

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

**ESTUDO DA TRANSIÇÃO
CRISTALOGRÁFICA EM FILME FINO DE VO₂
POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Vivian Montardo Escobar

Santa Maria, RS, Brasil

2011

Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física

**ESTUDO DA TRANSIÇÃO
CRISTALOGRÁFICA EM FILME FINO DE VO₂
POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**

Vivian Montardo Escobar

Dissertação realizada sob orientação do Prof.
Dr. Luiz Fernando Schelp e apresentada
ao programa de pós-graduação em Física
em preenchimento final dos requisitos para
obtenção do título de mestre em Física.

Santa Maria
2011

ESTUDO DA TRANSIÇÃO CRISTALOGRÁFICA EM FILME FINO DE VO₂ POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

por

Vivian Montardo Escobar

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em física da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) como requisito final para obtenção do título de **Mestre em Física**

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Schelp

Santa Maria, RS, Brasil

2011

©2010

Todos os direitos reservados a Vivian Montardo Escobar.

A reprodução de parte ou do todo deste trabalho só pode ser realizada com autorização por escrito do autor.

Endereço: Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos, Departamento de Física, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, Faixa de Camobi, km 9, Santa Maria, RS, CEP 97105-900.

Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação:

**ESTUDO DA TRANSIÇÃO CRISTALOGRÁFICA EM
FILME FINO DE VO₂ POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.**

elaborada por

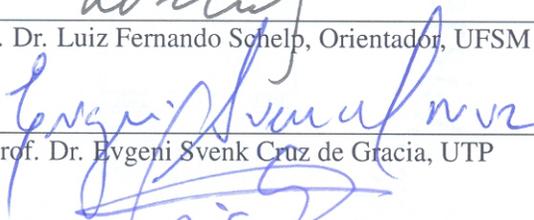
Vivian Montardo Escobar

como requisito parcial para a obtenção do título de
MESTRE EM FÍSICA

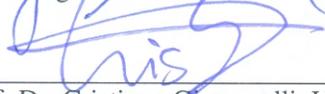
COMISSÃO EXAMINADORA:



Prof. Dr. Luiz Fernando Schelp, Orientador, UFSM



Prof. Dr. Evgeni Svenk Cruz de Gracia, UTP



Prof. Dr. Cristiano Giacomelli, UFSM

Santa Maria, 28 de março de 2011.

Com carinho aos meus pais, Marcos e Tania, e ao Marcelo.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a Deus, por estar presente em todos os momentos.

Ao meu orientador, Prof. Schelp, obrigada pela sua paciência e as vezes pela falta dela, amizade e tempo dedicado para que este trabalho rendesse da melhor forma e principalmente pelas aulas de física e português, que levarei sempre comigo.

Ao coordenador da pós-graduação Rogerio Baierle, à Saionara e ao Fred, obrigada pelo apoio.

Aos professores da UFSM, Marcos Carara, Lucio Dorneles, Antônio Marcos Andrade, Aginaldo Severino e às professoras Ana Oliveira e Carmem, obrigada pelos ensinamentos, amizade, cafés e conversas.

Aos professores da UFRN, Márcio Corrêa e Felipe Bohn, obrigada pela amizade e pela força.

Às colegas e amigas, Luciane, Manoela, Paloma, Paula, Danusa, Aline, obrigada pela amizade, pelas conversas e cafés (muitos cafés), pelos almoços no RU, pelas risadas (principalmente).

Aos colegas e amigos, Gazola, Matheus, Rafael (Laplace), Callega, Diego, Josué, Fábio, Mori, Dieivase, Luiz, Jaguari, obrigada pela amizade, parceria, pelos churrascos e por me aguentarem com meus "esgotamentos". Obrigada pela ajuda com os equipamentos, nas medidas e todas as discussões.

Gostaria de agradecer aos meus pais, Tania e Marcos pela compreensão, amor, dedicação e orações em todos os momentos da minha vida.

Ao Marcelo, pelo amor, compreensão, paciência, apoio e pelo carinho em me ver feliz.

Às minhas amigas Aline e Mirian, e a minha prima Mariana que mesmo à distância estiveram presentes me apoiando sempre.

A todos que lembrei e aos que tenha esquecido, através da ajuda de vocês foi possível chegar até aqui, muito obrigada por tudo.

“Podrán morir las personas, pero jamás sus ideas.”

— ERNESTO CHE GUEVARA

Resumo

ESTUDO DA TRANSIÇÃO CRISTALOGRÁFICA EM FILME FINO DE VO₂ POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

AUTOR: VIVIAN MONTARDO ESCOBAR

ORIENTADOR: LUIZ FERNANDO SCHELP

Santa Maria, 28 de março de 2011

Características estruturais e morfológicas de filmes de óxido de vanádio depositados pela técnica de *magnetron sputtering* reativo foram determinadas por difração de RX. Os filmes estudados, isentos de qualquer contaminação com outras estequiometrias, são constituídos de grãos relativamente grandes e estão fortemente texturizados com a direção $\langle 011 \rangle$ praticamente perpendicular ao substrato. Em uma amostra foram extraídos difratogramas em função da temperatura para acompanhar a transição cristalográfica que o VO₂ sofre próximo a temperatura de 68°C.

Os resultados obtidos para as diferentes temperaturas foram analisados com o auxílio de um software baseado no método Rietveld de refinamento de estruturas. Para temperaturas abaixo da temperatura crítica para a transição, o material apresentou-se na fase monoclinica M1 com os dímeros de vanádio alinhados paralelos ao substrato. Na faixa de temperaturas que compreende a transição, há uma coexistência das fases M1 e R separadas por uma monoclinica M2. Esta coexistência ocorre dentro de grãos individuais da amostra. Ao contrário das fases M1 e R, que normalmente são identificadas na transição do VO₂, esta é a primeira vez em que a fase M2 é observada em filmes finos policristalinos depositados por sputtering com textura $\langle 011 \rangle$. A comparação entre as larguras dos picos da fase M1 (temperatura ambiente) e da fase rutila R (95°C) mostra que a fase M1 está sujeita a estresses não homogêneos. Embora na média esse estresse seja tênsil, uma parte apreciável dos cristais se mostra sob estresse compressivo, parte esta que explica o surgimento da fase M2.

Palavras chave: Difração de raios-X, VO₂, filmes finos.

Abstract

STUDY OF THE CRYSTALLOGRAPHIC TRANSITION IN THIN FILMS OF VO₂ BY X-RAY DIFFRACTION.

AUTHOR: VIVIAN MONTARDO ESCOBAR

ADVISOR: LUIZ FERNANDO SCHELP

Santa Maria - March, 28th 2011

The structural and morphological characteristics of vanadium oxide thin films deposited by reactive magnetron sputtering have been determined by X-Ray diffraction. For some specific deposition parameters, films of VO₂, without noticeable contamination from other vanadium oxide are obtained. They present relatively large grain sizes, with the crystal $\langle 011 \rangle$ directions almost perpendicular to the substrate.

In one sample, X-Ray diffractions have been measured as a function of the temperature, in order to follow the crystallographic transition experienced by VO₂ near 68°C. The results have been analysed with the aid of a software based in the Rietveld structure refinement method. Below the critical temperature, the material is in a monoclinic M1 phase, with the V-V dimers parallel to the substrate. Near transition temperature, it has been identified a coexistence of the M1 and R phases, separated by a M2 region. The coexistence occurs inside individual grains. In contrast with the M1 and R phases, frequently identified in the VO₂ transition, this is the first time the M2 phase is reported in $\langle 011 \rangle$ textured polycrystalline films of VO₂ deposited by magnetron sputtering. A comparison between the M1 and R peaks width, at room temperature and 95° respectively, shows the M1 phase is under inhomogeneous stress. Although in average those stresses are tensile, an important fraction of the sample is under compressive stress, what could explain the presence of the M2 phase.

Keys-Words: X-ray diffraction, VO₂, thin films.

Sumário

1	Introdução	9
2	Fundamentação Teórica	11
2.1	Cristalografia do VO ₂	11
2.2	Introdução ao Método Rietveld	18
2.2.1	Fatores considerados no refinamento	20
2.2.2	Critério de ajuste	27
2.3	Programas para Aplicação do Método Rietveld	29
2.3.1	Topas	29
3	Procedimentos Experimentais	35
3.1	Técnica de desbastamento iônico	35
3.2	Difração de Raios-X	37
3.2.1	Sistema de aquecimento das amostras	38
3.3	Microscopia de Força Atômica:AFM	40
4	Resultados e Discussões	43
4.1	Difração de Raios-X a temperatura ambiente	43
4.2	Difratogramas em função da temperatura para a amostra 1032	51
4.3	Análise Rietveld	56
4.4	Tamanhos de Grão - Rietveld e AFM	66
5	Conclusões	75

1 Introdução

O dióxido de vanádio (VO_2) faz parte da família dos óxidos de metais de transição que apresentam uma transição elétrica quando a temperatura ultrapassa um valor crítico. A sua resistividade elétrica, que à temperatura ambiente é típica de um semicondutor, sofre uma redução abrupta de várias ordens de grandeza quando a temperatura ultrapassa 68°C , fazendo com que o material se comporte como um metal.

Junto com as mudanças elétricas, ocorrem variações apreciáveis em propriedades ópticas, como o índice de transmissão na faixa do infra vermelho. Desde que estas propriedades foram descobertas, há mais de 50 anos, várias aplicações vem sendo sugeridas, como o uso de películas de VO_2 em janelas para controle do aquecimento do ambiente de acordo com a temperatura externa [1], sensores de gás [2], revestimentos termocrômicos, dispositivos de chaveamento ultra rápidos [3], para citar apenas alguns exemplos.

As aplicações, no entanto, respondem apenas por parte da atenção recebida pelo VO_2 nas últimas décadas. Muito do interesse decorre dos mecanismos físicos fundamentais operando por trás da transição metal-isolante, mais complexos no VO_2 do que em outros óxidos.

Os materiais que apresentam transição metal-isolante recaem sobre duas grandes categorias que são os isolantes de banda clássicos e os isolantes de Mott, que se enquadram na classe dos sistemas fortemente correlacionados.

Quando o gap da fase isolante (ou semicondutora) pode ser associado ao arranjo cristalino, temos um isolante de banda clássico. Nestes materiais a fase resistiva pode surgir quando o material sofre uma transição de fase cristalográfica.

A fase isolante, no entanto, pode ser gerada também pela repulsão coulombiana entre elétrons próximos ao nível de Fermi. É a classe dos sistemas chamados fortemente correlacionados, onde a fase isolante (ou isolante de Mott) surge quando as correlações tornam-se relevantes.

Estas transições aparecem desacopladas de qualquer mudança no cristal, como é observado,

por exemplo, no V_2O_3 . Ao contrário, no entanto, do que ocorre com seu primo, a transição elétrica e óptica do VO_2 aparece concomitantemente com uma transição cristalográfica, mesmo havendo um consenso de que as correlações eletrônicas não apenas estejam presentes, mas que desempenhem um papel preponderante. Os mecanismos responsáveis pela transição são portanto muito mais sutis no VO_2 e estabelecem as conexões entre a transição cristalográfica e as correlações eletrônicas, estando entre as grandes tarefas da física do estado sólido.

Uma decorrência natural das características do VO_2 é a que a magnitude, a largura e a temperatura da transição são bastante influenciadas pelos detalhes cristalográficos da amostra. Monocristais na forma massiva apresentam uma abrupta transição com 5 ordens de grandeza na condutividade, à temperatura de 68°C , bem como uma histerese estreita (poucos graus de largura). Mas após poucos ciclos térmicos de aquecimento-resfriamento, o material passa a apresentar fraturas e estrias, o que impede o uso em dispositivos tecnológicos.

Em cristais com escalas micro ou nano-métricas, geralmente produzidos sobre substratos, o comportamento depende fortemente dos estresses induzidos sendo acompanhado, muitas vezes, por fases cristalográficas distintas daquelas observadas em cristais massivos. Nos filmes finos policristalinos, que pela geometria, simplicidade de produção e custo são os primeiros candidatos para aplicações, uma ampla gama de transições diferentes pode ser observada dependendo do tamanho médio dos grãos, da presença ou não de texturas, do substrato etc.

A motivação original deste trabalho foi estudar, por difração de RX em função da temperatura, a transição cristalográfica em filmes finos policristalinos depositados por desbaste iônico (*magnetron sputtering*). A abordagem adotada foi a de fazer uso dos recursos de refinamento de parâmetros oferecido pelo método Rietveld aplicando-os aos difratogramas experimentais do VO_2 obtidos em diferentes temperaturas.

O texto a seguir está dividido em três partes: fundamentação teórica, procedimentos experimentais e apresentação e discussão de resultados. Na primeira parte, são apresentadas as principais características cristalográficas do dióxido de vanádio. Elas são seguidas de uma introdução ao método Rietveld, que serviu de ponto de partida para a interpretação dos resultados. Uma descrição das principais características do software TOPAS, programa de aplicação do método Rietveld utilizado foi ali também incluída. No segundo capítulo estão descritas as técnicas experimentais utilizadas na produção dos filmes finos e na sua caracterização, em especial a difração de RX.

2 Fundamentação Teórica

2.1 Cristalografia do VO₂

O dióxido de vanádio é um sistema fortemente correlacionado, que sofre uma transição de fase metal-isolante de primeira ordem, com variação de algumas ordens de magnitude na condutividade elétrica. Associada a transição elétrica, ocorre uma transição estrutural quando a temperatura ultrapassa um valor crítico próximo de 68°C. Na fase metálica, acima da temperatura crítica, o material apresenta uma estrutura tetragonal (rutila, R). Na fase isolante, o material geralmente apresenta uma estrutura do tipo monoclínica (M1).

Quando a transição cristalográfica é desencadeada pela variação de temperatura, em temperaturas acima da crítica, cada átomo de vanádio é rodeado por octaedros formados por átomos de oxigênio, assim a célula toma a forma de uma estrutura tetragonal. Os parâmetros da célula unitária são $a_R = b_R = 4,5546$ (ângstrons) $c_R = 2,8514$ (ângstrons), pertencentes ao grupo espacial $P4_2/mnm$. Ao longo do eixo c , cadeias formadas por átomos de oxigênio são rotacionadas em 90°, formando duas distâncias entre os átomos de vanádio e oxigênio. Isto pode ser visto na figura 2.1, onde os átomos de vanádio estão representados pelas esferas laranjas e os átomos de oxigênio pelas esferas azuis.

À medida que se diminui a temperatura, os átomos de vanádio formam dímeros ao longo do eixo c , gerando distâncias curtas e longas alternadas dos pares de vanádio. Estes dímeros sofrem torção acarretando um deslocamento dos átomos de vanádio ao longo do eixo c , formando assim a estrutura monoclínica M1. Pela torção dos dímeros são criadas duas distâncias entre os átomos de vanádio, assim o volume da célula unitária dobra de tamanho, ao longo do eixo c . Existe ainda, a formação de dois tipos de átomos de oxigênio, que apresentam dois tipos de ligações aos átomos de vanádio, por isso na figura 2.2, os oxigênios estão representados por cores diferentes. Os parâmetros da célula unitária são $a_{M1} = 5,75$ (ângstrons), $b_{M1} = 5,42$ (ângstrons), $c_{M1} = 5,38$ (ângstrons), $\beta = 122,6^\circ$ e o grupo de simetria é $P21/c14$.

Embora ocorra menos frequentemente, outra estrutura monoclínica do VO₂ pode surgir. Ela

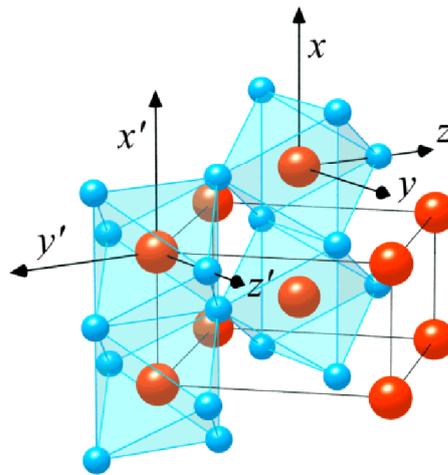


Figura 2.1: Estrutura tetragonal (R) formada pelo VO_2 [20]

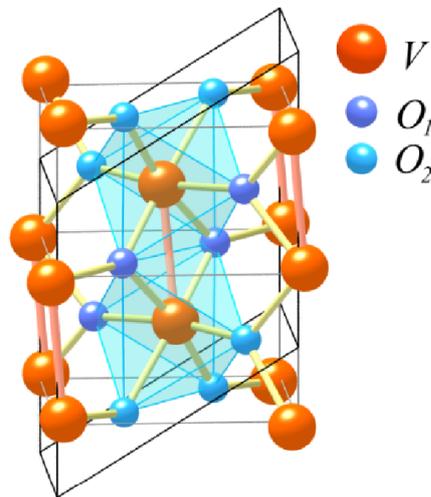


Figura 2.2: Estrutura monoclinica (M1) formada pelo VO_2 [20]

é chamada de M2, e é uma fase metaestável da estrutura monoclinica M1. Esta fase M2 pode ser estabilizada, mesmo à temperatura ambiente, pela aplicação de estresses adequados. Estes podem ser introduzidos por defeitos na estrutura cristalina, pela aplicação direta de pressão uniaxial, ou através de dopagens com cromo ou alumínio, por exemplo. É interessante mencionar que, ao contrário da fase M1, a estrutura monoclinica M2 é um isolante clássico de Mott, com ordenamento antiferromagnético.

Na estrutura da rede monoclinica M2, existem dois tipos diferentes de átomos de vanádio e três tipos de átomos de oxigênio, como é possível ver na figura 2.3. A estrutura pode ser separada em duas subredes, A e B. A subrede A é formada pela rede externa que contém os pares de vanádio (esferas rosa), nesta subrede os átomos de vanádio são fortemente pareados ao longo da direção c . A subrede B é formada pela parte interna, que possui um par de vanádio

rodeado por átomos de oxigênio, formando cadeias na forma de zig-zag, na mesma direção da subrede A.

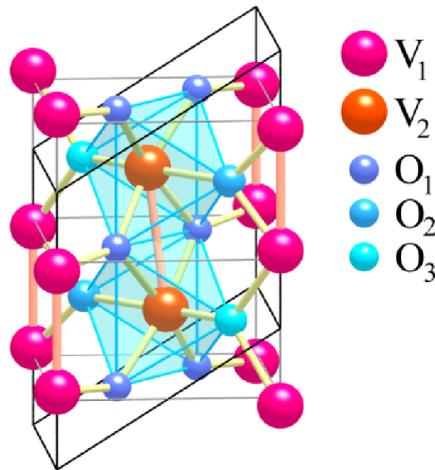


Figura 2.3: Estrutura M2 [20]

É importante notar que, as trocas ou mudanças de simetria entre as fases M1 e M2 estão associadas a dimerização dos átomos de vanádio. É interessante comparar as constantes de rede das três estruturas. Entre a estrutura M1 e R, a monoclinica é encurtada cerca de 0,6% ao longo do eixo a , 0,4% ao longo do eixo b e alongada em 1% ao longo do eixo c da rutila. Ao comparar as estrutura M2 e R, a monoclinica M2 é encurtada cerca de 0,4% ao longo do eixo a , 0,7% ao longo do eixo b e alongada em 1,7% ao longo do eixo c da rutila. Assim, as trocas de volume da fase R comparadas as fases monoclinicas M1 e M2, são de -0,044% e 0,6%, respectivamente [74].

A riqueza e a complexidade cristalográfica do VO_2 se revela de maneira particularmente clara em amostras monocristalinas de dimensões micro ou nanométricas. Nesta categoria estão nanofios, *nanobeams*, *pads* e plateletos quase bi-dimensionais. Parte da originalidade no comportamento observado em tais corpos pode advir dos efeitos de superfície livres, que passam a ser importantes pela razão superfície/volume alta. Aparentemente, as variações de volume que ocorrem quando há mudança de fase podem ser relaxadas nas superfícies, e o material suporta bem vários ciclos de aquecimento e resfriamento, sem apresentar as rachaduras observadas em materiais massivos (*bulk*). Mas a contribuição mais importante decorre da presença do substrato, quase sempre presente. Para a fabricação das amostras de VO_2 , é necessário aquecimento até temperaturas entre 500 e 1000°C. A amostra cresce então inicialmente na fase metálica, onde a relação entre os coeficientes de expansão térmica é $\alpha_R > \alpha_{Si}$. Após adesão do VO_2 ao substrato, os cristais experimentam estresse tênsil, que pode ser aproximado pela relação $\gamma \approx (\alpha_R - \alpha_{Si})(T - T_g)$, onde T_g é a temperatura de crescimento da amostra.

O resfriamento subsequente leva o material para a região de transição de fase. Dependendo do tipo de substrato, da temperatura de deposição e da orientação relativa entre os eixos cristalográficos do VO₂ e o substrato, várias rotas diferentes podem ser seguidas. Em filmes finos policristalinos, tal como ocorre com cristais massivos, quase sempre é observada uma coexistência, na transição, das fases R e M1. À medida que a temperatura decresce, o percentual da fase semicondutora cresce, atinge a percolação e termina se estendendo por toda a amostra. Durante um bom tempo, acreditou-se que os grãos, por flutuações térmicas, fossem um a um evoluindo para a fase monoclinica (no resfriamento) ou rutila (quando do aquecimento). Este tipo de abordagem foi argumento utilizado para relacionar as distribuições de tamanho de grão com a largura do ciclo de histerese. Mais recentemente, evidências da coexistência da duas fases dentro de grãos individuais têm aparecido [5][74]. Como sera visto adiante, a coexistência de fases intra-grãos é corroborada pelos nossos resultados.

Em nano objetos com o eixo c (da fase rutila) paralelo ao substrato, quando a temperatura é diminuída próxima a temperatura de transição, pode ocorrer coexistência das fases R, M1 e M2 (heterofases). A interposição material na fase M2 entre os domínios R e M1, minimiza a energia elástica estocada e passa a ser energeticamente favorável. Pode existir, um auto ordenamento destes domínios de heterofase, ao longo do comprimento do *nanobeam*, devido à presença de interações elásticas com o substrato utilizado. Esta rota, no entanto, não é a única. Dependendo do estresse, em especial nos domínios da fase semicondutora, a presença da fase M2 pode se estender por temperaturas muito abaixo ou acima da temperatura de transição, como pode ser visto na figura 2.4.

Domínios isolantes nos cristais, encontrados na fase M1 são convertidos para a fase M2 durante a transição metal-isolante, formando domínios mistos, em um regime de coexistência das fases M1, M2 e R, até que todo o material transite completamente para a fase metálica (rutila). No entanto, cristais inicialmente na fase M2 tendem a conversão direta para a fase rutila, sem que haja o aparecimento da fase M1.

Na figura 2.4, em (a) os cristais de VO₂ estão inicialmente na fase M1, à temperatura ambiente. Em (b) inicia-se a formação de domínios mistos (metálicos/isolantes) e em (c) há o crescimento de grupos de domínios intercalados na região de transição. Desta forma, é sugerida uma rota que a transição segue, quando cristais estão inicialmente na fase M1: $M1 \rightarrow M1 + R \rightarrow M2 + R \rightarrow R$. Ao contrário, em cristais que estão inicialmente na fase M2, ocorre uma convergência direta com a formação de domínios metálicos pela rota $M2 \rightarrow M2 + R \rightarrow R$.

A descrição completa dos estresses presentes só pode ser realizada através de tensores, cujos elementos de matriz são desconhecidos. Uma aproximação razoável envolve considerar

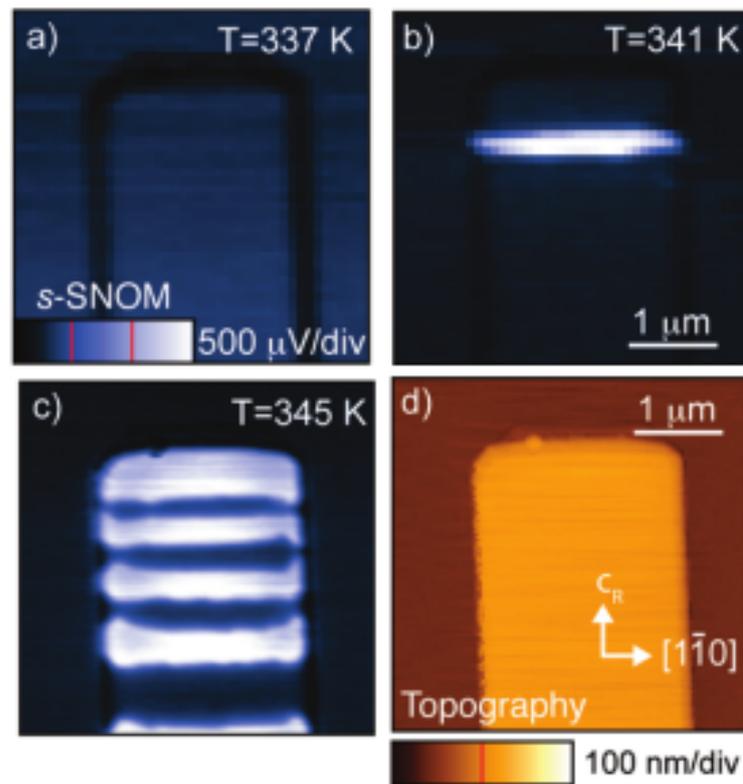


Figura 2.4: Imagens de microscopia óptica, em (a) cristais inicialmente na fase isolante (estrutura M1), em (b) e (c) cristais formando domínios metálicos/isolantes (estruturas R/M1), em (d) é a imagem topográfica dos cristais, adaptado da ref.[74]

as tensões ao longo da direção c da fase rutila. Esta direção apresenta as maiores variações nas mudanças de fase e serve de ponto de partida para obtenção de estresses médios. Portanto, para a evolução cristalográfica do sistema, é necessário assumir uma contribuição para a energia elástica que é induzida pela tensão ao longo da direção do eixo c , levando a um estresse médio que é proporcional ao conjunto de estresses aplicados no cristal pelo substrato. A fonte deste estresse são desajustes nas tensões do conjunto substrato/amostra, produzindo estresse tênsil ou estresse compressivo. Esta abordagem é exemplificada na figura 2.5.

A complexidade do diagrama das fases do VO_2 em função do estresse é ilustrado na figura 2.6, calculada a partir da teoria de Ginzburg-Landau [5]. A abordagem teórica mostra outras fases que são energeticamente plausíveis (designadas T, TG, O) ainda que não observadas até o momento.

Os requisitos para a minimização da energia elástica podem levar a outros efeitos interessantes. Quando o sistema é resfriado até a temperatura ambiente e assume a estrutura M1, podem surgir homoeestruturas chamadas domínios ferroelásticos. O cristal se divide em regiões M1 com ângulos definidos entre os eixos cristalográficos. Estas regiões são separadas por paredes, em um processo semelhante a formação de domínios magnéticos em magnetos.

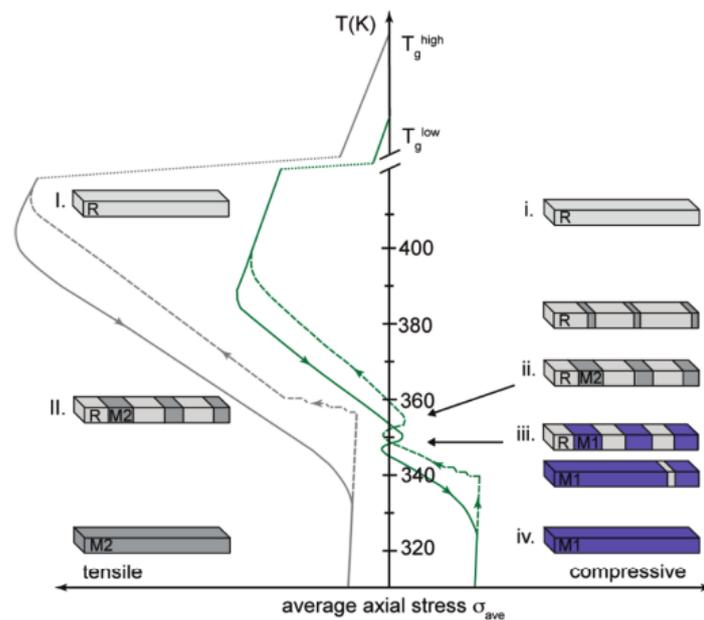


Figura 2.5: Evolução de domínios em cristais de VO₂ com a temperatura, em função do estresse médio, adaptado da ref.[74]

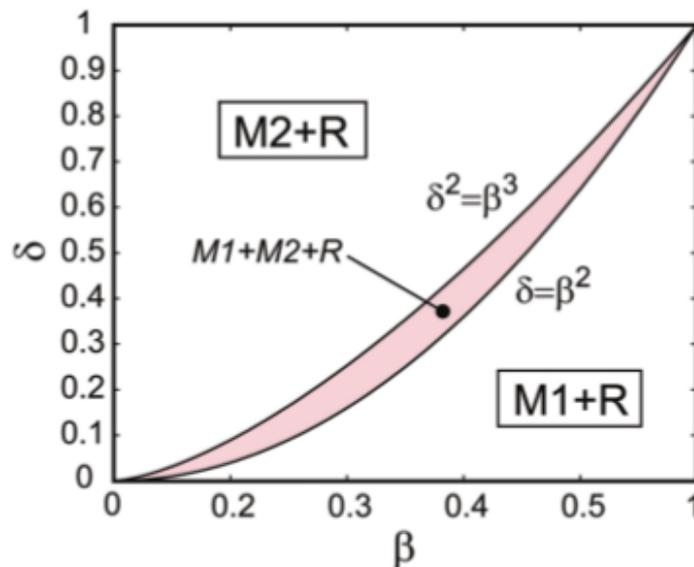


Figura 2.6: Diagrama de fases calculado para nanoplateletos de VO₂ influenciados por tensões aplicadas. Este gráfico mostra a região de coexistência entre as fases M1, M2 e R a partir dos parâmetros teóricos β e δ [5].

As figuras 2.7 e 2.8 servem para mostrar a diferença entre a formação de hetero e homoeestruturas de domínio em *nanobeams*. As heteroeestruturas podem ser vistas a luz natural. No item (a) da figura (parte superior) a amostra está na fase semicondutora à temperatura ambiente, e quando a temperatura é maior que a temperatura de transição, nota-se o surgimento de faixas, na formas de domínios para a fase metálica (m). No item (b), temos uma imagem óptica utilizando luz polarizada, mostrando as paredes de domínio formando os grupos conhecidos como homoeestruturas. Nos extremos estes grupos desaparecem, porém há dois tipos distintos

de estruturas formadas [42]. O padrão de domínios e paredes formado depende fortemente da temperatura, das tensões por parte do substrato ou da aplicação de tensões por processos mecânicos.

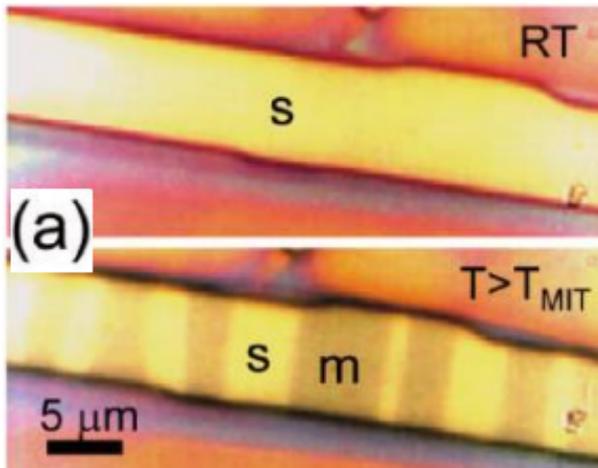


Figura 2.7: Formação de estruturas de domínio - Heterofase [42].

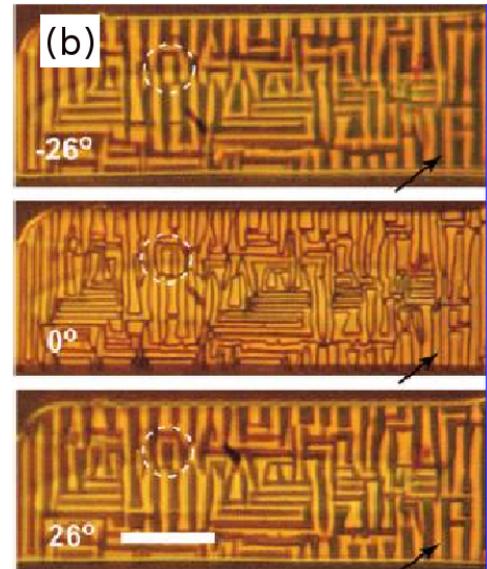


Figura 2.8: Formação de estruturas de domínio ferroelásticas - Homofases [42].

É possível manipular os efeitos de tensões, aplicando estresse mecânico na amostra, pois os domínios ferroelásticos (domínios de homofases) são altamente móveis durante a transição, como mostra a figura 2.9 [42]. A imagem (a), apresenta domínios ferroelásticos à temperatura ambiente, sendo a metade direita fortemente fixada ao substrato e a metade esquerda livre. Na imagem (b), há uma aplicação de estresse mecânico, induzido pela ponteira de um micromanipulador, causando uma reorganização dos domínios, como pode ser visto em (c). Finalmente em (d), pode-se observar o deslocamento das paredes de domínio ferroelásticos formando uma variedade de estruturas de domínios de mesma fase em estruturas monoclinicas M1, mostrando que a formação de domínios, pode também ser induzida através da aplicação de tensão externa.

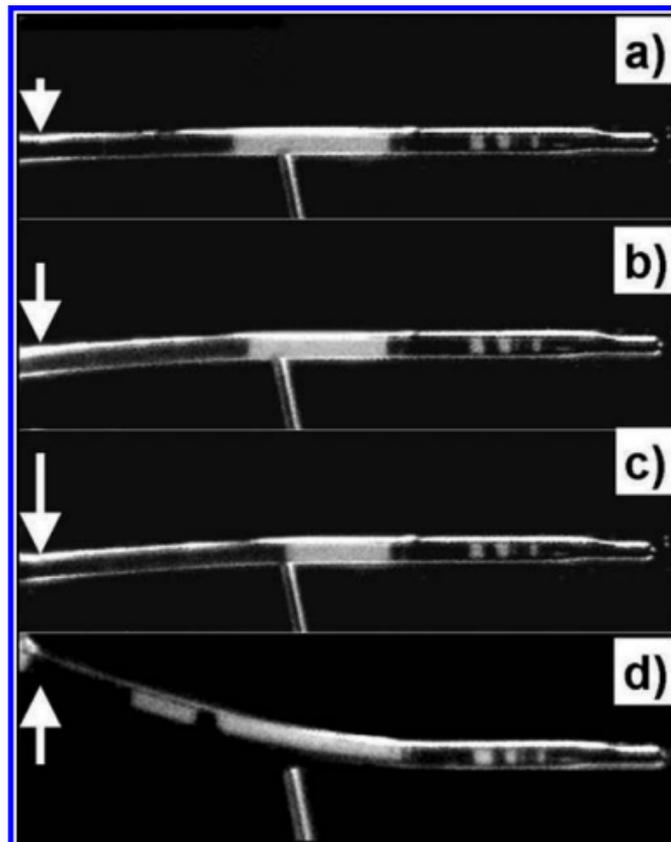


Figura 2.9: Manipulação de domínios ferroelásticos por estresse mecânico [42]

2.2 Introdução ao Método Rietveld

A proposta de Rietveld para análise de estruturas poderia ser chamada de várias formas, como cálculo de perfil de difração, padrão de refinamento estrutural, etc. Por razões históricas, no entanto, é conhecido simplesmente como Refinamento Rietveld. Essencialmente, um difratograma é calculado para uma ou mais células unitárias com suas respectivas bases. O resultado do cálculo é comparado com o espectro experimental. A comparação serve de ponto de partida para a modificação iterativa de um grupo de parâmetros de forma a ajustar, tão bem quanto possível, o espectro calculado ao experimental. O conjunto de valores para este parâmetro que otimizam o ajuste é chamado de estrutura refinada e traduzem, em princípio as características reais da amostra sob análise.

O método Rietveld utiliza o método dos mínimos quadrados, que identifica o melhor ajuste tomando como base, a comparação entre o padrão de difração calculado e o observado, ponto a ponto. Este padrão observado é o experimental, e o calculado basicamente toma uma célula unitária e uma base para obter a posição dos picos. As posições atômicas e os parâmetros térmicos para ajustar as intensidades e uma função analítica para definir a forma e a largura

dos picos, são parte dos recursos disponíveis para o ajuste, além da intensidade da radiação de fundo.

A quantidade a ser minimizada pelo método de mínimos quadrados é o resíduo S_y .

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2. \quad (2.1)$$

onde

y_i intensidade observada no i -ésimo passo.

$w_i = 1/y_i$.

y_{ci} intensidade calculada no i -ésimo passo.

o somatório é realizado sobre todos os pontos do espectro.

A área integrada é proporcional a intensidade de Bragg I_k , k são os índices de Miller (h, k, l) e I_k , é proporcional ao quadrado do valor absoluto do fator de estrutura $|F_k|^2$.

As intensidades calculadas y_i são as obtidas para qualquer escolha arbitrária de pontos i . As intensidades calculadas Y_{ci} são determinadas pelos valores do quadrado absoluto do fator de estrutura $|F_k|^2$, a partir de modelos de estrutura que incluem as contribuições calculadas para os primeiros vizinhos e computando também a contribuição da radiação de fundo ou *background*.

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi}. \quad (2.2)$$

s é o fator de escala,

K representa os índices de Miller (hkl) para a reflexão de Bragg,

L_K se refere a polarização de Lorentz, fator de multiplicidade,

ϕ é a função perfil de reflexão,

P_K função orientação preferencial,

A é o fator de polarização,

F_K fator de estrutura para a K -ésima reflexão de Bragg,

y_{bi} intensidade da radiação de fundo no i -ésimo passo.

A equação abaixo se trata de uma matriz m por m que considera o resíduo e as derivadas das intensidades calculadas, com relação a cada parâmetro ajustável, que são resolvidas através da inversão da matriz normal dos elementos, M_{jk} , formalmente dada por

$$M_{jk} = -\sum_i 2w_i \left[(y_i - y_{ci}) \frac{\partial^2 y_{ci}}{\partial x_j \partial x_k} - \left(\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_j} \right) \left(\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_k} \right) \right]. \quad (2.3)$$

x_j e x_k são parâmetros ajustáveis. Como a função resíduo é não linear, a solução é dada por procedimentos iterativos, causando uma variação no parâmetro x_k .

$$\Delta x_k = \sum M_{jk}^{-1} \frac{\partial S_y}{\partial x_k}. \quad (2.4)$$

O cálculo desta variação pode ser aplicado aos parâmetros iniciais do refinamento, levando a um modelo melhorado e repetindo o procedimento até o ponto de convergência. A não linearidade entre os parâmetros ajustáveis e as intensidades implica no modelo de partida estar próximo ao modelo correto, sob pena de não conduzir a um mínimo global.

2.2.1 Fatores considerados no refinamento

Na eq.2.2 temos os fatores a serem examinados como a radiação de fundo, a função perfil de reflexão, função orientação preferencial e fator de estrutura. A seguir são apresentados os cálculos executados e as definições inclusas no algoritmo para efetuar o refinamento Rietveld.

- Intensidade da radiação de fundo ou *background*: pode ser obtida através de valores tabelados, por interpolação linear entre operadores selecionados em padrões de difração ou ainda com alguma função *background* específica.

A equação a seguir, se refere a uma função fenomenológica, que serve para calcular fatores que influenciam na intensidade e na forma da radiação de fundo, como por exemplo componentes amorfos, ou fatores de difusão térmica.

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m [(2\theta_i/BKPOS) - 1]^m \quad (2.5)$$

onde *BKPOS* é especificado pelo usuário do programa e m é a ordem do polinômio para ajustar a função.

Alguns programas incluem no algoritmo a utilização de polinômios como o de Chebyshev, por exemplo, para obter o efeito da radiação de fundo, permitindo escolha dos coeficientes que ajustem a função, um procedimento que é próximo à equação usada acima.

É possível optar por efetuar o refinamento utilizando ou não a função *background*. Pode-se também usar o artifício de subtrair a radiação de fundo como vemos na figura 2.10. A adoção de qualquer um dos métodos acima leva a resultados finais semelhantes.

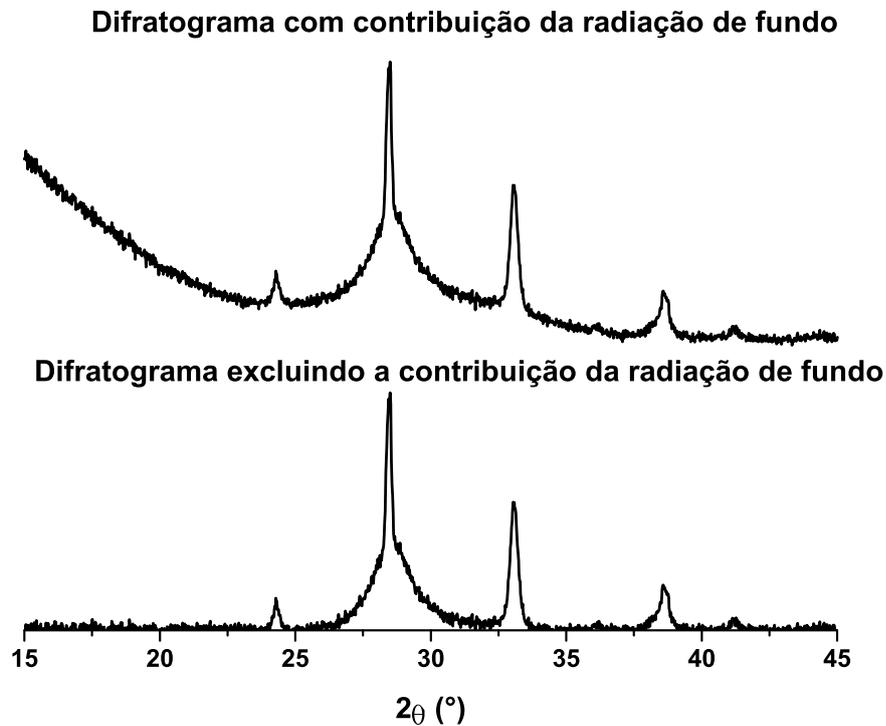


Figura 2.10: Contribuições em função da radiação de fundo.

- Função perfil de reflexão ϕ : efeitos de características instrumentais ou a possibilidade de características da amostra devido a aberrações por efeitos de absorção, deslocamentos durante a medida, efeitos de microestrutura, são colocados no algoritmo através de funções de perfil analítico, como pseudo Voigt (soma da função de Lorentz e de Gauss), Person VII, Gaussiana, Lorentziana e Lorentziana modificada. Algumas destas funções perfil estão listadas abaixo.

1. Gaussiana

$$\frac{C_0^{1/2}}{H_K \pi^{1/2}} \exp(-C_0(2\theta_i - 2\theta_K)/H_K^2) \quad (2.6)$$

2. Lorentziana

$$\frac{C_1^{1/2}}{\pi H_K} \frac{1}{\left[1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2}\right]} \quad (2.7)$$

3. Lorentziana Modificada I

$$\frac{C_1^{1/2}}{\pi H_K} 1 / \left[1 + C_2 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_K^2} \right]^2 \quad (2.8)$$

4. Lorentziana Modificada II

$$\frac{C_3^{1/2}}{2H_K} 1 / \left[1 + C_3 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_K^2} \right]^{3/2} \quad (2.9)$$

5. Pseudo-Voigt

$$\eta L + (1 - \eta)G \quad (2.10)$$

onde η é um parâmetro misto, que pode ser refinado como uma função linear de 2θ e as variáveis refináveis são NA e NB, com $\eta = NA + NB^*(2\theta)$.

- Fator de estrutura F_K : um número muito pequeno de substâncias ou materiais cristalinos são formados por um único tipo de átomos dispostos na rede espacial. Os cristais, em sua maioria, contém mais de um tipo de átomo ou grupos de átomos, que se repetem formando uma rede (base).

Esta repetição dos motivos pode estar relacionada por uma ou mais operações de simetria. A figura 2.11 representa um exemplo bidimensional desta repetição dos motivos com os átomos ordenados em redes. Ao traçar linhas unindo os iguais tipos de átomos nota-se que as redes são similarmente orientadas e idênticas nas duas dimensões [14].

Uma estrutura cristalina pode ser representada de duas maneiras: uma rede cristalina no espaço real ou uma rede recíproca. Um difratograma está associada a rede recíproca do cristal, em contraste com uma imagem de microscopia que seria uma representação do material no espaço real. As operações de simetria de rotação que valem para a rede cristalina representada no espaço real valem para a representação no espaço recíproco, pois qualquer conjunto arbitrário de vetores primitivos de uma rede cristalina leva, ao mesmo conjunto de pontos na rede recíproca. Desta forma, temos a seguinte relação que determina o vetor \mathbf{G} da rede recíproca

$$\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C} \quad (2.11)$$

com h, k, l inteiros.

\mathbf{A} , \mathbf{B} e \mathbf{C} são vetores que definem os eixos da rede recíproca, e são dados por

$$\mathbf{A} = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}; \quad (2.12)$$

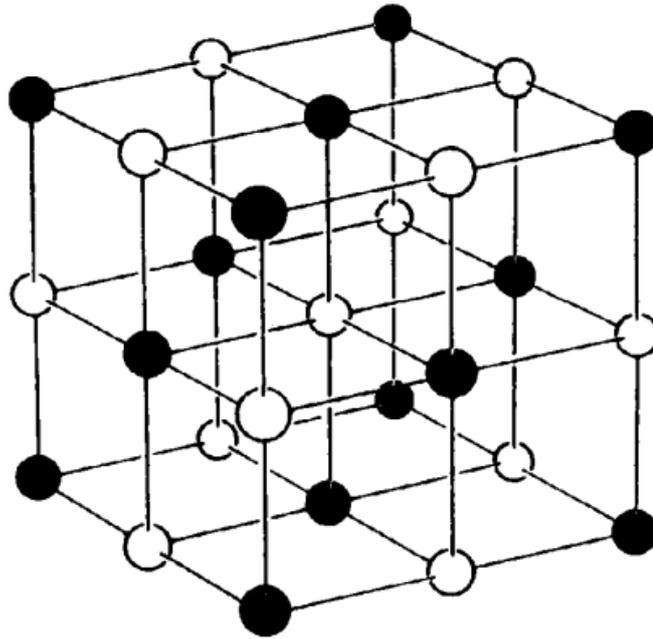


Figura 2.11: Estrutura do NaCl [13]

$$\mathbf{B} = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}; \quad (2.13)$$

$$\mathbf{C} = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}. \quad (2.14)$$

A diferença entre a rede recíproca e a cristalina é que a primeira se encontra no espaço real e a recíproca é a transformada de Fourier, no espaço associado. Posto isso, podemos analisar o fator de estrutura utilizando a rede recíproca. A condição de difração será satisfeita pela igualdade entre algum vetor da rede recíproca \mathbf{G} e o vetor de espalhamento Δk .

Para um cristal com N células a amplitude de espalhamento é dada por

$$a_G = N \sum_{cel} dV n(r) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) = N F_K, \quad (2.15)$$

onde F_K é o fator de estrutura.

Para exemplificar consideremos um conjunto de átomos formando uma rede e um vetor r_j que indica a posição do j -ésimo átomo na célula unitária. A origem das posições do vetor é em $r = 0$.

$$r_j = x_j a + y_j b + z_j c \quad (2.16)$$

O módulo desse vetor está diretamente ligado aos parâmetros da célula unitária. Podemos relacionar os vetores (r) e r_j , descritos em relação à origem do sistema de coordenadas, com um vetor $\rho = r - r_j$. Então o fator de forma é dado por

$$f_j = \sum dV n_j(\rho) \exp(-iG \cdot \rho) \quad (2.17)$$

com a integral se estendendo sobre todo o espaço. Com base nisto, chega-se a relação entre o fator de estrutura e o fator de forma, utilizando vetores no espaço recíproco com posições do j -ésimo átomo na célula unitária, ou seja

$$F_K = \sum_j f_j \exp(-iG \cdot r_j). \quad (2.18)$$

Substituindo as expressões 2.11 e 2.16 em 2.18, temos o fator de estrutura em termos dos índices de Miller (hkl), sendo x_j, y_j, z_j as posições do j -ésimo átomo da célula unitária.

$$F_K = \sum_j f_j \exp[-2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (2.19)$$

Como exemplo de cálculo 2.11 do fator de estrutura é comum tomar a estrutura do cloreto de sódio [13] NaCl. A base é formada por 1 átomo de Na e 1 átomo de Cl, separados pela metade da distância ao longo da diagonal, isto é, $x_1 = y_1 = z_1 = 0$ e $x_2 = y_2 = z_2 = 1/2$.

Substituindo os valores das posições na expressão 2.19, chega-se a expressão para o fator de estrutura

$$F_K = f[1 + \exp(-i\pi(h+k+l))]. \quad (2.20)$$

Para ser válido o fator de estrutura é nulo quando a exponencial for -1 sempre que o argumento for $-i\pi$ multiplicado por um número inteiro ímpar. Logo,

1. $F_K = 0$ se $h+k+l$ for inteiro ímpar

2. $F_K = 2f$ se $h+k+l$ for inteiro par

Com isso é possível inferir que as intensidades relativas das reflexões dependem basicamente do conteúdo da célula unitária, ou seja, número, posição e distribuição eletrônica dos átomos.

Isso explica a ausência em alguns difratograma de RX de picos associados a planos presentes na amostra. Fisicamente, quando o item 1 é satisfeito, é porque há planos intermediários que possuem o mesmo poder de espalhamento dos outros planos, produzindo uma reflexão defasada em relação ao primeiro plano de reflexão e cancelando a contribuição do primeiro.

- Orientação Preferencial P_k : surge quando há uma forte tendência dos cristalitos de uma amostra de se orientarem em uma dada direção. Isto pode ser encontrado em materiais que possuam faces de clivagem que tendem a se alinhar paralelamente a superfície de apoio ou substrato, sendo muito comum em filmes finos.

A correção para as distorções das intensidades de reflexão geradas pela presença de alguma textura, pode ser feita através de um modelamento para P_k . Uma abordagem possível é fazer

$$P_K = \exp(-G_1 \alpha_K^2) \quad (2.21)$$

ou

$$P_K = (G_2 + (1 - G_2) \exp(-G_1 \alpha_K^2)) \quad (2.22)$$

onde G_1 e G_2 são parâmetros refináveis e α_K é o ângulo formado entre d_K^* , que é a distância interplanar da reflexão de Bragg tomada no espaço recíproco, e a direção de alinhamento preferencial.

Em 1986, Dollase adaptou a função de March, que foi por vários autores incorporada ao refinamento Rietveld como função de March-Dollase. A expressão usada para o cálculo da orientação preferencial é dada por

$$P_K = (G_1^2 \cos^2 \alpha + (1/G_1) \sin^2 \alpha)^{-3/2} \quad (2.23)$$

Utiliza-se a aproximação de March-Dollase para determinar o grau da orientação [21]. Uma função peso $W(\alpha)$ é introduzida e descreve a fração de cristalitos em que os vetores da rede recíproca \mathbf{h} são normais à superfície da amostra \mathbf{n} , coincidindo com a orientação preferencial P_K .

$$W(\alpha) = \left(r^2 \cos^2 \alpha + \frac{1}{r} \sin^2 \alpha \right)^{-3/2} \quad (2.24)$$

O ângulo α é formado entre \mathbf{h} e P_K em um monocristal.

O parâmetro de March determina a forma da função peso $W(\alpha)$, com r (parâmetro ajustável) assumindo valores $0 < r \leq 1$. Quando $r = 1$ tem-se uma orientação completamente randômica, implicando em $W(\alpha)$ tender para 1 sem apresentar dependência com α . Quando $r \rightarrow 0$ é um conjunto de cristais com uma única orientação ou um monocristal a função peso tende a uma delta $\delta(0)$. Para valores intermediários de r , $0 < r < 1$ a função peso $W(\alpha)$ tem um máximo em $\alpha = 0$ crescendo rapidamente em $W(0) = r^{-3}$ enquanto o valor de r decresce rapidamente a zero. Isto é ilustrado na figura 2.12, que mostra a função de March calculada para $r = 0,1$ (linha sólida). Para pó randomicamente orientado $W(\alpha) = 1$ como indicado pela linha tracejada, sendo valores maiores do que este representados pela área hachurada da figura.

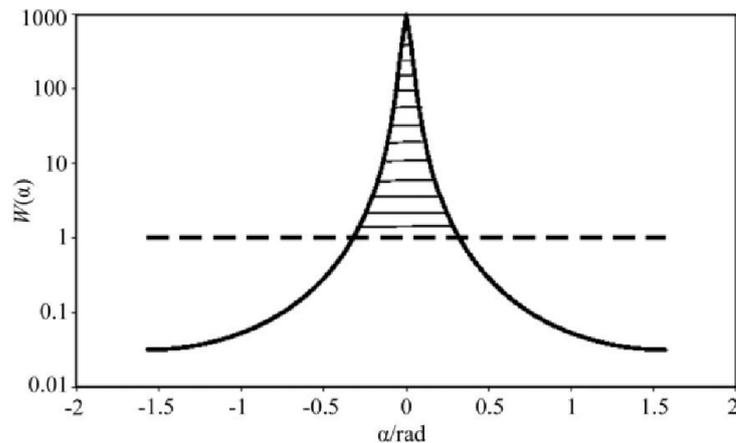


Figura 2.12: Função de March calculada para diferentes valores de $W(\alpha)$ [21]

A função expressa em 2.24 descreve a distribuição de cristalitos nos quais o vetor da rede recíproca \mathbf{H} é inclinado por um ângulo α com relação a normal \mathbf{n} a superfície da amostra, conforme calculado por Dollase em 1986. Assim a função peso de March pode ser normalizada como:

$$\int_0^{\pi/2} M(\alpha) \sin \alpha d\alpha = 1. \quad (2.25)$$

2.2.2 Critério de ajuste

O processo de refinamento ajustará os parâmetros minimizando o resíduo da eq. 2.1. O cuidado deve ser então o de adotar um modelo de partida adequado. Este modelo, ainda não definido até aqui, pode ser um arquivo com extensão do tipo ".cif" (*Crystallographic Information File*) ou ".str" (*structure data*), que pode ser retirado da literatura através do auxílio do *International Table for Diffraction Data*. Qualquer um destes arquivos contém informações como os parâmetros da célula unitária e as coordenadas atômicas. Eles podem também ser construídos manualmente, já que muitas vezes os parâmetros a serem utilizados são pelo menos aproximadamente conhecidos.

Contudo, para avaliar os critérios de ajuste é importante algum tipo de indicador para sinalizar a convergência do cálculo. Desta forma, são introduzido os resíduos devido ao fator de estrutura e o fator de Bragg. O padrão ponderado vem das seguintes expressões:

- Resíduo devido ao fator de estrutura

$$R_F = \frac{\sum | (I_K('obs'))^{1/2} - (I_K(calc))^{1/2} |}{\sum (I_K('obs'))^{1/2}}, \quad (2.26)$$

- Resíduo devido ao fator de Bragg

$$R_B = \frac{\sum | I_K('obs') - I_K(calc) |}{\sum I_k('obs')}, \quad (2.27)$$

- Resíduo devido ao padrão modelo

$$R_P = \frac{\sum | y_i(obs) - y_i(calc) |}{\sum y_i(obs)}, \quad (2.28)$$

- Resíduo devido ao *weight-padrão*

$$R_{WP} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2}{\sum w_i (y_i(\text{obs}))^2} \right\}^{1/2} \quad (2.29)$$

onde I_K é a intensidade da K -ésima reflexão de Bragg até o final dos ciclos de refinamento. Conforme 2.26 e 2.27 o termo '*obs*' é colocado entre aspas pois nem sempre a intensidade de Bragg pode ser observada diretamente sem fazer a correção da radiação de fundo.

O indicador de melhor ajuste é dado por:

$$S = \left[\frac{S_y}{(N - P)} \right]^{1/2} = \frac{R_{WP}}{R_e}, \quad (2.30)$$

onde

$$R_e = 'R - esperado' = \left[\frac{(N - P)}{\sum w_i y_{oi}^2} \right]^{1/2}. \quad (2.31)$$

É fortemente recomendado a realização de uma estatística, denominada estatística de Durbin-Watson '*d*', que acompanha a correlação entre os valores consecutivos y_i no refinamento

$$'d' = \frac{\sum_{i=2}^N (\Delta y_i - \Delta y_{i-1})^2}{\sum_{i=1}^N \Delta y_i^2} \quad (2.32)$$

onde $\Delta y_i = y_{oi} - y_{ci}$.

Com estas expressões, é possível concluir que:

- A estatística de Durbin-Watson exibe valor ideal de 2. Se as funções perfil calculada e observada não estiverem emparelhadas, devido a forma dos picos ou diferenças na áreas, ocorrerá um valor bastante distante de 2. Desta forma o resíduo que emerge da estatística de Durbin-Watson pode ser usado como um indicador de qualidade do ajuste.
- O critério numérico é satisfatório para avaliar detalhes quantitativos do ajuste, enquanto critérios visuais são úteis para uma visão global do processo de refinamento, indicando erros ou omissões decorrentes do uso de um modelo não compatível com o material da amostra.

2.3 Programas para Aplicação do Método Rietveld

O refinamento de parâmetros através de perfís de difração basicamente toma um espectro experimental completo (contagem de fótons de RX difratados em função do ângulo), calcula o difratograma ponto a ponto a partir de um modelo e compara o resultado do cálculo com aquele observado. O acompanhamento do resíduo (que depende da diferença computada ponto a ponto entre os difratogramas calculado e medido) permite o refinamento dos parâmetros de entrada iniciais. No final do refinamento, o resíduo provém da diferença do espectro calculado e observado mais as contribuições estatísticas no cálculo.

Na seção anterior uma introdução geral ao método foi realizada. Vários pacotes de programas que permitem a sua implementação são disponíveis, tais como GSAS (Sistema generalizado de análise de estruturas de Allen C. Larson e Robert von Dreele do laboratório nacional de Los Álamos - EUA - 1991), DBWS (Wiles, Sakthivel e Young - Instituto de Tecnologia da Geórgia - Atlanta - 1981), para citar apenas alguns exemplos. Embora eles tenham em comum a concepção central original, eles podem apresentar diferenças quanto aos recursos oferecidos (como a inclusão ou não de orientações preferenciais e tamanhos de grãos) e aos métodos de minimização de resíduos e refinamento utilizados. No presente trabalho foi utilizado o TOPAS versão 3.0 da BRUKER AXS GMBH - Alemanha - 2005.

Usualmente o refinamento Rietveld é realizado em difratogramas experimentais obtidos em faixas de ângulos largas. A quantidade de pontos (e também a relação sinal ruído) auxiliam o programa no processo de encontrar os parâmetros ótimos. Neste trabalho, por razões experimentais que serão abordadas posteriormente, os difratogramas utilizados foram medidos em uma faixa relativamente estreita de ângulos, de cerca de 30 graus para o espectro medido a temperatura ambiente, e de 3 graus para aqueles medidos com aquecimento. Isto impõem certos limites para a convergência e obriga uma abordagem com um número limitado de parâmetros livres.

2.3.1 Topas

É um programa com interface gráfica baseado na análise de perfís construído em torno de sistemas de ajuste por mínimos quadrados. Alguns parâmetros influenciam na forma e na posição dos picos, e os outros influenciam na intensidade dos picos de difração. O ajuste dos perfís pode ser realizado tanto a partir de modelos estruturais como não estruturais.

Modelos estruturais são baseados em posições atômicas na rede. Modelos não estruturais

incluem as características instrumentais, ou seja, propriedades do equipamento mas também aspectos morfológicas (características extrínsecas) das amostras como tamanhos de grão, estresses. A intensidade relativas das reflexões de Bragg e as posições utilizadas na primeira aproximação são determinadas pelos modelos estruturais adotados. Os modelos não estruturais contemplam as características dos instrumentos usados e os aspectos extrínsecos das amostras (microestrutura) e são importantes nas etapas subsequentes, para reproduzir a forma dos picos, as intensidades relativas reais, etc.

O programa é dividido em duas partes. A primeira inclui dados instrumentais e a segunda os dados de entrada. Os dados instrumentais se referem a dados do equipamento tais como raio do goniômetro, largura de slit, perfil de emissão da fonte, entre outros, que são designados "globais" no programa. Os dados de entrada são compostos pelos dados experimentais e por parâmetros fundamentais de uma estrutura. Esses parâmetros apresentam tamanho de grão, coordenadas atômicas, grupo espacial, e se houver, contribuição da orientação preferencial.

Dados Globais

A primeira etapa é a escolha de usar ou não a função que ajusta o *background* por meio do polinômio de Chebychev. Caso opte-se por usar os polinômios é possível escolher a sua ordem. A relação entre a ordem do polinômio e a diferença de intensidade no *background* é diretamente proporcional ao fator de escala. Logicamente, se houver subtração prévia do *background*, realizada por algum outro software, tal passo é desnecessário.

O ítem *instrument*, provém por definição dos parâmetros instrumentais do equipamento utilizado nas medidas. É necessário atribuir os valores do raio do goniômetro, informar se é usado ou não *soller* e quais são as fendas na fonte e detector.

Também podem ser introduzidos, no ítem *corrections*, valores para o fator de polarização, correções de natureza geométrica para amostras cilíndricas, para superfícies com rugosidade, bem como coeficiente de absorção linear. Recursos adicionais contemplam correções para posicionamentos inadequados da amostra durante a medida. O programa permite que tais parâmetros sejam também refinados, mas tal procedimento é arbitrário e não apresenta nenhuma justificativa científica. Uma vez adotados, eles foram mantidos fixos ao longo deste trabalho.

Dados de entrada

A sequência de procedimentos iniciais é sempre a mesma. Uma vez aberto o programa, importa-se um arquivo do tipo *.raw* que contém os dados experimentais. Estes podem ter ou

não já incluídas correções como radiação de fundo e contribuições de linha $K\alpha_2$. Se nenhuma das correções foi ainda efetuada, elas poderão ser feitas dentro do programa. Para a subtração da radiação de fundo, por exemplo, o programa oferece o recurso de incluir o polinômio de Chebychev, que a partir da escolha da ordem do polinômio pelo usuário, o programa calcula os coeficientes adequados para o ajuste do *background*.

Como ponto de partida para refinamentos são introduzidos arquivos do tipo *.cif* ou *.str*, arquivos estes que contém informações como parâmetros da célula unitária, coordenadas atômicas, fator de escala, orientação preferencial, grupo espacial, entre outras. O programa oferece o recurso de incluir vários arquivos STR ou CIF. Isto é útil para reproduzir difratogramas de amostras com várias fases, ou seja, na identificação e quantificação em situações em que haja coexistência de fases.

O refinamento de parâmetros

O topas oferece o recurso de refinar a maioria dos parâmetros, no entanto deve-se ter cuidado ao liberar todos os parâmetros para serem ajustados juntos. Pode-se retirar informações coerentes ajustando apenas alguns parâmetros, passo a passo.

1. Forma e Posição dos picos

- *Perfil de Emissão*

Chamamos de perfil de emissão de raios-X as contribuições relativas de cada uma das energias (ou frequências) presentes no feixe que incide sobre a amostra. Ele depende, essencialmente, da utilização ou não de filtros ou monocromadores. A forma do perfil de emissão tem forte impacto no difratograma calculado e é incluído na computação dos difratogramas. Na ausência de efeitos instrumentais o perfil de emissão estabelece qual o limite máximo de resolução do equipamento. Na faixa de ângulos de $2\theta \leq 40^\circ$ a contribuição do perfil de emissão aparece misturado com aberrações geométricas, mas passa a ser dominante para ângulos maiores. Já na região $2\theta > 100^\circ$ a forma resultante do pico é quase totalmente determinada pela forma espectral da emissão.

O perfil de linha $K\alpha_{1,2}$ para o cobre é mostrado na figura 2.13. Para todos os elementos de transição usados como anodos nos difratômetros de raios-X, nem a linha $K\alpha_1$ nem a $K\alpha_2$ tem a forma puramente loretziana, apresentando perfis assimétricos. As larguras de meia intensidade (FWHM) dos picos $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ são diferentes, como é representado na figura. Para reproduzir o perfil são necessárias quatro loretzianas.

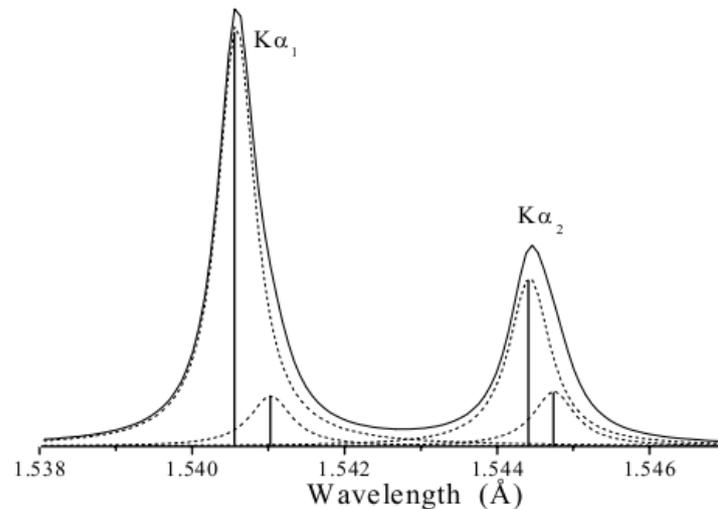


Figura 2.13: Representação do perfil de emissão baseado em quatro lorentzianas [6]

O programa oferece ainda, a opção de usar diferentes perfís de emissão para o cobre (e mesmo superposições destes), ou para outros elementos de transição (caso as medidas sejam feitas com outro tubo).

- *Parâmetros da Célula Unitária*

As informações sobre a célula unitária, tais como os parâmetros a , b , c , grupo espacial, volume da célula unitária são os que determinam, essencialmente, a posição dos picos. No que concerne aos valores dos parâmetros cristalográficos, variações tão pequenas quanto 0,01(ângstroms) podem ser necessárias para uma coincidência completa entre o espectro experimental e aquele calculado.

- *Fator de Microestrutura*

Um das características da difração de raios-X é sua capacidade de desvendar aspectos da microestrutura das amostras. Uma das relações mais conhecidas é a de Debye-Scherrer, estabelecida em (1918), que vincula tamanho médio de grãos e largura de picos. Ela é escrita como

$$\beta = K\lambda / \varepsilon \cos \theta \quad (2.33)$$

onde λ é o comprimento de onda, θ é o ângulo de Bragg, β é a largura de meia altura (FWHM), ε é um tamanho aparente do grão, K é uma constante de valor próximo a 1.

No programa, os parâmetros relacionados ao tamanho de grão são chamados de *Cry Size*. Quando o parâmetro é seguido da letra L a largura de meia altura de um pico com perfil puramente lorentziano é introduzido na equação 2.33. Quando o parâmetro é seguido da letra G a largura de meia altura utilizada se refere a um pico com perfil puramente gaussiano.

2. Intensidade de difração

A intensidade dos picos de difração depende, fundamentalmente, da densidade de elétrons em um plano cristalino. No difratograma no entanto, a intensidade absoluta dependerá da quantidade de material na amostra, da área irradiada e do tempo de exposição. Outros fatores importantes da equação 2.2 também influenciarão a intensidade, como:

- *Orientação Preferencial*

Pode ser favorecida pelos processos de fabricação do material. Em filmes finos de VO₂ obtidos pela técnica de *magnetron sputtering* o substrato usado na deposição é importante na formação de orientações preferenciais. A formação de VO₂ em substrato de Al₂O₃ (safira) favorece o crescimento no plano (020) [24][31][39] e filmes depositados sobre SiO₂ tem orientação (100) [32]. O grau da orientação preferencial pode ser modelado com o método Rietveld [41]. O Topas usa as correções de March-Dollase [21] ou expansões em séries de harmônicos esféricos. Neste trabalho, usamos a função de March-Dollase. O programa permite usar duas orientações distintas, que são relacionadas através da fração de uma direção em relação a outra. Tal recurso permite ajustar mesmo difratogramas de amostras que apresentem texturas mistas.

- *Fator de Escala*

É um fator multiplicativo, que atua na eq.2.2, onde ele aparece representado por *S*. Os arquivos do tipo CIF ou STR já apresentam na origem um fator de escala, e se várias estruturas forem utilizadas, *S* será uma combinação de todos os fatores de escala individuais. Os fatores de escala podem, subsequentemente, serem alterados dentro do topas. Via de regra, a alteração do fator de escala para todas as fases é um recurso utilizado para levar os espectros calculados para contagens próximas aquelas medidas. Mas os fatores de escala podem ser alterados manualmente ou refinados de maneira independente, quando a quantificação de cada uma das fases presentes é buscada. É possível deixar que o programa encontre um fator de escala, deixando este parâmetro variar, mas na maioria das vezes ocorre uma divergência no processo iterativo.

- *Fator de Polarização de Lorentz*

A radiação característica para um tubo de raios-X é considerada não polarizada. Por sua vez, quando difratada ou refletida ela se torna polarizada e a intensidade da polarização, depende do ângulo de Bragg. Se for o caso, os efeitos da polarização poderão ser corrigidos pela equação

$$I = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta). \quad (2.34)$$

O fator de polarização de Lorentz pode ser considerado nulo para a radiação em difratômetros convencionais de raios-X que não incluem monocromadores, e para radiação totalmente polarizada, que é o caso da radiação *synchrotron* [7].

- *Fator de temperatura*

A influência da temperatura na intensidade da difração foi investigada primeiramente por Debye em 1913 e mais tarde houveram contribuições de Laue, Schrödinger e Waller.

Debye assumiu que os átomos tendem a se movimentar quando aquecidos. Assim, tomando uma energia de ponto-zero, a influência da energia térmica no movimento é descrita por um fator e^{-2M} na expressão da intensidade. A quantidade M é tabelada e tem a forma:

$$M = B(\sin^2 \theta)/\lambda^2. \quad (2.35)$$

Essa expressão mostra B que depende da massa do átomo, da constante de Planck e de Boltzmann, temperatura de Debye e a função de Debye. Estes valores, e portanto os efeitos da temperatura, podem ser levados em conta na análise Rietveld [43].

- *Fator de multiplicidade*

A intensidade dos picos pode ser aumentada devido a superposição dos feixes refletidos por diferentes conjuntos de planos. Quando usado o método do pó, é possível fazer a correção para esse aumento da intensidade, por meio do fator multiplicidade (j). Este fator depende somente da simetria de materiais cristalinos e está ligado à proporção relativa dos planos que contribuem para um pico difratado [14].

- *Fator de absorção*

O fator de absorção está relacionado à quantidade de radiação absorvida pela amostra. Variáveis como espessura da amostra podem ser incluídas neste fator.

3 Procedimentos Experimentais

Para fabricação dos filmes finos usamos um sistema de "*sputtering*" reativo, (técnica de desbaste iônico), adotando um conjunto de procedimentos que serão discutidos na sequência. Para a caracterização estrutural usamos fundamentalmente a difração de raios-X, com o difratômetro D8 Advance da Bruker. Tanto o sistema de deposição quanto o difratômetro de raios-X são equipamentos disponíveis no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos. A caracterização morfológica foi realizada, através da colaboração, com o laboratório de microscopia de força atômica da UNIPAMPA - Bagé (Prof. André Gundel).

3.1 Técnica de desbastamento iônico

A produção das amostras constitui parte das tarefas de um trabalho de doutorado desenvolvido no LMMM [54]. Maiores detalhes referentes a fabricação dos filmes podem ser encontrados nessa tese, tais como tabelas de parâmetros usados para a fabricação dos filmes (pressão, tempo, temperatura, entre outros). Mesmo assim, uma descrição, ainda que sucinta, é aqui apresentada pois parte dos resultados atingidos se relacionam com os procedimentos adotados na deposição. O processo de otimização dos parâmetros de deposição de amostras puras de VO₂ foi fruto de anos de tentativas, erros e modificações na instrumentação.

A deposição de amostras por desbaste iônico envolve o bombardeamento de um alvo com íons provocando o arrancamento ou ejeção do material do alvo. Ao incidir sobre um substrato, este material coalesce e forma o filme. Para que o *sputtering* seja executado, portanto, devemos dispor de um material a ser bombardeado (alvo), um substrato, e uma fonte de íons. No *sputtering*, esta fonte é um gás inerte sobre o qual é aberta uma descarga elétrica através de uma diferença de potencial relativamente alta. Na maior parte das vezes, esta diferença de potencial é contínua (fonte DC). Quanto o material do alvo é isolante, no entanto, fontes DC não são adequadas, pois as cargas acumuladas na superfície do alvo acabam por blindar o potencial e levam à interrupção do processo de desbaste. Por isto, geralmente se faz uso de uma fonte de RF para deposição de materiais isolantes. As amostras estudadas nesta dissertação foram produzidas

a partir de alvo metálicos de V (comercial com 99,5 % de pureza), sendo a concentração de oxigênio controlada pela quantidade destes átomos (ou moléculas) na atmosfera sob descarga (*sputtering* ou desbaste iônico reativo). Como a presença de oxigênio na atmosfera leva a oxidação (total ou parcial) do alvo, uma fonte RF (rádio-frequência) foi utilizada para a deposição dos filmes. Um esquema do sistema de deposição é apresentado na figura 3.1

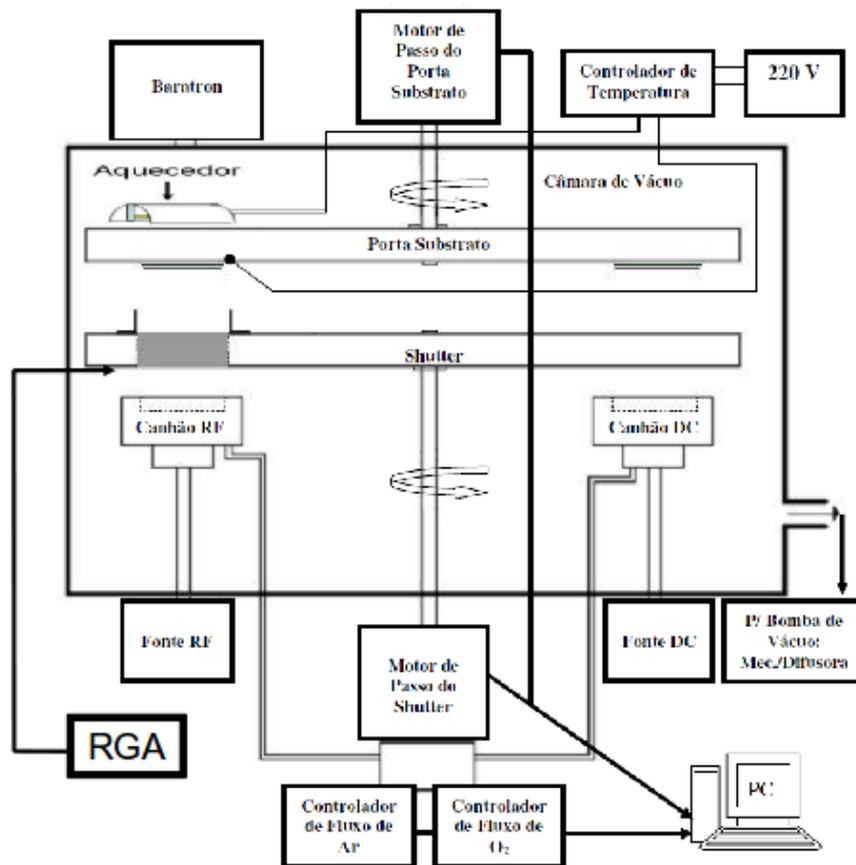


Figura 3.1: Figura esquemática do sistema de deposição do LMMM.

No caso de filmes finos de VO_2 depositados por *sputtering*, as propriedades estequiométricas, estruturais e morfológicas são determinadas pela concentração de oxigênio na atmosfera, a temperatura em que o substrato é mantido durante a deposição e pelo tipo de substrato. As refs.[30][49][50], mostram a fabricação de amostras em substratos aquecidos à temperaturas que variam entre 300 e 420° C. Diferentes substratos, tais como silício, vidro e safira, são tradicionalmente utilizados. Dependendo do tipo de substrato, alguns cuidados adicionais se fazem necessários. Ao usar substrato de silício, por exemplo, é comum depositar camadas *buffer* de dióxido de silício, entre o VO_2 e o Si, tanto para permitir medidas elétricas sem curto pelo substrato, quanto para evitar interdifusão entre o VO_2 e o Si.

As amostras estudadas no presente trabalho, foram fabricadas à temperatura de 500°C, utilizando substratos de silício e safira, usando diferentes concentrações de oxigênio (1 a 5%).

A pressão parcial de cada um dos constituintes do gás reativo é mantida, normalmente, por controladores de fluxo de argônio e O_2 , no caso das amostras usadas para este trabalho, o controle da pressão parcial de O_2 foi auxiliado por um analisador de gás residual (RGA Hiden Analytical WR13122 RC - Analyser HPR30 System), que permite monitorar a relação entre a pressão de oxigênio e aquela do argônio.

Foram incluídas, nos substratos de Si, camadas *buffer* de dióxido de silício com espessura de aproximadamente 200 nm. Foi também testada a fabricação de amostras de VO_2 em substrato de safira randômica e orientada, neste caso sem a deposição da camada *buffer*. Não houve um controle sobre a espessura das amostras pois, para a maior parte das amostras produzidas, não foi possível realizar a calibração. Assim, o procedimento adotado foi o de manter constante o tempo de deposição, de 2 horas.

3.2 Difração de Raios-X

Basicamente, o fenômeno de difração de raios-X por cristais, é resultante de um processo de espalhamento. O feixe difratado apresentará picos de intensidade quando o espalhamento satisfaz algumas condições geométricas. Dependendo do equipamento, estas condições são designadas lei de Bragg ou as equações de Laue. Os efeitos da difração se refletem nas intensidades e posições dos picos, sendo estas propriedades físicas fundamentais para identificação de substâncias [14].

O método do pó usa a geometria Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$), que prevê picos sempre que a lei de Bragg é satisfeita. Esta geometria é mostrada pelas figuras 3.2 e 3.3 [4]. As figuras da esquerda e da direita, exemplificam a lei de Bragg e a geometria Bragg-Brentano, respectivamente.

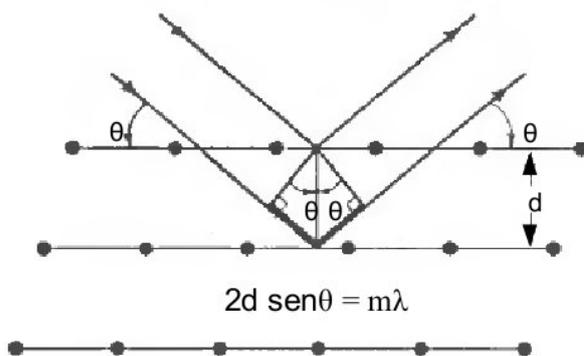


Figura 3.2: Ilustração da Lei de Bragg

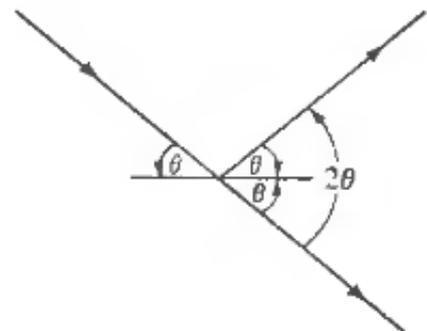


Figura 3.3: Geometria $\theta/2\theta$

O difratômetro do LMMM é ilustrado na figura 3.4, que mostra o goniômetro, o tubo (à esquerda) e o detector (à direita). Ele possui duas configurações, uma que utiliza feixe divergente (utilizada para nosso trabalho) e outra que utiliza feixe paralelo através de espelhos de Göbel. Ambas as configurações podem ser utilizadas para difratogramas tanto a altos ângulos quanto a baixos.

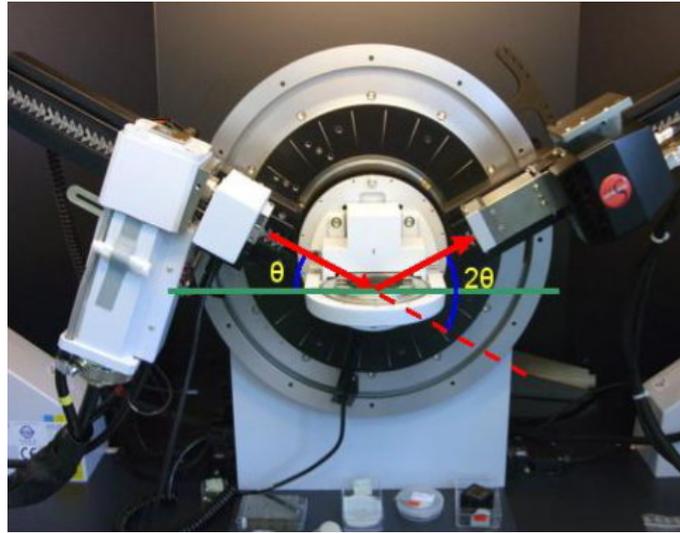


Figura 3.4: Difratômetro de raios-X, D8 Tools Advance - Bruker

3.2.1 Sistema de aquecimento das amostras

Para realizar as medidas de difração de raios-X em função da temperatura foi adaptado um aquecedor ao difratômetro. O aquecedor é composto por uma peça de alumínio cilíndrica, com 4 cm de altura. Na parte interna foi colocada uma resistência de 3,3 Ω , alimentada por uma fonte de corrente através de dois terminais, o sistema admite corrente até 2 A. Na parte de cima, foi adaptado um PT100, também com dois conectores para medir a resistência e, via calibração, a temperatura.

O aquecedor pode ser elevado usando a base de um microscópio, independentemente do goniômetro mostrado em (a) na figura 3.6. É possível fazer um ajuste fino da altura do aquecedor em relação ao goniômetro. Qualquer diferença de altura pode deslocar as posições dos picos, o que é particularmente inconveniente neste estudo porque esta posição é que permite acompanhar a transição cristalográfica. Por isto, a altura correta do aquecedor é identificada utilizando como padrão a posição do pico do Al da base do aquecedor.

Para o isolamento térmico, houve a necessidade de cobrir o aquecedor com isopor para evitar ao máximo gradiente de temperatura gerados por convecção do ar em torno da amostra.

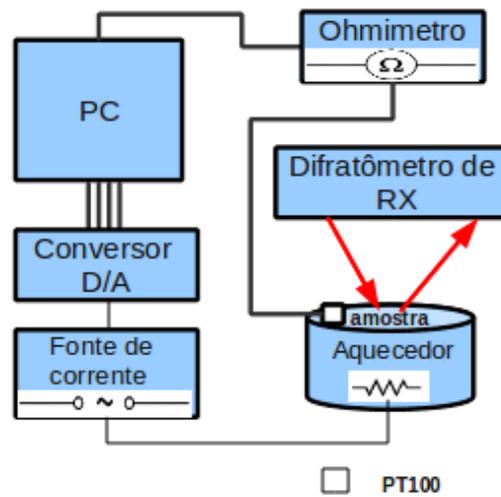


Figura 3.5: Esquema ilustrando o funcionamento do aquecedor.

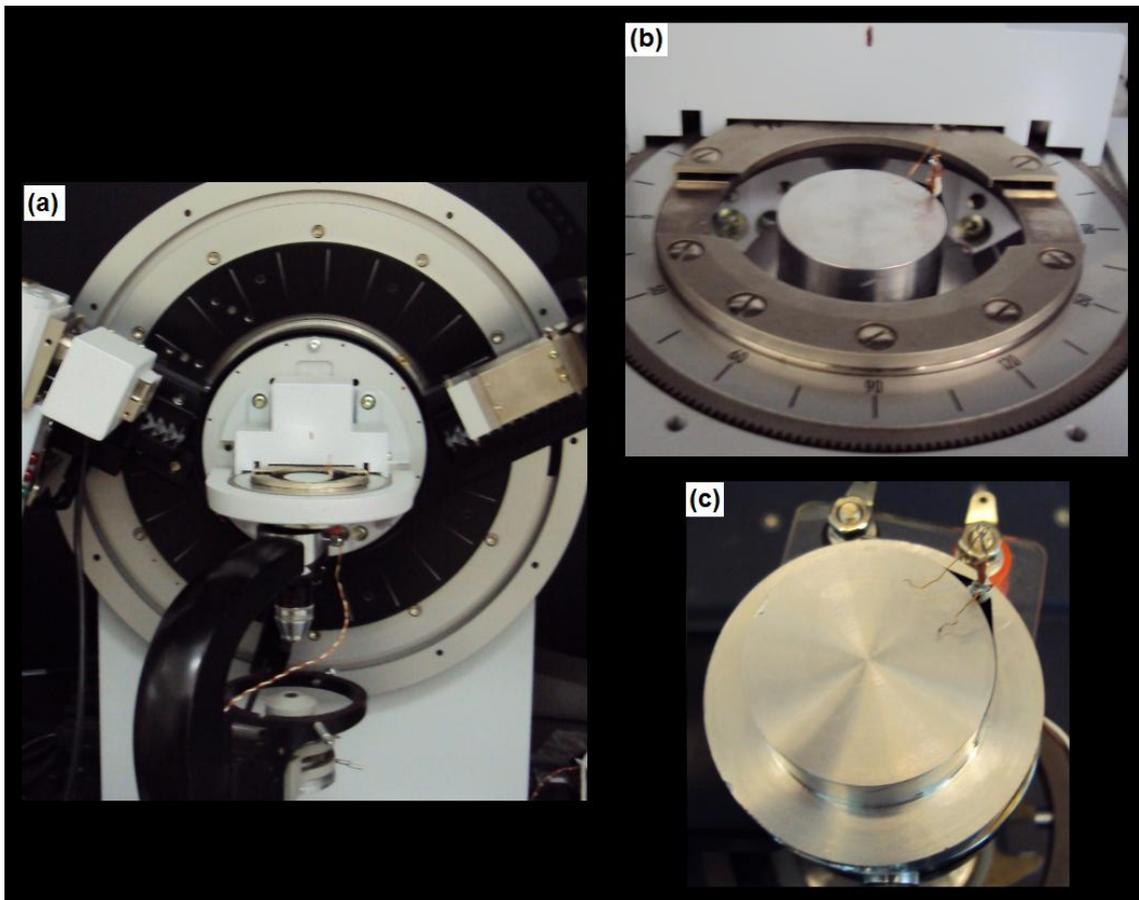


Figura 3.6: A foto (a) mostra o aquecedor adaptado ao goniômetro utilizando a base de um microscópio. Em (b) é possível ver o aquecedor sem contato com o goniômetro. Em (c) temos a parte superior do aquecedor, onde o PT100 deve ser conectado aos fios ficando próximo da amostra, que deve ser colocada no centro do aquecedor.

O controle de temperatura é composto pelos seguintes equipamentos; um multímetro, uma fonte de corrente, um conversor digital analógico e um computador. Através do computador é

setada uma temperatura, que é enviada pelo software ao conversor digital analógico, cuja saída controla a fonte de corrente que alimenta o resistor. Este aquece a amostra por efeito Joule. Na parte superior do aquecedor, próximo à amostra, é colocado um PT100 (dispositivo de platina com relação linear entre resistência e temperatura) conectado ao multímetro que lê a resistência (proporcional à temperatura) que serve para o controle da corrente.

A precisão no controle da temperatura é fundamental para estudar a transição de fase de primeira ordem. O VO₂ é um sistema que exhibe transição metal-isolante de primeira ordem próxima à temperatura ambiente [16][17], portanto um controle melhor que décimos de graus se faz necessário. O sistema desenvolvido permitiu o controle com a precisão necessária, ainda que alguns problemas eventualmente tenham surgido. Os principais problemas ainda encontrados são:

- Se o PT100, por algum motivo desconectar durante o processo, há um superaquecimento devido a fonte não receber sinal para se desligar. Isso deve ser evitado, não apenas porque estraga a medida, mas porque pode danificar o equipamento.
- O programa usa a rotina (PID) com constantes de integração, proporção e derivação, para fazer a rampa de temperatura, cujo tempo estimado é de 20 minutos para que a temperatura estabilize. Estas por sua vez são calculadas a partir da massa do sistema. Caso estas constantes não estejam corretamente especificadas, acontece o que chama-se de *over-shoot*. O sistema começa a gerar oscilações na temperatura, eliminando a precisão necessária e fazendo com que a transição do sistema seja mascarada, já que esta é de primeira ordem.

3.3 Microscopia de Força Atômica:AFM

Em 1985, esta técnica foi descoberta por Binnig, Quate, e Gerber. Pertence a um grupo de técnicas baseadas em diferentes forças (Van der Waals, eletrostática, magnética), que atuam entre uma ponteira do microscópio e a superfície da amostra. Estas forças podem ser tanto repulsivas como atrativas. As imagens são produzidas pelo mapeamento da interação (forças) através da deflexão da haste, enquanto a ponteira percorre a superfície da amostra [52].

Quando a ponteira se aproxima da amostra, há uma atração pela superfície devido a forças atrativas (notadamente forças de Van der Waals). A atração gera uma aproximação que, a partir de um certo ponto, começa a gerar uma repulsão devido a superposição entre orbitais da ponteira e da superfície. A produção das imagens se dá pelos chamados modos de varredura ou

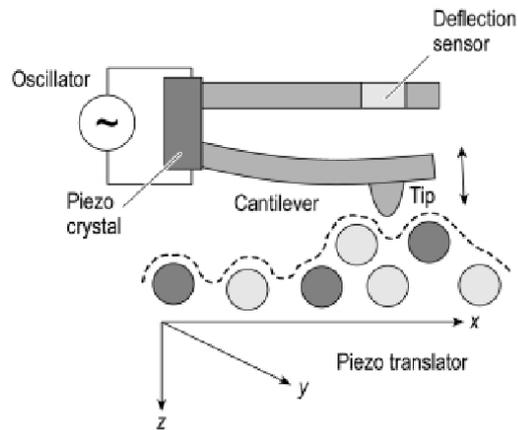


Figura 3.7: Figura esquemática representando o funcionamento de um microscópio de força atômica, [52]

de operação, que estão relacionados à distância entre a ponteira e a amostra durante a varredura e às formas de movimentar a ponteira sobre a superfície.

Esta força é anulada quando a distância entre os átomos é da ordem de alguns ângstrons. Quando as forças são positivas, é possível concluir que a ponteira e a amostra estão em contato e há uma dominância das forças repulsivas.

Existem dois modos de produção das imagens: modo contato e modo não-contato. Se o aparelho for operado em uma região atrativa, o método usado é o de não-contato, onde a haste (*cantilever*) fica envergado na direção da amostra, geralmente utilizado para amostras macias. Em uma região repulsiva, o método é de contato e a haste se dobra afastando-se da amostra, este modo pode ser usado para medir amostras rígidas, as figuras 3.8; 3.9 ilustram a diferença entre os modos [52].

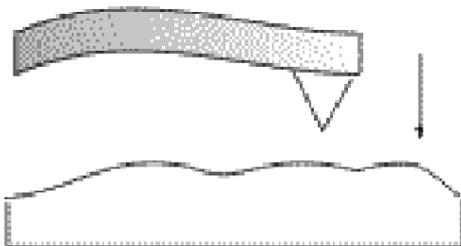


Figura 3.8: Modo não-contato

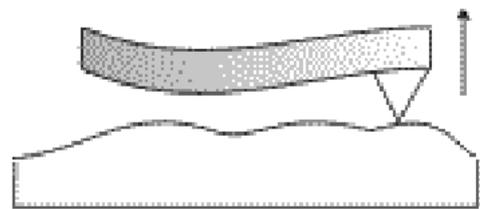


Figura 3.9: Modo contato

A ponteira é apoiada na haste e pode ter forma de V ou de haste. A força que a amostra exerce sobre a ponteira é determinada pela deflexão da haste, dada pela lei de Hooke $F = -kx$, onde x é o deslocamento da haste, k a constante elástica própria da mola, determinada pelas suas características de construção. A haste (*cantilever*) possui duas características importantes:

a constante da mola e a frequência de ressonância. A mola deve ser o mais macia possível, para atingir alta sensibilidade nas medidas e permitir grandes deflexões. Quanto mais alta a frequência de ressonância, menor a sensibilidade à vibrações mecânicas [52].

As imagens mostradas neste trabalho foram obtidas na Unipampa de Bagé, através de colaboração com o Prof. André Gündel. As microscopias foram feitas utilizando o modo contato, à temperatura ambiente e com aquecimento das amostras. Foi usado o software *Gwyddion* para a análise das imagens, e obter informações tais como tamanho de grão (nas direções paralela e perpendicular ao substrato), distribuição de tamanho de grãos, inclinações de planos cristalográficos, etc.

4 Resultados e Discussões

A apresentação dos resultados está dividida em três partes. Na primeira parte são apresentados os aspectos gerais dos difratogramas de filmes finos de óxidos de vanádio obtidos em diferentes condições sobre diferentes substratos. Aspectos importantes, como as texturas nos distintos substratos, são apresentados. Seguem os resultados obtidos ajustando os difratogramas experimentais obtidos em uma única amostra a diferentes temperaturas, ajuste este feito através do refinamento Rietveld de parâmetros. Por último são apresentadas as consequências dos resultados obtidos para a compreensão das propriedades estruturais de filmes finos policristalinos de VO₂.

4.1 Difração de Raios-X a temperatura ambiente

O vanádio forma uma grande família de óxidos, com diversas estequiometrias distintas. Para algumas estequiometrias específicas, como é o caso do VO₂, vários arranjos cristalográficos diferentes são energeticamente viáveis. Além disto, nesta numerosa família, vários óxidos possuem energias de formação muito próximas. É natural portanto que a deposição do VO₂ seja extremamente sensível as condições e parâmetros de deposição.

Um dos parâmetros cruciais para a obtenção de VO₂ por sputtering, pelo menos quando este é feito por *sputtering* reativo, é a quantidade de oxigênio misturado ao argônio durante a deposição. Isto pode ser visto nas figuras apresentadas a seguir, que mostram os espectros de difração, medidos a temperatura ambiente, para filmes produzidos com pressões de O₂ de 1,5%, 2,2%, 3%, 4% e 5% sobre a pressão total na camara (O₂/Ar + O₂). Todos os difratogramas apresentados foram feitos com os mesmos parâmetros; ângulos entre 15 e 45° ($\theta/2\theta$), tempo por passo de 0,1 segundos, tamanho do passo de 0,02 graus e tempo total de medida de 30 minutos.

Na figura 4.1 temos o difratograma para a amostra designada 1031, obtida com a menor quantidade de oxigênio (1,5%). Podemos identificar o substrato de silício pelo pico presente na

posição $2\theta = 28,5^\circ$. A contribuição da camada *buffer* de SiO_2 (com espessura de aproximadamente 200 nm) foi retirada com o procedimento de subtração do *background*, como pode ser visto na figura 2.10. Os picos restantes são indexados pelo padrão ICDD 65.9474 referentes ao V_2O_3 . A formação desta estequiometria é proporcionada pela admissão de uma quantidade de oxigênio insuficiente para a formação do óxido buscado.

O difratograma apresentado na figura 4.2 é da amostra 1032 produzida utilizando uma pressão ligeiramente maior, de O_2 (2,2%) depositada em substrato de silício. Nesta amostra há formação de VO_2 , como pode ser visto pela concordância entre as posições dos picos e os valores tabelados (ficha ICDD 09.0142). Este padrão refere-se à fase monoclinica M1 do VO_2 e é tradicionalmente encontrada a temperatura ambiente.

A comparação com o padrão (obtido em amostras na forma de pó aleatoriamente orientado) mostra que o crescimento do material ocorre com uma direção preferencial, ou seja, temos um filme altamente texturizado. Isto significa que os eixos cristalográficos da fase M1, que são paralelos ao substrato, estão randomicamente orientados, mas a direção $\langle 011 \rangle$ (perpendicular aos planos (011) e associada com o pico na posição $2\theta = 27,89^\circ$), é perpendicular ao plano do substrato. Observando a figura 2.2, vemos que os dímeros de V apresentados por esta fase estão dispostos no plano do substrato. Este tipo de textura é comum em filmes depositados sobre superfícies amorfas [77][79][80], que não funcionam como semente para indução de orientações preferenciais. Muito provavelmente, portanto, esta textura decorre do simples fato de que os planos paralelos (011) são aqueles que apresentam o maior número de átomos por área recoberta. Como será discutido posteriormente, está também é a orientação de crescimento da maior parte de cristais nanométricos, assunto que tem sido intensamente pesquisado nos últimos dois anos [19][42][74][5].

Outra informação extremamente importante sobre os filmes de VO_2 depositados por *sputtering*, sai da posição ligeiramente deslocada do pico em relação ao padrão. Este deslocamento pode aparecer, eventualmente, devido ao mal posicionamento de uma amostra no goniômetro.

Amostra	Substrato	"buffer"	espessura do "buffer"
1031	Si	SiO_2	200 nm
1032	Si	SiO_2	200 nm
1033	Si	SiO_2	200 nm
	vidro	SiO_2	200 nm
1034	Si	SiO_2	200 nm
	vidro	SiO_2	200 nm
1035	Si	SiO_2	200 nm
1039	Safira randômica	-	-

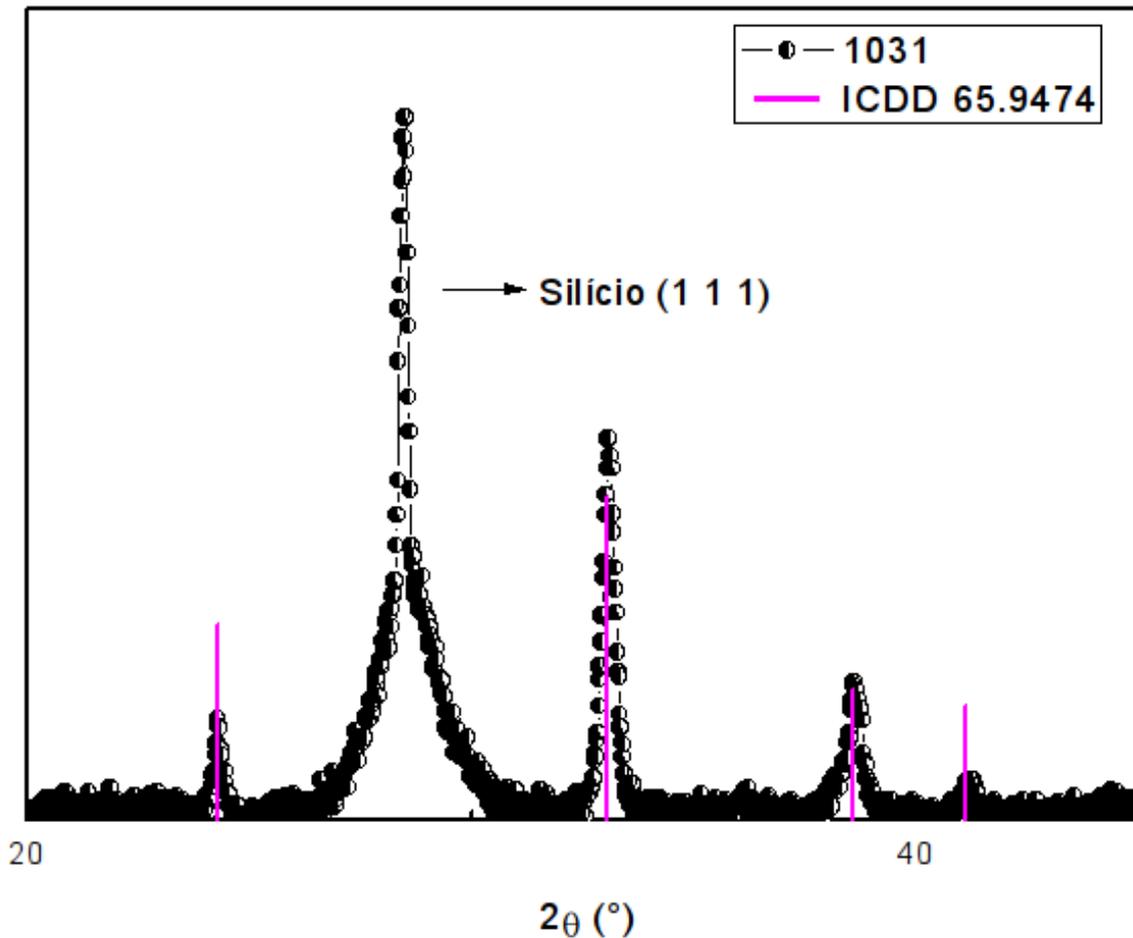


Figura 4.1: Difratoograma da amostra identificada como V_2O_3 pelo padrão de difração (ICDD - International Centre for Diffraction Data) representado pelas barras rosas no gráfico. Também é possível identificar no difratograma a contribuição do substrato de silício na posição $2\theta = 28,5^\circ$. Esta amostra foi depositada pela técnica de *magnetron sputtering* utilizando pressão parcial de O_2 de 1,5%.

Mas aqui, ele está associado às propriedades intrínsecas do material pois apareceu em todos os filmes de VO_2 produzidos sobre silício com buffer de SiO_2 . Além disto tal deslocamento não é, em geral, identificado em amostras produzidas sobre vidro. Este deslocamento está ligado a uma diminuição da distância entre planos (011) produzida por estresse tênsil no plano da amostra. Esta diminuição está ligada a tendência do material em manter constante o seu volume, e está relacionada com o estresse no plano através do módulo de Young e da razão de Poisson do material. Ela foi identificada por outros autores [42][74] em amostras com textura semelhante. Como será discutido posteriormente, no entanto, este resultado é completamente distinto do que observado em nanoobjetos monocristalinos.

A deposição da amostra 1033 (com pressão parcial de 3% de O_2) foi realizada sobre dois substratos diferentes - vidro e silício, com *buffer* de 200 nm de SiO_2 . Os respectivos difratogramas aparecem na figura 4.3. Nos dois difratogramas aparecem os picos da fase M1 do VO_2 .

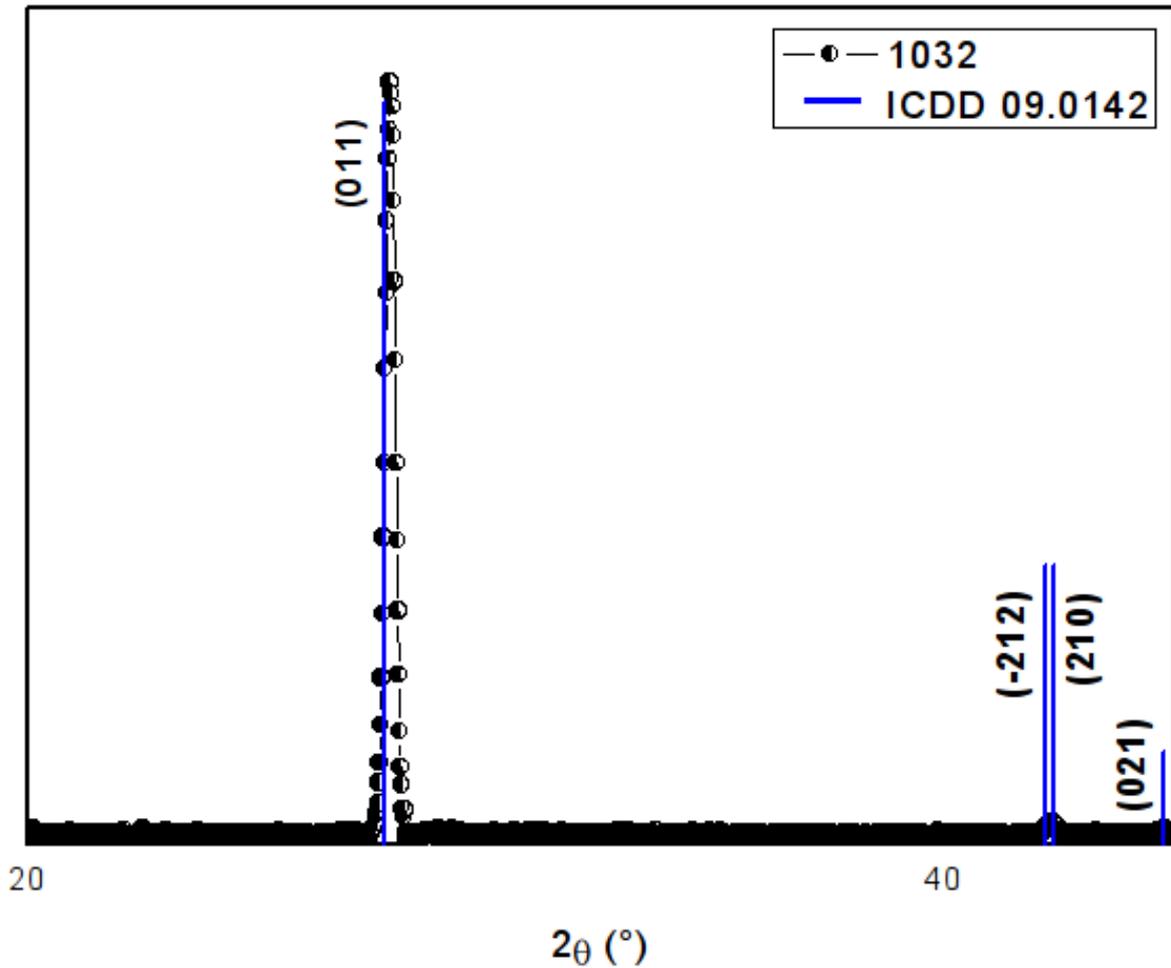


Figura 4.2: Difratoograma da amostra identificada como VO_2 pelo padrão destacado pelas barras azuis. Esta amostra foi depositada em substrato de silício utilizando pressão parcial de oxigênio de 2,2%. O pico mais intenso está deslocado à direita do padrão, indicando que a família de planos (011) apresenta uma diminuição entre suas distâncias, este efeito pode ser induzido através de estresses do tipo tênsil.

Mas aparecem contribuições, ainda que pequenas, de direções ausentes na amostra produzida com (2,2%) de O_2 na atmosfera reativa. O aparecimento de um pico na posição $39,41^\circ$ é identificado com o plano (020) do padrão ICDD 43.1051 [24]. Este tipo de orientação preferencial é comum quando o material é depositado sobre safira monocristalina, mas seu aparecimento com substrato de silício não é comum. A razão pela qual tal pico apareceu para esta concentração específica de O_2 é ainda desconhecida.

Outro aspecto importante, que voltará a ser discutido posteriormente, é que a amostra depositada sobre vidro apresenta uma largura total de meia intensidade do pico (FWHM) menor que a largura de pico da amostra depositada sobre silício. Esta diferença está ligada aos estresses induzidos sobre os filmes depositados, que são diminuídos quando o substrato é vidro por simples empenamento durante a deposição.

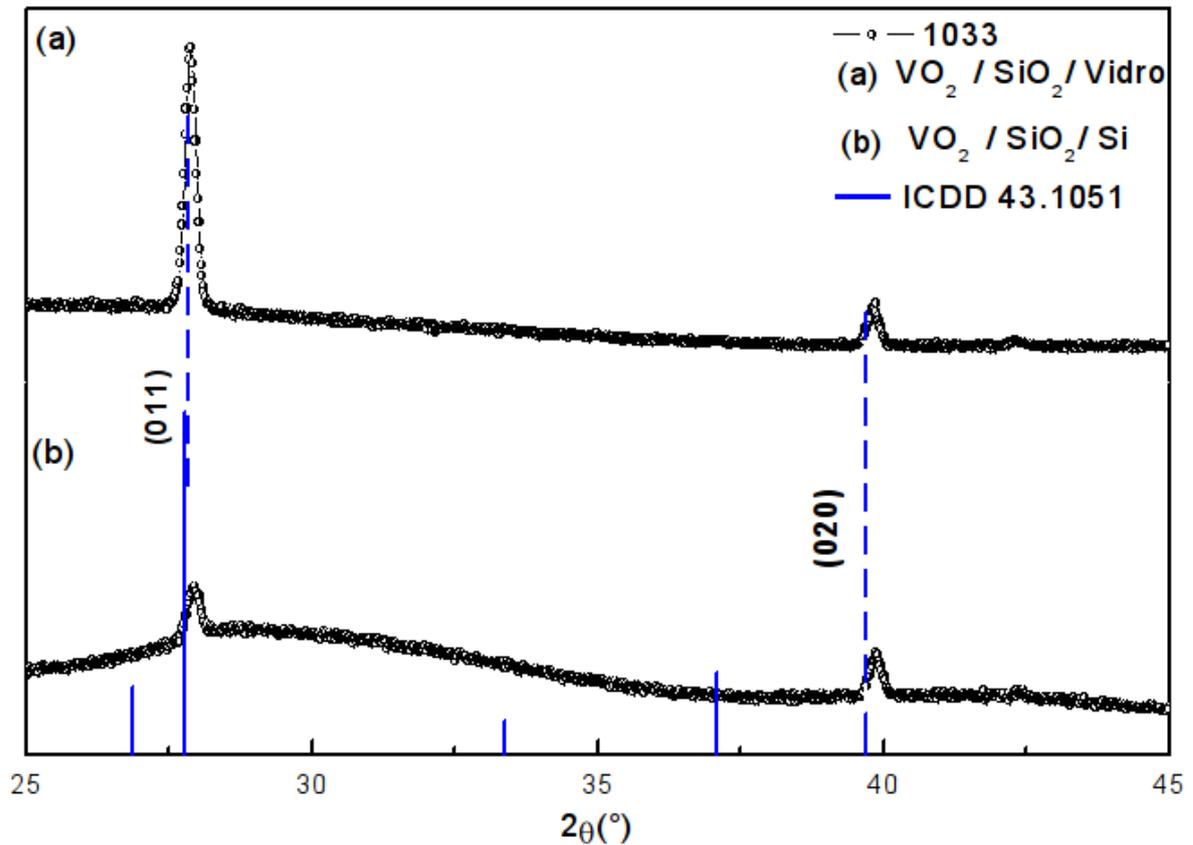


Figura 4.3: Os difratogramas (a) e (b) são de amostras de VO_2 depositadas sobre vidro e silício. A pressão parcial utilizada durante a deposição foi de 3% de O_2 . A formação do plano (020) na posição $2\theta = 39,41^\circ$ ainda é desconhecida mas pode ser comparada com amostras depositadas em substrato de safira.

Para a amostra 1034 depositada com pressão de 4% de O_2 , foram feitos também dois filmes, depositados sobre substrato de vidro e silício. Os difratogramas não apresentam o pico na posição $39,41^\circ$ e são identificados pelo padrão ICDD 09.0142. Tanto para o filme depositado sobre vidro quanto sobre silício são VO_2 , texturizados no plano (011). Na amostra sobre silício, o pico referente ao plano (011) é menos intenso e as contribuições de outros planos são relativamente pequenas. A amostra depositada sobre vidro apresenta o pico mais intenso exatamente na posição da ficha padrão enquanto na amostra sobre silício, os picos aparecem à direita do padrão, semelhante ao que ocorre com as amostras 1032 e 1033.

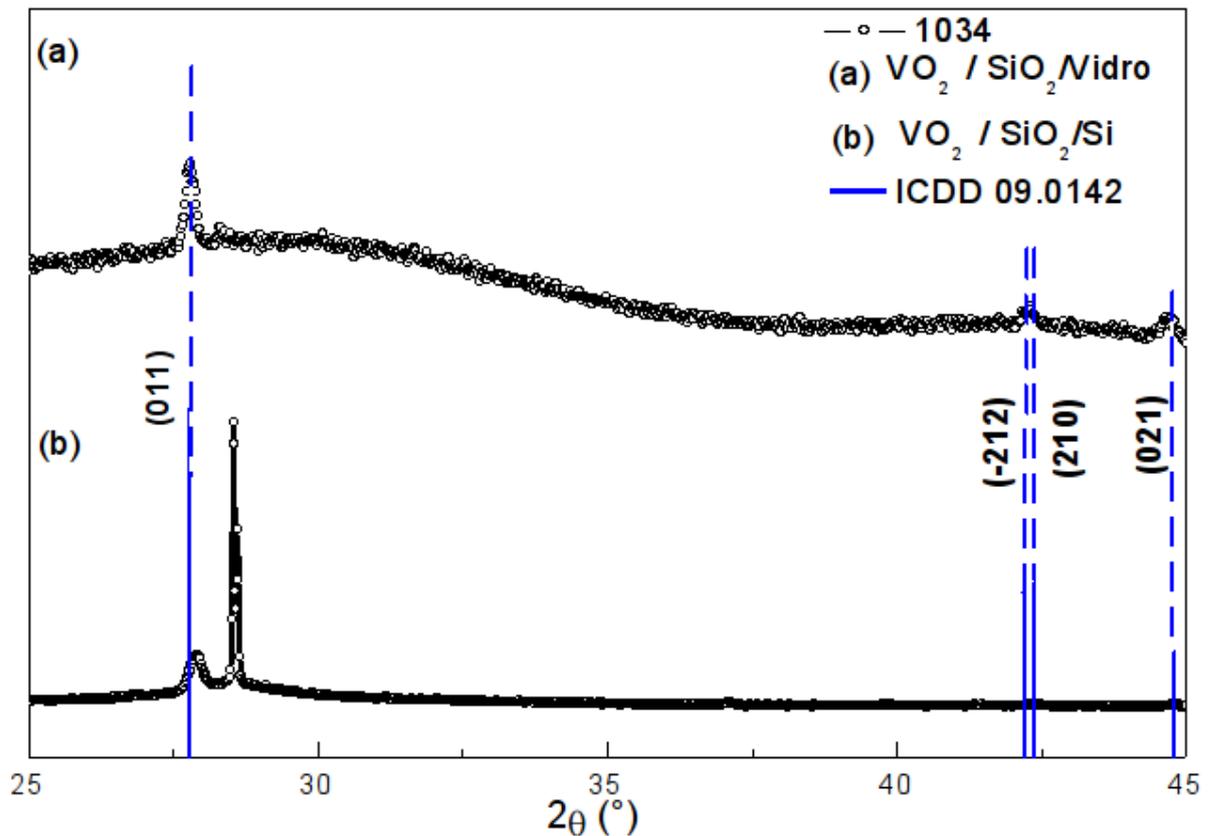


Figura 4.4: Os difratogramas (a) e (b) são de amostras de VO_2 depositadas sobre vidro e silício, respectivamente. Os picos de ambos os difratogramas são indexados pelo padrão ICDD 09.0142 (barras azuis). A pressão parcial utilizada durante o processo de deposição foi de 4% de O_2 . A textura no plano (011) aparece para as duas amostras. Em (b) o pico mais intenso aparece deslocado em relação ao padrão e pode ser comparado com as amostras 1032 e 1033. Em (a) o pico mais intenso apresenta sua posição coincidente com o padrão.

O difratograma apresentado na fig.4.5 corresponde a amostra 1035 depositada sobre silício com pressão parcial de O_2 de 5%. Certamente é a amostra, entre todas, que apresenta melhor relação intensidade/ruído, é texturizada no plano (011), a largura do pico é estreita, o que denota a formação de grãos grandes. As intensidades dos picos nas posições $2\theta = 42,33^\circ$ e $2\theta = 44,71^\circ$ foi consideravelmente aumentada em relação as outras amostras. É possível perceber que nesta amostra, o pico mais intenso também se apresenta deslocado à direita do padrão, sugerindo assim que todas as amostras depositadas sobre silício apresentem estresse do tipo tênsil.

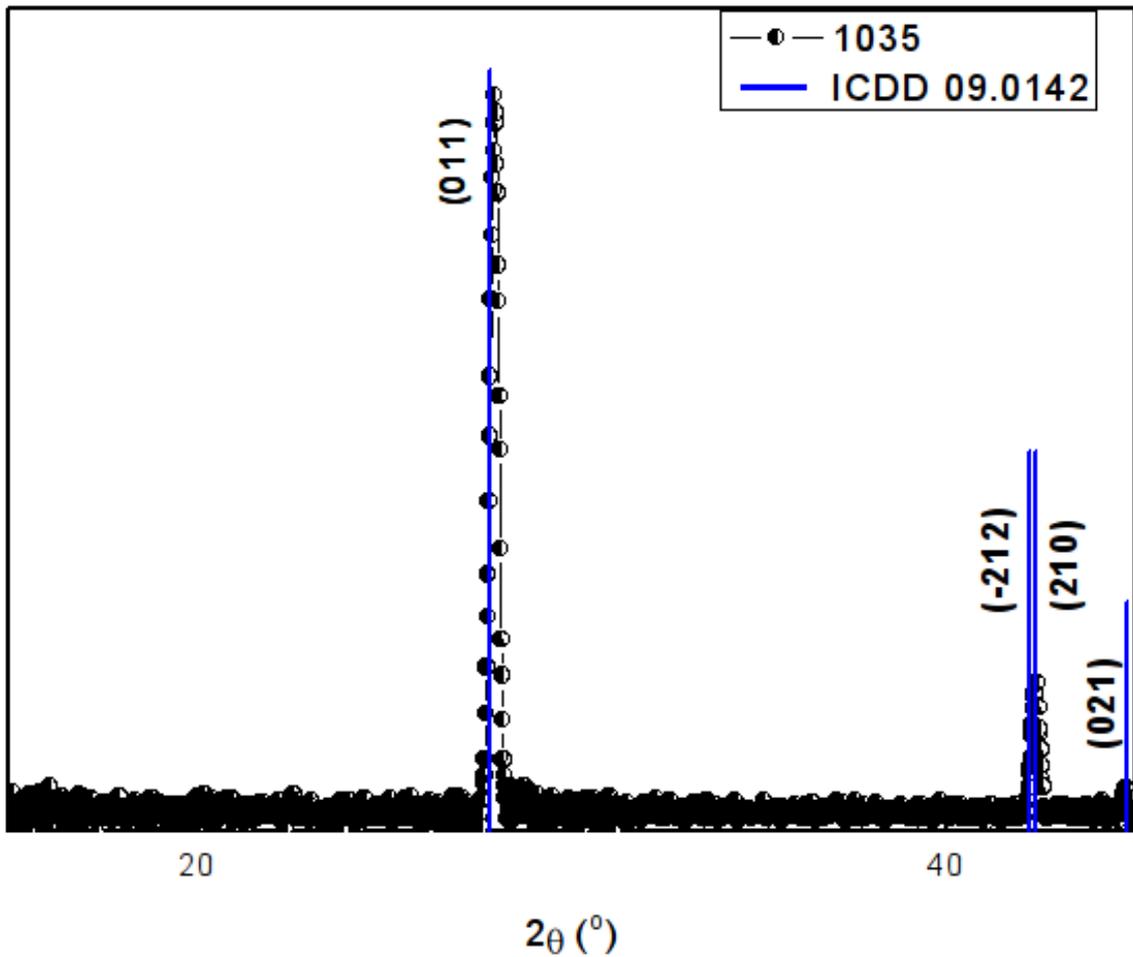


Figura 4.5: Difratoograma da amostra de VO_2 depositada em substrato de silício. O pico que representa o plano da textura (011) aparece deslocado à direita, sugerindo que esta amostra também apresenta estresses do tipo tênsil e pode ser comparada com as outras amostras depositadas sobre silício, já discutidas.

Os parâmetros de deposição para a amostra 1035 (usando pressão de 5% de O_2), foram repetidos na deposição de uma amostra de VO_2 sobre substrato de safira randômica, designada de 1039 que está apresentado na fig.4.6. O resultado foi a formação do plano (020) como já observado por outros autores [49]. É possível ver também a inversão na textura da amostra, apresentando-se esta no plano (020) (ficha ICDD 43.1051). O pico na posição $2\theta = 37,69^{\circ}$ é referente ao substrato de safira.

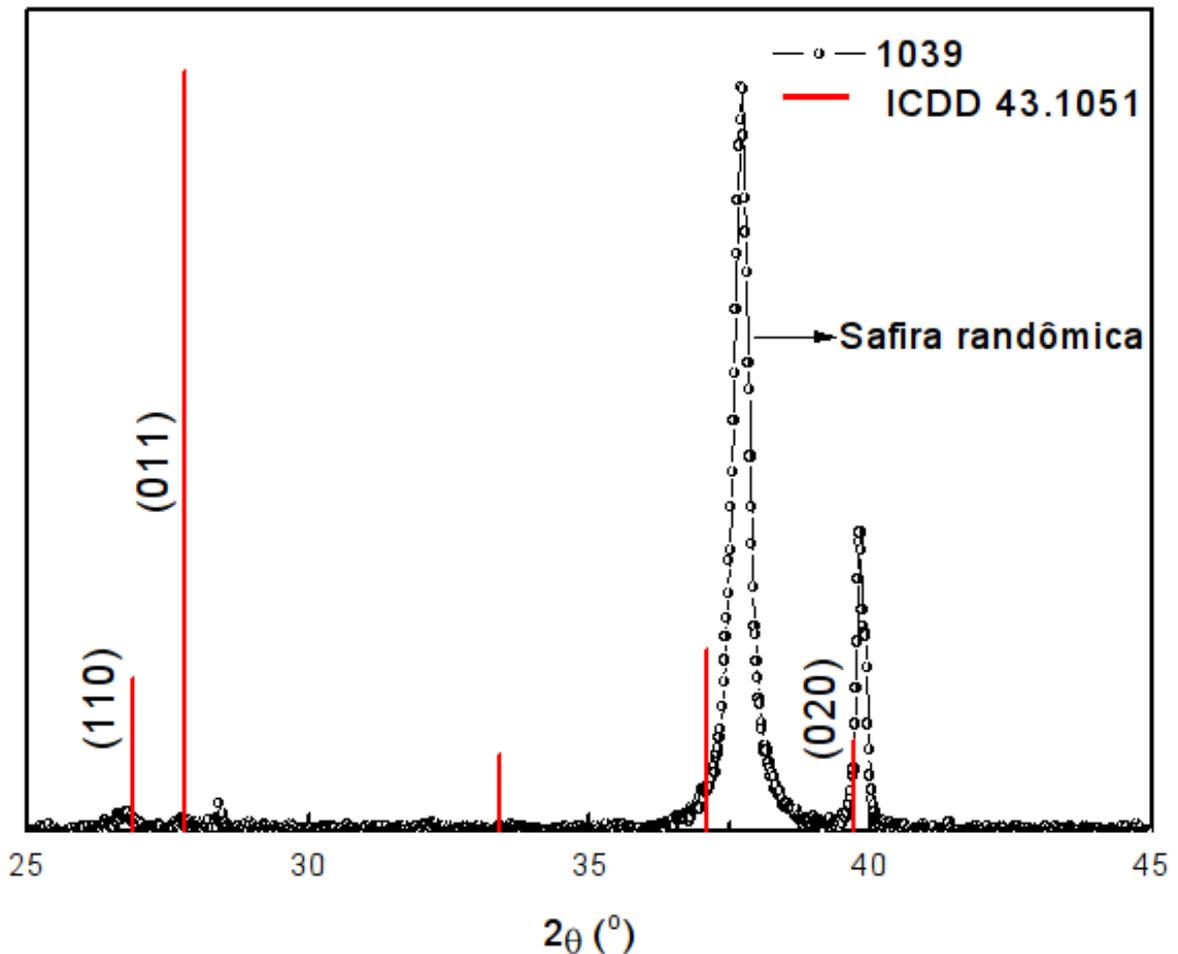


Figura 4.6: Difratoograma da amostra 1039 que apresenta a formação de dióxido de vanádio, indexado pelo padrão ICDD 43.1051 (barras vermelhas). O tipo de substrato utilizado foi safira randomicamente orientada. Este filme apresenta textura no plano (020) observada em outros filmes depositados em substrato de safira. A formação deste plano também foi observada na amostra 1033.

Em resumo, foi possível acompanhar a evolução da relação entre o aumento da pressão parcial de oxigênio na câmara e algumas características do óxido de vanádio formado sobre diferentes substratos. Analisando o conjunto de difratogramas, comprova-se que o controle preciso na atmosfera durante a deposição é fundamental no controle do material produzido, não apenas na sua estequiometria mas na sua morfologia. O uso de diferentes substratos leva a diferentes texturizações das amostras. Através da análise das larguras de meia intensidade, diferenças na formação de grãos e nos estresses induzidos podem ser identificados. As amostras, 1032, 1034, 1035 formam VO_2 , texturizadas no plano (011), correspondente a fase monoclinica na posição $2\theta = 27,89^\circ$ coerente com o padrão de difração ICDD 09.0142, a menos do deslocamento à direita do padrão nas amostras depositadas sobre silício.

A partir desta primeira caracterização, escolhemos a amostra 1032, para fazer medidas de difração raios-X em função da temperatura, porque esta estava entre as amostras com melhor

texturização. A faixa de ângulos escolhida para as medidas foi de 26 a 29° porque nesta faixa está incluído, além do pico (011) da fase M1, o pico (110) da fase rutila, que emerge até o final da transição cristalográfica. Como a amostra é altamente texturizada e ambas as fases apresentam picos próximos, medidas relativamente rápidas podem ser realizadas em uma janela estreita, o que minimiza erros introduzidos por flutuações na temperatura da amostra durante a medida.

4.2 Difratomogramas em função da temperatura para a amostra 1032

Após a adaptação do aquecedor dentro do difratômetro, foram feitos testes de posicionamento. Foi necessário garantir que, com o aumento de temperatura, não houvesse nenhum deslocamento da amostra, por dilatação de alguma peça do aquecedor. Estes testes foram feitos através de medidas DRX da superfície superior do aquecedor de alumínio para várias temperaturas.

As medidas DRX em função da temperatura estão classificadas da seguinte forma:

Grupo 1	Medida para temperaturas abaixo da transição.
Grupo 2	Medidas nas temperaturas da transição.
Grupo 3	Medidas acima da temperatura de transição
Grupo 4	Medidas no ciclo de resfriamento

Para o grupo 1, como exemplificado pela medida apresentada na fig.4.7 (temperatura estabilizada em 28,02 °C), a posição do pico é em $2\theta = 27,89^\circ$ que, como já discutido anteriormente, corresponde ao pico (011) da fase monoclinica M1 com ligeiro deslocamento para a direita.

Uma medida na temperatura de 59,17°C, última do primeiro grupo e feita em temperatura logo abaixo do início da transição, aparece na figura 4.8. Nesta temperatura a fase R começa a surgir (posição $2\theta = 27,68^\circ$) neste ponto existe uma coexistência das fases M1 e R. A contribuição da fase R, que ainda é pequena para esta temperatura, aumenta até que todo o material transite para a fase tetragonal.

Outro aspecto interessante é a pequena saliência na posição $2\theta = 27,46^\circ$, destacada no difratograma 4.8 pelo círculo vermelho, diferenciando este difratograma dos demais grupos. Esta saliência evolui para um par de picos satélites claramente identificados nos difratogramas dos grupos 2 e, até certo ponto, 3. Para algumas temperaturas, portanto, temos a coexistência não de duas, mas sim três fases: M1, M2 e R.

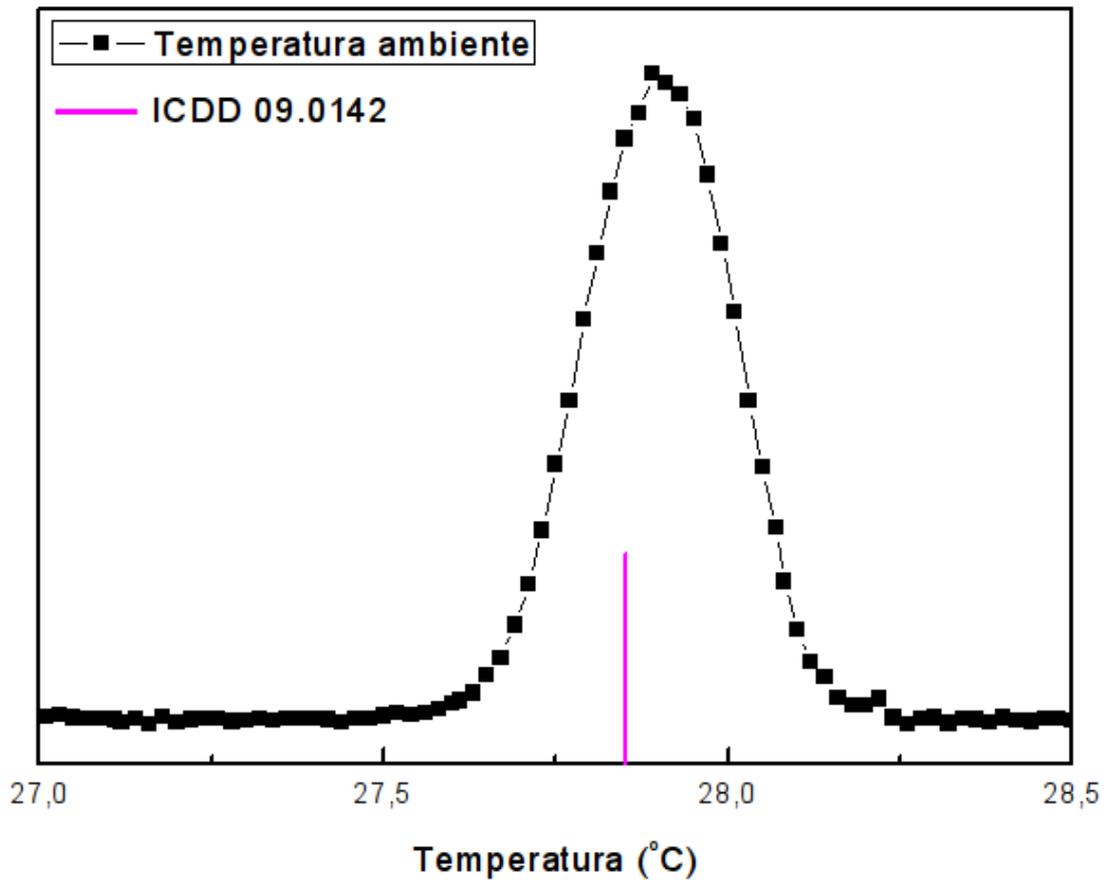


Figura 4.7: Difratograma medido a temperatura ambiente, onde o pico representa o plano (011) da fase monoclinica M1.

Estes picos estão associados com o surgimento de uma fase M2. Esta fase foi observada em materiais massivos submetidos a estresses ao longo de direção c_r , tanto aplicados por pressão externa, como por pressões internas que aparecem quando o material é dopado com pequenas quantidade de Al ou Cr. Como visto na seção 2, esta fase é comum em nanofios, *nanobeams* e nanocristais [19][25][42][74], mas esta é a primeira vez em que ela é observada em filmes finos policristalinos de VO_2 depositados por *sputtering*.

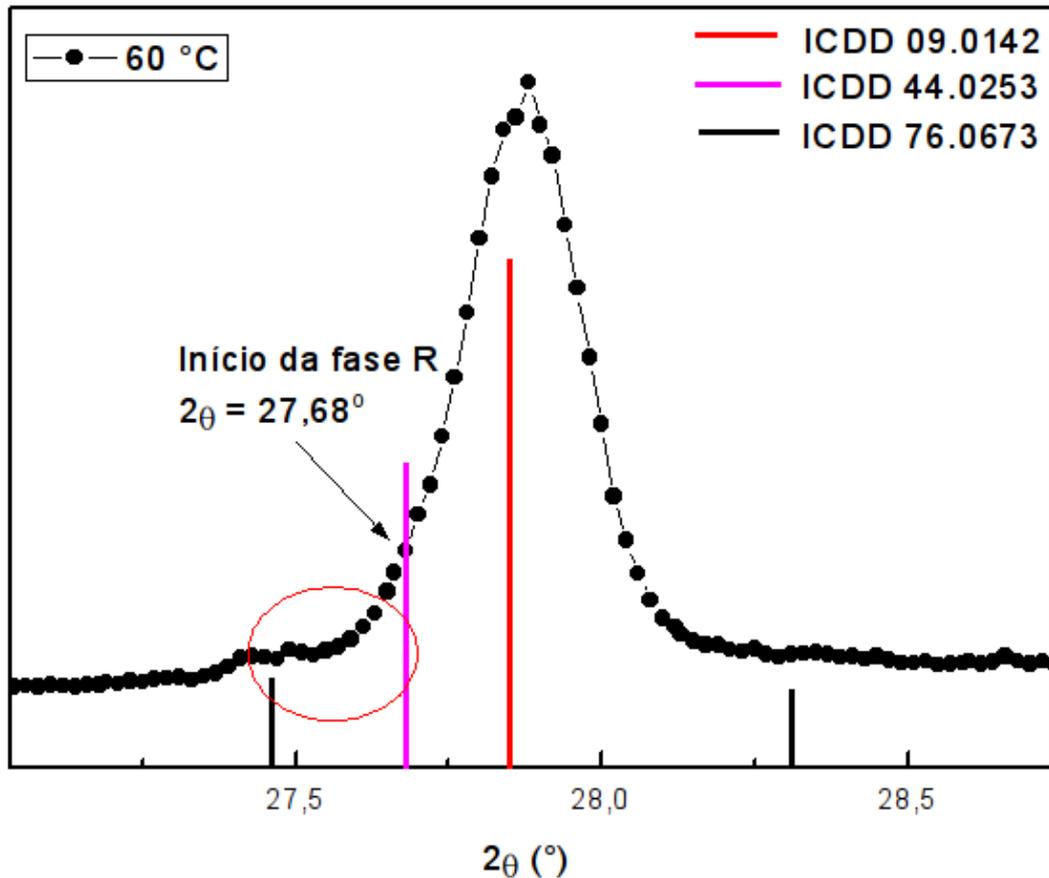


Figura 4.8: Difratoograma medido a temperatura próxima de 60°C. É possível ver a predominância da fase M1 que está representada pela barra em vermelho. O surgimento da fase R está esquematizado pela seta no gráfico, indicando a posição do pico representado a fase rutila (barra magenta). A fase M2 também começa a aparecer nesta temperatura e pode ser identificada ao ser comparada com o padrão podendo ser demonstrado pelas barras pretas.

A coexistência das fases M1, M2 e R permanece na amostra e pode ser vista nos dois próximos conjuntos de difratogramas. No primeiro conjunto fig.4.9, foram feitas medidas nas temperaturas próximas a 65, 68 e 72°C, onde é possível notar um alargamento do pico causado pela fase R coexistindo com a M1. A contribuição da fase M2 se torna mais intensa no difratograma inferior, começando a surgir o segundo pico satélite na posição $2\theta = 28,3^\circ$. Para o segundo conjunto de difratogramas fig.4.10, foram feitas medidas nas temperaturas próximas a 75 e 78°C, a fase rutila se torna predominante até o final da transição e a fase M2 começa a desaparecer suavemente.

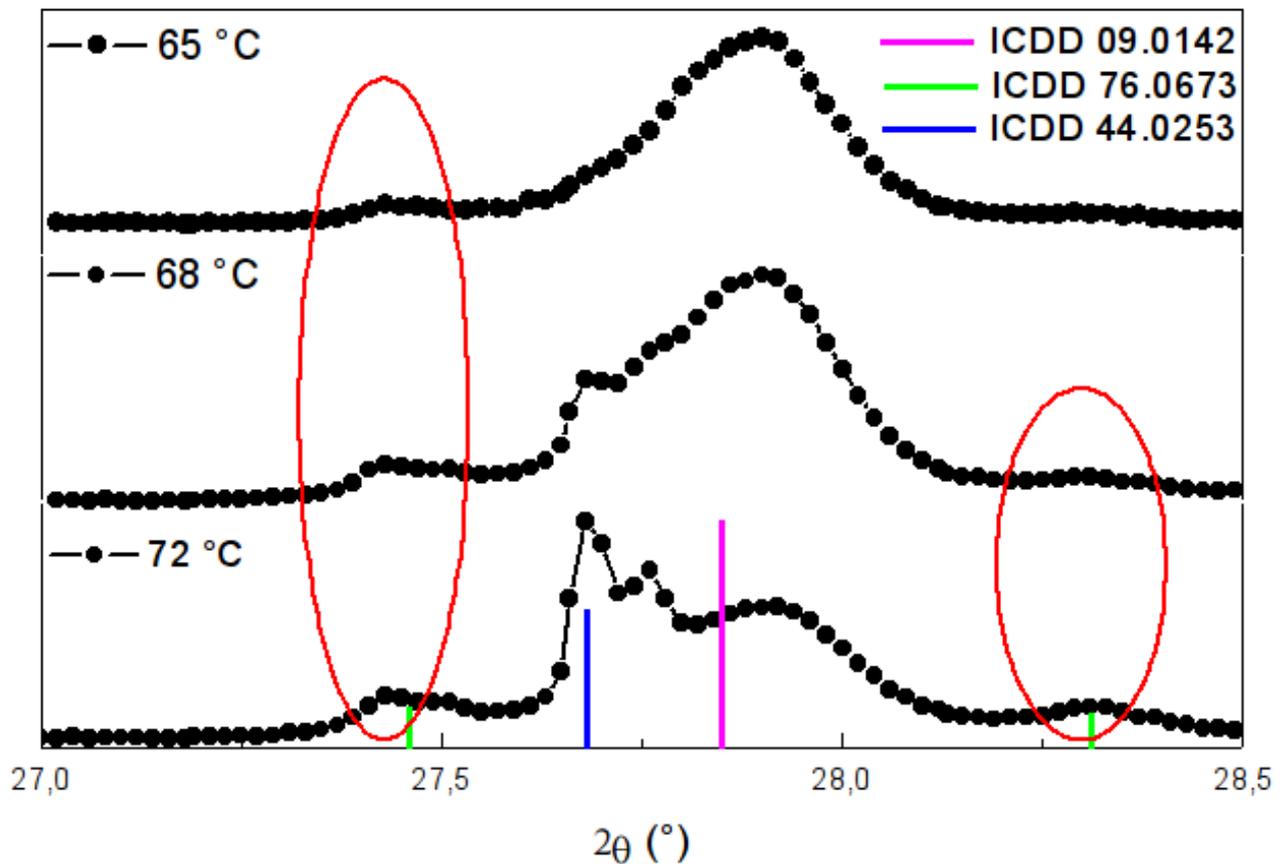


Figura 4.9: Conjunto de difratogramas medidos para as temperaturas na região de coexistência das fases M1, M2 e R. Os círculos em vermelho representam evolução da fase M2. No difratograma superior aparece somente um pico satélite na posição $2\theta = 27,46^\circ$, com o aumento da temperatura (difratograma intermediário) há o surgimento do segundo pico satélite ($2\theta = 28,3^\circ$). No difratograma inferior percebe-se o aumento na intensidade dos dois picos satélites e o pico da fase R apresenta uma redução na sua largura.

Os difratogramas do grupo 3 (fig.4.11) apresentam uma dominância do pico na posição $2\theta = 27,68^\circ$ da fase rutila. Um aspecto interessante é que mesmo a temperaturas bem acima da temperatura crítica de transição ($T = 83,97^\circ \text{C}$), e onde não há mais indícios de nenhuma contribuição da fase M1, ainda pode-se identificar um pequeno sinal associado com a fase M2.

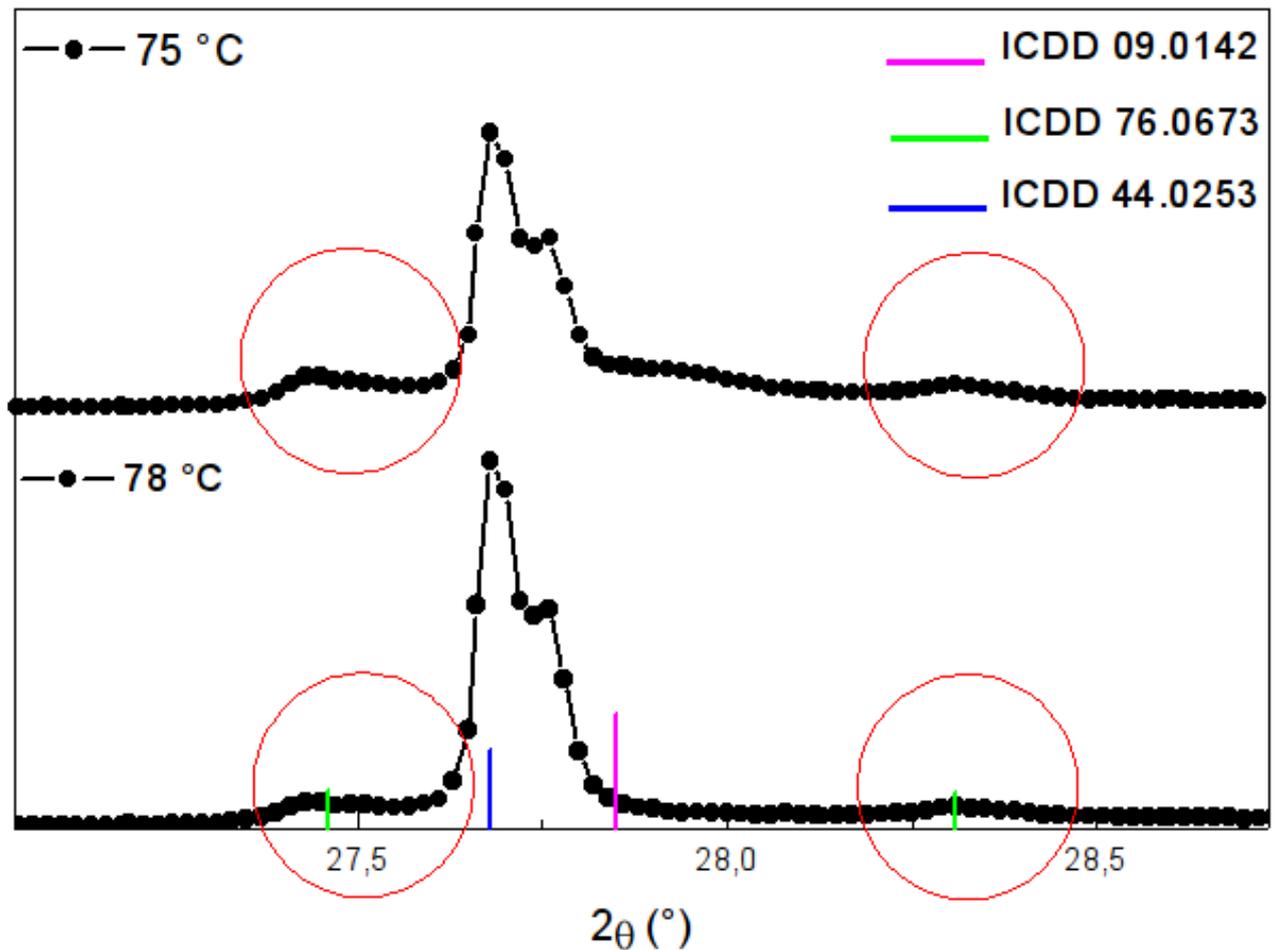


Figura 4.10: Qualitativamente, este conjunto de difratogramas mostra que a fase M1 apresenta menor contribuição que as fases M2 e R. O pico da fase rutila que já apresentava uma largura reduzida para a temperatura de 72°C, tomando a forma e a posição que ocupará até o final da transição, modificando sua intensidade.

Como no nosso aparato experimental temos o recurso de aquecer, mas não de resfriar, a amostra, a escolha de temperaturas para medida e, principalmente, do tempo para estas temperaturas é muito mais limitada. Por isto, o grupo 4 (fig.4.12) contém apenas difratogramas para três temperaturas diferentes. A barra de erro nestas temperaturas é bem maior do aquelas das medidas no ciclo de aquecimento. A partir destes dados começamos a fazer os ajustes pelo método Rietveld para todas as temperaturas.

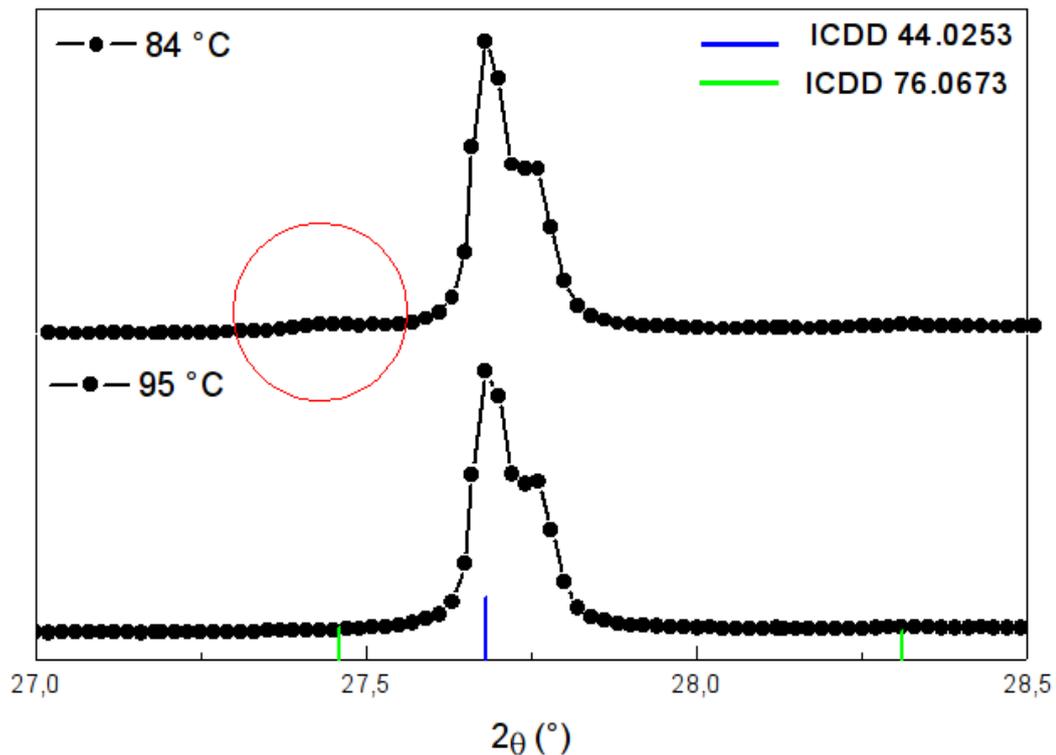


Figura 4.11: Difratogramas medidos em temperaturas acima da transição. Para a temperatura próxima a 84°C a amostra apresenta, ainda que pequena, uma contribuição da fase M2 (círculo vermelho). Para a última medida utilizando aquecimento ($\sim 95^\circ\text{C}$), a amostra apresenta todo seu material na fase R, sem qualquer contribuição da fase M2.

4.3 Análise Rietveld

Através do método Rietveld foi possível, quantificar as fases coexistentes e fases isoladas, caracterizar a estrutura cristalina, mostrando os parâmetros da célula unitária ajustados, ver a influência da orientação preferencial nos picos e realizar a análise de tamanho de grão. A reprodução dos difratogramas experimentais através de modelos permitiu, também, obter informações sobre o estresse imposto pelo substrato sobre o filme de VO_2 para as diferentes temperaturas.

As figuras 4.13, 4.14, 4.15, 4.16, 4.17, 4.18 apresentam os difratogramas experimentais e os calculados no processo de refinamento para as temperaturas ambiente, $59,17^\circ\text{C}$; $64,28^\circ\text{C}$; $67,18^\circ\text{C}$; 71°C ; $74,1^\circ\text{C}$; $77,94^\circ\text{C}$; $83,97^\circ\text{C}$; $93,57^\circ\text{C}$ e as medidas durante o resfriamento nas temperaturas 47 , 39 , 34° . As curvas em vermelho são as calculadas e em preto estão os dados experimentais. A diferença entre os dados experimentais e os calculados aparece em cinza. As contribuições das fases individuais estão representadas pelas cores magenta, azul e verde, para as fases monoclinica M1, tetragonal R e monoclinica M2, respectivamente.

Antes de passar para a apresentação e discussão dos resultados numéricos do refinamento,

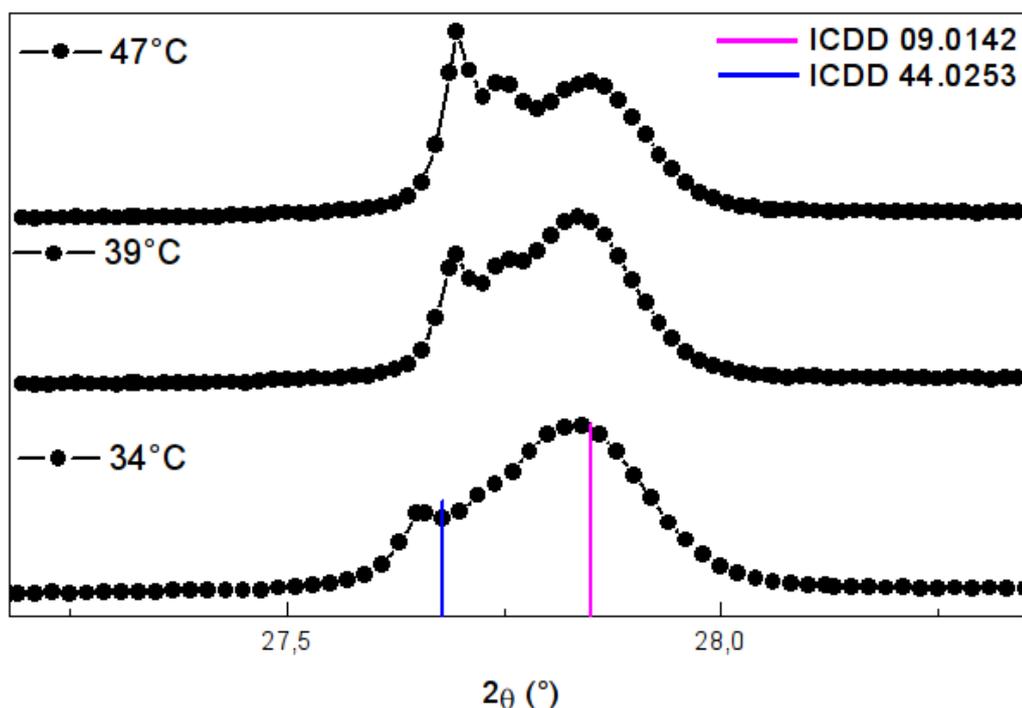


Figura 4.12: Difratomogramas da amostra durante seu resfriamento. Durante este processo, os três difratogramas são comparáveis aos apresentados na figura 4.9, exceto a contribuição da fase M2, que não apresenta nenhum sinal.

é importante ressaltar algumas características deste refinamento quando uma janela estreita é utilizada. Pela limitação do tempo de medida, o número de pontos experimentais é relativamente reduzido. Além disto, por ser estreita, a janela cobre apenas 1 ou dois picos para cada uma das fases. Por esse motivo, o processo de refinamento automático pelo software frequentemente não converge. Mesmo quando a convergência ocorre, mínimos locais são atingidos, o que pode ser facilmente identificado por uma inspeção visual do ajuste. Disto decorrem algumas consequências importantes. A primeira delas é a de que os resíduos ao final do refinamento são sistematicamente maiores do que aqueles obtidos com difratogramas completos. A segunda é que a liberação de um número muito grande de parâmetros ajustáveis leva facilmente a resultados sem nenhum sentido físico. No refinamento dos difratogramas apresentados a seguir foram liberados para refinamento apenas os parâmetros que tivessem uma justificativa física consistente no contexto do trabalho. Por último, um acompanhamento visual de cada passo do processo é obrigatório, para evitar que o programa evolua para mínimos locais.

Para o grupo 1, o difratograma pode ser bem ajustado usando apenas a fase monoclinica, como era esperado. Os parâmetros ajustados, para a temperatura ambiente, estão na tabela 4.1.

Os parâmetros da rede refinados são ligeiramente menores do que os dados tabelados o que sugere que o material está sob estresse tênsil. O valor utilizado para o tamanho de grão está próximo de 100 nm, mas este valor deve ser tomado com cautela porque outras contribuições

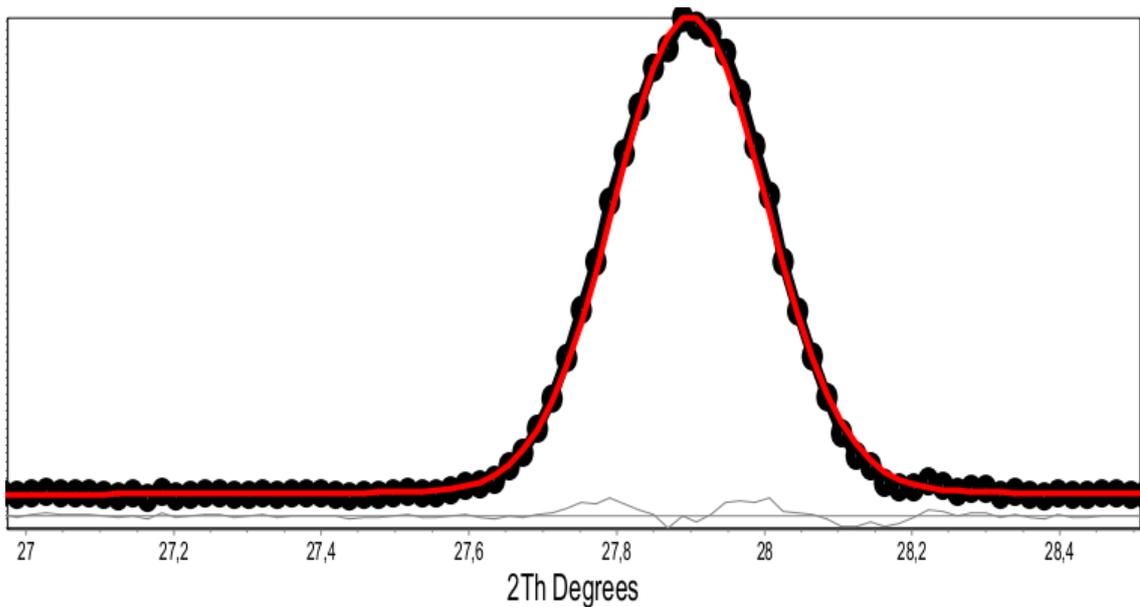


Figura 4.13: Ajuste dos dados experimentais a temperatura ambiente utilizando a fase monoclínica

Tabela 4.1: Parâmetros ajustados para difratograma a temperatura ambiente utilizando a fase monoclínica (M1).

Fase	M1
Ângulo (°)	122,6 (fixo)
Parâmetro da célula unitária (ângstroms)	$a = 5,746$ $b = 4,527$ $c = 5,387$
Cry Size L (nm)	151
Cry Size G (nm)	82
Orientação preferencial	0,3 (0 1 1) (fixo)

para a largura do pico não estão incluídas. Em especial, as contribuições de "*strains*" que serão discutidas mais tarde não foram consideradas aqui. Um parâmetro importante é a orientação preferencial que foi mantido fixo no valor 0,3 (sendo 0 o valor para um material totalmente texturizado e 1 para o material completamente randômico). Este valor foi refinado anteriormente com o difratograma medido em uma larga faixa de ângulos (ver fig.4.2). Isto foi necessário porque a textura é determinada pela razão das intensidades dos picos de várias orientações diferentes.

O ajuste para a temperatura de 60°C, apresentado na fig. 4.14 mostra a contribuição das três fases M1, M2 e R, confirmando que a forma do pico está relacionada com a presença da fase R, a partir da temperatura de 60°C. As tabelas a seguir apresentam os valores dos parâmetros obtidos pelos dados ajustados.

É possível observar na tabela 4.2 uma diminuição no tamanho de grão para a fase M1,

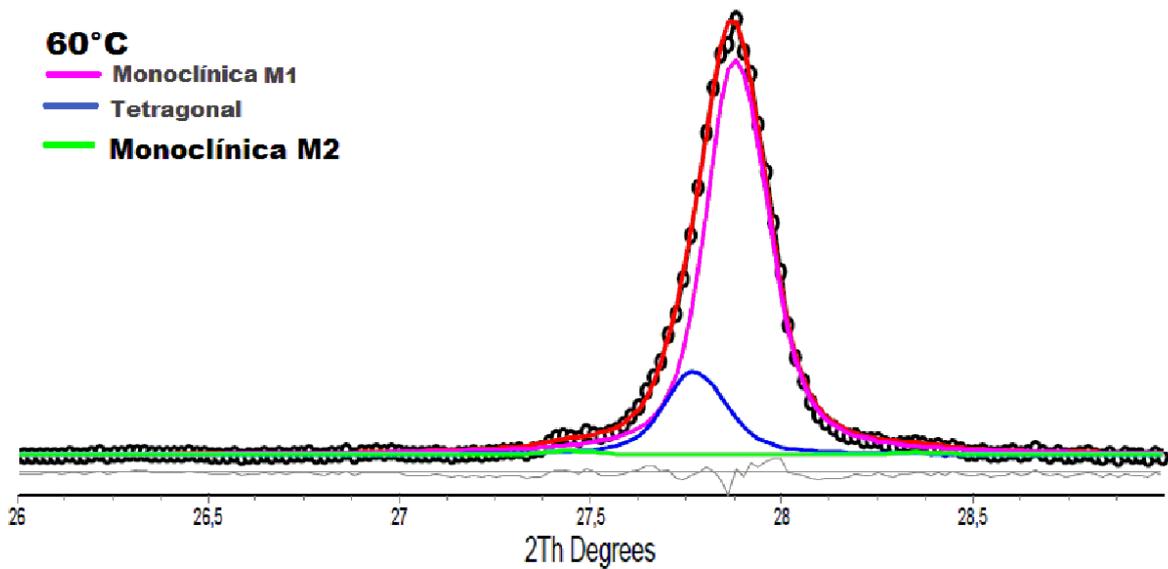


Figura 4.14: Ajuste dos dados experimentais correspondentes a medida no início da transição ($T \simeq 60^\circ\text{C}$). Através da simulação é possível notar que a fase M1 possui maior contribuição em relação as outras fases coexistentes.

comparado com o tamanho à temperatura ambiente. Os parâmetros a, b sofreram uma leve diminuição, enquanto o parâmetro c um leve aumento. Para a fase M2 (tabela 4.3), usamos dois valores de orientações preferenciais, que ajustam os dois picos satélites, sendo que o da esquerda começa a surgir antes que o da direita.

Tabela 4.2: Valores que ajustam os dados experimentais para $T \simeq 60^\circ\text{C}$, utilizando a fase monoclínica M1

Fase	M1
Ângulo ($^\circ$)	122,6 (fixo)
Parâmetro da célula unitária (ângstroms)	$a = 5,708$ $b = 4,488$ $c = 5,416$
Cry Size L (nm)	95
Cry Size G (nm)	95
Orientação preferencial	0,3 (0 1 1)

Os ajustes para as temperaturas correspondentes a transição, estão apresentados nas figuras abaixo (figs.4.15; 4.16).

Tabela 4.3: Valores que ajustam os dados experimentais para $T \simeq 60^\circ\text{C}$, utilizando a fase monoclinica M2.

Fase	M2
Ângulo ($^\circ$)	91,85 (fixo)
Parâmetro da célula unitária (ângstroms)	$a = 9,053$ $b = 5,922$ $c = 4,519$
Cry Size L (nm)	130,1
Cry Size G (nm)	Não usado
Orientação preferencial	0,3 (2 0 -1) 0,46 (2 0 1)

Tabela 4.4: Valores que ajustam os dados experimentais para $T \simeq 60^\circ\text{C}$, utilizando a fase tetragonal R.

Fase	R
Parâmetro da célula unitária (ângstroms)	$a = b = 4.542$ $c = 2.873$
Cry Size L (nm)	97
Cry Size G (nm)	97
Orientação preferencial	0,3 (1 1 0) (fixo)

Ainda na temperatura próxima de 84°C foi mantida a fase M2 juntamente com a tetragonal (fig.4.17). Já em 95°C , quando a transição está completamente concluída, somente a fase R está presente, como esperado. Devemos observar o tamanho de grão obtido neste ajuste, 300 nm. Ele decorre da diminuição significativa na largura de meia intensidade do pico, que pela relação de Debye Scherrer leva a um tamanho de grão que é cerca de três vezes maior do que aqueles na fase M1.

Foram realizados ajustes para os difratogramas realizados durante o ciclo de resfriamento da amostra cujos resultados podem ser vistos na fig.4.18.

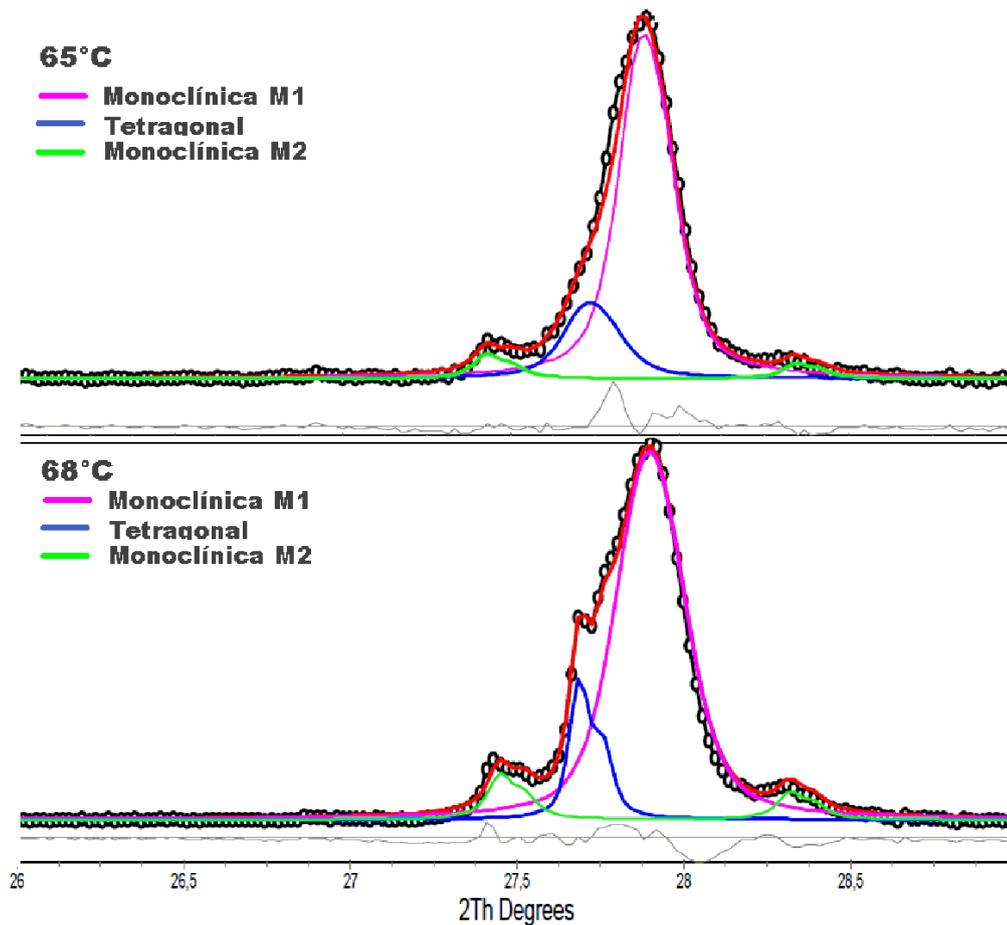


Figura 4.15: Ajustes dos difratogramas para as temperaturas na região de transição. Ambos mostram o aumento na intensidade da fase M2. Aqui também é possível notar a modificação na largura do pico. Ao analisar a contribuição das fases separadamente, pode-se notar que a largura do pico da fase R apresenta uma diminuição enquanto o pico da fase M1 começa a aumentar sua largura.

Tabela 4.5: Valores dos resíduos obtidos para cada ajuste.

Temperatura	R_{exp}	$R_{exp'}$	R_{wp}	$R_{wp'}$	R_p	$R_{p'}$	D-W	GOF
30°C	3,521	3,521	79,514	79,514	7,974	7,872	0,930	22,582
60°C	3,683	3,683	99,097	99,097	8,204	8,088	0,905	26,901
65°C	3,730	3,730	85,576	85,576	10,071	9,959	0,781	22,936
68°C	2,104	2,104	133,982	133,982	9,893	9,806	0,883	63,651
72°C	2,641	2,641	89,875	89,875	9,167	9,071	0,816	34,030
75°C	2,590	2,590	185,815	185,815	11,721	11,476	0,498	71,719
78°C	2,477	2,477	175,112	175,112	14,509	14,196	0,655	70,68
84°C	2,126	2,126	99,163	99,163	10,212	9,976	0,660	46,625
95°C	2,392	2,392	222,972	222,972	15,207	14,843	0,608	93,213
47°C	2,463	2,463	91,671	91,671	6,089	6,026	1,229	37,215
39°C	2,560	2,560	73,019	73,019	6,796	6,737	0,928	28,519
34°C	2,476	2,476	67,134	67,134	5,730	5,674	0,913	27,103

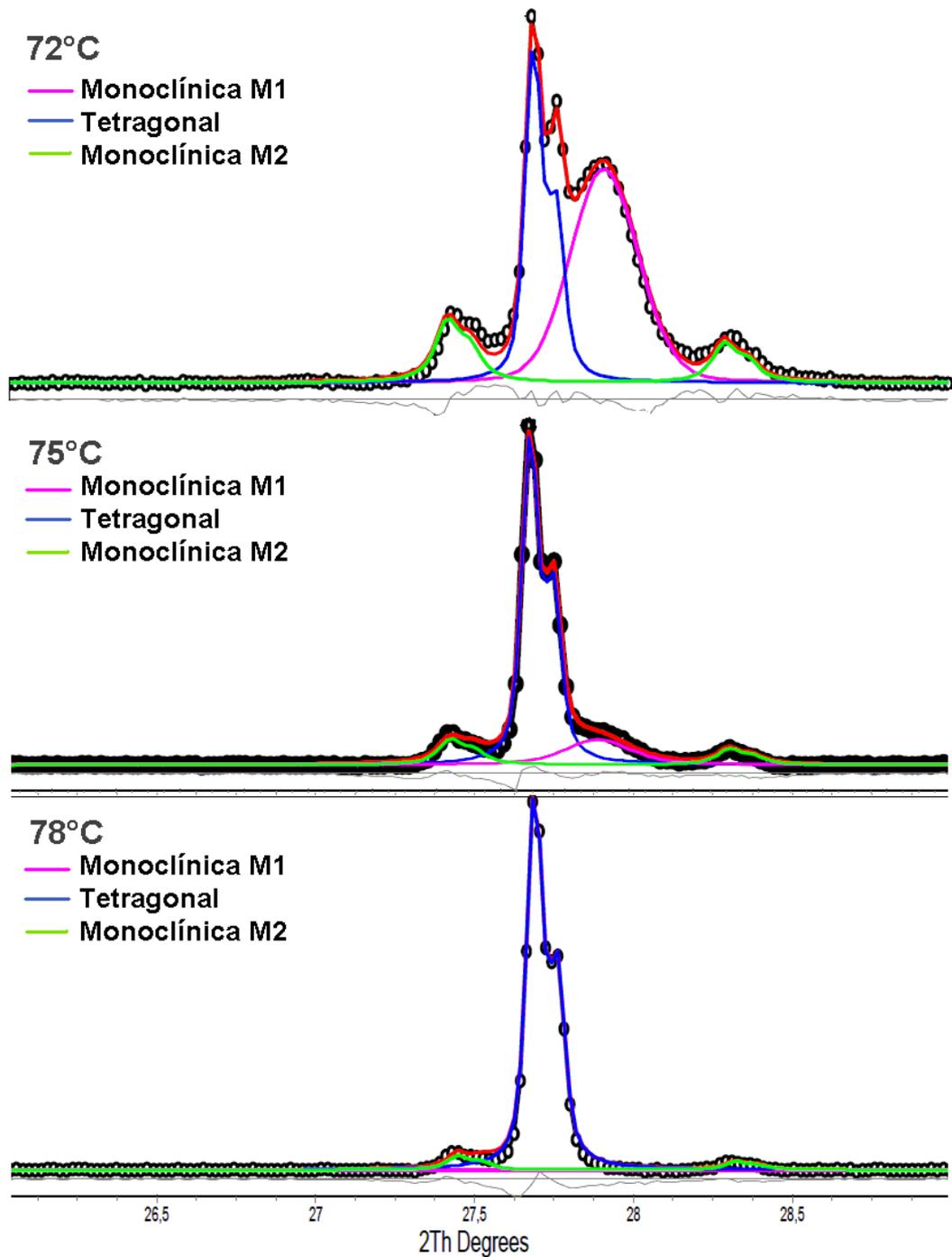


Figura 4.16: Nestes ajustes é evidenciada a variação na largura dos picos. Na temperatura de $T \simeq 78^\circ\text{C}$ a contribuição da fase M1 é muito pequena.

Os gráficos e as tabelas a seguir, reúnem as informações extraídas através dos ajustes.

No gráfico 4.19 temos os parâmetros refinados das células unitárias monoclinica M1 e tetragonal R. Os círculos representam a fase monoclinica, na cor vermelha os representam o parâmetro a e em magenta o parâmetro c . Em $T = 0$, estão os valores tabelados, que foram usados como parâmetros de entrada no Topas. À medida que a temperatura aumenta, mais precisa-

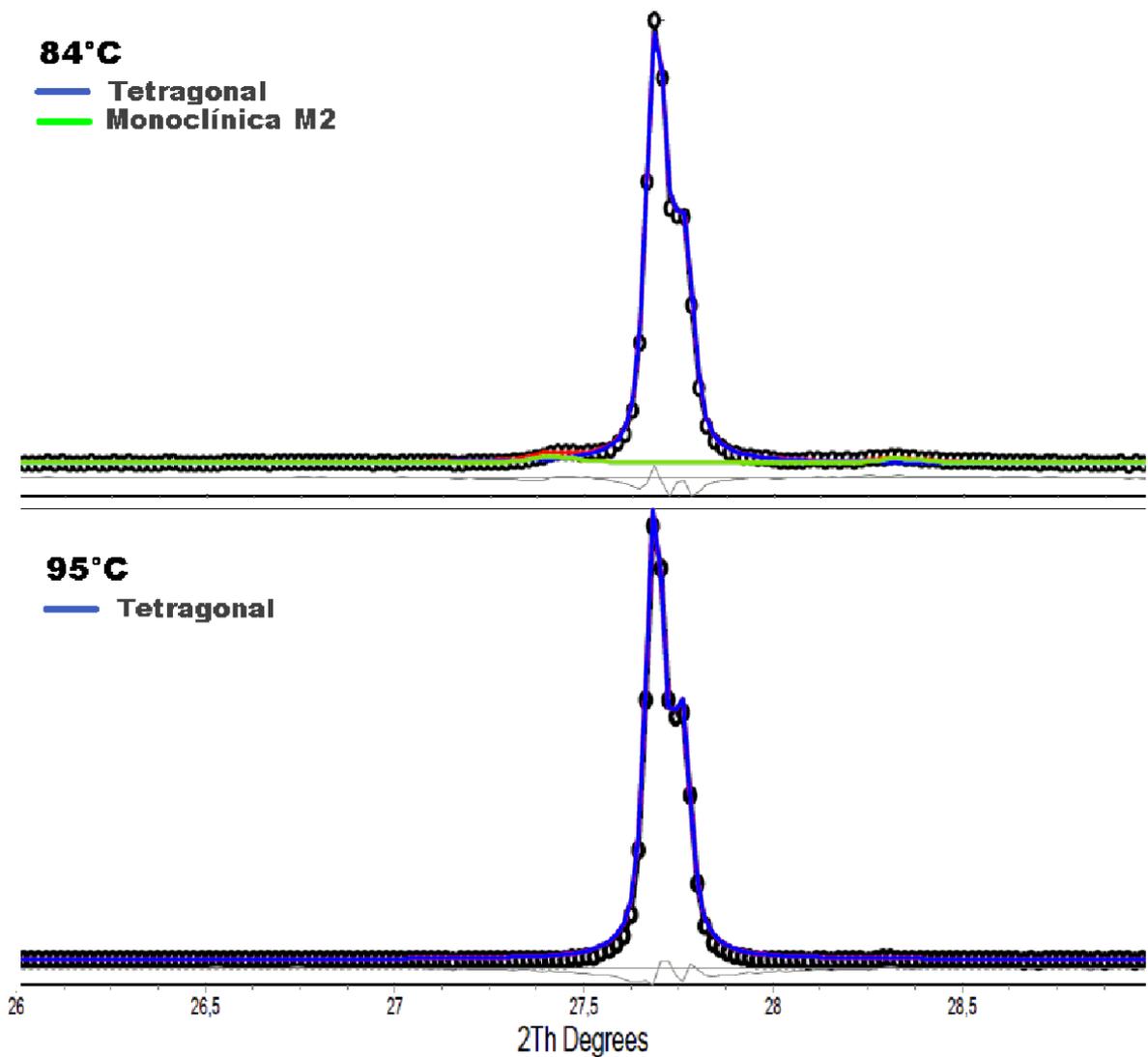


Figura 4.17: Ajustes dos dados experimentais correspondentes a temperaturas acima da região de transição, onde a fase M2 ainda aparece para temperaturas altas em torno de 84°C. A partir deste ponto a transição se completa e o difratograma pode ser ajustado utilizando somente a fase rutila ($T \approx 95^\circ\text{C}$).

mente na região de transição, os parâmetros a e c sofrem variação com relação aos parâmetros iniciais, como pode ser constatado na tabela 4.6. Uma das causas desta variação, é a existência de tensões armazenadas na amostra, causando uma reorganização da célula unitária com a variação da temperatura. Pela relação descrita por Zylbersztejn e Mott [22], podemos relacionar os valores do parâmetro a da fase monoclinica com o parâmetro c da fase monoclinica R, ou seja, $a_{M1} = 2 c_R$.

O refinamento dos parâmetros da célula unitária não pode ser obtido de maneira confiável tomando apenas o pico (110) da fase rutila, pois ambos os vetores a e b formam ângulo com a perpendicular (sendo o vetor c paralelo ao substrato e não interferindo portanto, diretamente sobre a posição do pico). Os picos correspondentes na fase M1 seguem a mesma

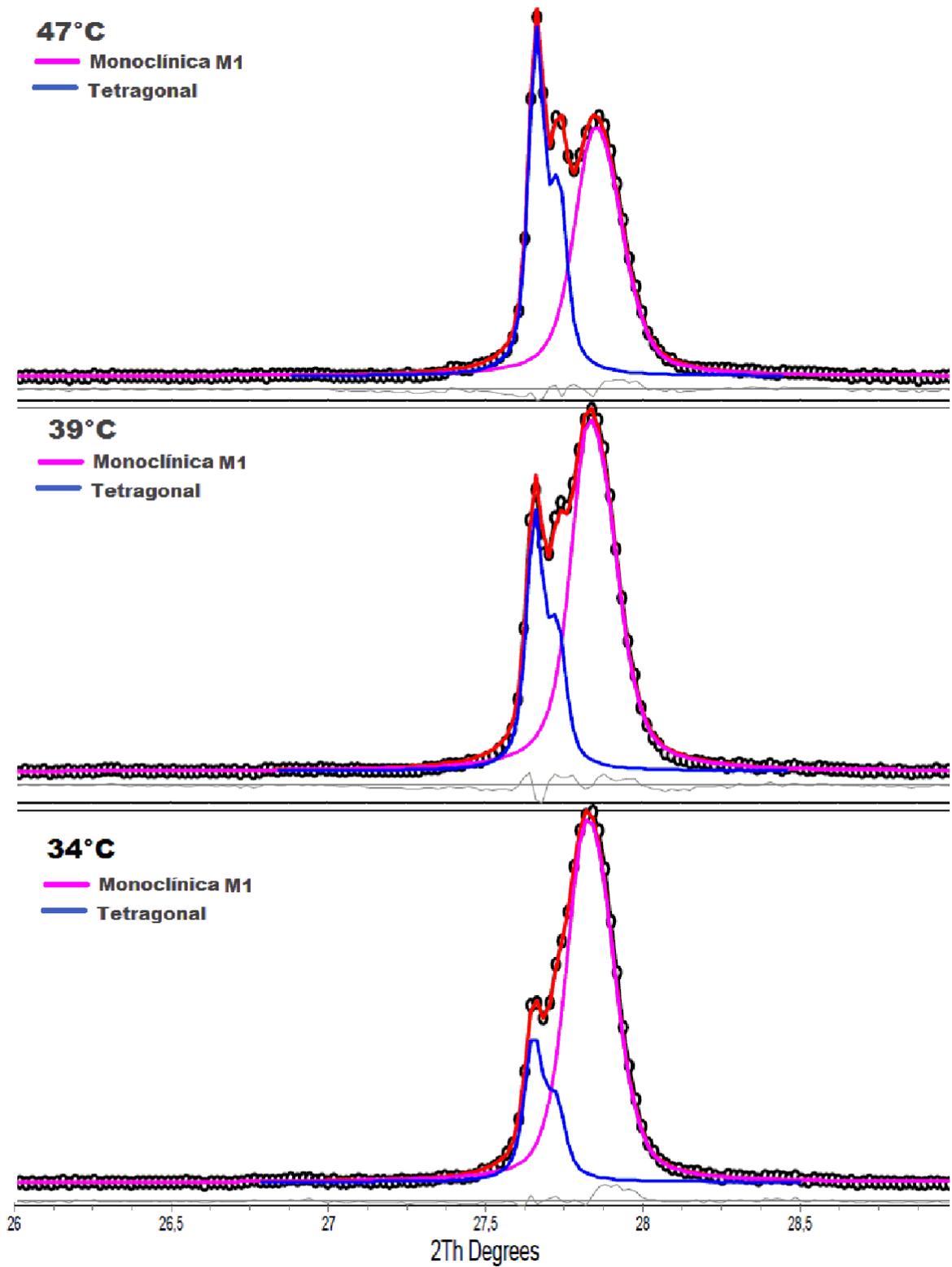


Figura 4.18: Ajustes dos dados experimentais referentes ao ciclo de resfriamento da amostra. A fase M2 não foi utilizada, somente a fase M1 e R. É necessário comentar que no final deste ciclo a amostra não retornou totalmente para a fase M1, provavelmente pelo sistema apresentar uma transição de primeira ordem.

restrição. Os valores dos parâmetros refinados, em si, devem ser tomados com cuidado. Mas é interessante observar que os parâmetros da célula unitária R mantém-se praticamente constantes ao longo da transição, e próximos dos valores tabelados. Aqueles para a fase M1, em especial o parâmetro a , sofrem alterações na região de transição, uma vez mais indicando a presença de estresses.

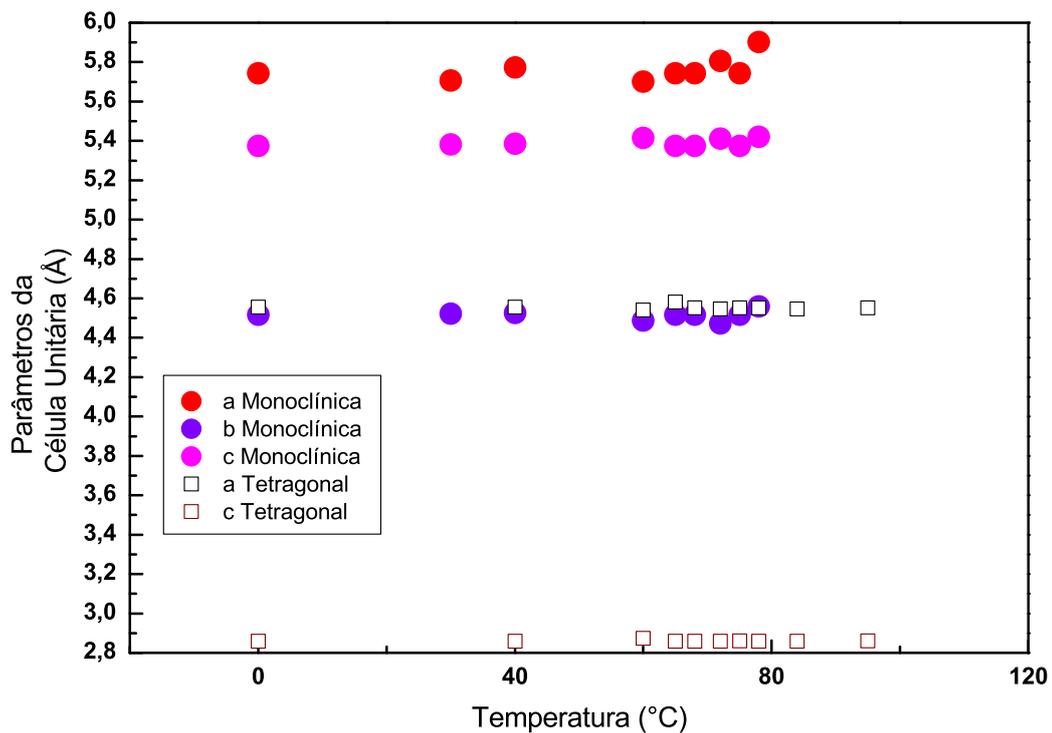


Figura 4.19: Gráfico dos parâmetros ajustados para a célula unitária - fases monoclinica e tetragonal

Dados sobre os volumes das células unitárias e percentuais de cada uma das fases, em função da temperatura, são apresentados nas figuras 4.20 e 4.21. Novamente, as pequenas flutuações são observadas mais nas fases monoclinicas do que na fase R, o que está vinculado com os parâmetros da célula unitária refinados. A fase M2, mesmo que presente apenas na transição, chega a representar praticamente a metade da amostra, mostrando que a sua presença tem um papel importante na transição cristalográfica do VO_2 .

Tabela 4.6: Valores ajustados dos parâmetros da célula unitária em função da temperatura onde havia contribuição da fase M1

Temperatura	Parâmetros Cel. Unit.
30°C	$a = 5,746$ $b = 4,527$ $c = 5,387$
40°C	$a = 5,486$ $b = 4,525$ $c = 5,385$
60°C	$a = 5,708$ $b = 4,488$ $c = 5,416$
65°C	$a = 5,743$ $b = 4,517$ $c = 5,375$
68°C	$a = 5,743$ $b = 4,517$ $c = 5,375$
72°C	$a = 5,806$ $b = 4,473$ $c = 5,412$
75°C	$a = 5,743$ $b = 4,517$ $c = 5,375$
78°C	$a = 5,903$ $b = 4,559$ $c = 5,420$
47°C	$a = 5,872$ $b = 4,523$ $c = 5,382$
39°C	$a = 5,940$ $b = 4,524$ $c = 5,385$
34°C	$a = 5,773$ $b = 4,527$ $c = 5,387$

Tabela 4.7: Valores ajustados dos parâmetros da célula unitária em função da temperatura onde havia contribuição da fase M2

Temperatura	Parâmetros Cel. Unit.
60°C	$a = 9,053$ $b = 5,922$ $c = 4,519$
65°C	$a = 9,053$ $b = 5,922$ $c = 4,519$
68°C	$a = 9,053$ $b = 5,922$ $c = 4,519$
72°C	$a = 9,053$ $b = 5,922$ $c = 4,519$
75°C	$a = 9,055$ $b = 5,983$ $c = 4,520$
78°C	$a = 9,053$ $b = 5,922$ $c = 4,519$
84°C	$a = 9,053$ $b = 5,922$ $c = 4,519$

Tabela 4.8: Valores ajustados dos parâmetros da célula unitária em função da temperatura onde havia contribuição da fase R

Temperatura	Parâmetros Cel. Unit.
60°C	$a = b = 4,542$ $c = 2,873$
65°C	$a = b = 4,548$ $c = 2,859$
68°C	$a = b = 4,552$ $c = 2,859$
72°C	$a = b = 4,547$ $c = 2,859$
75°C	$a = b = 4,552$ $c = 2,860$
78°C	$a = b = 4,552$ $c = 2,859$
84°C	$a = b = 4,547$ $c = 2,859$
95°C	$a = b = 4,552$ $c = 2,861$
47°C	$a = b = 4,556$ $c = 2,859$
39°C	$a = b = 4,557$ $c = 2,859$
34°C	$a = b = 4,558$ $c = 2,857$

4.4 Tamanhos de Grão - Rietveld e AFM

Os resultados obtidos pelo refinamento Rietveld dependem do tamanho de grão. Como tanto o tamanho de grão como estresses podem induzir aumento da largura de picos, foram real-

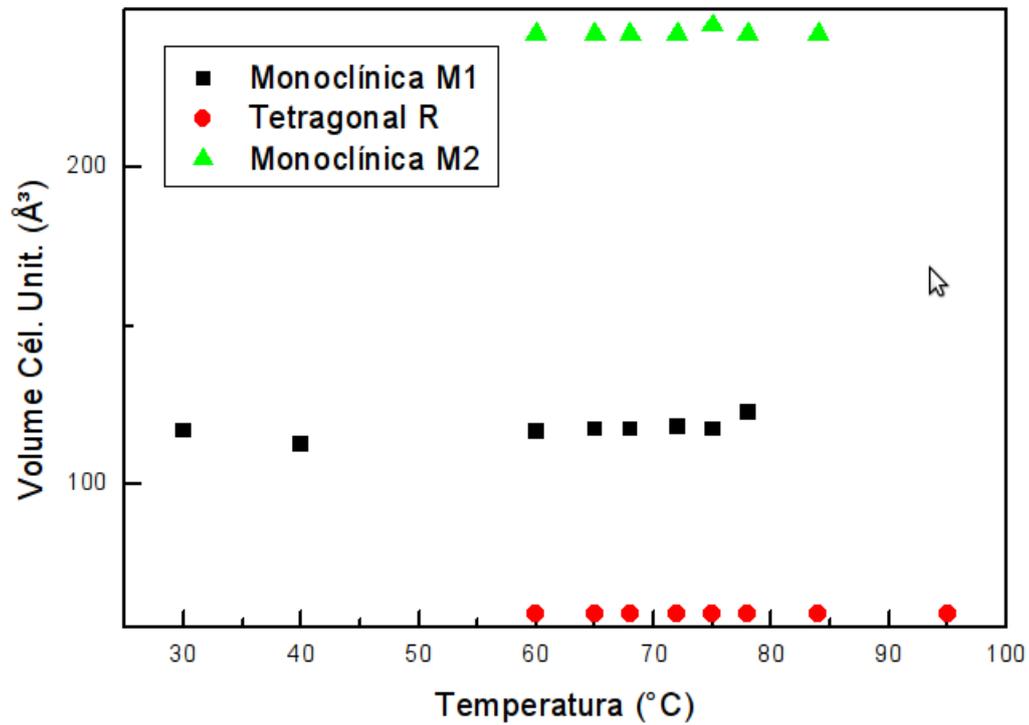


Figura 4.20: Gráfico dos valores do volume da célula unitária em função da temperatura, obtidos através dos refinamentos Rietveld. Os quadrados em preto representam os valores para a fase M1, em verde para a fase M2 e vermelho a fase R.

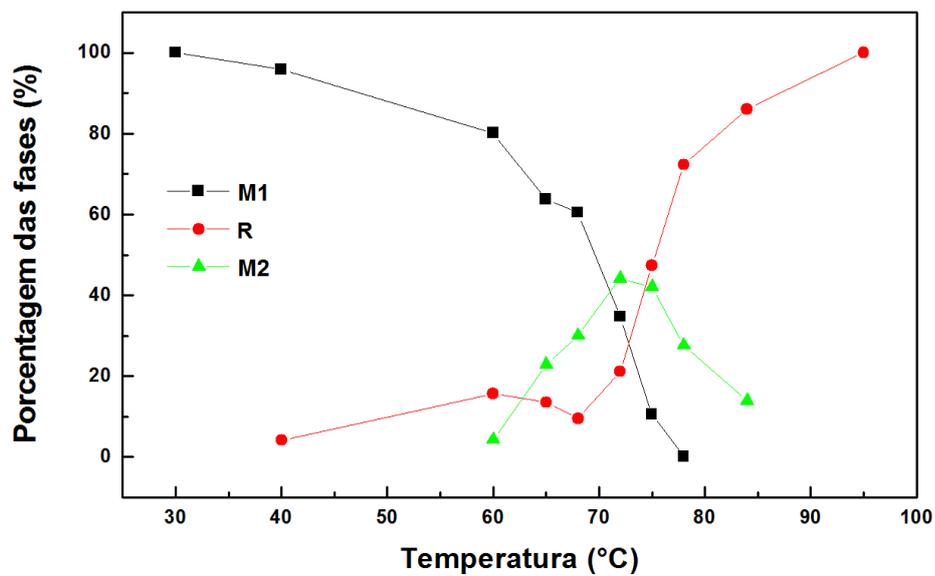


Figura 4.21: Valores das porcentagens de cada fase possibilitando fazer uma análise quantitativa da transição em função da temperatura.

izadas imagens de AFM que, por serem independentes do RX, permitem balizar a interpretação feita através deste. O TOPAS usa a equação de Debye-Scherrer 2.33 a partir das larguras de picos seja com o perfil de Lorentz seja com o de Gauss. Inicialmente, ao comparar as larguras de meia intensidade, foi notado que com o aumento da temperatura, havia uma diminuição na largura do pico. Assumindo que os tamanhos de grão são os principais responsáveis pela largura, foram realizados refinamentos que levaram aos de tamanhos de grãos apresentados na tabela 4.9 e plotados os gráficos 4.22 e 4.23.

O gráfico 4.22, onde aparecem os valores para tamanho de grão assumindo um perfil gaussiano para os picos, apresenta uma diminuição no tamanho de grão da fase monoclinica M1 à medida que a temperatura aumenta, sendo o contrário observado para a fase tetragonal. O gráfico 4.23, que apresenta valores obtidos com um perfil de Lorentz para os picos, o mesmo comportamento é observado, ainda que menos claramente. O fato de que ambos os gráficos apresentam flutuações que só podem estar relacionadas a erros é uma clara indicação de ambos os perfís podem ser importantes para a boa reprodução dos dados experimentais. Tradicionalmente, variações no tamanho de grão são reproduzidas satisfatoriamente com perfis gaussianos, levando os efeitos de "*strains*" e a assimetrias mais próximas de perfís de Lorentz.

Uma análise de tamanho de grão pode ser feita diretamente, excluindo a contribuição da energia $K_{\alpha 2}$ através do recurso de filtragem que o software comercial EVA (o mesmo que usamos para excluir a contribuição da radiação de fundo) oferece. Com isso aplicamos a relação de Debye-Scherrer, diretamente sobre a largura de meia intensidade das fases simuladas fig.4.25. Este procedimento consiste, basicamente, em usar o refinamento para deconvoluir as contribuições individuais de todas as fases, e usar estas contribuições para obter larguras de

Tabela 4.9: Valores dos tamanhos de grão obtidos através de ajustes Rietveld utilizando perfil de Gauss e Lorentz.

T(°C)	Cry size L M1 (nm)	Cry size G M1 (nm)	Cry size L R (nm)	Cry size G R (nm)
30	151	82	-	-
40	300	60	60	60
60	95	95	97	97
65	100	100	95	95
68	90	60	250	250
72	325	43	356	356
75	70	70	310	310
78	60	60	310	310
84	-	-	351,5	315
95	-	-	300	270

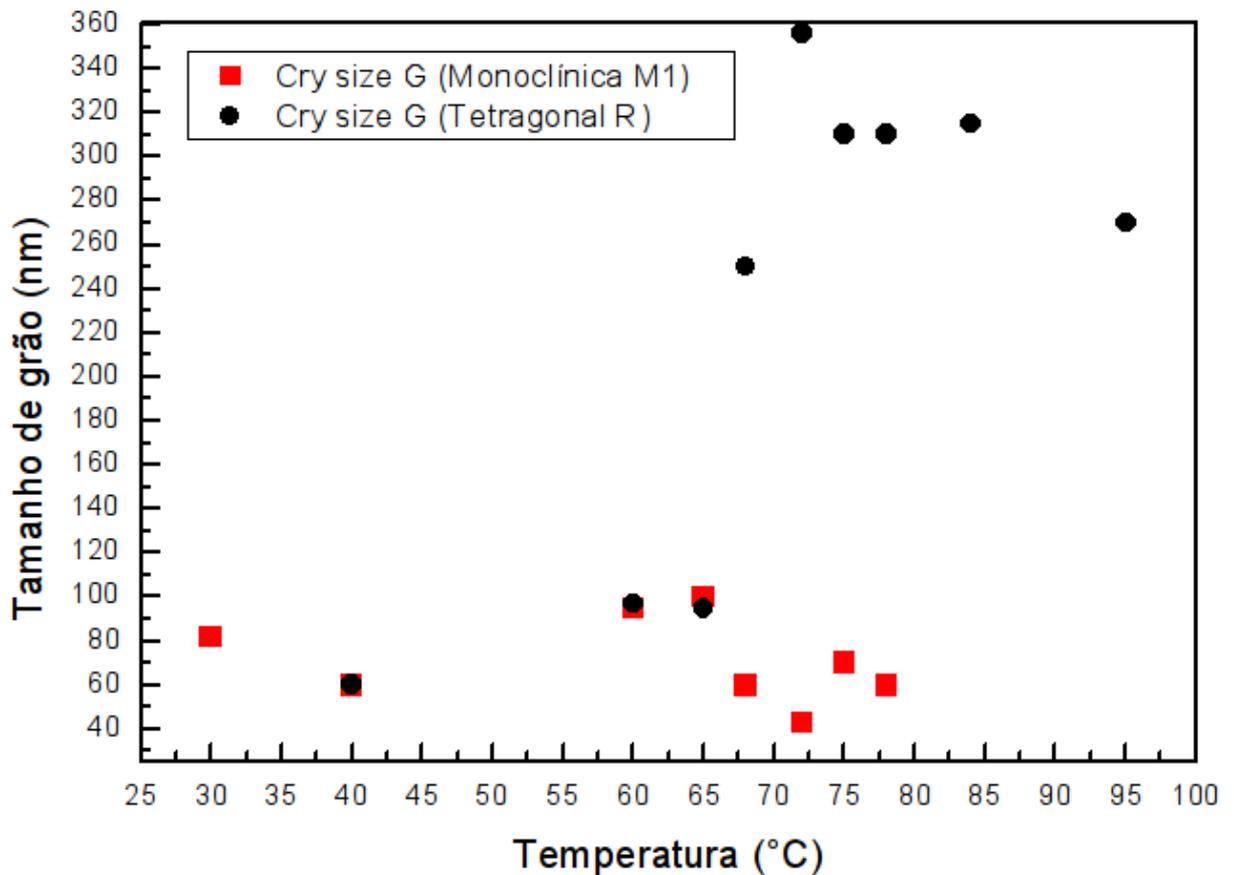


Figura 4.22: Valores de tamanho de grão ajustados utilizando perfil de Gauss.

picos.

Estes procedimentos serviram para evidenciar a mudança nas larguras dos picos com a transição (fig.4.24; 4.25). Na figura 4.25 são plotadas as larguras de meia intensidade em função da temperatura. Ao contrário de curvas anteriores, os valores da largura de meia intensidade em função da temperatura são inquestionáveis. Para identificar, no entanto, as características nas amostras que explicam estas larguras, fizemos apelo a imagens de microscopia de força atômica que fornecem uma visão topológica e morfológica das amostras. Esta técnica permite responder a algumas questões, como por exemplo, (i) por que medidas de difração de raios-X a baixos ângulos não apresentaram periodicidade? e (ii) que tipo de mudança apresentaria a imagem de microscopia quando a temperatura fosse aumentada e o sistema sofresse transição?

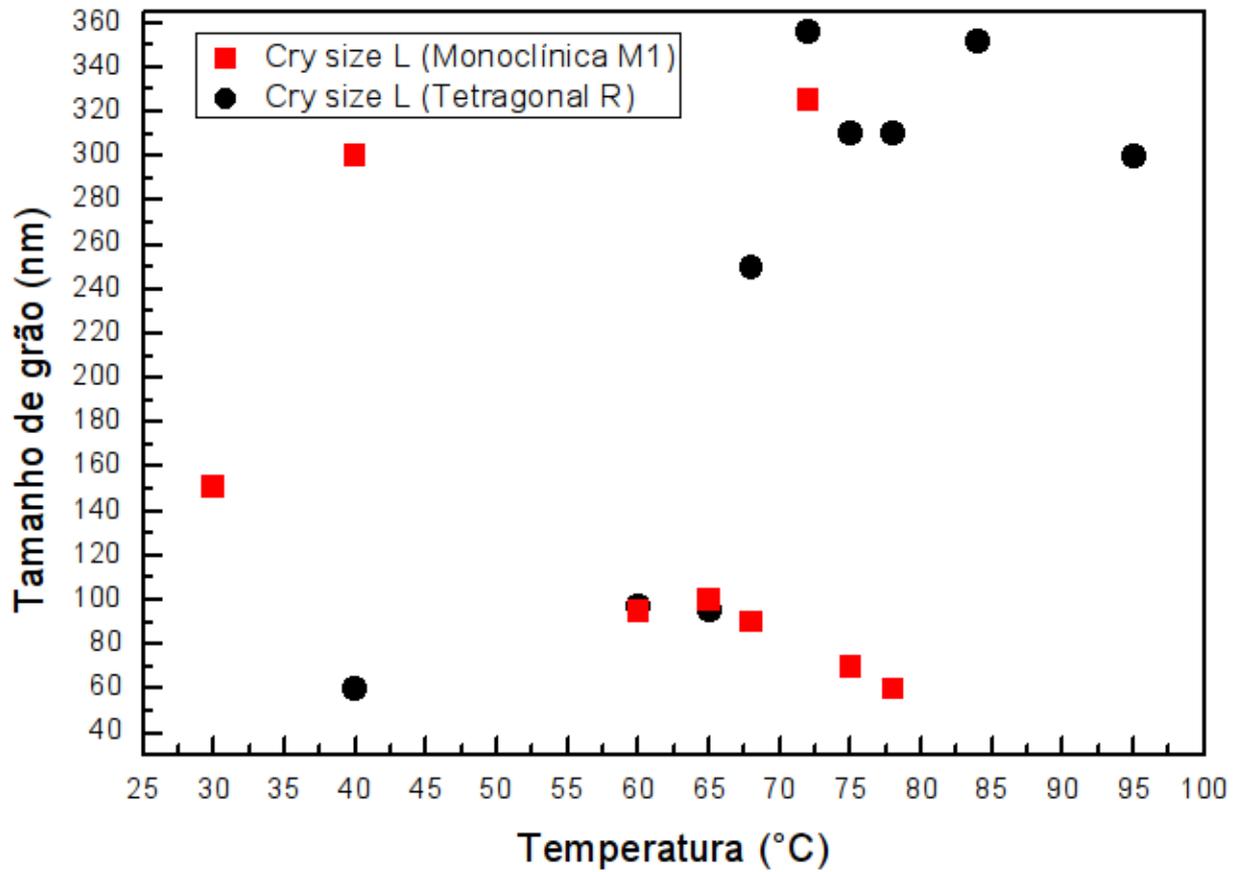


Figura 4.23: Valores de tamanho de grão ajustados utilizando perfil de Lorentz.

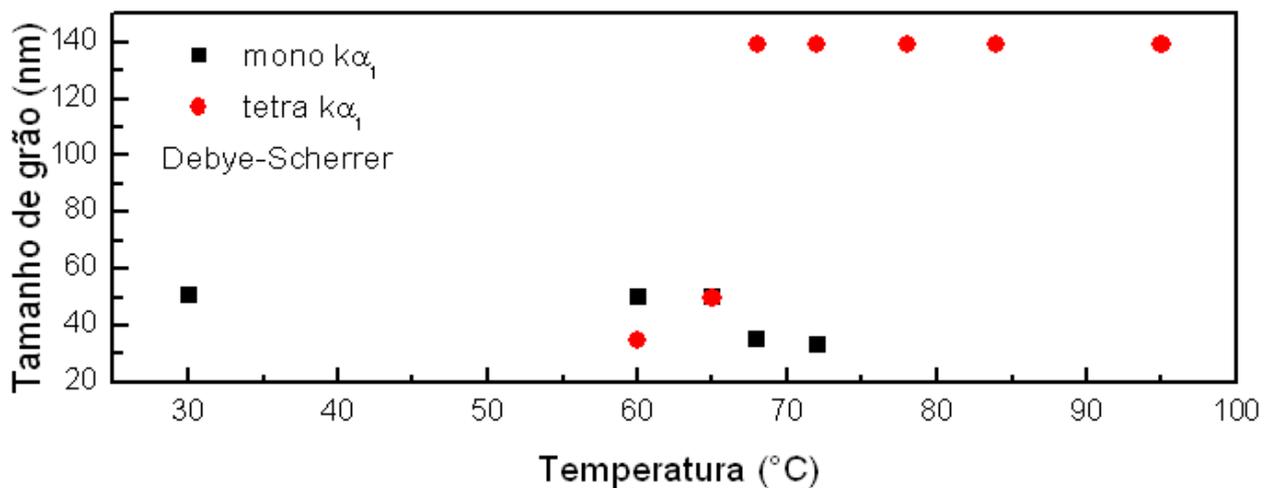


Figura 4.24: O gráfico mostra os tamanhos de grão obtidos através relação de Debye-Scherrer filtrando a contribuição da energia $K_{\alpha 2}$.

A figura 4.26 mostra imagens de microscopia de força atômica para a amostra 1032 em diferentes temperaturas (ambiente, 40, 50, 60, 70 e 80°C). Por limitações técnicas as imagens não foram realizadas na mesma região da amostra. Imagens obtidas a temperatura ambiente

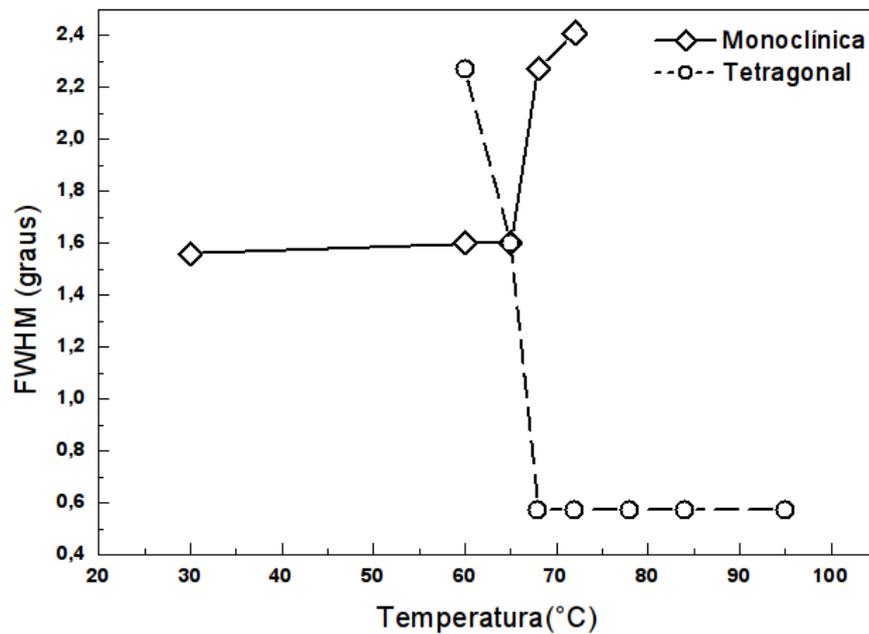


Figura 4.25: Gráfico mostrando as larguras a meia intensidade (FWHM) em função da temperatura para as fases M1 (losângulos) e R (círculos). Os pontos foram obtidos através da relação de Debye-Scherrer filtrando a contribuição do $K_{\alpha 2}$ e calculando FWHM nas fases simuladas separadamente.

para outras amostras aparecem nas figuras 4.27, 4.28 e 4.29. Todas as imagens mostram cristais de VO_2 cobrindo, total ou parcialmente, o substrato. Estes cristais podem ser reconhecidos pelos planos ou faces retas. Perto da base tais planos aparecem curvados, como resultado da tensão superficial na interface dos cristais com o substrato.

Pelas imagens de AFM, pode-se obter os ângulos formados por estes planos com a reta perpendicular ao substrato. Com diferenças de uns poucos graus, estes ângulos, medidos nas imagens a temperatura ambiente, podem ser associados com os planos da fase M1 do VO_2 . Isto confirma a textura identificada nos difratogramas de RX. O fato de que os planos tenham ângulos ligeiramente diferentes daqueles esperados pode indicar que o eixo (011) de boa parte dos cristais pode estar inclinado em direções aleatórias em relação a perpendicular. Se este for o caso, podemos explicar o fato de que o fator obtido para a orientação preferencial nos refinamentos de RX é 0,3 e não nulo, como seria de se esperar para o caso de um alinhamento perfeito.

Também os tamanhos de grão obtidos das imagens de AFM estão de acordo com aqueles obtidos a partir da largura dos picos da fase R nos difratogramas de RX. Nada, no entanto, nas imagens de AFM, justifica o fato da largura do pico na fase R ser três vezes menor do que aquela verificada no pico da fase M1. As imagens de AFM em função da temperatura, mesmo que extraídas em regiões não coincidentes da amostra, claramente indicam que a forma dos cristais é mantida quando a estrutura evolui da fase M1 para a fase R. Não existe nenhuma

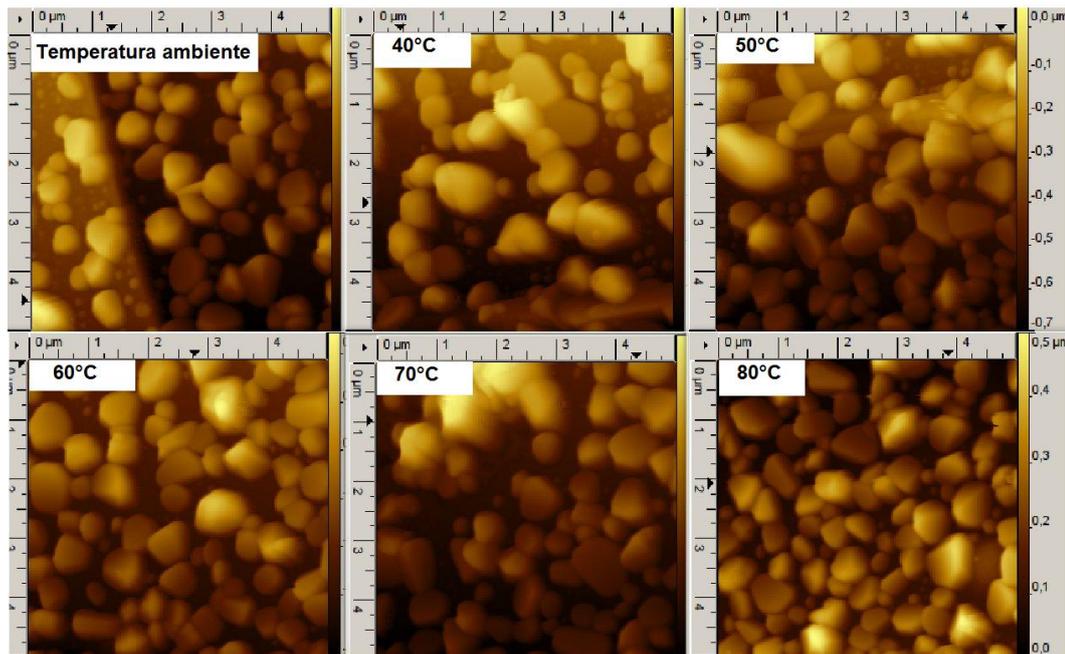


Figura 4.26: Imagens de AFM da amostra 1032 utilizando em temperatura ambiente e com aquecimento. Este é o caso em que a amostra recobre parcialmente o substrato (parte mais escura da imagem).

evidência de que ocorre o desdobramento de cristais na fase R gerando dois ou mais cristais na fase M1.

Um certo número de possibilidades diferentes foi considerada para explicar este fato. Um mecanismo possível seria um afastamento do eixo $\langle 011 \rangle$ dos cristais a partir da perpendicular, quando o sistema assumisse a fase monoclinica. A comparação das imagens a temperatura ambiente e a 80 graus, no entanto, mostra que, dentro da faixa de erro da medida, nenhuma inclinação adicional é observada na fase M1, o que nos leva a descartar esta possibilidade.

A segunda possibilidade analisada seria a formação de domínios ferroelásticos, tal como observado em nanoplateletos. Neste caso não haveria quebra dos cristais na fase R quando a temperatura baixa, mas a formação de um cristal com regiões ou domínios na fase M1 com paredes de domínio. Uma maneira de identificar tais domínios de maneira independente do RX seria a realização de medidas óticas com luz polarizada. Infelizmente, a resolução de microscópios óticos convencionais está acima do tamanho de grãos presentes nas amostras. A partir do que foi observado em nanoplateletos, há bons motivos para considerar esta possibilidade pouco plausível. Assim como ocorre em filmes magnéticos, a formação de domínios abaixo de um certo tamanho crítico não é energeticamente favorável. As dimensões críticas encontradas em nanoplateletos são apreciavelmente maiores do que os maiores tamanhos de grão encontrados nas amostras deste trabalho. Então, embora não possamos eliminar este mecanismo de maneira categórica, ele parece pouco plausível.

O único mecanismo restante são os estresses aplicados pelo substrato sobre o filme. Como discutido em capítulo anterior, estes estresses têm efeito pronunciado na transição cristalográfica, na formação ou não de fases, e consequências também importantes sobre as propriedades elétricas e óticas. Neste contexto, a largura adicional do pico M1 decorre de uma dispersão de *strains* sobre os cristais monoclinicos a temperatura ambiente. Tal interpretação permite fazer uma ponte entre as características da transição cristalográfica observada em filmes finos policristalinos e aquelas detectadas em nano ou microcristais. Em filmes finos, o estresse têsnil da fase R mantém-se na fase M1 quando o sistema resfria a partir da temperatura de deposição. A fase M2 jamais foi identificada em filmes policristalinos crescidos com textura $\langle 011 \rangle$. Os nano ou microcristais, por seu turno, o estresse têsnil da fase R se transforma em estresse compressivo quando o sistema transita para a fase M1 e, quase sempre há o surgimento da fase monoclinica M2. Em certo sentido, portanto, os filmes policristalinos estudados neste trabalho, ficam a meio caminho entre filmes finos policristalinos e microcristais. Como o máximo do pico da fase M1 esta deslocado para a direita do valor tabelado, em média, os cristais estão sob estresse têsnil na temperatura ambiente, tal como normalmente observado em filmes finos policristalinos. No entanto, como os cristais estão alongados de maneira bastante inhomogênea, o pico é bastante alargado. De fato, uma parte significativa do pico fica a direita do valor esperado, indicando que uma proporção considerável dos cristais esta sob estresse compressivo, o que é típico de microcristais com a mesma textura. Esta parte do material é responsável pelo surgimento da fase M2 que, até o momento, não havia sido identificada em filmes finos policristalinos depositados por *sputtering*.

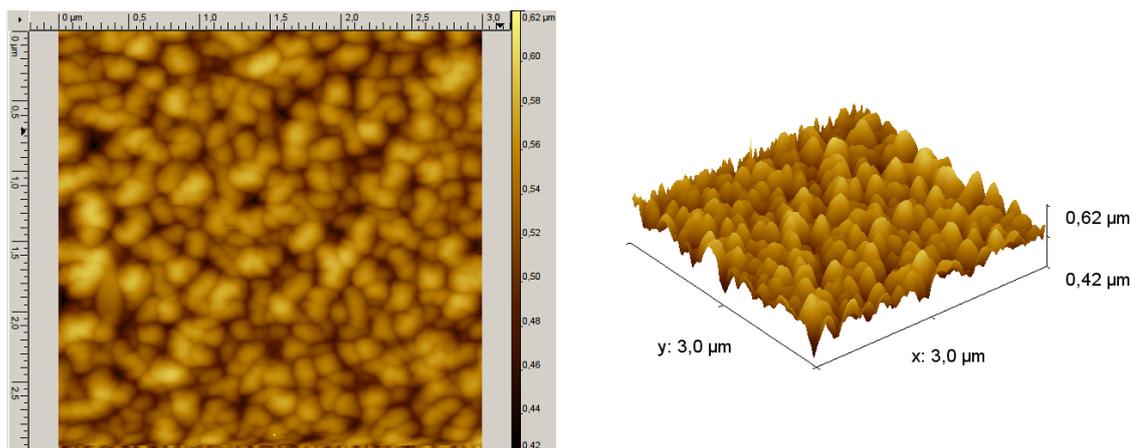


Figura 4.27: Imagem de AFM da amostra 1033 depositada sobre silício. A amostra recobre melhor o substrato sem que apareça lacunas e os grãos não são tão grandes como na amostra 1032.

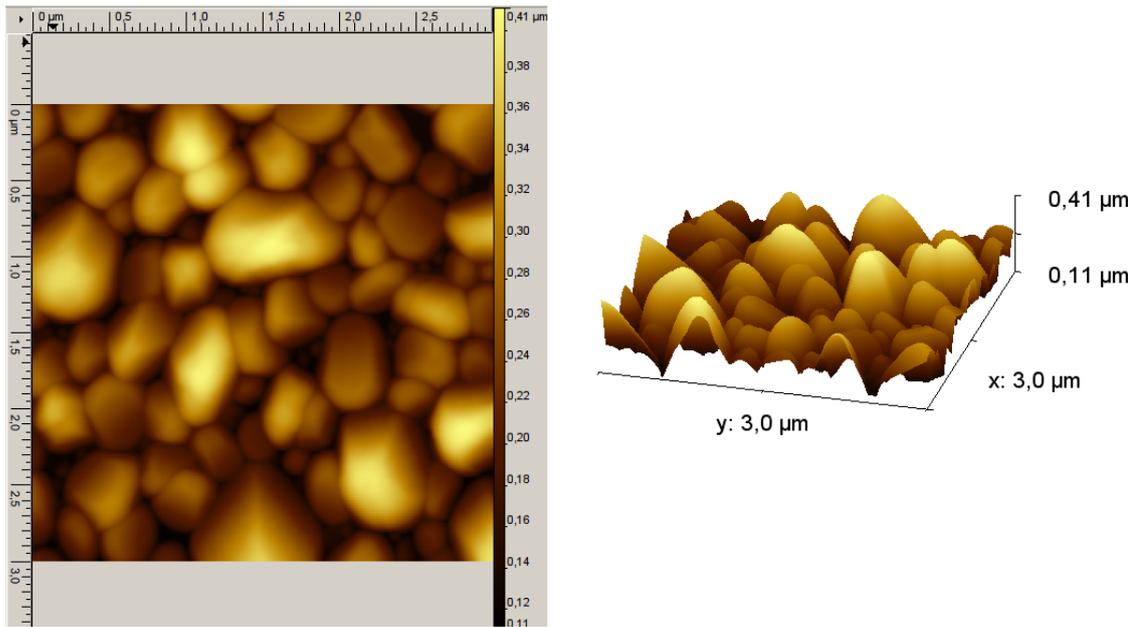


Figura 4.28: Imagem de AFM da amostra 1034 depositada sobre silício. Os grãos formados são grandes e preenchem todo o substrato.

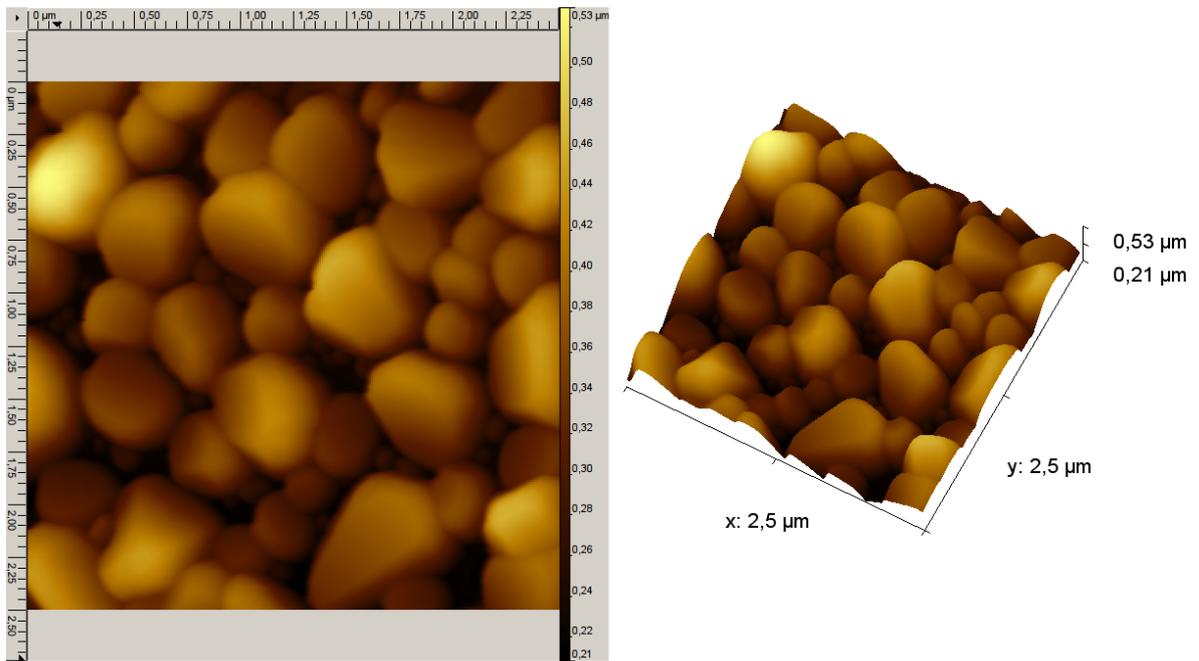


Figura 4.29: Imagem de AFM da amostra 1035 depositada sobre silício. O substrato é recoberto por cristais grandes sem apresentar grandes lacunas e a presença de grãos pequenos é minoritária.

5 Conclusões

As características estruturais e morfológicas de filmes finos depositados por *sputtering* reativo foram determinadas por difração de RX. Para uma faixa de concentrações de O₂ na atmosfera reativa usada para a deposição e quando o filme é depositado sobre substratos de Si/SiO₂, os difratogramas a temperatura ambiente mostram a formação de filmes finos de VO₂, com estrutura monoclinica do tipo M1, praticamente isentos de qualquer contaminação com outras estequiometrias. Os filmes são constituídos de grãos relativamente grandes (algumas centenas de nanômetros) e estão fortemente texturizados, ou seja, apresentam direção $\langle 011 \rangle$ praticamente perpendicular ao substrato, sendo as outras direções aleatoriamente orientadas com relação ao substrato.

Todas as características acima discutidas são consistentes com as imagens de microscopia de força atômica obtidas a temperatura ambiente. Além de confirmar os tamanhos de grão, as imagens de AFM mostram que os nanocristais vão da interface com o substrato até a superfície final do filme. Como ocorre a formação de faces cristalográficas, a superfície do filme torna-se altamente rugosa, explicando a ausência de oscilações de Kiessig nos difratogramas realizados na região de baixos ângulos.

Em uma das amostras de VO₂, foram realizadas medidas de difração em função da temperatura, entre 30 e 95°C. Para que tal tarefa pudesse ser levada a termo, foi desenvolvido um aquecedor, que acoplado ao goniômetro, permite a estabilização da temperatura com flutuações de poucos centésimos de grau centígrado. Para realizar a medida em tempos razoáveis, os difratogramas foram obtidos em uma faixa estreita de ângulos, que compreende os picos mais intensos das fases M1 e R, cujo aparecimento era esperado quando o VO₂ sofre a transição cristalográfica próximo a 68°C.

Os difratogramas em função da temperatura foram analisados com o auxílio de um software baseado no método Rietveld para refinamento de estruturas. A partir da adoção de uma estrutura cristalográfica (dada por um grupo de simetria e uma base) e um perfil para os picos, este método permite refinar (otimizar) uma série de quantidades cruciais como parâmetros da

célula unitária, tamanho de grãos e eventuais orientações preferenciais. Isto é feito ajustando os dados calculados aos dados medidos através de cálculos iterativos que buscam a minimização de resíduos. Mesmo que o poder do refinamento Rietveld seja limitado pela baixa simetria de parte do material estudado e pela janela estreita de medida (pouco número de pontos e picos), os ajustes permitiram obter detalhes da transição cristalográfica no filme fino de VO₂ estudado.

Quando a temperatura do material aumenta, a transição cristalográfica ocorre seguindo uma rota $M1 \rightarrow M1 + M2 + R \rightarrow M2 + R \rightarrow R$. A fase M2, já observada em nano ou micro cristais, não havia até aqui sido observada em filmes finos policristalinos. Esta fase M2, que se forma de maneira interposta entre as fases R e M1, mostra que a coexistência das fases R e M1 ocorre dentro de nanocristais individuais e não em diferentes grãos. Este resultado desmente uma concepção muito difundida na literatura de que, na região de transição, grãos vão sendo convertidos completamente de uma fase em outra através de flutuações térmicas.

O ajuste satisfatório dos difratogramas experimentais pela técnica de refinamento Rietveld permitiu deconvoluir as contribuições individuais de cada uma das fases na faixa de temperaturas medida. Com isto, uma avaliação da largura de meia intensidade dos picos, em especial das fases M1 e R, foi possível. Na região de transição, o tamanho médio das regiões na fase M1 diminui, quando a temperatura sobe. As dimensões médias das regiões na fase R por seu turno aumenta. Tal resultado decorre, de um lado, da conservação da massa da amostra, mas serve por outro como mais uma indicação da coexistência de fases intra-grãos, pelo menos para parte dos grãos da amostra.

Como são os mesmos cristais monoclinicos a temperatura ambiente que se transformam em cristais com simetria tetragonal a 95°C, a clara diferença entre as larguras de meia intensidade dos picos (011) da fase M1 (a temperatura ambiente) e (110) da fase R (a 95°C) só pode ser explicadas por diferenças na energia elástica armazenada nas duas estruturas. Em especial, a posição do máximo e a largura do pico da fase M1 a temperatura ambiente ajudam a preencher uma lacuna na compreensão do VO₂. Esta lacuna é a de saber como as propriedades encontradas em filmes finos podem ser explicadas a partir daquelas observadas em micro ou nanocristais. O resultado aqui obtido é que em média, o estresse no filme estudado é tênsil, como o encontrado por outros autores na maioria dos filmes com a mesma textura. Estes autores, no entanto, jamais reportaram a presença da fase M2. A fase M2, no entanto, é comum em micro ou nano cristais onde a fase monoclinica encontra-se sob estresse compressivo. Tais resultados podem ser reconciliados se considerarmos o largo pico encontrado na amostra aqui estudada. Mesmo que o estresse médio seja tênsil, uma parte não desprezível dos grãos encontra-se sob estresse compressivo, sendo estes os responsáveis pelo surgimento da fase M2 em filmes policristalinos.

Referências Bibliográficas

- [1] Driscoll, T., Kim, H.-T., Chae, B.-G., Kim, B.-J., Lee, Y.-W., Jokerst, N.M., Palit, S., Smith, D.R., Di Ventura, M., Basov, D.N., 2009, **Science**, 325, 1518.
- [2] Fan, J.C.C., Fetterman, H.R., Bachner, F.J., Zavracky, P.M., Parker, C.D., 1977. **Appl. Phys. Lett.**, 31, 11.
- [3] Jim, P., Tanemura, S., 1994. **Jpn. J. Appl. Phys. Part I**, 33, 1478.
- [4] Ashcroft, N. W., Mermin, N., D., 1976. **Solid States Physics**. Harcourt College Publishers, Cornell University, College Edition, USA.
- [5] A. Tselev, I. A. Luk'yanchuk, I. N. Ivanov, J. D. Budai, J. Z. Tischler, E. Strelcov, A. Kolmakov, S. V. Kalinin[†], 2010. **Nano Lett.**, XXXXXX.
- [6] Bruker AXS GmbH, 2005. **Diffac Plus Topas, Topas, Topas R, Topas P 3 User Manual**.
- [7] Bruker AXS GmbH, 2005. **Diffac Plus Topas, Topas, Topas R, Topas P 3 Technical Reference**.
- [8] Giacobazzo C., Monaco, H.L., Artioli, G., Viterbo, D., Ferraris, G., Gilli, G., Zanotti, G., Catti, M., 2002. **Fundamentals of Crystallography**. Oxford University Press, Second Edition, USA.
- [9] Gupta, A. et al., 2009. **Appl. Phys. Lett.**, 95, 111915.
- [10] Hood, P. H., DeNatale, J. F., 1991. **J. Appl. Phys.**, 70, 376-381.
- [11] Young, R., 1993. **The Rietveld Method**. Oxford University Press, Oxford, USA.
- [12] Kawan, C. C. Y., Griffiths, C. H., Eastwood, H. K., 1972. **Appl. Phys. Lett.**, 20, 93-95.
- [13] Kittel, C., 1978. **Introdução à Física do Estado Sólido**. Traduzido por Adir M., Luiz M. Sc., Editora Guanabara Dois, Quinta Edição, Rio de Janeiro - BR.
- [14] Klug, H. P., Alexander, L. E., 1973. **X-Ray Diffraction Procedures - For Polycrystalline and Amorphous Materials**. Mellon Institute of Science, Carnegie-Mellon University, Second Edition, USA.
- [15] McWhan, D. B., Marezio, M., Remeika, J. P., Demier, P. D., 1959. **Phys. Rev. B**, 10, 490.
- [16] Morin, F. J., 1959. **Physical Review Letter**, 3, 34-35.
- [17] Okazaki, K., Wadati, H., Fujimori, A., Onoda, M., Muraoka, Y., Hiroi, Z, 2004. **Phys. Rev. B**, 69, 165104.

- [18] Noh, T. W., et al., 2005. **Thin Solid Films**, 3, 46-49.
- [19] Sohn, J.I., Joo, H.J., Ahn, D., Lee, H.H., Porter, A.E., Kim, K., Kang, D.J., Welland, M.E., 2009. **Nano Lett.**, 9, 3392-3397.
- [20] Volker, E., 2002. **Ann. Phys. (Leipzig)**, 11, 650-702.
- [21] Zolotoyabko, E., 2009. **J. Appl. Crysta.**, 42, 513-518.
- [22] Zylbersztejn, A., Mott, N. F., 1975. **Phys. Rev. B**, 11, 4383-4395.
- [23] Westman, S., 1961. **Acta Chem. Scand.**, 15, 217.
- [24] Wu, Z.P., Miyashita, A., Nashiyama, I., Naramoto, H., 1999. **Philosophical Magazine Letters**, 79, 813-817.
- [25] Wu, J., Gu, Q., Guiton, B.S., Leon, N.P. de, Ouyang, L., Park, H., 2006. **Nano Lett.**, 6, 2313-2317.
- [26] Cheary, R.W., Coelho, A.A., 1992. **J. Appl. Crysta.**, 25, 109-121.
- [27] Cheary, R.W., Coelho, A.A., 2004. **J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol**, 109, 1-25.
- [28] Kern, A., Coelho, A.A., Cheary, R.W., 2004. **Springer**, Edited by Mittemeijer, E.J., Scardi, P., ISBN 3-54-40510-4, 17-50.
- [29] Coelho, A.A., 2000. **J. Appl. Crysta.**, 33, 899-908.
- [30] Fuls, E.N., Hensler, D.H., Ross, A.L., 1967. **Appl. Phys. Lett.**, 10, 199-201.
- [31] Oh, D., Ko, C. Ramanathan, S., Cahill, D.G., 2010. **Appl. Phys. Lett.**, 96, 151906-1.
- [32] Pauli, S.A., Herger, R., Willmott, P.R., Donev, E.U., Su, J.Y., Haglund, R.F., 2007. **J. Appl. Phys.**, 102, 073527-1,073527-6.
- [33] Andersson, G., 1956. **Acta Chem. Scand.**, 10, 623.
- [34] Longo J.M., Kierkega. P., 1970. **Acta Chem. Scand.**, 24, 420.
- [35] Ghedira, M., Vincent, H., Marezio, M., Launay, J. C., 1977. **J. Solid Chem.**, 22, 423.
- [36] Marezio, M., McWhan, D.B., Remeika, J.P., Dernier, P.D., 1972. **Structural aspects of metal-insulator transitions in Cr-doped VO₂**, 5, 2541.
- [37] Pitschke W., Hermann H., Mattern N., 1993, **J. Appl. Crysta.**, 26, 132-134.
- [38] Suorti P., 1972, **J. Appl. Crysta.**, 50, 325.
- [39] De Natale, J.F.; Hood, P.J.; Harker, A.B., 1989. **J. Appl. Phys.**, 66,5844-5850.
- [40] Hood, P.J., De Natale, J.F., 1991. **J. Appl. Phys.**, 70,376-381.
- [41] Leventouri, T., 1997. **Phys. C**, 277,82-86.
- [42] Tselev, A., Strelcov, E., Luk'yanchuk, I.A., Budai, J.D., Tischler, J.Z., Ivanov, I.N., Jones, K., Proksch, R., Kalinin, S.V., Kolmakov, A., 2010. **Nano Lett.**, 10,2003-2011.

- [43] Kim, Y-I., Jeon, M.K., 2004 **Mat. Lett.**, 10, 1889-1893.
- [44] Zhao, Y.H., Welzel, U., van Lier, J., Mittemeijer, E.J., 2006. **Thin Solid Films**, 514, 110-119.
- [45] Meneses, C.T., 2007. **Tese de Doutorado**, Universidade Federal do Ceará.
- [46] Wentzcovitch, R.M., Schulz, W.W., Allen, P. B., 1994. **Phys. Rev. Lett.**, 72, 3389.
- [47] Wentzcovitch, R.M., Schulz, W.W., Allen, P.B., 1994. **Phys. Rev. Lett.**, 73, 3043.
- [48] Brews, J.R., 1970. **Phys. Rev. B**, 1, 2557.
- [49] Cui, J., Da, D., Jiang, W., 1998. **Appl. Surf. Science**, 133, 225-229.
- [50] Chen, S.H., Ma, H., Wang, S.B., Shen, N., Xiao, J., Zhou, H., Zhao, X.M., Li, Y., Yi, X.J., 2006. **Thin Solid Films**, 497, 267-269.
- [51] Aliev, R.A., Andreev, V.N., Kapralova, V.M., Klimov, V.A., Sobolev, A.I., Shadrin, E.B., 2006. **Phys. The Solid State**, 48, 929-934.
- [52] Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.
- [53] Pouget, J.P., Launois, H., Rice, T.M., Dernier, P., Gossard, A., Villeneuve, G., Hagemuller, P., 1974. **Phys. Rev. B**, 10, 1801-1815.
- [54] Callegari, G.L., 2010. **Tese de Doutorado**, Universidade Federal de Santa Maria.
- [55] Oliveira, J.T.D., 2010. **Tese de Doutorado**, Universidade Federal de Santa Maria.
- [56] Xiong, X.M., Chen, L., Zhang, L.L., Wu, X.Y., Zheng, C.M., Zhang, J.X., 2006. **Appl. Phys. Lett.**, 88, 132906.
- [57] Kim, B.-J., Lee, Y.W., Chae, B.-G., Yun S.J., Oh, S.-Y., Kim, H.-T., Lim, Y.-S., 2007. **Appl. Phys. Lett.**, 90, 023515.
- [58] Chen, C., Fan, Z., 2009. **Appl. Phys. Lett.**, 95, 262106.
- [59] Mlyuka, N.R., Niklasson, G.A., Granqvist, C.G., 2009. **Appl. Phys. Lett.**, 95, 171909.
- [60] Oka, Y., Sato, S. Yao, T., Yamamoto, N., 1998. **J. Solid State Chem.**, 141, 594-598.
- [61] Zhang, S., Chou, J.Y., Lauhon, L.J., 2009. **Nano Lett.**, 9, 4527-4532.
- [62] Adler, D., Brooks, H., 1967. **Phys. Rev.**, 155, 826-840.
- [63] Kim, B.-J., Lee, Y.W., Choi, S., Lim, J.-W., Yun, S.J., Kim, H.-T., Shin, T.-J., Yun, H.-S., 2008. **Phys. Rev. B**, 77, 235401.
- [64] Changa, Y.J., Kooa, C.H., Yanga, J.S., Kima, Y.S., Kima, D.H., Leea, J.S., Noha, T.W., Kimb, H.-T., Chae, B.G., 2005. **Thin Solid Films**, 486, 46-49.
- [65] Strelcov, E., Lilach, Y., Kolmakov, A., 2009. **Nano Lett.**, 9, 2322.
- [66] Driscoll, T., Kim, H.-T., Chae, B.-G., Kim, B.-J., Lee, Y.-W., Jokerst, N.M., Palit, S., Smith, D.R., Di Ventra, M., Basov, D.N., 2009. **Science**, 325, 1518.

- [67] Frenzel, A., Qazilbash, M.M., Brehm, M., Chae, B.-G., Kim, B.-J., Kim, H.-T., Balatsky, A.V., Keilmann, F., Basov, D.N., 2009. **Phys. Rev. B**, 80, 115115.
- [68] Ramírez, J.-G., Sharoni, A., Dubi, Y., Gómez, M.E., Schuller, I.K., 2009. **Phys. Rev. B**, 79, 235110.
- [69] Oliveira, J.T.D., Filmes finos de óxidos de vanádio depositados por “sputtering” reativo, 2006. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal de Santa Maria.
- [70] Paquet, D., Leroux-Hugon, P., 1980. **Phys. Rev. B.**, 22, 5284.
- [71] Rice, T.M., Launois, H.; Pouget, J.P., 1994. **Phys. Rev. Lett.**, 73, 3042.
- [72] Goodenough, J.B., 1971. **J. Solid State Chem.**, 3, 490-500.
- [73] Cao, J., Fan, W., Zheng, H., Wu, J., 2009. **Nano Lett.**, 9, 4001-4006.
- [74] Jones, A.C., Berweger, S., Wei, J., Cobden, D., Raschke, M.B., 2010. **Nano Lett.**, 10, 1574–1581.
- [75] Gu, Y., Cao, J., Wu, J., Chen, L.-Q., 2010. **J. Appl. Phys.**, 108, 083517.
- [76] Corr, S.A., Grossman, M., Furman, J.D., Melot, B.C., Cheetham, A.K., Heier, K.R., Seshadri†, R., 2008. **Chem. Mater.**, 20, 6396–6404.
- [77] LIU, H., VASQUEZ, O., SANTIAGO, V.R., DIAZ, L., FERNANDEZ, F.E., 2004. **J. ELECTRONIC. MAT.**, 33, 1171-1175.
- [78] Jepsen, P.U., Fischer, B. M., Thoman, A., Helm, H., 2006. **Phys. Rev. B**, 74, 205103.
- [79] Lysenko, S., Vikhnin, V., Fernandez, F., Rua, A., Liu, H., 2007. **Phys. Rev. B**, 75, 075109.
- [80] Manning, T.D., Parkin, I.P., Pemble, M.E., Sheel, D., Vernardou, D., 2004. **Chem. Mater.**, 16, 744-749.
- [81] Imada, M., Fujimori, A., Tokura, Y., 1998. **Reviews of Modern Physics**, 70, 1039.
- [82] Qazilbash, M.M., Schafgans, A.A., Burch, K.S., Yun, S.J., Chae, B.G., Kim, B.J., Dim H.T., Basov, D.N., 2008. **Phys. Rev. B**, 77, 115121.
- [83] Wentzcovitch, R., Schulz, W.W., Allen, P.B., 1994. **Phys. Rev. Lett.**, 72, 3389.
- [84] Wentzcovitch, R.M., Schulz, W.W., Allen, P.B., 1994. **Phys. Rev. Lett.**, 73, 3043.
- [85] Qzilbash, M.M., Brehm, M.M., Chae, B.-Gyu, Ho, P.-C., Andreev, G.O., Lim, B.-J., Yun, S.J., Balatsky, A.V., Maple, M.B., Keilmann, F., Kim, H.-T., Basov, D.N., 2007. **Science**, 318, 1750.
- [86] Kim, B.-J., Lee, Y.W., Choi, S., Lim, J.-W., Yun, S.J., Kim, H.-T., 2008. **Phys. Rev. B**, 77, 235401.
- [87] Ruzmetov, D., Senanayake, S.D., Narayanamurti, V., Ramanathan, S., 2008. **Phys. Rev. B**, 77, 195442,

- [88] Hilton, D.J., Prasankumar, R.P, Fourmaux, S., Cavalleri, A., Brassard, D., El Khakani, M.A., Kieffer, J.C., Taylor, A.J., Averitt, R.D., 2007. **Phys. Rev. Lett.**, 99, 226401.
- [89] Lysenko, S., Rúa, A., Vikhnin, V., Fernández, F., Liu, H., 2007. **Phys. Rev. B**, 76, 035104.
- [90] Cavalleri,A., Dekorsky, T., Chong, H.H.W., Kieffer, J.C., Schoenlein, R.W., 2004. **Phys. Rev. B**, 70, 161102(R).
- [91] Fan, W., Huang, S., Cao, J., Ertekin, E., Barret, C., Khanal, D.R., Grossman, J.C., Wu, J., 2009. **Phys. Rev. B**, 80, 241105(r).
- [92] Zhang, S., Chou, J.Y., Lauhon, L.J., 2009. **Nano Lett.**, 9, 4527.
- [93] Sharoni, A., Ramírez, J.G., Schuller, I. K., 2008. **Phys. Rev. Lett.**, 101, 026404.
- [94] Narayan, J., Bhosle, V.M., 2006. **J. Appl. Phys.**, 100, 103524.
- [95] Claassen, J.H., Lu, J.W., West, K.G., Wolf, S.A., 2010. **Appl. Phys. Lett.**, 96,132102-1,-132102-3.
- [96] Sepúlveda, N., Rúa, A., Cabrera, R., Fernández, F., 2008. **Appl. Phys. Lett.**, 92, 191913.
- [97] Kikuzuki, T., Lippmaa,M., 2010. **Appl. Phys. Lett.**, 96, 132107.