



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

Espectroscopia de Impedância Elétrica do VO_2 [†]

TESE DE DOUTORADO

João Tiburcio Dias de Oliveira

Santa Maria, RS, Brasil

2010

[†]Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS).

Espectroscopia de Impedância Elétrica do VO₂

por

João Tiburcio Dias de Oliveira

Tese apresentada ao Curso de Doutorado em Física do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS) como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Física**

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Schelp

Santa Maria, RS, Brasil

2010

©2010

Todos os direitos reservados a João Tiburcio Dias de Oliveira.

A reprodução de parte ou do todo deste trabalho poderá ser realizada desde que citado o 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.

Telefone: +55(55)3220-8618

E-mail: joao.oliveir@gmail.com

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese:

Espectroscopia de Impedância Elétrica do VO₂

elaborada por

João Tiburcio Dias de Oliveira

Como requisito parcial para a obtenção do título de

DOUTOR EM FÍSICA

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Luiz Fernando Schelp - Orientador, UFSM

Prof. Dr. Julian Penkov Geshev, UFRGS

Prof. Dr. André Gündel, UNIPAMPA

Prof. Dr. Sérgio Garcia Magalhães, UFSM

Prof. Dr. Lúcio Strazzabosco Dorneles, UFSM

Santa Maria, 18 de janeiro de 2010.

Com muito amor, a minha familia e a Michele.

Agradecimentos

Agradeço:

Ao Schelp, pela orientação, paciência e amizade;

Ao Claudiosir e ao Matheus pelas discussões e montagem dos equipamentos em todas as etapas do trabalho;

Ao professor Marcos Carara e a Kelly pelas discussões e auxílio nas medidas de impedância;

A todos os colegas e amigos do LMMM: Felipe, Lúcio, Thiago, Fábio, Callegari, Marcio, Ricardo, Luciana, Antonio Marcos (Teco), Marcelo, Rafael², Dieivase, Josué, Paloma, Luiz e Viviam sem os quais certamente não teria sido possível concretizar este trabalho;

A Saionara que sempre deu suporte na secretaria da Pós;

Não poderia deixar de agradecer, primeiramente, a minha família que me apoiou em todos os momentos, ao povo brasileiro que, por meio da Capes, pagou e ainda paga as minhas contas, aos meus amigos e a Michele (principalmente) que me suportaram durante todo este tempo.

Laboratório = Labora et ora (trabalha e ora)

Resumo

Tese de Doutorado
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

Espectroscopia de Impedância Elétrica do VO₂

AUTOR: João Tiburcio Dias de Oliveira
ORIENTADOR: Luiz Fernando Schelp
Data e Local da Defesa: Santa Maria, 18 de janeiro de 2010

Foi realizada uma análise, por espectroscopia de impedância, das propriedades de filmes finos de dióxido de vanádio. As amostras foram depositadas por “magnetron sputtering” sobre substratos de vidro aquecidos em atmosfera reativa de argônio e oxigênio. Características cristalográficas e morfológicas dos filmes foram estabelecidas por difração de RX. Através de medidas de espectros de difração em temperaturas compreendidas entre 30 e 100 graus Celsius, foram quantificadas as frações volumétricas das fases monoclinica e tetragonal. As partes real e imaginária da impedância elétrica foram medidas em filmes policristalinos de VO₂ tanto em função da frequência (100 KHz a 1 GHz) quanto da temperatura (30°C a 90°C). Para frequências fixas maiores que 100 MHz, o ciclo de histerese apresentado pela parte real da impedância é suprimido e invertido quando a temperatura da amostra ultrapassa a temperatura crítica. Abaixo da transição semicondutor/metal, os diagramas de Argand podem ser bem reproduzidos assumindo-se um sistema, tipo Debye, com um único tempo de relaxação. Após o início da transição, esta aproximação falha e são necessários pelo menos 2 tempos de relaxação. Um destes tempos de relaxação foi atribuído a processos intrínsecos que ocorrem no material e o outro a propriedades extrínsecas, como fronteiras de grãos.

Palavras-chave: Dióxido de vanádio, difração de raios-X, espectroscopia de impedância.

Abstract

Doctorate's Thesis
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

Electrical Impedance Spectroscopy of VO₂

AUTHOR: João Tiburcio Dias de Oliveira
ADVISOR: Luiz Fernando Schelp
Date and Place: Santa Maria, January, 18th, 2010

Impedance Spectroscopy has been performed at the metal-semiconductor transition of vanadium dioxide thin films. The samples have been deposited by reactive magnetron sputtering onto heated glass substrates. The crystallographic properties and morphology of the samples have been established by X-ray diffraction. By the spectra measured between 30 and 100 Celsius degrees, the volume fractions of the monoclinic and tetragonal phases were quantified. The real and imaginary parts of the electrical impedance have been measured in VO₂ thin films as function of the frequency (100 kHz to 1GHz) and temperature (30°C to 90°C). For fixed frequencies larger than 100 MHz, the hysteresis presented by the real part of the impedance when the critical temperature is surpassed became inverted. Below the semiconductor/metal transition, the Argand plots can be well reproduced assuming a Debye-like system with one relaxation time. After the beginning of the transition this approach fails, and at least two relaxation times are needed. We attribute one of them to the intrinsic processes taken place in the material, and the other to extrinsic properties like grain boundaries.

Key-words: Vanadium Dioxide, x-ray diffraction, Impedance spectroscopy.

Sumário

1	Introdução	10
2	O dióxido de vanádio	12
2.1	Estrutura cristalográfica do VO ₂	12
2.2	Teorias sobre a Transição Metal-Isolante no VO ₂ ,	15
2.2.1	Mecanismos de transição: Peierls e Mott-Hubbard.	19
2.2.2	Alguns Resultados Experimentais	23
2.3	Aplicações Potenciais do VO ₂	37
2.4	Produção de Dióxido de vanádio na forma de filmes finos	41
3	Técnicas e Procedimentos Experimentais	46
3.1	Deposição por “Magnetron Sputtering”	46
3.1.1	Deposição das Amostras	49
3.2	Difração de raios-X	52
3.2.1	Medidas de difração de raios-X no LMMM	53
3.3	Espectroscopia de Impedância	57
3.3.1	Medidas de Espectroscopia de Impedância no LMMM	66
4	Apresentação e discussão dos resultados	70
4.1	Caracterização estrutural através de difração de RX	70
4.2	Medidas de difração de raios-X <i>versus</i> temperatura	74
4.3	Espectroscopia de Impedância	79

5 Conclusões

92

Referências Bibliográficas

94

1 Introdução

O dióxido de vanádio sofre uma drástica redução na resistividade elétrica quando a sua temperatura ultrapassa um valor que está bem pouco acima da temperatura ambiente. Esta propriedade, descoberta a mais de 50 anos atrás, serviu como ponto de partida para um dos mais longos e acirrados debates dentro da comunidade mundial da física da matéria condensada. No centro do debate estava, e de certa forma ainda está, a tarefa de estabelecer qual é o mecanismo físico fundamental responsável pela transição de fase do VO₂. Ao longo dos anos, duas abordagens distintas se firmaram. A primeira delas priorizou a importância das repulsões Coulombianas entre elétrons de átomos vizinhos na formação do gap da fase isolante (ou semicondutora), mecanismo responsável pela transição de vários outros óxidos de metais de elementos de transição, como por exemplo o V₂O₃. Esta abordagem colocava o VO₂ na família dos materiais com elétrons fortemente correlacionados e o levava a ser classificado como um isolante de Mott. Outros trabalhos, no entanto, enfatizaram o papel desempenhado, na formação do gap da fase isolante, da transição cristalográfica que o VO₂ apresenta, em contraste com outros óxidos, na ou próximo da transição isolante-metal (“metal-insulator transition” - MIT). Estes trabalhos classificavam o VO₂ como um isolante de Peierls. Ao longo dos anos, evidências de um e de outro dos mecanismos se alternaram nas publicações, frutos de experiências cada vez mais sofisticadas e tratamentos teóricos cada vez mais complexos. Ainda que o debate não esteja encerrado, um certo consenso vem sendo estabelecido, que aceita a importância das correlações eletrônicas, ainda que mais fracas do que em outros isolantes de Mott clássicos, como iniciador da transição que apresenta, em estágios posteriores contribuições do mecanismo de Peierls. Neste ponto, o VO₂ inclui-se na categoria dos sistemas complexos, com a presença de vários mecanismos interagentes. Ainda que o presente trabalho não aborde, pelo menos diretamente, os mecanismos fundamentais da MIT do VO₂, um resumo dos principais resultados teóricos e experimentais é apresentado no capítulo 2.

Dentre as várias peculiaridades do VO₂, uma se destaca pelos problemas que ela gera na realização de experiências. A regra geral de que os resultados mais limpos e confiáveis para elucidar os mecanismos fundamentais devem ser buscados no material em forma monocrista-

lina não se aplica, pelo menos sempre, no caso do VO_2 . Isto porque as fases isolante e metálica, monoclínica e tetragonal respectivamente, apresentam uma diferença no volume da célula unitária de uns poucos por cento, o que gera tensões na rede durante a transição isolante-metal. Estes estresses são aliviados pela formação de linhas de defeitos e rachaduras estendidos ao longo da amostra, e o material passa a apresentar propriedades erráticas após uns poucos ciclos de aquecimento e resfriamento. Como seria de se esperar, tal problema persiste em filmes finos crescidos epitaxialmente. Filmes policristalinos, em contraste, apresentam propriedades estáveis ao longo de um grande número de ciclos, provavelmente porque permitem a relaxação de estresses nas fronteiras de grãos, e não é surpreendente que do ponto de vista de aplicações, seja esta a forma de maior interesse. No que concerne a pesquisa fundamental, a presença de características extrínsecas coloca dificuldades adicionais na interpretação dos dados. No tocante a medidas ópticas, tais dificuldades têm sido contornadas com certo sucesso, seja porque as medidas são realizadas perpendicularmente ao plano da amostra, seja porque há critérios defensáveis para estabelecer os pesos das contribuições advindas de diferentes fases durante a transição. No caso de medidas de resistividade em função da temperatura, especialmente quando feitas ao longo do plano da amostra, a situação é bastante mais complicada. Acumulação de cargas em fronteiras, distribuições complexas de campos elétricos aparecem misturadas a fenômenos percolativos, limitando muito a validade destas medidas. Não é, pois, surpreendente que os principais resultados experimentais tenham sido consolidados com medidas óticas, mesmo que a presença de curvas de resistividade em função da temperatura sejam ubíquas nos artigos.

Saber como ocorre a MIT com uma excitação AC poderia, por si só, representar algum interesse. Mas a motivação inicial para o estudo da resposta da impedância, uma ferramenta largamente utilizada para identificar mecanismos de transporte em materiais cerâmicos (e, também, soluções eletroquímicas) e assumida neste trabalho no seu caráter complexo, foi mais no sentido de trazer as ferramentas da espectroscopia de impedância para a transição de fase do VO_2 .

2 O dióxido de vanádio

A capacidade do vanádio de assumir múltiplas valências faz com que este dê origem a uma vasta família de óxidos, como pode ser visto no diagrama da figura 2.1. Grande parte destes óxidos apresenta transições metal-isolante em temperaturas que podem variar desde -147 até 375°C . O VO_2 , em particular, apresenta esta transição em uma temperatura muito próxima da temperatura ambiente (68°C) [1], o que motiva várias propostas de aplicações deste em dispositivos (ver seção 2.4). Em contraste com outros membros da família, as drásticas alterações nas propriedades elétricas (e também óticas) do VO_2 , que ocorrem quando a temperatura crítica é ultrapassada, são acompanhadas de uma mudança na estrutura do cristal. Esta peculiaridade está na origem da dificuldade em estabelecer os mecanismos físicos fundamentais por trás da transição. Enquanto outros óxidos, como o V_2O_3 , são reconhecidos a já muito tempo como isolantes de Mott padrões [2], a identificação dos mecanismos presentes na transição do VO_2 , bem como a importância relativa de cada um deles, levou a um debate que atravessou décadas e, ainda hoje, apresenta pontos em aberto. Uma apresentação simplificada dos modelos teóricos e resultados experimentais importantes aparecem na seção 2.2.

2.1 Estrutura cristalográfica do VO_2

O VO_2 pode adotar 5 diferentes fases ou polimorfos, a saber, (i) VO_2 (A) [4, 5, 6], (ii) VO_2 (B) [6, 7, 8, 9], (iii) VO_2 (C) [10, 11], (iv) VO_2 (R) e (v) VO_2 (M1). Apresentamos aqui as principais características de duas destas fases, VO_2 (R) e VO_2 (M1), que não apenas são as mais estáveis, mas são também aquelas diretamente envolvidas na MIT do VO_2 .

O VO_2 (R) é o polimorfo do VO_2 que possui a estrutura de maior estabilidade, estendendo-se ao longo do intervalo compreendido entre 68 e 1540°C . Neste, cada átomo de vanádio é rodeado por um octaedro formado pelos átomos de oxigênio, originando uma célula de simetria tetragonal que tem como parâmetros $a_R = b_R = 4,55 \text{ \AA}$, $c_R = 2,88 \text{ \AA}$, $Z = 2$ e grupo de simetria espacial $P4_2/mmm$. Os átomos de oxigênio formam cadeias ao longo do eixo c com as cadeias centrais rotacionadas 90° em torno do eixo x em relação às cadeias dos vértices. No octaedro de

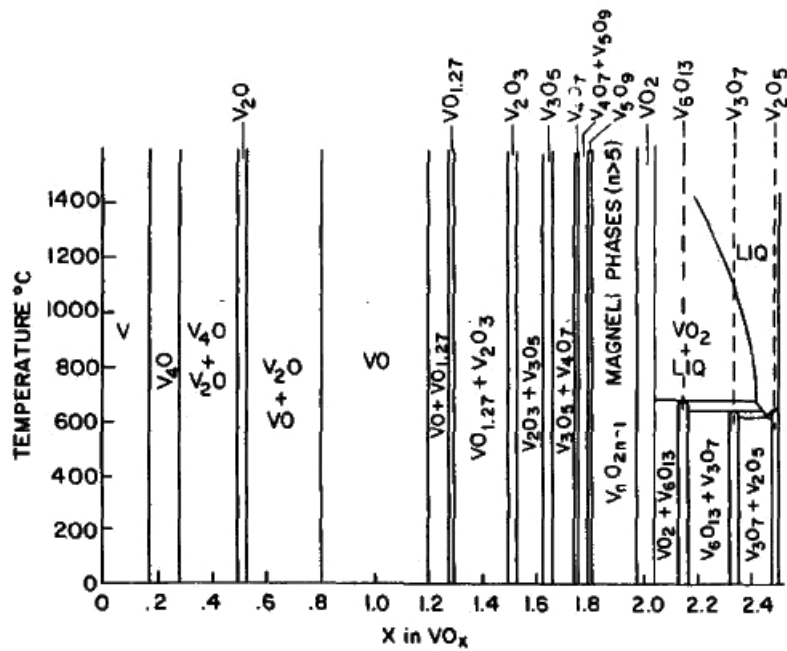


Figura 2.1: Diagrama de fases do sistema vanádio - oxigênio. Ref. [3]

oxigênios, a distância entre os átomos de V e os O ligantes é de 0,1933 nm e entre os átomos de V e os outros 4 oxigênios de 0,1922 nm. A figura 2.2 mostra a célula unitária deste composto.

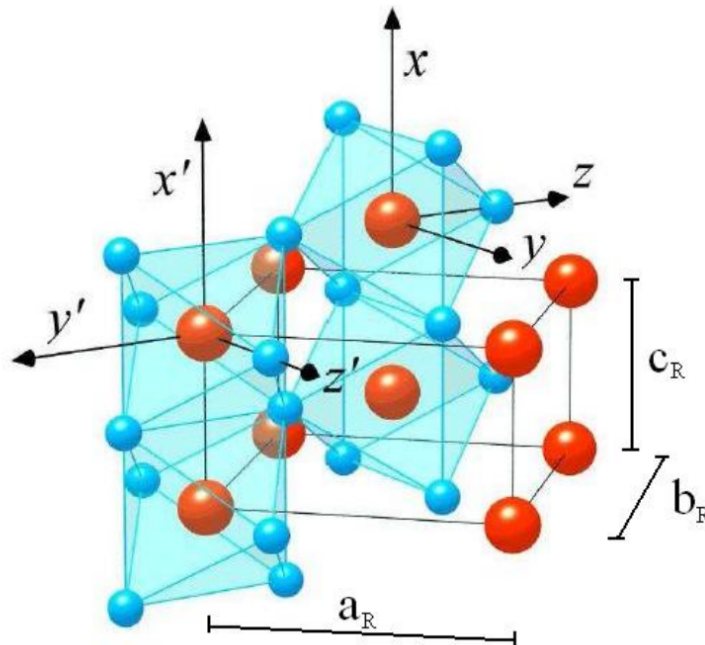


Figura 2.2: Célula unitária do VO₂ (R). Átomos de vanádio (vermelho) estão no centro de um octaedro formado pelos átomos de oxigênio (azul). Ref. [12]

Quando a temperatura diminui e fica abaixo de 68°C, ao longo do eixo *c*, ocorre a dimerização dos átomos de V criando distâncias curtas e longas dos pares V-V. Por sua vez, estes dímeros torcem-se e os átomos de V são deslocados do eixo *c* tetragonal e criam uma nova

estrutura com uma simetria monoclinica, que é conhecida como o outro polimorfo do VO_2 , o $\text{VO}_2(\text{M1})$. Os parâmetros da célula unitária desta nova estrutura em relação à estrutura rutila são $a_{M1} = 2c_R$, $b_{M1} = a_R$, $c_{M1} = b_R - c_R$ com os valores $a_{M1} = 5,75 \text{ \AA}$, $b_{M1} = 5,42 \text{ \AA}$, $c_{M1} = 5,38 \text{ \AA}$, $\beta = 122,6^\circ$, $Z = 4$ e grupo de simetria espacial $P2_1/c$, como representado na célula unitária da figura 2.3. O padrão do octaedro formado pelos átomos de oxigênio alinhados ao longo de duas direções perpendiculares encontrado no $\text{VO}_2(\text{R})$ repete-se no $\text{VO}_2(\text{M1})$, mas, o octaedro deixa de ser regular e apresenta uma menor distância V-O (0,176 nm). Como na estrutura monoclinica surgem duas distâncias diferentes entre os átomos de vanádio, de 0,2615 nm e 0,3162 nm, ao invés dos 0,2851 nm da estrutura tetragonal, e a célula unitária dobra de tamanho ao longo do eixo c tetragonal.

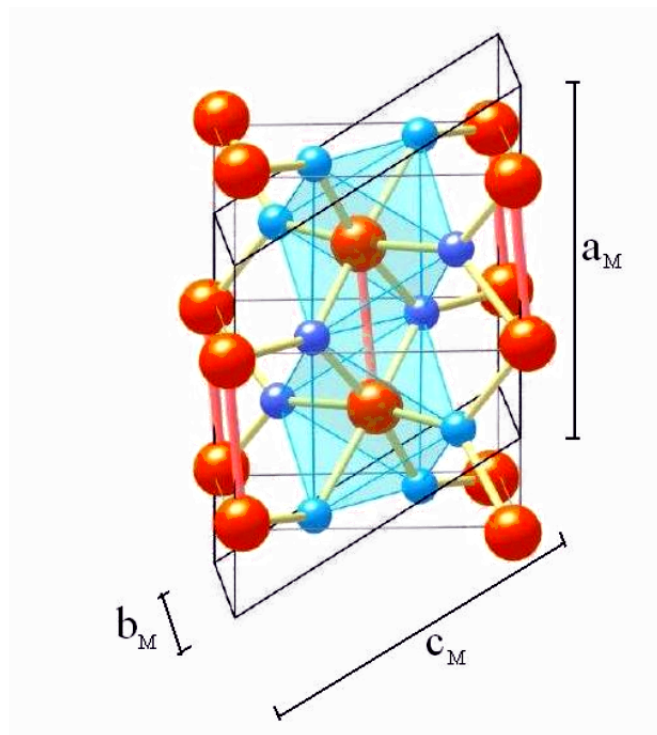


Figura 2.3: Célula unitária do $\text{VO}_2(\text{M})$. Átomos de vanádio estão em vermelho e átomos de oxigênio em azul. O eixo a da estrutura monoclinica coincide com o eixo c da estrutura tetragonal. Observe as ligações V-V. Ref. [12]

Uma fase M2, bem como uma fase intermediária T que surge quando M2 é resfriada até M1, foram observadas no sistema $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ com x pequeno ($x > \sim 3 \times 10^{-3}$) [13] e também no sistema VO_2 puro submetido a uma pequena pressão uniaxial ao longo da direção $[110]_r$ [14]. Na figura 2.4 é apresentado um diagrama de fases para amostras em forma de pó com duas origens diferentes [15] que, embora apresentando diferenças substanciais para $x > 0,002$, mostram as duas novas fases M2 e T. A exata posição das fronteiras no diagrama de fases é incerta devido a grande sensibilidade das amostras a concentração de Cr e a estequiometria do oxigênio.

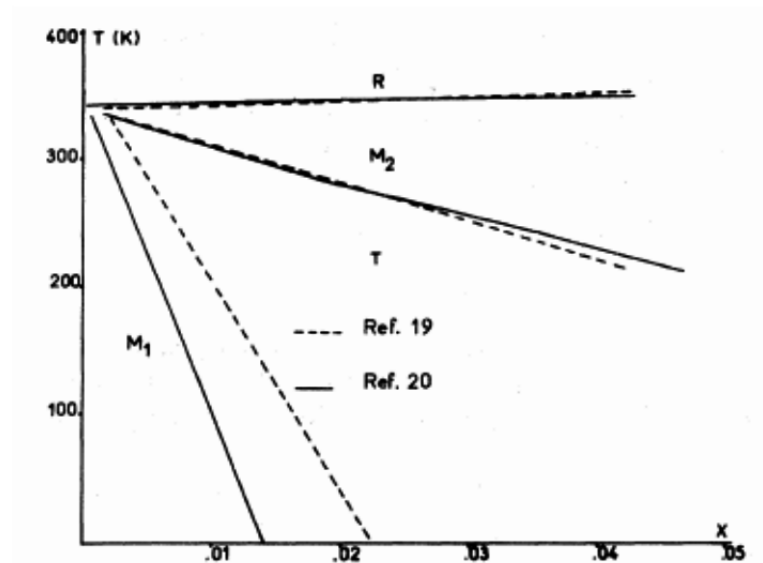


Figura 2.4: Diagrama de fases indicando o surgimento das novas fases do VO_2 , M_2 e T , na transformação da fase R para a M_1 em uma amostra de $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ conforme é aumentada a concentração de Cr . Deve ser notado que as amostras apresentam diferenças nas fronteiras entre cada fase. Ref. [13].

Algumas diferenças podem ser identificadas entre as fases M_1 e M_2 do VO_2 . Enquanto na fase monoclínica M_1 ambas as subredes são pareadas e inclinadas em relação ao eixo c , na fase monoclínica M_2 existem dois tipos de subredes completamente diferenciadas. Uma destas subredes apresenta o pareamento mas não é inclinada em relação ao eixo c , enquanto a segunda apresenta uma rede no formato zig-zag em relação aos átomos de oxigênio mas não há o pareamento. A figura 2.5 apresenta um diagrama comparativo entre estas duas fases. Quando a temperatura é decrescida, na transição $\text{M}_2\text{-M}_1$, é observada uma fase intermediária de estrutura triclínica T e, posteriormente, os pares de M_2 tornam-se continuamente inclinados em direção a configuração M_1 enquanto as cadeias em zig-zag gradualmente dimerizam-se. Em M_1 , os dois tipos de cadeias se tornam completamente equivalentes.

2.2 Teorias sobre a Transição Metal-Isolante no VO_2 ,

Desde a sua descoberta, a mais de 50 anos, a MIT observada no VO_2 , mereceu a atenção de físicos teóricos, na tentativa de elucidar os mecanismos físicos atuantes. Ainda que esta seja uma forte simplificação, os esforços se dividiram ao longo do tempo em duas correntes. A primeira abordou o problema no escopo do mecanismo de Peierls, em que a formação do gap do isolante está vinculada prioritariamente às mudanças no ordenamento atômico do material ou seja, na mudança da fase cristalina e na formação de dímeros de vanádio. Uma segunda linha de abordagem priorizou o papel da repulsão coulombiana entre elétrons próximos do

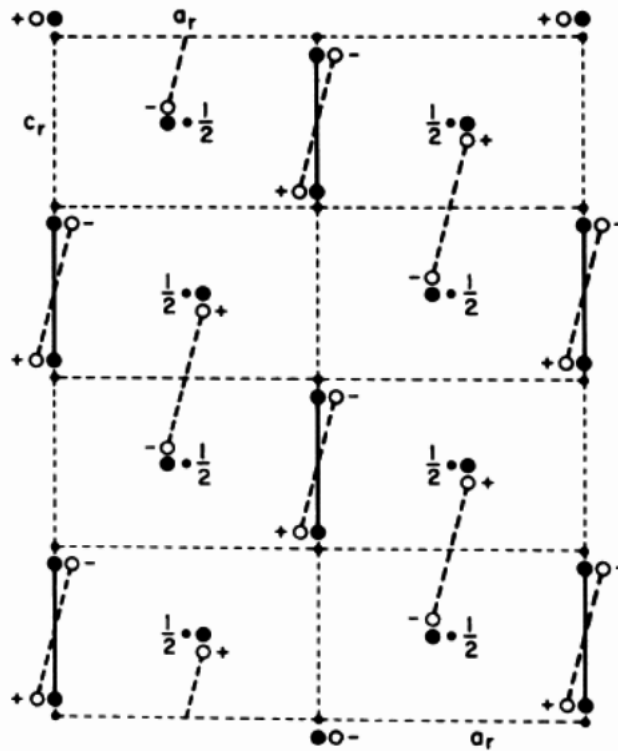


Figura 2.5: Comparação entre o pareamento dos átomos de V em três fases (R, M1 e M2). Na fase M1 (círculos abertos) todos os átomos de V pareiam-se e torcem-se em relação às suas posições na estrutura R. Em M2 (círculos preenchidos) metade dos átomos de V pareia-se mas não gira e a outra metade forma cadeias em zig-zag despareadas. (As distorções foram exageradas por um fator 2 para maior clareza). Ref. [13].

nível de Fermi, efeito este que, uma vez provado, inclui o VO_2 na enorme família de materiais genericamente designados de sistemas fortemente correlacionados [16].

A primeira explicação teórica para a transição de fase do VO_2 se baseou nas teorias de campo cristalino e de orbital molecular [17]. No contexto deste trabalho, a transição de fase foi vinculada às mudanças na estrutura da banda $3d$ causadas pela alteração da estrutura cristalina.

Esta abordagem pode ser qualitativamente compreendida considerando que, no estado atômico, o V apresenta-se com a configuração eletrônica $[\text{Ar}]4s^23d^5$ e oxigênio com a configuração $1s^22s^22p^4$ (figura 2.6). Quando esses átomos ligam-se para formar o VO_2 , cada átomo de vanádio liga-se a dois átomos de oxigênio e cede quatro elétrons que preenchem as camadas O $2p$. Assim, surgem ânions de V^{4+} com um único elétron de valência próximo do nível de Fermi. Por sua vez, o oxigênio completa suas camadas O $2p$ que, por serem fortemente ligadas, encontram-se bem abaixo do nível de Fermi e não contribuem significativamente para a condutividade eletrônica. Os elétrons remanescentes, um por V^{4+} , ocupam o mais baixo dos níveis $3d$, fazendo do VO_2 um composto $3d^1$.

Devido aos orbitais $3d$ terem o momento angular total $L = 2$, estes são quintuplicamente de-

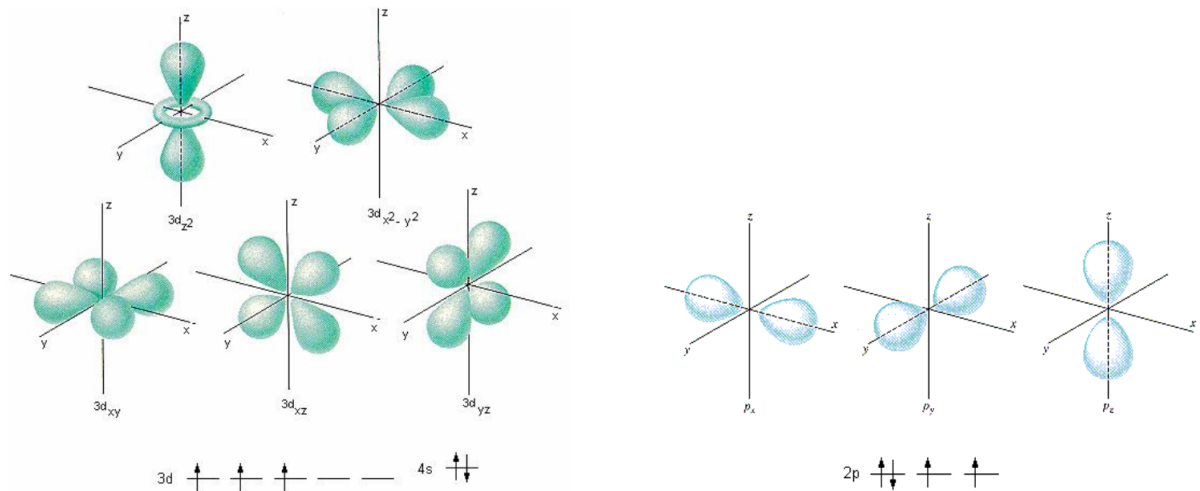


Figura 2.6: Forma dos orbitais d do vanádio atômico (esquerda) e dos orbitais p do oxigênio atômico (direita) juntamente com a sua distribuição eletrônica nos níveis de energia. Os orbitais s do V são esfericamente simétricos (não mostrados aqui) e localizam-se em um nível pouco maior de energia.

gerados ($L_z = 2, 1, 0, -1, -2$) para cada spin e portanto possuem uma degenerescência total de dez (incluindo spins). Esta degenerescência é então levantada pelo campo anisotrópico cristalino. Assim, o campo octaédrico gerado pelos 6 oxigênios vizinhos (figura 2.7) fornece uma divisão em um estado duplamente degenerado de mais alta energia com simetria e_g e um estado triplamente degenerado de mais baixa energia com simetria t_{2g} conforme esquematizado na figura 2.8.

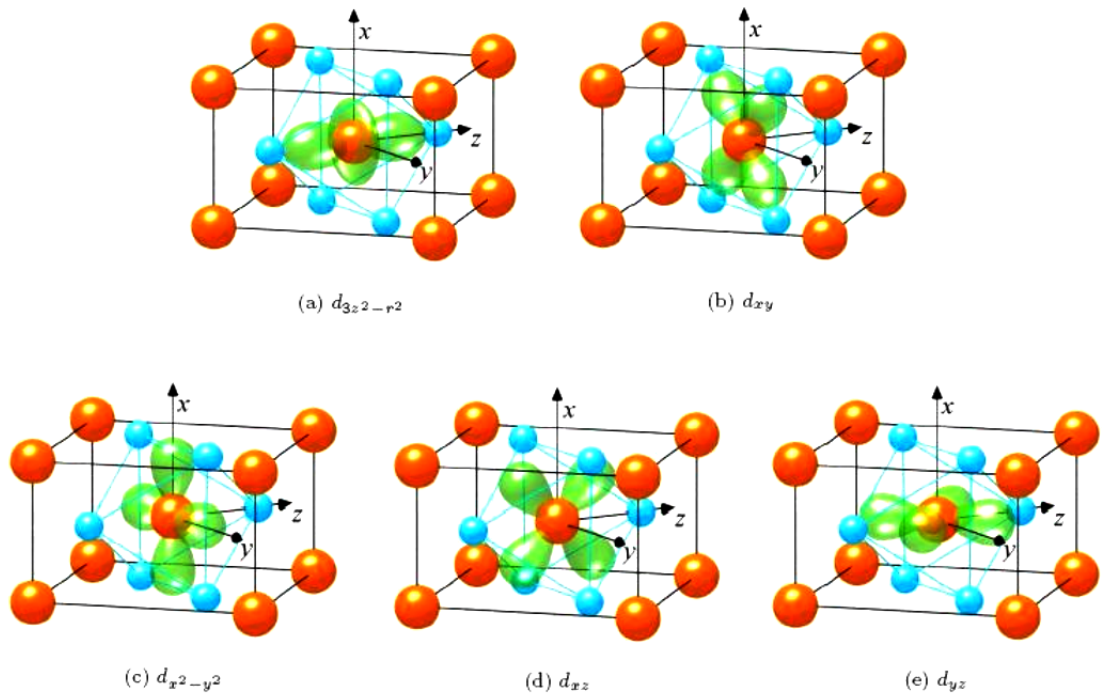


Figura 2.7: Componentes angulares dos cinco orbitais $3d$ do V, cada uma em torno do átomo central de uma célula unitária tetragonal de corpo centrado. Os átomos de V são representados como esferas vermelhas e os de O como esferas azuis. Ref. [12].

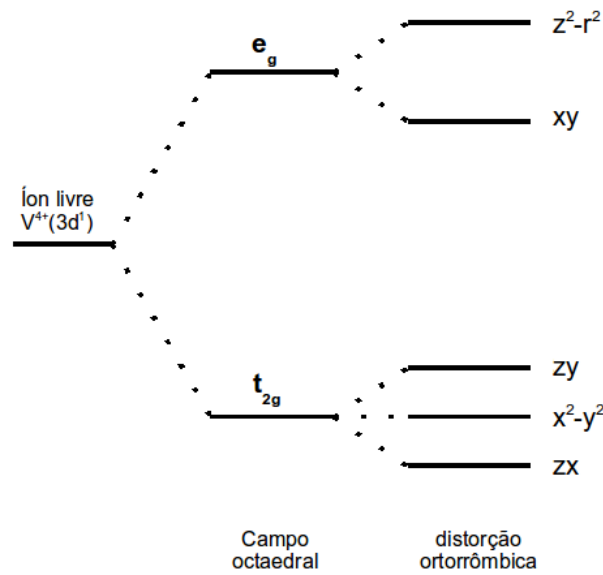


Figura 2.8: Diagrama mostrando o “splitting” dos níveis de energia dos átomos de V devido a ação do campo cristalino. Baseado na Ref. [15]

A degenerescência destes níveis é posteriormente removida pela componente ortorrômbica do campo cristalino. Bem acima do nível de Fermi ficam os orbitais e_g que são fortemente hibridizados com os orbitais $2p\sigma$ do oxigênio e possuem uma grande largura de banda. Nos níveis t_{2g} , o orbital $3d_{x^2-y^2}$ cria a banda $d_{||}$, que está direcionada ao longo do eixo c , e os outros 2 orbitais, $3d_{zx}$ e $3d_{zy}$, misturam-se com os orbitais $2p\pi$ do oxigênio e formam a banda π^* . Assim, as bandas π^* e $d_{||}$ estão situadas nas menores energias em torno do nível de Fermi. Como os orbitais π^* são mais hibridizados com os orbitais $2p\pi$ do oxigênio do que os orbitais $d_{||}$, as bandas π^* têm mais alta energia e uma maior largura de banda. De outro lado, os orbitais $d_{||}$ são preferencialmente não ligantes. Assim, as bandas $d_{||}$ e π^* sofrem uma sobreposição no nível de Fermi como mostrado na figura 2.9. Desta maneira, como um único elétron reside na banda d de mais baixa energia, banda $d_{||}$, e como esta está situada no nível de Fermi, a fase R do VO_2 é metálica.

As mudanças que levam a fase semicondutora, VO_2 (M1), quando a temperatura é decrescida podem ser melhor compreendidas se dividirmos a fase rutila em duas subredes interpenetrantes de átomos de V, consistindo de cadeias de V paralelas ao eixo c . Estas duas redes interagem via oxigênios. Quando os átomos de vanádio se emparelham (formam pares) em uma subrede com distâncias alternadas curtas e longas dos pares V-V ao longo do eixo c , a força eletrostática faz com que os átomos de vanádio da segunda subrede movam-se perpendicularmente ao eixo c , em direção aos oxigênios cujos V vizinhos da primeira subrede encontram-se mais afastados (figura 2.5). Através da redução desta distância entre os átomos de vanádio e os de

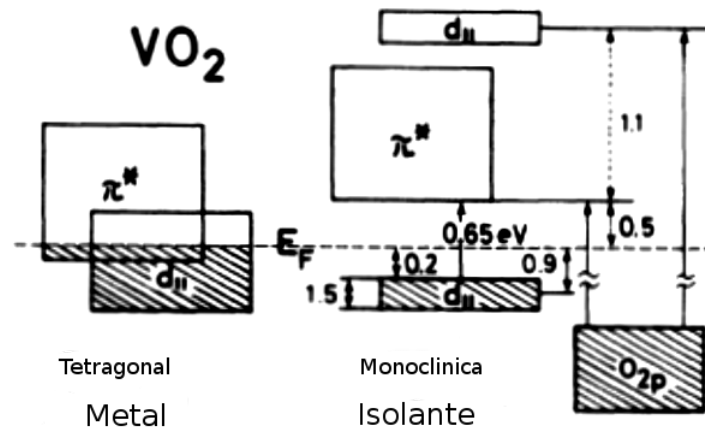


Figura 2.9: Diagrama esquemático de energia das bandas $3d$ em torno do nível de Fermi do VO_2 conforme medido na Ref. [18].

oxigênio, a banda π^* é elevada acima da energia de Fermi e é provocada a divisão da banda $d_{||}$ em uma banda preenchida e outra vazia. Além disso, as bandas π^* movem-se para energias mais altas devido a um aumento da sobreposição destes estados com os estados $\text{O } 2p$, causado pela inclinação em zig-zag dos dímeros V-V. Como resultado, um gap de $\sim 0,7$ eV é aberto entre a banda $d_{||}$ e a banda π^* . Além disso, a banda $d_{||}$ apresenta uma divisão de $\sim 2,5$ eV, e banda π^* é elevada por $\sim 0,5$ eV [18], conforme representado na figura 2.9.

2.2.1 Mecanismos de transição: Peierls e Mott-Hubbard.

A configuração d^1 dos cátions V^{4+} permite que um único elétron seja compartilhado pelas bandas $d_{||}$ e π^* . Devido a suas diferentes larguras e anisotropias (a banda $3d_{||}$ é altamente anisotrópica enquanto a banda π^* é mais esférica), espera-se que estas bandas respondam de maneiras diferentes para interações elétron-elétron (significantes apenas para as bandas $d_{||}$ que são mais estreitas) ou a distorções da rede [20]. Segundo o modelo descrito até aqui, a distorção da rede na fase M1 do VO_2 eleva a banda anti-ligante π^* acima do nível de Fermi e deixa a banda $d_{||}$ semi-preenchida. Portanto, o ponto de discussão sobre o mecanismo de transição no VO_2 é se a divisão da banda $d_{||}$ é originada pelo pareamento V-V ao longo do eixo c rutilo e o aumento da célula unitária como num mecanismo de Peierls ou a partir da abertura de um “gap” de correlação como em um mecanismo de Mott-Hubbard [15].

O mecanismo de Peierls refere-se a uma instabilidade na superfície normal de Fermi de um metal em uma dimensão, com a abertura de um gap de energia devido à deformações periódicas do cristal. A figura 2.10 mostra uma estrutura de bandas genérica para um sistema em uma dimensão, ilustrando o efeito de tal deformação periódica na dispersão do vetor de onda com

energia $E(k)$. A sobreposição dos orbitais dos átomos de valência de átomos vizinhos produzem um conjunto de funções de onda cujas energias $E(k)$, como uma função do vetor de onda k , são descritas pela linha cheia na curva de dispersão da figura 2.10 (b). Para uma cadeia de átomos uniformemente espaçada, como a representada na figura 2.10 (a), o vetor de onda do nível de mais alta energia na banda, correspondente a $E = 2E_0$, é $k = \pm\pi/a$ (primeira zona de Brillouin). Supondo-se, entretanto, que a rede seja distorcida um pouco, como representado na parte inferior da figura 2.10 (a), tornando a distância entre pares ao longo da cadeia igual a $2a$, as novas fronteiras da zona de Brillouin ficam em $\pm\pi/2a$, indicadas pelas linhas verticais pontilhadas na figura 2.10 (b). Estas novas fronteiras da zona de Brillouin levam ao surgimento de “gaps” na densidade de estados na posição onde estava o vetor de onda k_F da superfície de Fermi na curva de dispersão do cristal não perturbado. Como a densidade de estados da cadeia perturbada tem um “gap” separando os estados preenchidos dos estados vazios, a cadeia de átomos não é mais um condutor mas sim um semiconductor. Além disso, a extensão do deslocamento dos átomos na cadeia pelo mecanismo de Peierls depende do balanço entre a energia cinética ganha pelos elétrons e da energia elástica dispendida [23].

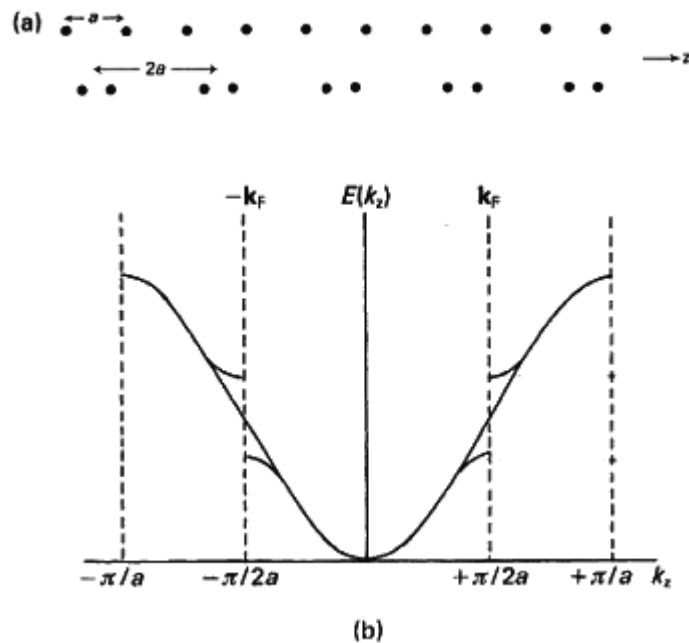


Figura 2.10: (a) Uma cadeia uniforme (acima) e uma cadeia de átomos dimerizada (abaixo). (b) Dispersão da energia $E(k)$ versus o vetor de onda k . Ref. [23].

O outro mecanismo proposto para explicar a transição de fase do VO_2 [15], baseia-se na presença de fortes correlações elétron-elétron na banda $d_{||}$, com a interação elétron-rede desempenhando um papel auxiliar. Na fase metálica, as correlações seriam eficientemente blindadas pelas bandas π^* , mas na fase semicondutora, o efeito de blindagem nos elétrons $d_{||}$ seria reduzido, pois as bandas π^* experimentariam um aumento em energia devido ao deslocamento em

zig-zag dos átomos de V. Como uma consequência, as estreitas bandas $d_{||}$ no nível de Fermi seriam suscetíveis a fortes correlações de Coulomb e sofreriam uma transição de Mott abrindo um “gap” no nível de Fermi. Neste cenário, a distorção cristalina serviria para levantar a degenerescência das bandas, de modo que a energia de correlação tornaria-se comparável com a largura da banda, enquanto a dimerização teria apenas o menor efeito no “gap”.

Em sistemas em que as larguras de banda são muito estreitas, como em muitos óxidos de metais d , a aproximação de que os elétrons comportam-se de maneira independente, ou seja, de que a repulsão entre os elétrons pode ser representada por um potencial efetivo médio, falha. Nestes casos, uma descrição detalhada do sistema deve levar em consideração os efeitos da correlação elétron-elétron. Esta correlação refere-se a tendência dos elétrons de alterar seus movimentos, para evitarem-se uns aos outros de maneira mais eficiente do que poderia fazer a função de onda de um elétron independente. Uma aproximação útil para o tratamento dos efeitos de correlação em compostos de metais de transição é o modelo de Mott-Hubbard. Se a interação de Coulomb entre os elétrons é suficientemente forte quando comparada a energia de banda das quase-partículas (que podem ser pensadas como “partículas únicas acompanhadas por uma nuvem de distorção no gás eletrônico”), então elétrons em um sólido poderiam ter que se localizar em átomos, com um elétron por átomo. Estas mudanças qualitativas de estados eletrônicos de um elétron de livres (deslocalizados) para atômicos (localizados) constituem a transição metal isolante conhecida como transição de Mott. Na situação inversa, quando portadores são excitados na fase isolante do sólido, eles tenderão a blindar a repulsão coulombiana mais eficientemente e o sólido se tornará um metal. A diferença entre um metal normal e um sistema isolante de Mott está ilustrado esquematicamente na figura 2.11.

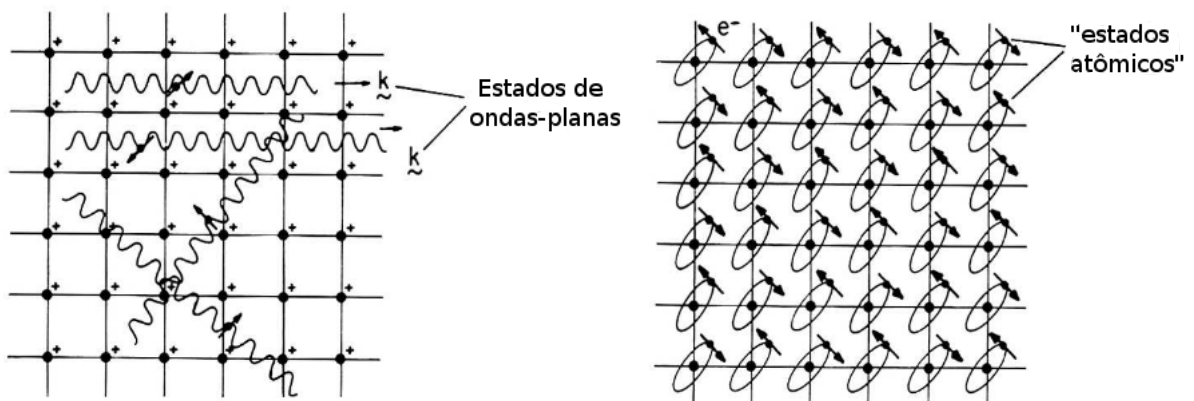


Figura 2.11: Esquerda: Metal normal, onde os pontos representam a rede de íons e os vetores de onda k representam estados de elétrons livres. Direita: Isolante de Mott, os elétrons estão localizados nos íons da rede (um por sítio). Ref. [24].

O movimento dos portadores de carga no quadro de Mott-Hubbard refere-se a um estado va-

zio (ou lacuna) no isolante movendo-se e, portanto, o transporte de carga ocorrerá via “hopping” correlacionado de elétrons através de tais estados buracos (ou lacunas). Hubbard desenvolveu a descrição do isolante de Mott em termos quantitativos, comparando as intensidades relativas das tendências de localização versus deslocalização de estados eletrônicos para determinar se e quando um sistema de elétrons exibe comportamento metálico ou isolante. De acordo com o modelo, uma transição metal-isolante ocorre quando a força de interação dos elétrons, caracterizada pela intensidade da repulsão Coulombiana intra-atômica U , aumenta e torna-se comparável com a energia por partícula da banda, que é caracterizada como a largura de banda W . No ponto crítico, $U \sim W$, a banda original de partícula única se divide em duas metades, e o sistema se torna um isolante [24].

No caso específico do VO_2 , cálculos da estrutura eletrônica baseados no método LDA (“Local Density Approximation”) para as fases M1 e R, com o potencial de correlação de Ceperley-Alder, célula de forma variável e métodos de ondas planas [21], encontraram parâmetros estruturais próximos aos medidos experimentalmente. Na fase semicondutora, devido a formação de pares V-V causados pela distorção cristalina, seria criado um “pseudogap”, e incluiria o VO_2 na classe dos isolantes de Peierls. Entretanto, os cálculos para o “gap” levaram a um valor (-0,04 eV), muito diferente do experimental (0,6 eV [18]), discrepância que poderia ser atribuída às limitações do LDA para a estimativa de “gaps”.

Esta classificação recebeu críticas [22] pelo fato destes cálculos terem sido feitos para apenas uma das fases isolantes do VO_2 , a fase M1, e por que a formação de pares V-V pelos V^{4+} não permite fazer uma distinção clara entre transições do tipo Mott-Hubbard ou Peierls. A favor da classificação como Mott-Hubbard, há o fato de que este tipo de indistinção não é aplicável às outras fases isolantes do VO_2 (secção 2.1). Experimentos com NMR e EPR [13] mostram que a cadeia em zig-zag da fase M2 se comporta magneticamente como cadeias de Heisenberg $S = 1/2$. Assim, estas cadeias em M2 seriam consideradas como isolantes de Mott-Hubbard. Portanto, chamando a atenção para o fato da fase M1 do VO_2 poder ser vista como uma superposição de duas redes distorcidas do tipo M2, foi concluído que todas as fases isolantes do VO_2 (M1, M2 e T) seriam do mesmo tipo e deveriam ser classificadas como isolantes de Mott-Hubbard e não como isolantes de Peierls.

Algumas deficiências na descrição da transição em termos unicamente do modelo de Mott-Hubbard também foram levantadas. Uma destas surge da distorção da rede, que é necessária para levantar a degenerescência $d_{||}-\pi^*$ e também implica, por argumentos de simetria, no pareamento V-V (uma vez que o mecanismo de Mott-Hubbard geralmente não pode quebrar nenhuma simetria cristalina). Além disso, o valor nulo da susceptibilidade magnética na fase M1 sugere

algum mecanismo de dimerização de spin que também é originado no pareamento V-V. Assim, um modelo incorporando tanto a energia de correlação elétron-elétron como as interações elétron-rede como a origem do “splitting” das bandas [20] foi sugerido. Os cálculos indicaram que a origem desta transição seriam os efeitos da correlação elétron-elétron, como num isolante de Mott-Hubbard, sendo a distorção cristalina o resultado desta correlação.

2.2.2 Alguns Resultados Experimentais

Experimentos mostraram que a transição semicondutor-metal no VO₂ pode ser induzida não apenas por meio de aumento da temperatura mas também pela aplicação de pulsos laser ultra-rápidos, grandes diferenças de potencial ou pressão sobre a amostra. Os diferentes parâmetros que podem interferir em cada uma destas formas de indução da MIT foram explorados em um grande número de publicações, tanto teóricas quanto experimentais, que na sua maioria procuraram elucidar se o mecanismo fundamental da transição é do tipo de Peierls ou de Mott.

Com o uso de pulsos laser para induzir a transição foi observada, para excitações intensas entre bandas ($\sim 5 \times 10^{21}$ portadores/cm³), a formação da fase rutila simultaneamente com uma transição metal-isolante, em uma escala de tempo que é comparável ou inferior aos tempos de termalização internos do sistema foto-excitado. Se a escala de tempo da MIT depende do nível de excitação do sistema, e pode ocorrer em uma escala de tempo de picossegundos a nanossegundos [25], haveria indícios de que a transição pode não ser iniciada termicamente [26, 27]. Uma escala de tempo limitante para a transição em 80 fs, decorrente de um “gargalo estrutural” impediria aumentos adicionais na velocidade da transição foi observada por meio de medidas do tempo de transição para mudanças na refletividade e na transmissão de filmes finos de VO₂, usando espectroscopia ultra-rápida “pump-probe”, no intervalo entre 15 fs e 1,5 ps, e medidas de espectro Raman de onda contínua (figura 2.12). A resposta observada se originaria de uma transição não térmica para o estado metálico durando menos de 1 ps, seguida pela termalização do sistema na fase de alta temperatura, que então relaxaria termalmente para a fase semicondutora por difusão térmica e nucleação em milhares de nanossegundos. O gargalo observado seria muito rápido para ser atribuído a efeitos da temperatura da rede, uma vez que na escala de tempo de sub-100 fs as excitações eletrônicas ainda estariam fortemente desacopladas da rede. Movimentos estruturais coerentemente iniciados, causados por fônons óticos oriundos da sobreposição entre as oscilações coerentes dos fônons e dois modos ativos do espectro Raman (200 cm^{-1} e 226 cm^{-1}) associados com os movimentos de pareamento e inclinação dos dímeros de V-V, que surgem na transição da fase monoclinica para a fase rutila, seria a explicação mais provável para o colapso do gap da banda. Além disso, o arranjo atômico da célula unitária

rutila seria necessário para a formação da fase metálica do VO_2 , mesmo se a banda d correlacionada estivesse altamente depletada (dopada de buracos), sugerindo significantes características de “banda” (Peierls) para a fase semicondutora, mas não eliminando as correlações eletrônicas através da formação de singletos de spin [28].

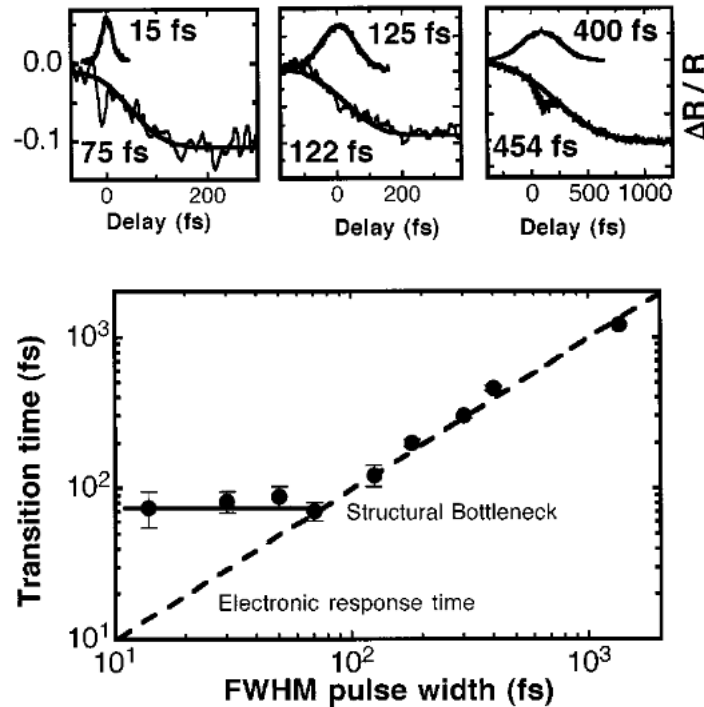


Figura 2.12: Dados de refletividade ótica de experimentos “pump-probe” da transição de fase fotoinduzida em que surge um “gargalo estrutural” que limitaria os tempos da transição de fase. Ref. [28].

A relaxação do VO_2 após uma transição metal-isolante induzida por luz é fortemente dependente da fluência da fonte laser e do tipo de substrato [29, 30]. Em pequenas potências do laser, a relaxação é até certo ponto não térmica, enquanto a altas potências, ela é relacionada ao resfriamento do filme via substrato [31], e mostra-se também dependente da espessura dos filmes finos. Em filmes mais grossos que 50 nm a interação da luz com as camadas superficiais causa a transição em ~ 500 fs sendo esta mais lenta ao longo volume do filme, ocorrendo numa escala de tempo da ordem de nanossegundos, e é originada pelo calor produzido pela absorção da luz [32]. Medidas dos rearranjos eletrônicos que ocorrem em fentosegundos durante a MIT foto-induzida no VO_2 revelaram que, primeiro, o fotodoping do laser depleciona a banda de valência que é d simétrica, populando as bandas $3d\pi$. O colapso do gap da banda segue imediatamente, deixando os elétrons em uma distribuição transiente. Como um terceiro passo, elétrons termalizam-se com a rede dentro de poucos picossegundos [33]. Esta termalização dos portadores de carga fora do equilíbrio pode ser acompanhada de emissão de calor e pode resultar em um aumento na temperatura da rede e em um gradiente de temperatura ao longo do filme [34].

A evolução temporal da condutividade eletrônica de filmes finos de VO_2 na faixa de energia

do infravermelho intermediário foi medida usando pulsos laser óticos de 12 fs centrados em $\lambda = 800$ nm para iniciar a MIT e pulsos de medida multi-THz, que permitem o acesso direto e seletivo aos graus de liberdade tanto eletrônicos quanto estruturais do VO₂ em escala microscópica. Esta geração ultra-rápida de pares elétron-buraco sugere um novo quadro qualitativo da transição metal-isolante foto-induzida (figura 2.13). Num primeiro estágio, a dinâmica iniciada pelo pulso laser estaria intimamente ligada a excitação local dos dímeros moleculares V-V. Em moderadas fluências de excitação, as fortes correlações entre os dois elétrons de cada dímero seriam restabelecidas em uma escala de tempo de subpicosegundos e a condutividade eletrônica do infravermelho médio sumiria rapidamente. Entretanto, se a densidade de estados excitados dos sítios da rede excede o limiar dependente da tensão bias e da temperatura, a situação muda dramaticamente. Oscilações de pacotes de ondas locais e flutuações térmicas levariam o sistema a um ponto no qual as correlações eletrônicas não poderiam mais ser recuperadas. A condutividade eletrônica do infravermelho médio então ficaria próxima do valor de equilíbrio característico da fase metálica após aproximadamente um ciclo de oscilação dos pares V-V, mesmo se a rede estivesse distante do equilíbrio [35].

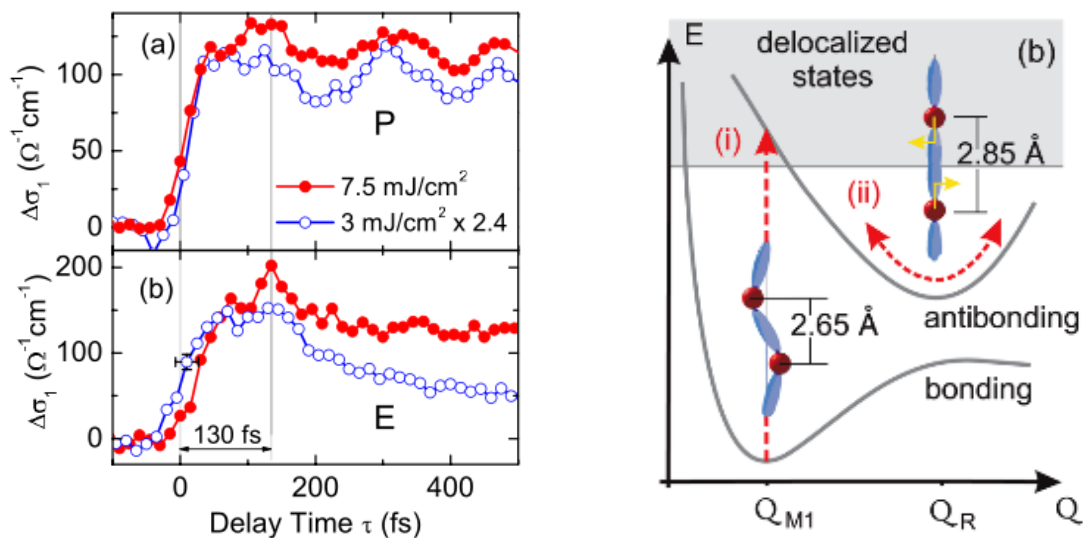


Figura 2.13: **Esquerda:** Contribuições para a mudança de $\Delta\sigma_1$ no infravermelho médio do VO₂ em função da tempo de “delay pump-probe” τ devido aos graus de liberdade dos (a) fônons e (b) elétrons. **Direita:** O mínimo da superfície da energia de ligação define a posição atômica na fase M1 (Q_{M1}). A absorção de fótons do infravermelho próximo remove um elétron de um orbital ligante, desestabilizando o dímero V-V, enquanto a rede é levada a um estado excitado (i). Em uma molécula isolada, a superfície de energia do estado excitado poderia levar a uma dissociação, mas devido a repulsão dos vizinhos próximos, um mínimo de energia dos orbitais anti-ligantes, por simetria, está localizado próximo da configuração R (Q_R). A foto-excitação ultra-rápida, assim, cria uma deformação estrutural coerente dos dímeros excitados V-V (ii), seguidos por oscilações a 6 THz em torno do novo mínimo de potencial. Ref. [35].

Em campos elétricos intensos ($10^5 - 10^6$ V/cm), a influência de efeitos eletrônicos na MIT deve ser levada em consideração. Estes efeitos consistem em um aumento induzido pelo campo na densidade de portadores de carga que blindariam as interações de Coulomb levando a elimi-

nação do “gap” em $T=T_c$. Sob estas condições fora de equilíbrio, os efeitos da transição não podem ser descritos em termos de um modelo elétrico e térmico simples, embora a distribuição da temperatura em dispositivos micrométricos seja bem descrita por uma lei de Fourier para a condução do calor [36], pois áreas condutoras locais podem ser formadas por pulsos elétricos e o aquecimento gerado pelo fluxo local de corrente na área adjacente da amostra [37]. Esse aumento na densidade de portadores de carga devido ao campo elétrico apresentou uma densidade crítica da ordem da densidade de elétrons no VO₂ na fase semicondutora, aproximadamente $10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [38]. Este dado confirmaria que a MIT no VO₂ seria puramente eletrônica e do tipo de Mott-Hubbard, e além disso, esta de acordo com o critério de Mott, dado por $(n_c)^{1/3} \alpha_H \sim 0.25$ onde n_c é a densidade crítica e α_H é o raio de Bohr. Diferentes abordagens da transição de fase do VO₂ tomando por base este critério para a dedução de equações para um comprimento de coerência, em um tratamento análogo aquele usado em supercondutividade [39] ou para o valor da densidade crítica de elétrons na transição [40] foram realizadas. Em geral, as curvas de corrente-voltagem dos dispositivos usados nestes experimentos apresentam o formato de S em que surgem, devido a MIT, regiões com resistência diferencial negativa (“negative differential resistance” - NDR) e a transição de fase pode ocorrer em temperaturas inferiores a temperatura de transição quando uma tensão é aplicada concomitantemente ao aquecimento da amostra sendo a modificação da temperatura de transição dependente da magnitude da tensão aplicada [41].

Medidas e simulações de espectros de absorção de raios X dependentes da polarização (XAS), em ambas as fases de monocristais de VO₂ na linha L_{2,3} ($2p-3d$, $h\nu \sim 510-530 \text{ eV}$), revelaram uma mudança dramática da ocupação do orbital ao longo da transição - de quase isotrópico no estado metálico para completamente $3d_\pi$ polarizado na fase isolante - indicando o papel crucial dos orbitais e da rede nos movimentos correlacionados dos elétrons. Tais mudanças na polarização orbital reduzem a largura efetiva da banda bem como transformam a estrutura eletrônica do VO₂ de tridimensional (fase R) para unidimensional (fase M), fazendo com que as cadeias ao longo do eixo c rutilo de crescimento se tornassem muito suscetíveis a uma transição de Peierls. No entanto, fortes correlações eletrônicas também são necessárias para garantir a mudança dramática da ocupação dos orbitais para levar o sistema do VO₂ de banda estreita para um regime de Mott. Portanto, a transição no VO₂ poderia ser classificada como uma “orbital-assisted collaborative Mott-Peierls transition” [42]. Medidas de absorção de raios X da linha K (XAS) também encontraram sinais de que a transição não seria nem do tipo Peierls nem do tipo Mott-Hubbard [43] além de uma grande transferência de peso espectral [44].

Dois escalas de tempo, em fentosegundos e nanosegundos, foram identificadas através das

mudanças na intensidade dos “spots” de difração de elétrons na transição foto-induzida em monocristais. Estas escalas correspondem a evolução temporal da intensidade dos picos de difração, e estão vinculadas a movimentos atômicos em passos ou sequenciais (“stepwise”) em diferentes direções. O movimento inicial, ocorrendo em fentosegundos, se dá ao longo do eixo a monoclínico, que é a direção da ligação V-V, seguindo-se em picossegundos a projeção ao longo dos eixos b e c . A proposta de transformação em escala atômica por passos ou etapas esta apresentada na (figura 2.14). A excitação inicial em 1,55 eV (800 nm) primariamente envolveria a banda $3d_{||}$. De uma perspectiva química, a excitação é para um estado anti-ligante, que instantaneamente resulta em uma força repulsiva nos átomos, e eles separariam-se ao longo da direção da ligação (dilatação V-V inicial numa escala de fs). Em sequência e em uma escala de tempo menor, a célula unitária se transformaria em direção da fase rutila. Os movimentos por passos ou etapas observados mostram que a transição de fase ocorre por um caminho não direto em uma superfície multidimensional de energia potencial e não por uma conversão estrutural direta. A coincidência dos limites da transição térmica e foto-induzida em diferentes temperaturas sugere um mecanismo de caminho comum para a transição [45].

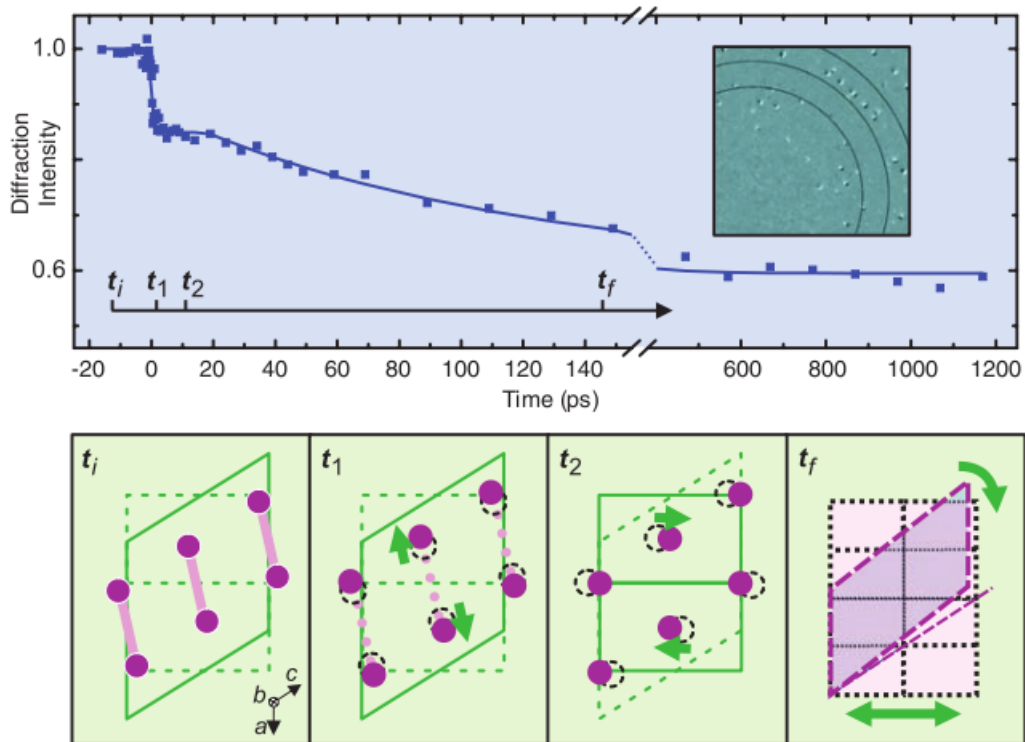


Figura 2.14: Estruturas transicionais durante a transição de fase ultra-rápida do VO_2 . **Em cima:** Dados experimentais de um “spot” particular de Bragg refletindo o movimento atômico “stepwise” dentro da célula unitária. “Inset”: A diferença entre os padrões de raios X estáticos entre as fases M1 e R do VO_2 . **Em baixo:** Quadros nos tempos correspondentes (t_i , t_1 , t_2 e t_f) das mudanças estruturais, mostrando os movimentos que transformam a fase M1 na fase R: ultra-rápidos em t_1 (fs, dilatação V-V), rápido em t_2 (ps, deslocamento na escala atômica) e na velocidade do som t_f (sub-ns, deslocamentos macroscópicos de longo alcance). Os eixos referem-se a fase monoclínica. Ref. [45].

A condutividade da fase semicondutora de monocristais de VO_2 varia com a temperatura seguindo a relação $\log \sigma \sim T$ no intervalo entre 340 e 170 K e como $\log \sigma \sim 1/T$ para temperaturas inferiores a 120 K [46]. Para temperaturas maiores que a temperatura de transição destaca-se uma notável propriedade do VO_2 que é o comportamento não-convencional de sua resistividade. O livre caminho médio ($\lambda = 2,8 \text{ \AA}$, a 360K) apresenta, aproximadamente, o mesmo valor da constante de rede ($d = 2,85 \text{ \AA}$) e a resistividade apresenta uma dependência linear com a temperatura sem sinais de saturação. Em metais típicos, a resistividade aumenta com o aumento da temperatura mas começa a saturar quando o livre caminho médio (λ) se torna comparável com a constante de rede (d). Ioffe e Regel e subsequentemente Mott, propuseram que o livre caminho médio de um elétron não pode ser menor do que a constante de rede, e $\lambda \sim d$ é comumente referido como o limite de Ioffe-Regel-Mott [47]. Entretanto, em certos metais exóticos, incluindo a fase metálica do VO_2 e supercondutores H_{TC} , a resistividade continua a aumentar além do limite de IRM. Tal regime não pode ser descrito pela equação de Boltzman, sinalizando a inaplicabilidade da teoria do líquido de Fermi para descrever estes sistemas. Além do limite IRM, este aumento linear da resistividade do VO_2 com a temperatura poderia ser devido a um aumento linear da taxa de espalhamento dos portadores de carga e seria um indicativo que as correlações eletrônicas e não as interações elétron-fônon, dominariam a dinâmica das cargas na fase metálica de alta temperatura do VO_2 [48, 49].

No que concerne os tratamentos teóricos, nenhuma das abordagens comumente utilizadas em matéria condensada contempla todos os detalhes da MIT no VO_2 . O LDA não descreve bem a fase isolante [50]. O método LDA+U (“local-density approximation plus a Hubbard U”) não fornece o estado metálico para a fase R [42]. O DMFT (“Dynamical mean field theory”) encontra a fase isolante como sendo metálica, ou seja, a MIT não é encontrada diminuindo-se a temperatura neste método. Entretanto, o acordo qualitativo entre o espectro medido de alta temperatura e os resultados teóricos sugere que o DMFT captura o rearranjo do peso espectral chave induzido por correlações dinâmicas. Embora resultados com LDA+U consigam encontrar o gap de energia de 0,7 eV na fase isolante, este método não fornece uma descrição completa dos efeitos de correlação na fase isolante e nem dos picos satélites do espectro de fotoemissão do VO_2 na fase metálica [51]. Cálculos da estrutura eletrônica da fase metálica e da fase semicondutora do VO_2 , usando uma extensão de cluster da teoria dinâmica de campo médio (C-DMFT) em combinação com a teoria funcional da densidade dentro da aproximação da densidade local (DFT-LDA) e tratando aspectos estruturais e de correlação com pesos iguais através da escolha dos dímeros V-V como a unidade fundamental de cálculo (portanto, “extensão de cluster”), levaram a uma fase isolante com um gap de banda de $\sim 0,6$ eV e uma grande redistribuição de carga em favor da banda $3d_{||}$, em concordância com os experimentos. No con-

texto deste trabalho, o VO_2 não seria um isolante de Mott convencional, mas a formação dos pares singletos dinâmicos V-V devidos a fortes correlações de Coulomb seria necessário para iniciar a abertura do gap de Peierls [52]. Uma análise detalhada do espectro de excitação da fase M1 do VO_2 baseada no C-DMFT revela que apesar da presença inegável de fortes correlações locais, o sistema retém a coerência de suas excitações por meio de flutuações intra-dímeros, para uma extensão em que a física do composto é dominada pelo quadro de Goodenough-Peierls. O papel das correlações consiste em elevar a banda anti-ligante $3d_{||}$ acima do topo da banda π^* , consistentemente com os experimentos. Além disto, as correlações aumentam o split das bandas $3d_{||}$ e π^* devido a uma redução da repulsão de Coulomb na banda $3d_{||}$ que favorece a diminuição da população da banda π^* , e resulta na abertura do gap. Como consequência, são as correlações as responsáveis pelo estado isolante, embora elas o origemem de uma maneira específica [50]. Embora descreva bem alguns aspectos da transição, o método C-DMFT é limitado as bandas d t_{2g} ao redor do nível de Fermi de modo que outras partes do espectro de fotoemissão não podem ser descritas e os efeitos dos elétrons remanescentes, que podem ser importantes, não são levados em conta [53]. Baseando-se nas propriedades óticas do VO_2 , mais especificamente em medidas do gap ótico da fase isolante em um extenso intervalo de frequências, foi mostrado que as mudanças estruturais no VO_2 não podem, sozinhas, explicar o grande gap de energia na fase isolante e nem a grande escala de energia que está associada com a MIT. Entretanto, mudanças estruturais não podem ser facilmente explicadas pela teoria de Mott e provavelmente envolvem acoplamentos elétron-fônon, que devem ser levados em conta em qualquer modelo realístico da MIT [54].

A indução de buracos de cargas de 0,018 % nos níveis de energia da banda de condução com um campo de porta em um transistor foi utilizado para abordar o mecanismo da MIT. Foi observado um salto abrupto da corrente elétrica sem uma transição estrutural de fase a um dado campo elétrico em uma estrutura de dois terminais para filmes finos de VO_2 em temperaturas abaixo da temperatura de transição. Este salto abrupto foi analisado em termos de uma MIT abrupta de Mott sem uma transição de fase estrutural. Espectros Raman indicaram que a transição de fase estrutural seria um efeito secundário. Assim, a MIT próxima de 340 K ocorreria de maneira independente da mudança estrutural de fase e seria considerada como uma MIT dirigida por buracos. A MIT abrupta que ocorreria em temperaturas inferiores a temperatura de transição, não sofreria uma mudança de fase estrutural, e não poderia ser explicada pela teoria de Peierls. Desde que uma MIT abrupta é uma característica típica de uma forte correlação de um isolante de Mott, o VO_2 deveria ser considerado como um isolante de Mott e não como um isolante de Peierls [55]. Além disso, medidas de espectroscopia no infravermelho em dispositivos de 3 terminais, sugerem que seria a acumulação de buracos na interface do VO_2 com

o “gate” dielétrico, ao invés de elétrons, que levaria a transformação de regiões isolantes em regiões metálicas. O transporte de cargas em isolantes de Mott é bloqueado pela repulsão de Coulomb intra-sítio mas torna-se menos energeticamente custoso pois buracos são introduzidos no sistema [56].

A causalidade entre a MIT e a mudança estrutural de fase (“structural phase transition” - SPT) foi estudada por meio da análise da oscilação coerente de fônons que revelaram diferentes modos ativos ao longo da temperatura crítica. Simultaneamente, foi medida a dependência da resistência com a temperatura e com a estrutura cristalina para corroborar os resultados óticos. Com base nestes experimentos, a transição metal-isolante não seria dirigida pela SPT mas por portadores buracos. Uma nova fase metálica monoclínica e correlacionada (MCM) foi encontrada entre a MIT e a SPT [57]. Esta fase MCM também foi observada por meio de medidas de corrente-voltagem (I-V) e espectroscopia micro-raman. A condutividade elétrica desta fase aumentaria linearmente com o aumento da temperatura até a temperatura de transição estrutural de fase $T_{SPT} = 68^\circ \text{C}$ onde alcançaria o seu valor máximo. A MIT não acompanharia a SPT e poderia ser controlada por variáveis externas tais como temperatura e voltagem [58].

O aparecimento e a evolução com a temperatura de poças nanométricas metálicas foram observados em um intervalo estreito de temperatura no início da MIT, por meio de medidas de reflexão óptica em um filme de VO_2 , com uma escala espacial de 20 nm, usando varredura de infravermelho em campo próximo (s-SNIM) junto com espectroscopia no infravermelho de campo distante (figura 2.15). A resposta espectral com a temperatura da condutividade ótica, a taxa de espalhamento e a massa ótica efetiva nas poças nanométricas, foram obtidas por meio de uma combinação de amplitudes de espectros de espalhamento de campo próximo e campo distante dentro de uma teoria de meio efetivo. Assim, foi revelado que estas poças metálicas têm diferentes características daquelas da fase rutila do VO_2 : pseudogap ótico na densidade eletrônica de estados, possivelmente resultante de uma interrelação complexa entre correlações eletrônicas e ordenamento de carga; aumento da massa ótica efetiva de pequena frequência a $T = 342 \text{ K}$ comparada ao valor daquela da fase R (por exemplo a 360 K); e crucialmente, dependência divergente com a temperatura da massa efetiva ótica de pequena frequência nas vizinhanças da MIT, surgindo de correlações eletrônicas devido a interação Coulombiana - o que é considerado um atributo inequívoco de uma transição de Mott. Portanto, a fase M1 do VO_2 deveria ser classificada como um isolante de Mott com ordenamento de carga. A clássica MIT induzida por temperatura no VO_2 ocorre da fase M1 para uma um metal fortemente correlacionado na forma de poças ou regiões nanométricas, embora a determinação precisa da estrutura da rede da fase SCM permaneça uma questão aberta (figura 2.16) [59].

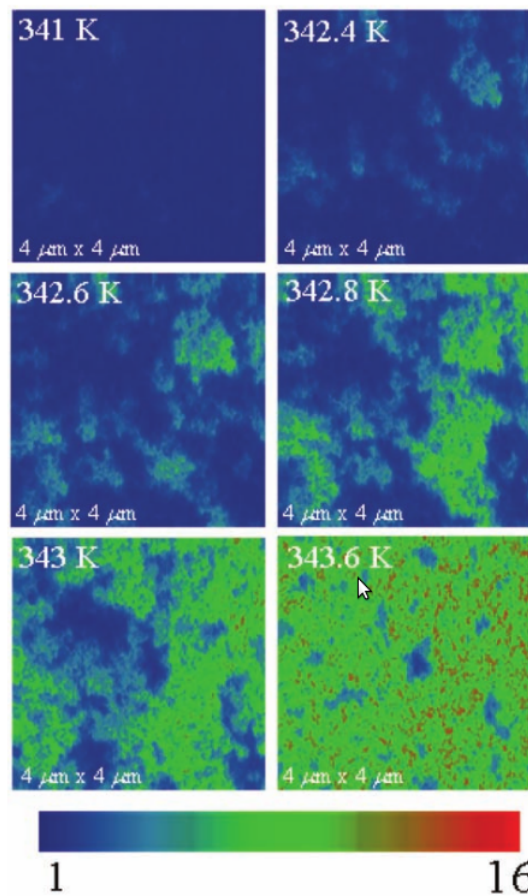


Figura 2.15: Imagens da amplitude de espalhamento de campo próximo obtidas pelo s-SNIM no infravermelho com $\omega = 930 \text{ cm}^{-1}$. As imagens são mostradas para temperaturas representativas durante o regime da transição isolante-metal no VO_2 mostrando o processo de percolação. Os “nanoscaled mettalic puddles” (cores azul claro, verde e vermelho) fornecem uma maior amplitude de espalhamento no campo próximo comparado com a fase isolante. Ref. [59].

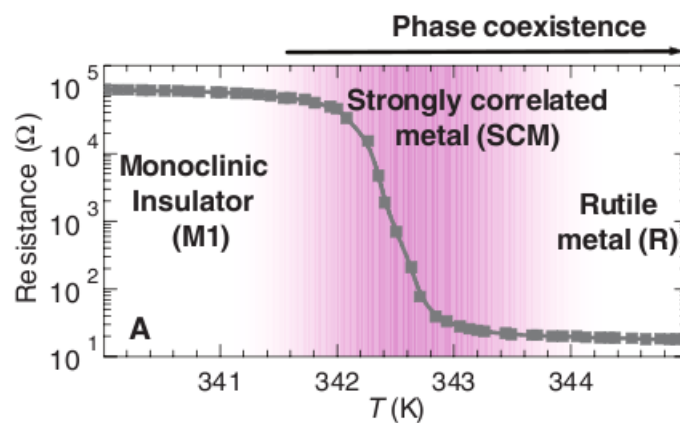


Figura 2.16: Diagrama de fases do VO_2 e a curva de resistência *versus* temperatura mostrando a MIT. A área sombreada mostra a região do diagrama de fases onde o metal fortemente correlacionado (SCM) com massa de quasi-partícula divergente e pseudogap óptico existe na forma de “nanopuddles”. Ref. [59].

Noutra tentativa de esclarecer se o VO_2 é um isolante de Mott ou um isolante de Peierls, a MIT e a SPT foram monitoradas simultaneamente por curvas corrente-voltagem e medidas de

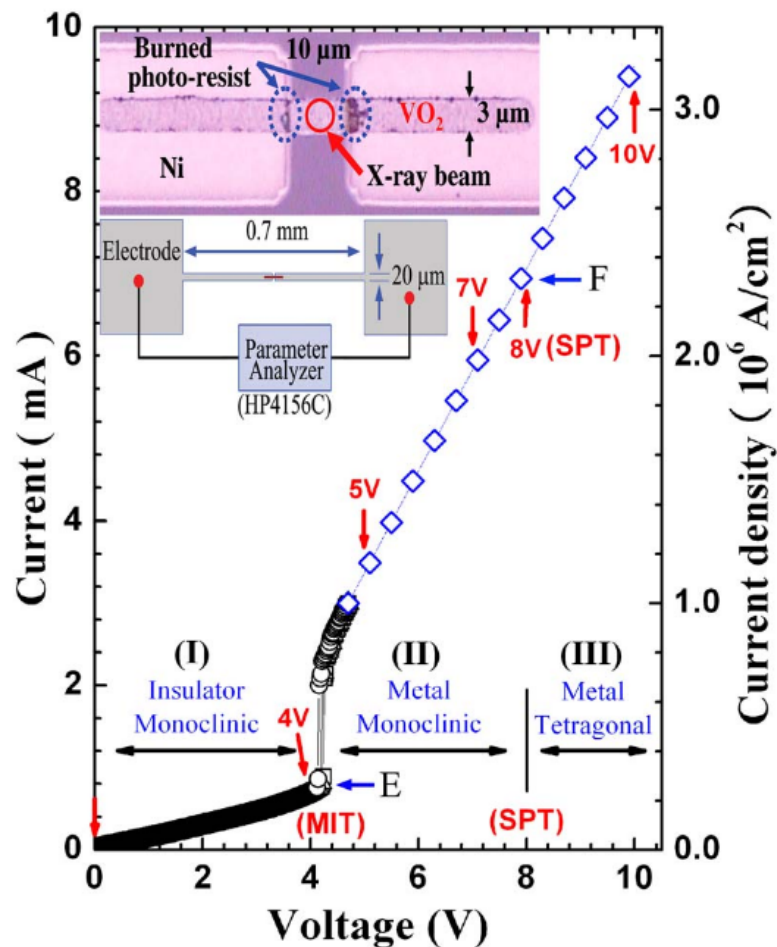


Figura 2.17: “Inset” Imagem da microssuperfície do dispositivo com um comprimento de $10\ \mu\text{m}$ e uma largura de $3\ \mu\text{m}$ após terminados os experimentos. O feixe “micro-x-ray” foi focalizado no centro do filme de VO_2 . Devido as altas correntes, o fotorresiste foi queimado em ambos os eletrodos conforme indicado pelas marcas pretas. As medidas I - V para o dispositivo foram feitas simultaneamente com os experimentos de “micro-x-ray”. A tensão em que ocorre o salto define a V_{MIT} , ou seja, $4,2\ \text{V}$. As medidas de “micro-x-ray” foram feita nas tensões de $0, 4, 5, 7, 8$ e $10\ \text{V}$. Ref. [60].

difração usando um feixe de RX colimado. A figura 2.17 mostras as curvas I - V observadas para a MIT e a SPT no VO_2 em um dispositivo de dois terminais instalado na linha do sincrotron. A voltagem da MIT é de aproximadamente $4,2\ \text{V}$. O comportamento ôhmico, característico de um metal, é observado para tensões acima de $4,2\ \text{V}$ indicando que o filme de VO_2 torna-se um metal. As figuras 2.18 (a)-(f) mostram a dependência da voltagem dos padrões de difração de RX medidos para o dispositivo a temperatura ambiente. Estas medidas foram feitas nos valores de voltagem indicados pelas setas na figura 2.17. Cinco “spots” da fase M de 0 a $5\ \text{V}$ são mostrados nas figuras 2.18 (a)-(c). Em 7 e $8\ \text{V}$, os 4 “spots”, excluindo-se o central, tornam-se muito fracos. Em $10\ \text{V}$ apenas o “spot” central está claro. Estes resultados indicam que a estrutura M começa a mudar para a estrutura R a partir de $8\ \text{V}$. O VO_2 apresenta a estrutura M até $7\ \text{V}$ embora a MIT tenha ocorrido em $4,2\ \text{V}$ (figura 2.17). Assim, o “spot” central em $8\ \text{V}$ na figura 2.18 (l) é o “spot” central da fase R, que é gerada pelo aumento da temperatura induzida

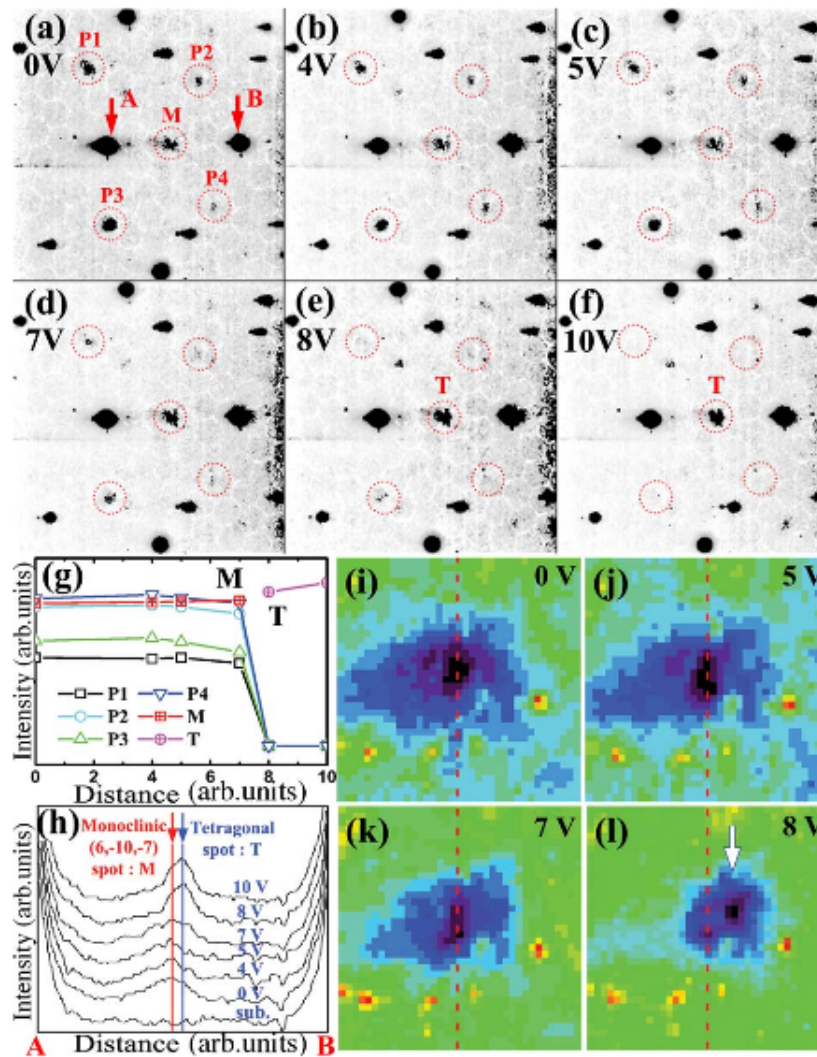


Figura 2.18: Dependência com a voltagem dos padrões de Laue medidos nos valores de voltagens indicados na fig 2.17. Em (a)-(f), os “spots” mais intensos de Laue surgem da contribuição do substrato, e os “spots” menos intensos provêm do filme de VO_2 . (g) Mudanças de intensidade dos “spots” P1, P2, P3, P4, M e T mostrados em (a)-(f) com aumento da voltagem com intensidade constante dos “spots” provenientes do substrato. (h) Uma imagem escaneada através dos “spot” centrais de A para B como indicado em (a). (i)-(l) Imagens aumentadas próximo dos “spots” centrais. (k) e (l) mostram a diferença de posição entre os dois “spots” centrais. Ref. [60].

por aquecimento joule devido a grande corrente que percorre o dispositivo e a temperatura seria igual ou superior àquela da T_{SPT} . Isso indicaria que a fase metálica no VO_2 teria apenas a estrutura M entre 4 e 7 V. A fase metálica entre 4 e 7 V seria considerada como uma fase metálica monoclinica (MM) (região II da figura 2.17). Esta fase MM poderia ser considerada como a fase metálica, monoclinica e correlacionada (MCM), evidência da MIT de Mott [60].

O efeito que a pressão aplicada sobre uma amostra de VO_2 causa na transição de fase também foi explorada [61]. Por meio de medidas do espectro Raman, no intervalo de pressões de 0 a 19 GPa, e da condutividade óptica do infravermelho médio, no intervalo de 0 a 14 GPa, foram estudados os efeitos da pressão induzidos tanto sobre a dinâmica da rede quanto sobre

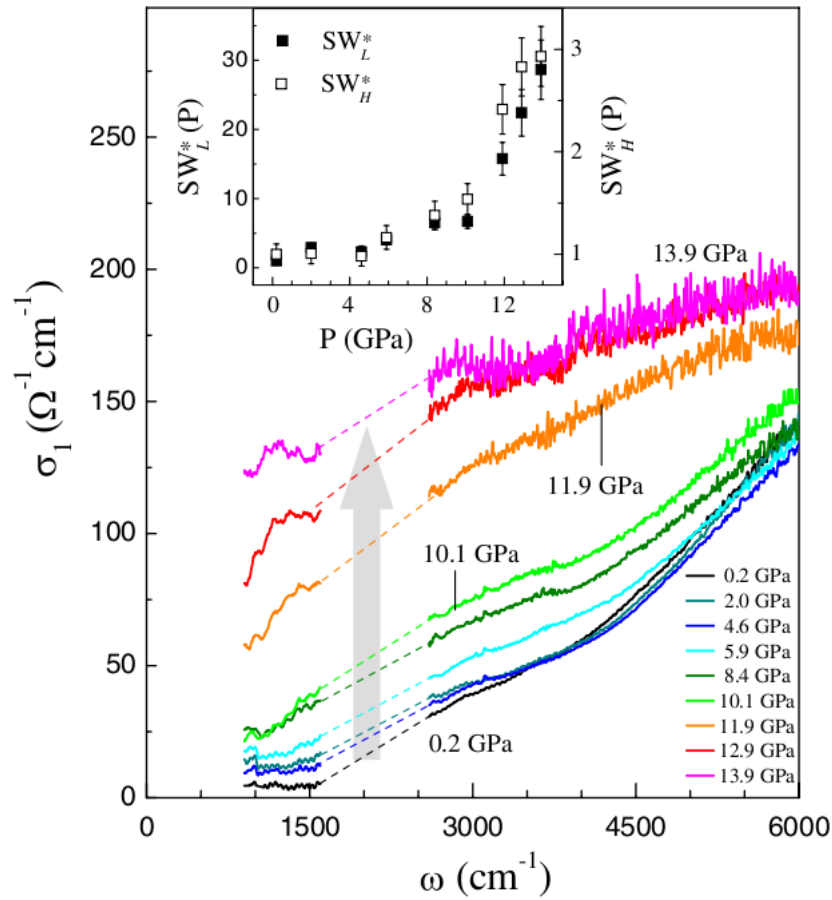


Figura 2.19: Condutividade ótica $\sigma_1(\omega)$ do VO_2 em diferentes pressões. “Inset”: pesos espectrais normalizados $SW_L^*(P)$ e $SW_H^*(P)$. Ref. [63].

a estrutura eletrônica. Em particular, como o gap ótico se encontra na região do infravermelho médio e o espectro Raman do VO_2 é drasticamente diferente nas fases R e M1, estas permitiram o monitoramento independente tanto das mudanças estruturais quanto eletrônicas. As medidas da condutividade ótica $\sigma_1(\omega)$ em função da frequência para diferentes pressões podem ser vista na figura 2.19. Em $P \sim 0$, $\sigma_1(\omega)$ estaria coerente com os dados encontrados a pressão ambiente, e apresentaria uma pequena dependência com a pressão até 4 GPa. Com um aumento ainda maior da pressão, $\sigma_1(\omega)$ progressivamente aumentaria, principalmente dentro do intervalo de frequências entre 1500 e 4500 cm^{-1} . Acima de 10 GPa, $\sigma_1(\omega)$ aumentaria abruptamente em todo o intervalo de frequências e um notável preenchimento do gap seria observado. Os dados para pressões maiores mostram que se o gap ainda está aberto, ele estaria abaixo de 900 cm^{-1} , embora uma extrapolação grosseira dos dados para $P > 10$ GPa, fornecesse um valor positivo e pequeno, que seria comparável com o comportamento de um mau metal. O “inset” da figura 2.19 mostra a dependência do peso espectral com a pressão, $[SW_L(P)]$ entre 900 e 1600 cm^{-1} e $[SW_H(P)]$ entre 2600 e 5000 cm^{-1} . Ambos mostram a mesma dependência, com uma mudança abrupta de inclinação a 10 GPa. Este aumento largo e abrupto do peso espectral na região do

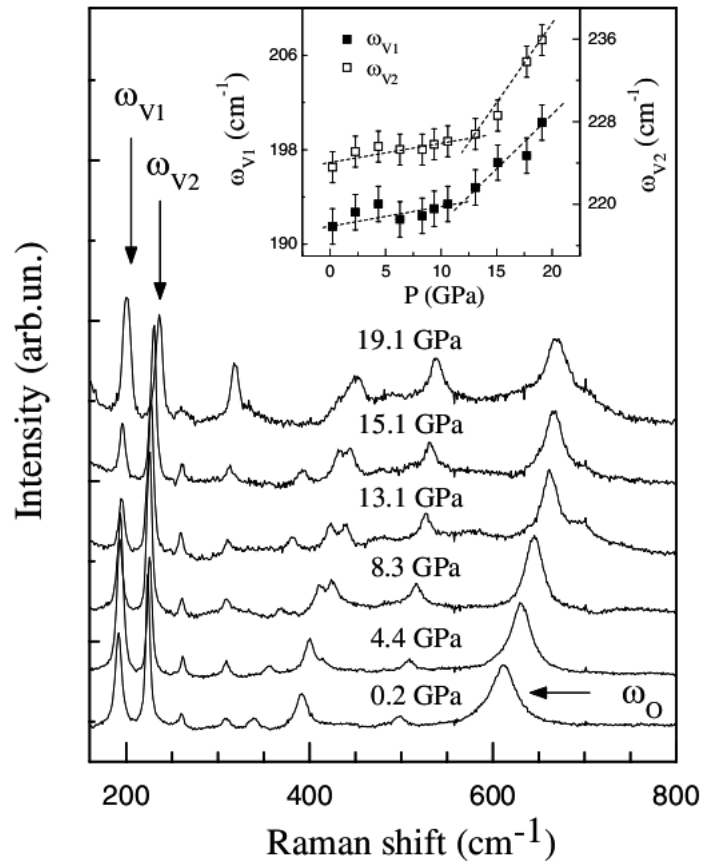


Figura 2.20: Espectro Raman do VO₂ a diferentes pressões. “Inset”: dependência com a pressão dos modos ω_{V1} e ω_{V2}. Ref. [63].

gap seria compatível com a ocorrência de uma MIT induzida pela pressão. O espectro Raman do VO₂ em pressões selecionadas é mostrado na figura 2.20. O espectro na menor pressão está de acordo com dados de espectros Raman do VO₂ para a fase M1 [62]. Uma vez que o espectro Raman do VO₂ na fase R é caracterizado por apenas 4 picos largos, poder-se-ia concluir que, em princípio, a transição para a fase R não seria alcançada para pressões até 19 GPa. Tanto os dados da condutividade ótica quanto os do espectro Raman claramente identificariam 2 regimes, acima e abaixo de um pressão limiar $P^* \sim 10$ GPa. Ambos os espectros mostram uma fraca dependência com a pressão para $P < P^*$, uma vez que para $P > P^*$ o preenchimento do gap ótico dirigido pela pressão seria acompanhado pelo rearranjo das cadeias de V dentro da estrutura monoclinica. A estabilidade da fase monoclinica, que está presente até 19 GPa, e o processo de deslocalização que começa em P^* e seria notável nas maiores pressões, indicando que a MIT e a transição de fase M1-R seriam desacopladas em amostras de VO₂ submetidas a altas pressões. Este resultado eliminaria o mecanismo de transição de Peierls como o causador da transição. Entretanto, o rearranjo das cadeias de V em P^* sugere uma mudança estrutural súbita em direção a uma nova fase monoclinica onde a extensão de uma dimerização induzida de Peierls é ainda desconhecida, e as cadeias de V poderiam coexistir como dímeros de V como na fase

M2 (figura 2.5) [63].

A transformação de fase do VO₂ pode ser classificada termodinamicamente de acordo com a relação entre as quantidades termodinâmicas descontínuas e a função de energia livre. Assim, o VO₂ sofre uma transição de primeira ordem pois o seu volume e a entropia mudam descontinuamente na temperatura de transição T_C . É a persistência de uma fase além da temperatura de estabilidade termodinâmica (T_C) que constituem o fenômeno da histerese. Experimentalmente, a histerese se manifesta como uma diferença na temperatura de transição para aquecimento e resfriamento através de T_C , indicando que a transição não ocorre no ponto onde as energias livres das duas fases são iguais. De um ponto de vista microscópico, a histerese marca a presença de múltiplas configurações meta-estáveis de duas fases ligadas dinamicamente ao longo do caminho de transformação. Desta maneira, em qualquer temperatura na região de coexistência de fases, uma transição atérmica ocorre e é instantânea em escalas de tempo práticas de modo que a fração transformada aumenta apenas se a temperatura externa é mudada. Os exemplos típicos destas transições atérmicas são as transformações martensíticas, que são observadas em uma grande variedade de sólidos cristalinos, materiais magnéticos e mesmo em sistemas biológicos. Apesar das variações sobre quais características definem uma transição martensítica, certas características são comuns (i) mudança estrutural envolvendo um plano compartilhado entre as duas fases (ii) não necessidade de difusão para a transformação e (iii) a energia elástica dominando a cinética e a morfologia durante a transição [24]. Algumas características típicas de transições martensíticas foram observadas em experimentos com o VO₂ como ciclos menores de histerese [64], e em ruído Barkhausen (elétrico) em amostras com dimensões nanométricas (figura 2.21) [65]. Além disso, também foi feito um imageamento de domínios elétricos causados pela tensão em nanofeixes monocristalinos de VO₂ (figura 2.22) [66]. Em certo sentido, a histerese, o ruído Barkhausen e a presença de domínios elétricos encontram paralelo na estrutura de domínios magnéticos.

A ideia da coexistência das duas fases ao longo da transição de fase permitiu que algumas medidas tanto elétricas como óticas pudessem ser descritas por uma teoria de meio efetivo [67, 68, 69, 70, 71]. Segundo esta, quando a temperatura das amostras é aumentada, os domínios da fase metálica começam a nuclear-se em posições aleatórias. Quando a temperatura aumenta ainda mais, os domínios da fase metálica começam a formar clusters e finalmente, quando a temperatura está acima de t_c os clusters condutores se tornam grandes o suficiente para percolar, formando um caminho condutor e dominando a resposta do sistema (figura 2.23).

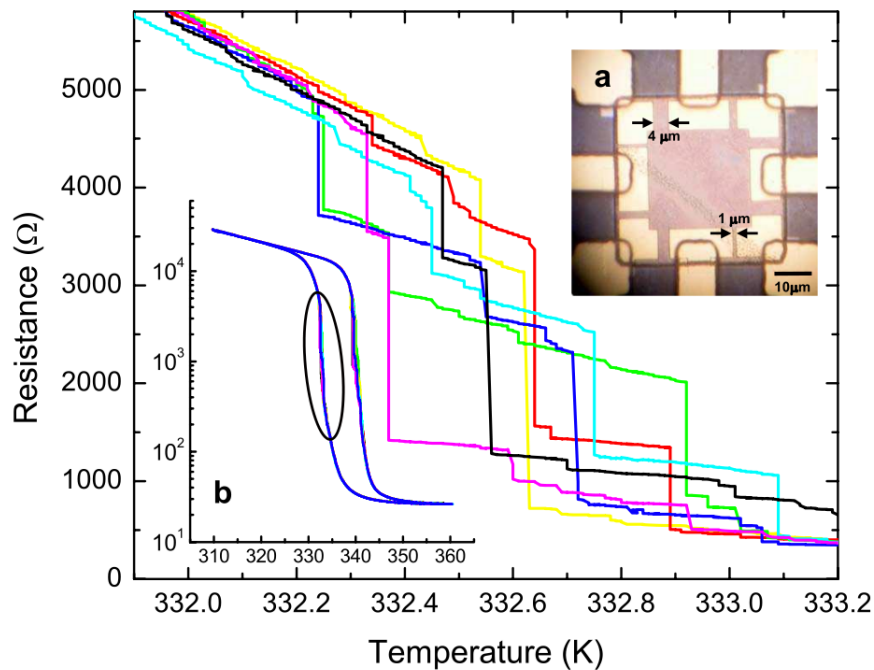


Figura 2.21: (a) Imagem de 8 dispositivos em uma amostra mostrando o ruído Barkhausen elétrico em uma amostra de VO_2 com eletrodos de V/Au. Painel principal - 8 ciclos consecutivos $R - T$ (R em escala linear) de um dispositivo de $1 \times 6 \mu\text{m}^2$ aumentada em uma parte da histerese mostrada em (b) (escala log em R). Ref. [65].

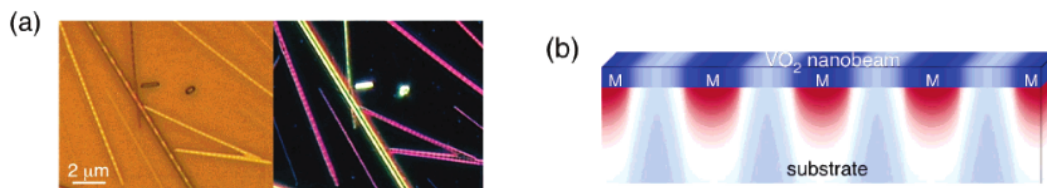


Figura 2.22: (a) Imagens óticas de campo claro (esquerda) e campo escuro (direita) de nanofeixes de VO_2 crescidos sobre SiO_2 . (b) Diagrama esquemático mostrando o padrão de domínios periódicos de um nanofeixe de VO_2 tensionado pelo substrato de SiO_2 . Ref. [66].

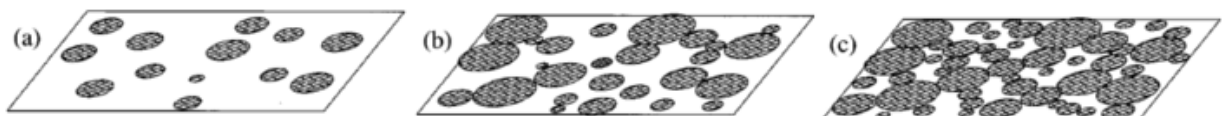


Figura 2.23: Diagrama esquemático da transição metal-isolante em filmes finos de VO_2 . (a) Os domínios metálicos (círculos escuros) começam a nuclear-se esporadicamente na superfície do filme conforme T se aproxima de T_c . (b) Os domínios continuam a crescer e formam clusters conforme a temperatura aumenta ainda mais. (c) Acima de T_c , os domínios metálicos forma um cluster infinito. Ref. [68].

2.3 Aplicações Potenciais do VO_2

Durante a transição metal-isolante do VO_2 ocorre uma drástica mudança na condutividade elétrica, por um fator de até 10^5 vezes em monocristais e de até 10^4 vezes em filmes finos policristalinos. A transmitância ótica na região do infravermelho para os comprimentos de onda compreendidos entre 2 e $12 \mu\text{m}$ também muda consideravelmente e medidas de susceptibilidade

magnética indicam a mudança de um ordenamento paramagnético, na fase de alta temperatura, para um ordenamento não magnético na fase de baixa temperatura [72]. Tanto as medidas de condutividade elétrica como as óticas, apresentam uma histerese quando a amostra é aquecida e resfriada em torno da temperatura de transição, sendo a largura desta histerese relacionada com a microestrutura da amostra (ver secção 2.4).

A figura 2.24 mostra a parte real da condutividade ótica [$\sigma_1(\omega)$] do VO₂ em função da frequência (em eV) para duas temperaturas diferentes: uma abaixo da transição de fase e outra acima desta. As condutividades de ambas as fases exibem uma similaridade no intervalo de frequências da luz visível ($\omega = 1,7 - 3,0$ eV) enquanto para as frequências na região do infravermelho ($\omega < 1,7$ eV) a transição de fase provoca uma mudança substancial nesta condutividade. Esta mudança faz com que a radiação no infravermelho possa ser transmitida na fase de baixa temperatura e seja bloqueada na fase de alta temperatura. Portanto, uma janela com uma película de VO₂ seria capaz de automaticamente controlar o aquecimento de um ambiente de acordo com a temperatura externa.

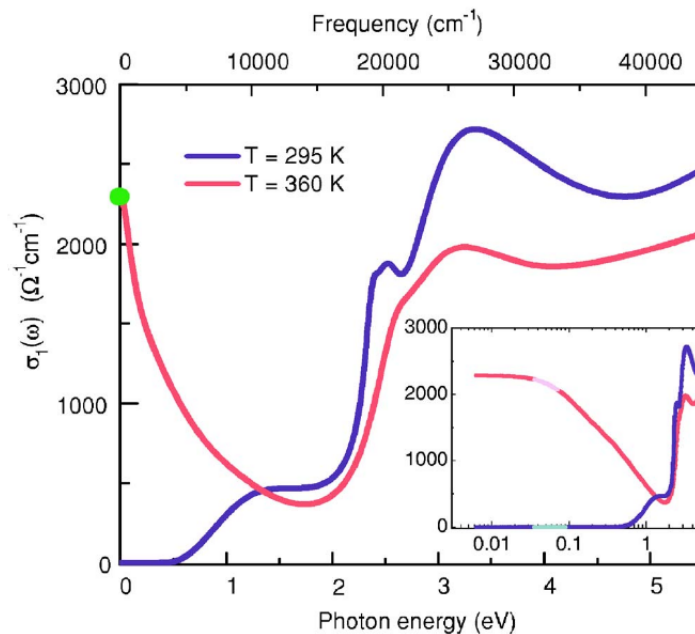


Figura 2.24: Parte real da condutividade ótica $\sigma_1(\omega)$ do VO₂ na fase isolante ($T=295$ K) e na fase metálica ($T=360$ K). O "inset" é o mesmo dado em escala logarítmica (em eV). Ref. [48]

Esta tecnologia poderia ter um impacto considerável na economia global reduzindo o crescimento exponencial do gasto de energia por equipamentos de ar condicionado. Além disso, estas janelas "inteligentes" seriam bastante superiores àquelas com películas metálicas usadas atualmente com o intuito de filtrar certos comprimentos de onda, uma vez que estas últimas não mudam a região do espectro de acordo com a temperatura do ambiente externo [73].

Para ser de interesse comercial, entretanto, a temperatura de transição deve ser reduzida até aproximadamente 20°C e a transmitância da luz visível tem que ser aumentada e ser uniforme para fornecer uma visão incolor.

A alteração da temperatura de transição é possível através do uso de dopantes. Estes entram na estrutura substituindo alguns átomos de V e a alteração da temperatura de transição depende da valência relativa entre o íon dopante e o V^{4+} . Entre os dopantes que têm recebido maior atenção, pode-se destacar o uso de W [74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82], Mo [83, 84, 85, 86], Nb [86], Li [87], Al [87], F [88, 89], Sn [90], TiO_2 [91], W + Ti [92] e W + F [93]. Tungstênio é o dopante mais eficiente para a redução da temperatura de transição sendo que quanto maior for a sua concentração, menor é a temperatura de transição (até um limite de $\sim 6\%$).

O aumento da transmitância ótica do VO_2 no espectro visível (usualmente entre 30 e 40%) pode ser obtida pela floração do filme [89] ou aplicando-se camadas anti-refletivas tais como SiO_2 [94, 95, 96], ZrO_2 [97] e TiO_2 [98]. Além disso, estas camadas anti-refletivas também ajudam a proteger o filme de oxidação ou hidratação causadas pela exposição ao ar por um longo período [94].

A transmitância incolor, necessária para a produção de janelas, contrasta com a cor amarelada que o VO_2 , em geral, possui. Nanopartículas de metais nobres, tais como Ag e Au, geralmente apresentam cores intensas devido a seletividade da absorção e espalhamento de luz resultante de ressonâncias de plasmons superficiais localizados (“Localized Surface Plasmons Resonance” - LSPR). Esta ressonância causa uma banda de absorção anômala no espectro visível e próximo do infravermelho. O comprimento de onda de pico desta banda (chamado de λ_{SPR}) é altamente sensível a fatores tais como tamanho das partículas metálicas, sua forma e composição e também com a composição da matriz dielétrica adjacente. Como mudanças no λ_{SPR} podem levar a mudanças de cores, foi proposto a introdução de efeitos LSPR em VO_2 para mudar a sua resposta espectral [99, 100, 101].

A fabricação de filmes finos de VO_2 na forma de dispositivos elétricos de 2 ou 3 terminais leva a respostas não-lineares nas curvas de corrente-voltagem (I - V). Isto torna possível, em temperatura ambiente, a geração de uma oscilação elétrica quando um pulso de tensão é aplicado em um circuito simples consistindo de um dispositivo de 2 terminais baseado em um filme de VO_2 conectado em série com um resistor [102, 103]. O filme de VO_2 é composto de grãos isolante de VO_2 na região A da figura 2.25. No momento em que a tensão aplicada ao dispositivo V_M (figura 2.26) alcança a tensão V_{t1} pelo aumento da tensão de pico da fonte V_S^p , um salto abrupto da corrente (MIT) ocorre e os grãos isolantes de alta resistência mudam para grãos metálicos de baixa resistência (região B da figura 2.25) diminuindo a resistência do dispositivo

R_M . Juntamente com a MIT, V_M rapidamente diminuí e a tensão sobre o resistor V_R rapidamente aumenta de maneira complementar. Se a corrente que percorre o circuito I_0 aumenta acima de I_{t2} (figura 2.25), entretanto, V_M fica preso próximo de V_{t2} (região C). Isso implica em que I_0 é grande demais para o filme retornar ao estado isolante. Na região C, a maior parte do filme é ocupada por grãos no estado metálico e o filme tem poucas componentes dielétricas. A diminuição na componente dielétrica (capacitiva) nesta região faz as cargas se acumularem no dispositivo de VO₂ e dificulta o crescimento e o decrescimento de V_M e I_0 , respectivamente. Em outras palavras, o desaparecimento da componente capacitiva do filme, que é uma barreira bloqueadora fundamental da oscilação devido a MIT, torna difícil para o dispositivo a recuperação do estado isolante após a MIT. Assim, se forem escolhidos apropriadamente a resistência do resistor R_{EXT} para impedir que I_0 exceda I_{t2} , é possível que o sistema retorne ao estado isolante. Sob esta condição, o crescimento de V_M e o decrescimento de I_0 ocorre até que V_M alcance V_{t1} . Após V_M alcançar V_{t1} , a MIT ocorre novamente, e o mesmo processo é reiniciado. Deste modo, uma oscilação da MIT é mantida na secção S da figura 2.25. Com a escolha apropriada dos componente a frequência de oscilação poderia ser aumentada até aproximadamente 0,5 MHz.

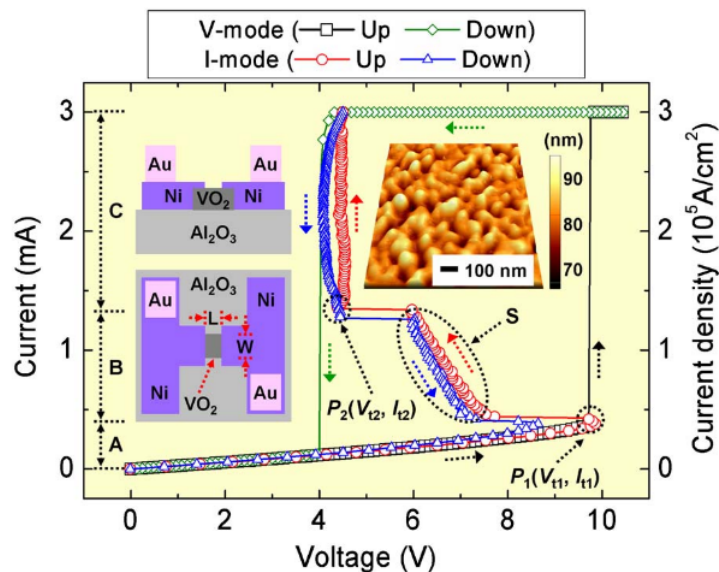


Figura 2.25: Características I - V dos dispositivos de dois terminais baseados em filmes finos de VO₂. Os “insets” mostram uma secção transversal e uma vista no plano do dispositivo e da morfologia da superfície do filme de VO₂ usado no dispositivo. Ref. [102].

Uma outra aplicação potencial VO₂ é usá-lo como chaves de microondas ou até mesmo elementos mais complexos para aplicações em telecomunicações. Entre as características que o qualificam para tal está a alta voltagem de curto de modo que ele pode trabalhar com grandes potências, o tempo da transição de fase que é menor do que 1 ps, e a frequência de operação destes dispositivos, estimada para além de 1 THz o que os torna extremamente rápidos [38, 104]. Além disso, sob ativação térmica, estas chaves alcançariam até 30 - 40 dB de isolamento média

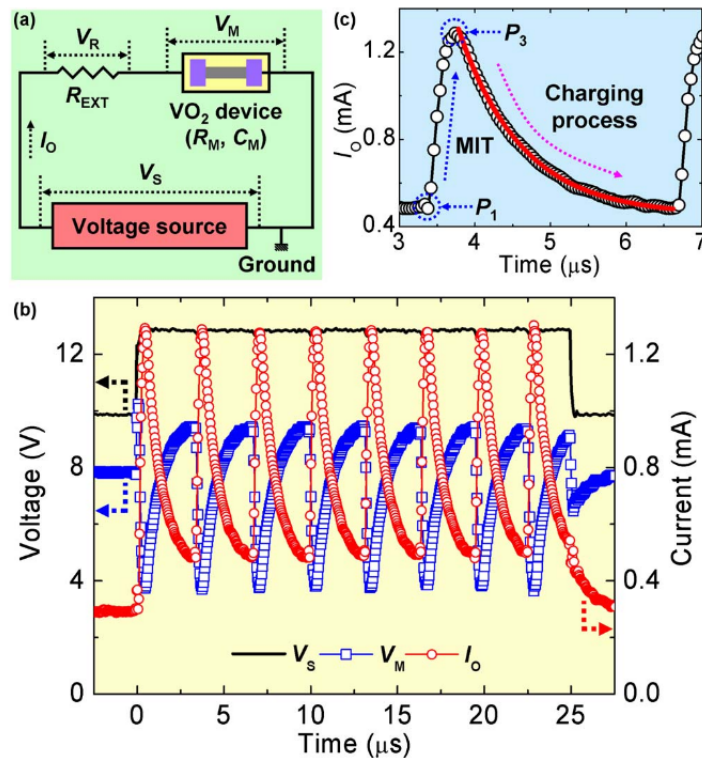


Figura 2.26: Oscilação da MIT medida a temperatura ambiente. (a) Diagrama esquemático do circuito gerador da oscilação. (b) Respostas oscilatórias elétricas de I_o e V_M , indicados por círculos vermelhos e quadrados azuis, respectivamente. (c) Um período de oscilação de I_o . Ref. [102].

de um sinal RF entre 500 MHz e 35 GHz com pequenas perdas de isolamento, um desempenho bastante superior ao encontrado na maioria das chaves convencionais [105].

2.4 Produção de Dióxido de vanádio na forma de filmes finos

Para a produção de filmes finos de VO_2 muitas técnicas diferentes têm sido empregadas [106]. Entre estas podemos citar diferentes formas de “sputtering”: “RF reactive sputtering” de alvo de vanádio metálico [107, 108, 109, 110, 111, 112], de alvo de VO_2 [113] e de alvo de V_2O_5 [114], “DC reactive sputtering” [115, 116], “RF-inverted cylindrical magnetron sputtering” [117], “ion beam sputtering” [118, 119] e “inductively coupled plasma assisted sputtering” [120]; “Laser Ablation” [121]; métodos Sol-gel [122, 123, 124, 125], “Pulsed Laser Deposition” [126, 127]; “eletrochemical anodic oxidation” [128] e evaporação térmica [129].

Independentemente da técnica utilizada, a quantidade de oxigênio disponível, a temperatura do substrato durante ou após a deposição e a espessura do filme fino são fatores críticos que acabam interferindo no tamanho de grão, na rugosidade das interfaces e conseqüentemente se refletindo nas propriedades da transição como pode ser visto nas figuras 2.27, 2.28, 2.29

e 2.30. Filmes finos com menor tamanho de grão, em geral, apresentam uma transição menos intensa, mais larga e menos abrupta devido a grande densidade de fronteiras de grão que tendem a diminuir a resistividade do estado semicondutor, através da presença de níveis defeituosos no gap, e limitam a condutividade do estado metálico, através do espalhamento de elétrons pelas fronteiras de grão. Portanto, um melhor termocromismo é alcançado nos filmes com maior tamanho de grão [130, 131, 132, 133] como pode ser visto comparando-se o “inset” da figura 2.30 com a figura 2.29. Aumentos da largura da histerese com o aumento do tamanho de grão também foram reportados sendo o motivo atribuído à competição entre os efeitos de cristalinidade e tamanho de grão que interferem no número de centros de nucleação da transição [134]. Além disso, a forma da histerese medida na superfície dos filmes é bastante diferente daquela obtida para a amostra como um todo devido a inhomogeneidade eletrônica encontrada na superfície do filme [135].

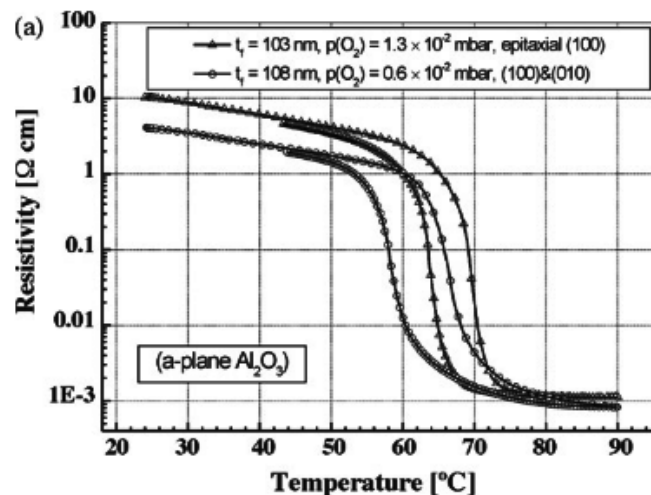


Figura 2.27: Influência da variação da pressão parcial de O₂ nas curvas resistividade em função da temperatura para um filme fino de VO₂ depositado sobre Al₂O₃ por “pulsed laser deposition”. Ref. [144].

Outro fator que influencia substancialmente as características dos filmes finos é o tipo de substrato. Entre os diversos tipos de substratos que têm sido usados na deposição dos filmes finos de VO₂ pode-se destacar o vidro [111, 131, 133, 136], o Si [131, 134, 137], o Si₃N₄/Si [130, 139, 138] além do uso de diferentes metais [140] e Kapton HN [141] como camada “buffer”. Os parâmetros de crescimento mudam para cada tipo de substrato mas os filmes formados, em geral, apresentam-se texturizados e quando as espessuras são maiores que ~ 100 nm com crescimento em forma de colunas [115, 130] como pode ser visto na figura 2.31. O crescimento epitaxial de filmes de VO₂ também foi feito com sucesso em substratos de safira com diferentes orientações cristalinas [142, 143], MgO [144] e em TiO₂ (001) e (110) [145].

O VO₂ apresenta texturas diferentes de acordo com a orientação do substrato de safira. Na

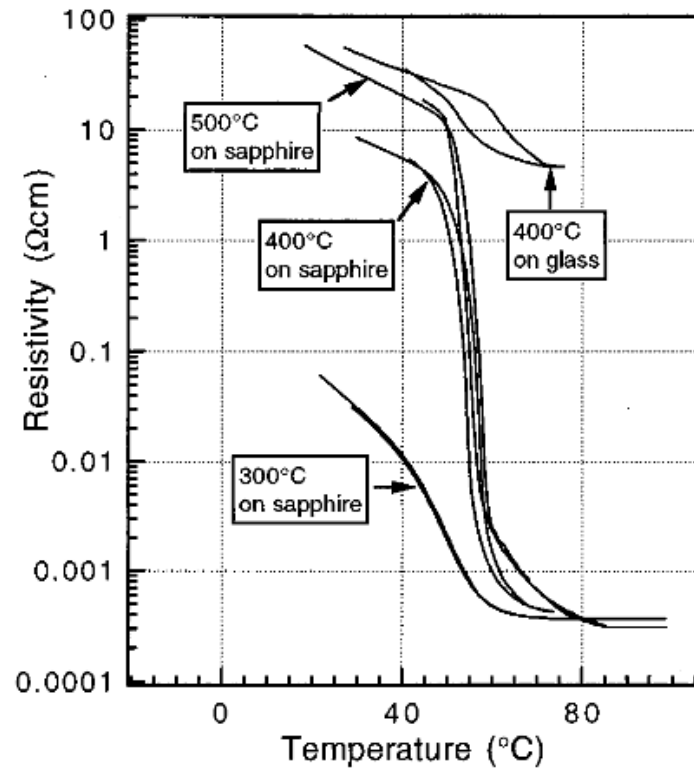


Figura 2.28: Curvas de resistividade em função da temperatura para filmes epitaxiais de VO_2 depositados sobre safira a diferentes temperaturas, em comparação com um filme depositado sobre vidro. Ref. [148].

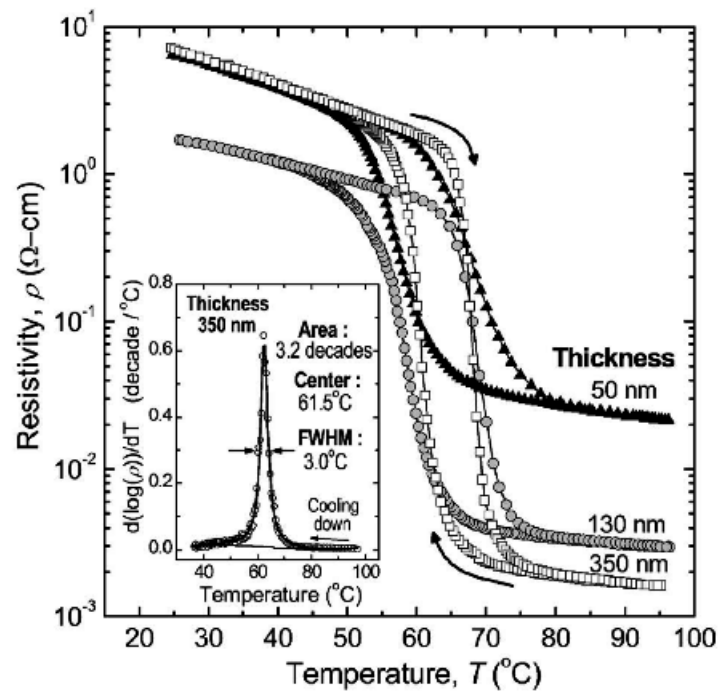


Figura 2.29: Efeito da variação da espessura em curvas de resistividade em função da temperatura. O “inset” mostra um exemplo de análise quantitativa feita através da derivada da curva da amostra de 350 nm. Ref. [130].

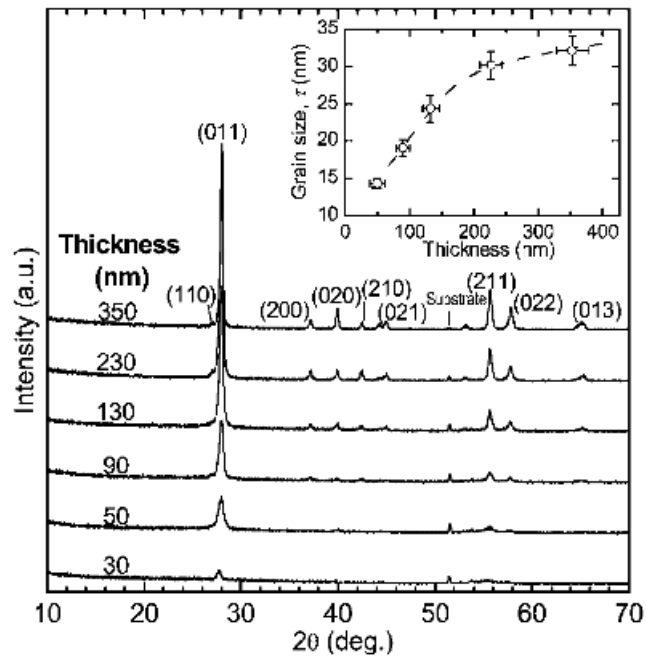


Figura 2.30: Espectro de difração de raios-x a temperatura ambiente em função da espessura dos filmes da fig. 2.29. O “inset” mostra a variação do tamanho médio de grão com a espessura do filme. Ref. [130].

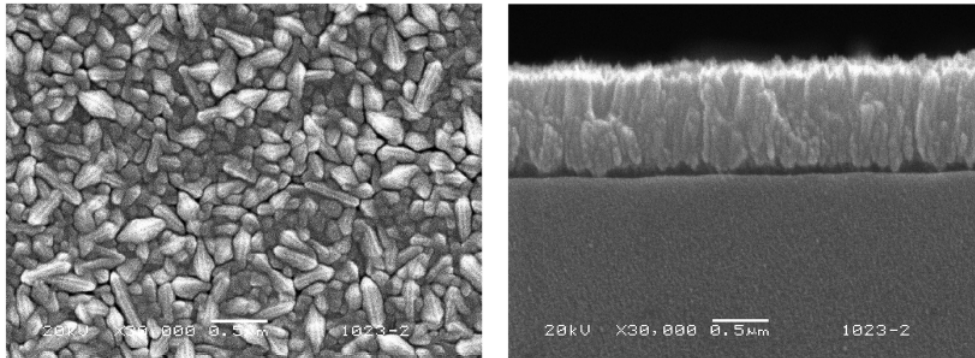


Figura 2.31: Microscopias eletrônicas de um filme de 1000 nm de VO_2 vista da superfície (esquerda) e em secção transversal (direita). Ref. [115].

safira r o filme é texturizado nos planos (100) [146, 147] e (111) [147], na safira c no plano (010) [144, 146] e na safira (110) a textura e a temperatura de transição dependem da temperatura de crescimento do filme [148]. Além disso as transições são bastante abruptas e intensas podendo chegar a até 4 ordens de grandeza [149].

O substrato de TiO_2 altera não apenas a textura mas também a temperatura de transição dos filmes finos de VO_2 . A estrutura cristalina do TiO_2 (001) é rutila, a mesma da fase de alta temperatura do VO_2 . Como o comprimento do eixo a do VO_2 é menor que o do TiO_2 com um descasamento de rede da ordem de 0,86%, filmes finos de VO_2 crescidos epitaxialmente recebem uma tensão ao longo do eixo a resultando numa diminuição do comprimento do eixo c e conseqüentemente da distância dos pares V-V. Esta mudança estrutural causa uma alteração

na temperatura de transição que pode ser reduzida a até 17°C [150], sendo a forma da histerese elétrica muito sensível a espessura do filme [151]. Nos filmes depositados sobre TiO_2 (110) ocorre um aumento na temperatura de transição pois o eixo c do TiO_2 é 3,6% maior do que o eixo c do VO_2 . Assim, esta diferença cria uma tensão que gera um aumento na distancia dos pares V-V e aumenta a temperatura de transição dos filmes de VO_2 [152, 153].

3 Técnicas e Procedimentos Experimentais

3.1 Deposição por “Magnetron Sputtering”

“Sputtering” é uma das técnicas mais usadas para a fabricação de filmes finos. Esta foi concebida a aproximadamente 150 anos por Sir William Robert Grove, que a chamou de “desintegração catódica”, e já estava em uso como uma ferramenta de deposição na pesquisa de filmes finos em 1925. Entre os motivos que a tornam tão popular pode-se destacar a sua versatilidade, a boa aderência do filme ao substrato e a reprodutibilidade. Estas características permitem a deposição de uma grande quantidade de compostos diferentes na forma de filmes finos, ligas metálicas e dielétricos em substratos de diversos materiais e composições. Além disso, estes substratos podem ser aquecidos ou resfriados em um extenso intervalo de temperaturas. A atmosfera usada para deposição também pode ser usada como um parâmetro de deposição por meio do uso de diferentes gases como o oxigênio ou o nitrogênio que, por meio de suas reações químicas, podem alterar a composição dos filmes finos depositados [154, 155].

O processo de deposição é feito em uma câmara de vácuo. Após estabelecida a pressão de base, é admitido um gás inerte, em geral Ar. O “sputtering” propriamente dito começa quando é aplicada uma grande diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo. Esta tensão ioniza os átomos de argônio e os acelera em direção ao cátodo fornecendo energia suficiente para, colidindo balisticamente, desbastá-lo. (“sputtering” = desbaste iônico). O material ejetado pelo desbaste é jogado em todas as direções e uma parte atinge o substrato onde acaba por depositar-se, ou seja, formar o filme. Um dos modos de controlar a espessura do filme é através do conhecimento da taxa de deposição de cada material e do tempo de exposição do substrato ao plasma. No LMMM, a taxa de deposição para cada material é calibrada através da análise do espectro de difração de raios-X a baixo ângulo do filme e o tempo de deposição pelo tempo em que um “shutter” permanece aberto.

Para que um material possa ser depositado é necessário que ele seja manufaturado em um

formato específico, chamado de alvo, e este então é colocado sob o cátodo. Em grande parte dos sistemas, o cátodo apresenta um formato cilíndrico e, portanto, o alvo também deve obedecer. Envoltório no cátodo está uma casca cilíndrica chamada de “shield” que nada mais é do que o ânodo. Esta é ligada ao mesmo potencial das paredes da câmara e do porta-substratos e além de aumentar a intensidade do campo elétrico que age sobre o argônio (pois está mais próximo do alvo que o porta-substratos), também impede a abertura do plasma em regiões onde o desbaste não é desejado.

Alguns dos parâmetros de deposição desempenham papel crítico no processo de “sputtering” influenciando significativamente tanto a taxa de deposição quanto a qualidade do filme depositado. Entre estes destacam-se a pressão de Ar e a diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo. No caso da pressão de argônio, pressões muito pequenas podem criar uma situação em que o plasma não seja auto-sustentável e para pressões muito grandes, o livre caminho médio dos íons torna-se muito pequeno, diminuindo a taxa de deposição e aumentando a taxa de inserção de íons de argônio no filme. A energia dos íons de Ar incidentes sobre o alvo é determinada pela diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo. Como a eficiência do desbaste, ou seja, a quantidade de átomos gerados no desbaste, é uma função da energia dos íons incidentes, a taxa de “sputtering” é significativamente influenciada por este parâmetro. A relação entre a taxa de “sputtering” e a diferença de potencial não é linear sendo que quando a diferença de potencial é aumentada, a taxa de “sputtering” cresce mas acaba por atingir um valor de saturação.

A deposição de materiais metálicos e suas ligas, em geral, é feita por uma diferença de potencial fornecida por uma fonte DC. Entretanto, se o alvo for composto por um material dielétrico, os íons que chegam ao alvo para o desbaste concentram-se na sua superfície criando um potencial de blindagem que impede a aceleração de outros íons e a emissão de elétrons secundários, necessários para a auto-sustentação do plasma. Para contornar esta situação, é utilizada uma fonte RF, criando o processo de “RF sputtering”. Além disso, no sistema RF é necessária uma maior pressão de Ar para a auto-sustentação do plasma, pois os elétrons oscilam devido a radiofrequência aumentando a taxa de ionização do Ar. Como desvantagem deste sistema estão o alto custo da fonte e a necessidade de um casador de impedâncias para melhorar a transmissão da potência RF.

A eficiência do processo de “sputtering” também pode ser aumentada através da inserção de ímãs no cátodo. Estes ímãs criam um campo magnético na região do alvo fazendo com que os íons e os elétrons secundários com velocidade paralela a superfície do alvo, que seriam perdidos no processo, sejam confinados, espiralem e colidam com o alvo, no caso do Ar^+ , ou ionizem outros átomos, no caso dos elétrons. A configuração destes ímãs pode variar dependendo do

tipo de material que compõe o alvo (isto é, se este é magnético ou não). Nas regiões onde o campo magnético é paralelo a superfície do alvo ocorre um maior desgaste como pode ser visto na Figura 3.1. Os canhões que contam com estes ímãs são chamados de canhões de “magnetron sputtering”.

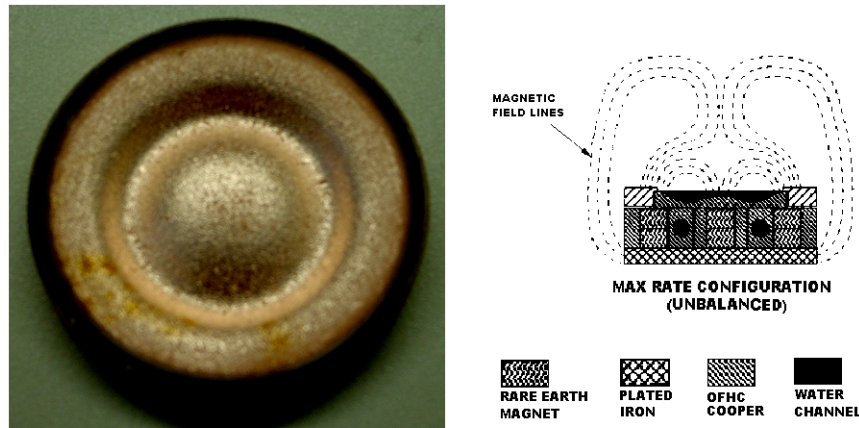


Figura 3.1: Foto de um alvo de Cu usado no LMMM e a configuração do campo magnético do canhão utilizado para a deposição dos filmes (retirada do manual dos canhões AJA). Nota-se que nas regiões onde o campo magnético do canhão é “paralelo” à superfície do alvo ocorre o maior desgaste.

A deposição de filmes finos de óxidos pode ser feita tanto através do “sputtering” de um alvo do óxido, quanto do “sputtering” de um alvo metálico em atmosfera reagente de O_2 . Este último é chamado de “sputtering reativo”. Neste caso, a atmosfera na qual é aberta a descarga é composta de uma parcela de argônio e uma parcela de oxigênio (em alguns casos, apenas O_2) e permite, através do controle da razão entre as pressões parciais de O_2 e Ar, a síntese de uma determinada estequiometria no filme formado. Entretanto, este controle não é simples pois não existe uma relação linear entre estas grandezas e, além disso, a pressão parcial de O_2 é uma função temporal, dependendo de seu consumo nas reações químicas durante a deposição. Este consumo, ocorre em três locais distintos: no filme formado, no percurso do material desbastado até o filme e também na superfície do alvo. Esta última reduz substancialmente a taxa de “sputtering” e torna necessário o uso de um potencial RF para a auto-sustentação do plasma. Embora existam modelos teóricos do processo de “sputtering reativo” onde são apresentadas relações entre as grandezas envolvidas (pressões parciais de O_2 e Ar, taxa de bombeamento das bombas de vácuo, potencia e taxa de deposição etc) e a estequiometria do filme formado [156, 157, 158, 159], no LMMM não foi possível aplica-los devido aos gradientes de pressão formados dentro da câmara que tornam impossível a detecção de dados confiáveis para os parâmetros envolvidos.

3.1.1 Deposição das Amostras

O sistema de “sputtering” do LMMM está montado sob a plataforma de uma evaporadora industrial Balzers BAK 600. Para obter-se o vácuo de base ($\sim 10^{-7}$ mbar) são utilizadas uma bomba de vácuo rotativa e outra difusora conectadas em série. O diagrama esquemático deste equipamento pode ser visto na figura 3.2.

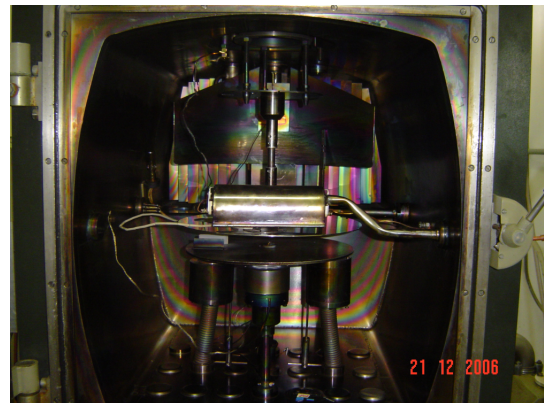
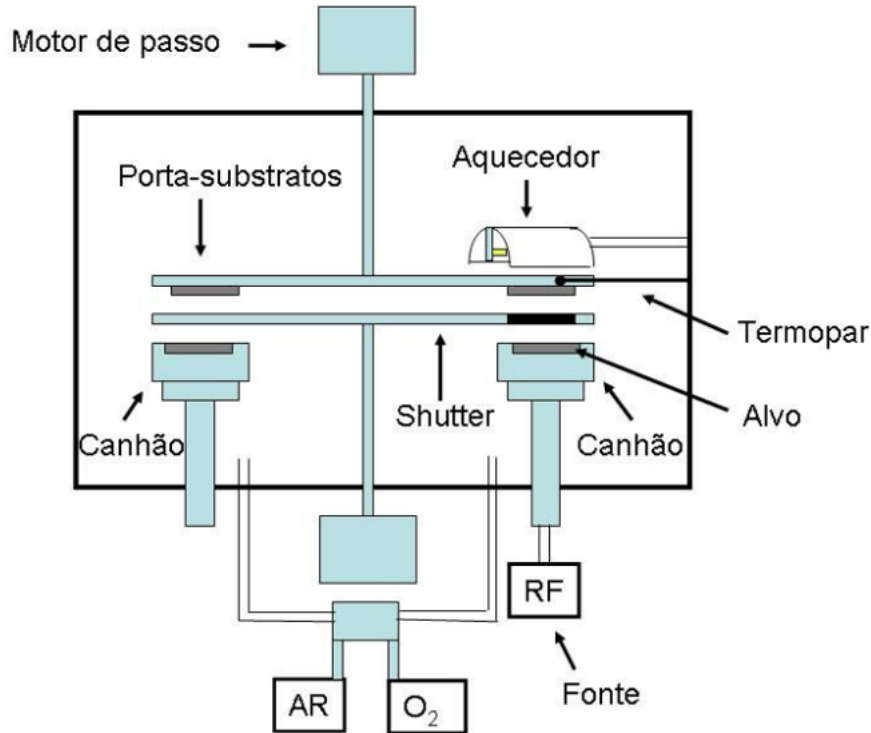


Figura 3.2: Equipamento de “sputtering” do LMMM. Acima: representação esquemática. Esquerda Inferior: fotografia da parte externa. Direita inferior: fotografia do interior da câmara.

Como estratégia para a deposição dos filmes de oxido de vanádio, adotou-se o “sputtering reativo” de um alvo comercial de vanádio metálico (com 99,5% de pureza) em uma atmosfera composta por uma mistura de Ar e O₂. Através do controle da razão entre as pressões parciais de Ar e O₂ deveria-se poder, pelo menos em princípio, ajustar a estequiometria do filme

formado. Para garantir que o filme apresentaria uma estrutura cristalina durante a deposição, o substrato foi mantido aquecido a uma temperatura de 500°C. O aquecimento do substrato não foi conseguido de maneira trivial. Geralmente, este tipo de aquecimento é feito por meio de resistores cobertos com uma camada cerâmica ou lâmpadas de alta potência. No caso dos resistores, a cerâmica (se não for de boa qualidade) apresenta grande porosidade e acaba por desgasificar-se no processo de evacuação da câmara, não permitindo que seja obtida uma atmosfera apropriada para a deposição dos filmes. As lâmpadas apresentam como inconveniente a tensão necessária para o seu acionamento. Mesmo uma tensão de 220 V faz com que ocorra um curto-circuito entre os fios que transportam a corrente cada vez que o plasma que faz a deposição é acionado, uma vez que os fios tem de estar desencapados para evitar a desgasificação. Este inconveniente foi contornado através do uso de um circuito para alimentação da lâmpada em que ocorre o desacoplamento do circuito da rede elétrica devido ao uso de um transformador 1/1 e a posterior retificação da corrente elétrica com o terminal positivo sendo ligado a carcaça (massa) da câmara [160]. Para aumentar a eficiência deste sistema foi usada uma lâmpada halogena de 1000 W posicionada no foco de um refletor. O refletor foi refrigerado com água para que não houvesse aquecimento de regiões indevidas da câmara bem como dos bornes de contato elétrico da lâmpada. Um diagrama esquemático do circuito elétrico usado para este aquecimento pode ser visto na figura 3.3 e o aquecedor, integrado na câmara, pode ser visto na figura 3.2.

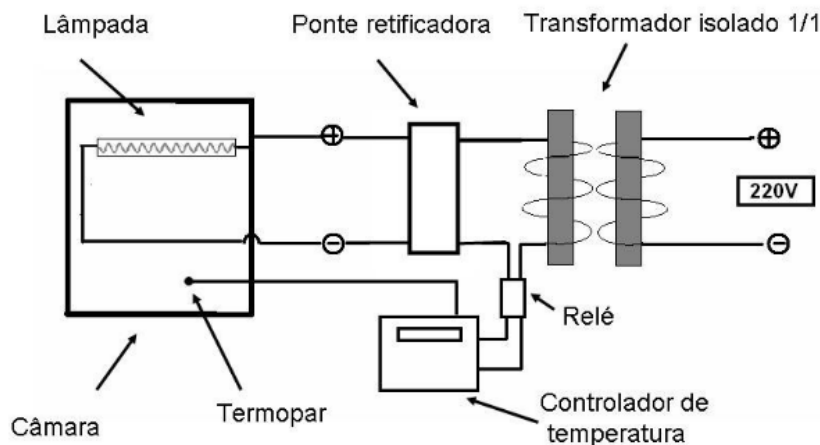


Figura 3.3: Representação esquemática do circuito usado para o aquecimento do sistema de “sputtering” do LMMM.

Mesmo aquecendo-se os substratos durante a deposição, em algumas amostras uma estrutura cristalina somente foi formada no filme quando estes foram submetidos a tratamentos térmicos *ex situ*. Nestes casos, o tratamento foi efetuado em vácuo com o sistema de tratamento térmico cuja representação esquemática pode ser vista na figura 3.4.

O procedimento adotado para a deposição dos filmes, após o sistema ter atingido a pressão

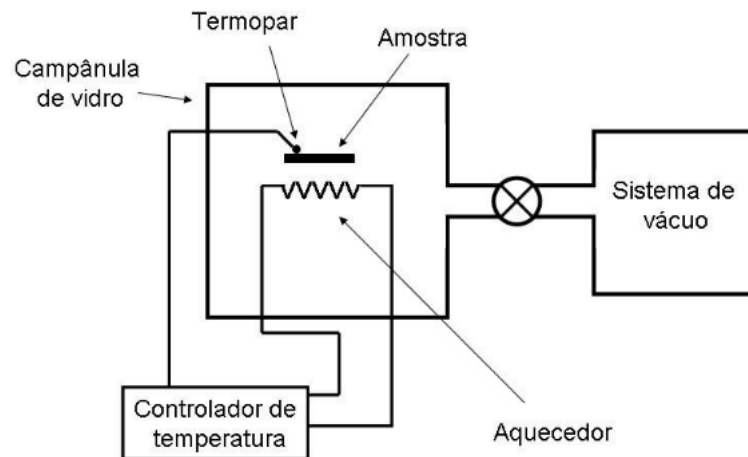


Figura 3.4: Representação esquemática do sistema de tratamento térmico usado nas amostras.

de vácuo de base, foi o seguinte:

- o bombeamento entre a bomba difusora e a câmara foi estrangulado;
- o Ar foi admitido na câmara sendo regulada a relação entre pressão e fluxo de modo que um fluxo de 17,9 SCCM criasse uma pressão de 5,0 mTorr;
- o fluxo de Ar foi aumentado de modo que pressão da câmara ficasse em 5,2 mTorr e o plasma foi ligado para a deposição da camada “buffer” de V com uma potência da fonte RF de 70 W por 60 s (~ 5 nm de espessura);
- o aquecedor foi acionado com a temperatura ajustada para 500 °C;
- foi ajustada a proporção entre as pressões parciais de O₂ e Ar bem como a pressão total ($\sim 5,5$ mTorr) e foi iniciado o “sputtering” reativo com uma potência de 70 W;
- após decorrido o tempo de 1 h foi desligado o plasma e o aquecedor.

As amostras usadas neste trabalho para caracterização elétrica através da espectroscopia de impedância foram depositadas com uma pressão parcial de O₂ que representa 5% da pressão total.

Dentre os substratos disponíveis optou-se pelo uso do vidro, pois este permite medidas elétricas sem o risco de “shunting” e, devido a sua estrutura amorfa, não apresenta pico próximo aos do VO₂ nas medidas de difração de raios-X.

3.2 Difração de raios-X

Como os raios-X são radiação eletromagnética, eles são compostos pela variação no tempo de um campo magnético e um campo elétrico em direções perpendiculares entre si e também perpendiculares a direção de propagação da onda. Um elétron, localizado no caminho desta onda, é excitado pelas mudanças periódicas do campo elétrico e ele mesmo se torna uma fonte emissora de ondas eletromagnéticas com a mesma frequência e comprimento de onda da onda incidente. Por este processo o elétron espalha o feixe original (mecanismo chamado de espalhamento coerente) [161, 162].

O fenômeno da difração de raios-X por um cristal é o resultado de um processo de espalhamento em que os raios-X são espalhados pelos elétrons dos átomos. Um feixe difratado é produzido pelo espalhamento dos elétrons apenas quando certas condições geométricas são satisfeitas. Estas condições podem ser expressas de duas formas equivalentes, ou através da lei de Bragg ($2d \sin(\theta) = m\lambda$) ou através das equações de Laue. A parte mais importante na análise de um padrão de difração é relacionar as posições dos átomos com a intensidade difratada. Esta relação é feita através da equação do fator de estrutura.

A intensidade do espalhamento de um átomo é dependente do número de elétrons no átomo, mas devido aos elétrons estarem distribuídos em todo o volume do átomo ao invés de concentrados em um único ponto, nem todos os elétrons espalham raios-X em fase. Quando somadas as contribuições de todos os elétrons, esta diferença de fase leva a uma interferência parcial e a um decréscimo líquido na amplitude espalhada por um átomo, de modo que a eficiência do espalhamento é uma função do ângulo de Bragg e cai com $\sin(\theta)/\lambda$. O resultado da soma dos espalhamentos de todos os elétrons que compõem o átomo é expresso por um valor conhecido como fator atômico de espalhamento f_0 que pode ser definido, formalmente, como a razão entre a amplitude espalhada por um átomo em repouso e aquela espalhada por um único elétron. Quando $\theta = 0$, f_0 é igual ao número atômico do átomo, mas decresce rapidamente quando o ângulo θ é aumentado.

Apenas um número muito pequeno de substâncias cristalinas consiste de um único tipo de átomo formando a célula unitária da estrutura. Todas as outras substâncias contêm mais de um tipo de átomo e/ou têm grupos de átomos, como moléculas ou íons complexos, repetidos ao longo dos pontos da rede. Este grupo de átomos cria uma estrutura que, através de translações da rede, constroem a estrutura cristalina.

A amplitude de espalhamento de uma célula unitária do cristal é determinada pela soma dos espalhamentos f_0 de todos os átomos na célula unitária. O resultado é o fator de estrutura F_{hkl}

que pode ser definido como a razão entre a amplitude espalhada pelos átomos na célula unitária e a amplitude espalhada por um único elétron.

Com uma análise do espalhamento de planos de Bragg, distantes entre si por d_{hkl} e formados por dois átomos diferentes A e B, sendo o átomo A na origem e o átomo B na posição $\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ (onde \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} são os vetores unitários da célula), encontramos a diferença de fase entre a onda espalhada pelo átomo B e pelo átomo A em uma reflexão h, k, l como sendo: $\Phi = 2\pi(hu + kv + lw)$.

A amplitude da onda espalhada pode ser descrita como uma função exponencial complexa $Ae^{i\Phi}$, onde a amplitude A é simplesmente f , o valor do espalhamento para o átomo em consideração. Como o fator de estrutura é definido como a soma dos espalhamentos para todos os átomos da célula, para este caso, temos que:

$$F_{hkl} = f_A e^{2\pi(h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0)} + f_B e^{2\pi(h \cdot u + k \cdot v + l \cdot w)} \quad (3.1)$$

e num caso genérico,

$$F_{hkl} = \sum_{n=0}^{n=N} f_n e^{2\pi(hu_n + kv_n + lw_n)}. \quad (3.2)$$

Quando é feita uma medida de difração de raios-X, para um determinado ângulo θ , é medida a intensidade I_{hkl} ($\propto |F_{hkl}|$). Como pode ser visto na equação para F , esta intensidade é dependente do espaçamento entre os planos, do tipo de átomo e do arranjo destes quando formam a célula básica do cristal. Entretanto, esta medida leva em conta apenas o módulo de F_{hkl} sendo a informação sobre a fase perdida, o que torna impossível determinação exata da posição de cada elemento na rede cristalina. Portanto, para uma caracterização completa do espectro de raios-X, é necessário sua comparação com uma simulação teórica, frequentemente não trivial.

3.2.1 Medidas de difração de raios-X no LMMM

No LMMM, o método utilizado para medidas de difração de raios-X é o chamado método do pó (“powder method”). Uma amostra policristalina é formada por um conjunto de nanocristais que possuem uma orientação randômica¹ ao longo da mesma. O equipamento utilizado nessas medidas foi um difratômetro SHIMADZU modelo XD 7A para as medidas com aquecimento do substrato e um difratômetro Bruker D8 Advance para as demais (figura 3.5). Estes são formados basicamente por um tubo de raios-X, um goniômetro para medida do ângulo dos raios-X difratados e um detector para medida da intensidade de raios-X.

¹Quando a amostra apresenta uma orientação preferencial, ela é dita texturizada.



Figura 3.5: Fotos dos equipamentos usados para as medidas de difração de raios-X: Shimadzu XD7A (esquerda) e Bruker D8 Advance (direita).

Os raios-X são criados pela desaceleração de elétrons gerados termiõnicamente e acelerados por uma grande diferença de potencial ao se chocarem com um alvo sólido (no caso presente Cu)(Figura 3.6). Neste momento, uma pequena parte da sua energia cinética é convertida em radiação eletromagnética (raios-X) e o restante em aquecimento do alvo ($\sim 99,8\%$). Caso um dos elétrons que colida com o alvo tenha energia cinética suficiente, este pode arrancar um elétron de uma camada atômica interna, levando o átomo a um estado excitado. Um dos elétrons de uma camada superior, imediatamente cairá nesta vacância, fazendo com que o átomo volte ao seu estado normal. Neste processo é liberado um fóton com energia correspondente à diferença de energia entre estas duas camadas. Este fóton é chamado de raio-X característico. Para o Cu o raio-X característico de um transição da camada L para a camada K, conhecido como $K\alpha$, tem comprimento de onda de $1,5416 \text{ \AA}$. Este é o comprimento de onda usado nas nossas medidas de difração de raios-X.

A geometria envolvida no processo de difração é conhecida como geometria de Bragg-Brentano. Nesta geometria, as reflexões dos planos de espaçamento d_1 , d_2 e d_3 , componentes da amostra S, são focalizadas no ponto G, onde esta localizado o contador. O contador G gira em torno de S, mantendo constante a distância entre a amostra e o receptor. Como a superfície da amostra é feita com um formato plano, ela deve ser girada com metade da velocidade angular da desenvolvida pelo receptor, de modo que a superfície da amostra permaneça tangente ao círculo focal, em todos os instantes de tempo (no caso do difratômetro Bruker, a amostra permanece fixa e o tubo gira com a mesma velocidade angular do detetor). Quando G gira em torno de S,

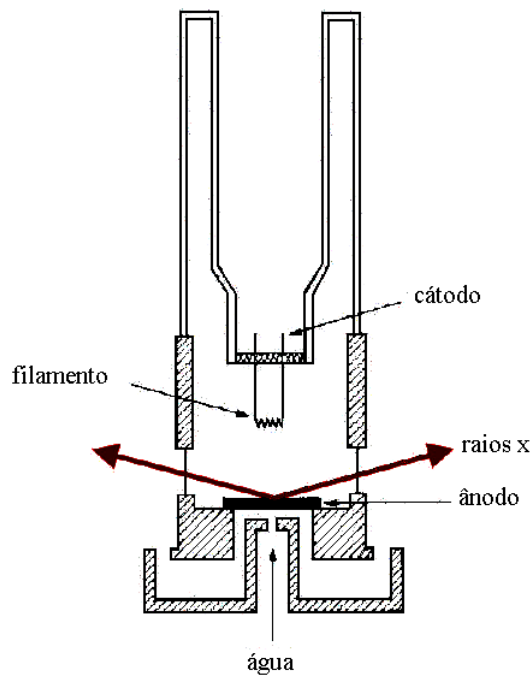


Figura 3.6: Diagrama esquemático de um tubo de raios-X.

em direção a maiores ângulos, o raio do círculo focal diminui como pode ser visto na Figura 3.7. A focalização em G não é perfeita por várias razões, em particular, erros de focalização surgem do fato da amostra utilizada ser plana ao invés de curva, devido a transparência da amostra (pequeno coeficiente de absorção), a das propriedades tridimensionais do sistema (dimensões finitas da amostra, fonte, “slits”, etc.).

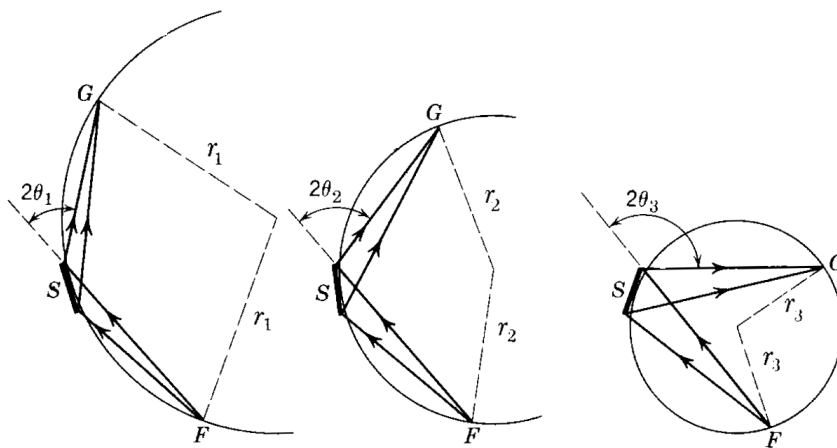


Figura 3.7: Mudança no raio focal devido ao movimento do detector G com o dobro da velocidade angular da amostra S . Ref. [162]

A ótica de um difratômetro pode ser vista na Figura 3.8. A divergência vertical do feixe de raios-X proveniente de um ponto focal F no tubo é limitada pelo “slit soller” $S1$ de modo que o feixe de raios-X intercepte apenas a superfície da amostra. Para aumentar a resolução verti-

cal, antes do feixe entrar no detector, ele é limitado pelo “slit sollar” S5. Analogamente, mas para aumentar a resolução horizontal e garantir que apenas os raios-X difratados pela amostra cheguem ao receptor, eles passam através do “slit” de espalhamento S3 e são focalizados no “slit” de recepção S4. Os “slits sollar” S1 e S5 se constituem por um empilhamento de placas paralelas igualmente espaçadas entre si feitas de um material altamente absorvedor (como por exemplo molibdênio ou tântalo). Os “slits” S3 e S4 têm a função de impedir que a intensidade de raios-X proveniente do meio cheguem ao contador, melhorando desta forma, a relação sinal ruído.

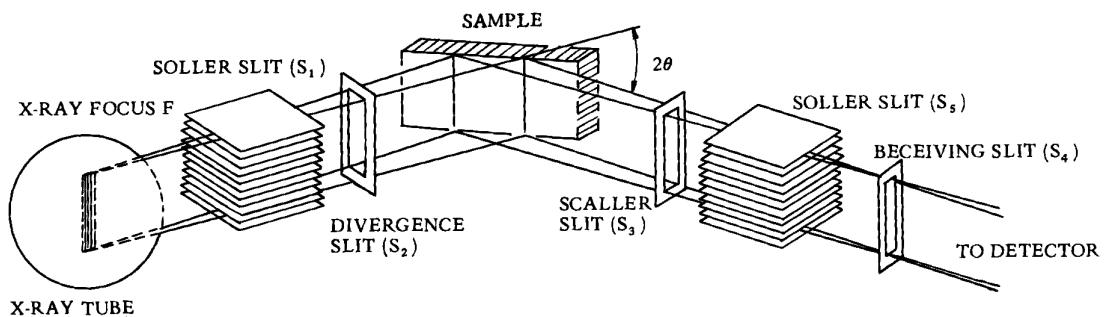


Figura 3.8: Arranjo óptico de um difratômetro. Ref. [162]

A detecção dos raios-X difratados, ou melhor, a medida da intensidade da radiação difratada pela amostra, é feita por um contador proporcional e é feita por um detector de estado sólido linear de Si no difratômetro Bruker. Uma foto dos goniômetros dos difratômetros pode ser vista na figura 3.9

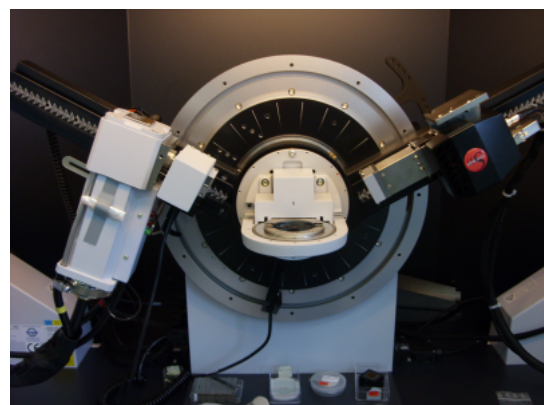


Figura 3.9: Fotos dos goniômetros dos equipamentos usados para as medidas de difração de raios-X: Shimadzu XD7A (esquerda) e Bruker D8 Advance (direita).

Para as medidas de difração de raios-X em que o substrato era aquecido foi necessário colocar-se o aquecedor no porta-amostras e a amostra sobre a superfície deste. O aquecedor, controlado por um PC, estabilizava a temperatura da amostra e era feita a medida do espectro para cada temperatura.

Os espectros a baixo ângulo foram medidos com o difratômetro Bruker usando radiação incidente com feixes paralelos. A simulação dos dados foi feita com o programa IMD-Xop 4.2 [163].

3.3 Espectroscopia de Impedância

As equações de Maxwell do eletromagnetismo, quando aplicadas a materiais dielétricos, podem ser escritas das seguintes formas:

$$\nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad (3.3)$$

$$\nabla \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{J}(\vec{r}, t), \quad (3.4)$$

$$\nabla \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) = \rho(\vec{r}, t)e \quad (3.5)$$

$$\nabla \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0, \quad (3.6)$$

onde \vec{E} é o campo elétrico aplicado, $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ é o vetor deslocamento elétrico, ϵ_0 é a permissividade dielétrica do vácuo, \vec{P} é a polarização do meio, ρ é a densidade volumétrica de carga, \vec{B} é a indução magnética, $\vec{H} = \vec{B}/\mu_0 - \vec{M}$ é o campo magnético efetivo no interior do dielétrico, μ_0 a permeabilidade magnética do vácuo, \vec{M} a magnetização do meio e \vec{J} é a densidade de corrente.

A polarização estática de um meio linear é definida como $\vec{P} = \chi' \epsilon_0 \vec{E}$, onde χ' é a susceptibilidade dielétrica estática. Se um campo elétrico dependente do tempo é aplicado ao material, a resposta dielétrica do meio é caracterizada por uma função de resposta dielétrica $f(t)$ tal que

$$P(t) = \epsilon_0 (E_0 \delta t) f(t) \quad (3.7)$$

onde $\epsilon_0 (E_0 \delta t)$ é uma função delta de altura E_0 de excitação do sistema. Para um campo elétrico alternado $E(t)$ arbitrário, a polarização $P(t)$ é o resultado da integral de convolução entre a função de resposta dielétrica e o campo elétrico aplicado.

$$P(t) = f(t) \otimes \epsilon_0 E(t) = \epsilon_0 \int_0^\infty f(\tau) E(t - \tau) d\tau. \quad (3.8)$$

O comportamento típico da polarização $P(t)$ para uma excitação em formato de degrau, $E(t) = E_0$ para $t \geq 0$ e $E(t) = 0$ para $t < 0$, está representado na figura 3.10. Assim, quando o campo elétrico E_0 é aplicado ao dielétrico, no tempo $t = 0$, a polarização induzida P_∞ é estabelecida muito rapidamente enquanto a parte da polarização devida a orientação dos dipolos no campo demora um tempo maior para alcançar seu valor de equilíbrio P_S .

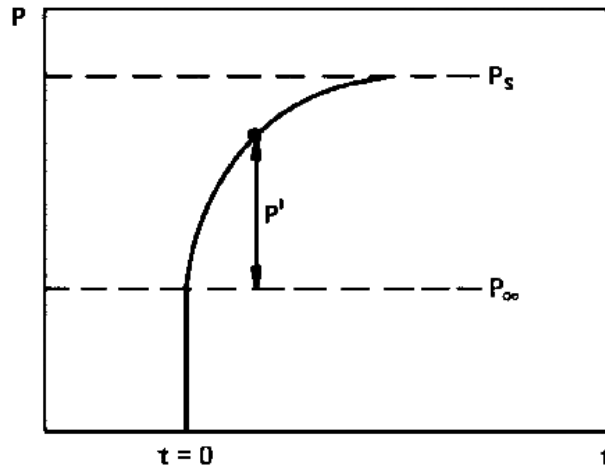


Figura 3.10: Dependência temporal da polarização P após a aplicação de um campo elétrico a um dielétrico no tempo $t = 0$. Ref. [164]

Em alguns casos, a resposta do meio dielétrico é mais convenientemente tratada quando escrita no domínio das frequências. Para tal, pode-se reescrever a equação 3.8 como

$$\vec{P}^*(\omega) = \epsilon_0 \chi(\omega) \vec{E}^*(\omega) \quad (3.9)$$

onde $\vec{P}^*(\omega)$ e $\vec{E}^*(\omega)$ são as transformadas de Fourier de $\vec{P}(t)$ e $\vec{E}(t)$ respectivamente. O * indica que estas grandezas são variáveis complexas definidas como $\vec{E}(\vec{r}, t) = \text{Re}\{\vec{E}(\vec{r})e^{i\omega t}\}$, por exemplo.

A susceptibilidade dependente da frequência $\chi^*(\omega)$ é definida como a transformada de Fourier da função de resposta dielétrica $f(t)$

$$\chi^*(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} f(t)e^{-i\omega t} dt. \quad (3.10)$$

A susceptibilidade quando escrita como uma função complexa da frequência, contém informações sobre a amplitude e o ângulo de fase dos componentes da polarização. A parte real de $\chi^*(\omega)$ fornece a componente da polarização em fase com o campo e é frequentemente chamada de constante dielétrica enquanto a parte imaginária fornece a componente em quadratura e é conhecida como perda dielétrica. As partes real e imaginária de $\chi^*(\omega)$ são interrelacionadas entre si e cada uma pode ser expressa como a transformada de Hilbert da outra:

$$\chi'(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(x)}{x - \omega} dx \quad (3.11)$$

$$\chi''(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi'(x)}{x - \omega} dx \quad (3.12)$$

Estas integrais são conhecidas como relações de Kramer-Kronig.

A resposta de um meio dielétrico no domínio das frequências também pode ser escrita em termos da permissividade dielétrica $\varepsilon(\omega)$, que é definida como:

$$\vec{D}^*(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon^*(\omega) \vec{E}^*(\omega) = \varepsilon_0 [1 + \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)] \vec{E}^*(\omega). \quad (3.13)$$

A parte real de $\varepsilon^*(\omega)$ consiste da contribuição do vácuo e da parte real da susceptibilidade do meio enquanto a componente imaginária é completamente devida ao meio. No caso de um meio onde co-existem vários mecanismos de polarização e estes não interagem fortemente entre si, a permissividade pode ser expressa como a soma das contribuições dos mecanismos individuais:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_0 \left[1 + \sum_{\alpha} \chi'_{\alpha}(\omega) - i\chi''_{\alpha}(\omega) \right] \equiv \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (3.14)$$

onde esta soma estende-se sobre todos os processos separados de polarização identificados pelo índice α . Estes processos de polarização podem ser devidos a polarização eletrônica, atômica, orientacional e interfacial. A polarização eletrônica surge do deslocamento de elétrons com respeito aos núcleos atômicos quando o campo elétrico é aplicado.

A polarização atômica é observada quando diferentes átomos que compõem uma molécula dividem seus elétrons assimetricamente e levam a nuvem eletrônica a deslocar-se em direção ao átomo de maior eletronegatividade. Como resultado, os átomos adquirem cargas de polaridade oposta e um campo externo agindo sobre estas cargas líquidas tenderá a mudar as posições de equilíbrio dos próprios átomos.

A polarização orientacional, assim como a polarização atômica, é causada pela distribuição assimétrica de cargas entre os diferentes componentes da molécula. Entretanto, esta polarização é criada pelos dipolos permanentes das moléculas e existe mesmo na ausência de um campo externo.

A polarização interfacial é importante em materiais que contém portadores de cargas que podem migrar por alguma distancia através do material (por exemplo através de difusão, intercalação ou condução iônica), criando assim uma distorção macroscópica do campo. Tal distorção aparece para um observador externo como um aumento na capacitância da amostra e pode ser indistinguível de um aumento real de permissividade. Este tipo de polarização é o único que é acompanhado por transporte macroscópico de carga.

Geralmente, a permissividade dielétrica $\varepsilon'(\omega)$ de um material mede a polarização do material por unidade de campo elétrico. Os mecanismos de polarização eletrônica contribuem para a constante dielétrica (estática) total $\varepsilon(0)$ na frequência característica de cada mecanismo. O

tempo requerido para a polarização ocorrer é diretamente relacionado a distância sobre a qual as cargas estão sendo deslocadas, e a facilidade com que elas podem ser deslocadas. Assim se o material for sujeito a um campo elétrico de alta frequência ($\omega > 10^{19}$ Hz), as oscilações serão tão rápidas para qualquer dos elementos polarizáveis do material reagir. A permissividade dielétrica do material é assim um valor muito próximo de ϵ_0 como pode ser visto na região 1 da figura 3.11. Nestas frequências o material comporta-se como se ele fosse vácuo. Em frequências abaixo de 10^{19} Hz, os elétrons das camadas internas podem ser excitados pelo campo elétrico. Isso cria uma absorção na frequência de ressonância e a polarização do meio que apresenta a maior permissividade, como indicado pela zona 2 da figura 3.11. Diminuindo-se ainda mais a frequência, chega-se ao intervalo do espectro ótico, onde a contribuição para a polarização provém dos elétrons de valência. Novamente há um aumento na permissividade como pode ser visto nas zona 3₁ e 3₂, cada uma relacionada a 2 tipos de elétrons de valência. Em frequências da ordem de 3×10^{12} Hz os íons podem adicionar suas características à polarização, de modo que tem-se novamente um aumento na permissividade (zona 4). Alcançando-se a região hertziana com frequências menores que 10^{11} Hz, os dipolos podem relaxar com as forças internas do material. A polarização dipolar que é assim gerada também contribui para o aumento da permissividade dielétrica (zona 5). Finalmente, para frequências menores que uma centena de Hz, são as espécies monocarregadas e lentas tais como impurezas iônicas positivas e negativas que agora têm tempo de alcançar as interfaces (fronteiras de grão se o material é heterogêneo). Isso dá origem à polarização interfacial que novamente adiciona-se a permissividade no final da zona 6.

O conceito de dipolos dando origem a polarização foi introduzido por Debye (1912) pela semelhança entre os espectros da permissividade dielétrica de líquidos dipolares e sólidos desordenados. As equações de Debye são obtidas para um conjunto de dipolos ideais não-interagentes em um meio puramente viscoso sem força elástica de restauração, ou seja, que tem o mesmo tempo de espera antes de fazer uma transição.

Quando um campo elétrico \vec{E} é aplicado a um material isolante, a polarização resultante \vec{P} pode ser dividida em duas partes, de acordo com o tempo de resposta:

1. Uma polarização quase instantânea devido ao deslocamento dos elétrons em relação ao núcleo, o que define a constante dielétrica em altas frequências:

$$\epsilon_{\infty} - 1 = \frac{\vec{P}_{\infty}}{\vec{E}\epsilon_0}. \quad (3.15)$$

2. Uma polarização $\vec{P}(t)$ dependente do tempo, devida a orientação de dipolos no campo

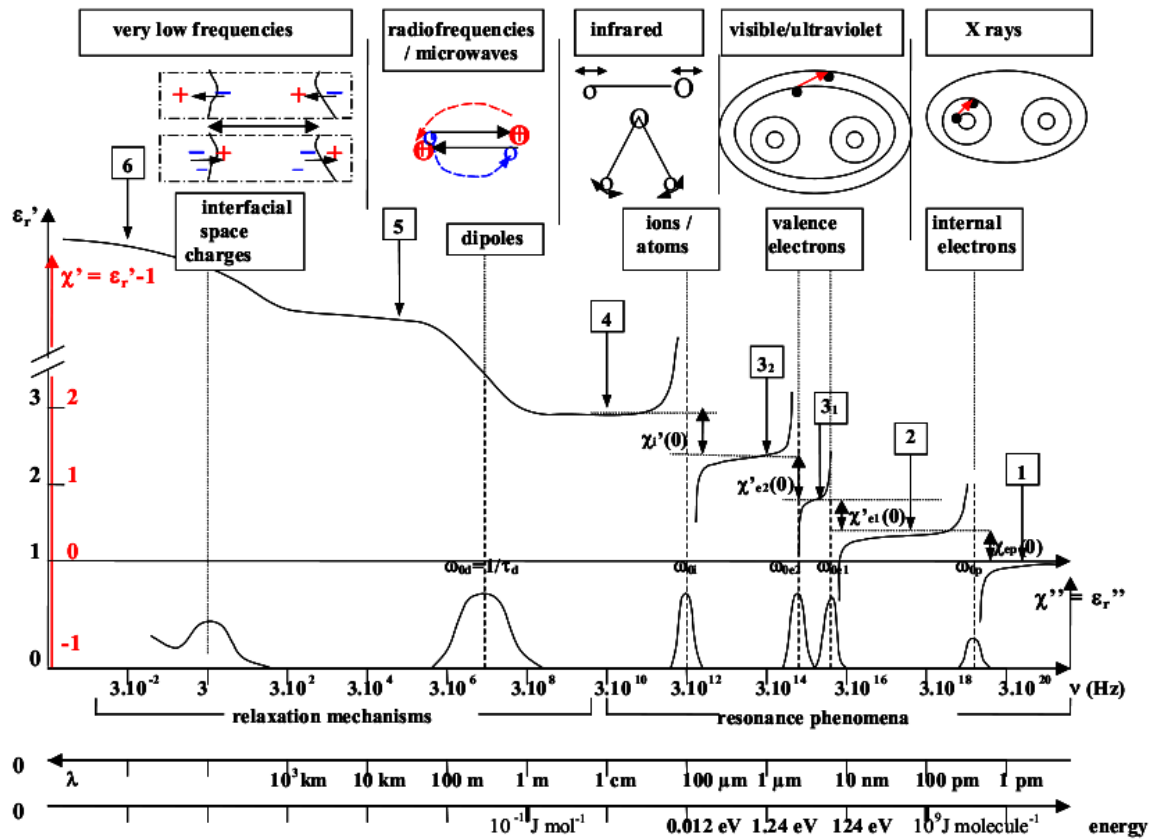


Figura 3.11: Espectro completo de um material dielétrico. Ref. [165].

elétrico. Se o campo é aplicado por um tempo infinitamente longo, a polarização total resultante \vec{P}_s define a constante dielétrica estática ϵ_s :

$$\epsilon_s - 1 = \frac{\vec{P}_0}{\vec{E} \epsilon_0} \quad (3.16)$$

e

$$\vec{P}_s = \vec{P}_\infty + \vec{P}(t = \infty). \quad (3.17)$$

Assumindo-se que exista apenas um tempo de relaxação τ , ou seja, $\vec{P}(t)$ governado por uma cinética de primeira ordem, a taxa com que \vec{P} se aproxima de \vec{P}_s será proporcional a diferença entre eles, isto é

$$\tau \frac{d\vec{P}}{dt} = \vec{P}_s - \vec{P} \quad (3.18)$$

A solução desta equação para um campo periódico $\vec{E}^*(\omega, t) = E_0 e^{i\omega t}$ é

$$\vec{P}^*(\omega, t) = \frac{1}{4\pi} \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} E_0 e^{i\omega t}. \quad (3.19)$$

Podemos então definir uma constante dielétrica complexa:

$$\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty = 4\pi \frac{\vec{P}^*(\omega, t)}{\vec{E}^*(\omega, t)} \quad (3.20)$$

e

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}, \quad (3.21)$$

onde $\epsilon^*(\omega)$ pode ser escrito como $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$, e portanto pode ser separado em suas componentes real e imaginária:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (3.22)$$

e

$$\epsilon''(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \omega\tau. \quad (3.23)$$

As Equações 3.22 e 3.23 são conhecidas como relações de dispersão de Debye e têm sido o modelo básico de relaxação dielétrica desde que foram propostas.

As representações usuais das equações de Debye, tanto em função da frequência quanto uma em relação a outra, estão mostradas na figura 3.12. Quando representada em função da frequência $\epsilon''(\omega)$ apresenta um pico na frequência de relaxação $\omega_0 = 1/\tau_d$. A parte real apresenta um degrau com um ponto de inflexão em ω_0 . Quando representadas uma contra a outra, o ponto mais alto do semi-círculo corresponde a τ_d .

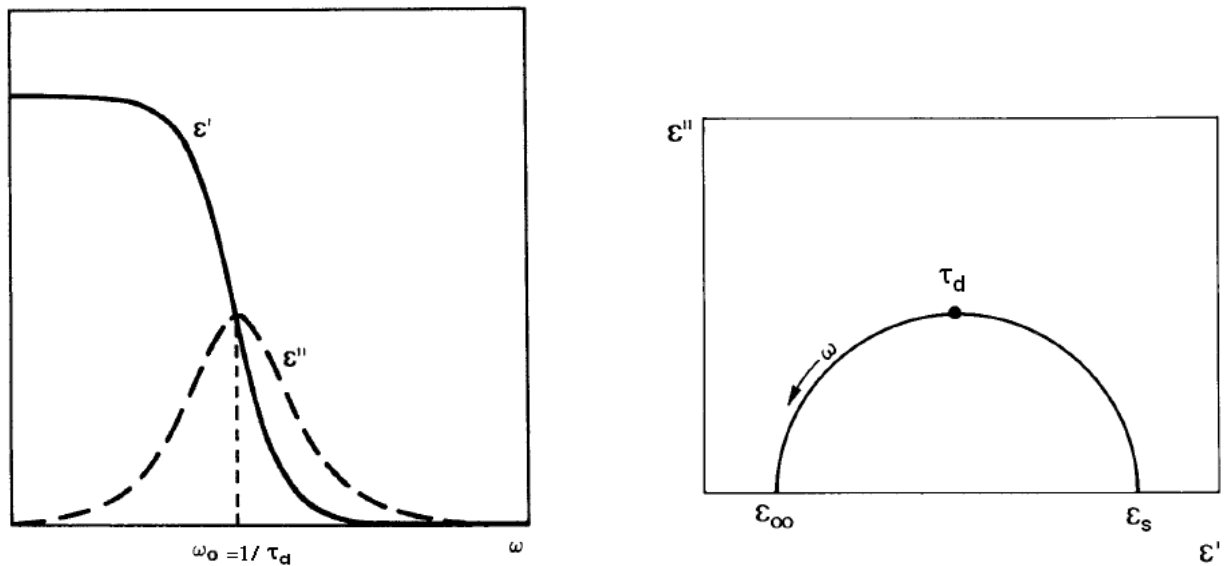


Figura 3.12: Esquerda: ϵ' e ϵ'' versus ω . Direita: ϵ' versus ϵ'' . Ref. [164].

A condutividade DC do material dielétrico apresenta-se, em qualquer medida, somada à resposta dielétrica. Supondo-se que o meio dielétrico sob consideração seja isotrópico e que

para $\omega = 0$ seja válida lei de Ohm tem-se

$$\vec{J}^* = \sigma_0 \vec{E}^*. \quad (3.24)$$

Colocando-se esta equação e usando a equação 3.13, pode-se reescrever a lei de Ampère como

$$\nabla \times \vec{H}^*(\omega) = i\omega\epsilon_0\epsilon^*(\omega)\vec{E}^*(\omega) + \sigma_0\vec{E}^*(\omega) = i\omega\epsilon_0\epsilon_{eff}^*(\omega)\vec{E}^*(\omega) \quad (3.25)$$

onde ϵ_{eff}^* foi escolhido de modo que

$$\epsilon_{eff}^*(\omega) = \epsilon^*(\omega) - i\frac{\sigma_0}{\omega\epsilon_0}. \quad (3.26)$$

Substituindo-se esta última na equação 3.14, chega-se a

$$\epsilon_{eff}^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\left(\epsilon''(\omega) + \frac{\sigma_0}{\omega\epsilon_0}\right). \quad (3.27)$$

Portanto, a condutividade DC apresenta-se como um aumento na perda de uma medida dielétrica. Além disso, mesmo se σ_0 é relativamente pequena (como é o caso em isolantes), a condutividade DC pode dominar $\epsilon_{eff}^*(\omega)$ a pequenas frequências. Portanto, para extrair-se a verdadeira permissividade de um material $\epsilon^*(\omega)$ de uma permeabilidade medida $\epsilon_{eff}^*(\omega)$, uma medida independente de σ_0 é necessária.

Como visto na equação 3.27, além de induzir uma polarização, a ação de um campo elétrico externo pode provocar condução de cargas no material. Este processo leva a desvios no modelo de Debye e nestes casos em geral, opta-se por caracterizar as relaxações do material através de sua impedância, $Z^*(\omega)$.

O conceito de impedância elétrica foi primeiramente introduzido por Oliver Heaviside no século XIX. Impedância é um conceito mais geral do que resistência porque ele leva em consideração diferenças de fase entre a corrente e a diferença de potencial. A espectroscopia de impedância (“impedance spectroscopy” ou IS) é apenas um ramo específico da árvore de medidas elétricas e é um método relativamente novo e poderoso para caracterizar muitas das propriedades elétricas de materiais e interfaces. Esta pode ser usada para investigar a dinâmica de cargas ligadas ou móveis em regiões “bulk” ou interfaciais de qualquer tipo de material sólido ou líquido: iônico, semicondutor, misto eletrônico-iônico ou isolante (dielétrico) [164, 165].

Numa medida de IS, aplica-se um estímulo elétrico (uma voltagem ou corrente conhecida) aos eletrodos de um material e mede-se a resposta (a corrente ou voltagem resultante). O estímulo aplicado, em geral, é um sinal da forma $V(t) = V_m \sin(\omega t)$, e resulta em uma corrente

no material da forma $I(t) = I_m \sin(\omega t + \theta)$, onde θ é a diferença de fase entre a voltagem e a corrente. A impedância do material é definida como $Z(\omega) = V(t)/I(t)$ e, como é uma grandeza complexa, pode ser escrita como $Z^* = |Z|e^{i\theta}$. Com o auxílio da relação de Euler, podemos reescrever esta equação como $Z^*(\omega) = |Z^*| \cos(\theta) + i|Z^*| \sin(\theta)$. Portanto, podemos decompor a impedância em suas partes real

$$\text{Re}(Z^*) = Z' = |Z^*| \cos(\theta) \quad (3.28)$$

e imaginária

$$\text{Im}(Z^*) = Z'' = |Z^*| \sin(\theta) \quad (3.29)$$

com o ângulo de fase dado por

$$\theta = \tan^{-1}(Z''/Z') \quad (3.30)$$

e o módulo

$$|Z^*| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2}. \quad (3.31)$$

A equação para o módulo de Z^* define o diagrama de Argand ou plano complexo que é muito usado na análise da impedância da amostra. Este diagrama pode ser visto na figura 3.13.

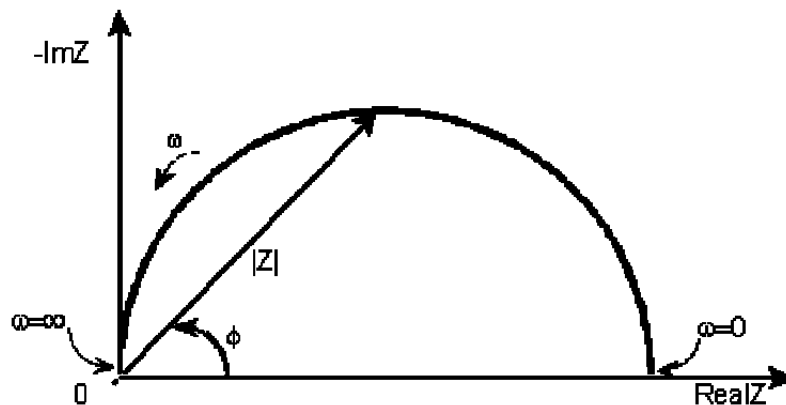


Figura 3.13: Diagrama de Argand.

Um dos aspectos mais importantes da IS para a análise de materiais é a conexão direta que pode existir entre sistemas reais e um modelo consistindo da associação de componentes elétricos ideais (capacitores, resistores e indutores) conhecido como circuito equivalente. Em geral, os dados experimentais são ajustados pela equação de impedância de um circuito equivalente que é representativo dos processos sob investigação. Este é o grande perigo da IS, pois apenas em casos em que o circuito equivalente é muito simples, o circuito pode descrever os dados associados com processos físicos reais da amostra. Em sistemas mais complexos, a escolha

do circuito deve ser feita levando-se em conta medidas de outras grandezas físicas do sistema. Outro problema da associação dos circuitos equivalentes ao sistema é a geometria da distribuição das correntes que é dependente da frequência e acaba indicando um circuito ideal que nem sempre é o mais adequado para o sistema em estudo [166, 167].

A resposta de um circuito equivalente consistindo de um capacitor e um resistor ideais em paralelo (figura 3.14) está quase sempre presente nas medidas de IS. Estes elementos levam a uma constante de tempo dada por $\tau = R1C1$ que é o tempo de relaxação dielétrica do material (tempo de relaxação de Debye). Em geral este é o menor tempo envolvido em um experimento de IS ($< 10^{-7}$ s) e como $\omega\tau = 1$ no máximo do semicírculo, apenas quando $\omega_{max}\tau \gg 1$ o arco completo aparece. A resistência “bulk” de uma amostra, particularmente monocristais, pode apresentar um único valor e, neste caso, gera um único semicírculo.

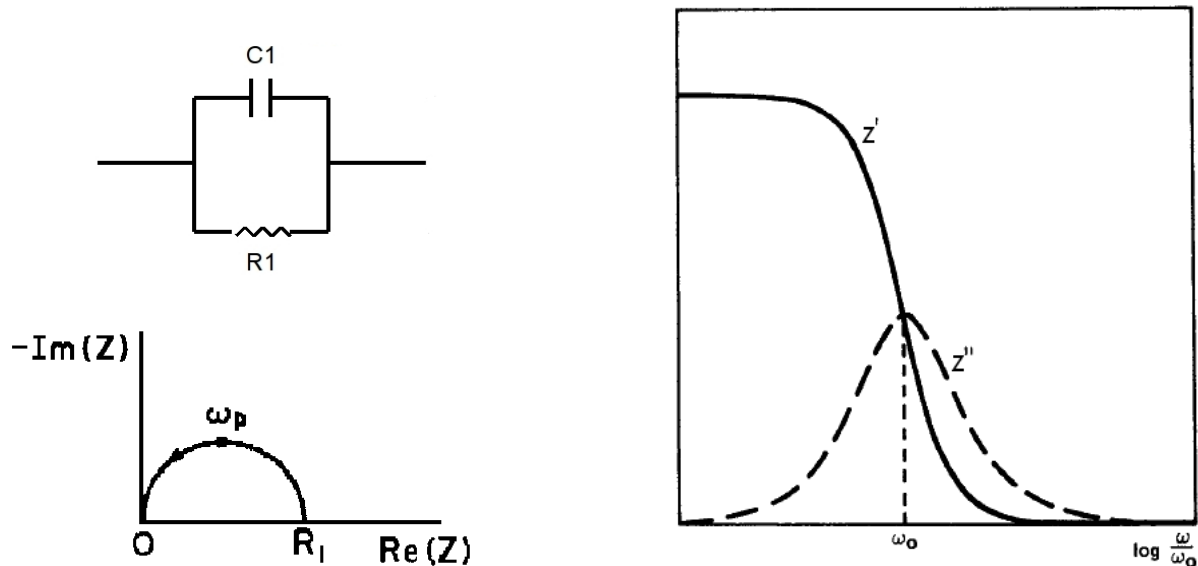


Figura 3.14: Circuito RC paralelo. Esquerda superior: diagrama elétrico, esquerda inferior: diagrama de Argand deste circuito e direita: parte real e imaginária da impedância *versus* $\log \omega$.

A impedância do circuito da figura 3.14 é dada pela soma das impedâncias dos componentes do circuito, ou seja, a soma das impedâncias do resistor $Z1^* = R1$ e para o capacitor $Z2^* = 1/i\omega C1$. Assim:

$$Z^* = Z1^* + Z2^* = R1 + \frac{1}{i\omega C1} \quad (3.32)$$

e, após algumas simplificações, temos

$$Z' = \frac{R1}{1 + (R1\omega C1)^2} \quad (3.33)$$

e

$$Z'' = -\frac{R1^2 C1 \omega}{1 + (R1\omega C1)^2}. \quad (3.34)$$

Na prática, muito poucos sistemas apresentam apenas um tempo de relaxação e a resposta do sistema como um todo é dada pela associação dos tempos de relaxação característicos de cada processo que ocorre no material (figura 3.15). Além disso, é frequentemente encontrado, especialmente em materiais desordenados, o pico de Debye consideravelmente alargado e apresentando um semi-círculo parcial cujo centro encontra-se abaixo do eixo real ao invés de um semi-círculo completo com o centro no eixo real. Nestes casos, um grande número de funções de relaxação empíricas têm sido propostas, geralmente interpretadas em termos de uma distribuição de tempos de relaxação.

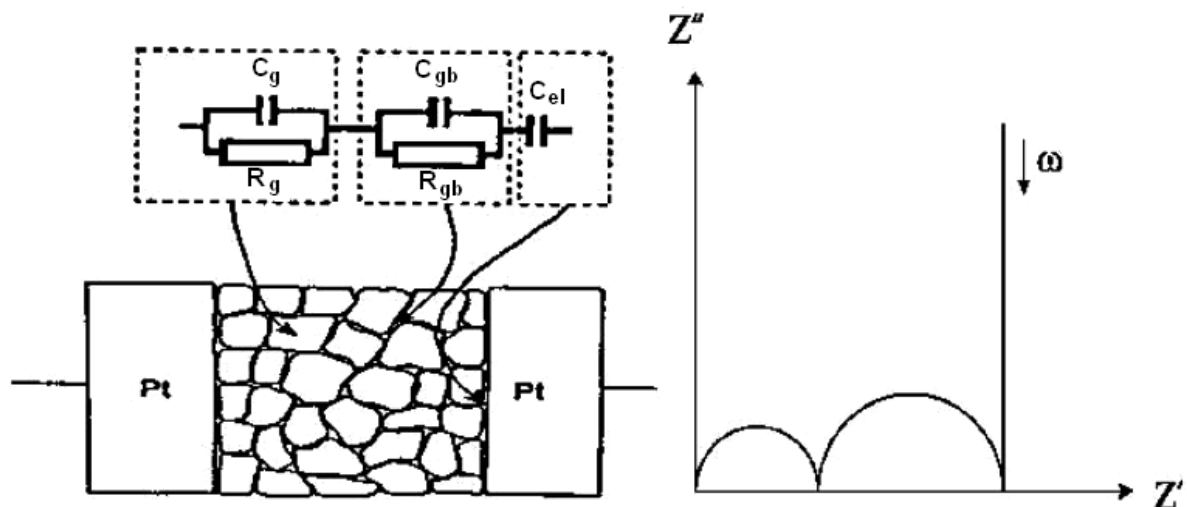


Figura 3.15: Representação esquemática, circuitos equivalentes associados a cada região e diagrama de Argand representativo de uma amostra policristalina.

3.3.1 Medidas de Espectroscopia de Impedância no LMMM

As medidas de impedância em função da frequência para diferentes temperaturas foram realizadas com um analisador de espectro HP 4396B, associado a um “Kit” de impedância HP 4396A1 e uma cavidade de microondas coaxial.

O HP 4396B é um instrumento comercial que pode funcionar em diferentes modos: analisador de rede, de espectro e de impedância. Este equipamento pode medir a impedância de amostras no intervalo de frequências compreendido entre 100 KHz e 1,8 GHz contanto que esteja acoplado ao “kit” HP 4396A1. Neste caso, ele utiliza o método I-V (corrente/tensão) para determinar a impedância desconhecida de uma amostra. Neste método, é aplicada uma tensão sobre um resistor R_0 conhecido (50Ω) gerando uma corrente $I = V_0/R_0$ (figura 3.16). Esta corrente percorre a amostra e sobre esta é medida a diferença de potencial. Assim, a impedância

da amostra é dada por:

$$Z = \frac{V_1}{I} = \frac{V_1}{V_0} R_0 \quad (3.35)$$

O sinal de tensão aplicado pelo analisador de impedância é dividido pelo resistor R_0 e pela impedância da amostra. Assim, pode-se saber o sinal aplicado sobre a amostra através da seguinte relação:

$$V_{amostra} = \sqrt{10^{\frac{P_{set}}{10}} \times 0,001 \times R_0} \frac{Z_{amostra}}{(Z_{amostra} + R_0)} \quad (3.36)$$

onde P_{set} é a potência ajustada no equipamento [dBm]. Nas medidas que serão apresentadas, $P_{set} = 0$ dBm.

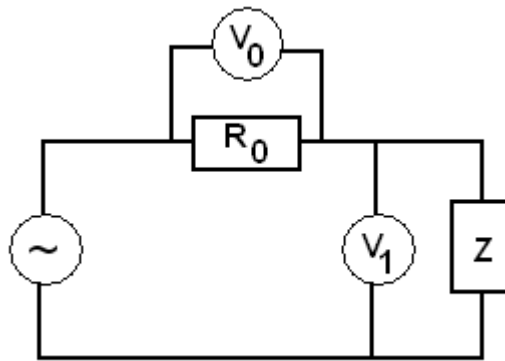


Figura 3.16: Diagrama do circuito usado pelo HP 4396B para fazer as medidas de impedância pelo método I-V.

Antes de cada medida é necessário calibrar-se a porta de saída do equipamento para que possam ser estabelecidos os padrões sobre os quais o equipamento irá trabalhar. Esta calibração é feita com elementos padrões comerciais (fornecidos pela HP) de circuito aberto, curto e carga (50Ω) no intervalo de frequências e com todos os parâmetros que serão usados na medida da amostra. Esta calibração define um plano de referência no qual a precisão das medidas é otimizada. Entretanto, a amostra não pode ser conectada ao plano de calibração, pois ela precisa estar presa aos conectores do porta-amostras. Assim, é necessário que o plano de calibração seja deslocado para a posição da amostra. Este deslocamento é feito usando-se uma medida da admitância ($1/Z$) do porta-amostras vazio (comprimento elétrico). Idealmente este resultado deveria ser nulo em toda a faixa de frequências, mas não é o que acontece. Estendendo-se a calibração da porta (opção do instrumento) estabelece-se a admitância mínima possível.

Alguns critérios são necessários para que a compensação do porta-amostras possibilite a realização de medidas confiáveis:

- a impedância do porta-amostras com os terminais abertos deve ser 100 vezes maior que a impedância da amostra;

- a impedância dos terminais do porta-amostras em curto deve ser menor do que 1/100 vezes a impedância da amostra;
- o valor da impedância de carga utilizada para compensação deve ser conhecido e próximo do valor da impedância da amostra.

Observando-se estes critérios foi estabelecido que as medidas de impedância para as amostras de VO₂ seriam confiáveis apenas no intervalo compreendido entre 100 KHz e 1 GHz.

O porta-amostras foi desenvolvido no LMMM e funciona como uma linha de transmissão coaxial, onde o condutor central é substituído pela amostra e o meio dielétrico entre a amostra e as paredes externas da cavidade é o ar. O pino de contato entre a amostra e o conector é centrado em uma peça de teflon de aproximadamente 4 mm de altura (figura 3.17). O teflon é um material adequado pois possui permissividade elétrica constante no intervalo medido.

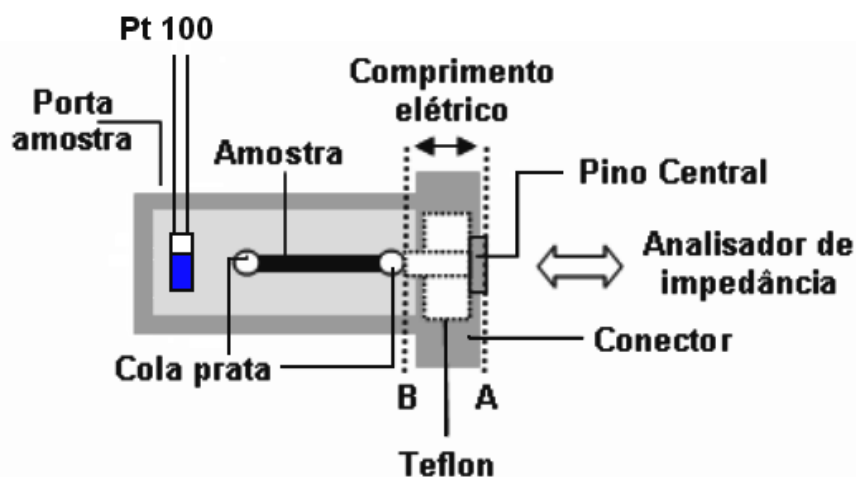


Figura 3.17: Diagrama esquemático do porta-amostras usado nas medidas de impedância.

Para que fosse possível a realização de medidas em função da temperatura, foi necessário que o porta-amostras fosse afastado da mesa do analisador de impedância. Isto foi feito com o auxílio de um cabo apropriado (para alta frequência) sendo as calibrações efetuadas na sua extremidade. O porta-amostras foi colocado sobre um aquecedor sendo que a medida da temperatura foi feita por um sensor de filme fino Pt-100. O aquecedor, juntamente com o porta-amostras foram colocados dentro de uma câmara feita de isopor para evitar-se flutuações de temperatura. Uma foto do aparato pode ser vista na figura 3.18. Um computador controla o aquecedor e foi ajustada uma rampa de aumento de temperatura de aproximadamente 2 horas. Como cada varredura no intervalo de frequências durava aproximadamente 5 s, esta rampa permitia uma varredura das partes real e imaginária da impedância a cada décimo de grau Celsius. Os arquivos foram lidos e armazenados em um PC e, como apresentavam um tamanho elevado

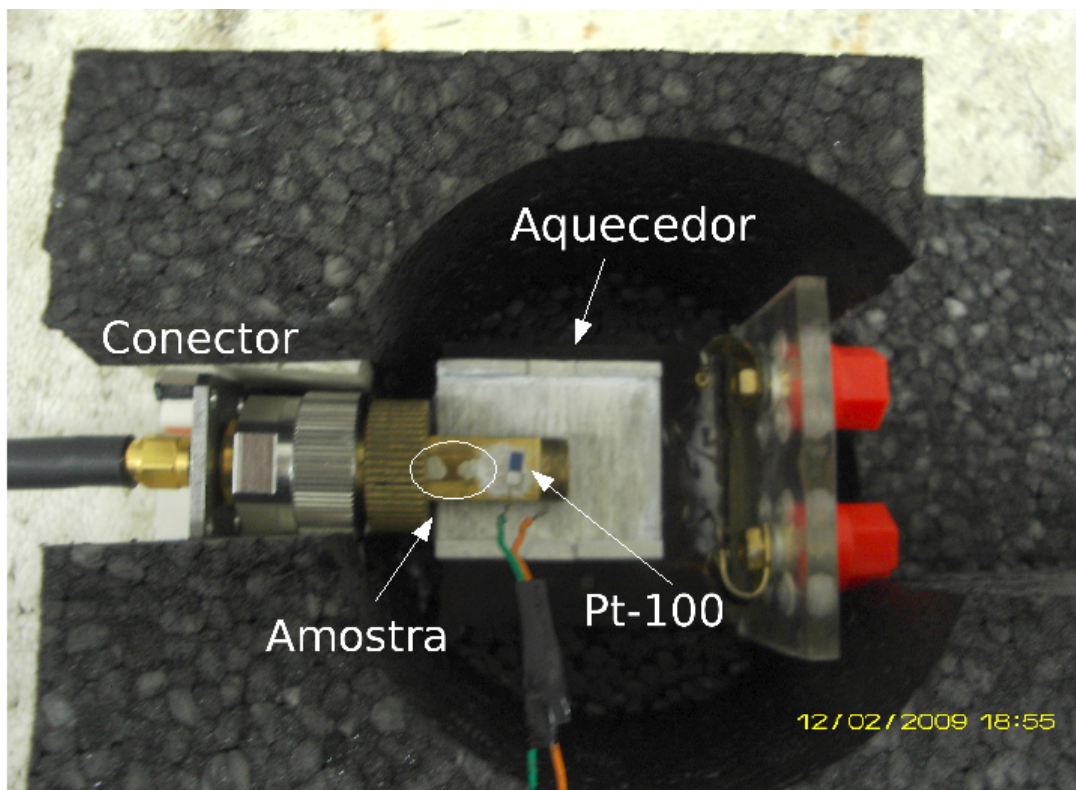


Figura 3.18: Fotografia da amostra colocada sobre o aquecedor para as medidas de impedância.

(~ 500000 linhas), foi necessário o uso de rotinas computacionais para extrair e ordenar os dados.

4 Apresentação e discussão dos resultados

4.1 Caracterização estrutural através de difração de RX

Características importantes da transição metal-isolante do VO_2 , como largura, amplitude e mesmo a própria temperatura crítica são fortemente influenciadas por propriedades morfológicas da amostra. Assim é importante não apenas a síntese e identificação da fase cristalográfica correta, mas também a determinação de propriedades como espessura das amostras, tamanhos médios de grãos, existência ou não de texturas, rugosidade das interfaces filme-substrato e da superfície do filme, para citar apenas algumas delas. A ferramenta utilizada para estabelecer estas características foi a difração de raios-X, tanto na região de altos como baixos ângulos.

A figura 4.1 mostra o espectro obtido na região de baixos ângulos (juntamente com seu espectro simulado usando o programa IMD-Xop 4.2) para uma amostra de VO_2 produzida no LMMM.

O espectro a baixos ângulos revela várias características fundamentais do filme de VO_2 . O ponto a partir do qual a contagem começa a cair marca o ângulo de reflexão total. Ele decorre do fato de que os raios-X apresentam uma velocidade de grupo de onda maior dentro do material do que no ar e, para ângulos pequenos, ocorre a reflexão externa total. Este ângulo aumenta com a densidade do material componente do filme fino. Os picos que surgem em ângulos um pouco maiores, por seu turno, emergem das interferências destrutivas e construtivas de fótons espalhados na superfície do filme e na sua interface com o substrato. É importante ressaltar que estes picos aparecem em ângulos que satisfazem a relação de Bragg, mas como os ângulos são pequenos, as periodicidades às quais eles se referem são grandes, da ordem de várias dezenas de nanômetros. Espectros a baixos ângulos, portanto, refletem propriedades em escalas compatíveis com espessuras e rugosidades e não são sensíveis ao ordenamento em escala atômica.

A obtenção de valores quantitativos a partir dos espectros é facilitada com o uso de si-

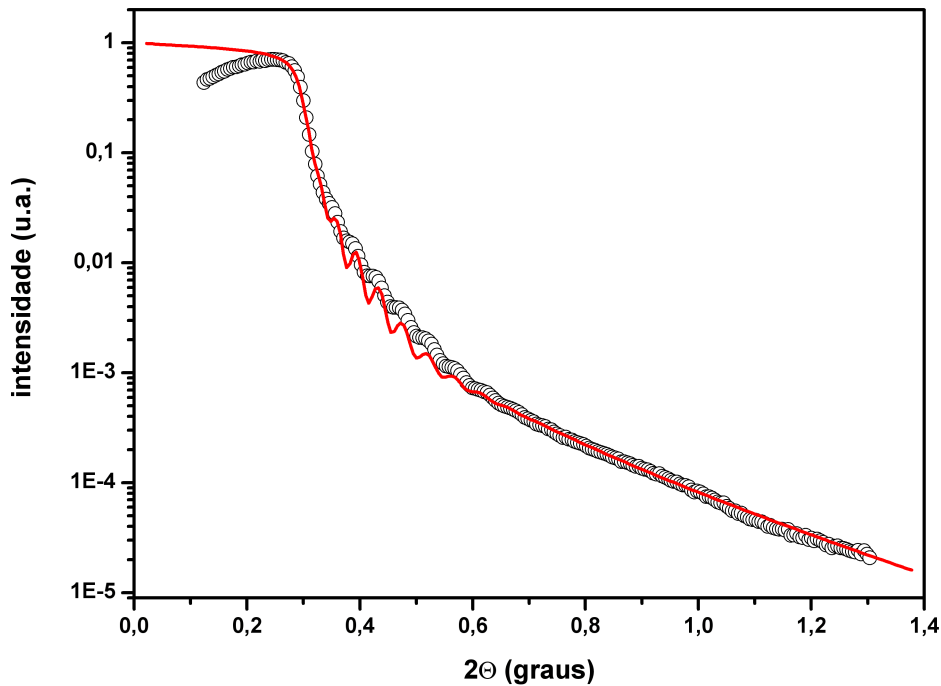


Figura 4.1: Espectro de difração de raios-X de uma amostra de VO_2 a baixo ângulo (circunferências pretas) juntamente com a sua simulação (vermelho)

mulações. O programa utilizado para realizar as simulações foi o XOP-IMD, desenvolvido e disponibilizado pelo ESRF (“European Synchrotron Radiation Facility”). Ele é baseado em modelos dinâmicos óticos e obtém os espectros através de cálculos recursivos a partir do substrato. A figura 4.1 mostra, em vermelho, o espectro simulado a partir de modelo.

A densidade do filme fino utilizada na simulação teórica foi de $4,399 \text{ g/cm}^3$, valor este próximo do encontrado na literatura para o VO_2 [9]. A espessura da camada de VO_2 é de $70,17 \text{ nm}$ com uma rugosidade superficial de $3,64 \text{ nm}$. A camada “buffer” de vanádio apresentou uma espessura de $8,1 \text{ nm}$ com uma rugosidade de $3,4 \text{ nm}$ e a superfície do substrato de vidro uma rugosidade de $0,5 \text{ nm}$. O valor alto da rugosidade da camada “buffer” comparada a sua espessura é um indicativo de que este filme de V não apresenta-se na forma contínua mas forma ilhas, possivelmente no limite de percolação. Este fato, pode explicar a presença dos outros óxidos de V na amostra pois torna-se mais dispendioso energeticamente a oxidação dos núcleos destes grãos de V em relação ao restante do filme.

A medida do espectro de difração de raios-X a alto ângulo desta mesma amostra de VO_2 está apresentada na figura 4.2. Nesta, destaca-se a presença de um grande “calombo” estendendo-se deste $2\theta = 14^\circ$ até aproximadamente $2\theta = 35^\circ$ e a presença de alguns picos de grande intensidade em $2\theta = 29^\circ$, $2\theta = 34^\circ$ e $2\theta = 38^\circ$. O “calombo” no espectro é devido a contribuição

do substrato amorfo de vidro usado para a deposição das amostras. Os outros picos de grande intensidade, com exceção do localizado em $2\theta = 29^\circ$, são oriundos do porta-substratos em que ficava apoiada a amostra durante a medida de difração. Esta contribuição pôde ser eliminada subtraindo-se deste espectro o espectro medido com apenas o substrato de vidro apoiado sobre o porta-substratos (figura 4.3). Assim, na figura 4.4 está apresentado o espectro da amostra após a extração das contribuições espúrias.

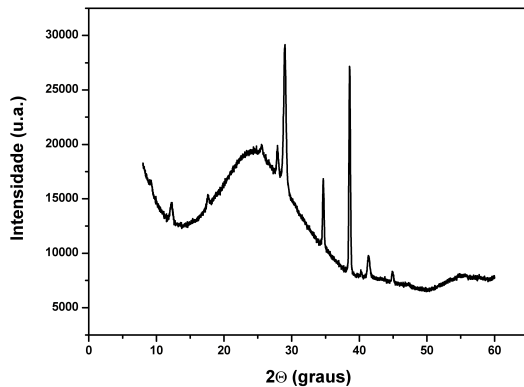


Figura 4.2: Espectro de raios-X a alto ângulo de uma amostra de VO₂.

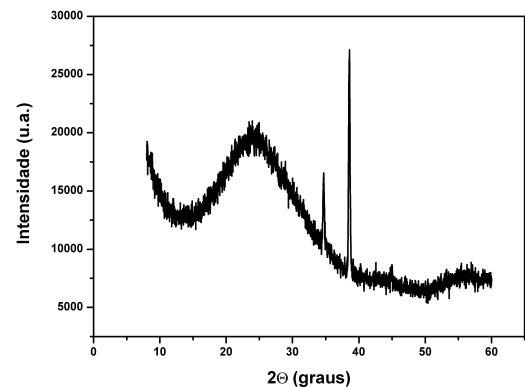


Figura 4.3: Espectro de raios-X a alto ângulo do porta-substratos do difratômetro e do substrato sem filme. O intervalo angular foi o mesmo do espectro da figura 4.2 mas o tempo de medida por ângulo foi menor.

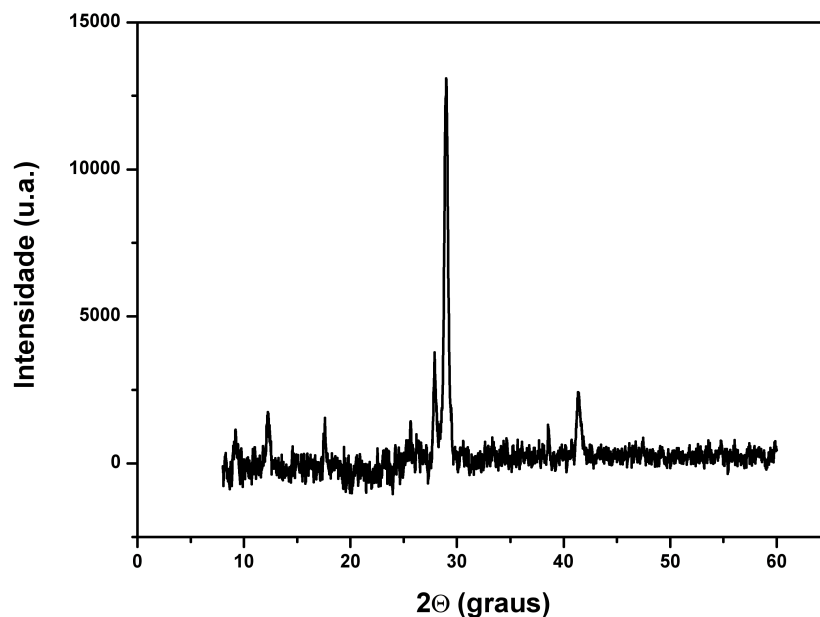


Figura 4.4: Espectro de difração de raios-X da amostra descontando-se as contribuições do porta-substratos e do substrato amorfo de vidro.

No espectro apresentado na figura 4.4 destaca-se a presença de um pico de maior intensidade em $2\theta = 29^\circ$ e outro em $2\theta = 27,8^\circ$. O pico em $2\theta = 29^\circ$ está associado com a contribuição de uma outra estequiometria de óxidos de vanádio enquanto o de $2\theta = 27,8^\circ$ está associado com a difração do plano (011) da fase monoclinica do VO₂. A menor intensidade do pico associado ao VO₂ não implica necessariamente numa menor participação do dióxido de vanádio na composição da amostra visto que a intensidade da difração, embora tenha uma relação com a quantidade de material, é predominantemente determinada pelo fator de estrutura do arranjo atômico (equação 3.2) que é diferente para cada estequiometria do óxido de vanádio.

Uma estimativa do tamanho de grão do VO₂ pode ser obtida por meio da análise, com a equação de Scherrer [162], da largura de meia intensidade do pico (011). Embora com precisão bastante limitada, a aplicação desta equação permite a determinação de um comprimento de correlação para o espalhamento coerente dos raios-X, designado parâmetro L, que pode ser pensado, em primeira aproximação, como sendo o tamanho dos grãos, e dado por

$$L = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (4.1)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação (1,54056 Å), β é a largura de meia intensidade do pico em radianos e θ é a posição angular do centro do pico. Usando-se a equação 4.1, encontrou-se como tamanho dos grãos de VO₂, $L = 16,6$ nm.

Este tamanho de grão está um pouco abaixo do esperado usando-se o cruzamento dos dados para o tamanho de grão com a energia de ativação da fase semicondutora encontrados na literatura. A energia de ativação é encontrada supondo-se que a resistência da fase semicondutora apresenta um comportamento do tipo

$$R = R_0 e^{\frac{E_a}{kT}}, \quad (4.2)$$

onde E_a é a energia de ativação, K é a constante de Boltzmann ($8,6174 \times 10^{-5}$ eV/K) e T a temperatura. Ajustando-se a curva de resistência *versus* temperatura desta amostra (figura 4.15) com a equação 4.2 encontramos como energia de ativação $E_a = 0,16$ eV. Este é o valor que seria esperado para uma amostra com tamanho de grãos de 50 nm [169, 170]. Parte desta discrepância pode ser atribuída ao fato de não ter sido feita a deconvolução da largura do pico advinda do arranjo experimental. Também, poderia se considerar o fato de que o comprimento de correlação estimado pela relação de Scherrer, na geometria de Bragg Brentano, é limitado pela própria espessura do filme, uma vez que o vetor de transferência de momento é perpendicular ao substrato.

Ainda que, com a variação dos parâmetros de deposição, mudanças facilmente perceptíveis apareçam nos espectros de RX obtidos a temperatura ambiente (ver figuras 4.4 e 4.5), algumas das características acima detalhadas se aplicam ao conjunto de amostras que foram, posteriormente, utilizadas para o estudo de espectroscopia de impedância. Elas podem ser resumidas em:

- (i) todas as amostras são policristalinas, com tamanho de grão em torno de uma dezena de nanômetros, e apresentam algum grau de texturização, ou seja, crescimento de planos com orientações preferenciais;
- (ii) amostras crescidas com o substrato nas menores temperaturas utilizadas (entre 450°C e 500°C), tendem a apresentar, além da fase M1 do VO₂, sinais da presença de outros óxidos da família do vanádio. Embora um estudo quantitativo não tenha sido realizado até o momento, não há indícios de que a presença destas impurezas altere o comportamento global da impedância elétrica das amostras. Isto muito provavelmente decorre da formação de ilhas ou grãos de impureza isolados que, por não formarem um caminho elétrico completo, sofrem “shunting” quando da transição para a fase metálica do restante da amostra;
- (iii) amostras produzidas na faixa superior de temperaturas do substrato (entre 500°C e 550°C) não apresentam sinais de impurezas, mas tendem a apresentar texturas bastante distintas daquelas observadas nas amostras produzidas com substrato entre 450°C e 500°C.

4.2 Medidas de difração de raios-X *versus* temperatura

As figuras 4.5 e 4.6 mostram dois espectros de raios-X medidos para uma mesma amostra de VO₂ a temperatura ambiente (30°C) e a temperatura de 90°C, respectivamente. Na temperatura de 30°C a amostra apresenta-se na estrutura monoclinica (fig. 2.3) fortemente texturizada no plano (011) que corresponde a $2\theta = 27,82^\circ$ com a presença de um pico oriundo de outra estequiometria do óxido de vanádio ($2\theta = 28,84^\circ$). A temperatura de 90°C, em que o VO₂ apresenta-se na fase tetragonal (fig. 2.2), o espectro de difração apresenta mudanças sutis, mas extremamente relevantes, que podem apenas ser percebidas com uma ampliação da imagem na região próxima a $2\theta = 28^\circ$ (figura 4.7)¹.

Na figura 4.7 observa-se que o aumento na temperatura da amostra gerou uma mudança

¹Há uma alteração na posição dos picos em torno de $2\theta = 57^\circ$. A intensidade destes picos é muito menor comparativamente a dos picos em torno de $2\theta = 28^\circ$ e o motivo da mudança é o mesmo.

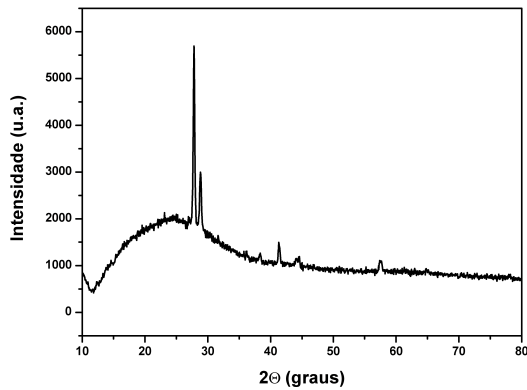


Figura 4.5: Espectro de difração de raios-X do VO_2 medido a temperatura ambiente.

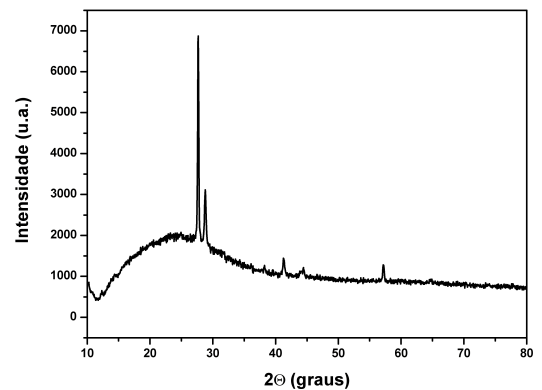


Figura 4.6: Espectro de difração de raios-X do VO_2 medido a 90°C .

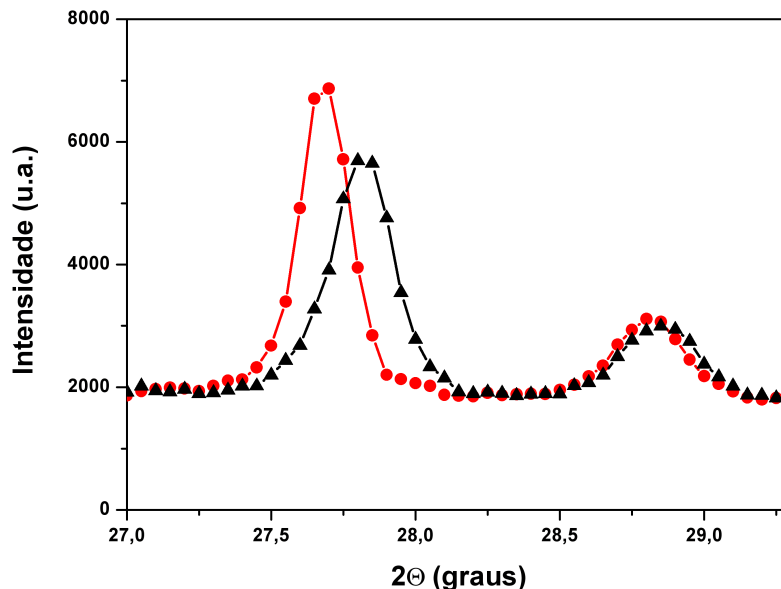


Figura 4.7: Ampliação do espectro de difração de raios-X da amostra 854C na região em torno de $2\theta = 27,82^\circ$. A curva em vermelho refere-se a temperatura de 90°C e a curva em preto a temperatura ambiente.

na posição de um dos picos situados em torno de $2\theta = 27^\circ$ além de um aumento na sua intensidade relativa. Como seria esperado, o pico em $2\theta = 28,84^\circ$, associado a outro óxido de V, permaneceu na mesma posição e pôde ser usado como referência do deslocamento. Esta modificação de posição e de intensidade é reflexo da mudança nas posições dos átomos de V quando ocorre a transição da estrutura monoclinica para a tetragonal, alterando a distância entre os planos e também o fator de estrutura (eq. 3.2). A alteração da estrutura também provoca uma mudança na nomenclatura dos picos. O pico da temperatura ambiente é devido aos planos (011) da estrutura monoclinica e o pico a temperatura de 90°C é devido aos planos (110) da es-

trutura tetragonal. Para a indexação destes picos foram usadas as fichas 44-0252 (monoclínica) e 44-0253 (tetragonal) fornecidas pelo JCPDS (“International Center for Diffraction Data”).

A difração de raios-X é uma técnica que mede a contribuição de todos os cristalitos da amostra que estão sendo “iluminados” pelo feixe de raios-X. Para temperaturas intermediárias, mais precisamente durante a transição de fase, pode-se tomar um modelo de nucleação. Neste modelo grãos de diferentes tamanhos sofrem a transição em diferentes temperaturas e, portanto, espera-se que o espectro de difração revele diferentes contribuições oriundas da fase monoclínica e da fase tetragonal em diferentes temperaturas. Isso pode ser visto examinando-se a figura 4.8.

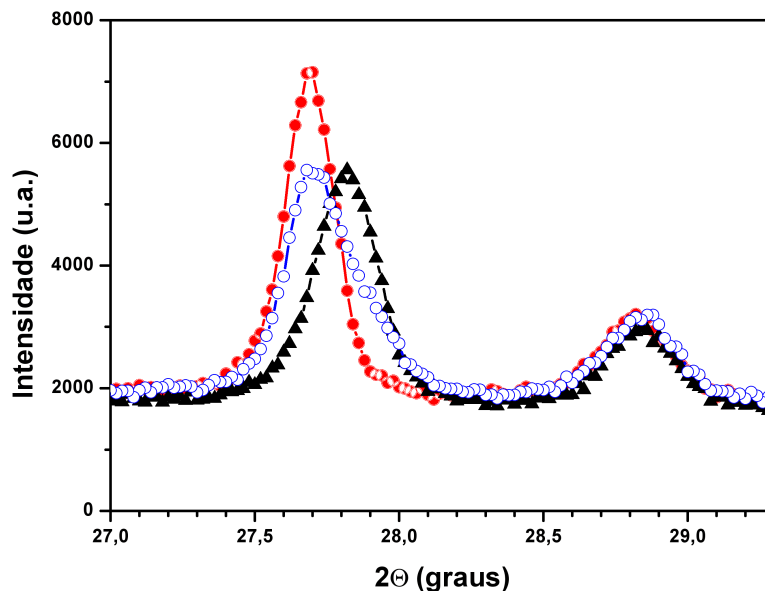


Figura 4.8: Ampliação do espectro de difração de raios-X da amostra de VO_2 na região em torno de $2\theta = 27,82^\circ$. A curva em vermelho refere-se a temperatura de 90°C , a curva em preto a temperatura ambiente e a curva em azul a temperatura de 65°C .

Na figura 4.8 observa-se que para a temperatura de 65°C o pico em torno de $2\theta = 27,82^\circ$ assume uma posição intermediária entre a sua posição à temperatura ambiente e a 90°C . Esta mudança poderia ser explicada ou pelo surgimento de uma nova fase cristalográfica ou por este pico ser formado por uma superposição de contribuições das fases monoclínica e tetragonal. A primeira alternativa pode ser descartada, pois este pico apresenta posições intermediárias distintas para cada temperatura durante a transição. Se fosse possível que para cada posição intermediária existisse uma nova estrutura seriam tantas estruturas diferentes quanto temperaturas medidas.

Pode-se fazer uma quantificação da contribuição de cada fase para a formação dos picos

intermediários através do uso das áreas dos picos obtidas por ajustes gaussianos dos picos das fases monoclinica e tetragonal. Cada um destes picos engloba uma área que está relacionada tanto com o equipamento experimental quanto com a morfologia da amostra. Devido a distância angular entre estes dois picos ser pequena, pode-se inferir que o fator devido ao equipamento experimental na área do pico é o mesmo tanto quando a amostra se apresenta na estrutura monoclinica quanto na estrutura tetragonal. Assim sendo, pode-se relacionar a área englobada pelo pico associado com cada uma das fases com a respectiva fração volumétrica, de cada fase. Os ajustes gaussianos dos picos das fases monoclinica e tetragonal podem ser vistos nas figuras 4.9 e 4.10 respectivamente.

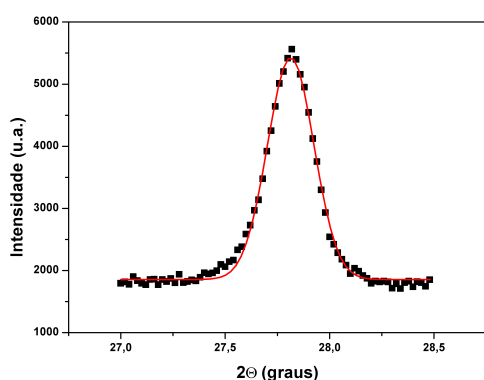


Figura 4.9: Ajuste gaussiano do pico (011) da amostra de VO₂ medido a 30°C.

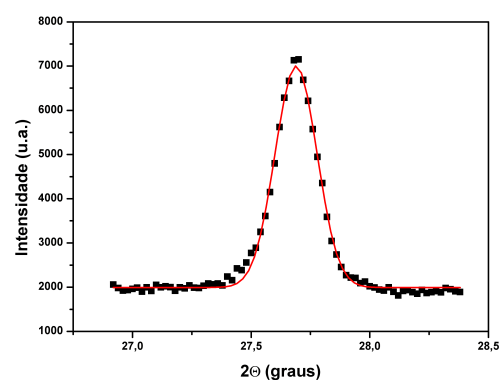


Figura 4.10: Ajuste gaussiano do pico (110) da amostra de VO₂ medido a 90°C.

O ajuste gaussiano do pico intermediário pode ser visto na figura 4.11 e um ajuste usando uma combinação linear dos ajustes dos picos a temperatura ambiente e a 90°C pode ser visto na figura 4.12. Este último foi feito usando-se uma combinação linear das gaussianas obtidas nos ajustes das fases monoclinica e tetragonal mantendo-se sua largura e o centro fixos e permitindo-se apenas a variação das áreas. Esta variação foi feita por meio dos coeficientes da combinação linear, mantidos como parâmetros livres durante o ajuste. Assim, cada um destes coeficientes, forneceu a contribuição de sua respectiva fase presente no pico intermediário ou, de outro modo, a fração volumétrica de cada uma das fases monoclinica e tetragonal durante a transição de fase do VO₂. O fato de que estes parâmetros tenham sido deixados livres e sem vínculos e que a soma deles manteve-se próxima de 1 para todos os pontos é uma indicação da consistência da abordagem.

Usando-se o método descrito acima para o ajuste de espectros de difração de raios-X medidos em diferentes temperaturas pudemos encontrar o comportamento da fração volumétrica de cada uma das fases em função da temperatura (figura 4.13).

Percebe-se na figura 4.13 que abaixo da temperatura da transição de fase, apenas a fração

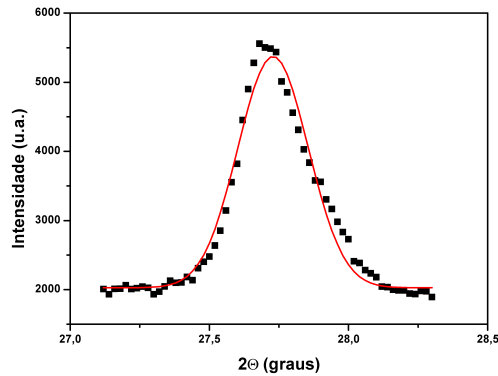


Figura 4.11: Ajuste gaussiano do pico de difração de raios-X da amostra de VO_2 medido a 65°C .

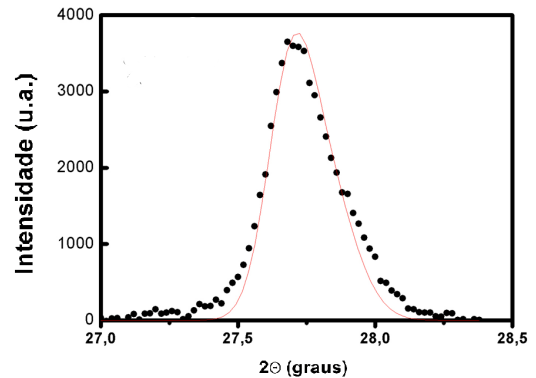


Figura 4.12: Ajuste do pico medido a 65°C usando a combinação linear dos ajustes dos picos a temperatura ambiente e a 90°C

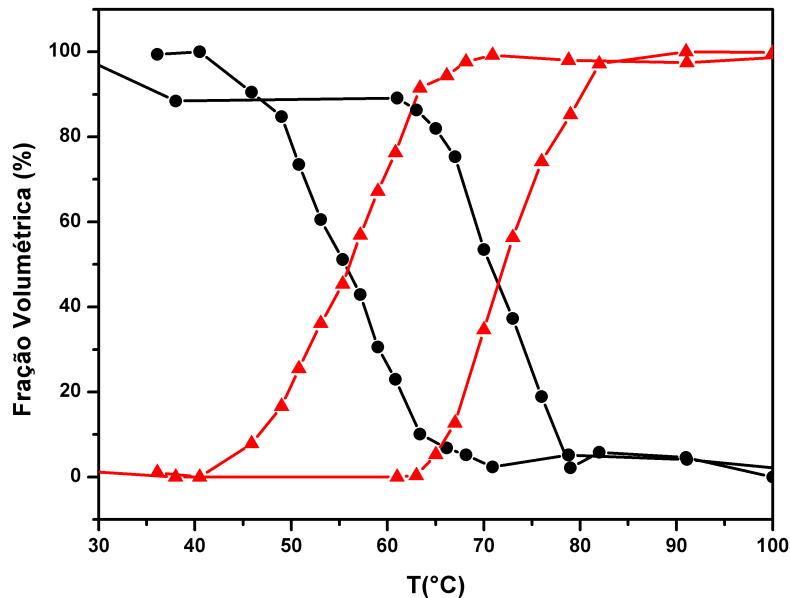


Figura 4.13: Fração volumétrica de cada uma das fases do VO_2 em função da temperatura. Preto: fase monoclinica. Vermelho: fase tetragonal.

volumétrica da fase monoclinica (em preto na figura) contribuí para a formação do pico do espectro de difração. A partir de $\sim 65^\circ\text{C}$, quando inicia a transição de fase, esta contribuição começa a diminuir com o aumento da temperatura. A fração volumétrica da fase tetragonal apresenta o comportamento oposto, abaixo de $\sim 65^\circ\text{C}$ apresenta um valor nulo e, após esta temperatura, aumenta com o aumento da temperatura. Quando a transição está completa, temos o quadro oposto ao inicial: a contribuição da fase monoclinica é nula e a da fase tetragonal é de 100%. Como pode-se perceber, esta abordagem fornece uma descrição quantitativa satisfatória dos percentuais de cada fase na transição de fase do VO_2 .

Um outro indicativo da confiabilidade desta abordagem é obtido quando coloca-se, no

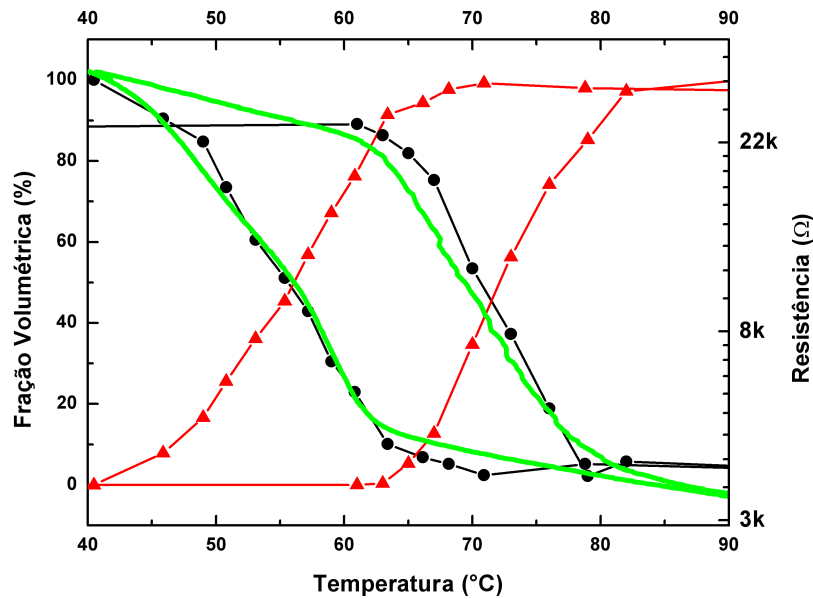


Figura 4.14: Fração volumétrica de cada uma das fases e resistência da amostra em função da temperatura. Preto: fase monoclinica. Vermelho: fase tetragonal. Verde: resistência da amostra.

mesmo gráfico, a curva de resistência *versus* temperatura desta amostra (figura 4.14). Nesta figura fica clara a coincidência entre as transições de fase cristalográficas e elétricas. Isto é uma evidência de que a abordagem permite a extração de dados confiáveis para a determinação da fração volumétrica de cada uma das fases durante a transição de fase do VO_2 .

4.3 Espectroscopia de Impedância

Antes de apresentar e discutir as medidas elétricas em função da frequência é útil analisar a resposta DC de uma amostra representativa. A figura 4.15 mostra uma curva de resistência *versus* temperatura. Há uma queda acentuada na resistência quando a temperatura alcança aproximadamente 65°C , queda esta que se estende até aproximadamente 70°C . Acima desta temperatura, a resistência da amostra continua a cair, mas em um ritmo menor. A partir de 90°C a taxa de decréscimo da resistência torna-se constante e a amostra apresenta-se no estado metálico. Diminuindo-se a temperatura a partir deste ponto a curva descreve um comportamento qualitativamente semelhante, mas formando uma histerese. Esta histerese é típica de mudanças de fase de primeira ordem, que apresentam coexistência de fases próxima à região de transição. A presença do “alargamento” na curva visto entre $\sim 70^\circ\text{C}$ e $\sim 85^\circ\text{C}$ é atribuído na literatura à influência de outras estequiometrias de óxidos de vanádio presentes [3, 168], impurezas estas identificadas na amostra cuja medida foi apresentada acima.

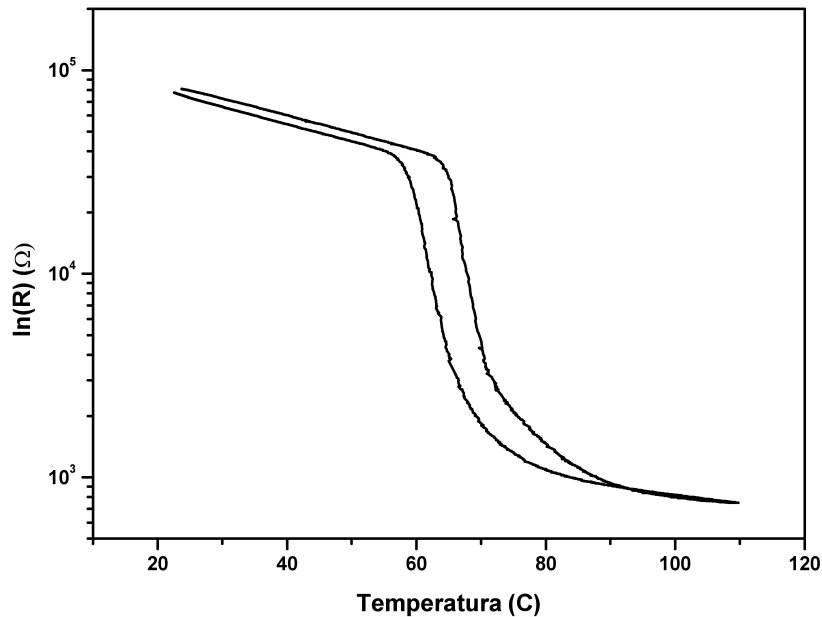


Figura 4.15: Curva DC da amostra da figura 4.4.

A quantificação desta curva da transição de fase pôde ser feita por meio da análise de algumas grandezas. A derivada do $\ln(R)$ versus T na região de subida da temperatura resulta em uma curva com o formato de uma gaussiana. O ajuste desta gaussiana fornece os parâmetros que quantificam a MIT: a temperatura de transição (centro da gaussiana) e a largura da transição (largura de meia altura da gaussiana). Para a curva da figura 4.15, foi encontrada como temperatura de transição $68,04^{\circ}\text{C}$ e a largura da transição de $3,20^{\circ}\text{C}$.

A amplitude da transição, aqui definida como a razão entre a resistência elétrica a 30°C e a 90°C , está entre duas e três ordens de grandeza, e para um mesmo conjunto de parâmetros de deposição, depende basicamente da espessura. Este valor é menor do que aquele encontrado em monocristais (5 ordens de grandeza) e filmes epitaxiais ou quase epitaxiais (com até 4 ordens de grandeza) e na mesma faixa daqueles encontrados em filmes policristalinos de mesma espessura. O fato de que filmes policristalinos apresentam transições na resistividade menores vincula-se à presença de mecanismos de espalhamento que são independentes da temperatura, tais como fronteiras entre grãos (sempre presentes) e espalhamentos nas interfaces (que passam a ser importantes quando a espessura do filme diminui). No caso específico das amostras produzidas entre 450°C e 500°C , a presença de impurezas deve também ser considerada.

As medidas da parte real e da parte imaginária da impedância foram feitas no intervalo entre as temperaturas de 30 e 96°C com uma resolução de 1 décimo de um grau Celsius em 201 diferentes frequências, em escala logarítmica, entre 100 KHz e 1 GHz. As medidas, indepen-

dentemente da temperatura, apresentaram um comportamento similar ao apresentado na figura 4.16 quando são plotadas as partes real e imaginária da impedância em função da frequência.

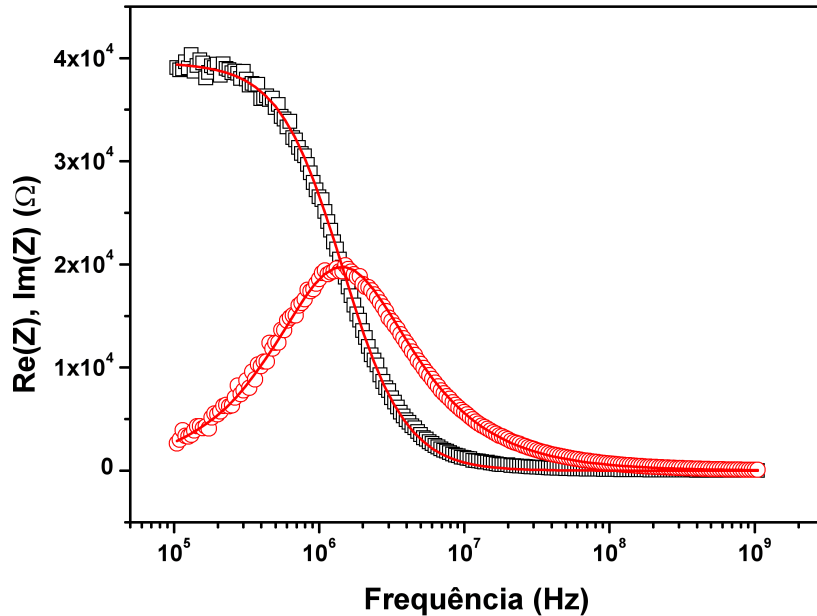


Figura 4.16: Forma das curvas da parte real (quadrados pretos) e da parte imaginária (circunferências vermelhas) em função da frequência em escala logarítmica para a temperatura de 60 °C. As linhas (vermelhas) são os ajustes.

As medidas da impedância também podem ser representadas com o seu módulo (figura 4.17), a parte imaginária (figura 4.18) e a parte real (figura 4.19) em função da temperatura para diferentes frequências.

Tanto o módulo quanto a parte imaginária da impedância apresentaram comportamentos similares aquele exibido pela curva DC desta amostra (figura 4.15). Em ambos os casos, independentemente da frequência, a curva apresenta uma histerese em torno da temperatura de transição com o diferencial que na curva do módulo de Z , esta apresenta uma amplitude menor para as frequências maiores e na curva da parte imaginária de Z , nas frequências mais elevadas, há uma diminuição de seu valor na região monoclinica e um aumento na região tetragonal resultando em uma diminuição considerável da amplitude da transição. A parte real, entretanto, apresentou um comportamento singular que, em pequenas frequências, lembra a curva DC e em frequências mais elevadas ocorre uma “inversão na histerese” com o valor da parte real a 90 °C sendo maior que o valor a 30 °C. Na região de frequências intermediárias o comportamento da parte real é bastante complexo, sendo que esta componente apresenta um valor máximo durante a transição de fase da amostra. Este comportamento não está documentado na literatura e poderia, inclusive, ser usado no projeto de um filtro de microondas onde a intensidade e o sinal da parte real da impedância seriam controlados pela frequência da tensão aplicada.

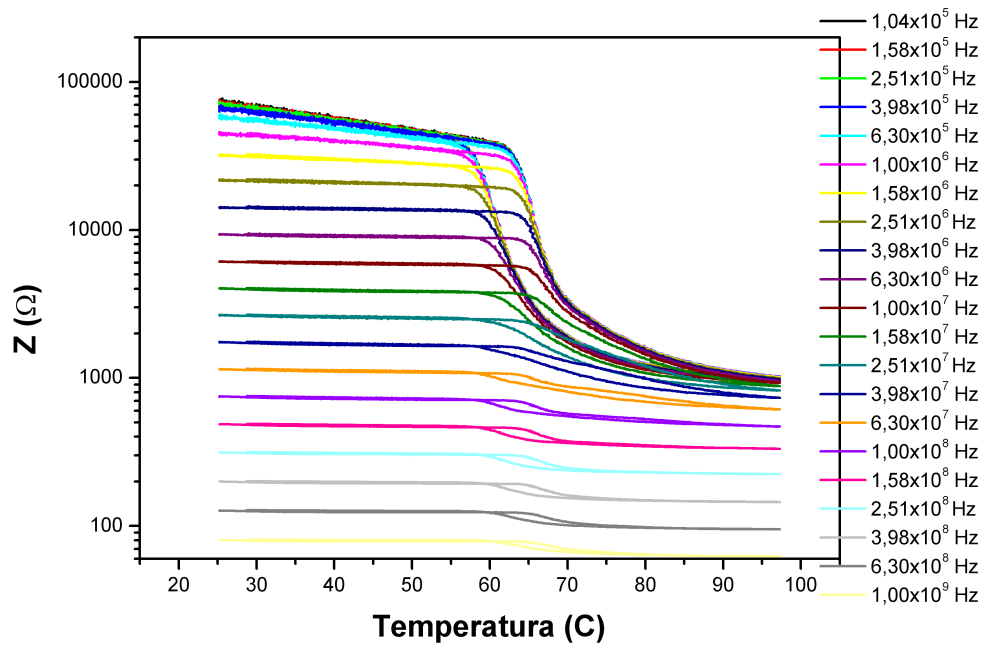


Figura 4.17: Módulo da Impedância para diferentes frequências *versus* temperatura.

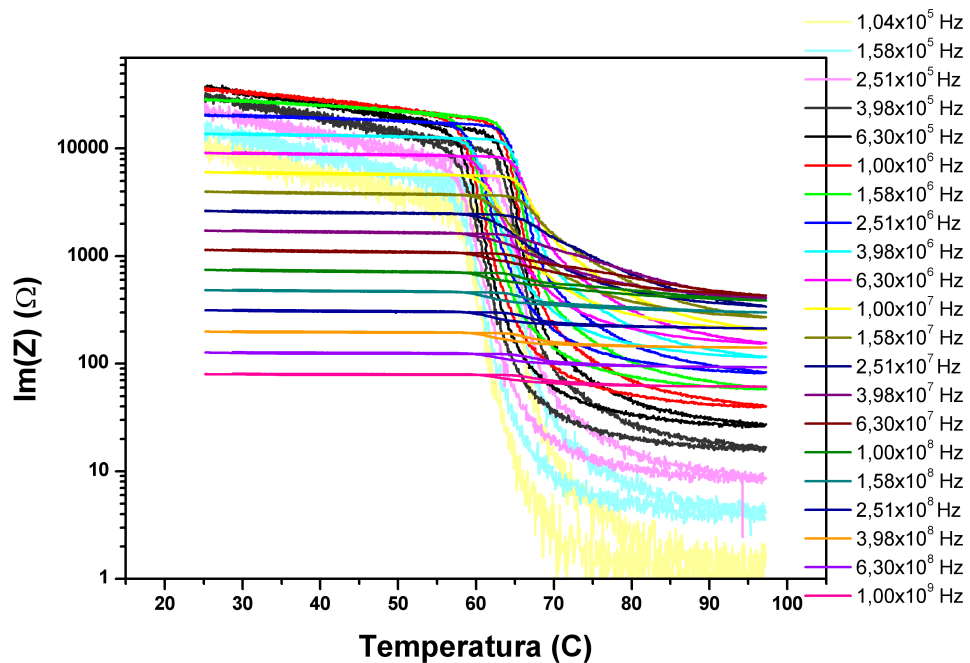


Figura 4.18: Parte imaginária da Impedância para diferentes frequências *versus* temperatura.

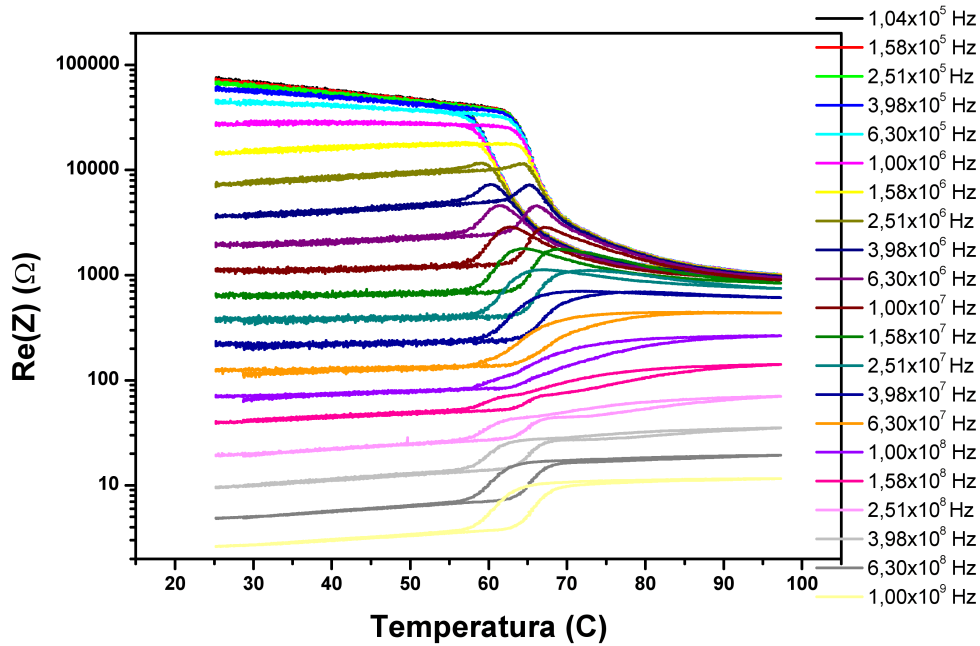


Figura 4.19: Parte real da Impedância para diferentes frequências *versus* temperatura.

Uma explicação qualitativa para este comportamento da histerese da parte real da impedância pode ser obtido considerando-se a resposta AC de um circuito RC em paralelo. O tempo de relaxação deste circuito, dado por $\tau = RC$, determina o ponto de inflexão da curva $Re(Z)$ *versus* temperatura mostrada na figura 4.20. Quando a resistência da amostra cai, durante a transição de fase, o ponto de inflexão se move para a direita no eixo das frequências, gerando a curva pontilhada na figura 4.20. Portanto, medindo-se $Re(Z)$ a temperatura ambiente e a 95°C , para uma frequência, significa mover-se verticalmente da curva contínua para a curva pontilhada, o que inverte o sinal da transição na parte real de Z conforme a frequência aumenta. O mesmo pode ser visto em um diagrama de Argand para três temperaturas diferentes próximo da transição de fase (figura 4.21). Seguindo-se as linhas pontilhadas que conectam frequências idênticas nas três curvas, pode-se ver a transição usual a pequenas frequências, uma transição invertida no limite de altas frequências e um aumento com subsequente diminuição da parte $Re(Z)$ para valores intermediários de frequências.

Este comportamento também pode ser explicado, matematicamente, usando-se a equação para a parte real (eq. 3.33) do circuito RC paralelo. Para tal, pode-se analisar como a componente real da impedância se comporta para dois pontos distintos da curva. Assim, se a componente real do ponto 1 for Re_1 e a componente real do ponto 2 for Re_2 , para uma determinada

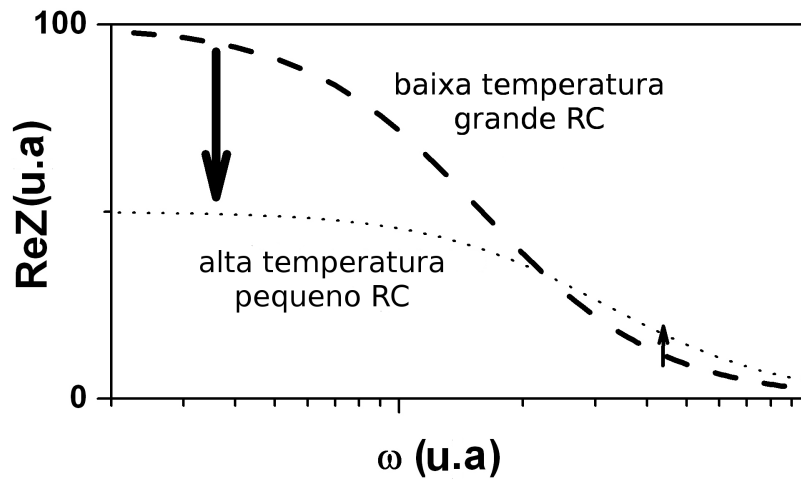


Figura 4.20: Parte real da Impedância em função da frequência. Conforme é aumentada a temperatura a inflexão na curva, dada pelo tempo de relaxação $\tau = RC$, se move em direção as maiores frequências. Um aumento na temperatura da amostra significa mover-se da curva contínua (pequena temperatura) para a curva pontilhada (alta temperatura).

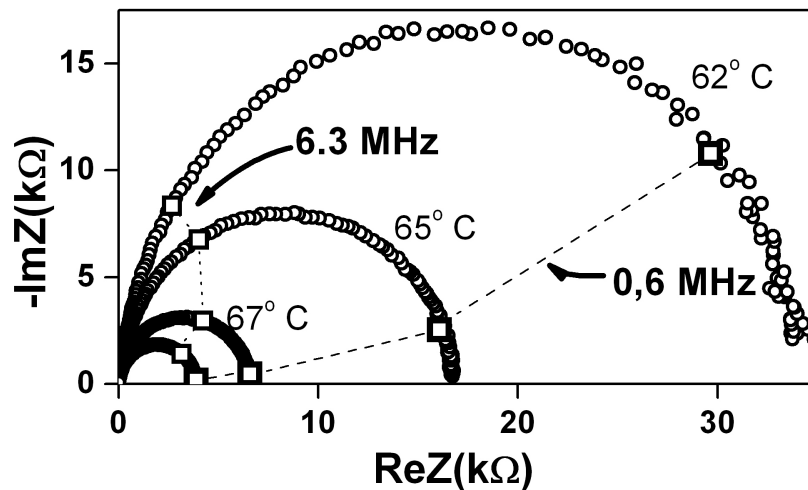


Figura 4.21: Diagramas de Argand de três temperaturas próximas da transição de fase. Os quadrados ligados por linhas pontilhadas representam pontos de mesma frequência. Quando se aumenta a temperatura em pequenas frequências (0,6 MHz) há uma diminuição do valor da parte real e a altas frequências (6,3 MHz) há um aumento seguido de uma diminuição do valor da parte real da impedância.

frequência tem-se

$$Re_1 - Re_2 = \frac{R_1}{1 + (R_1\omega C_1)^2} - \frac{R_2}{1 + (R_2\omega C_2)^2} \quad (4.3)$$

onde R_1 e C_1 são a resistência e a capacitância no ponto 1 e R_2 e C_2 são a resistência e a capacitância no ponto 2.

Usando-se um pouco de álgebra e desprezando-se o denominador, por ser uma grandeza

positiva que não interfere na análise, chega-se a:

$$Re_1 - Re_2 \propto (R_1 - R_2) + R_1 R_2 \omega^2 C^2 (R_2 - R_1) \quad (4.4)$$

onde foi suposto também que a capacitância é a mesma para os dois pontos, justificável para pontos próximos.

Como pode ser visto na curva de R versus T (figura 4.15), se o ponto 2 estiver em uma temperatura mais alta que a do ponto 1, $R_2 < R_1$. Assim, o primeiro termo da equação 4.4 é sempre positivo e o segundo termo entre parênteses é sempre negativo. Desta maneira, o que determinará se a curva subirá, ou seja, $Re_2 > Re_1$, é o multiplicativo do segundo termo. Este multiplicativo depende fortemente da frequência. Portanto, é esperado que exista uma inversão quando a frequência for aumentada, exatamente como mostrado na figura 4.19.

Para realizar uma descrição quantitativa da resposta observada deve-se partir para o procedimento tradicionalmente adotado em espectroscopia de impedância. Este envolve, fundamentalmente, tentar reproduzir a resposta do sistema real usando circuitos equivalentes constituídos ou não apenas de componentes reais.

Na figura 4.16, pode-se observar que a parte real decresce e a parte imaginária cresce até apresentar um valor máximo aproximadamente no ponto em que a parte real apresenta a maior variação e depois decresce conforme é aumentada a frequência. A similaridade do comportamento entre as curvas da figura 4.16 e as curvas das figuras 3.12 e 3.14 foi usada como um indicativo de qual circuito equivalente poderia fornecer as curvas para o melhor ajuste dos dados experimentais. Assim, optou-se por usar como circuito equivalente como o apresentado na figura 3.14, ou seja, composto de um capacitor e um resistor em paralelo. Este tipo de circuito equivalente reproduz sistemas com um comportamento do tipo Debye, ou seja, sistemas com um único tempo de relaxação. Os ajustes simultâneos das partes real e imaginária da impedância para cada temperatura foram feitos com as equações 3.33 e 3.34, respectivamente. O resultado do ajuste são os valores de R e C do circuito equivalente que fornece o tempo de relaxação $\tau = RC$ da amostra. A análise da qualidade do ajuste foi feita usando-se a visualização dos dados experimentais e do ajuste no diagrama de Argand, ou seja, fazendo gráficos do negativo da parte imaginária versus a parte real. As temperaturas em que foram feitos os ajustes foram escolhidas de maneira a poder-se obter um indicativo geral do comportamento do tempo de relaxação em função da temperatura levando-se em conta a transição de fase. A figura 4.22 mostra os ajustes obtidos para as temperaturas selecionadas. Nota-se que em temperaturas inferiores a 65°C o ajuste é satisfatório, mas para temperaturas superiores a esta, a curva ajustada começa a afastar-se dos pontos experimentais tanto na parte superior do semi-circulo quanto na

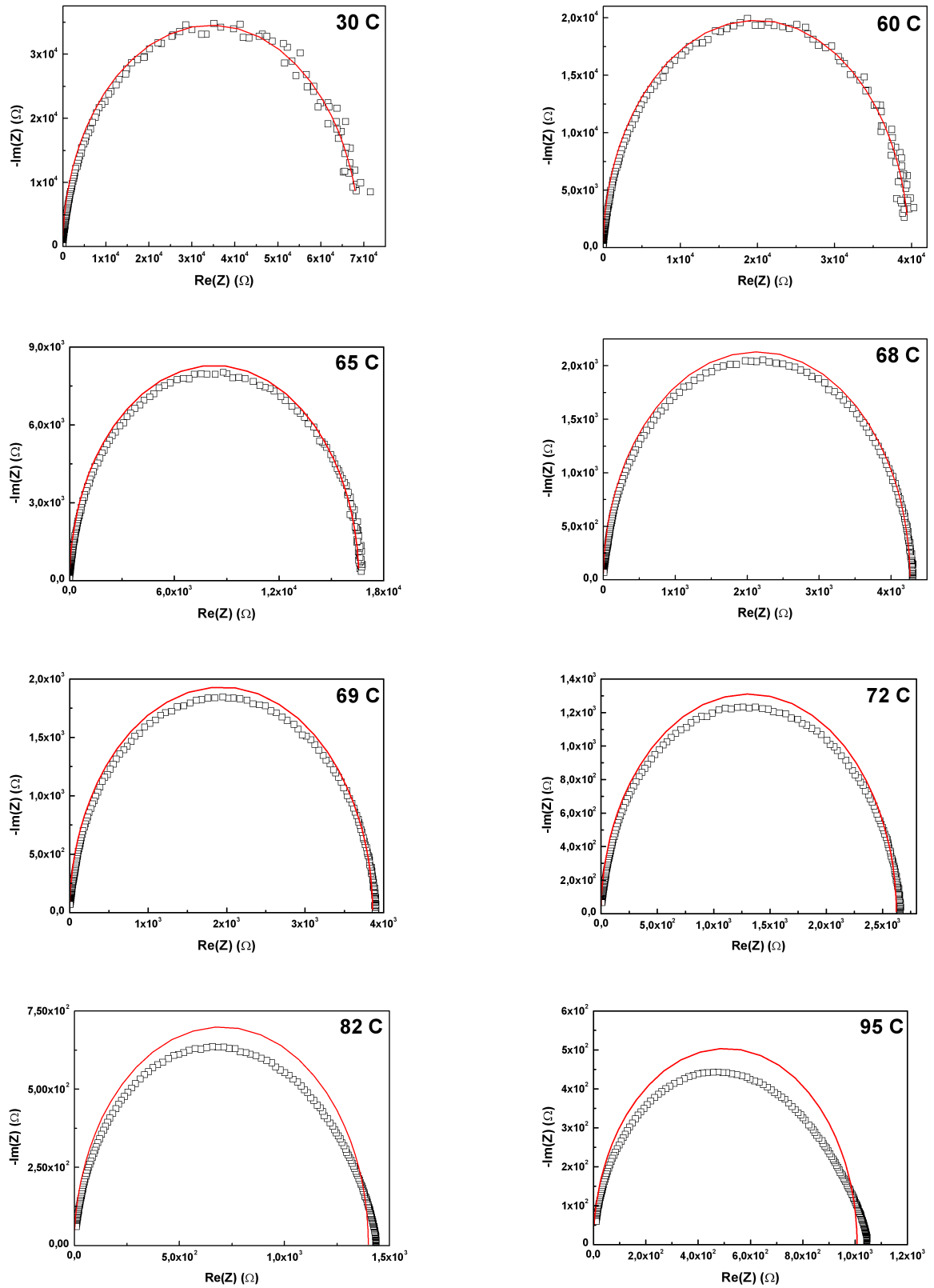


Figura 4.22: Diagramas de Argand (preto) das medidas com os ajustes (vermelho) usando 1 tempo de relaxação para as temperaturas de 30°C, 60°C, 65°C, 68°C, 69°C, 72°C, 82°C e 95°C.

sua parte esquerda onde o semi-círculo vai alargando-se conforme é aumentada a temperatura.

Dentre as opções de ajuste para as temperaturas acima de 65 °C descartou-se o uso de uma distribuição de valores para os tempos de relaxação ou outras abordagens semelhantes por vezes utilizadas na espectroscopia de impedância. Primeiro porque estas outras alternativas geram curvas com deformações que não são observadas nas curvas do VO₂ (semi-círculos simétricos mas deprimidos ou achatados [164]). Mais importante, tais abordagens servem para sistemas com mecanismos que não se justificariam no presente caso. O procedimento adotado, portanto, foi ajustar as curvas experimentais pela resposta de um circuito composto por dois circuitos RC paralelo em série como o mostrado na figura 4.23. As equações para este circuito são

$$Z' = \frac{R1}{1 + (R1\omega C1)^2} + \frac{R2}{1 + (R2\omega C2)^2} \quad (4.5)$$

e

$$Z'' = -\frac{R1^2 C1 \omega}{1 + (R1\omega C1)^2} - \frac{R2^2 C2 \omega}{1 + (R2\omega C2)^2}. \quad (4.6)$$

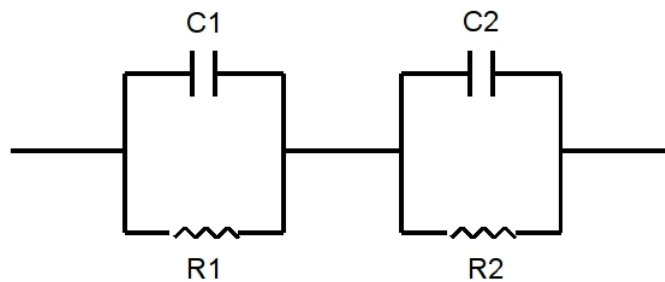


Figura 4.23: Circuito composto de 2 RC em paralelo em série usado para os ajustes com 2 tempos de relaxação.

Os ajustes foram feitos da mesma maneira daqueles para 1 tempo de relaxação só que resultaram em 4 constantes, R1, R2, C1 e C2 que geraram dois tempos de relaxação: $\tau_1 = R1C1$ e $\tau_2 = R2C2$. Estes ajustes, para as mesmas temperaturas mostradas anteriormente, podem ser vistos na figura 4.24.

Como pode ser visto na figura 4.24 todos os ajustes reproduzem bem os dados experimentais independentemente da temperatura da medida. Mesmo a assimetria do semi-círculo que se torna mais pronunciada em 95 °C é satisfatoriamente ajustada pelas equações 4.5 e 4.6.

Os valores encontrados para os tempos de relaxação como resultado do ajuste usando 1 e 2 tempos de relaxação podem ser vistos em função da temperatura na figura 4.25. Estas curvas mostram que filmes finos de VO₂ apresentam duas regiões com comportamentos qualitativamente distintos. Abaixo de 65 °C, as curvas são bem descritas supondo-se apenas 1 tempo de

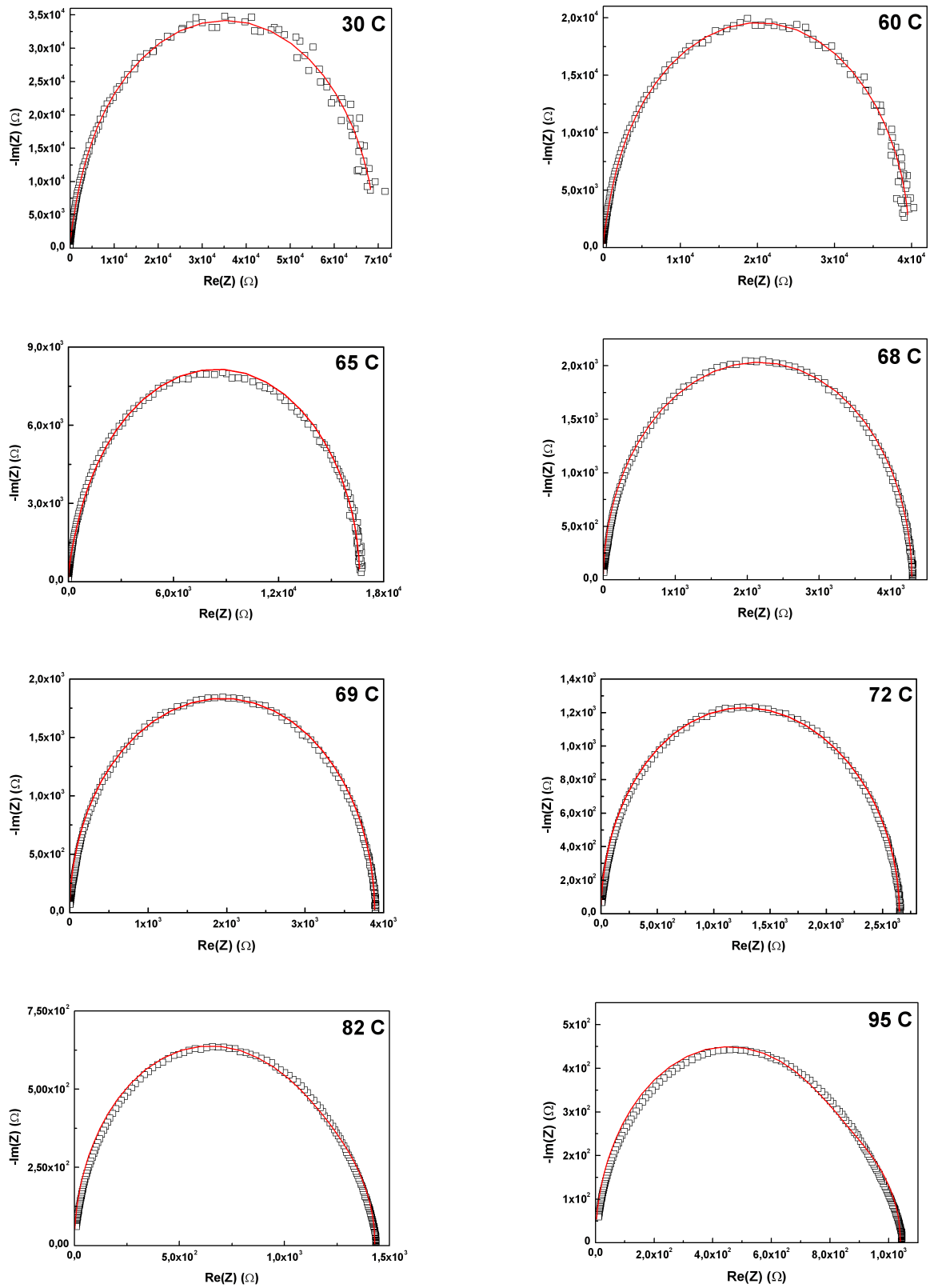


Figura 4.24: Diagramas de Argand (preto) das medidas com os ajustes usando 2 tempos de relaxação (vermelho) para as temperaturas de 30°C, 60°C, 65°C, 68°C, 69°C, 72°C, 82°C e 95°C.

relaxação e, observa-se na figura 4.25, que há um bom acordo entre o comportamento descrito por τ e τ_2 . O tempo de relaxação τ_1 não apresenta grande relevância nesta faixa de temperaturas pois possui um valor substancialmente menor (10^{-8} s) e parece estar relacionado a processos que poderiam ser relevantes apenas acima da frequência máxima medida (1 GHz). A situação é completamente diferente tanto em torno quanto acima da temperatura de transição de fase. Nesta região, a descrição das curvas experimentais foi possível apenas assumindo-se de dois tempos de relaxação τ_1 e τ_2 e estes apresentam comportamentos bastante diferentes.

A tarefa de associar os tempos de relaxação com os processos físicos que ocorrem no material deve ser feita com cuidado: os capacitores e resistores ideais que compõem os circuitos elétricos equivalentes podem apenas representar mecanismos reais se as fases coexistentes estiverem arranjadas em série ou em paralelo [164]. Em filmes finos policristalinos de VO_2 isso não é verdade nem para as fases coexistentes nem para as fronteiras de grãos que as separam. Além disso, em sistemas percolativos caminhos de corrente dependentes da frequência podem adicionar, artificialmente, novos semi-círculos nos diagramas de Argand. Entretanto, mesmo com estas restrições, informações úteis podem ser extraídas da figura 4.25. Quando o material sofre a transição abrupta na resistência poder-se-ia esperar que pelo menos um tempo de relaxação seguisse um comportamento similar ao da resistência. Isso sugere que deva-se conectar a curva abaixo da temperatura de transição (τ) com a parte de baixo da curva acima da transição (τ_2) como feito com uma linha guia na figura 4.26. Os dois tempos de relaxação cruzam-se aproximadamente na temperatura de transição. Neste quadro, um deles poderia estar associado com propriedades intrínsecas do VO_2 , enquanto o segundo surgiria de características extrínsecas, tais como fronteiras de grão ou espalhamento pelas interfaces. Estas hipóteses são reforçadas pelo fato de que o tempo de relaxação é independente da temperatura acima da transição, onde a transição cristalográfica está completa.

Os resultados sugerem, portanto, que quando os grãos de VO_2 estão na fase semicondutora, os processos ocorrendo nas fronteiras de grãos, com escalas de tempos de relaxação de 10^{-9} s, são irrelevantes no intervalo de frequências medidos. Quando a resistividade elétrica intra-grãos começa a cair, acima de 65°C , as redes de fronteiras de grãos passam a mostrar tempos de relaxação maiores do que aqueles dos grãos de VO_2 e a resposta da amostra, como um todo, mistura contribuições intrínsecas (grãos monoclinicos ou tetragonais) com contribuições extrínsecas que não têm nenhuma relação com a transição metal-isolante do VO_2 (fronteiras entre grãos).

Se correta, a imagem do processo acima descrita sinalizaria que a espectroscopia de impedância pode ser uma ferramenta útil para separar as contribuições de natureza fundamental

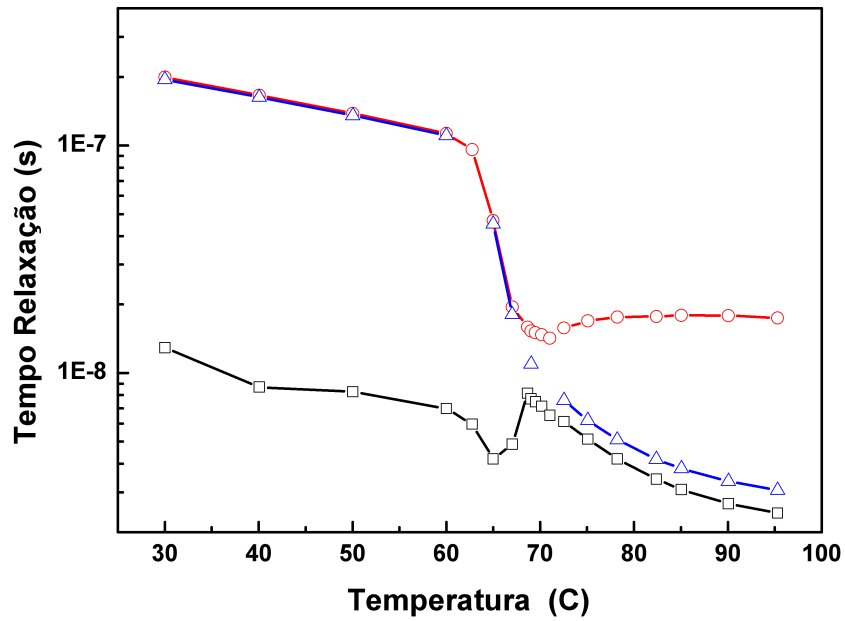


Figura 4.25: Tempos de relaxação *versus* temperatura. Em azul está o tempo $\tau = RC$ encontrado com o ajuste de 1 tempo de relaxação. Em preto e em vermelho estão os tempos de relaxação $\tau_1 = R1C1$ e $\tau_2 = R2C2$ encontrados no ajuste com 2 tempos de relaxação, respectivamente.

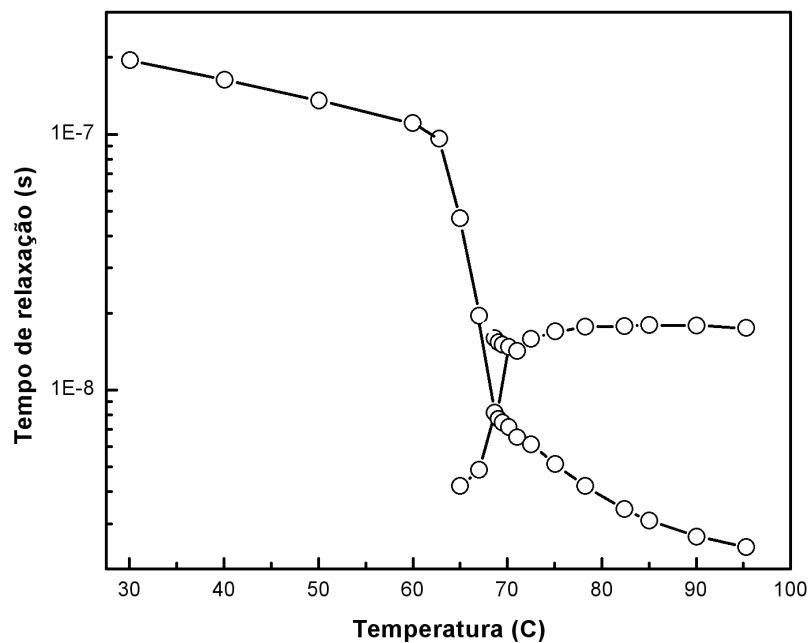


Figura 4.26: Tempos de relaxação *versus* temperatura. Abaixo da temperatura de transição há apenas 1 tempo de relaxação e após a transição 2 tempos de relaxação.

para a transição metal-isolante (correlações eletrônicas, campos cristalinos, etc), que ocorrem nos grãos, daquelas espúrias, como fronteiras de grãos e/ou interfaces. Esta ferramenta seria particularmente útil no caso do VO₂, visto que este sistema, para apresentar um comportamento estável e reprodutível ao longo de um grande número de ciclos de aquecimento-resfriamento, requer a presença de fronteiras.

A utilidade deste tipo de abordagem pode ser exemplificada considerando-se as relações entre as transformações cristalográficas e a transição na resistividade. Como pode ser visto na figura 4.14, o processo cristalográfico aparenta ser mais abrupto, estando a transição cristalográfica já concluída pouco acima da temperatura crítica da transição. A transição na resistividade, por seu turno, parece não estar completamente concluída mesmo para temperaturas bem acima da crítica, o que estaria de acordo com a noção de uma transição metal-isolante associada com uma sequencia de mecanismos, apenas parcialmente vinculados à mudança na rede. Tal tipo de enfoque, no entanto, é dificilmente justificável se as medidas de resistividade são utilizadas, porque estas englobam contribuições que emergem de características específicas das amostras. Tempos de relaxação, que possam ser associados de maneira indiscutível com as propriedades internas dos grãos, poderiam por seu turno, servir de grandeza relevante para tal comparação.

Para que a espectroscopia de impedância possa contribuir no estudo de filmes finos de VO₂, especialmente no que diz respeito ao seu transporte eletrônico, alguns passos, entretanto, precisam ainda ser dados. Por limitações instrumentais tais etapas não foram realizadas de maneira conclusiva neste trabalho. O primeiro ponto crucial envolve alargar a faixa de frequências do estudo, cobrindo, em especial, a região que vai de zero a 100 kHz, onde processos importantes podem estar ocultos. Também, um estudo dos tempos de relaxação em um grupo de amostras onde características morfológicas tenham sido variadas de maneira sistemática, é fundamental para comprovar a correlação entre os tempos e as características extrínsecas.

5 Conclusões

Neste trabalho aplicamos as ferramentas da espectroscopia de impedância no estudo da transição metal-isolante do VO_2 . As medidas foram realizadas em amostras produzidas por “magnetron sputtering” reativo sobre substratos aquecidos de vidro. Para que tal deposição fosse possível, um aquecedor para operação em vácuo e com plasma acionado foi projetado, construído e incorporado ao sistema de deposição do LMMM. Através da caracterização por RX, estabelecemos que os filmes finos produzidos possuem tamanhos de grão em torno de uma dezena de nanômetros, com rugosidades nas interfaces e, com frequência, com sinais da presença de outros óxidos de vanádio.

As frações volumétricas das fases monoclinica e tetragonal na transição de fase foram estabelecidas através de espectros de difração de RX medidos para diferentes temperaturas entre 30°C e 90°C . Para tanto, foi construído um aquecedor capaz de manter a temperatura constante por várias horas dentro de uma faixa de 3 centésimos de grau (uma versão do aquecedor foi também utilizado nas medidas de impedância em função da temperatura). A análise dos espectros mostrou que uma completa conversão da fase monoclinica para a fase tetragonal poucos graus acima da temperatura crítica.

A medida da parte real da impedância, realizada entre 100 kHz e 1 GHz, em função da temperatura, mostrou-se fortemente dependente da frequência. Acima de aproximadamente 100 MHz, mesmo uma inversão da transição se mostrou presente, inversão esta que poderia vir a ser útil em um projeto de dispositivos de chaveamento elétrico ativos.

Para temperaturas inferiores à temperatura de transição, os diagramas de Argand, na faixa de frequência medida, podem ser satisfatoriamente descritos por um comportamento de Debye clássico com um único tempo de relaxação associado a fase M1 do VO_2 . Não há qualquer sinal ou evidência de que este tempo possa estar associada seja a outras fase do óxido, seja a fronteiras entre grãos.

A partir do início da transição, a reprodução dos dados experimentais, supondo apenas um tempo de relaxação, torna-se francamente insatisfatória. A adoção de dois tempos de relaxação,

por seu turno, permite a reprodução adequada dos dados experimentais. A vinculação deste dois tempos aos processos reais presentes na amostra não pôde ser realizada de maneira conclusiva no contexto deste trabalho. A hipótese aqui sugerida é que um deles reflita propriedades intrínsecas do VO_2 , sendo o segundo vinculado a características extrínsecas, tais como fronteiras de grão ou espalhamento pelas interfaces. Esta hipótese é reforçada pelo fato de que o tempo de relaxação associado as características extrínsecas é independente da temperatura acima da transição, onde a transição cristalográfica está completa.

Referências Bibliográficas

- [1] Morin, F.J.. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the Neel temperature. **Physical Review Letters**, v. 3, p. 34-36, 1959.
- [2] Imada, M.; Fujimori, A.; Tokura, Y.. Metal-insulator transitions. **Reviews of Modern Physics**, v. 70, p. 1039-1263, 1998.
- [3] Griffiths, C.H.; Eastwood, H.K.. Influence of Stoichiometry on the metal-semiconductor transition in vanadium dioxide. **Journal of Applied Physics**, v. 45, p. 2201-2206, 1974.
- [4] Yao, T.; Oka, Y.; Yamamoto, N.. A Structural Study of the High-Temperature Phase of VO₂(A). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 112, p. 196-198, 1994.
- [5] Oka, Y.; Sato, S.; Yao, T.; Yamamoto, N.. Crystal Structures and Transition Mechanism of VO₂(A). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 141, p. 594-598, 1994.
- [6] Galy, J.. A Proposal for (B) VO₂ ⇒ (A) VO₂ Phase Transition: A Simple Crystallographic Slip. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 148, p. 224-228, 1994.
- [7] Oka, Y.; Yao, T.; Yamamoto, N.; Ueda, Y.; Hayashi, A.. Phase Transition and V⁴⁺-V⁴⁺ Pairing in VO₂(B). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 105, p. 271-278, 1993.
- [8] Sediri, F.; Touati, F.; Gharbi, N.. From V₂O₅ foam to VO₂(B) nanoneedles. **Materials Science and Engineering B**, v. 129, p. 251-255, 2006.
- [9] Leroux, Ch., Nihoul, G.; Tendeloo, G.V.. From VO₂(B) to VO₂(R): Theoretical Structures of VO₂ polymorphs and *in situ* electron microscopy. **Physical Review B**, v. 57, p. 5111-5121, 1998.
- [10] Hagrman, D.; *et. al.*. A New Metastable Polimorph of VO₂ Prepared by Soft Chemical Methods. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 138, p. 178-182, 1998.
- [11] Gui, Z.; Fan, R.; Chen, X.H.; Wu, Y.C.. New Metastable Phase of Needle-like Nanocrystalline VO₂·H₂O and Phase Transformation. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 157, p. 250-254, 2001.
- [12] Eyert, V.. The metal-insulator transitions of VO₂: A band theoretical approach. **Annalen der Physik**, v. 11, p. 650-704, 2002.
- [13] Pouget, J.P.; *et. al.*. Dimerization of a linear Heisenberg chain in the insulating phases of V_{1-x}Cr₂O₂. **Physical Review B**, v. 10, p. 1801-1815, 1974.
- [14] Pouget, J.P.; Launois, H.; D'Haenens, J.P.; Merenda, P.; Rice, T.M.. Electron Localization Induced by Uniaxial Stress in Pure VO₂. **Physical Review Letters**, v. 35, p. 873-875, 1975.

- [15] Zylbersztein, A.; Mott, N.F.. Metal-insulator transition in vanadium dioxide. **Physical Review B**, v. 11, p. 4383-4395, 1975.
- [16] Dagotto, E. Complexity in Strongly Correlated Electronic Systems. **Science**, v. 309, p. 257-262, 2005.
- [17] Goodenough, J.B.. The two components of the crystallographic transition in VO₂. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 3, p. 490-500, 1971.
- [18] Shin, S.; *et. al.*. Vacuum-ultraviolet reflectance and photoemission study of the metal-insulator phase transitions in VO₂, V₆O₁₃ and V₂O₃. **Physical Review B**, v. 41, p. 4993-5009, 1990.
- [19] Abbate, M.; *et. al.*. Soft-x-ray-absorption studies of the electronic-structure changes through the VO₂ phase transition. **Physical Review B**, v. 43, p. 7263-7266, 1991.
- [20] Paquet, D.; Leroux-Hugon, P.. Electron correlations and electron-lattice interactions in the metal-insulator, ferroelastic transition in VO₂: A thermodynamical study. **Physical Review B**, v. 22, p. 5284-5301, 1980.
- [21] Wentzcovitch, R.M.; Schulz, W.W.; Allen, P.B.. VO₂: Peierls or Mott-Hubbard? A View from Band Theory. **Physical Review Letters**, v. 72, p. 3389-3392, 1994.
- [22] Rice, T.M., Launois, H.; Pouget, J.P.. Comment on "VO₂: Peierls or Mott-Hubbard? A View from Band Theory". **Physical Review Letters**, v. 73, p. 3042-3042, 1994.
- [23] Cheetham, A.K.; Day, P.. **Solid State Chemistry**. London: Oxford University Press, 1992. 320p.
- [24] Eugenii, U. D. **Metal-semiconductor transitions in nanoscale vanadium dioxide - thin films, subwavelength holes, and nanoparticles**. 198f. Tese (doutorado em física). Faculty of the Graduate School of Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, EUA, 2008.
- [25] Cavalleri, A.; Tóth, C.S.; Siders, C.W.; Squier, J.A.; Ráksi, F.; Forget, P.; Kieffer, J.C.. Femtosecond Structural Dynamics in VO₂ during an Ultrafast Solid-Solid Phase Transition. **Physical Review Letters**, v. 87, n. 237401, 2001.
- [26] Semenov, A.L.. Photoinduced semiconductor-metal phase transition in the surface layer of vanadium dioxide. **Physics of The Solid State**, v. 49, p. 2303-2306, 2007.
- [27] Liu, H.; Vasquez, O.; Santiago, V.R.; Diaz, L.; Fernandez, F.E.. Semiconductor-to-metallic phase transition of VO₂ by laser excitation. **Journal of Electronic Materials**, v. 33, p. 1171-1175, 2004.
- [28] Cavalleri, A.; Dekorsy, T.; Chong, H.H.W.; Kieffer, J.C.; Schoenlein, R.W.. Evidence for a structurally-driven insulator-to-metal transition in VO₂: A view from the ultrafast timescale. **Physical Review B**, v. 70, n. 161102, 2004.
- [29] Semenov, A.L.. Ultrafast semiconductor-metal phase transition in vanadium dioxide induced by a femtosecond laser pulse. **Physics of The Solid State**, v. 47, p. 2141-2143, 2005.

- [30] Lysenko, S.; Vikhnin, V.; Fernández, F.; Rúa, A.; Liu, H.. Photoinduced insulator-to-metal phase transition in VO₂ crystalline films and model of dielectric susceptibility. **Physical Review B**, v. 75, n. 075109, 2007.
- [31] Lysenko, S.; Rúa, A.; Vikhnin, V.; Fernández, F.; Liu, H.. Insulator-to-metal phase transition and recovery processes in VO₂ thin films after femtosecond laser excitation. **Physical Review B**, v. 76, n. 035104, 2007.
- [32] Lysenko, S.; Rúa, A.J.; Vikhnin, V.; Jimenez, J.; Fernandez, F.; Liu, H.. Light-induced ultrafast phase transitions in VO₂ thin film. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 5512-5515, 2006.
- [33] Cavalleri, A.; *et al.*. Band-Selective Measurements of Electron Dynamics in VO₂ Using Femtosecond Near-Edge X-Ray Absorption. **Physical Review Letters**, v. 95, n. 067405, 2005.
- [34] Lysenko, S.; Vikhnin, V.; Zhang, G.; Rúa, A.; Fernandez, F.; Liu, H.. Insulator-to-metal phase transformation of VO₂ films upon femtosecond laser excitation. **Journal of Electronic Materials**, v. 35, p. 1866-1872, 2006.
- [35] Kubler, C.; Huber, R.; Lopez, R.; Halabica, A.; Haglund Jr, R.F.; Leitenstorfer, A. Coherent Structural Dynamics and Electronic Correlations during an Ultrafast Insulator-to-Metal Phase Transition in VO₂. **Physical Review Letters**, v. 99, n. 116401, 2007.
- [36] Lee, J.S.; Ortolani, M.; Schade, U.. Time-resolved visualization of the heat flow in VO₂ / Al₂O₃ films. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 051907, 2007.
- [37] Lee, J.S.; Ortolani, M.; Kouba, J.; Firsov, A.; Chang, Y.J.; Noh, T.W.; Schade, U.. Electric-pulse-induced local conducting area and joule heating effect in VO₂/Al₂O₃ films. **Infrared Physics & Technology**, v. 51, p. 443-445, 2008.
- [38] Stefanovich, G.; Pergament, A.; Stefanovich, D.. Electrical switching and Mott transition in VO₂. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 12, p. 8837-8845, 2000.
- [39] Pergament, A.. Metal-insulator transition: the Mott criterion and coherence length. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 15, p. 3217-3223, 2003.
- [40] Pergament, A.; Kazakova, E.; Morak, A.. The photoinduced Mott transition from metal to insulator: the problem of critical concentration. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 17, p. 1151-1156, 2005.
- [41] Chae, B.G.; Kim, H.T.; Youn, D.H.; Kang, K.Y.. Abrupt metal-insulator transition observed in VO₂ thin films induced by a switching voltage pulse. **Physica B-Condensed Matter**, v. 369, p. 76-80, 2005.
- [42] Haverkort, M.W.; *et al.*. Orbital-Assisted Metal-Insulator Transition in VO₂. **Physical Review Letters**, v. 95, n. 196404, 2005.
- [43] Koethe, T.C.; *et al.*. Transfer of Spectral Weight and Symmetry across the Metal-Insulator Transition in VO₂. **Physical Review Letters**, v. 97, n. 116402, 2006.

- [44] Ruzmetov, D.; Senanayake, S.D.; Narayanamurti, V.; Ramanathan, S.. Correlation between metal-insulator transition characteristics and electronic structure changes in vanadium oxide thin films. **Physical Review B**, v. 77, n. 195442, 2008.
- [45] Baum, P.; Yang, D.S.; Zewail, A.H.. 4D Visualization of Transitional Structures in Phase Transformations by Electron Diffraction. **Science**, v. 318, p. 788-792, 2007.
- [46] Andreev, V.N.; Klimov, V.A.. Electrical conductivity of the semiconducting phase in vanadium dioxide single crystals. **Physics of The Solid State**, v. 49, p. 2251-2255, 2007.
- [47] Mott, N. F.. **The Metal-Insulator Transitions**. London: Taylor & Francis, 1990. 294p.
- [48] Qazilbash, M.M.; Burch, K.S.; Whisler, D.; Shrekenhamer, D.; Chae, B.G.; Kim, H.T.; Basov, D.N.. Correlated metallic state of vanadium dioxide. **Physical Review B**, v. 74, n. 205118, 2006.
- [49] Gentle, A.; Maarroof, A.; Smith, G.. Temperature dependence of optical and transport properties in VO₂ with high temperature anomalies. **Current Applied Physics**, v. 8, p. 229-232, 2008.
- [50] Mossaneck, R.J.O.; Abbate, M.. Optical response of metallic and insulating VO₂ calculated with the LDA approach. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 19, n. 346225, 2007.
- [51] Liebsch, A.; Ishida, H.; Bihlmayer, G.. Coulomb correlations and orbital polarization in the metal-insulator transition Of VO₂. **Physical Review B**, v. 71, n. 085109, 2005.
- [52] Biermann, S.; Poteryaev, A.; Lichtenstein, A.I.; Georges, A.. Dynamical Singlets and Correlation-Assisted Peierls Transition in VO₂. **Physical Review Letters**, v. 94, n. 026404, 2005.
- [53] Gatti, M.; Bruneval, F.; Olevano, V.; Reining, L.. Understanding correlations in vanadium dioxide from first principles. **Physical Review Letters**, v. 99, n. 266402, 2007.
- [54] Qazilbash, M.M.; Schafgans, A.A.; Burch, K.S.; Yun, S.J.; Chae, B.G.; Kim, B.J.; Kim, H.T.; Basov, D.N.. Electrodynamics of the vanadium oxides VO₂ and V₂O₃. **Physical Review B**, v. 77, n. 115121, 2008.
- [55] Kim, H.T.; *et al.* Mechanism and observation of Mott transition in VO₂-based two- and three-terminal devices. **New Journal of Physics**, v. 6, n. 52, 2004.
- [56] Qazilbash, M.M.; Li, Z.Q.; Podzorov, V.; Brehm, M.; Keilmann, F.; Chae, B.G.; Kim, H.T.; Basov, D.N.. Electrostatic modification of infrared response in gated structures based on VO₂. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 241906, 2008.
- [57] Kim, H.K.; *et al.* Monoclinic and Correlated Metal Phase in VO₂ as Evidence of the Mott Transition: Coherent Phonon Analysis. **Physical Review Letters**, v. 97, n. 266401, 2006.
- [58] Kim, B.J.; *et al.* Temperature dependence of the first-order metal-insulator transition in VO₂ and programmable critical temperature sensor. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 023515, 2007.

- [59] Qazilbash, M.M.; *et al.* Mott Transition in VO₂ Revealed by Infrared Spectroscopy and Nano-Imaging. **Science**, v. 318, p. 1750-1753, 2007.
- [60] Kim, B.J.; *et al.* Micrometer x-ray diffraction study of VO₂ films: Separation between metal-insulator transition and structural phase transition. **Physical Review B**, v. 77, n. 235401, 2008.
- [61] Marini, C.; Arcangeletti, E.; Di Castro, D.; Baldassare, L.; Perucchi, A.; Lupi, S.; Malavasi, L.; Boeri, L.; Pomjakushina, E.; Conder, K.; Postorino, P. Optical properties of V_{1-x}Cr_xO(2) compounds under high pressure. **Physical Review B**, v. 77, n. 235111, 2008.
- [62] Pan, M.; Liu, J.; Zhong, H.M.; Wang, S.W.; Li, Z.F.; Chen, X.H.; Lu, W.. Raman study of the phase transition in VO₂ thin films. **Journal of Crystal Growth**, v. 268, p. 178-183, 2004.
- [63] Arcangeletti, E.; *et al.* Evidence of a Pressure-Induced Metallization Process in Monoclinic VO₂. **Physical Review Letters**, v. 98, n. 196406, 2007.
- [64] Almeida, L.A.L.; Deep, G.S.; Lima, A.M.N., Neff, H.. Thermal dynamics of VO₂ films within the metal-insulator transition: Evidence for chaos near percolation threshold. **Applied Physics Letters**, v. 77, p. 4365-4367, 2000.
- [65] Sharoni, A.; Ramirez, J.G.; Schuller, I.K.. Multiple Avalanches across the Metal-Insulator Transition of Vanadium Oxide Nanoscaled Junctions. **Physical Review Letters**, v. 101, n. 026404, 2006.
- [66] Wu, J.Q.; Gu, Q.; Guiton, B.S.; de Leon, N.P.; Lian, O.Y.; Park, H.. Strain-induced self organization of metal-insulator domains in single-crystalline VO₂ nanobeams. **Nano Letters**, v. 6, p. 2313-2317, 2006.
- [67] Hood, P.J.; DeNatale, J.F.. Millimeter-wave dielectric properties of epitaxial vanadium dioxide thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 70, p. 376-381, 1991.
- [68] Choi, H.S.; Ahn, J.S.; Jung, J.H.; Noh, T.W.; Kim, D.H.. Mid-infrared properties of a VO₂ film near the metal-insulator transition. **Physical Review B**, v. 54, p. 4621-4628, 1996.
- [69] Chang, Y.J.; Koo, C.H.; Yang, J.S.; Kim, Y.S.; Kim, D.H.; Lee, J.S.; Noh, T.W.; Kim, H.T.; Chae, B.G.. Phase coexistence in the metal-insulator transition of a VO₂ thin film. **Thin Solid Films**, v. 486, p. 46-49, 2005.
- [70] Jepsen, P.U.; *et al.* Metal-insulator phase transition in a VO₂ thin film observed with terahertz spectroscopy. **Physical Review B**, v. 74, n. 205103, 2006.
- [71] 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.. Enhanced photosusceptibility near T_c for the light-induced insulator-to-metal phase transition in vanadium dioxide. **Physical Review Letters**, v. 99, n. 226401, 2007.
- [72] Okazaki, K.; *et al.* Photoemission study of the metal-insulator transition in VO₂/TiO₂(001): Evidence for strong electron-electron and electron-phonon interaction. **Physical Review B**, v. 69, n. 165104, 2004.

- [73] Granqvist, C.G.. Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review. **Solar Energy and Solar Cells**, v. 91, p. 1529-1598, 2007.
- [74] Burkhardt, W.; Christmann, T. Meyer, B.K.; Niessner, W.; Schalch, D.; Scharmann, A.. W- and F-doped VO₂ films studied by photoelectron spectrometry. **Thin Solid Films**, v. 345, p. 229-235, 1999.
- [75] Manning, T.D.; Parkin, I.P.; Pemble, M.E.; Sheel, D.; Vernardou, D.. Intelligent Window Coatings: Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Tungsten-Doped Vanadium Dioxide. **Chemistry of Materials**, v. 16, p. 744-749. 2004.
- [76] Sobhan, M.A.; Kivaisi, R.T.; Stjerna, B.; Granqvist, C.G.. Thermochromism of sputter deposited W_xV_{1-x}O₂ films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 44, n. 451-455, 1996.
- [77] Jin, P.; Nakao, S.; Tanemura, S.. Tungsten doping into vanadium dioxide thermochromic films by high-energy ion implantation and thermal annealing. **Thin Solid Films**, v. 324, p. 151-158, 1998.
- [78] Jin, P.; Nakao, S.; Tanemura, S.. High-energy W ion implantation into VO₂ thin film. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 141, p. 419-424, 1998.
- [79] Shi, J.; Zhou, S.; You, B.; Wu, L.. Preparation and thermochromic property of tungsten-doped vanadium dioxide particles. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, p. 1856-1862, 2007.
- [80] Jin, P.; *et. al.*. Epitaxial growth of W-doped VO₂/V₂O₃ multilayer on α -Al₂O₃(110) by reactive magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 375, p. 128-131, 2000.
- [81] Berezina, O.Y.; Velichko, A.A.; Lugovskaya, L.A.; Pergaunent, A.L.; Stefanovich, G.B.. Metal-semiconductor transition in nonstoichiometric vanadium dioxide films. **Inorganic Materials**, v. 43, p. 505-511, 2007.
- [82] Kim, C.; Oikawa, Y.; Shin, J.S.; Ozaki, H.. Electronic structure of VO₂ near phase transition by tunnelling spectroscopy. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 18, p. 9863-9869, 2006.
- [83] Jin, P.; Tanemura, S.. V_{1-x}Mo₂O₂ thermochromic films deposited by reactive magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 281, p. 239-242, 1996.
- [84] Wu, Z.P.; Miyashita, A.; Yamamoto, S.; Abe, H.; Nashiyama, I.; Narumi, K.; Naramoto, H.. Molybdenum substitutional doping and its effects on phase transition properties in single crystalline vanadium dioxide thin film. **Journal of Applied Physics**, v. 86, p.5311-5313, 1999.
- [85] Hanlon, T.J.; Coath, J.A.; Richardson, M.A.. Molybdenum-doped vanadium dioxide coatings on glass produced by the aqueous sol-gel method. **Thin Solid Films**, v. 436, p. 269-272, 2003.
- [86] Manning, T.D.; Parkin, I.P.; Blackman, C.; Qureshi, U.. APCVD of thermochromic vanadium dioxide thin films-solid solutions V_{2-x}M_xO₂ (M = Mo, Nb) or composites VO₂ : SnO₂. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 4560-4566, 2005.

- [87] Lu, S.; Hou, L.; Gan, F.. Surface analysis and phase transition of gel-derived VO₂ thin films. **Thin Solid Films**, v. 353, p. 40-44, 1999.
- [88] Khan, K.A.; Niklasson, G.A.; Granqvist, C.G.. Optical Properties at the metal-insulator transition in thermochromic VO_{2-x}F_x thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 64, p. 3327-3329, 1988.
- [89] Khan, K.A.; Granqvist, C.G.. Thermochromic sputter-deposited vanadium oxyfluoride coatings with low luminous absorptance. **Applied Physics Letters**, v. 55, p. 4-6, 1989.
- [90] Lee, M.H.; Kim, M.G.; Song, H.K.. Thermochromism of rapid thermal annealed VO₂ and Sn-doped VO₂ thin films. **Thin Solid Films**, v. 290, p. 290-291, 1996.
- [91] Béteille, F.; Morineau, R.; Livage, J.; Nagano, M.. Switching properties of V_{1-x}Ti_xO₂ thin films deposited from alkoxides. **Materials Research Bulletin**, v. 32, p. 1109-1117, 1997.
- [92] Soltani, M.; Chaker, M.; Haddad, E.; Kruzelecky, R.V.; Margot, J.. Effects of Ti-W codoping on the optical and electrical switching of vanadium dioxide thin films grown by a reactive pulsed laser deposition. **Applied Physics Letters**, v. 85, p. 1958-1960, 2004.
- [93] Burkhardt, W.; *et. al.*. Tungsten and fluorine co-doping of VO₂ films. **Thin Solid Films**, v. 402, p. 226-231, 2002.
- [94] Lee, M.H.; Cho, J.S.. Better thermochromic glazing of windows with anti-reflection coating. **Thin Solid Films**, v. 365, p. 5-6, 2000.
- [95] Chen, H.K.; Hung, H.C.; Yang, T.C.K.; Wang, S.F.. The preparation and characterization of transparent nano-sized thermochromic VO₂-SiO₂ films from sol-gel process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 347, p. 138-143, 2004.
- [96] Kakiuchida, H.; Jin, P.; Tazawa, M.. Control of thermochromic spectrum in vanadium dioxide by amorphous silicon suboxide layer. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, p. 1279-1284, 2008.
- [97] Xu, G.; Jin, P.; Tazawa, M.; Yoshimura, K.. Optimization of antireflection coating for VO₂-based energy efficient window. **Solar Energy and Solar Cells**, v. 83, p. 29-37, 2004.
- [98] Tomczak, J.M.; Biermann, S.. Materials Design using Correlated Oxides: Optical Properties of Vanadium Dioxide. **Condensed Matter-Strong Correlated Electrons**, arXiv:0807.4044v1 [cond-mat.str-el], 2008.
- [99] Xu, G.; Huang, C.M.; Jin, P.; Tazawa, M.; Chen, D.M.. Nano-Ag on vanadium dioxide. I. Localized spectrum tailoring. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 053101, 2008.
- [100] Xu, G.; Huang, C.M.; Jin, P.; Tazawa, M.; Chen, D.M.. Nano-Ag on vanadium dioxide. II. Thermal tuning of surface plasmon resonance. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 053102, 2008.

- [101] Jin, P.; Tazawa, M.; Xu, G.. Reversible tuning of surface plasmon resonance of silver nanoparticles using a thermochromic matrix. **Journal of Applied Physics**, v. 99, n. 096106, 2006.
- [102] Lee, Y.W.; Kim, B.J.; Lim, J.W.; Yun, S.J.; Choi, S.; Chae, B.G.; Kim, G.; Kim, H.T.. Metal-insulator transition-induced electrical oscillation in vanadium dioxide thin film. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 162903, 2008.
- [103] Sakai, J..High-efficiency voltage oscillation in VO₂ planer-type junctions with infinite negative differential resistance. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 103708, 2008.
- [104] Dragoman, M.; Cismaru, A.; Hartnagel, H.; Plana, R.. Reversible metal-semiconductor transitions for microwave switching applications. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 073503, 2006.
- [105] Dumas-Bouchiat, D.; Champeaux, C.; Catherinot, A.. rf-microwave switches based on reversible semiconductor-metal transition of VO₂ thin films synthesized by pulsed-laser deposition. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 223505, 2007.
- [106] Nag, J.; Haglund, R.F.. Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanoparticles. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 20, n. 264016, 2008.
- [107] Balu, R.; Ashrit, P.V.. Near-zero IR transmission in the metal-insulator transition of VO₂ thin films. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 021904, 2008.
- [108] Miyazaki, H.; Yasui, I.. Substrate bias effect on the fabrication of thermochromic VO₂ films by reactive RF sputtering. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 39, p. 2220-2223, 2006.
- [109] Razavi, A.; Hughes, J.; Antinovitch, J.; Hoffman, J.. Temperature effects and optical properties of radio-frequency sputtered VO₂. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 7, p. 1310-1313, 1989.
- [110] Khodin, A.; *et al.*. Synthesis and characterization of vanadium oxide films by post-oxidation and reactive sputtering. **Materials Science and Engineering B**, v. 141, p. 108-114, 2007.
- [111] Guinneton, F.; *et al.*. Optimized infrared switching properties in thermochromic vanadium dioxide thin films: role of deposition process and microstructure. **Thin Solid Films**, v. 446, p. 287-295, 2004.
- [112] Ko, C; Ramanathan, S. Effect of ultraviolet irradiation on electrical resistance and phase transition characteristics of thin film vanadium oxide **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 106104, 2008.
- [113] Ruzmetov, D.; Zawilski, K.T.; Narayanamurti, V.; Ramanathana, S.. Structure-functional property relationships in rf-sputtered vanadium dioxide thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 113715, 2007.
- [114] Saitzek, S.; Guinneton, F.; Guirleo, G.; Sauques, L.; Aguir, K.; Gavarrri, J.R.. VO₂ thin films deposited on silicon substrates from V₂O₅ target: Limits in optical switching properties and modeling. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 891-897, 2008.

- [115] Subrahmanyam, A.; Reddy, Y.B.K.; Nagendra, C.L.. Nano-vanadium oxide thin films in mixed phase for microbolometer applications. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 41, n. 055303, 2008.
- [116] Chen, S.H.; Ma, H.; Wang, S.B.; Shen, N.; Xiao, J.; Zhou, H.; Zhao, X.M.; Li, Y.; Yi, X.J.. Vanadium oxide thin films deposited on silicon dioxide buffer layers by magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 497, p. 267-269, 2006.
- [117] Kana, J.B.K.; Ndjaka, J.M.; Ateba, P.O.; Ngom, B.D.; Manyala, N.; Nemraoui, O.; Beye, A.C.; Maaza, M.. Thermochromic VO₂ thin films synthesized by rf-inverted cylindrical magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 3959-3963, 2008.
- [118] Yi, X.; *et al.*. A new fabrication method for vanadium dioxide thin films deposited by ion beam sputtering. **Infrared Physics and Technology**, v. 44, p. 137-141, 2003.
- [119] West, K.G.; Lu, J.W.; Yu, J.; Kirkwood, D.; Chen, W.; Pei, Y.H.; Claassen, J.; Wolf, S.A.. Growth and characterization of vanadium dioxide thin films prepared by reactive-biased target ion beam deposition. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 26, p. 133-139, 2008.
- [120] Nihei, Y.; Sasakawa, Y.; Okimura, K.. Advantages of inductively coupled plasma-assisted sputtering for preparation of stoichiometric VO₂ films with metal-insulator transition. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 3572-3576, 2008.
- [121] Aliev, R.A.; Klimov, V.A.. Effect of Synthesis Conditions on the Metal-Semiconductor Phase Transition in Vanadium Dioxide Thin Films. **Physics of The Solid State**, v. 46, p. 515-519, 2005.
- [122] Ningyi, Y.; Jinhua, L.; Chenglu, L.. Valence reduction process from sol-gel V₂O₅ to VO₂ thin films. **Applied Surface Science**, v. 191, p. 176-180, 2002.
- [123] Partlow, D.P.; Gurkovich, S.R.; Radford, K.C.; Denes, L.J.. Switchable vanadium oxide films by a sol-gel process. **Journal of Applied Physics**, v. 70, p. 443-452, 1991.
- [124] Beteille, F.; Mazerolles, L.; Livage, J.. Microstructure and metal-insulating transition of VO₂ thin films. **Materials Research Bulletin**, v. 34, p. 2177-2184, 1999.
- [125] Qi, J.; Ning, G.L.; Lin, Y.. Synthesis, characterization, and thermodynamic parameters of vanadium dioxide. **Materials Research Bulletin**, v. 43, p. 2300-2307, 2008.
- [126] Kumar, R.T.R.; Karunagaran, B.; Mangalaraj, D.; Narayandass, S.K.; Manoravi, P.; Joseph, M.. Characteristics of amorphous VO₂ thin films prepared by pulsed laser deposition. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 2869-2871, 2004.
- [127] Pauli, S.A.; *et al.*. X-ray diffraction studies of the growth of vanadium dioxide nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 073527, 2007.
- [128] Stefanovich, G.B.; Pergament, A.L.; Velichko, A.A.; Stefanovich, L.A.. Anodic oxidation of vanadium and properties of vanadium oxide films. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 16, p. 4013-4024, 2004.
- [129] Golan, G.; Axelevitch, A.; Sigalov, B.; Gorenstein, B.. Metal-insulator phase transition in vanadium oxides films. **Microelectronics Journal**, v. 34, p. 255-258, 2003.

- [130] Brassard, D.; Fourmaux, S.; Jean-Jacques, M.; Kieffer, J.C.; El Khakani, M.A.. Grain size effect on the semiconductor-metal phase transition characteristics of magnetron-sputtered VO₂ thin films. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 051910, 2005.
- [131] Cui, J.; Da, D.; Jiang, W.. Structure characterization of vanadium oxide thin films prepared by magnetron sputtering methods. **Applied Surface Science**, v. 133, p. 225-229, 1998.
- [132] Aliev, R.A.; Andreev, V.N.; Kapralova, V.M.; Klimov, V.A.; Sobolev, A.I.; Shadrin, E.B.. Effect of grain sizes on the metal-semiconductor phase transition in vanadium dioxide polycrystalline thin films. **Physics of The Solid State**, v. 48, p. 929-934, 2006.
- [133] Mlyuka, N.R.; Kivaisi, R.T.. Correlation between optical, electrical and structural properties of vanadium dioxide thin films. **Journal of Materials Science**, v. 41, p. 5619-5624, 2006.
- [134] Su, J.Y.; Lopez, R.; Feldman, L.C.; Hanglund Jr, R.F.. Semiconductor to metal phase transition in the nucleation and growth of VO₂ nanoparticles and thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 96, p. 1209-1213, 2004.
- [135] Chang, Y.J.; *et al.*. Surface versus bulk characterizations of electronic inhomogeneity in a VO₂ thin film. **Physical Review B**, v. 76, n. 075118, 2007.
- [136] Guinneton, F.; Sauques, L.; Valmalette, J.C.; Cros, F.; Gavarrri, J.R.. Role of surface defects and microstructure in infrared optical properties of thermochromic VO₂ materials. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 66, p. 63-73, 2005.
- [137] Aliev, R.A.; Andreev, V.N.; Klimov, V.A.; Lebedev, V.M.; Nikitin, S.E.; Terukov, E.I.; Shadrin, E.B.. Effect of vacuum heat treatment on the metal-semiconductor phase transition in thin vanadium dioxide films. **Technical Physics**, v. 50, p. 754-757, 2005.
- [138] Laou, P.; Gan, F.Y.. Optical and electrical properties of sputtered vanadium oxide films. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 22, p. 879-882, 2004.
- [139] Wang, H.C.; Yi, X.J.; Chen, S.H.. Low temperature fabrication of vanadium oxide films for uncooled bolometric detectors. **Infrared Physics & Technology**, v. 47, p. 273-277, 2006.
- [140] Miyazaki, H.; Yasui, I.. Effect of buffer layer on VO_x film fabrication by reactive RF sputtering. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 8367-8370, 2006.
- [141] Soltani, M.; Chaker, M.; Haddad, E.; Kruzelesky, R.V.. Thermochromic vanadium dioxide smart coatings grown on Kapton substrates by reactive pulsed laser deposition. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 24, p. 612-617, 2006.
- [142] Yum, S.J.; Lim, J.W.; Chae, B.G.; Kim, B.J.; Kim, H.T.. Characteristics of vanadium dioxide films deposited by RF-magnetron sputter deposition technique using V-metal target. **Physica B**, v. 403, p. 1381-1383, 2008.
- [143] Xu, G.; Jin, P.; Tazawa, M.; Yoshimura, K.. Thickness dependence of optical properties of VO₂ thin films epitaxially grown on sapphire (0001). **Applied Surface Science**, v. 244, p. 449-452, 2005.

- [144] Lappalainen, J.; Heinilehto, S.; Saukko, S.; Lantto, W.; Jantunen, H.. Microstructure dependent switching properties of VO₂ thin films. **Sensors and Actuators A-Physical**, v. 142, p. 250-255, 2008.
- [145] Moller, P.J.; Li, Z.S.; Egebjerg, T.; Sambhi, M.; Granozzi, G.. Synchrotron-radiation-induced photoemission study of VO ultrathin films deposited on TiO (110). **Surface Science**, v. 402, p. 719-723, 1998.
- [146] Garry, G.; Durand, O.; Lordereau, A.. Structural, electrical and optical properties of pulsed laser deposited VO₂ thin films on R- and C-sapphire planes. **Thin Solid Films**, v. 453, p. 427-430, 2004.
- [147] Bialas, H.; Dillenz, A.; Downar, H.; Ziemann, P.. Epitaxial relationships and electrical properties of vanadium oxide films on r-cut sapphire. **Thin Solid Films**, v. 338, p. 60-69, 1999.
- [148] Jin, P.; Yoshimura, K.; Tanemura, S.. Dependence of microstructure and thermochromism on substrate temperature for sputter-deposited VO₂ epitaxial films. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 15, p. 1113-1117, 1997.
- [149] De Natalr, J.F.; Hood, P.J.; Harker, A.B.. Formation and characterization of grain-oriented VO₂ thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 66, p. 5844-5850, 1989.
- [150] Nagashima, K.; Yanagida, T.; Tanaka, H.; Kawai, T.. Influence of ambient atmosphere on metal-insulator transition of strained vanadium dioxide ultrathin films. **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 063714, 2006.
- [151] Nagashima, K.; Yanagida, T.; Tanaka, H.; Kawai, T.. Stress relaxation effect on transport properties of strained vanadium dioxide epitaxial thin films. **Physical Review B**, v. 74, n. 172106, 2006.
- [152] Muraoka, Y.; Hiroi, Z.. Metal-insulator transition of VO₂ thin films grown on TiO₂ (001) and (110) substrates. **Applied Physics Letters**, v. 80, p. 583-585, 2001.
- [153] Muraoka, Y.; Ueda, Y.; Hiroi, Z.. Large modification of the metal-insulator transition temperature in strained VO₂ films grown on TiO₂ substrates. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 63, p. 965-967, 2002.
- [154] Ohring, M.. **The materials science of thin films**. London: Academic Press, 1992. 704p.
- [155] Rosnagem, S.. Sputtering and Sputter Deposition. In. Seshan, K. (Org.). **Handbook of Thin-Film Deposition Process and Techniques**. New York: Noyes Publications, 2002. p. 319-348.
- [156] Berg, S.; Larsson, T.; Nender, C.; Blom, H.O.. Predicting thin-ilm stoichiometry in reactive sputtering. **Journal of Applied Physics**, v. 63, p. 887-891, 1987.
- [157] Berg, S.; Blom, H.O.; Larsson, T.; Nender, C.. Modeling of reactive sputtering of compound materials. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 5, p. 202-207, 1986.
- [158] Larsson, T.; Blom, H.O.; Nender, C.; Berg, S.. A physical model for eliminating instabilities in reactive sputtering. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 6, p. 1832-1836, 1987.

- [159] Berg, S.; Blom, H.O.; Moradi, M.; Nender, C.. Process modeling of reactive sputtering. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 7, p. 1225-1229, 1989.
- [160] Solução técnica proposta por Paulo da oficina do IF-UFRGS, a quem agradecemos.
- [161] Cullity, B. D.. **Elements of x-ray diffraction**. Reading Addison-Wesley, 196 514 p.
- [162] Klug, H.P.; Alexander, L.E.. **X-ray diffraction procedures**. New York: John Wiley & Sons, 1974. 716p.
- [163] Windt, D.L.. IMD-Software for modeling the optical properties of multilayer films. **Computers in Physics**, v. 12, p. 360-370, 1998.
- [164] Macdonald, J.R.. **Impedance Spectroscopy emphasizing solid materials and systems**. New York: John Wiley & Sons, 1987. 343p.
- [165] Moliton, A.. **Applied Electromagnetism and Materials**. New York: Springer, 2007. 345p.
- [166] Fleig, J.. Impedance Spectroscopy on Solids: The Limits of Serial Equivalent Circuit Models. **Journal of Electroceramics**, v. 13, p. 637-644, 2004.
- [167] Fleig, J.. The influence of non-ideal microstructures on the analysis of grain boundary impedances. **Solid State Ionics**, v. 131, p. 117-127, 2000.
- [168] Kusano, E.; Theil, J.A.. Effects of microstructure and nonstoichiometry on electrical properties of vanadium dioxide films. **Journal of Vacuum & Technology A**, v. 7, p. 1314-1317, 1989.
- [169] Gentle, A.; Maarof, A.I.; Smith, G.B.. Nanograin VO₂ in the metal phase: a plasmonic system with falling dc resistivity as temperature rises. **Nanotechnology**, v. 18, n. 025202, 2007.
- [170] Gentle, A.; Smith, G.B.. Dual metal-insulator and insulator-insulator switching in nanoscale and Al doped VO₂. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 41, n. 015402, 2008.