amostra VO₂_LM_Si₃, produzida no LMMM, medida entre 25 e 83°C no LMMM.(b) Morfologia da mesma, medida em um AFM (medida realizada por André Gündel - Universidade Federal do Pampa). (c) Diagrama de fases do VO₂, as faixas em vermelho representam a posição que esta amostra se encontra no diagrama em cada medida.



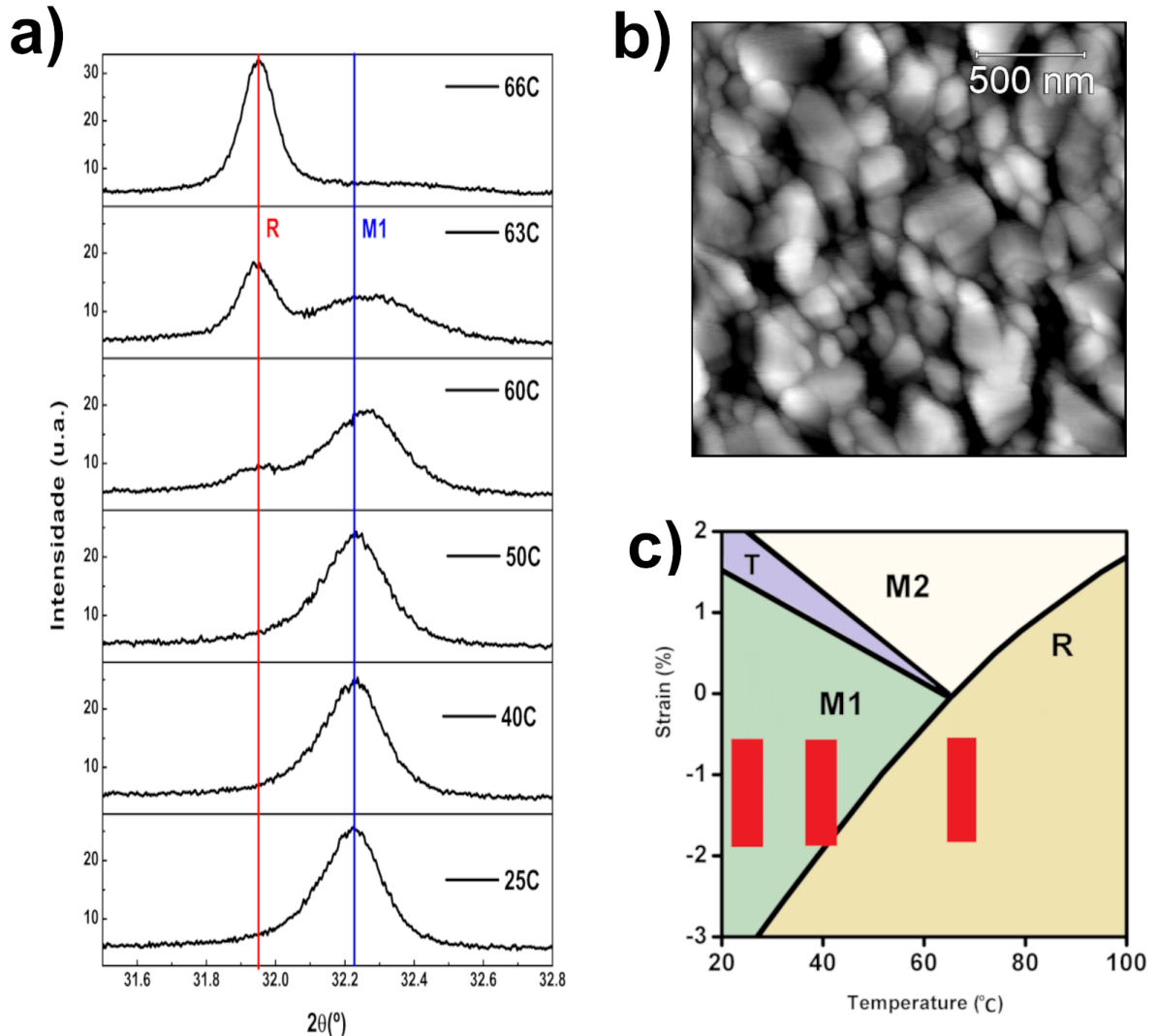
Fonte: Autora.

As diferenças no AFM e no DRX de duas amostras depositadas com o mesmo conjunto de parâmetros ilustram os limites da reprodutibilidade discutidos na seção anterior. Há na literatura menções de contribuições para a tensão de pequenas deficiências de oxigênio que, no presente caso, tanto poderiam advir de variação de O₂ na composição da

atmosfera reativa quando de efeitos de envenenamento do alvo por oxigênio (FAN et al., 2016). No rol de falta de reprodutibilidade podemos incluir um grande número de amostras que não apresentam deslocamento em direção ao lado positivo de tensões (ficando na parte inferior do diagrama) e que apresentam, portanto, apenas as fases M1 (abaixo da transição) e R (acima). Esta rota de transição é a mais recorrentemente reportada.

Esse panorama também é observado em nossas amostras. Um exemplo pode ser visto em 3.13. Essa amostra foi produzida de novo, com os mesmos parâmetros discutidos para as duas amostras anteriores, entretanto, nesta há a presença de uma camada *buffer* de aproximadamente 50 *nm* de tântalo. Pode ser observado em (a) a evolução do difratograma com a temperatura, onde há em temperatura ambiente a predominância da fase M1 que transita diretamente para a fase R, fazendo com que a temperatura de transição neste caso seja mais baixa. Observa-se ainda em (b) que a topografia segue sendo granular, entretanto as fronteiras de grão não são tão bem definidas e os grãos se encontram mais percolados do que nos casos anteriores. Se pensarmos em termos do diagrama de fases em (c) temos a presença de valores de tensão negativos, o que põe o centro das barras na parte inferior do diagrama.

Figura 3.13 – (a) DRX da amostra VO₂_Ta_2h, em produzida no LMMM, em temperaturas entre ambiente e 66°C, medidas na linha XRD2.(b) Formato da mesma. (c) Diagrama de fases do VO₂, as faixas em vermelho representam a posição que esta amostra se encontra no diagrama em cada medida.

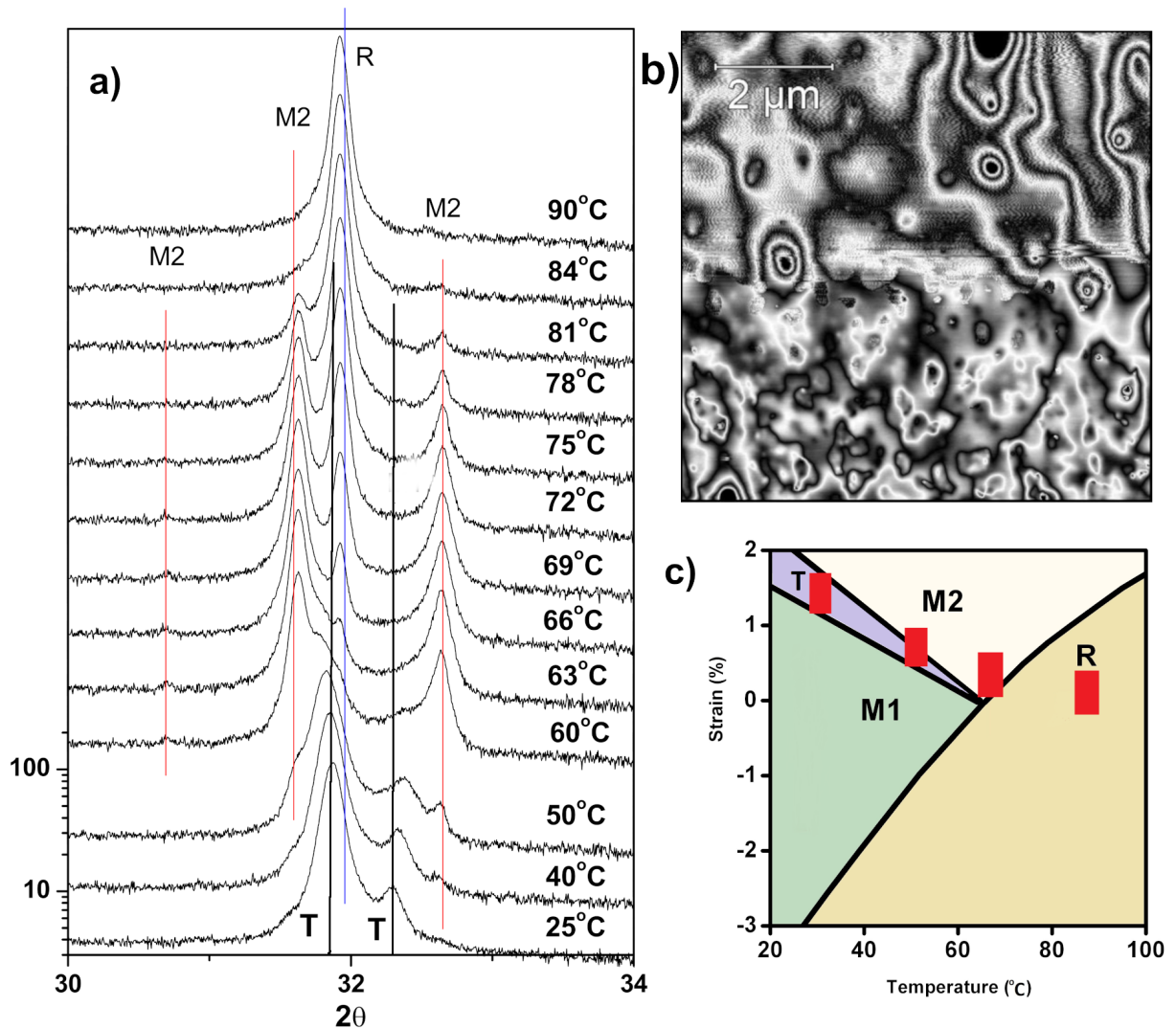


Fonte: Autora.

Situação bem distinta emerge quando os parâmetros de deposição são levados ao limites de operação do equipamento em termos de potência e pressão total na câmara. Uma amostra em particular, foi produzida com a potência de 250 W e pressão de 10 mTorr, sendo a estequiometria do material mantida subindo a pressão parcial de O₂ de 2% para 6,5 %. Os resultados de microscopia e DRX podem ser observados nos itens (a) e (b) da figura 3.14. Na imagem de AFM se observa uma morfologia claramente distinta das amostras anteriores, não sendo mais observados neste caso grãos bem definidos. Isto provavelmente ocorre em virtude da pressão elevada na câmara, que faz com que o material

chegue no substrato com menos energia e menos direcionado, devido ao grande número de colisões sofridas no caminho alvo-substrato. A limitação na energia limita a migração do material na superfície do substrato e aumenta a densidade de centros de nucleação. Para esta amostra a deformação é claramente positiva, como indicado pela prevalência da estrutura triclínica (T) identificada à temperatura ambiente. A transição nesse caso é mais larga, passando da fase T a M2, para estabilizar na fase R acima de 80°C. Isto é consistente com as regiões marcadas sobre diagrama de fases que aparece em (c). Não há nenhum indício da fase monoclínica M1 nesta amostra. Também, ela foi o único caso em que para certa temperatura, praticamente toda a amostra se encontrava com a estrutura monoclínica do tipo M2 (ver abaixo).

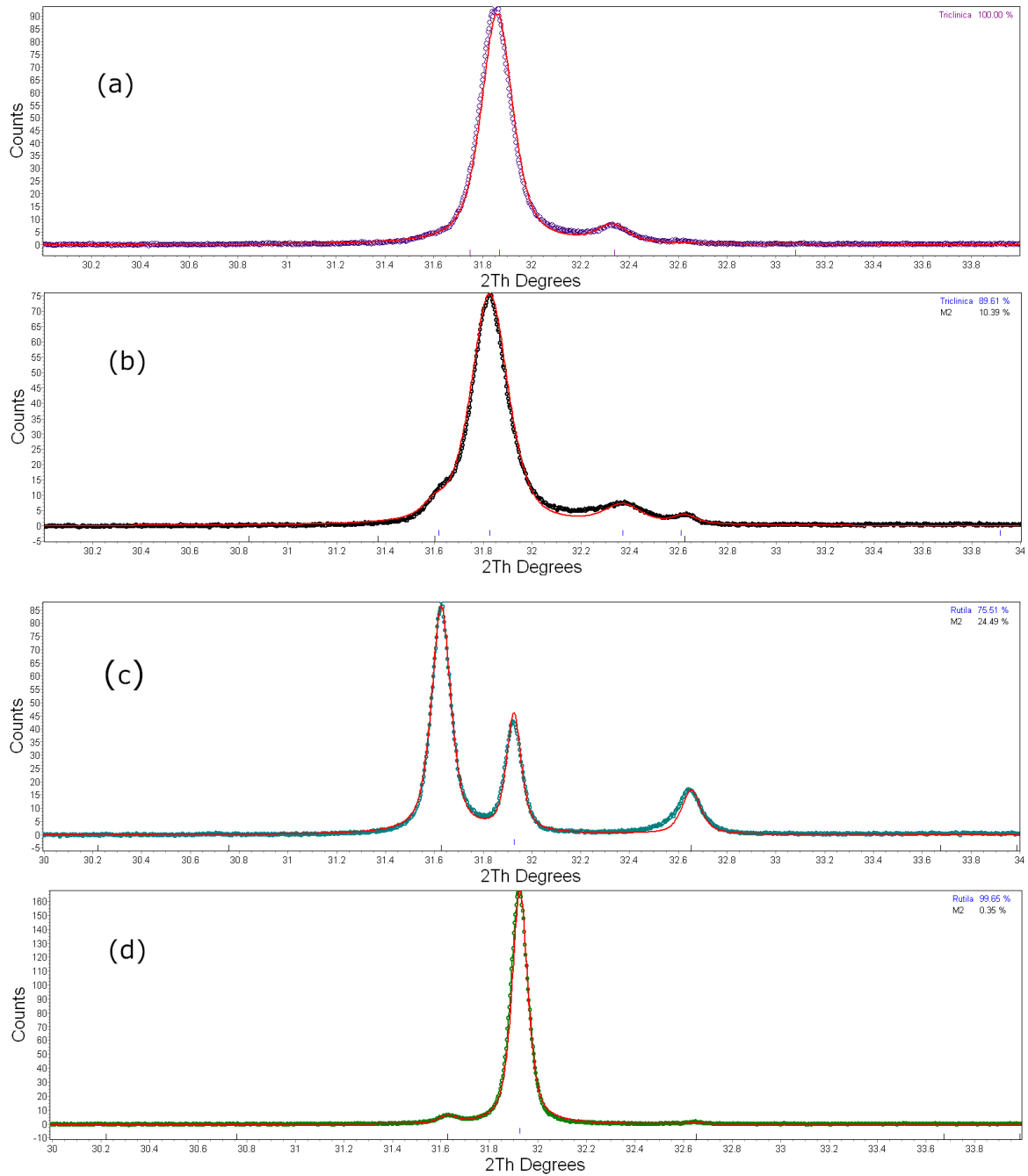
Figura 3.14 – (a) DRX da amostra VO₂_LM_T, produzida no LMMM, medidas entre temperatura ambiente e 90°C na linha XRD2 (LNLS). (b) Morfologia da amostra. (c) Diagrama de fases do VO₂, as faixas em vermelho representam a posição que esta amostra se encontra no diagrama em cada medida.



Fonte: Autora.

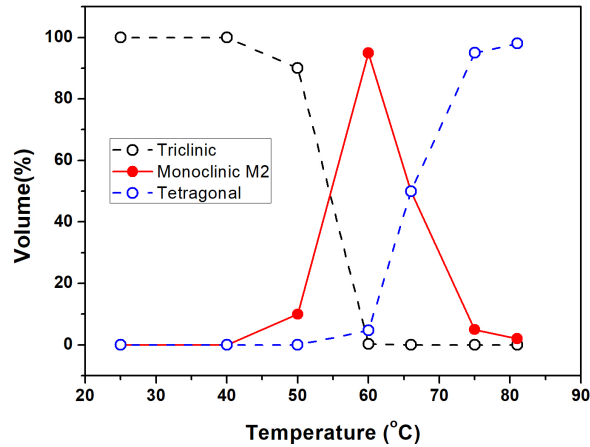
Na figura 3.15 é possível observar alguns exemplos de simulações dos DRX a amostra acima discutida. Entre outras quantidades de interesse, as simulações nos permitem quantificar as percentagens volumétricas de cada uma das fases, cujos valores são apresentados em 3.16.

Figura 3.15 – Simulações de DRX da amostra VO₂_LM_T. A curva vermelha é a simulada, enquanto a que apresenta símbolos é a medida referente a temperatura de (a)25°C, (b)50°C, (c)72°C e (d)81°C.



Fonte: Autora.

Figura 3.16 – Porcentagem do volume ocupado por cada fase cristalográfica em função da temperatura na amostra que apresenta fase triclinica em temperatura ambiente (VO₂_LM_T).



Fonte: Autora.

3.2 CURVAS DE WILLIAMSON-HALL

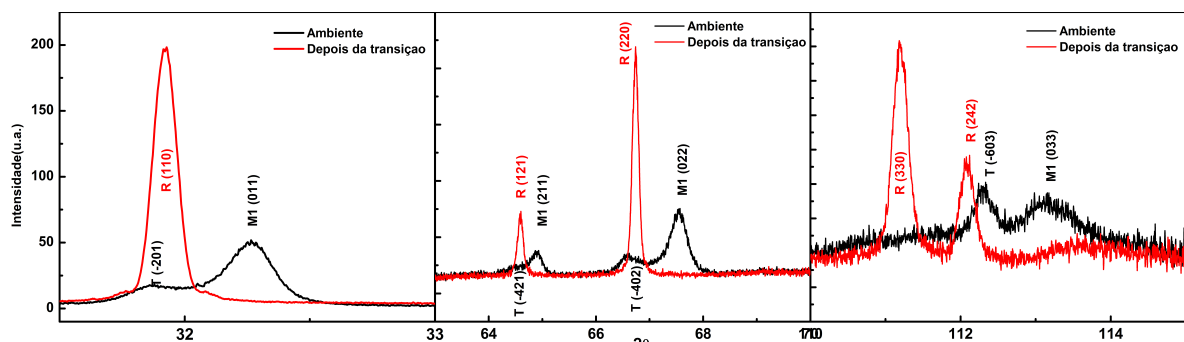
A avaliação de deformações através das curvas de Williamson-Hall envolve a obtenção de largura de meia intensidade (FWHM) não apenas para os picos de difração de ordem 1 (que são aqueles medidos na grande maioria dos difratogramas) mas também daqueles de mais alta ordem. Em 3.17 exemplificamos as medidas dos picos para $n = 1, 2$ e 3 em uma amostra produzida com potência de 70 W. Essa amostra faz parte de um grupo majoritário onde há uma clara predominância da fase M1 a temperatura ambiente. Ela se manifesta no pico em $32,1^\circ$ na primeira janela da figura 3.17 (curva em preto) posicionado ligeiramente à direita do valor tabelado devido a tensões. Quando uma amostra está sob ação de tensão negativa, por conservação do volume, a distância interplanar aumenta e os picos sofrerão um deslocamento para a esquerda dos valores tabelados em 2θ , o que o coloca o centro da barra no diagrama de fases abaixo de 0. As ordens mais altas deste orientação ($\langle 0\ 2\ 2 \rangle$ e $\langle 0\ 3\ 3 \rangle$) aparecem nos gráficos ao centro e à direita da mesma figura, também deslocados. No entanto, outros detalhes nos difratogramas merecem comentários. Ainda na medida em temperatura ambiente, há evidência da presença da orientação $\langle -2\ 0\ 1 \rangle$ da fase de menor simetria do VO₂, a triclinica. Esta evidência se torna ainda mais clara para as ordens 2 e 3, com a intensidade do pico ultrapassando a intensidade do pico da orientação da fase M1. Por último, principalmente no difratograma para $n = 2$ (mas também em $n = 3$) pode se identificar a presença de outras orientações

como $\langle 2\ 1\ 1 \rangle$ da fase M1 e $\langle -4\ 2\ 1 \rangle$ da T (ambas com $n = 1$). Para temperatura acima da transição (curvas em vermelho) aparecem as três ordens da orientação $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$, bem como as ordens 1 (perto de $64,5^\circ$) e 2 (perto de 112°) da direção $\langle 1\ 2\ 1 \rangle$.

A curva de Williamson-Hall (W-H) correspondente a essas medidas pode ser observada em 3.18. Foram usados apenas as direções com a presença de picos com intensidade não desprezível para todas as ordens $n = 1, 2$ e 3 , ou seja, $\langle 0\ 1\ 1 \rangle$ da M1 e $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ da R. Temos duas curvas com inclinações completamente distintas, que extrapoladas para θ tendendo à zero fornecem um valor associado apenas com o tamanho médio de cristalito. No presente caso o valor de β obtido é $0,0012$ o que a partir da equação de Scherrer corresponderia a cerca de 130 nm . Este valor é compatível com aquele identificado por microscopia, cujo valor médio é de 200 nm na região medida. Entretanto, este valor é maior do que 100 nm , o que excede os limites de validade da equação de Scherrer. A inclinação pronunciada da fase M1 atesta a presença de algum tipo de deformação, o que é compatível com a largura pronunciada de todos os picos em temperatura ambiente (quando comparada aos picos da fase R acima da transição). Quando a amostra está na fase R, o esperado é que a contribuição da deformação seja mínima, se existir. Com isso a curva se aproxima de uma linha horizontal.

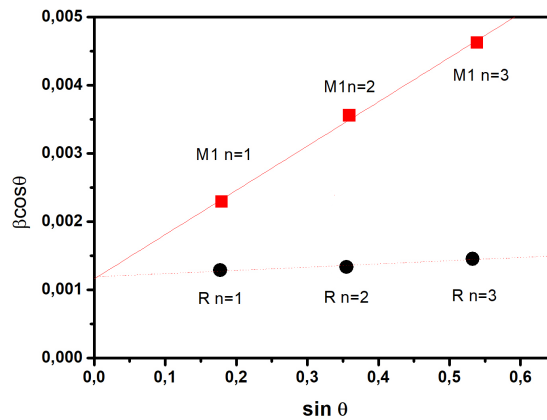
No gráfico de W-H da figura 3.18, não foram considerados os picos para as direções da fase T pois, pelo menos para alguma dentre as ordens, estes tinham pouca intensidade. Desta forma a curva não permite nenhuma conclusão sobre outras orientações.

Figura 3.17 – DRX da amostra VO₂_LM_Si, produzida no LMMM, em preto a temperatura ambiente e em vermelho em 70°C . Picos mostrados na varredura em temperatura ambiente correspondendo as direções $\langle 0\ n\ n \rangle$ da fase M1, e após a transição a direção $\langle n\ n\ 0 \rangle$ da fase R. Sendo os gráficos correspondentes a $n=1, n=2$ e $n=3$ respectivamente. Também podem ser identificados outras orientações presentes como a (211) da fase M1, (121) e (242) da fase R e (-201), (-402) e (-603) da fase T. Medida feita no LNLS.



Fonte: Autora.

Figura 3.18 – W-H produzido a partir dos difratogramas em 3.17, as duas curvas apresentadas são referentes a família $\{011\}$ da fase M1 e $\{110\}$ da fase R.

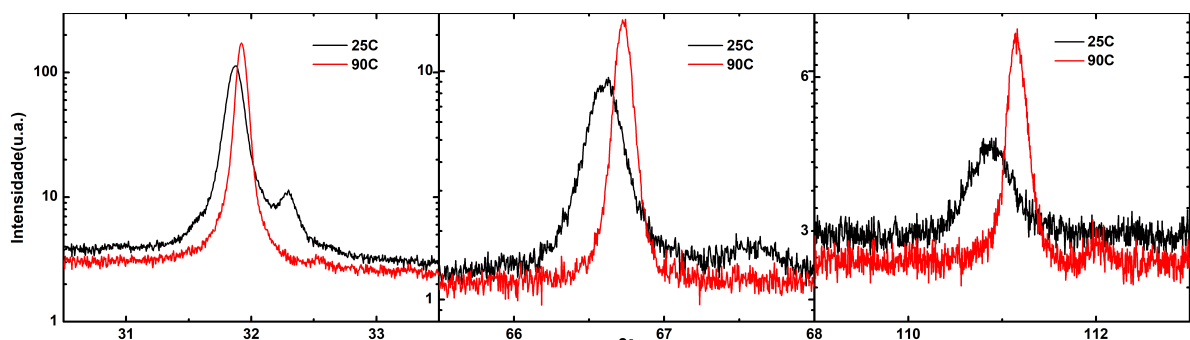


Fonte: Autora.

Para o caso específico da fase T podemos avaliar a situação construindo a curva de W-H para a amostra cujos DRXs são mostrados na figura 3.14.

Os difratogramas de mais alta ordem para esta amostra aparecem na figura 3.19. A relação sinal ruído é maior que a da amostra anterior e podemos observar com mais detalhe a diferença na evolução dos dois picos. Os picos referentes a direção $\langle -2\ 0\ 1 \rangle$ da fase T diminuem em intensidade e ficam cada vez mais a direita do pico da fase R ($\langle 1\ 1\ 0 \rangle$) conforme aumenta o valor de n.

Figura 3.19 – DRX da amostra VO₂_LM_T, produzida no LMMM, em preto a temperatura ambiente e em vermelho em 90°C. Picos mostrados na varredura correspondendo em 25 °C a direção $\langle -2n\ 0\ n \rangle$ da fase T e em 90 °C a família $\langle n\ n\ 0 \rangle$ da fase R. Medida feita no LNLS.



Fonte: Autora.

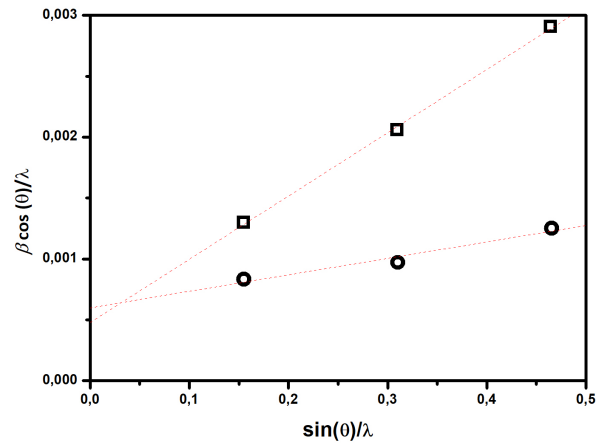
Isso se reflete na curva W-H dessa amostra, que aparece em 3.20. Nela podemos observar uma inclinação maior para a fase T do que para a R. Novamente, as duas podem

ser extrapoladas para um valor de $\beta \cos(\theta)/\lambda$ próximo a 0,0005, o que pela equação de Scherrer fornece um tamanho médio de cristalito de 190 nm, de novo, extrapolando o valor máximo para qual a equação de Scherrer tem validade.

Ambos os resultados acima demonstram de maneira inequívoca a introdução de deformações quando a redução da temperatura provoca a transição de fases da estrutura metálica R para alguma das estruturas isolantes (M1 ou T) avaliadas. Há pelo menos dois mecanismos possíveis através dos quais deformações podem ser introduzidas. Um deles reflete uma contribuição do substrato, uma vez que na transição ocorre uma variação abrupta no volume da célula unitária do VO₂. Em materiais com estruturas altamente simétricas isso se reflete em tensões (afastando portanto os picos de suas posições quando o material está relaxado) mas todas as estruturas de baixa temperatura do VO₂ (M1, M2 e T) são fortemente anisotrópicas.

Um segundo mecanismo possível seria a formação de domínios ferro-elásticos, já identificados várias vezes em amostras monocristalinas (TSELEV et al., 2010a). Neste segundo caso, ao ser introduzida uma parede no domínio cristalográfico, a ferroelasticidade poderia alterar não apenas a inclinação do gráfico de W-H como também o coeficiente linear, devido a mudança no comprimento de espalhamento coerente (relação de Scherrer). Este grau de detalhamento sobre a origem da deformação, no entanto, não é acessível pela abordagem de Williamson-Hall. Este método foi amplamente utilizado a partir da década de 1950 quase que exclusivamente para pó onde, mesmo para estruturas cristalográficas altamente simétricas, temos um número grande de picos. A qualidade do gráfico para o caso de filmes finos é bem mais limitada, por uma série de razões. Filmes finos, pelo pouco volume, geram baixas taxas de contagem. Como apresentam textura, costumam gerar apenas uma família de pico (referentes a mesma direção). Mesmo se mais de uma família aparece, é questionável se podemos usar picos de duas orientações diferentes no mesmo gráfico pois, ao contrário do que ocorre no caso de pó, a hipótese de isotropia não é aqui preenchida. Ou seja, além dos limites de validade determinados pelas aproximações usadas na abordagem de Williamson-Hall, temos ainda as limitações experimentais.

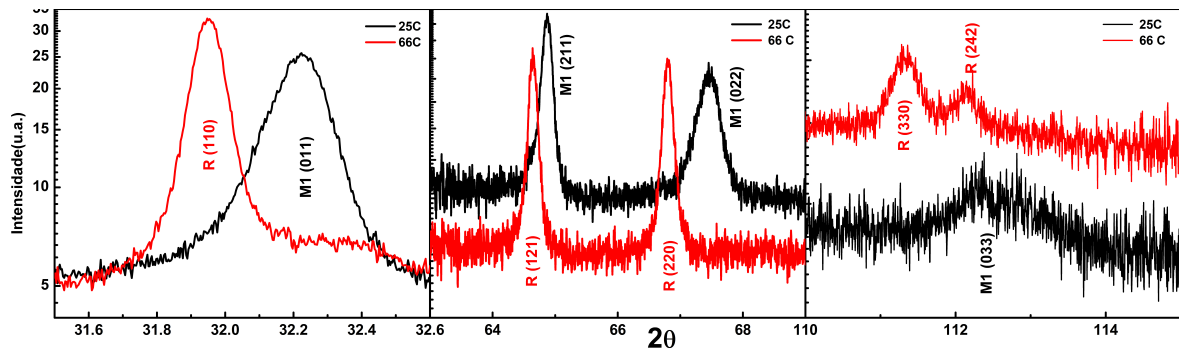
Figura 3.20 – W-H produzido a partir dos difratogramas em 3.19, as duas curvas apresentadas são referentes a família $\{-201\}$ da fase T (quadrados) e $\{110\}$ da fase R (circunferências).



Fonte: Autora.

As limitações mencionadas acima podem ser ilustradas para caso de uma amostra depositada com os mesmo parâmetros daquela que gerou as figuras 3.17 e 3.18, mas com uma camada *buffer* diferente. Os difratogramas desta amostra para $n=1$ em função da temperatura foram mostrados anteriormente em 3.13, junto com um esboço de seu trajeto no diagrama de fases. Os difratogramas em baixa e alta temperatura para diferentes n se encontram na figura 3.21. Como discutido anteriormente, a camada *buffer* introduz deformações negativas, de forma que o seu trajeto é puxado para a região inferior do diagrama. Podemos ver que, ao contrário do caso anterior, não temos aqui a coexistência de fases em temperatura ambiente, embora ainda tenhamos a presença de outras orientações, como a (211) da fase M1, especialmente fácil de notar em $2\theta \sim 65^\circ$.

Figura 3.21 – DRX da amostra VO₂_Ta_2h, produzida no LMMM, em preto a temperatura ambiente e em vermelho em 66°C. Picos mostrados na varredura correspondendo em 25 °C a direção $\langle 0\ n\ n \rangle$ da fase M1 e em 66 °C a família $\langle n\ n\ 0 \rangle$ da fase R. Sendo os gráficos correspondentes a $n=1$, $n=2$ e $n=3$ respectivamente. Além destes podem ser identificadas outras orientações presentes como a (211) da fase M1, (121) e (242) da fase R. Medida feita no LNLS.



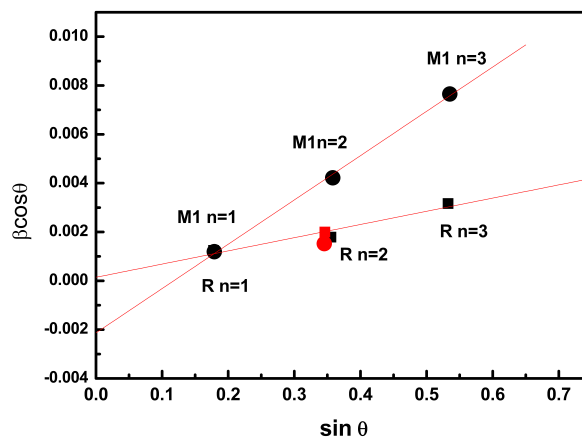
Fonte: Autora.

A curva de W-H para essa amostra é apresentada 3.22. Como ocorreu nos outros casos, novamente temos uma nítida diferença na inclinação das retas dos picos M1 a baixa temperatura e R depois da transição. Uma característica marcante é que, como sinalizado pela trajetória no diagrama de fases, a temperatura de transição é reduzida para esta amostra e em 66° C a transição parece já estar completa. Outro aspecto interessante envolve a inclusão dos dados extraídos da direção $\langle 2\ 1\ 1 \rangle$ (da fase M1) e $\langle 1\ 2\ 1 \rangle$ (da fase R), que aparecem em vermelho na figura 3.22. O ponto para o pico (1 2 1) recai sobre a reta da fase R, resultado que não é surpreendente. No entanto, o mesmo ocorre para o pico (2 1 1) da fase M1. Vimos que os picos associados com a direção $\langle 0\ n\ n \rangle$ são sempre mais largos que os respectivos picos da fase R. Isto não acontece para a direção $\langle 2\ 1\ 1 \rangle$, como pode ser observado na curva central da figura 3.21. Os picos próximos a $2\theta \sim 65^\circ$ em temperatura ambiente e 66 C possuem além da posição larguras de meia intensidade muito semelhantes, o que faz com que se posicionem quase no mesmo ponto na curva de W-H. No entanto, como há apenas um pico dessa família $\{2\ 1\ 1\}$ na nossa janela de medida, não é possível plotar a curva de W-H para esta orientação específica, com o intuito de comparar inclinações.

Há ainda uma diferença importante no gráfico de W-H desta amostra quando comparada com as anteriores. Ao contrário dos outros casos, e do que normalmente seria esperado pela aproximação de W-H, as duas retas não cortam o eixo vertical no mesmo ponto. Na reta da fase M1, de fato, o coeficiente linear é negativo, o que levaria a conclusões sem significado físico. Este ponto parece indicar o limite do método. Em primeiro lugar, o modelo de W-H, e também o de Stokes e Wilson no qual o primeiro foi baseado, foram desenvolvidos para pó, o que pressupõe a presença isotrópica de todas as orienta-

ções material. Esta isotropia não ocorre com filmes texturizados. Além disto, eles adotam *a priori* um formato para os picos (Lorentziano), condição que não parece ser realista em nossas amostras. A equação de Scherrer também possui limites de validade para certos tamanhos de cristalito e parece que as amostras analisadas neste caso estão fora desses limites, não sendo prudente usar esta técnica para estimar tal parâmetro.

Figura 3.22 – W-H produzido a partir dos difratogramas em 3.17, as duas curvas apresentadas são referentes a família {011} da fase M1 e {110} da fase R. Os pontos em vermelho representam a posição no gráfico dos picos referentes a orientação (211) da fase M1 em temperatura ambiente e da orientação (121) da fase R em 66°C.



Fonte: Autora.

3.3 AMOSTRAS COM ELETRODOS METÁLICOS

Na literatura, as medidas de resistência elétrica em função da temperatura mostradas são realizadas com a corrente paralela ao substrato (LEROY et al., 2012). Naqueles casos, ou o filme de VO₂ é depositado diretamente sobre o substrato, ou camadas *buffer* isolantes são introduzidas entre o substrato e o filme de VO₂ para evitar fugas de corrente. O objetivo original neste trabalho, em contraste, envolvia a medida da resposta elétrica de grãos tomados individualmente, de forma que somos inevitavelmente obrigados a introduzir eletrodos metálicos entre o substrato e o filme. Como mostrado em seção anterior, a própria presença de um eletrodo já é suficiente, por si só, para mover a trajetória no diagrama de fase para uma amostra.

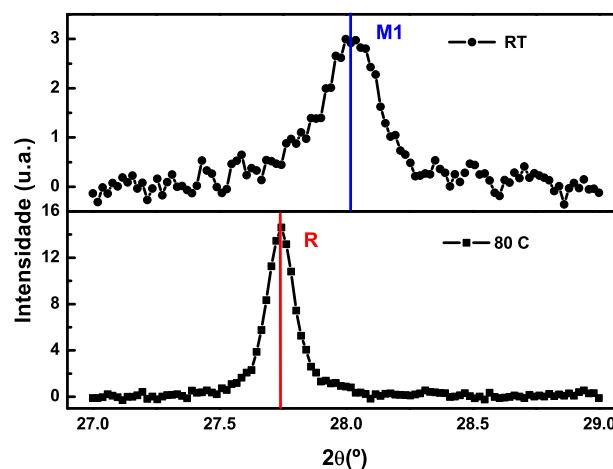
Com o propósito de realizar uma análise de características elétricas individuais de grãos de VO₂, foram produzidas amostras sobre eletrodos metálicos, cujas características aparecem na tabela 2.1. Os dois metais utilizados apresentam comportamento oposto no

papel de eletrodo. O tântalo costuma formar filmes extremamente planos sobre Si e por isto é tradicionalmente usado na indústria da microeletrônica. Mas sua resistividade elétrica é relativamente alta quando comparada à outros metais e, por isto, nem sempre é a melhor escolha como eletrodo. O paládio, por seu turno, possui alta condutividade elétrica mas pode ser mais problemático do ponto de vista mecânico.

Em uma mesma deposição de VO_2 foram produzidas duas amostras (referência $\text{VO}_2_Pd_1h$) sobre dois substratos preparados de maneira distinta. Tal teste relaciona-se com a constatação anteriormente discutida de que o eletrodo metálico pode ter forte influência sobre a morfologia do VO_2 depositado posteriormente. Enquanto a amostra A foi depositada sobre um substrato contendo um filme de Pd que havia sido produzido a 500°C , a amostra B foi produzida sobre um filme de Pd produzido à temperatura ambiente.

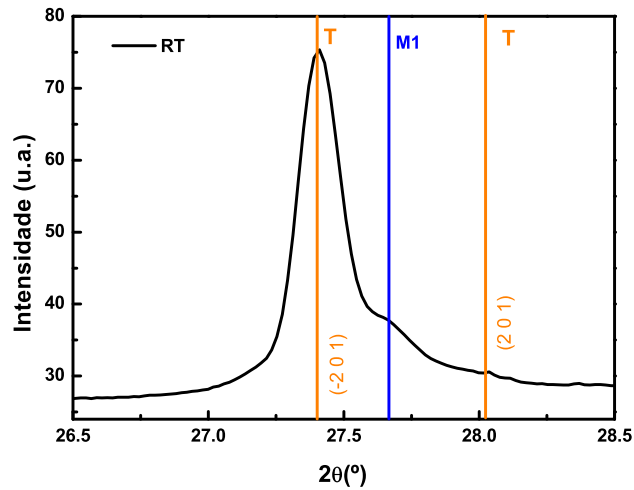
Todas as amostras foram caracterizadas por DRX e a única estrutura presente em temperatura ambiente foi a M1 para as amostras $\text{VO}_2_Pd_2h$ e $\text{VO}_2_Ta_2h$. Na figura 3.23 temos os difratogramas referentes a amostra $\text{VO}_2_Pd_2h$, enquanto a amostra com eletrodo de tântalo ($\text{VO}_2_Ta_2h$) já teve os difratogramas discutidos anteriormente em 3.13. Podemos observar aí a transição estrutural de primeira ordem, da fase M1 para a fase R, em valores de temperatura próximos a 70°C . Já as amostras $\text{VO}_2_Pd_1h$ A e B apresentam coexistência de fases em temperatura ambiente. Na figura 3.24 pode ser visto o difratograma em temperatura ambiente da amostra $\text{VO}_2_Pd_1h$ A. A amostra B apresentou um padrão similar mas com contagens muito menores, o que pode evidenciar diferenças na rugosidade da superfície ou tamanho de cristalitos.

Figura 3.23 – DRX da amostra $\text{VO}_2_Pd_2h$, produzida no LMMM, (medida com 8 keV, no LMMM). Em azul, o pico característico da fase M1, em vermelho da fase R.



Fonte: Autora.

Figura 3.24 – DRX da amostra VO₂_Pd_1hA em temperatura ambiente, produzida no LMMM, (medido com 8 keV, no LMMM). Em azul, o pico característico da fase M1, em laranja da fase T.

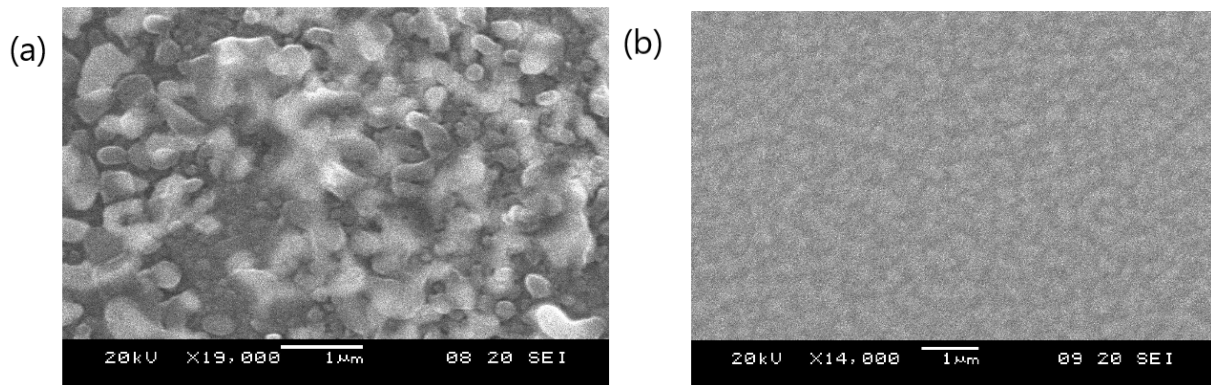


Fonte: Autora.

3.3.1 Morfologia

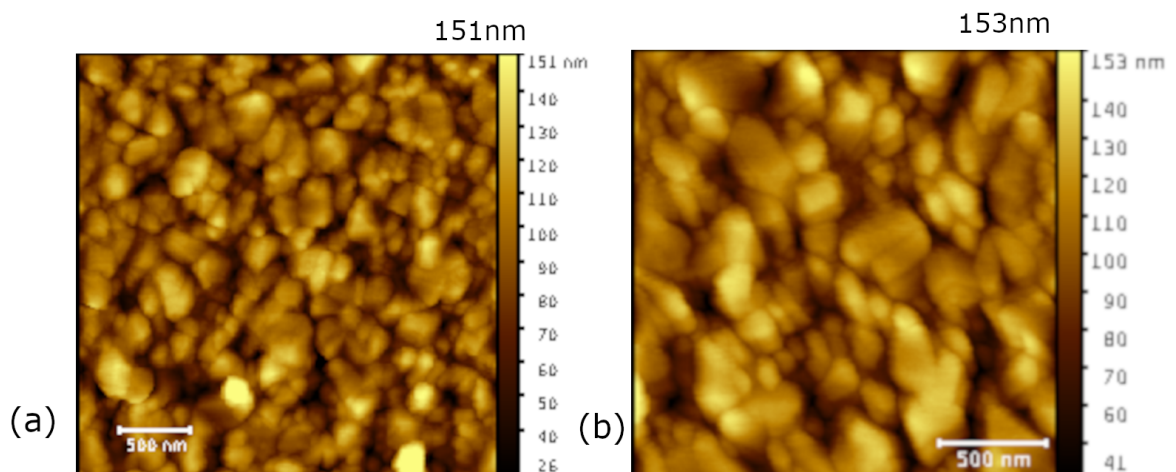
A morfologia das amostras VO₂_Pd_2h e VO₂_Ta_2h foi investigada através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica corroborando o fato de que toda a superfície dessas amostras apresenta uma morfologia granular. Nas figuras 3.25 e 3.26 podem ser observadas essas medidas. Pode-se identificar aí uma densidade relativamente alta de grãos.

Figura 3.25 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras VO₂_Pd_2h e VO₂_Ta_2h.



Fonte: Autora.

Figura 3.26 – Topografia das amostras (a) VO₂_Pd_2h e (b) VO₂_Ta_2h.



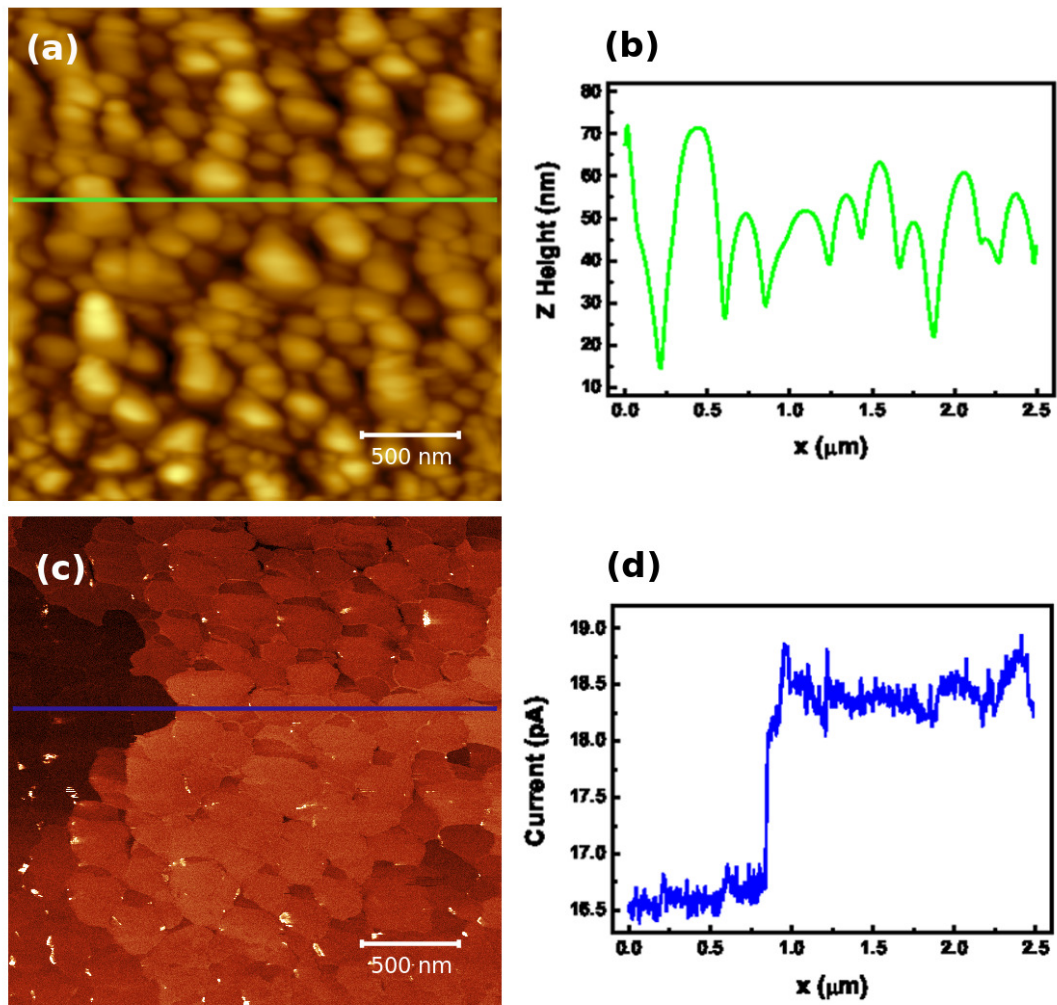
Fonte: Autora.

3.3.2 CP-AFM

Havia no início deste trabalho a expectativa de induzir a transição metal isolante em apenas um grão por efeito Joule através da aplicação de corrente elétrica perpendicular ao plano da amostra em um sistema usando uma ponteira condutiva de AFM ou similar. Entretanto limitações logísticas impediram até o momento estas medidas. A viabilidade de provar eletricamente grãos individuais foi testada utilizando a técnica de CP-AFM.

Para a amostra VO₂_Pd_1h A, aplicamos a técnica de CP-AFM em temperatura ambiente, na qual podemos observar simultaneamente a imagem topográfica 3.27 (a), e o mapa da corrente que flui entre a amostra e a ponteira 3.27 (c).

Figura 3.27 – (a) Imagem de topografia da amostra VO₂_Pd_1h A, produzida no LMMM;(b) perfil da topografia; (c)mapa de corrente medida na mesma região; (d) perfil da corrente. Medida realizada no LMMM.



Fonte: Autora.

Se traçarmos uma linha no mesmo ponto ao longo das duas medidas, podemos comparar o perfil topográfico com o perfil da corrente, como na figura 3.27 (b) e (d) é possível perceber uma clara diferença entre os grãos da região mais escura (corrente em torno de 17 pA), e da região mais clara (em torno de 19 pA). Esse resultado confirma que temos coexistência de fases nessa amostra em temperatura ambiente. Se cruzamos esses dados com o que obtivemos na medida de DRX concluímos que esses grãos são correspondentes a fase M1 e a fase T. Não encontramos resultados na literatura que indiquem qual das duas estruturas favorece menores valores de resistividade, e tampouco podemos

fazer um paralelo entre o tamanho das regiões e número de contagens do DRX, visto que a as escalas das duas técnicas são totalmente distintas.

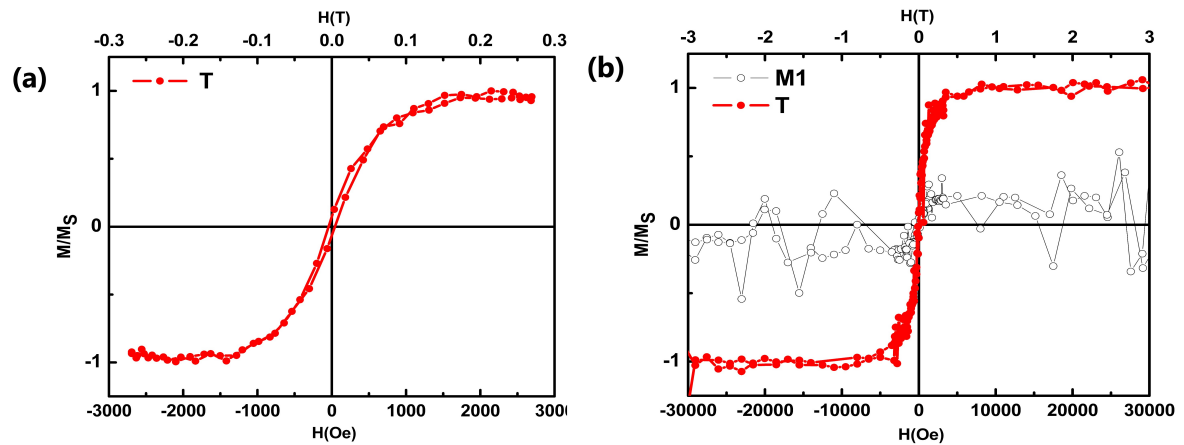
Até o momento, no entanto, as medidas de CP-AFM estão restritas à temperatura ambiente. Tentativas de instalação de um aquecedor na base do microscópio produziram instabilidades na operação para temperaturas maiores do que 40°C. Adicionalmente, a configuração do equipamento Park não permite o acesso à ponteira de fontes externas de corrente ou tensão, de forma que a indução da transição por *Joule-heating* foi descartada.

3.4 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO

O VO₂ apresenta um comportamento magnético (em especial da sua susceptibilidade DC) complexo na região de transição metal-isolante. Este comportamento tem sido discutido em termos de interação de troca de spin entre elétrons de dois íons do tipo V⁴⁺ adjacentes. Sendo a distância grande na fase R esta interação pode ser desprezada, o que leva um comportamento do tipo paramagnético. Abaixo da transição, a formação de dímeros manteria os elétrons em região mais localizada, fazendo com o interação de troca favorecesse a formação de arranjos de spins antiparalelos. Foi proposto por Zhang et al. (2018) que a suscetibilidade DC em função da temperatura poderia ser corretamente descrita deixando o número da pares dimerizados como uma variável. Sendo este número diferente para cada uma das fases de baixa temperatura (M1, M2 e T), foi um dos objetivos iniciais do presente trabalho avaliar o comportamento magnético para as diferentes trajetórias no diagrama de fases discutidas em seções anteriores. Esta etapa do trabalho continua em andamento e os resultados apresentados na sequência tem como objetivo mostrar a viabilidade do projeto.

Na figura 3.28 (a) temos uma medida em baixo campo feita no magnetômetro de gradiente de campo alternado (AGFM) de uma amostra com fase T em ambiente (DRX aparece na figura 3.14). Em (b) temos medidas realizadas num magnetômetro SQUID de amostra com fase T (em vermelho) ou fase M1 (em preto), evidenciando a diferença entre as duas fases.

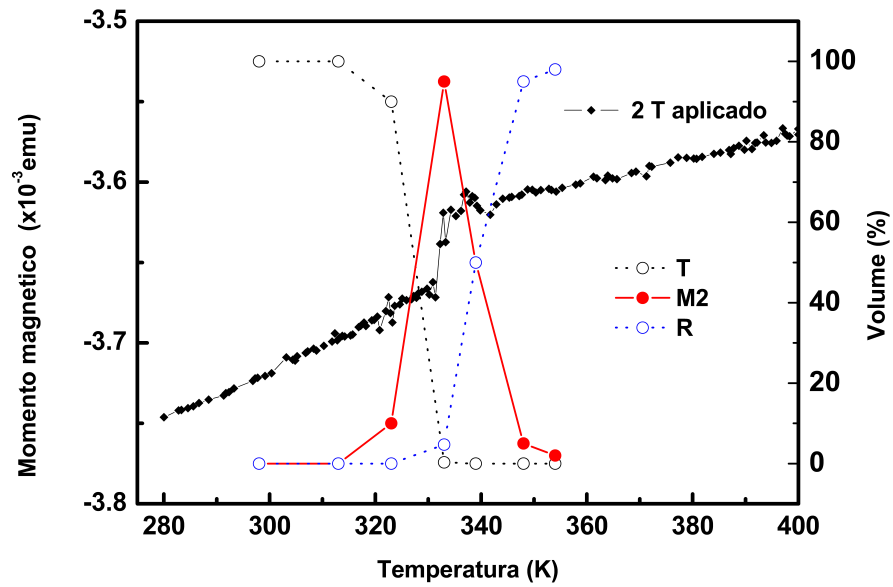
Figura 3.28 – Medidas de magnetização das amostras de VO₂ (a) VO₂_LM_T, medida num AGFM no LMMM; (b) em preto uma amostra na fase M1 (VO₂_LM_Si), e em vermelho uma triclinica (VO₂_LM_T2), medidas num magnetômetro SQUID, no TCD.



Fonte: Autora.

Temos na figura 3.29 uma medida do momento em função da temperatura com campo DC aplicado de 2T para uma amostra cujo DRX aparece na figura 3.14. Observa-se claramente a mudança na resposta magnética em torno da transição próxima a temperatura de 340 K. O percentual das fases, retirado das medidas de DRX, foi incluído na figura para facilitar a visualização.

Figura 3.29 – Medidas de magnetização em função da temperatura de uma amostra de VO₂ na fase T (VO₂_LM_T), realizada num magnetômetro SQUID (no TCD) com campo aplicado de 2T.



Fonte: Autora.

4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, avaliamos o uso do *sputtering* reativo na produção de filmes finos de VO₂. A técnica envolve temperaturas relativamente mais baixas que outros métodos e poderia ser, portanto, mais facilmente incorporada em linhas de produção. Mas embora seja usada com frequência por grupos de pesquisa no mundo, a versatilidade e sobretudo a reprodutibilidade desta técnica de deposição ainda é controversa. O objetivo deste trabalho foi realizar a produção de VO₂ por *magnetron sputtering* reativo com diferentes parâmetros, estabelecer em detalhe as propriedades estruturais do material produzido e, a partir daí, determinar a extensão e limites da versatilidade e da reprodutibilidade da técnica.

Diversas técnicas foram usadas para monitoramento *in situ*, incluindo análise de gás residual da câmara de *sputtering* por espectroscopia de massa, XPS para a análise da oxidação de filmes produzidos sem inserção de oxigênio na mistura, medidas da tensão elétrica DC entre o substrato e o alvo sob descarga. Microscopia de força atômica e difração de raios X com diferentes energias foram intensivamente usadas para a caracterização *ex-situ* dos aspectos estruturais e morfológicos do VO₂, respectivamente.

Os resultados mostram como alguns parâmetros ou características da deposição afetam a estequiometria e a morfologia dos filmes produzidos, em especial os processos de oxidação ou envenenamento do alvo (previamente a deposição) e a composição da atmosfera reativa (durante a deposição). Análises da atmosfera reativa ilustram o modo com que o O₂ disponível evolui com o tempo de deposição. Como esta mostrou uma evolução linear, pode ser feita uma calibração para que esta se mantenha constante durante o processo. As medidas de XPS e tensão na fonte exemplificaram uma dificuldade técnica inerente ao sistema V-O. Devido ao fato do vanádio possuir diversos estados de oxidação, um balanço perfeito entre os processos de oxidação do alvo e arrancamento do mesmo é difícil de ser atingido. Entretanto, com um mapeamento da resposta elétrica do sistema, variação sistemática da pressão de gás reativo e conhecimento do histórico do alvo é possível garantir a produção de filmes de VO₂ com estequiometria reprodutível. Nas condições experimentais utilizadas, no entanto, o mesmo não se mostrou verdade em termos de morfologia e estrutura cristalina. Amostras produzidas em diferentes rodadas com os mesmos parâmetros apresentaram variações nestas propriedades.

Muitas medidas de difração de RX foram realizadas em difratômetros com diferentes energias e faixas de medida em ângulos. Todas as fases isolantes do VO₂ (M1, M2 e T) podem ser obtidas através da técnica de *magnetron sputtering*. Os resultados de algumas destas medidas foram submetidos à análises quantitativas utilizando simulações baseadas no método Rietveld. Destas simulações obtivemos os percentuais volumétricos que cada fase ocupa em determinada temperatura. Essas medidas nos fornecem um panorama geral de como as nossas amostras se encaixam no diagrama de fases do VO₂. Todas estas

amostras foram também caracterizadas morfológicamente, especialmente por microscopia de força atômica. A imensa maioria apresentou morfologia granular, com algumas variações em tamanho de grão e rugosidade, em algumas delas ainda é possível observar a presença de superfícies facetadas, o que evidencia a formação de cristais. Valores de rugosidade bem menores foram observados em amostra produzida quando o aparato de deposição é levado ao seu limite de operação em termos de pressão e potência da fonte.

Curvas de W-H foram também produzidas a fim de analisar a contribuição ou efeitos de deformações sobre as diferentes fases do VO_2 . A construção destes gráficos envolve as medidas de difração de RX em picos de diferentes ordens de difração para algumas amostras selecionadas: puramente triclinica, monoclinica e com coexistência de fases. Apesar de não ter sido possível a extração de dados quantitativos devido a limitações inerentes ao modelo de Williamson-Hall e o tamanho de cristalito elevado das nossas amostras, esta nos possibilitou analisar qualitativamente a presença de valores de deformação maiores em estruturas cristalográficas com graus menores de simetria.

Apresentamos também alguns resultados preliminares sobre a resposta elétrica de grãos cristalinos individuais e sobre propriedades magnéticas em diferentes estruturas do VO_2 . Ambos estudos encontram-se ainda em andamento, mas os resultados iniciais demonstram possibilidades interessantes.

Medidas de CP-AFM realizadas em amostras com eletrodos metálicos nos mostraram diferenças significativas nas características elétricas de diferentes grãos cristalográficos presentes em partes distintas de uma mesma amostra. Comparando o resultado do CP-AFM com as medidas de DRX, concluí-se que grãos com resistividade diferente emergem do fato que parte da amostra apresenta grãos cristalizados na estrutura triclinica e parte na monoclinica (M1). Não foi possível entretanto, com o nosso sistema de medição, explicitar qual das duas possuía resistividade maior, visto que as medidas de CP-AFM são realizadas em uma região diminuta da amostra quando comparada com a área irradiada em um difratograma normal de RX. Como as amostras em que este efeito é sentido foram produzidas com um tempo de deposição menor e uma temperatura maior, pode ser que este artifício esteja presente em mais amostras. Entretanto, a medida que aumentamos o tempo de deposição e diminuimos a importância dos fenômenos de interface introduzidos pelo substrato podemos ter uma espécie de competição entre as fases no crescimento e por isso em filmes mais espessos sempre irá predominar a estrutura M1. A possibilidade de diferenciar estruturas cristalográficas em uma escala nanométrica são no entanto, muito promissoras.

Algumas medidas exploratórias da magnetização e susceptibilidade magnética em amostras com diferentes estruturas são apresentadas. Em particular, em uma amostra com estrutura triclinica a temperatura ambiente foi realizada uma medida em campo externo de 2T em função da temperatura. A medida mostra variações sistemáticas da susceptibilidade associadas de maneira inegável com as diferentes estruturas assumidas em função

da temperatura (T - M2 - R). Tal resultado sugere que é muito promissora a abordagem como teste para modelos que associam a ordem magnética com a dimerização de átomos de V. Investigações envolvendo a resposta magnética de um material com estruturas cristalográficas distintas pode ajudar a entender o quão importante é o processo de formação de dímeros no mecanismo de transição semicondutor-metal, e assim auxiliar na elucidação do debate Peierls vs. Mott-Hubbard.

Tomados em conjunto, os dados apresentados nesta tese sugerem algumas linhas de investigação a serem realizadas ou concluídas. Parte destas tarefas faziam parte dos objetivos iniciais do trabalho e não foram realizadas por limitações experimentais. Outras surgiram nos estágios finais do trabalho, quando não havia mais tempo hábil para a sua execução.

No que diz respeito a controle do processo de deposição por *sputtering* reativo, valeria:

- Refazer a deposição de filmes de VO₂ para diferentes potências, e reavaliar a reprodutibilidade com tempos longos de pré-*sputtering*, de forma a garantir a completa eliminação de efeitos de envenenamento do alvo.

- Refazer a deposição de filmes finos com sistema de controle do percentual de O₂ na atmosfera reativa controlado pelo espectrômetro de massa e não pelo controlador de fluxo. Tal incremento experimental deve eliminar ou diminuir os *drifts* na pressão parcial de O₂ e seu percentual sobre a atmosfera de descarga total. Sistema de controle baseados no potencial entre alvo e substrato também merecem ser considerados.

Em relação às propriedades elétricas e magnéticas, seria interessante:

- Investir na instrumentação para realizar medidas elétricas de CP-AFM em função da temperatura. Medidas com nanoponteiras em função da temperatura são notoriamente difíceis, mas não impossíveis, especialmente se consideramos que todas as transições do VO₂ ocorrem em temperaturas menores do que 100 °C.

- Concluir as medidas de magnetização e susceptibilidade em função da temperatura para amostras com estruturas diferentes à temperatura ambiente, dando especial atenção para a obtenção dos valores em *emu* por grama para permitir a comparação entre diferentes amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATKIN, J. M. et al. Strain and temperature dependence of the insulating phases of VO_2 near the metal-insulator transition. **Physical Review B**, APS, v. 85, n. 2, p. 020101, 2012.

BASU, R. et al. Probing phase transition in VO_2 with the novel observation of low-frequency collective spin excitation. **Scientific reports**, Nature Publishing Group, v. 10, n. 1, p. 1–11, 2020.

BERG, S. et al. Modeling of reactive sputtering of compound materials. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, American Vacuum Society, v. 5, n. 2, p. 202–207, 1987.

BERG, S.; NYBERG, T. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes. **Thin solid films**, Elsevier, v. 476, n. 2, p. 215–230, 2005.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. **Handbook of clay science**. [S.I.]: Newnes, 2013.

BRANDL, F.; SOMMER, F.; GOEPFERICH, A. Rational design of hydrogels for tissue engineering: impact of physical factors on cell behavior. **Biomaterials**, Elsevier, v. 28, n. 2, p. 134–146, 2007.

BUDAI, J. D. et al. Metallization of vanadium dioxide driven by large phonon entropy. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 515, n. 7528, p. 535–539, 2014.

CAO, J. et al. Strain engineering and one-dimensional organization of metal–insulator domains in single-crystal vanadium dioxide beams. **Nature nanotechnology**, Nature Publishing Group, v. 4, n. 11, p. 732–737, 2009.

_____. Colossal thermal-mechanical actuation via phase transition in single-crystal VO_2 microcantilevers. **Journal of Applied Physics**, AIP, v. 108, n. 8, p. 083538, 2010.

CULLITY, S. S. B. **Elements of X-Ray Diffraction**. Third. [S.I.]: Pearson Education Limited, 2014. ISBN 978-1-269-37450-7.

DEMETER, M.; NEUMANN, M.; REICHEL, W. Mixed-valence vanadium oxides studied by xps. **Surface Science**, Elsevier, v. 454, p. 41–44, 2000.

DEPLA, D.; GRYSE, R. D. Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part i: the influence of ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, Elsevier, v. 183, n. 2-3, p. 184–189, 2004.

DRISCOLL, T. et al. Memory metamaterials. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 325, n. 5947, p. 1518–1521, 2009.

_____. Phase-transition driven memristive system. **Applied physics letters**, AIP, v. 95, n. 4, p. 043503, 2009.

_____. Memristive adaptive filters. **Applied Physics Letters**, AIP, v. 97, n. 9, p. 093502, 2010.

DUMAS-BOUCHIAT, F. et al. Rf-microwave switches based on reversible semiconductor-metal transition of VO_2 thin films synthesized by pulsed-laser deposition. **Applied Physics Letters**, AIP, v. 91, n. 22, p. 223505, 2007.

EVANS, G. P. et al. Room temperature vanadium dioxide–carbon nanotube gas sensors made via continuous hydrothermal flow synthesis. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Elsevier, v. 255, p. 1119–1129, 2018.

FAN, L. et al. Comprehensive studies of interfacial strain and oxygen vacancy on metal–insulator transition of VO_2 film. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 28, n. 25, p. 255002, 2016.

FUJIWARA, H. **Spectroscopic ellipsometry: principles and applications**. [S.I.]: John Wiley & Sons, 2007.

GOLDFLAM, M. et al. Reconfigurable gradient index using VO_2 memory metamaterials. **Applied Physics Letters**, AIP, v. 99, n. 4, p. 044103, 2011.

GOODENOUGH, J. B. The two components of the crystallographic transition in VO_2 . **Journal of Solid State Chemistry**, Elsevier, v. 3, n. 4, p. 490–500, 1971.

GUO, B. et al. Direct synthesis of high-performance thermal sensitive VO_2 (b) thin film by chemical vapor deposition for using in uncooled infrared detectors. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 715, p. 129–136, 2017.

HATTORI, A. N. et al. Investigation of statistical metal-insulator transition properties of electronic domains in spatially confined VO_2 nanostructure. **Crystals**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 10, n. 8, p. 631, 2020.

HRYHA, E.; RUTQVIST, E.; NYBORG, L. Stoichiometric vanadium oxides studied by xps. **Surface and interface analysis**, Wiley Online Library, v. 44, n. 8, p. 1022–1025, 2012.

HUFFMAN, T. et al. Insulating phases of vanadium dioxide are mott-hubbard insulators. **Physical Review B**, APS, v. 95, n. 7, p. 075125, 2017.

IMADA, M.; FUJIMORI, A.; TOKURA, Y. Metal-insulator transitions. **Reviews of modern physics**, APS, v. 70, n. 4, p. 1039, 1998.

JIANG, L.; CARR, W. N. Design, fabrication and testing of a micromachined thermo-optical light modulator based on a vanadium dioxide array. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, IOP Publishing, v. 14, n. 7, p. 833, 2004.

JR, R. K. et al. Complex xrd microstructural studies of hard coatings applied to pvd-deposited tin films part ii. transition from porous to compact films and microstructural inhomogeneity of the layers. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 268, n. 1-2, p. 72–82, 1995.

KE, Y. et al. Vanadium dioxide: The multistimuli responsive material and its applications. **Small**, Wiley Online Library, v. 14, n. 39, p. 1802025, 2018.

KELLEY, T. W.; GRANSTROM, E.; FRISBIE, C. D. Conducting probe atomic force microscopy: a characterization tool for molecular electronics. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 11, n. 3, p. 261–264, 1999.

KELLY, P.; ARNELL, R. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. **Vacuum**, Elsevier, v. 56, n. 3, p. 159–172, 2000.

KHAN, G. Impact of ion irradiation, elemental doping and coating cycles on structural characteristic parameters of nanocrystalline VO_2 thin films. **Micro & Nano Letters**, Wiley Online Library, v. 15, n. 3, p. 196–200, 2020.

KIM, H.-T. et al. Gate-induced mott transition. **arXiv preprint cond-mat/0305632**, 2003.

KUSANO, E.; THEIL, J.; THORNTON, J. A. Deposition of vanadium oxide films by direct-current magnetron reactive sputtering. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, American Vacuum Society, v. 6, n. 3, p. 1663–1667, 1988.

LEROY, J. et al. Generation of electrical self-oscillations in two-terminal switching devices based on the insulator-to-metal phase transition of VO_2 thin films. **International journal of microwave and wireless technologies**, Cambridge University Press, v. 4, n. 1, p. 101–107, 2012.

LI, J.; DHO, J. Characteristics of phase transition of VO_2 films grown on TiO_2 substrates with different crystal orientations. **Journal of crystal growth**, Elsevier, v. 404, p. 84–88, 2014.

LI, S.-Y.; NIKLASSON, G. A.; GRANQVIST, C. G. Thermo-chromic undoped and Mg-doped VO_2 thin films and nanoparticles: Optical properties and performance limits for energy efficient windows. **Journal of Applied Physics**, AIP, v. 115, n. 5, p. 053513, 2014.

LIU, K. et al. Recent progresses on physics and applications of vanadium dioxide. **Materials Today**, Elsevier, v. 21, n. 8, p. 875–896, 2018.

MAAZA, M. et al. Direct production of thermo-chromic VO_2 thin film coatings by pulsed laser ablation. **Optical materials**, Elsevier, v. 15, n. 1, p. 41–45, 2000.

MARWOTO, P.; SUGIANTO, S.; WIBOWO, E. Growth of europium-doped gallium oxide ($\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}$) thin films deposited by homemade dc magnetron sputtering. **Journal of Theoretical and Applied Physics**, Springer, v. 6, n. 1, p. 17, 2012.

MCWHAN, D.; RICE, T.; REMEIK, J. Mott transition in Cr-doped V_2O_3 . **Physical Review Letters**, APS, v. 23, n. 24, p. 1384, 1969.

MORIN, F. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature. **Physical review letters**, APS, v. 3, n. 1, p. 34, 1959.

NAG, J.; JR, R. H. Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanoparticles. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 20, n. 26, p. 264016, 2008.

NARAYAN, J.; BHOSLE, V. Phase transition and critical issues in structure-property correlations of vanadium oxide. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 100, n. 10, p. 103524, 2006.

PARK, J. H. et al. Measurement of a solid-state triple point at the metal–insulator transition in VO_2 . **Nature**, Nature Publishing Group, v. 500, n. 7463, p. 431–434, 2013.

PELLEGRINO, L. et al. Multistate memory devices based on free-standing VO_2/TiO_2 microstructures driven by joule self-heating. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 24, n. 21, p. 2929–2934, 2012.

PINEDA, J. et al. **Electrical Conductivity Measurement of Carbon Nanotubes Film using Conductive Probe Atomic Force Microscopy (CP-AFM)**. [S.l.], –.

REDDY, E. P.; VARMA, R. S. Preparation, characterization, and activity of Al_2O_3 -supported V_2O_5 catalysts. **Journal of catalysis**, Elsevier, v. 221, n. 1, p. 93–101, 2004.

RUGAR, D.; HANSMA, P. Atomic force microscopy. **Physics today**, American Institute of Physics, v. 43, n. 10, p. 23–30, 1990.

RYLAND, A. L. **X-ray diffraction**. [S.l.]: ACS Publications, 1958.

SCHWINGENSCHLÖGL, U.; EYERT, V. The vanadium magnéli phases VnO_{2n-1} . **Annalen der physik**, Wiley Online Library, v. 13, n. 9, p. 475–510, 2004.

SILVERSMIT, G. et al. Determination of the v_{2p} xps binding energies for different vanadium oxidation states (v_{5+} to v_{0+}). **Journal of electron spectroscopy and related phenomena**, Elsevier, v. 135, n. 2-3, p. 167–175, 2004.

STRANICK, M. A.; MOSKWA, A. Sno by xps. **Surface Science Spectra**, American Vacuum Society, v. 2, n. 1, p. 45–49, 1993.

TEIXEIRA, A. B. Algumas técnicas de microscopia de varredura por sonda utilizadas para a caracterização elétrica de dispositivos semicondutores. 2009.

THEIL, J. A.; KUSANO, E.; ROCKETT, A. Vanadium reactive magnetron sputtering in mixed Ar/O_2 discharges. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 298, n. 1-2, p. 122–129, 1997.

TOMCZAK, J. M.; BIERMANN, S. Optical properties of correlated materials—or why intelligent windows may look dirty. **physica status solidi (b)**, Wiley Online Library, v. 246, n. 9, p. 1996–2005, 2009.

TSELEV, A. et al. Mesoscopic metal- insulator transition at ferroelastic domain walls in VO_2 . **ACS Nano**, ACS Publications, v. 4, n. 8, p. 4412–4419, 2010.

_____. Interplay between ferroelastic and metal- insulator phase transitions in strained quasi-two-dimensional VO_2 nanoplatelets. **Nano letters**, ACS Publications, v. 10, n. 6, p. 2003–2011, 2010.

WENTZCOVITCH, R. M.; SCHULZ, W. W.; ALLEN, P. B. VO_2 : Peierls or mott-hubbard? a view from band theory. **Physical review letters**, APS, v. 72, n. 21, p. 3389, 1994.

WILLIAMSON, G.; HALL, W. X-ray line broadening from fided aluminium and wolfram. **Acta metallurgica**, Elsevier, v. 1, n. 1, p. 22–31, 1953.

WU, Y. et al. Spectroscopic analysis of phase constitution of high quality VO_2 thin film prepared by facile sol-gel method. **AIP Advances**, American Institute of Physics, v. 3, n. 4, p. 042132, 2013.

YANG, Z.; KO, C.; RAMANATHAN, S. Oxide electronics utilizing ultrafast metal-insulator transitions. **Annual Review of Materials Research**, Annual Reviews, v. 41, p. 337–367, 2011.

ZHANG, R. et al. Understanding of metal-insulator transition in VO_2 based on experimental and theoretical investigations of magnetic features. **Scientific reports**, Nature Publishing Group, v. 8, n. 1, p. 1–7, 2018.

ZYLBERSZTEJN, A.; MOTT, N. F. Metal-insulator transition in vanadium dioxide. **Physical Review B**, APS, v. 11, n. 11, p. 4383, 1975.

APÊNDICE A – MAGNETRON SPUTTERING REATIVO

A.1 MAGNETRON SPUTTERING

Magnetron sputtering é uma técnica de revestimento de superfícies que se enquadra na categoria de deposição física de vapor (PVD). É baseada no desbastamento iônico da superfície de um alvo e é amplamente usada para o crescimento de filmes finos.

Neste processo, em uma câmara de vácuo a atmosfera é bombeada e esta é então preenchida com um gás inerte, como o argônio. Uma fonte é então conectada ao alvo do material que desejamos produzir o revestimento e aplica-se alta tensão. Com esse processo o Argônio é ionizado, e esses íons são acelerados em direção a superfície do alvo, criando uma descarga incandescente. Esses íons irão colidir com o alvo, causando a ejeção de material do alvo e a consequente criação de um revestimento em frente ao mesmo, local onde deve ser posicionado o material que deseja-se revestir. O canhão, onde é colocado o alvo, mantém-se refrigerado com água para que não haja contribuição significativa de transmissão de calor por radiação. Além disso, a técnica se chama *magnetron sputtering* pois são adicionados ímãs ao canhão a fim de maximizar a eficiência do processo

Em um sistema de *magnetron sputtering*, para qualquer conjunto de condições de deposição, a corrente iônica entregue ao crescimento do filme depende da força e design do arranjo magnético no *magnetron*.

Os elétrons secundários que são emitidos durante esse bombardeamento são importantes para a manutenção do plasma (KELLY; ARNELL, 2000).

Essa técnica é bastante versátil e o revestimento produzido é extremamente sensível as condições de deposição.

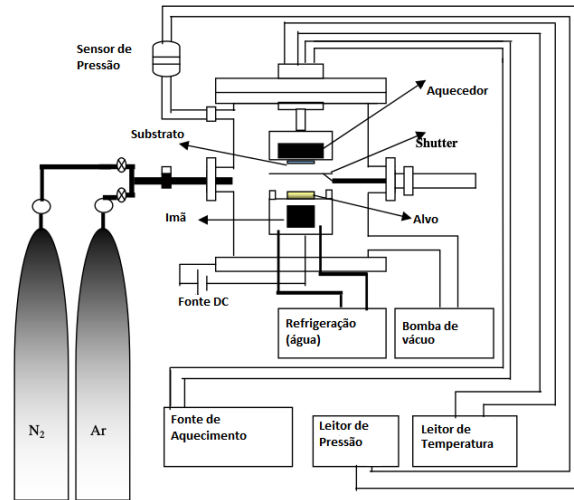
A.1.1 Magnetron Sputtering Reativo

Se um gás adicional como o nitrogênio ou o oxigênio for usado, este irá reagir com o material ejetado (sputtering reativo). Uma ampla variedade de revestimentos é possível com esta técnica de revestimento PVD.

A tecnologia de *magnetron sputtering* é muito vantajosa para revestimentos decorativos (por exemplo Ti, Cr, Zr e nitreto de Carbono), pela sua natureza regular. As mesmas vantagens fazem do *magnetron sputtering* ser amplamente usado para revestimentos tribológicos no mercado automotivo (por exemplo CrN, Cr₂N ou outras combinações).

Um esquema de um magnetron sputtering pode ser observado na Figura A.1.

Figura A.1 – Esquema de um sistema de magnetron sputtering DC.



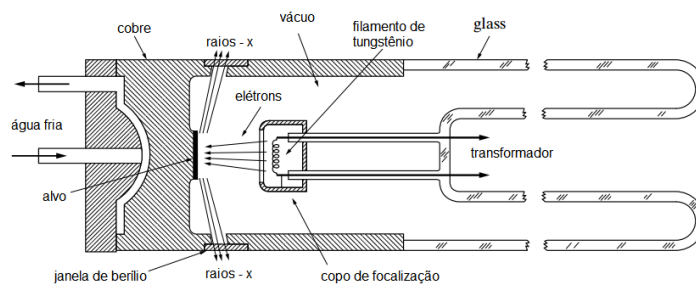
Fonte: Marwoto, Sugianto e Wibowo (2012)

APÊNDICE B – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Raios x consistem em radiação eletromagnética da mesma natureza que a luz visível, só que com um comprimento de onda muito menor. A unidade de medida na região dos raios X é o angstrom (\AA), e os raios x usados na difração tem comprimento de onda na faixa de 0.5-2.5 \AA .

No difratômetro de raios X essa radiação é produzida por um tubo, que consiste em um vidro evacuado que isola o ânodo em uma extremidade e o cátodo na outra, sendo o cátodo um filamento de tungstênio e o ânodo um bloco de cobre (Cu, ou outro metal), refrigerado por água, contendo o metal alvo desejado como uma pequena inserção em uma extremidade, conforme a figura B.1.

Figura B.1 – Seção transversal de um tubo de raios X selado (esquemático).



Fonte: Cullity (2014)

Quando o filamento de tungstênio do cátodo é aquecido, liberam-se elétrons, por efeito termoiônico, que são acelerados através do vácuo pela diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo, ganhando, assim, energia cinética. Quando os elétrons se chocam com o alvo metálico de cobre, liberam-se raios X. Contudo, a maior parte da energia cinética é convertida em calor, pelo que o alvo metálico tem de ser resfriado exteriormente.

Todos os tubos de raio-x tem uma potência máxima que não pode ser excedida sem danificar o tubo. Este limite é fixado pela quantidade de calor que pode ser dissipada pelo alvo e é usualmente indicada pelo fabricante em termos da máxima corrente no tubo (em mA) para uma dada voltagem no tubo (em kV) (CULLITY, 2014).

Dado que os comprimentos de onda dos raios X são aproximadamente iguais às distâncias entre os planos atômicos dos sólidos cristalinos, quando um feixe de raios X se choca com um sólido cristalino, podem produzir-se picos reforçados de radiação, de diversas intensidades.

Condições geométricas necessárias para causar feixes difratados ou reforçados de raios X refletidos:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (\text{B.1})$$

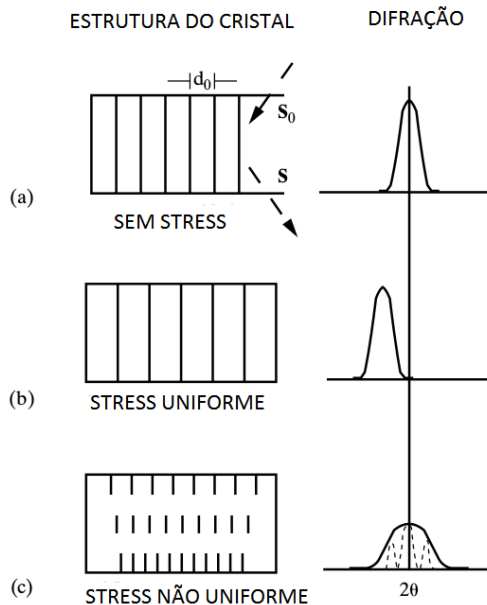
Esta equação, conhecida como lei de Bragg, dá a relação entre as posições angulares dos feixes difratados reforçados, em termos do comprimento de onda λ do feixe de raios X incidente e da distância interplanar d_{hkl} dos planos cristalográficos. Na maior parte dos casos, usa-se difração de primeira ordem, em que $n = 1$; neste caso, a lei de Bragg toma a forma

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (\text{B.2})$$

À medida que o detector se move num goniômetro circular que está sincronizado com a amostra, este lê a intensidade do feixe difratado e o software do equipamento representa numa gama de valores 2θ . Deste modo, podem registar-se, simultaneamente, os ângulos dos feixes difratados e as respectivas intensidades, o que vai nos dar informações sobre a cristalografia do material analisado.

Esses picos de difração podem sofrer um deslocamento ou alargamento devido a fatores como tensão e deformação na amostra, o que é exemplificado na figura B.2.

Figura B.2 – Efeito da tensão e da deformação na posição dos picos de difração. (a) amostra relaxada (b) amostra sob efeito de tensão e (c) de deformação.



Fonte: Cullity (2014)

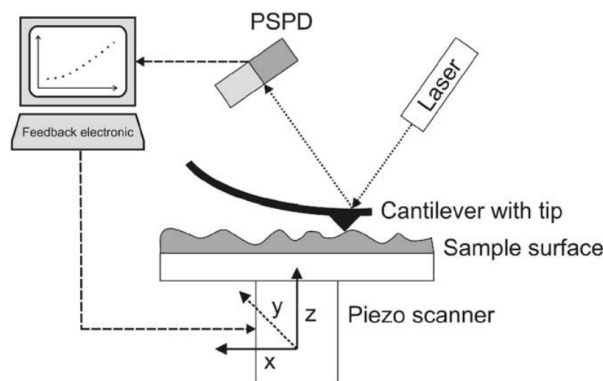
Essa técnica é de natureza não destrutiva o que faz com que ela seja particularmente valiosa pela frequente necessidade de obter uma grande quantidade de informação sobre uma amostra relativamente pequena de material (RYLAND, 1958).

APÊNDICE C – MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A microscopia de força atômica é uma técnica utilizada principalmente para se obter imagens topográficas de um material. Esta se dá a partir da medição da força de interação entre uma sonda e a amostra. Força esta que depende da natureza do material, da geometria da sonda, da distância entre a sonda e a amostra e da contaminação presente (TEIXEIRA, 2009).

A configuração experimental do aparato basicamente consiste em: uma ponteira, montada em um *cantilever* macio, um sensor para medir a deflexão do *cantilever* (fotodiodo PSPD), um sistema de *feedback* e controle da deflexão e um sistema mecânico (piezoelétrico) para mover a amostra em relação a ponteira. Além de um sistema que converta os dados em uma imagem (RUGAR; HANSMA, 1990). Um esquema simplificado dessa configuração pode ser visto na figura C.1.

Figura C.1 – Diagrama simplificado de um microscópio de força atômica.



Fonte: Brandl, Sommer e Goeperich (2007)

Várias forças contribuem para a deflexão do *cantilever*. A força mais comumente associada com a microscopia de força atômica é a força de van der Waals.

Além disso, como é um equipamento sensível, possíveis vibrações externas devem ser isoladas (como por exemplo a vibração do prédio) para não interferir na performance do equipamento.

Essa técnica é muito versátil e possibilita a aquisição de várias características da amostra como topografia, e em variações dela podemos obter medidas elétricas e magnéticas.

O microscópio de força atômica possui três modos de medida para topografia: contato, não-contato e contato intermitente.

C.1 CP-AFM

Conductive probe atomic force microscopy (CP - AFM) é uma técnica que nos permite medir a diferença relativa na condutividade elétrica em materiais (PINEDA et al., -).

Neste tipo de medida, as ponteiros condutivos mapeiam a topografia da superfície e, ao mesmo tempo, a corrente que flui entre a ponteira e a amostra é medida para mapear as propriedades elétricas como a condutividade da superfície da amostra.

A corrente (I) irá depender da densidade de corrente (J) e da área de contato efetivo (A_{eff})

$$I = JA_{eff}. \quad (C.1)$$

Geralmente, essa corrente é de pequena magnitude e precisa ser amplificada antes de se tornar uma imagem. No equipamento que temos disponível no LMMM (Park NX10), o ganho do amplificador varia entre 10^6 e 10^{12} V/A.

A vantagem de realizar simultaneamente medidas da topografia, a interpretação direta da posição relativa da ponteira em relação a amostra e a possibilidade de registrar relações $I \times V$ em amostras altamente resistivas ou circundadas por regiões isolantes torna o CP-AFM atrativo para medidas de transporte elétrico (KELLEY; GRANSTROM; FRISBIE, 1999).

Para que seja possível realizar esse tipo de medida é necessário que a ponteira seja condutora e a amostra deve estar em contato elétrico com a base. Quando aplicamos uma diferença de potencial no sistema um campo elétrico é gerado e uma corrente flui da ponteira para amostra, ou vice-versa.

APÊNDICE D – ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, sigla em inglês) é uma técnica de análise superficial utilizada para determinar parâmetros como estequiometria e ligações em um determinado material.

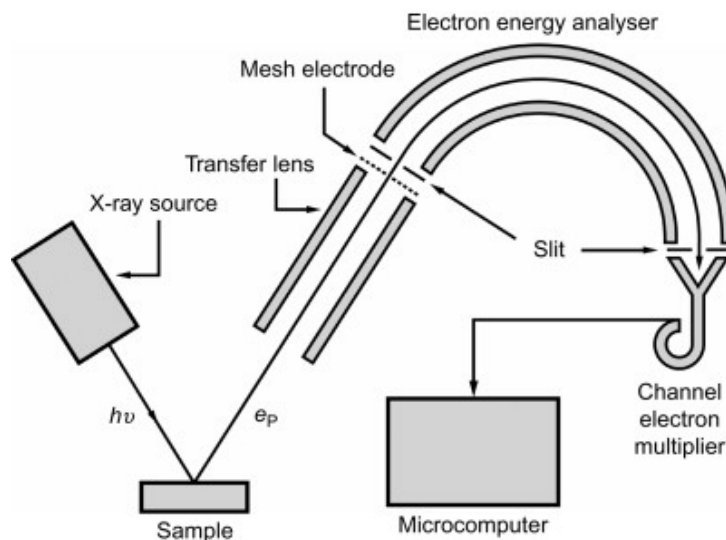
Essa técnica baseia-se no efeito fotoelétrico, que diz que a energia cinética de um elétron ao ser ejetado será dependente da energia dos fótons envolvidos no processo e da função trabalho, uma espécie de barreira de energia a ser vencida. Ou ainda, algebricamente:

$$hf = \phi + K \quad (D.1)$$

Ou seja, como na técnica de XPS sabemos a frequência (f) com que os raios X estão atingindo o material, os elétrons emitidos irão carregar a informação da composição química da superfície a partir de sua energia cinética (K).

Um esquema simplificado do aparato experimental pode ser observado na figura D.1.

Figura D.1 – Componentes básicos de um equipamento de XPS.



Fonte: Bergaya e Lagaly (2013)

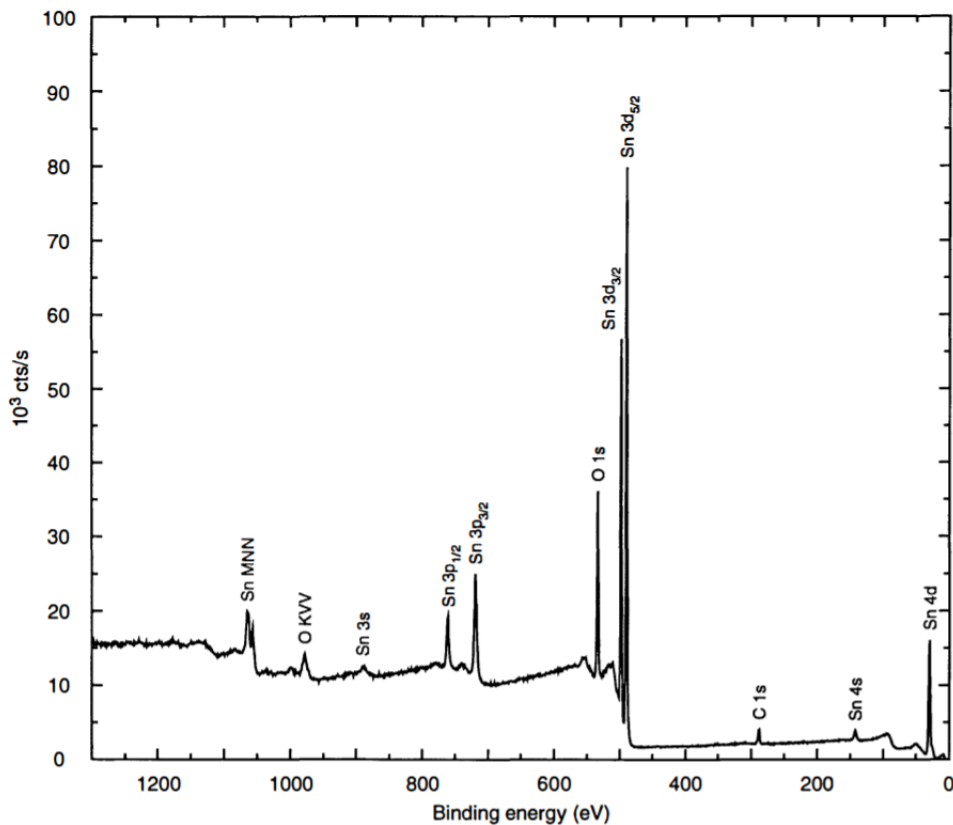
Todo este aparato necessita, é claro, estar inserido em uma câmara de vácuo. Um cuidado adicional que aumenta a confiabilidade do resultado é transferir a amostra da área de produção para a estação de medida de XPS também em vácuo, devido ao fato dessa ser uma técnica de medida superficial muito influenciada por possíveis contaminações da amostra ao ser exposta a atmosfera.

Alguns parâmetros podem ser ajustados, dependendo do modelo do equipamento,

por exemplo o comprimento de onda $K\alpha$ do filamento, que pode ser de Al, Ag, Mg, etc., o que pode ampliar a gama de elementos analisável ou ainda aumentar a resolução da medida.

A partir do processamento do sinal vindo do detector, teremos como resultado um espectro de energias em função da energia de ligação, um exemplo pode ser visto na figura D.2. Como cada elemento químico possui uma estrutura de bandas singular, cada um deles terá um espectro XPS único, podendo este ser utilizado para identificar a presença de um determinado elemento na superfície da amostra, como se fosse uma espécie de impressão digital.

Figura D.2 – Exemplo de varredura (survey) em uma amostra SnO_2 . Os picos estão identificados na figura.



Fonte: Stranick e Moskwa (1993)

O sinal é dado em função da energia de ligação, “Binding energy” (BE), dada em elétron-volts (eV).

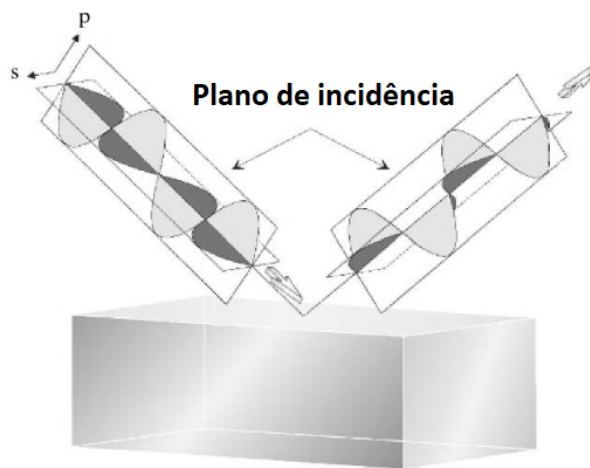
Após a medida a curva pode ser analisada no software CasaXPS, que permite a subtração de *backgrounds* e outros ajustes. Afim de garantir a posição exata dos picos faz se necessário fazer as devidas correções experimentais ajustando a curva (survey) a partir da energia de Fermi.

APÊNDICE E – ELIPSOMETRIA ESPECTROSCÓPICA

A elipsometria é uma técnica óptica não-destrutiva caracterizada pela reflexão ou transmissão da luz em uma amostra.

O princípio de funcionamento baseia-se na mudança que a luz polarizada sofre quando interage com os materiais, como está exemplificado na figura E.1. Com isso são medidas duas grandezas, ψ e Θ , a razão de amplitudes e a diferença de fase entre p- e s-, respectivamente.

Figura E.1 – Ondas de luz polarizada s- e p- interagindo um material com índice de refração distinto ao do ar.



Fonte: Fujiwara (2007)

Ao contrário do XRR, na elipsometria espectroscópica, enquanto o ângulo é mantido fixo varia-se o comprimento de onda. Essa medida geralmente é bem rápida. Uma limitação desta técnica é que ela não é eficaz com valores de rugosidade muito altos ($\sim 30\%$ do comprimento de onda da luz usada na medida)(FUJIWARA, 2007).

Após a medição é necessário que se use um modelo óptico para ajustar as curvas obtidas. Esse modelo é construído a partir das constantes ópticas e espessuras dos materiais. Ou seja, a partir de valores como composição estequiométrica, temperatura, fase estrutural, tamanho de grão, etc., obtém-se um modelo para determinado material, este é então inserido na base de dados do sistema e um software específico é utilizado para estimar espessuras e rugosidades tanto do filme quanto do substrato.