



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

**PROPRIEDADES EXTRÍNSECAS EM FILMES FINOS
DE VO₂[†]**

TESE DE DOUTORADO

Gustavo Luiz Callegari

**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).

PROPRIEDADES EXTRÍNSECAS EM FILMES FINOS DE VO₂

por

Gustavo Luiz Callegari

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 Gustavo Luiz Callegari.

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

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

Telefone: +55 (55) 3220-8618

E-mail: glcallegari@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 de Doutorado

PROPRIEDADES EXTRÍNSECAS EM FILMES FINOS DE VO₂

elaborada por
Gustavo Luiz Callegari

como requisito parcial da obtenção do grau de
Doutor em Física

Comissão Examinadora:

Luiz Fernando Schelp, Dr.
(Presidente/Orientador)

Valdemar das Neves Vieira, Dr. (UFPEL)

Marcos Zen Vasconcellos, Dr. (UFRGS)

Celso Arami Marques da Silva, Dr. (UFSM)

Ana Augusta Mendonça de Oliveira, Dra. (UFSM)

Santa Maria, 31 de agosto de 2010

**À Sandra, Danuky, Spyke,
Bianco e à minha Mãe**

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Luiz Fernando Schelp, pela oportunidade, paciência e amizade.
- Aos Prof.(s) Carara, Lucio e Antonio Marcos (Teco) pela ajuda, esclarecimentos e discussões em vários momentos.
- Aos colegas do LMMM pela amizade e a imensa ajuda que me prestaram: João, Claudiosir, Matheus, Vivian, Kelly, Fabio, Rafael (Alegrete), Rafael (São Sepé), Dieivase e Luciane. Aos ICs Luís Eugênio, Paloma, Danuza e Paula, e àqueles que por ventura esqueci-me de mencionar.
- Ao pessoal do apoio técnico: Saionara, Paulino, Fredi, Luís Adolfo (Jaguarí).
- A Sandra, minha mulher, pelo apoio, compreensão e motivação, apesar de ter reclamado da ausência de vez em quando.
- Aos meus cachorros pelo companheirismo, fidelidade e momentos de alegria que eles me proporcionaram. Não há amigos no mundo melhores do que eles.

“Não devemos acreditar nos muitos que dizem que só as pessoas livres devem ser educadas, deveríamos antes acreditar nos filósofos que dizem que apenas as pessoas educadas são livres.”

EPICTETO

RESUMO

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

PROPRIEDADES EXTRÍNSECAS EM FILMES FINOS DE VO₂

AUTOR: Gustavo Luiz Callegari

ORIENTADOR: Luiz Fernando Schelp

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 31 de agosto de 2010

Em trabalhos anteriores realizados no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos em Santa Maria, medidas de espectroscopia de impedância elétrica entre 100 kHz e 1 GHz foram realizadas em função da temperatura em filmes finos de VO₂, ao longo da transição metal isolante sofrida por este material. Estes resultados sugeriram [127] que a Espectroscopia de Impedância pode ser uma ferramenta útil para separar as contribuições intrínsecas do material daquelas geradas por características morfológicas.

Para que tal possibilidade pudesse ser realmente efetivada, foram introduzidas melhorias técnicas no sistema de deposição por "*Magnetron Sputtering*" do Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos como a adição de um Analisador de Gás Residual e aperfeiçoamentos no sistema de aquecimento do porta substrato.

Foram realizadas medidas de espectroscopia numa faixa mais ampla de frequências e os tempos de relaxação delas extraídos. Essas medidas foram comparadas com as características estruturais das amostras obtidos por difração de Raios X e Espectroscopia de Força Atômica.

Palavras chave: Dióxido de Vanádio; Filmes Finos; Transição Metal-Isolante; "*Magnetron Sputtering*".

ABSTRACT

Thesis
Programa de Pós Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

EXTRINSIC PROPERTIES ON THIN FILMS OF VO₂

AUTHOR: Gustavo Luiz Callegari

ADVISOR: Luiz Fernando Schelp

Date and Local: Santa Maria, August 31th, 2010

In earlier work done at the Laboratory of Magnetism and Magnetic Materials in Santa Maria, spectroscopy measurements of electrical impedance between 100 kHz and 1 GHz were a function of temperature in VO₂ thin films along the metal insulator transition undergone by this material. These results suggested [127] that the Impedance Spectroscopy can be a useful tool to separate the contributions from those intrinsic material generated by morphological characteristics.

For that such possibility could be actually realized, technological improvements were introduced in the system deposited by Magnetron Sputtering at Laboratory of Magnetism and Magnetic Materials as the addition of a Residual Gas Analyzer and improvements in the heating substrate holder.

Spectroscopy measurements were performed in a wider range of frequencies and relaxation times extracted from them were compared with the structural characteristics of the samples obtained by X-ray diffraction and Atomic Force Spectroscopy.

Key words: Vanadium Dioxide; Thin Films, Metal-Insulator Transition, "Magnetron Sputtering"

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 2.1: Diagrama de fases do sistema vanádio - oxigênio. Ref. [17]. | 19 |
| Figura 2.2: Célula unitária do VO ₂ (R). Átomos de vanádio (vermelho) estão no centro de um octaedro formado pelos átomos de O (azul). Ref. [26]. | 20 |
| Figura 2.3: Célula unitária do VO ₂ (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. [26]. | 21 |
| Figura 2.4: Diagrama de fases indicando o surgimento das novas fases do VO ₂ , M2 e T, na transformação da fase R para a M1 em uma amostra de V _{1-x} Cr _x O ₂ conforme é aumentada a concentração de Cr. Deve ser notado que as amostras apresentam diferenças nas fronteiras entre cada fase. Ref. [27]. | 22 |
| 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 as 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. [27]. | 23 |
| Figura 2.6: Diagrama esquemático de energia das bandas 3d em torno do nível de Fermi do VO ₂ conforme medido na Ref. [5]. | 25 |
| Figura 2.7: Diagrama mostrando o “splitting” dos níveis de energia dos átomos de V devido a ação do campo cristalino. Ref. [4]. | 26 |
| Figura 2.8: Parte real da condutividade ótica $\sigma_1(\omega)$ do VO ₂ 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. [60]. | 29 |
| Figura 2.9: Influência da variação da pressão parcial de O ₂ nas curvas resistividade em função da temperatura para um filme fino de VO ₂ depositado sobre Al ₂ O ₃ por “pulsed laser deposition”. Ref. [114]. | 31 |
| Figura 2.10: Histereses térmicas da transmitância óptica no comprimento de onda de 2000 nm para diferentes espessuras de filmes finos de VO ₂ (esquerda). Na direita, a figura mostra a dependência da temperatura de transição de fase τ com a espessura de filmes finos de VO ₂ . Ref. [113]. | 32 |
| Figura 2.11: 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. [119]. | 32 |
| Figura 2.12: Efeito da variação da espessura em curvas de resistividade em função da temperatura. O “inset” mostra um exemplo de análise quantitativa feito através da derivada da curva da amostra de 350 nm. Ref. [101]. | 33 |
| Figura 2.13: Difractogramas a temperatura ambiente em função da espessura dos filmes da fig. 2.11. O “inset” mostra a variação do tamanho médio de grão com a espessura do filme. Ref. [101]. | 34 |
| Figura 2.14: Microscopias eletrônicas de um filme de 1000 nm de VO ₂ vista da superfície (esquerda) e em secção transversal (direita). Ref. [88]. | 35 |
| Figura 3.1: Representação esquemática do sistema de “sputtering” do LMMM. | 39 |
| Figura 3.2: Esquema elétrico do circuito usado para o aquecimento do sistema de “sputtering” do LMMM desenvolvido em trabalhos anteriores [126, 127]. | 41 |
| Figura 3.3: A esquerda, foto do sistema “sputtering” do LMMM. A direita foto apenas da câmara de vácuo com a porta aberta, onde pode-se ver o aquecedor a frente e no meio, os canhões embaixo, bem como o “shutter” logo acima deles. O “fio” branco é o termopar que mede a temperatura no porta substrato. | 42 |
| Figura 3.4: Representação esquemática do ionizador. Ref. [131]. | 45 |
| Figura 3.5: A esquerda, representação esquemática do filtro quadrupolo. O círculo verde representa um íon. A direita vemos as linhas equipotenciais de um quadrupolo. Ref. [131]. | 46 |
| Figura 3.6: Representação esquemática do Copo de Faraday e eletrômetro. Ref. [131]. | 46 |
| Figura 3.7: Representação esquemática de um SEM/SCM. Ref. [131]. | 47 |
| Figura 3.8: Espectroscopia de massa do ar atmosférico como exemplo de interpretação de parâmetros de quebra. Ref. [131]. | 47 |
| Figura 3.9: Foto do goniômetro do equipamento usado para as medidas de difração de raios-X Bruker D8 Advance. | 49 |
| Figura 3.10: Esquema de medidas de transporte DC. | 50 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.11: Diagrama do circuito usado pelo HP 4396B para fazer as medidas de impedância pelo método I-V (DUT= "Device Under Test"). Retirado de [134]. | 52 |
| Figura 3.12: Diagrama de blocos do circuito do "kit" de teste de impedância HP 43961A [134]. | 52 |
| Figura 3.13: "Kit" de teste de impedância HP 4396A1 [134]. | 53 |
| Figura 3.14: Diagrama esquemático do porta-amostras usado nas medidas de impedância e a direita foto de um porta-amostras com uma amostra montada . | 54 |
| Figura 3.15: Fotografia da amostra colocada sobre o aquecedor para as medidas de impedância... | 57 |
| Figura 3.16: Aparato experimental para medição em baixa frequência. | 57 |
| Figura 3.17: Foto do circuito auxiliar usado no aparato experimental para medição em baixa frequência. Trata-se apenas de um resistor de referência ligado em série com a amostra e conectores para ligar os cabos dos equipamentos. | 58 |
| Figura 3.18: Espectro de impedância de um circuito RC paralelo ($R=2700\Omega$, $C=47nF$) a esquerda, e seu respectivo diagrama de Argand à direita. A linha cheia representa a curva teórica e os pontos são os dados experimentais. | 59 |
| Figura 4.1: Pressão Parcial de Oxigênio em função da abertura da Válvula Agulha, com e sem descarga DC e RF e com e sem aquecimento. | 62 |
| Figura 4.2: Tensão no canhão DC vs. abertura da válvula agulha. | 65 |
| Figura 4.3: Difratogramas de RX a alto ângulo para as amostras 1031Si, 1032Si e 1034Si. | 66 |
| Figura 4.4: Difratogramas de RX (círculos pretos) para as amostras 1031Si, 1032Si, 1033Si, 1034Si e 1035Si com suas respectivas porcentagens de O_2 . A ficha em azul nº 65.9474 indexa a amostra 1031Si (V_2O_3) e a ficha em vermelho nº 09.0142 indexa a fase monoclínica para os demais difratogramas para as respectivas porcentagens de oxigênio (VO_2). | 67 |
| Figura 4.5: Difratograma de RX da amostra 1039SaM. | 68 |
| Figura 4.6: Difratogramas de RX para diferentes temperaturas (30°C , 68°C , 72°C , 84°C respectivamente) com os respectivos ajustes utilizando o método Rietveld para a amostra 1032Si. | 71 |
| Figura 4.7: Relação entre as fases Monoclínica e Tetragonal através dos tamanhos de grão em função da temperatura da amostra 1032Si. A linha tracejada em vermelho indica $T_c = 68^\circ C$. | 72 |
| Figura 4.8: Imagem de AFM de 10 e 3 microns respectivamente da amostra 1032Si. | 73 |
| Figura 4.9: Imagem de AFM de 5 microns em 3D da amostra 1032Si. | 74 |
| Figura 4.10: Imagem de AFM de 10 e 3 microns respectivamente da amostra 1033Si. | 74 |
| Figura 4.11: Imagem de AFM de 10 microns 3D da amostra 1033Si. | 75 |
| Figura 4.12: Imagem de AFM de 10, 5 e 3 microns respectivamente da amostra 1034Si. | 75 |
| Figura 4.13: Imagem de AFM de 10, 6 e 3 microns respectivamente da amostra 1035Si. Os riscos que se vêem nas duas figuras de 6 e 3 microns são arranhões na superfície causados por folhas de papel alumínio usadas para embalar as amostras. | 76 |
| Figura 4.14: Imagem de AFM de 5, 3 e 1 microns respectivamente da amostra 1039SaM. | 77 |
| Figura 4.15: Imagem de AFM de 5 microns da amostra 1039V. | 78 |
| Figura 4.16: Conjunto de curvas de Resistência DC vs. Temperatura para o plantel de amostras contidas na Tabela 1 | 80 |
| Figura 4.17: Curva de Resistência vs. Temperatura para a amostra 1032Si. | 81 |
| Figura 4.18: Parte real da impedância $Re(Z)$ e negativo da parte imaginária da impedância $-Im(Z)$ em função da frequência para amostra 1034V para temperaturas de 41,16°C, 77,65°C, 88,11°C, 97,25°C e 110,3°C, para a faixa de frequência 0,1HZ a 102kHz. | 83 |
| Figura 4.19: Diagrama de Argand para amostra 1034V para temperaturas de 41,16°C, 77,65°C, 88,11°C, 97,25°C e 110,3°C, para a faixa de frequência de 0,1HZ a 102kHz. | 84 |
| Figura 4.20: Parte real da impedância $Re(Z)$ e negativo da parte imaginária da impedância $-Im(Z)$ em função da frequência para amostra 1035V para temperaturas de 40,41°C, 60,01°C, 75,4°C, 85,1°C, 92,7°C e 109,4°C, para a faixa de frequência de 0,1HZ a 102kHz. | 85 |
| Figura 4.21: Diagrama de Argand para amostra 1035V para temperaturas de 40,41°C, 60,01°C, 75,4°C, 85,1°C, 92,7°C e 109,4°C, para a faixa de frequência de 0,1HZ a 102kHz. | 86 |
| Figura 4.22: Curva $Re(Z)$ versus $-Im(Z)$ para a amostra 1033V feito com o analisador de impedância HP-4396B para as temperaturas ambiente (30°C), 74°C, 83,2°C, 93,9°C, 108°C, 70,6°C, 64,3°C, 55,8°C e 30,5°C (subida e descida da temperatura) usando uma potência de 20 dBm, 100Hz If Bw e frequência de varredura de 100 kHz a 1 GHz. | 87 |
| Figura 4.23: Parte real da impedância versus temperatura, parte imaginária da impedância versus temperatura, e módulo da impedância versus temperatura para várias frequências da amostra 1033V. | 88 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.24: Curvas da parte real e imaginária da impedância (esquerda) e Diagramas de Argand (direita), para baixas e altas frequências nas temperatura de 30,5°C e 74°C da amostra 1033V. | 89 |
| Figura 4.25: A esquerda, um circuito RC colado com tinta prata em uma cavidade de microondas tipo "stripline" com componentes SMD. Na direita um circuito RC com componentes comuns montados em um conector SMA fêmea. | 90 |
| Figura 4.26: Medidas da parte real e imaginária da impedância de um circuito RC com componentes SMD montados em paralelo em uma cavidade de microondas conforme a foto do lado esquerdo da Figura 4.25 em temperatura ambiente. Os pontos vazios são as medidas em baixa frequência, os pontos preenchidos são as medidas em alta frequência e a linha cheia é a simulação teórica com os valores nominais. No "inset" vemos um "zoom" da região de máximo da parte imaginária da impedância. | 90 |
| Figura 4.27: Medidas da parte real e imaginária da impedância de um circuito RC com componentes comuns montados em paralelo em um conector adaptador SMA conforme a foto do lado direito da Figura 4.25 em temperatura ambiente. Os pontos vazios são as medidas em baixa frequência, os pontos preenchidos são as medidas em alta frequência e a linha cheia é a simulação teórica com os valores nominais. No "inset" vemos um "zoom" da região de emenda das partes de baixa e alta frequência. | 91 |
| Figura A.1: Mudança no raio focal devido ao movimento do detector G com o dobro da velocidade angular da amostra S. Ref. [142] | 97 |
| Figura A.2: Arranjo ótico de um difratômetro. Ref. [138] | 98 |
| Figura B.1: Dependência temporal da polarização P após a aplicação de um campo elétrico a um dielétrico no tempo $t = 0$. Ref. [143] | 100 |
| Figura B.2: Espectro completo de um material dielétrico. Ref. [144] | 104 |
| Figura B.3: Esquerda: ϵ' e ϵ'' versus ω . Direita: ϵ'' versus ϵ' . Ref. [143]. | 106 |
| Figura B.4: Diagrama de Argand [143]. | 109 |
| Figura B.5: Circuito RC em paralelo. Esquerda superior: diagrama elétrico, esquerda inferior: diagrama de Argand deste circuito e direita: parte real e imaginaria da impedância versus $\log \omega$ [143] | 110 |
| Figura C.1: a) Foto de um alvo de Cu usado no LMMM; b) configuração do campo magnético do canhão utilizado para a deposição dos filmes (retirada do manual dos canhões AJA); c) Foto de um canhão completo com o plasma ligado. Nota-se que nas regiões onde o campo magnético do canhão é "paralelo" à superfície do alvo ocorre o maior desbaste. ... | 114 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AFM: Microscopia de Força Atômica.

Ag: Elemento Prata.

Al: Elemento Alumínio.

Ar: Elemento Argônio.

Au: Elemento Ouro.

C: Capacitância (não confundir com o elemento Carbono: C).

C-DMFT: Teoria de Campo Médio de Aglomerados Dinâmicos.

CIS: Fonte de Íons Fechada.

CNC: Controle Numérico Computadorizado.

Cr: Elemento Cromo.

DC: Corrente contínua.

DUT: Dispositivo Sob Teste.

EI: Ionização por Impacto de Elétrons.

EPR: Ressonância Paramagnética Eletrônica.

ESD: Desorção Estimulada de Elétrons.

eV: Eelétron-volt.

F: Elemento Flúor.

H: Elemento Hidrogênio.

He: Elemento Hélio.

I: Corrente Elétrica.

ICCD: International Centre for Diffraction Data.

$\text{Im} = \text{Z}''$: Parte Imaginária da Impedância.

IR: Infravermelho.

IS: Espectroscopia de Impedância.

ISPR: Comprimento de onda do pico da banda de absorção anômala no espectro visível e próximo do infravermelho, causados pelo LSPR.

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

LDA: Aproximação de densidade local.

Li: Elemento Lítio.

LMMM: Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos.

LSPR: Ressonância de "Plasmons" Superficiais Localizados.

M1: Fase monoclinica 1.
M2: Fase monoclinica 2.
MIT: Transição metal-isolante.
Mo: Elemento Molibdênio.
N: Elemento Nitrogênio.
Nb: Elemento Nióbio.
NMR: Ressonância Nuclear Magnética.
O: Elemento Oxigênio.
OAmp: Amplificador Operacional.
OIS: Fonte de Íons Aberta.
R: Resistência Elétrica (não confundir com Fase Rutila ou Tetragonal: R).
RC: Circuito eletrônico Resistor-Capacitor associados em série ou paralelo.
Re = Z': Parte Real da Impedância.
RF: Radiofrequência.
RGA: Analisador de gás residual.
RX: raio(s)-X.
SEM/SCEM: Multiplicador de elétrons secundários.
Si: Elemento Silício.
SMA: Padrão de conexão de cabos coaxiais.
Sn: Elemento Estanho.
Tc: Temperatura crítica ou temperatura de transição.
Ti: Elemento Titânio.
UPS: Medida de emissão no infravermelho.
V: Tensão Elétrica (não confundir com o elemento Vanádio: V).
W: Elemento Tungstênio (não confundir com a unidade W: Watt).
XAS: Medida de absorção de raios-X.
Z: Impedância Elétrica.
Zr: Elemento Zircônio.

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|------------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 17 |
| 2 | DIÓXIDO DE VANÁDIO | 19 |
| 2.1 | Estrutura Cristalográfica do VO ₂ | 20 |
| 2.2 | Teorias da Transição Metal-Isolante. | 24 |
| 2.3 | Aplicações. | 28 |
| 2.4 | Filmes Finos de VO ₂ | 30 |
| 3 | TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS | 36 |
| 3.1 | Deposição por “Magnetron Sputtering” | 36 |
| 3.1.1 | Deposição. | 36 |
| 3.2 | Analisador de Gás Residual (RGA) | 42 |
| 3.3 | Medidas de difração de raios-X | 48 |
| 3.4 | Medidas de transporte DC em função da temperatura. | 49 |
| 3.5 | Medidas de Espectroscopia de Impedância (IS). | 50 |
| 3.6 | Microscopia de Força Atômica | 59 |
| 4 | APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS. | 60 |
| 4.1 | Deposição: | 60 |
| 4.2 | Medidas de Difração de RX: | 65 |
| 4.2.1 | Difração de RX em função da temperatura: | 69 |
| 4.3 | Imagens de Espectroscopia de Força Atômica (AFM): | 73 |
| 4.4 | Medidas de Resistência DC vs. Temperatura: | 79 |
| 4.5 | Espectroscopia de impedância. | 81 |
| 5 | CONCLUSÕES. | 92 |
| | APENDICE A – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X. | 94 |
| | APENDICE B – ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA (IS) | 99 |
| | APENDICE C – A TÉCNICA DE “MAGNETRON SPUTTERING” | 112 |
| | REFERÊNCIAS | 117 |

1 INTRODUÇÃO

A transição metal-isolante (MIT) do dióxido de vanádio (VO_2) foi descoberta em 1959 [1] e até hoje é motivo de pesquisa em vários laboratórios do mundo. O VO_2 pertence à classe dos óxidos e sulfetos de metais de transição que apresentam uma mudança abrupta na sua condutividade elétrica em uma determinada temperatura crítica (T_c). Diferentemente de outros óxidos da mesma família, como o V_2O_3 ($T_c=150\text{K}$) que apresenta fase com ordem magnética e possui seus mecanismos detalhadamente explicados, o VO_2 ($T_c=340\text{K}$), que não é magnético, apresenta ainda hoje em dia pontos não completamente elucidados e que geram debates na comunidade científica. Em diferentes épocas, ele já foi classificado como isolante de banda convencional [2], isolante de Mott-Hubbard [3, 4] ou “*spin Peierls*” [5]. A transição na resistividade, que vem acompanhada também de mudanças em suas propriedades ópticas, aparece concomitantemente com uma transição cristalográfica, peculiaridade esta que também diferencia o VO_2 de outros materiais da classe.

A alteração da simetria cristalina, além de introduzir dificuldades na interpretação da transição, traz uma dificuldade de ordem experimental. O volume das células unitárias monoclinica e tetragonal difere cerca de 2%. Por conta desta diferença as amostras monocristalinas (“*bulk*”) tendem a apresentar defeitos e rachaduras após alguns ciclos térmicos [6], que levam a um comportamento errático. Filmes finos de VO_2 não possuem esse problema e podem resistir a, pelo menos, 10^6 ciclos sem se deteriorar [6]. Isso deve-se ao fato de filmes finos serem geralmente policristalinos, o que permite a acomodação das tensões em fronteiras de grãos e/ou interfaces. Esta qualidade dos filmes policristalinos de VO_2 , crucial para aplicações tecnológicas, mas importante também na pesquisa dos mecanismos fundamentais, explica porque quase toda a pesquisa atualmente vem sendo realizada em amostras na forma de filmes ou outras modalidades em escalas nanométricas, como nano fios [29, 79].

Várias são as técnicas utilizadas para a produção do VO_2 , como evaporação química [7], ablação a laser [8], “*sputtering*” por canhão de íons [9,10], evaporação resistiva [11] e “*magnetron sputtering*” reativo [12, 13, 14, 15, 16] sobre vários

substratos como safira, quartzo, sílica, silício e vidro.

Se do ponto de vista prático, a robustez de filmes finos frente a um grande número de ciclos (aquecimento-resfriamento) é desejável, o mesmo não se pode dizer do ponto de vista da física fundamental. Amostras na forma de filmes finos apresentam muitas características que são extrínsecas e que dependem da morfologia específica de cada amostra. Tensões entre substrato e filme, contribuições de superfície, fronteiras entre grãos e tamanho médio de grãos são alguns exemplos de características que repercutem na temperatura de transição, na intensidade e na forma do ciclo de histerese da condutividade elétrica e/ou da transmissão ótica.

Neste contexto, técnicas que separem as contribuições intrínsecas (ligadas ao VO₂) daquelas que emergem de características morfológicas de amostras específicas, são altamente desejáveis. No Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos (LMMM), medidas de impedância elétrica, largamente utilizadas para acessar os processos elétricos em materiais cerâmicos [142], foram realizadas em filmes de VO₂ [127]. Os resultados preliminares deste trabalho, deixam antever a possibilidade de vincular os diferentes tempos de relaxação com processos reais acontecendo na transição metal-isolante do VO₂. Para que tal hipótese fosse testada, seria necessário realizar análises por espectroscopia de impedância em amostras de VO₂ onde propriedades morfológicas sejam variadas de maneira sistemática. Este foi o objetivo básico deste trabalho de pesquisa.

Para levar a tarefa a termo, um aperfeiçoamento das técnicas de obtenção de VO₂ por “*magnetron sputtering*” e o uso de diferentes substratos com orientações cristalográficas distintas foram propostos e realizados para o estudo da influência da textura sobre os tempos de relaxação que emergem da espectroscopia de impedância elétrica.

No capítulo 2 são apresentadas as propriedades principais do VO₂, algumas teorias da transição metal isolante e suas aplicações, Raios-X e espectroscopia de impedância (IS). No capítulo 3 são apresentados as técnicas e procedimentos experimentais utilizados na deposição dos filmes por “*magnetron sputtering*”, análise de gás residual, análise por difração de raios-X e IS. Resultados obtidos são apresentados e discutidos no capítulo 4, sendo as conclusões apresentadas no capítulo 5.

2 DIÓXIDO DE VANÁDIO

O vanádio tem a capacidade de assumir múltiplas valências. Isso permite que este, ao ligar-se com o oxigênio, dê origem a uma grande gama de óxidos, como pode ser observado na Figura 2.1. A maior parte destes óxidos possuem transições metal-isolante (MIT) em temperaturas que podem ir de -147°C até 375°C [17]. Uma das fases do VO_2 tem esta transição em uma temperatura muito próxima da temperatura ambiente (68°C) [1]. Esta transição elétrica no VO_2 vem acompanhada de mudanças óticas e estruturais. O mecanismo responsável pela transição de fase ainda é objeto de estudo e debate, havendo uma tendência recente em admitir as distorções da rede cristalina e os efeitos de correlação elétron-elétron como responsáveis pela abertura do “*gap*”, gerador do caráter isolante (ou semicondutor) do material abaixo da temperatura de transição.

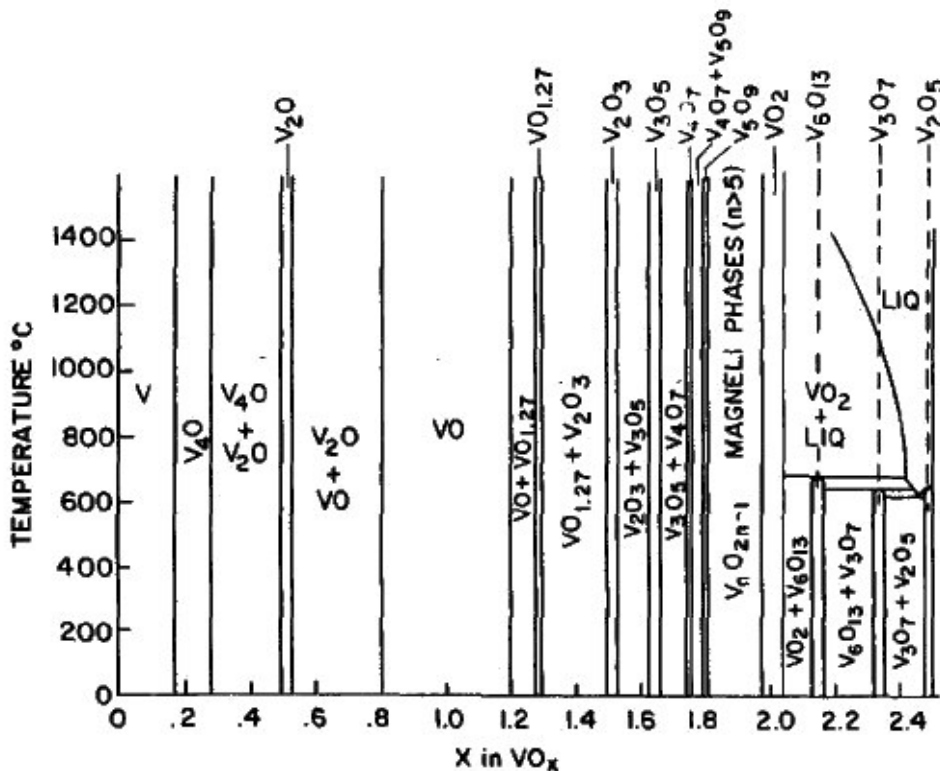


Figura 2.1: Diagrama de fases do sistema vanádio - oxigênio. Ref. [17].

2.1 Estrutura Cristalográfica do VO₂

Apesar de o VO₂ poder assumir 5 diferentes fases ou polimorfos: VO₂(A) [18, 19, 20], VO₂(B) [18, 21, 22, 23], VO₂(C) [24, 25], VO₂(R), VO₂(M1) e VO₂(M2), as características cristalográficas aqui revisadas se concentram nos polimorfos VO₂(R), VO₂(M1) e VO₂(M2), pois são estas as fases que coexistem na MIT.

A estrutura que possui maior estabilidade é o polimorfo (R) do VO₂, aferida dentro do intervalo compreendido entre 68°C e 1540°C. Neste, cada átomo de vanádio está envolto por um octaedro formado pelos átomos de oxigênio, dando origem a uma célula de simetria tetragonal que tem como parâmetros $a_R = b_R = 0,45546$ nm, $c_R = 0,28514$ nm, $u = 0,3001$ e grupo de simetria espacial $P4_2/mnm$ (D_{4h}^{14} , No. 136) [26]. Os átomos de oxigênio formam cadeias ao longo do eixo c com as cadeias centrais rotacionadas 90° em torno do eixo x em relação as cadeias dos vértices. No octaedro de oxigênios, a distância entre os átomos de V e os de O ligantes é de 0,1933 nm e entre os átomos de V e os outros 4 oxigênios de 0,1922 nm [26]. A Figura 2.2 mostra a célula unitária desta estrutura.

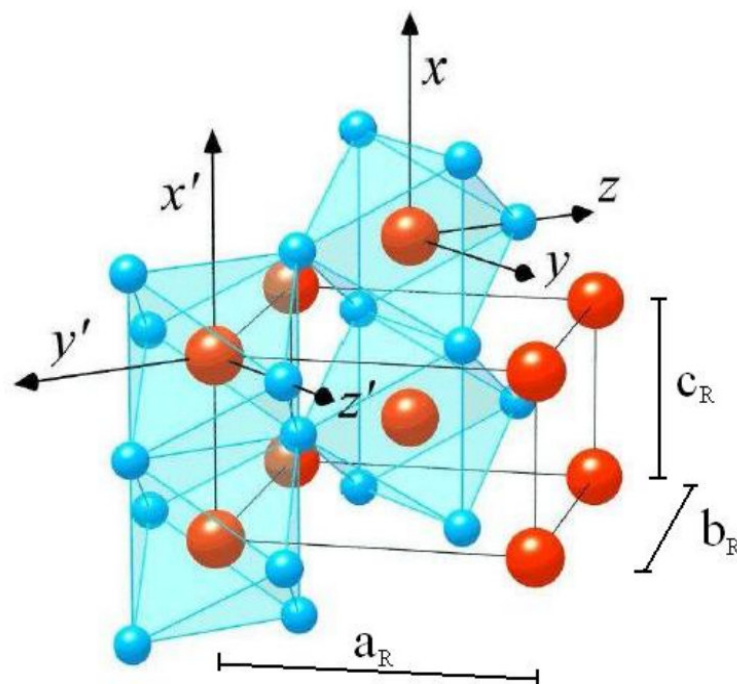


Figura 2.2: Célula unitária do VO₂ (R). Átomos de vanádio (vermelho) estão no centro de um octaedro formado pelos átomos de O (azul). Ref. [26].

Quando a temperatura é diminuída para um valor abaixo de 68°C, ao longo do eixo c , há a dimerização dos átomos de V criando, ao longo deste eixo, distâncias longas e curtas dos pares V-V. Estes dímeros, por sua vez, rotacionam e os átomos de V são deslocados do eixo c tetragonal criando uma nova estrutura com uma simetria monoclinica. Esse outro polimorfo do VO_2 , é conhecido como $\text{VO}_2(\text{M1})$. Os parâmetros da célula unitária desta nova estrutura em relação à estrutura rutila são $a_{\text{M1}} = 2c_{\text{R}}$, $b_{\text{M1}} = a_{\text{R}}$, $c_{\text{M1}} = b_{\text{R}} - c_{\text{R}}$ com os valores $a_{\text{M1}} = 0,5743 \text{ nm}$, $b_{\text{M1}} = 0,4517 \text{ nm}$, $c_{\text{M1}} = 0,5375 \text{ nm}$, $\beta_{\text{M1}} = 122,61^\circ$ e grupo de simetria espacial $\text{P}2_1/c$ (C_{2h}^5 , No. 14) [26], como representado pela 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 distância menor entre o V e o 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 de 0,2851 nm da estrutura tetragonal, a célula unitária dobra de tamanho ao longo do eixo c tetragonal [26].

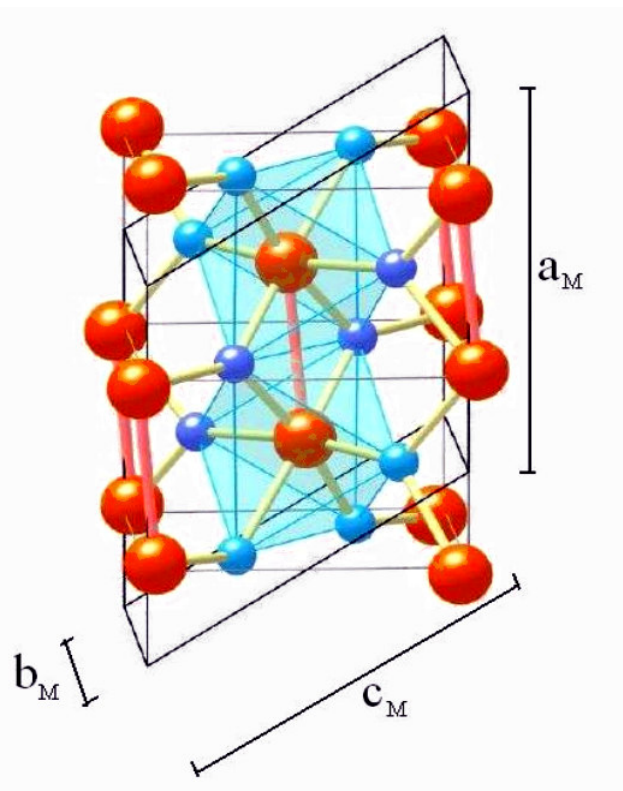


Figura 2.3: Célula unitária do VO_2 (M). Átomos de vanádio estão em vermelho e átomos de oxigênio em azul. O eixo a da estrutura monoclinica coincide com o eixo c da estrutura tetragonal. Observe as ligações V-V. Ref. [26].

Quando o sistema $\text{VO}_2(\text{M1})$ é tensionado, seja pela dopagem como $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ou $\text{V}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ com x pequeno ($x > \sim 3 \times 10^{-3}$) [27] seja pela aplicação de pressão uniaxial ao longo da direção $\{110\}_r$, [28] uma fase M_2 , bem como uma fase intermediária T podem surgir quando a amostra é resfriada. Na Figura 2.4 é apresentado um diagrama de fases para amostras em forma de pó com duas diferentes origens [4]. Embora com alguma discrepância para certos valores de concentração de dopantes, ambos os conjuntos apresentam as duas novas fases M_2 e T . A exata posição das fronteiras no diagrama de fases é incerta devido a sua grande sensibilidade à concentração de Cr e à estequiometria do oxigênio [27].

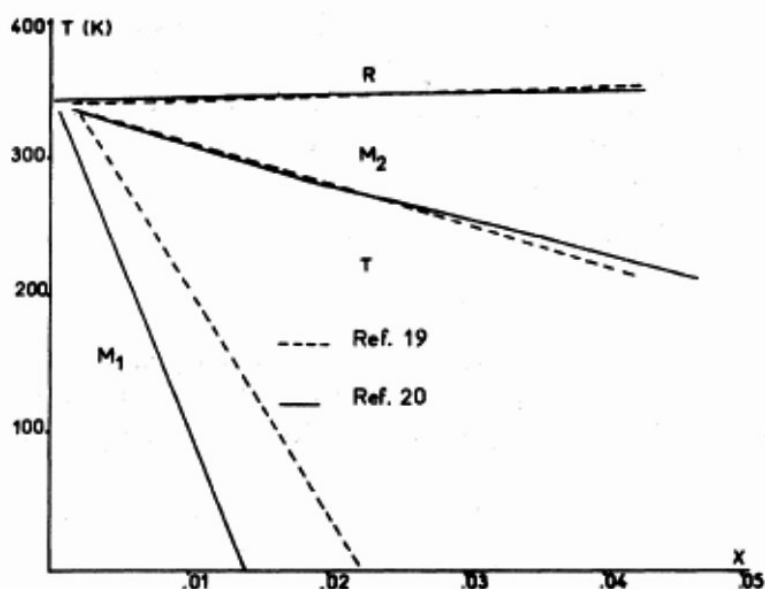


Figura 2.4: Diagrama de fases indicando o surgimento das novas fases do VO_2 , M_2 e T , na transformação da fase R para a M_1 em uma amostra de $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ conforme é aumentada a concentração de Cr . Deve ser notado que as amostras apresentam diferenças nas fronteiras entre cada fase. Ref. [27].

Notamos algumas diferenças entre as fases M_1 e M_2 do VO_2 . Enquanto na fase monoclinica M_1 do VO_2 ambas as sub-redes são pareadas e inclinadas em relação ao eixo c , na fase monoclinica M_2 existem dois tipos de sub-redes completamente diferentes [26]. Em uma destas sub-redes aparece o pareamento mas não é inclinada em relação ao eixo c , enquanto que a segunda mostra uma rede na forma de “zig-zag” em direção aos oxigênios mas não apresenta o pareamento [26]. A Figura 2.5 mostra um diagrama comparativo entre estas duas

fases. Quando a temperatura é diminuída, na transição M2-M1, observa-se uma fase intermediária de estrutura triclínica T. Os pares de M2 tornam-se continuamente inclinados em direção à configuração M1 enquanto as cadeias em “zig-zag” gradualmente dimerizam-se. Em M1, os dois tipos de cadeias tornam-se totalmente equivalentes [27].

Trabalhos recentes em nanofios de VO_2 sugerem que a fase M2 pode ter um papel importante na MIT, servindo como fase intermediária entre domínios M1 e R na transição semicondutor-isolante do material [29]. O surgimento desta fase parece depender de estresses a partir do substrato mas também da alta relação superfície/volume em estruturas nanométricas.

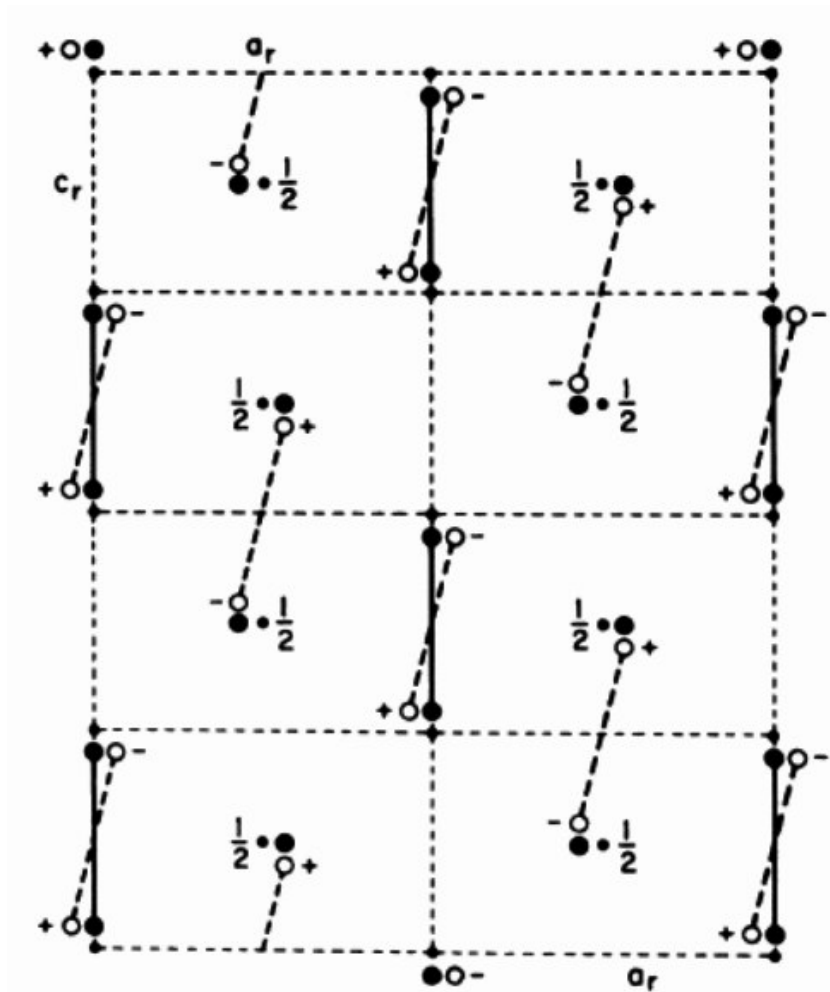


Figura 2.5: Comparação entre o pareamento dos átomos de V em três fases (R, M1 e M2). Na fase M1 (círculos abertos) todos os átomos de V pareiam-se e torcem-se em relação às suas posições na estrutura R. Em M2 (círculos preenchidos) metade dos átomos de V pareia-se mas não gira e a outra metade forma cadeias em “zig-zag” despareadas. (As distorções foram exageradas por um fator 2 para maior clareza). Ref. [27].

2.2 Teorias da Transição Metal-Isolante.

A primeira descrição teórica para a transição de fase do VO_2 foi formulada tendo como base as teorias de campo cristalino e do orbital molecular [2]. Segundo estas a transição semiconductor-metal poderia ser explicada pelas mudanças na estrutura da banda 3d causadas pela alteração da estrutura cristalina.

Quando átomos inicialmente isolados são agrupados em um arranjo periódico, os níveis discretos de energia convertem-se em faixas de energia. Uma distinção mais geral entre metais e isolantes baseia-se no preenchimento dessas bandas. Nos isolantes, a banda mais elevada está completamente ocupada, enquanto que nos metais a banda mais elevada está parcialmente preenchida, isto é: um metal e um isolante diferem basicamente pelo fato de que o Nível de Fermi localiza-se no interior de uma banda nos metais e em um “*gap*” nos isolantes [4].

Entretanto, nem todos os materiais enquadram-se neste modelo tradicional, pois mesmo possuindo bandas de energia não totalmente preenchidas, essas exceções comportam-se como isolantes ou maus condutores, pelo menos em determinadas faixas de temperatura. Podem ainda, apresentar MIT aparecendo ou não, associados a um ordenamento magnético ou a fases supercondutoras com alta temperatura crítica. Para descrever a fase isolante em alguns desses materiais é fundamental levar em conta as interações elétron-elétron próximo ao Nível de Fermi [33]. De uma forma geral, esses sistemas são chamados de fortemente correlacionados.

Na fase de mais alta temperatura, $\text{VO}_2(\text{R})$, os níveis de energia d pentadegenerados do $\text{V}^{4+} 3d^1$ sofrem um “*split*” pela ação do campo cristalino. O campo octaedral dos 6 oxigênios fornece uma divisão em um estado duplamente degenerado de mais alta energia de simetria e_g e um estado triplamente degenerado de mais baixa energia de simetria t_{2g} [4] conforme mostrado no esquema da Figura 2.7.

A degenerescência destes níveis é removida posteriormente pela componente ortorrômbica do campo cristalino. Os orbitais e_g são fortemente hibridizados com os orbitais $2p\sigma$ do oxigênio e tem uma grande largura de banda localizando-se bem acima do nível de Fermi. Enquanto nos níveis t_{2g} , o orbital $3d_{x^2-y^2}$ cria a banda $d_{||}$,

os outros 2 orbitais, $3d_{zx}$ e $3d_{zy}$, misturam-se com os orbitais $2p\pi$ do oxigênio formando a banda π^* . Assim, as bandas π^* e $d_{||}$ estão situadas nas menores energias em torno do nível de Fermi [4, 5]. Como os orbitais π^* são mais hibridizados com os orbitais $2p\pi$ do oxigênio do que os orbitais $d_{||}$, as bandas π^* tem 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 um “*overlap*” no nível de Fermi como mostrado na Figura 2.7. Para entender melhor o que está acontecendo na fase semicondutora, VO_2 (M1), é conveniente dividir a fase rutila em duas sub-redes interpenetrantes de átomos de V, consistindo de cadeias de V paralelas ao eixo c . Estas duas redes interagem via oxigênios. Se os átomos de vanádio emparelham-se (formam pares) em uma sub-rede com distâncias alternadas curtas e longas dos pares V-V ao longo do eixo c , a força eletrostática fará com que os átomos de vanádio da segunda sub-rede movam-se perpendicularmente ao eixo c , em direção aos oxigênios cujos V vizinhos da primeira sub-rede encontram-se mais afastados (Figura 2.5). Através da redução desta distância entre o V e o O, a banda π^* é elevada acima da energia de Fermi e é provocado o “*split*” da banda $d_{||}$ em uma banda preenchida e outra vazia conforme pode ser visto na Figura 2.6.

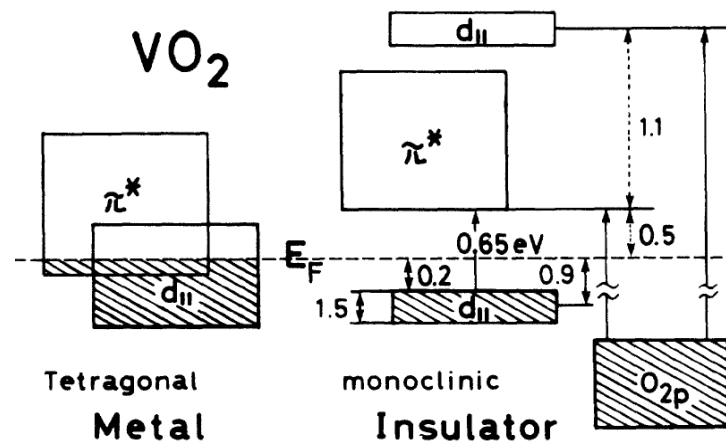


Figura 2.6: Diagrama esquemático de energia das bandas 3d em torno do nível de Fermi do VO_2 conforme medido na Ref. [5].

A fase metálica do VO_2 é descrita muito bem por este modelo baseado na teoria de bandas [5]. Cálculos dos níveis eletrônicos para esta estrutura de baixa temperatura do VO_2 encontraram o “*split*” da banda $d_{||}$ como sendo de 0,5 eV.

Entretanto, medidas de espectroscopia de emissão no infravermelho (UPS) revelaram um “*split*” da banda $d_{||}$ de aproximadamente 2,5 eV [5] e medidas de absorção de raios-X (XAS) da linha 1s do oxigênio revelaram um “*split*” de aproximadamente 2 eV [30]. Portanto, embora descrevendo bem os aspectos qualitativos da transição semicondutor-metal no VO_2 , este modelo não consegue explicar quantitativamente o “*split*” da banda $d_{||}$ e cria apenas um pequeno “*gap*” entre as bandas π^* e a banda $d_{||}$ totalmente ocupada. Com isto, foi proposta a necessidade de se levar em conta os efeitos da energia de correlação elétron-elétron. Medidas experimentais da energia de correlação dos elétrons nas bandas $d_{||}$, encontraram um valor de 2,1 eV [5]. Esta energia é muito maior que a largura da banda ($\sim 1,5$ eV) levando a crer que o VO_2 seria um típico isolante de Mott, sendo o “*gap*” aberto por efeitos de correlação elétron-elétron, na sua fase de baixa temperatura [5].

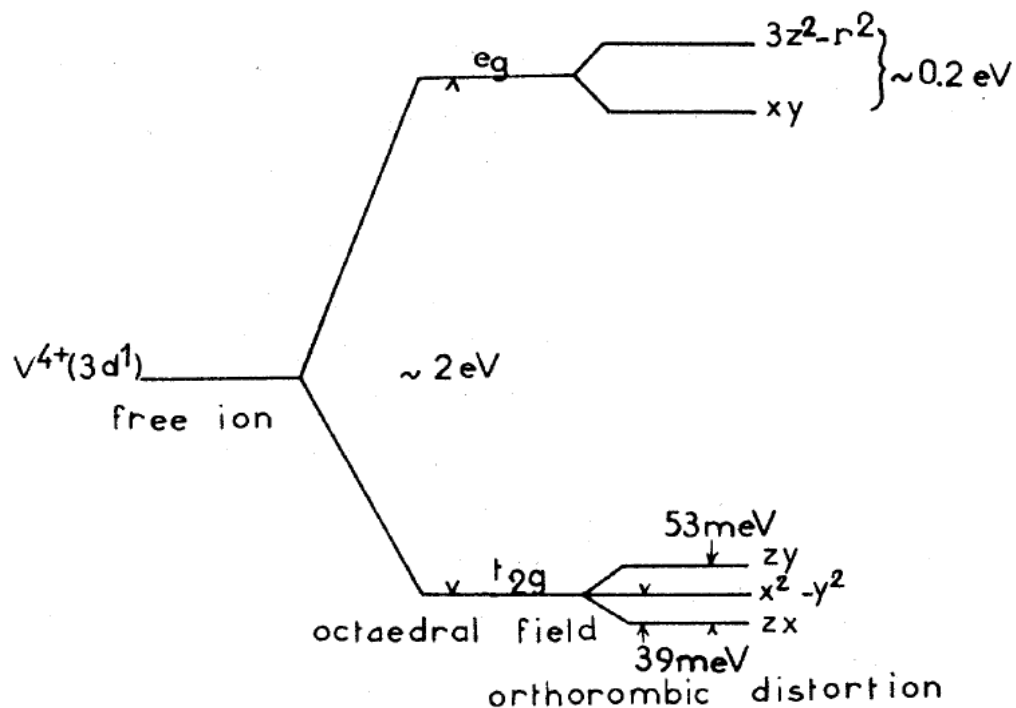


Figura 2.7: Diagrama mostrando o “splitting” dos níveis de energia dos átomos de V devido a ação do campo cristalino. Ref. [4].

Um modelo incorporando tanto a energia de correlação elétron-elétron como as interações elétron-rede como a origem do “*splitting*” das bandas [31], indica 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.

Considerando tudo o que foi apresentado até aqui, vale frisar o papel importante dos elétrons da banda π^* na transição [4]. Os elétrons da banda π^* na fase metálica blindam a energia de correlação elétron-elétron. Na fase isolante, entretanto, a hibridização entre a banda π^* e os orbitais $2p\pi$ do oxigênio aumentaria devido à distorção cristalina, de modo que a banda π^* eleva-se em energia e torna-se vazia. Logo, a energia de correlação entre os elétrons da banda $d_{||}$ é realçada, levando a um “*splitting*”, e criando um “*gap*” de Hubbard entre a metade de mais baixa energia da banda $d_{||}$ e a banda π^* , que não é “*split*ted”. Portanto, este material seria classificado como um isolante de Mott-Hubbard [32].

Cálculos da estrutura eletrônica do VO_2 baseados na aproximação de densidade local (LDA) para as fases M1 e R com o potencial de correlação de Ceperley-Alder, célula de forma variável e métodos de ondas planas [32], encontraram parâmetros estruturais em acordo com os medidos experimentalmente. Na fase isolante, por causa da formação de pares V-V causados pela distorção cristalina, seria criado um “*pseudogap*”. Assim, este isolante poderia ser classificado como um isolante de Peierls. Entretanto, os cálculos para o “*gap*” levaram a um valor (-0,04 eV), muito diferente do experimental (0,6 eV [5]), discrepância que poderia ser atribuída às limitações do LDA para a estimativa de “*gaps*”.

Esta classificação recebeu críticas [33] pelo fato de que estes cálculos foram feitos para apenas uma das fases isolantes do VO_2 , a fase M1, e que a formação de pares V-V pelos V^{4+} não permite fazer uma distinção clara se a transição é do tipo Mott-Hubbard ou Peierls. A favor da classificação como Mott-Hubbard, existe o fato de que este tipo de indeterminação não se aplica às outras fases isolantes do VO_2 (secção 2.1). Experimentos com NMR e EPR [27] mostram que a cadeia em “*zig-zag*” da fase M2 comporta-se magneticamente como cadeias de Heisenberg $S = 1/2$. Logo, estas cadeias em M2 seriam consideradas como isolantes de Mott-Hubbard. Portanto, levando em conta que 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 bandas (Peierls) [33].

O princípio físico desta transição semicondutor-metal continua ainda sendo debatido e estudado. Um trabalho em fotoemissão em filmes finos de $\text{VO}_2/\text{TiO}(001)$ [34] evidencia uma forte interação elétron-elétron e elétron-fônon. Outros estudos, através de cálculos com o método C-DMFT (Cluster Dynamical Mean-Field Theory) [35] e GW [36], chamam a atenção para a importância dos efeitos de correlação elétron-elétron. Já um cálculo da estrutura eletrônica baseado no método TB-LMTO-ASA [37] discutindo a estrutura em termos do modelo usual de orbital molecular, mostra que 77% do “*splitting*” da banda $d_{||}$ é baseada na interação elétron-rede e os outros 23% seriam causados por efeitos de correlação elétron-elétron.

2.3 Aplicações.

Enquanto ocorre a transição metal-isolante do VO_2 , há uma mudança muito grande na condutividade elétrica, por um fator de até 10^5 em monocristais e 10^4 em filmes finos policristalinos [34, 38]. A transmitância óptica na região do infravermelho para os comprimentos de onda compreendidos entre $2 \mu\text{m}$ e $12 \mu\text{m}$ também muda consideravelmente e medidas de susceptibilidade magnética indicam a mudança de uma fase paramagnético, na fase de alta temperatura, para um ordenamento “não magnético” na fase de baixa temperatura [34]. Tanto as medidas de condutividade elétrica quanto as ópticas, apresentam uma histerese quando a amostra é aquecida e resfriada próximo a temperatura de transição, sendo a largura desta histerese relacionada com a microestrutura da amostra [7, 101-114].

A Figura 2.8 mostra a parte real da condutividade óptica [$\sigma_1(\omega)$] do VO_2 em função da frequência (em eV) para duas temperaturas diferentes: uma abaixo da transição de fase e outra acima. 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 importante nesta condutividade. Esta mudança faz com que a radiação na faixa do infravermelho possa ser transmitida na fase de baixa temperatura e seja bloqueada na fase de alta temperatura. Portanto, uma janela com

uma película de VO_2 seria capaz de automaticamente controlar o aquecimento de um ambiente de acordo com a temperatura externa [39].

Para ser interessante comercialmente, a temperatura de transição deverá ser diminuída até aproximadamente 20°C e a transmitância da luz visível terá de ser aumentada e ser uniforme para fornecer uma visão incolor, já que os filmes que produzimos apresentam uma cor amarelada e aspecto translúcido [39].

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 tem recebido maior atenção pode-se destacar o uso de W [40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47], Mo [48, 49, 50, 51], Nb [51], Li [52], Al [52], F [53, 54], Sn [55], TiO_2 [56], W + Ti [57] e W + F [58]. 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 aproximadamente 6%).

Trabalhos mais recentes mostram resultados promissores com a dopagem de Mg, levando a temperaturas de transições mais baixas e coeficientes de transmissão maiores na parte visível do espectro eletromagnético [59]

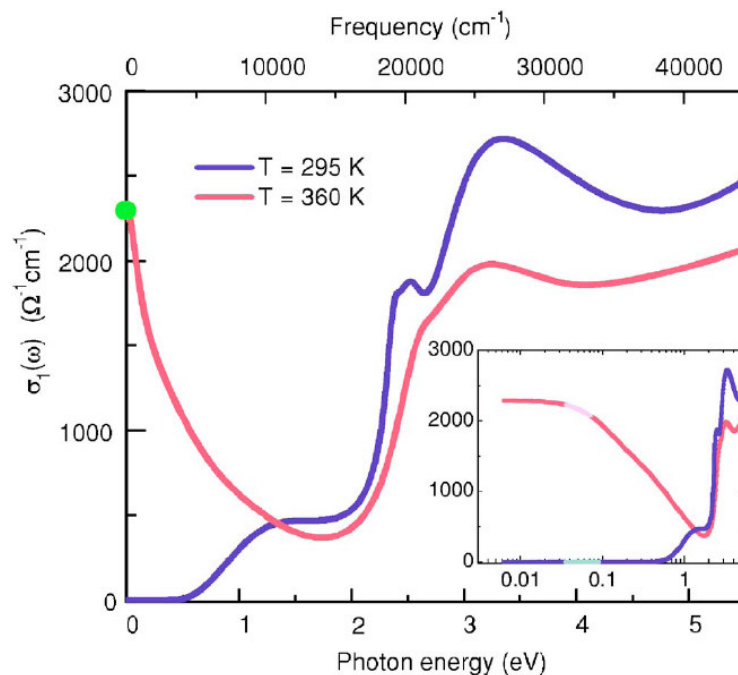


Figura 2.8: Parte real da condutividade ótica $\sigma_1(\omega)$ do VO_2 na fase isolante ($T=295\text{ K}$) e na fase metálica ($T=360\text{ K}$). O "inset" é o mesmo dado em escala logarítmica (em eV). Ref. [60].

A pequena transmitância do VO₂ no espectro visível (usualmente entre 30% e 40%) pode ser aumentada pela fluoração do filme [54] ou aplicando camadas anti-refletivas tais como SiO₂ [61, 62, 63], ZrO₂ [64] e TiO₂ [65]. Além disso, estas camadas anti-refletivas também ajudam a proteger o filme de oxidação ou hidratação causada pela exposição ao ar por um longo período [61].

Como dito anteriormente, geralmente o VO₂ possui uma cor amarelada e esta deve ser mudada para que este material possa ser usado na produção de janelas. No entanto, nanopartículas de metais nobres, tais como Ag e Au, geralmente apresentam cores intensas devido à seletividade da absorção e espalhamento de luz resultante de ressonâncias de “*plasmons*” superficiais localizados (LSPR) [66, 67]. Esta ressonância provoca uma banda de absorção anômala no espectro visível e próximo do infravermelho. O comprimento de onda de pico (chamado de ISPR) desta banda é altamente sensível a muitos fatores tais como tamanho de partículas, forma e composição bem como a matriz dielétrica adjacente. Mudanças no ISPR podem levar a mudanças de cores. Deste modo, foi proposta a introdução de efeitos LSPR em VO₂ para mudar a sua resposta espectral [66, 67, 68].

Filmes finos de VO₂ também são materiais excelentes para aplicações tecnológicas, tais como bolômetros IR não resfriados [69], de revestimento termocrômico [70], óptico e holográfico [71], sistemas de armazenagem [72, 73], scanners a laser [74], dispositivos de chaveamento de fibras ópticas [75], chaveamento ultra rápido [76, 77], dispositivos radiadores inteligentes para naves espaciais [78], sensores de gás baseados na MIT do VO₂ [79].

2.4 Filmes Finos de VO₂

Várias técnicas diferentes de produção de filmes finos de VO₂ vem sendo empregadas [80]. Dentre muitas podemos citar diferentes formas de “*sputtering*”: “RF *reactive sputtering*” de alvo de vanádio metálico [81, 82, 83, 84, 85], de alvo de VO₂ [86] e de alvo de V₂O₅ [87], “DC *reactive sputtering*” [88, 89], “RF-*inverted cylindrical magnetron sputtering*” [90], “*ion beam sputtering*” [9, 91] e “*inductively coupled plasma assisted sputtering*” [92]; “*Laser Ablation*” [93]; métodos Sol-gel [94,

95, 96, 97], “*Pulsed Laser Deposition*” [98]; “*electrochemical anodic oxidation*” [99] e evaporação térmica [100].

Seja qual for a técnica utilizada, a quantidade de oxigênio disponível, a temperatura em que o substrato é aquecido e/ou o “*annealing*” após a deposição e a espessura do filme fino são fatores importantes que acabam interferindo no tamanho de grão e, conseqüentemente, refletindo nas propriedades da transição como pode ser visto nas Figuras 2.9 a 2.13. 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, alcança-se um melhor termocromismo nos filmes com maior tamanho de grão [101, 102, 103, 104], como pode ser visto comparando-se o “*inset*” da Figura 2.13 com a Figura 2.12. Aumentos da largura da histerese com o aumento do tamanho de grão também foram reportados sendo atribuída como causa a competição entre os efeitos de cristalinidade e tamanho de grão que interferem no número de centros de nucleação da transição [105]. Além disso, a forma da histerese medida na superfície dos filmes difere muito daquela obtida para a amostra como um todo devido a inhomogeneidade eletrônica encontrada na superfície do filme [106].

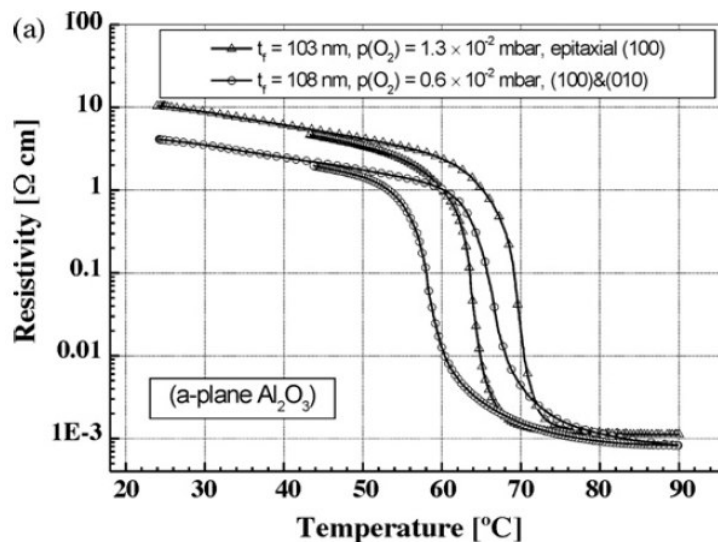


Figura 2.9: Influência da variação da pressão parcial de O_2 nas curvas resistividade em função da temperatura para um filme fino de VO_2 depositado sobre Al_2O_3 por “*pulsed laser deposition*”. Ref. [114].

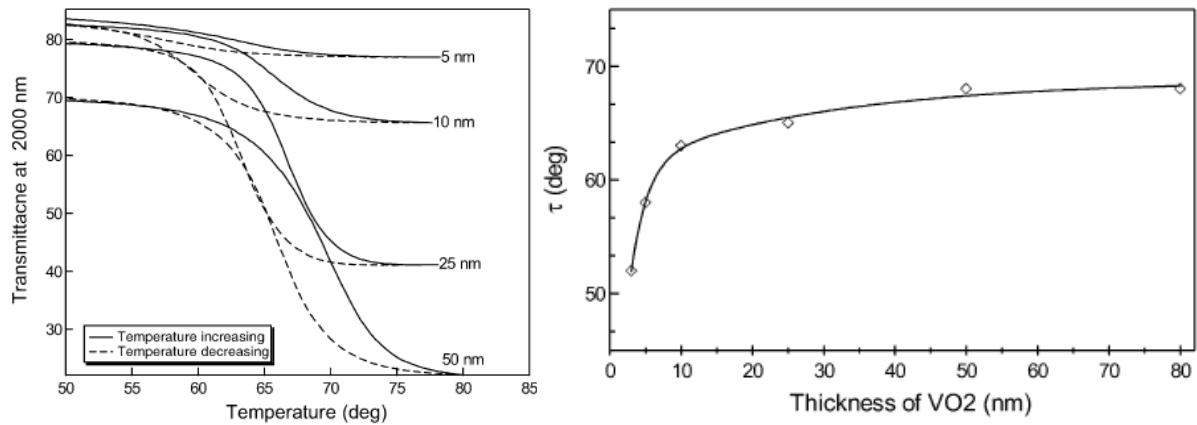


Figura 2.10: Histereses térmicas da transmitância óptica no comprimento de onda de 2000 nm para diferentes espessuras de filmes finos de VO_2 (esquerda). Na direita, a figura mostra a dependência da temperatura de transição de fase τ com a espessura de filmes finos de VO_2 . Ref. [113].

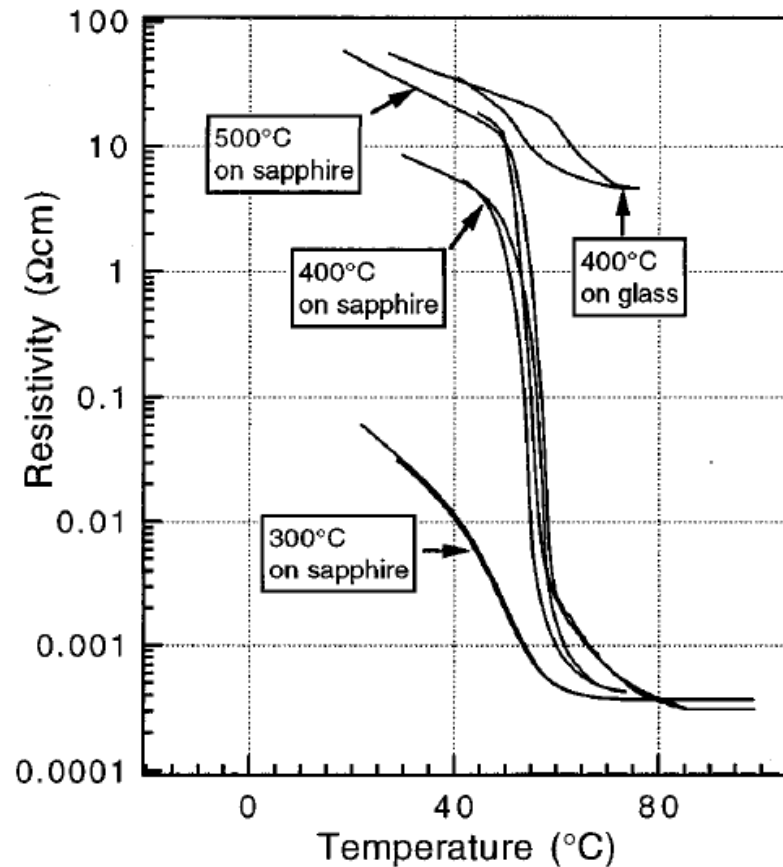


Figura 2.11: Curvas de resistividade em função da temperatura para filmes epitaxiais de VO_2 depositados sobre safira a diferentes temperaturas, em comparação com um filme depositado sobre vidro. Ref. [119].

Vários tipos de substratos já foram e ainda vem sendo usados na deposição dos filmes finos de VO_2 tais como vidro [84, 102, 104, 107], Si [102, 105, 108],

$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ [101, 109] além do uso de diferentes metais [110] e Kapton HN [111] como camada “buffer”. Os parâmetros de crescimento mudam para cada tipo de substrato, mas os filmes formados geralmente apresentam-se texturizados quando as espessuras são maiores que ~ 100 nm com crescimento em forma de colunas [88, 101], como pode ser visto na Figura 2.14. O crescimento epitaxial de filmes de VO_2 também foi feito com sucesso em substratos de safira com diferentes orientações cristalinas [112, 113], MgO [114] e em TiO_2 (001) e (110) [115, 116].

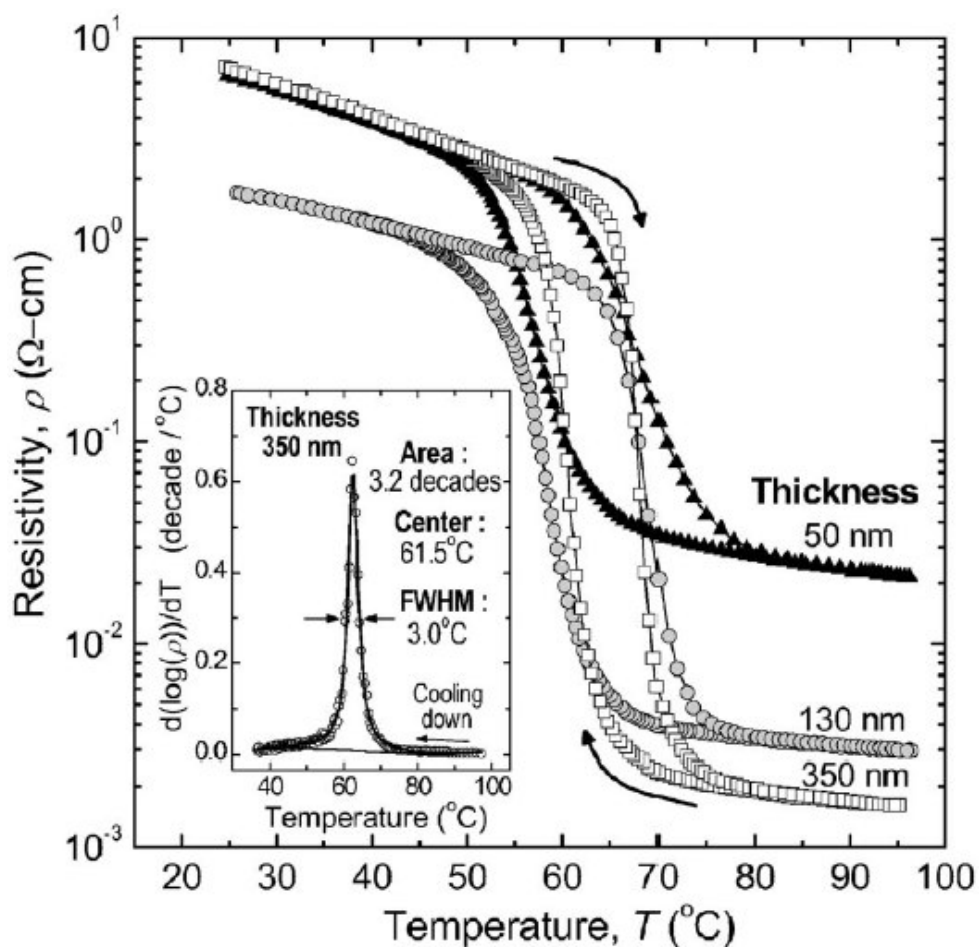


Figura 2.12: Efeito da variação da espessura em curvas de resistividade em função da temperatura. O “inset” mostra um exemplo de análise quantitativa feito através da derivada da curva da amostra de 350 nm. Ref. [101].

O VO_2 apresenta texturas diferentes de acordo com o tipo do substrato de safira. Na safira r o filme é texturizado nos planos (100) [117, 118] e (111) [118], na safira c no plano (010) [114, 117] e na safira (110) a textura e a temperatura de transição dependem da temperatura de crescimento do filme [119]. Além disso as

transições são bastante abruptas e intensas podendo chegar a até 4 ordens de grandeza [120].

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. Assim, há uma alteração na temperatura de transição que pode ser reduzida a até 17°C [121], sendo a forma da histerese elétrica muito sensível a espessura do filme [122]. 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 distância dos pares V-V e aumenta a temperatura de transição dos filmes de VO_2 [123, 124].

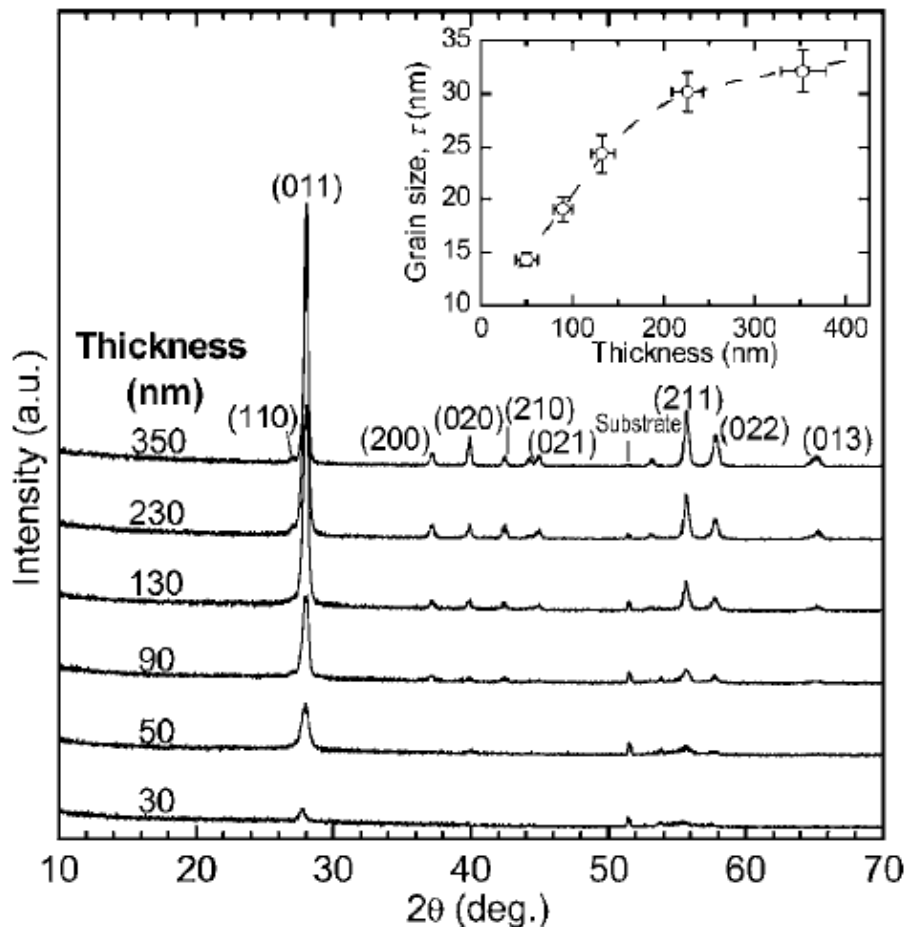


Figura 2.13: Difratogramas a temperatura ambiente em função da espessura dos filmes da fig. 2.11. O “inset” mostra a variação do tamanho médio de grão com a espessura do filme. Ref. [101].

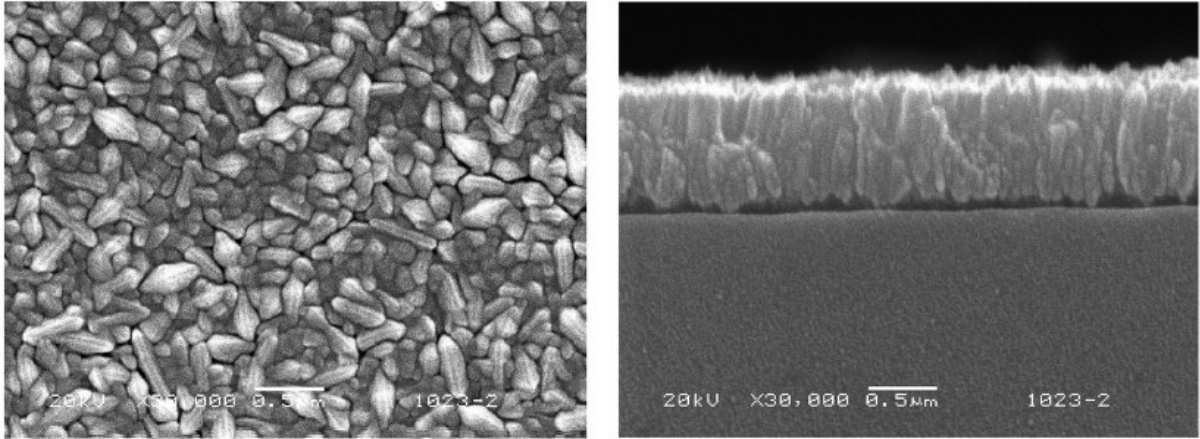


Figura 2.14: Microscopias eletrônicas de um filme de 1000 nm de VO₂ vista da superfície (esquerda) e em seção transversal (direita). Ref. [88].

3 TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão descritos os métodos de fabricação, caracterização estrutural e espectroscopia de impedância (IS). Todo o trabalho experimental foi realizado no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos (LMMM) do Departamento de Física da UFSM.

3.1 Deposição por “*Magnetron Sputtering*”

Uma das técnicas mais usadas na produção de filmes finos é a deposição por “*Magnetron Sputtering*”. Todos os filmes produzidos neste trabalho foram depositados por esta técnica no sistema de deposição do LMMM. No que segue será feita uma pequena descrição do sistema e do método utilizado (vide APÊNDICE C para maiores detalhes sobre a técnica de “*sputtering*”) para a produção dos filmes do presente trabalho.

3.1.1 Deposição.

O sistema de “*sputtering*” do LMMM está baseado em uma plataforma de vácuo de uma evaporadora industrial BALZERS modelo BAK600 modificada. O vácuo é produzido por um sistema de bomba rotativa e difusora em série com “*trap*” de nitrogênio líquido (que não está sendo usado pois não há uma linha de nitrogênio instalada no LMMM), capaz de atingir uma pressão de base limite de aproximadamente 8×10^{-7} mbar. Esta câmara ainda possui dois motores de passo SLO SYN WARNER ELECTRIC com resoluções de 40.000 passos/volta (usado na movimentação do porta-substrato) e 10.000 passos/volta (usado na movimentação

do “*Shutter*” o qual controla a exposição ou não do substrato ao plasma), dois controladores de fluxo de gás MKS modelo 1179A22CR15V..S (argônio e oxigênio) para a faixa de 0 - 200 cm³/min (ou sccm), medidor de pressão BARATRON MKS para a faixa de 0 - 100 mTorr, dois canhões AJA para alvos de 2”, dois canhões escamoteáveis (confeccionados na oficina mecânica do IF da UFRGS também para alvos de 2”), uma fonte de alimentação RF5S RFPP (RF), uma fonte AJA 600 AJA INTERNATIONAL INC. (RF) e duas fontes de alimentação MDX 500 ADVANCED ENERGY (DC), permitindo deposição de até 4 materiais sem a quebra de vácuo a partir de alvos de materiais isolantes ou condutores. Possui também um sistema de estrangulamento do tipo persianas basculantes entre a câmara de processos e a bomba difusora com o objetivo de diminuir o fluxo de bombeamento para que seja possível atingir-se uma pressão parcial do gás desejado sem que seja necessário um grande fluxo desse mesmo gás. O diagrama esquemático deste equipamento pode ser conferido na Figura 3.1.

Para a deposição dos filmes de óxido de vanádio, decidiu-se usar a técnica de “*sputtering* reativo” de um alvo metálico de vanádio maciço (com 99,5% de pureza adquirido em comércio especializado) em uma atmosfera composta por uma mistura de argônio (Ar) e oxigênio (O₂), que eram controlados pelos dois controladores de fluxo MKS citados acima, sendo um para o Ar e o outro para o O₂. Mas no decorrer deste trabalho, o controlador de fluxo de O₂ veio a estragar e o mesmo foi substituído por uma válvula agulha Edwards LV10K (manual). Através do controle da razão entre as pressões parciais de Ar e O₂ (além do controle da temperatura do substrato) podemos ajustar, em princípio, a estequiometria do filme formado. Mas mesmo que não tivesse estragado o controlador de fluxo de O₂, ainda teríamos que conviver com o problema de trabalhar em uma escala muito pequena do fluxo de O₂, pois para produzirmos VO₂, necessitamos não mais que 5% da pressão parcial de Ar para o O₂ (este valor depende da temperatura do substrato [17]) e para isso o controlador de fluxo trabalhava em um valor menor que 1% do fundo de escala podendo acarretar em um erro de medida do fluxo. Ou seja, não tínhamos certeza da quantidade de O₂ dentro da câmara de deposição e isso se refletia nas medidas difração de raios-X (os difratogramas nos mostravam que não tínhamos formação de filmes puros de VO₂) que vinham sendo feitas até então.

Para resolver este problema, o LMMM adquiriu recentemente um Analisador de Gás Residual (RGA) Hiden Analytical WR13122 RC RGA (HAL7) Analiser HPR30

System, que será descrito mais adiante, que possibilitou uma calibração bem mais precisa da quantidade relativa de O_2 em relação à atmosfera de Ar. Com este equipamento percebeu-se que a válvula agulha não possui uma abertura linear logo no início de sua escala, somente após algumas voltas é que sua abertura torna-se linear. A calibração da válvula agulha não é possível, pois não há uma relação bem determinada entre a posição do controle da válvula agulha e o fluxo de O_2 .

Para assegurar que o filme apresentaria uma estrutura cristalina durante a deposição e que o VO_2 fosse formado, o substrato foi mantido aquecido a uma temperatura de 500°C (salvo indicação em contrário). O aquecimento de substratos em uma câmara de vácuo não é um trabalho fácil. Normalmente, este tipo de aquecimento é feito através de resistores cobertos com uma camada cerâmica ou lâmpadas de alta potência [128, 129]. No caso dos resistores, a cerâmica (se não for de boa qualidade) apresenta uma grande porosidade e acaba por atrapalhar o processo de produção do vácuo da câmara (ocorrendo degasificação), não permitindo que seja obtida uma atmosfera com pressão ideal e composição apropriada para a deposição dos filmes [128]. 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 do canhão é acionado, já que os fios tem de estar desencapados para evitar a degasificação. Este problema foi solucionado por João Tibúrcio Dias de Oliveira e Claudiosir Roque dos Santos em trabalhos anteriores [125, 126, 127] usando um circuito para alimentação da lâmpada desacoplado do circuito da rede por um transformador isolador 1/1 e posterior retificação da corrente com ponte de diodos com o terminal positivo sendo ligado a carcaça (massa) da câmara. Para aumentar a eficiência deste sistema foi usada uma lâmpada halógena de 1000W posicionada no foco de um refletor refrigerado com água. O refletor deve ser refrigerado para que não haja aquecimento de regiões indevidas da câmara bem como dos terminais de contato elétrico da lâmpada. Aquecedores comerciais por irradiação usam lâmpadas isoladas, ou seja, as lâmpadas aquecem indiretamente o substrato e estas estão expostas a atmosfera ambiente, minimizando assim a degradação, ou seja, a diminuição da temperatura com o passar do tempo [128, 129]. No caso do LMMM, o aquecedor fora desenvolvido no próprio laboratório em trabalhos anteriores [126, 127] e neste trabalho ele foi aperfeiçoado para minimizar a degradação da temperatura com o tempo devido a oxidação dos contatos elétricos da

lâmpada. Um diagrama esquemático do circuito elétrico usado para este aquecimento pode ser visto na Figura 3.2 e o aquecedor, integrado na câmara, pode ser visto na foto da Figura 3.3 (como descrito na legenda) e no esquema da Figura 3.1.

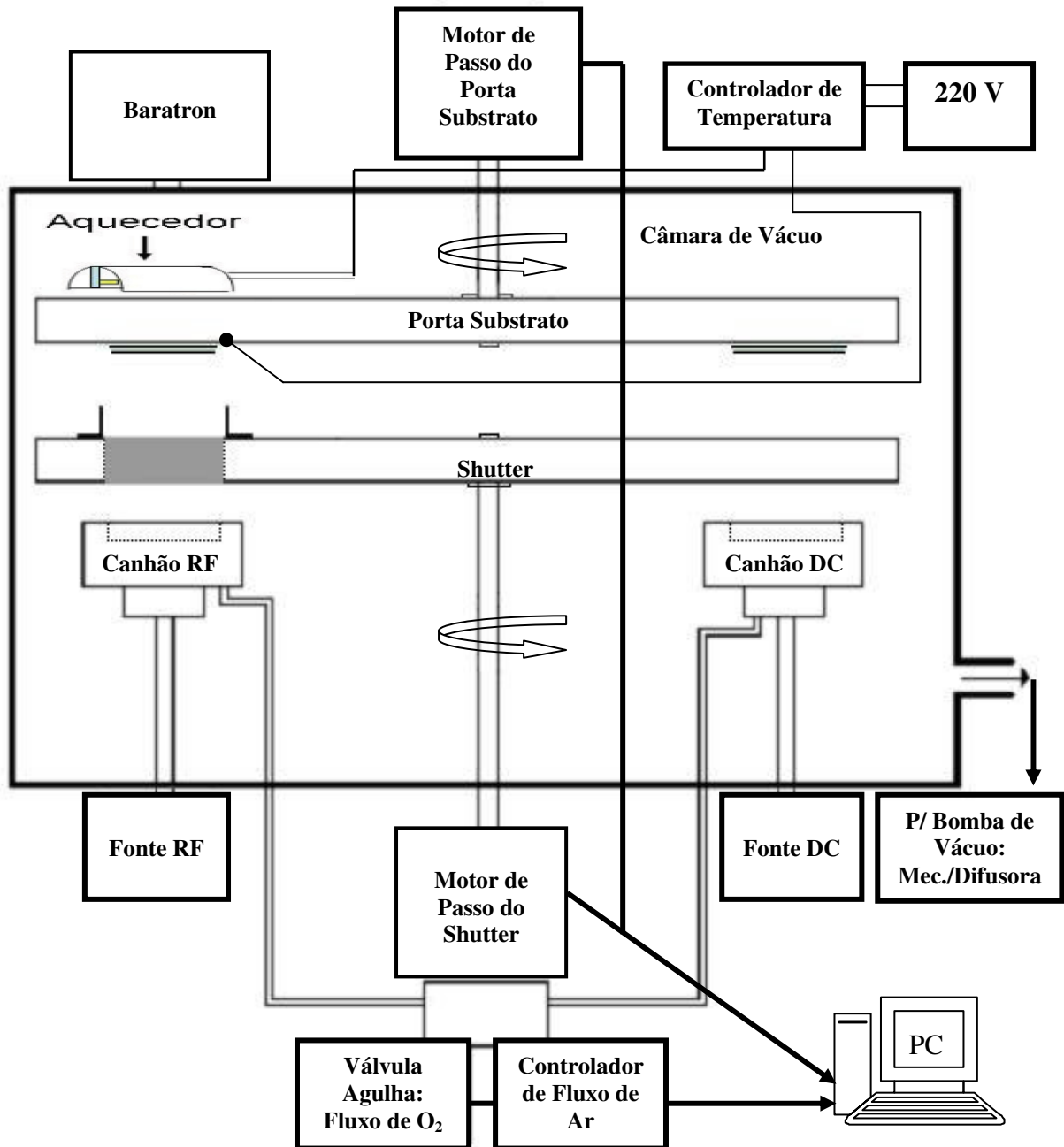


Figura 3.1: Representação esquemática do sistema de "sputtering" do LMMM.

Após o sistema de vácuo atingir a pressão de base ($\sim 10^{-7}$ mbar), o procedimento usado para a deposição dos filmes é o seguinte:

1. O Ar é admitido na câmara a um fluxo de 20 *sccm* ajustado no controlador de fluxo (que é controlado por um PC e um software específico desenvolvido em MS-QBasic 4.5 no próprio LMMM);
2. O segundo passo é reduzir o fluxo de bombeamento. Isso é feito usando o estrangulamento por persianas o qual é acionado por um cilindro e controlado manualmente. Para um fluxo específico de gás injetado próximo aos canhões, este estrangulamento permite ajustar a pressão de deposição na câmara. Então, é regulada a relação entre a pressão na câmara e o fluxo de Ar de modo que um fluxo de 20,0 *sccm* crie uma pressão de 5,0 *mTorr* apenas alterando a posição das persianas;
3. É feito um ajuste fino no fluxo de Ar de modo que pressão da câmara fique em 5,2 *mTorr*. Quando usamos substratos de Si, depositamos uma camada “*buffer*” de SiO₂ para garantir o isolamento elétrico entre filme e substrato e evitar a formação de silicetos;
4. Para acionar a descarga do plasma no canhão RF é necessário aumentar o fluxo de Ar de modo que aumente a pressão parcial de Ar dentro da câmara. Assim que é acionada a fonte, ainda precisa-se causar uma perturbação. No caso, abrimos e fechamos o “*Shutter*” para acionar o plasma. Com o plasma ligado (e o “*Shutter*” fechado) diminui-se o fluxo de Ar para o valor configurado no passo 3. Ajusta-se a potência do canhão RF para o valor desejado e espera-se em torno de 10 min. para realizar o pré-*sputtering*, necessário para “limpar” a superfície do alvo;
5. Após o pré-*sputtering*, aciona-se o software dedicado (muito parecido com os usados em sistemas CNC - Controle Numérico Computadorizado) que controla os motores de passo os quais posicionam o porta-substrato e o “*Shutter*” nas suas devidas posições, iniciando assim, o processo de deposição e controlando o tempo necessário de exposição do substrato ao plasma conforme a espessura desejada;
6. Após o término da deposição da camada “*buffer*”, desliga-se o plasma do canhão RF com alvo de SiO₂.
7. Repete-se o passo 4. para fazer, agora, a deposição do vanádio. Mas agora, juntamente com a atmosfera de Ar, será introduzido o O₂;

8. Enquanto o passo 4. é executado, o aquecedor é acionado com a temperatura ajustada para um valor desejado (em torno de 500°C, salvo indicação em contrário);
9. O fluxo de O₂ é ajustado na válvula agulha de forma que a pressão parcial de O₂ seja um percentual da pressão parcial de Ar (em torno de 2,5 %). Usando para isso, a ajuda do RGA;
10. Repete-se o passo 5.;
11. Terminada a deposição, desliga-se o aquecedor, o plasma e fecha-se os fluxos de Ar e O₂.

As amostras usadas neste trabalho para caracterização elétrica através da IS foram produzidas com pressões parciais de O₂ que representam de 1 a 5% da pressão parcial de Ar. O buffer de SiO₂ quando usado foi depositado com uma potência de 50W num canhão RF e o VO₂ foi depositado com uma potência de 70W no outro canhão RF.

Optou-se pelo uso do vidro dentre os muitos outros substratos disponíveis, pois este permite medidas elétricas sem o risco de “*shunting*”. Além do vidro foram usados substratos de Si (111), Safira orientada randomicamente, Safira (012) r-cut.

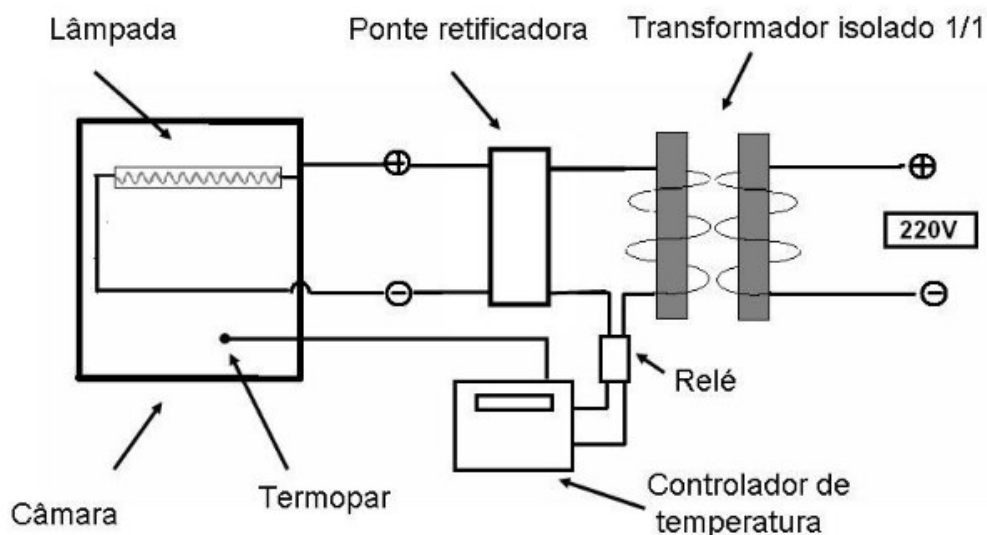


Figura 3.2: Esquema elétrico do circuito usado para o aquecimento do sistema de “sputtering” do LMMM desenvolvido em trabalhos anteriores [126, 127].

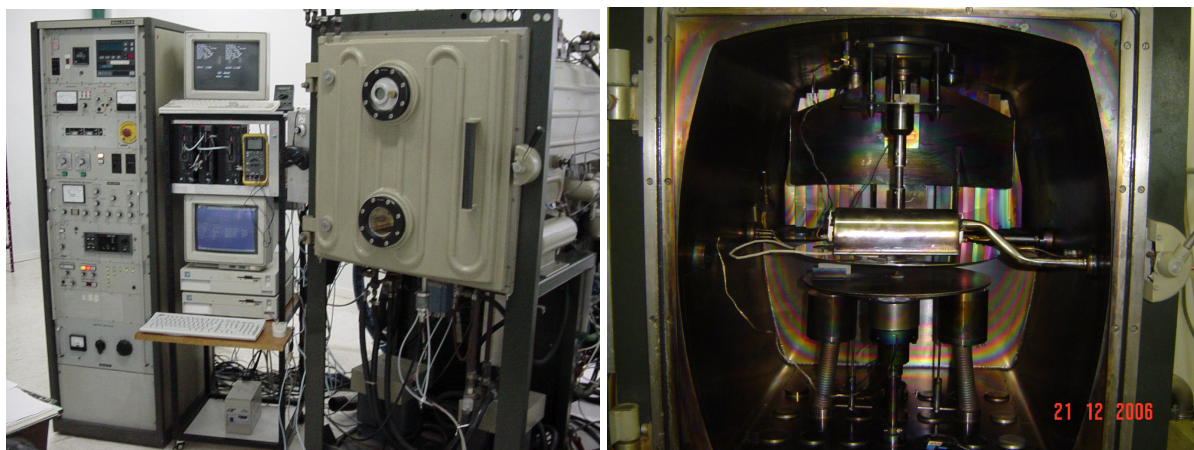


Figura 3.3: A esquerda, foto do sistema “sputtering” do LMMM. A direita foto apenas da câmara de vácuo com a porta aberta, onde pode-se ver o aquecedor a frente e no meio, os canhões embaixo, bem como o “Shutter” logo acima deles. O “fio” branco é o termopar que mede a temperatura no porta substrato.

3.2 Analisador de Gás Residual (RGA)

Um analisador de gás residual ou “*residual gas analyzer*” (RGA) é em geral, um simples e pequeno espectrômetro de massa, tipicamente projetado para controle de processos e monitoração de contaminação em sistemas de vácuo. Utilizando tecnologia quadrupolo, existem duas implementações, que utilizam uma fonte de íons aberta (“*open ion source*” - OIS) ou uma fonte de íons fechada (“*closed ion source*” - CIS) [130]. RGAs podem ser usados em aplicações de alto vácuo, tais como câmaras, sistemas de estudo de superfícies, microscópios de escaneamento de superfícies, etc. Os RGAs são usados, em muitos casos, para monitorar a qualidade do vácuo e detectar traços de impurezas em ambientes de baixa pressão de gás. Essas impurezas podem ser medidas na ordem de até 10^{-14} Torr, possuindo detectabilidade sub-ppm com ausência de interferências de fundo [130].

RGAs podem ser usados também como sensíveis detectores de vazamento de gás hélio (He). Podem ser usados também para verificar a integridade do vácuo, selamento ou vazamentos, vazamentos virtuais (desorção) e outros contaminantes de sistemas de vácuo em níveis de baixa pressão antes de um processo ser iniciado.

- “*Open Ion Source*”:

OIS é o tipo de RGA mais usado. Com simetria cilíndrica e axial, este tipo de ionizador vem sendo usado desde a década 1950 [130]. O tipo OIS geralmente é montado diretamente na câmara de vácuo, expondo o filamento e o anodo ao vácuo da câmara de processos, permitindo que todas as moléculas na câmara de vácuo mover-se facilmente através da fonte de íons. Geralmente a pressão de operação máxima é da ordem de 10^{-4} Torr e a detecção de pressão parcial mínima é de 10^{-14} Torr quando usado em conjunto com um multiplicador de elétrons secundários (SEM).

Os RGAs OIS medem níveis de gás residual sem afetar a composição do gás do ambiente em vácuo, embora existam algumas limitações as quais incluem:

- Desgaseificação de água da câmara, H_2 dos eletrodos OIS e da maioria das variedades de aço inoxidável da série 300 usados na câmara de vácuo, devidos a fonte de alta temperatura do catodo aquecido ($> 1300^\circ\text{C}$) [130].

- Desorção Estimulada de Elétrons (ESD) é notada por picos observados em 12, 16, 19 e 35 u.m.a. ao invés de ionização por impacto de elétrons de espécies gasosas, com efeitos similares aos efeitos de degasificação. Isto é freqüentemente neutralizado recobrando o ionizador com uma camada de ouro, que por sua vez, reduz a adsorção de muitos tipos de gases. O uso de platina e molibdênio é uma alternativa [130].

- “*Closed Ion Source*”:

Com aplicações que requeiram medidas a pressões de 10^{-4} e 10^{-3} Torr, o problema dos gases do ambiente e do processo podem ser significativamente reduzidos substituindo a configuração OIS pelo sistema CIS. Tal sistema é um ionizador na ponta de um filtro de massa quadrupolo e consiste em um curto e fino tubo de gás com duas aberturas para a entrada de elétrons e saída de íons. Os íons são formados próximos a uma placa de extração e à saída do ionizador. Um anel de alumina isola o tubo e os eletrodos do resto do quadrupolo do filtro de massa. Os íons são produzidos diretamente por impacto de elétrons na pressão do processo. Tal “*design*” tem sido aplicado em cromatografia de gás em instrumentos de espectroscopia de massa mediante adaptação do quadrupolo em analisadores de gás. A maioria dos sistemas CIS comercialmente disponíveis operam em uma faixa de 10^{-2} a 10^{-11} Torr e oferecem detectabilidade a nível de ppm acima do “*range*” de massa para processos com pressões entre 10^{-4} e 10^{-2} Torr. O limite superior é dado pela redução no livre caminho médio das colisões de íons neutros os quais

acontecem em altas pressões, e resulta em espalhamento dos íons e redução de sensibilidade [130].

O anodo CIS pode ser visto como um tubo de alta condutibilidade conectado diretamente a câmara de processos. A pressão na área de ionização é virtualmente a mesma do resto da câmara. Assim o ionizador CIS produz íons por impacto de elétrons diretamente na pressão do processo enquanto o resto do analisador de massa é mantido sob alto vácuo. Tal sistema provê boa sensibilidade e tempos de resposta mais curtos [130].

O RGA Hiden Analytical WR13122 RC RGA (HAL7) Analyser HPR30 System presente no LMMM é do tipo CIS. Possui dois sistemas de detecção, um Copo de Faraday (que é o tubo condutor descrito acima) e um SEM (que o permite detectar pressões parciais de até 5×10^{-14} Torr), capaz de detectar níveis da ordem de PPB em uma faixa de 0,40 a 200 u.m.a. [131]. Ele é ligado á câmara de “*sputtering*” através de uma mangueira de vácuo e flanges apropriadas. Dentro da câmara há um “*finger*” que coleta os gases bem próximo ao canhão que possui o alvo de vanádio, com a finalidade de garantir que a medida está sendo feita nas regiões próximas ao plasma do alvo de vanádio. O sistema HPR30 permite que sejam analisados os gases da câmara na pressão de fundo ($\sim 10^{-7}$ mbar) através de um registro que expõe o RGA diretamente ao vácuo da câmara. Pode-se analisar os gases de algum processo na câmara através de outro registro que permite a passagem dos gases, provenientes da câmara de processos, por um tubo capilar com um pequeno orifício. Dessa forma a pressão na câmara pode ser mais alta que a pressão máxima de trabalho do RGA (no nosso caso tipicamente 5 mTorr na câmara). A pressão máxima de trabalho no RGA é de $\sim 10^{-5}$ Torr [131].

Seu funcionamento depende da conversão das moléculas de gás em partículas carregadas, tipicamente íons positivos ou fragmentos. Esta conversão, é alcançada através de um bombardeamento por um feixe de elétrons (Electron Impact Ionization - EI) gerados por emissão termiônica de um filamento aquecido [131]. Os íons são extraídos para o filtro de massa, o qual os diferencia e seleciona os tipos para a detecção (Figura 3.4). Esse filtro de massa comumente é formado por um quadrupolo (Figura 3.5) como dito anteriormente. Os íons são diferenciados por sua razão massa/carga característica usando o campo RF/DC controlado do quadrupolo. A cada intervalo de escaneamento do campo RF/DC, somente um valor de razão carga/massa ressona com o campo e passa com sua trajetória inalterada

ao longo do eixo das barras do quadrupolo. Os outros, que são defletidos, são neutralizados quando chocam-se com as barras do quadrupolo. Os íons filtrados atingem o detector e a corrente de íons produzida é medida por um sensível amplificador. No Copo de Faraday (Figura 3.6) há uma aterrada e passiva superfície condutora com um eletrodo supressor de elétrons com a finalidade de evitar falsas medidas. Íons movendo-se velozmente atingem o copo causando uma chuva de elétrons secundários. O uso de um “copo” ao invés de uma placa, permite que todos os elétrons sejam coletados. A pressão parcial mínima que pode ser medida é da ordem de 10^{-11} Torr [131]. Já no Multiplicador de Elétrons Secundários (“*Secondary Electron Multiplier/Single Channel Electron Multiplier*” – SEM/SCEM), uma superfície é designada a gerar elétrons secundários (Figura 3.7). O íon choca-se com a superfície gerando 2 ou 3 elétrons os quais colidem novamente com a superfície gerando mais elétrons secundários, e assim por diante em um efeito cascata. A energia para essa cascata é provida por uma tensão aplicada a tal superfície. Os ganhos são da ordem de 10^3 e a pressão parcial mínima detectável fica na ordem de 10^{-14} a 10^{-13} Torr [131].

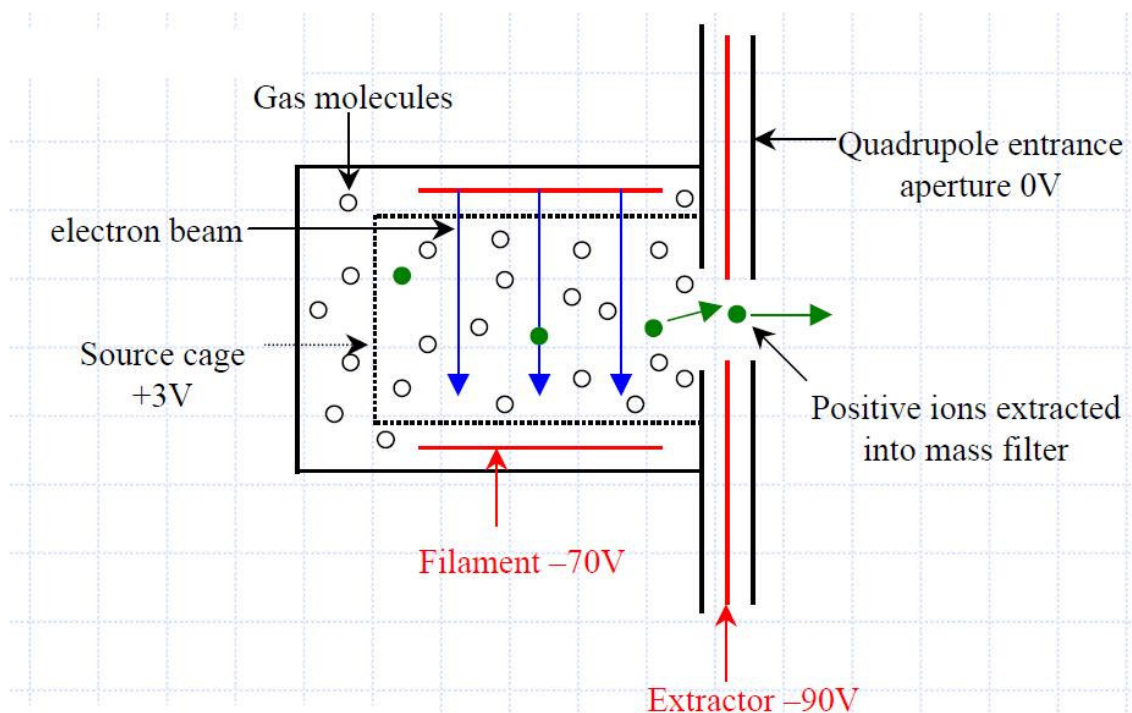


Figura 3.4: Representação esquemática do ionizador. Ref. [131].

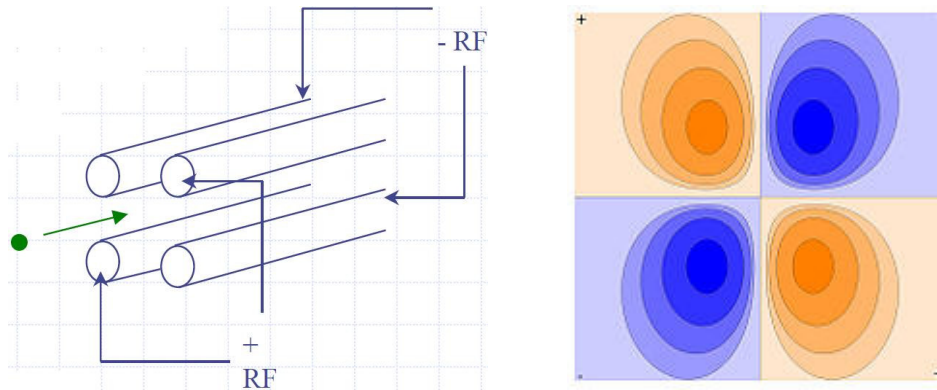


Figura 3.5: A esquerda, representação esquemática do filtro quadrupolo. O círculo verde representa um íon. A direita vemos as linhas equipotenciais de um quadrupolo. Ref. [131, 132]

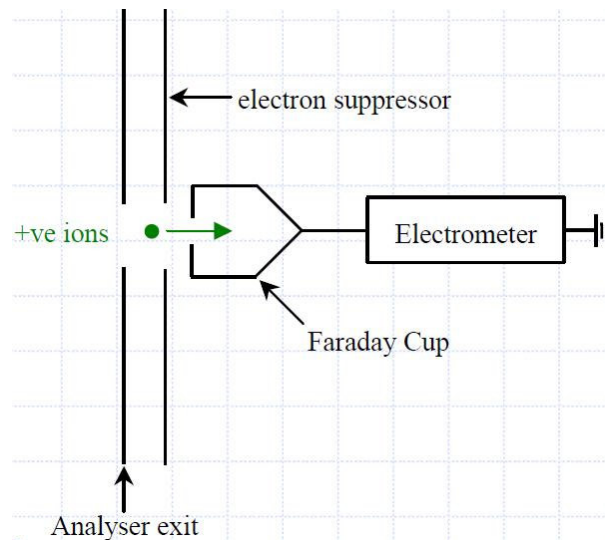


Figura 3.6: Representação esquemática do Copo de Faraday e eletrômetro. Ref. [131].

O Copo de Faraday possui baixo custo, é relativamente indestrutível (se a pressão no RGA acidentalmente subir, ele não estraga) e é bastante preciso, mas seu limite de detecção fica em torno de 10^{-11} Torr, e as medidas ficam relativamente lentas quando próximas ao seu limite inferior de detecção [131].

O SEM/SCEM (Figura 3.7) tem seu limite de detecção na faixa de 10^{-14} Torr e é capaz de realizar medidas rápidas. Mas é um dispositivo caro, se desgasta, sua sensibilidade depende do tipo de gás que se está analisando, depende do tempo e também da aplicação para o qual for aplicada, além de a pressão máxima de trabalho não poder passar de 10^{-5} a 10^{-6} Torr [131].

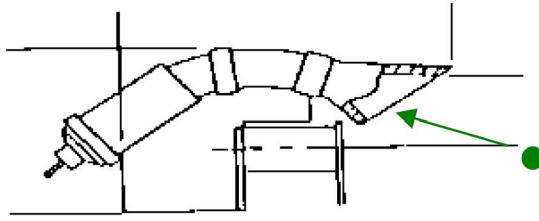


Figura 3.7: Representação esquemática de um SEM/SCEM. Ref. [131].

O RGA não interpreta dados, isso cabe ao usuário! Os dados são apresentados como um perfil de picos de massa/carga. Para interpretá-los precisamos identificar o íon pai, tipicamente a massa da partícula (átomo ou molécula) neutra. Identificar os fragmentos derivados, ou seja os Parâmetros de Quebra. A quebra acontece durante a ionização quando elétrons de alta energia são usados, que não somente ionizam as moléculas, mas também as fragmentam. Por exemplo o $C^{12}O^{16}$ tem um íon pai em m/e 28 ($C^{12}O^{16+}$) e tem picos de fragmento em m/e 16 (O^{16+}) e m/e 12 (C^{12+}). Este padrão pode diferenciar o $C^{12}O^{16}$ do N^{14}_2 , este possui picos em m/e 28 ($N^{14}_2^+$) e m/e 14 (N^{14+}). Outro exemplo pode ser visto na Figura 3.8 abaixo. Vale notar que CO/N_2 são isóbaros, ou seja mesma massa mas com composição diferente. Por isso a importância de se conhecer os parâmetros de quebra. Esses parâmetros estão diretamente relacionados com a energia dos elétrons usados, isto é, em condições normais o parâmetro de quebra é intrínseco de uma espécie [131]. Além de isóbaros, o RGA também detecta isótopos.

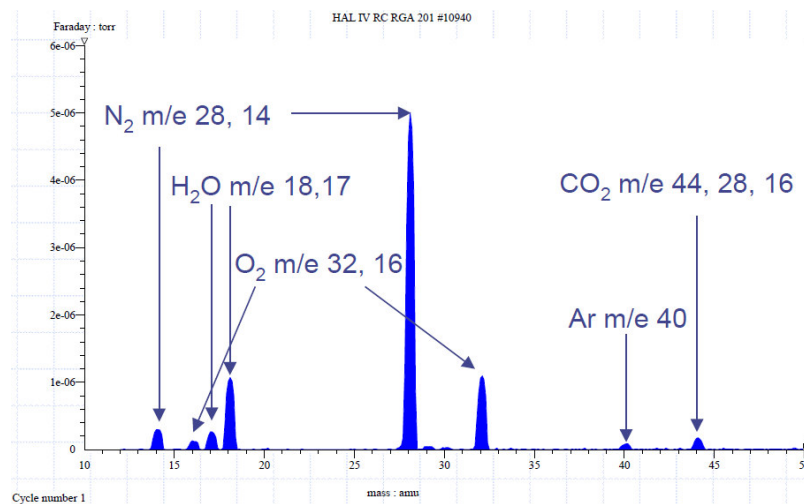


Figura 3.8: Espectroscopia de massa do ar atmosférico como exemplo de interpretação de parâmetros de quebra. Ref. [131].

3.3 Medidas de difração de raios-X

No LMMM, é utilizado o método do pó (*“powder method”*) para medidas de difração de raios-X. Uma amostra policristalina é formada por um conjunto de nanocristais que possuem uma orientação randômica (quando a amostra apresenta uma orientação preferencial, ela é dita texturizada) ao longo da mesma. O equipamento utilizado nessas medidas foi um difratômetro Bruker D8 Advance, formado 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.

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

Para as medidas de difração de raios-X com aquecimento do substrato, foi necessário colocar o aquecedor no porta-amostras e a amostra sobre a superfície deste. O aquecedor, que possui um controlador de temperatura informatizado, estabiliza a temperatura da amostra e a medida do espectro é feita para cada temperatura. Os espectros a baixo ângulo foram medidos com o difratômetro Bruker usando radiação incidente com feixes paralelos, obtidos através do uso de espelhos de Göbel, *“slits”* de detecção 0.1 mm e atenuador de Cu para evitar a saturação do detector em ângulos rasantes. A simulação dos dados para baixo ângulo foi feita com o programa IMD-Xop 4.2 [133]. Para alto ângulo, as simulações para determinadas estruturas cristalinas, foi usado o *“software”* TOPAS R v. 3.0 Difrac Plus Brücker (fornecido com o próprio equipamento de Raio-X).

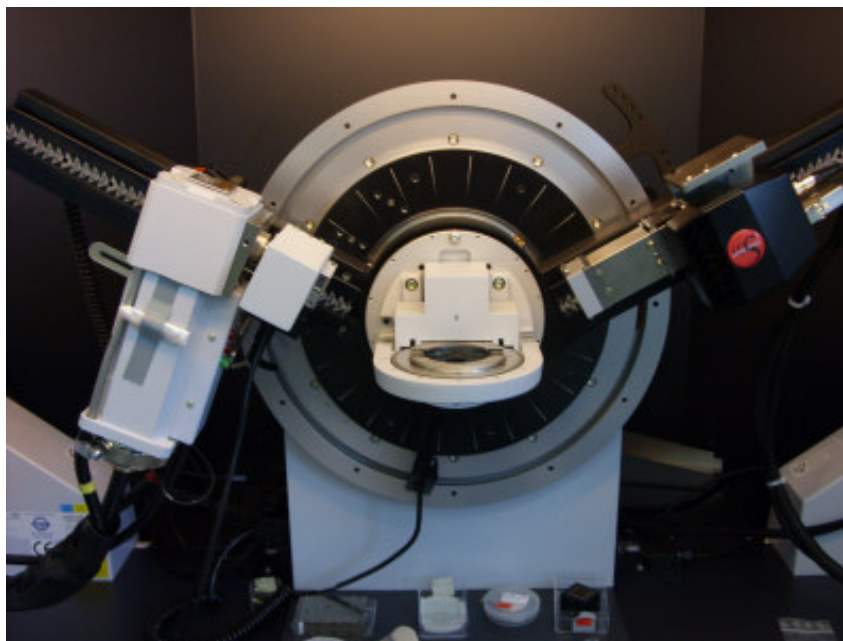


Figura 3.9: Foto do goniômetro do equipamento usado para as medidas de difração de raios-X Bruker D8 Advance.

3.4 Medidas de transporte DC em função da temperatura.

As medidas de resistência em função da temperatura foram realizadas utilizando um multímetro digital Agilent 34401A (no modo ohmímetro) para medir a resistência da amostra no modo duas vias, e um outro multímetro (do mesmo modelo e também no modo ohmímetro) para monitorar a temperatura através da aferição da resistência de um sensor de temperatura tipo PT-100 localizado próximo à amostra no porta-amostras (como pode ser visto na Figura 3.10 e também na Figura 3.15), ambos ligados a um computador que, também, controla uma fonte de corrente Kepco BOP 20-20, que fornece corrente para o aquecedor. A medida de resistência é feita de modo dinâmico, ou seja, o valor da resistência é adquirido ininterruptamente e concomitantemente com o aumento da temperatura, até um certo limite (neste caso 130 °C). O tempo de subida da temperatura (rampa linear) foi de 1h, e o tempo de descida variou, de 1h a 2h pois o esfriamento foi feito de forma natural (ou seja, exponencialmente).

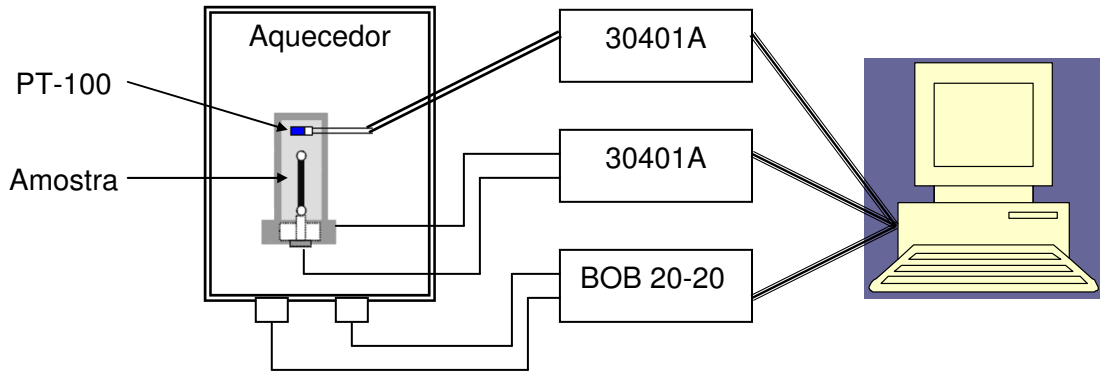


Figura 3.10: Esquema de medidas de transporte DC.

3.5 Medidas de Espectroscopia de Impedância (IS).

Para as medidas de IS para diferentes temperaturas foram utilizados um analisador de espectro HP 4396B com a opção 10 instalada, associado a um “kit” de teste de impedância HP 4396A1 para a faixa de 100 kHz a 1 GHz, um aparato experimental formado por dois amplificadores “Lock-In” Stanford SR-830 acoplados e um circuito auxiliar para a faixa de frequência de 0,1 Hz a 100 kHz descrito a seguir. Uma linha de transmissão de RF “microstrip”, para a afixação das amostras. O HP 4396B é um instrumento comercial que pode funcionar em diferentes configurações: analisador de rede, de espectro e de impedância. Este equipamento pode medir a impedância de amostras no intervalo compreendido entre 100 kHz e 1,8 GHz com o auxílio da mesa calibradora ou seja, o “kit” de teste de impedância HP 4396A1 (Figura 3.13). Este 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 3.11 B). Esta corrente percorre a amostra e nela é medida a diferença de potencial. Assim, a impedância da amostra é dada por:

$$Z = \frac{V_1}{I} = \frac{V_1}{V_2} R_0 \quad (3.1)$$

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

$$V_{Sample} = V_{set} \frac{Z_{Sample}}{(Z_{Sample} + R_0)} \quad (3.2)$$

$$V_{set} = \sqrt{10^{\frac{P_{Set}}{10}} \times 0,001 \times R_0} \quad (3.3)$$

onde P_{set} é a potência, em dBm , do sinal aplicado na amostra ajustada no equipamento, e V_{set} é a amplitude do sinal aplicado sobre a amostra. Nas medidas que serão apresentadas, $P_{set} = 20 \text{ dBm}$.

Toda a vez que o equipamento é ligado ou algum parâmetro (potência, faixa de frequência de trabalho, varredura em frequência logarítmica ou linear, etc.) é modificado, é necessário fazer uma calibração para que possam ser estabelecidos os padrões sobre os quais o equipamento irá trabalhar e descontar da medida a impedância da linha até o conector do porta amostras. Esta calibração é feita com elementos padrões comerciais (fornecidos pelo fabricante do equipamento) de circuito aberto, curto e carga (50Ω) com os parâmetros de medida previamente configurados. Esta calibração define um plano de referência no qual a precisão das medidas é otimizada. Mas a amostra não pode ser conectada ao plano de calibração, pois ela precisa estar presa aos conectores do porta-amostras. Logo, é necessário que o plano de calibração seja deslocado para a posição da amostra. Este deslocamento é aferido fazendo-se uma medida da admitância ($1/Z$) do porta-amostras vazio (ou seja: no aberto) alterando-se o parâmetro do comprimento elétrico da extensão da porta (medida de tempo alterado no equipamento) até que se consiga linearizar a medida da admitância ou seja, procura-se estabelecer uma admitância mínima possível. Idealmente este resultado deveria ser nulo em toda a faixa de frequências, mas não é o que acontece.

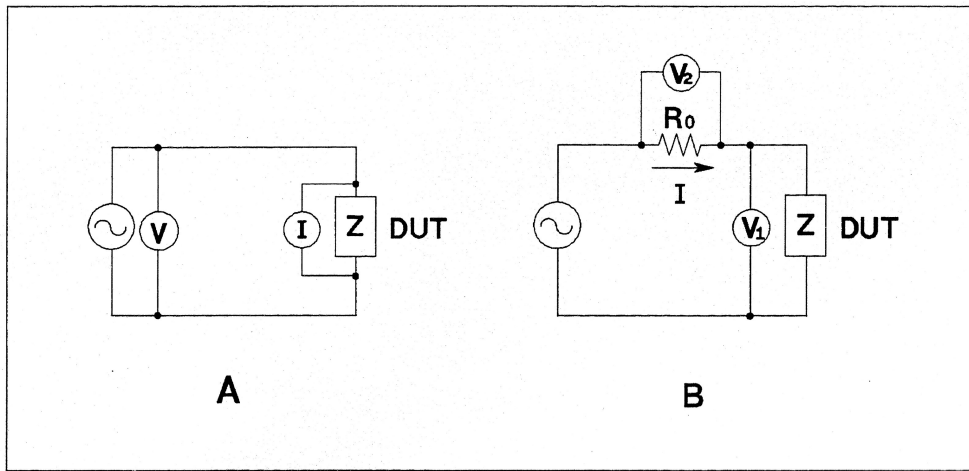


Figura 3.11: Diagrama do circuito usado pelo HP 4396B para fazer as medidas de impedância pelo método I-V (DUT= "Device Under Test"). Retirado de [134].

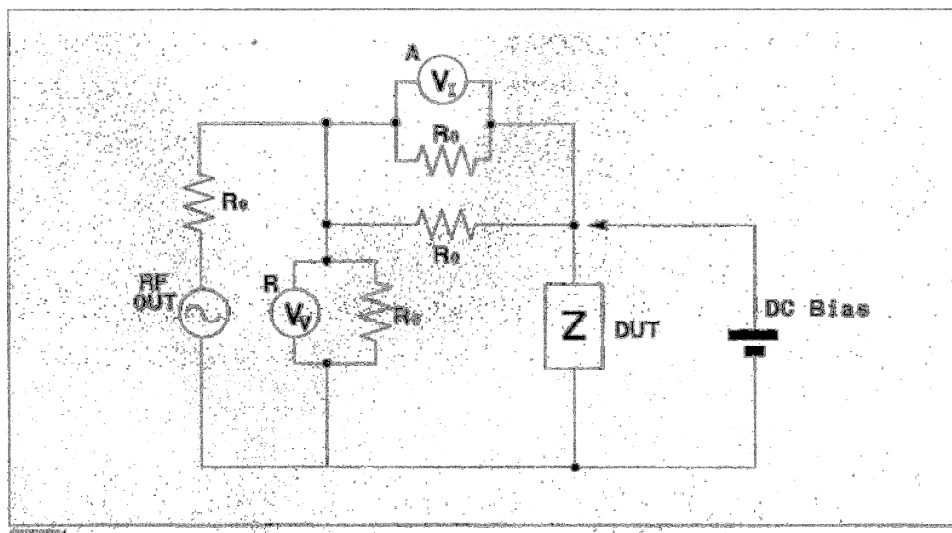


Figura 3.12: Diagrama de blocos do circuito do "kit" de teste de impedância HP 43961A [134].

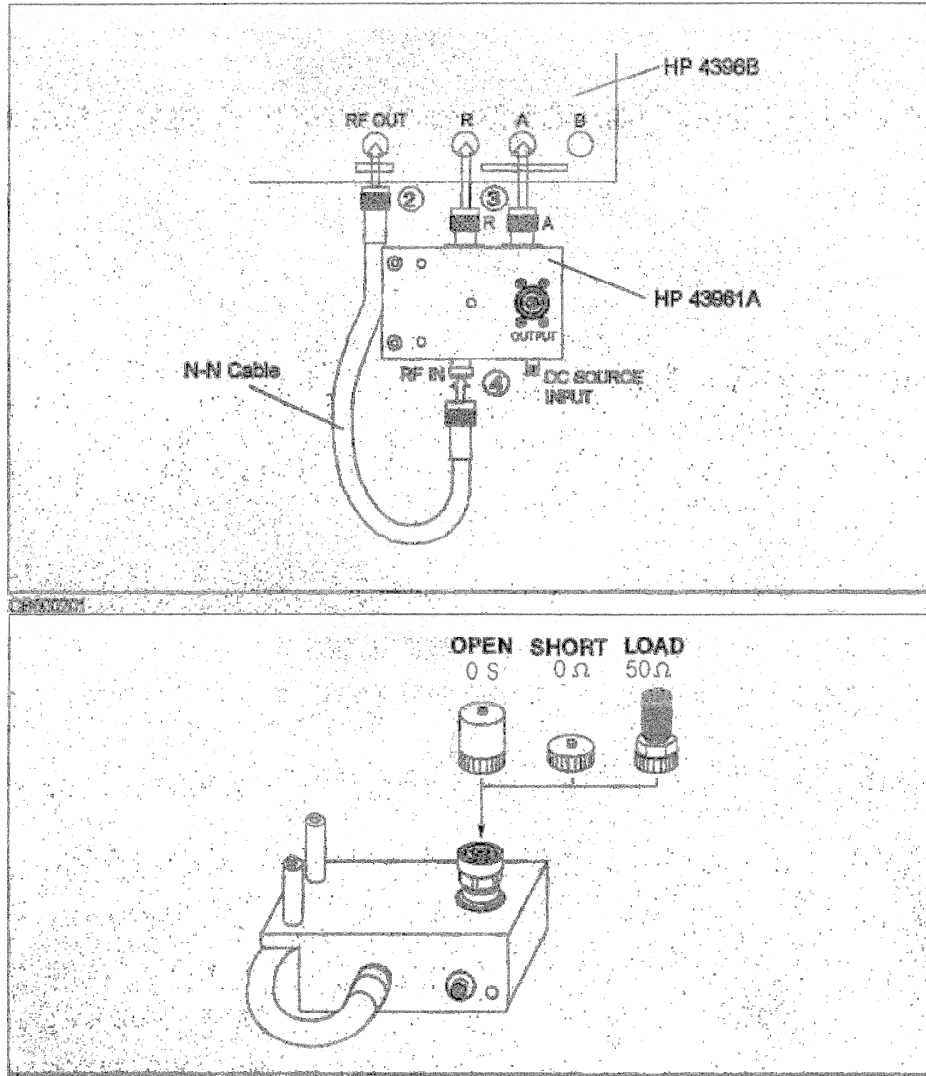


Figura 3.13: “Kit” de teste de impedância HP 4396A1 [134]

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 realizadas no HP4396A, 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 tipo “*microstrip*”, onde o condutor central é substituído pela amostra. O pino de contato entre a amostra e o conector é centrado em uma peça de teflon de aproximadamente 4 mm de altura (Figura 3.14). O teflon é um material adequado pois possui permissividade elétrica constante no intervalo de freqüências medido.

Para que as medidas em função da temperatura pudessem ser feitas com segurança, foi necessário que o porta-amostras fosse afastado da mesa de calibração do analisador de impedância. Isto foi realizado com a ajuda de um cabo coaxial apropriado (certificado para alta freqüência) sendo o processo de calibração efetuado 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 flutuações de temperatura. Uma foto do aparato pode ser vista na Figura 3.15. Um computador controla a temperatura (com um software desenvolvido em linguagem HPVee) do aquecedor através de uma rampa de aumento de temperatura ajustada de forma que demore aproximadamente 2 horas para ser executada.

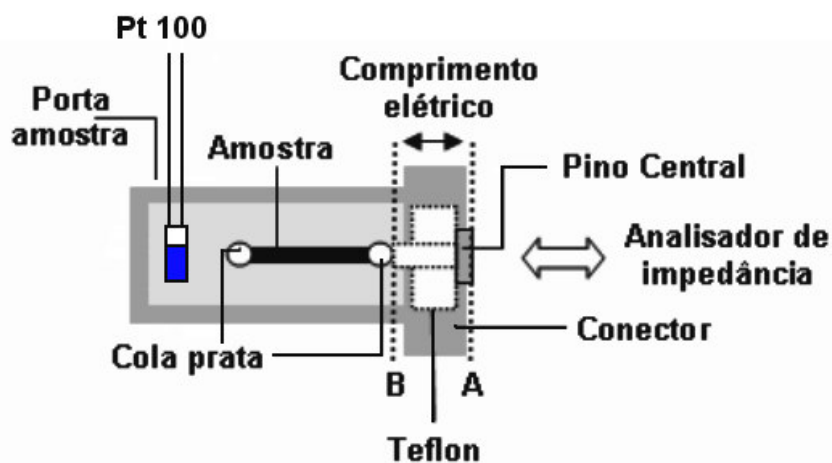


Figura 3.14: Diagrama esquemático do porta-amostras usado nas medidas de impedância e a direita foto de um porta-amostras com uma amostra montada .

Como cada varredura no intervalo de freqüências dura aproximadamente 4,3 s, esta rampa permite uma varredura das partes real e imaginária da impedância a

cada décimo de grau Celsius. Os arquivos resultantes das medidas foram armazenados em um PC, como apresentavam um tamanho elevado (~ 500.000 linhas), foi necessário o uso de rotinas computacionais para extrair e ordenar os dados (script desenvolvido para o software Origin™).

Já para as medidas em baixas freqüências (0,1 Hz - 100 kHz), foi usado um aparato experimental constituído de dois amplificadores “*Lock-In*” Stanford SR-830, um circuito auxiliar, que nada mais é do que um resistor de referência com valor conhecido ligado em série com conectores para a conexão dos cabos dos amplificadores e o porta amostras. Um esquema deste aparato pode ser visto na Figura 3.16. O mesmo porta-amostras da Figura 3.15, é ligado, através do cabo extensor descrito anteriormente, diretamente à saída do circuito auxiliar que pode ser visto na Figura 3.17.

Neste aparato, um amplificador “*Lock-in*” 1 aplica uma *ddp* senoidal com amplitude constante sobre a amostra e o resistor de referência que está ligado em série com a mesma. O “*Lock-in*” 1 mede também as componentes real e imaginária da tensão sobre o circuito que é formado pela amostra e o resistor de referência. Um outro “*Lock-in*” 2 é usado para medir apenas a queda de tensão (real e imaginária) sobre o resistor de referência. Os dois “*Lock-ins*” estão sintonizados em fase e freqüência. Portanto, o “*Lock-in*” 2 na verdade está monitorando a corrente que passa pelo circuito, pois sabemos de antemão o valor do resistor de referência. Para cada valor de freqüência, são anotados os valores mostrados nos dois “*Lock-ins*” e registrados em uma planilha do Origin™. Os valores de impedância da amostra são calculados conforme descrito a seguir:

A queda de tensão medida em todo o circuito pode ser escrita como:

$$V_T^* = V_{T_x} + iV_{T_y} \quad (3.4)$$

A queda de tensão no resistor de referência pode ser expressa por:

$$V_R^* = V_{R_x} + iV_{R_y} \quad (3.5)$$

Então a queda de tensão sobre a amostra em si separadas em suas componentes real x e imaginária y , são:

$$V_{a_x}^* = V_{T_x} - V_{R_x} \quad (3.6)$$

e

$$V_{a_y}^* = V_{T_y} - V_{R_y} \quad (3.7)$$

logo a impedância Z da amostra pode ser escrita como:

$$Z = \frac{V^*}{I} = R \frac{V_{a_x} + iV_{a_y}}{V_{R_x} + iV_{R_y}} \cdot \frac{V_{R_x} - iV_{R_y}}{V_{R_x} - iV_{R_y}} \quad (3.8)$$

$$Z = R \frac{V_{a_x} V_{R_x} - iV_{a_x} V_{R_y} + iV_{R_x} V_{a_y} + V_{a_y} V_{R_y}}{V_{R_x}^2 + V_{R_y}^2} \quad (3.9)$$

rearranjando os termos, temos:

$$Z = R \left[\frac{V_{a_x} V_{R_x} + V_{a_y} V_{R_y}}{V_{R_x}^2 + V_{R_y}^2} + i \frac{V_{a_y} V_{R_x} - V_{a_x} V_{R_y}}{V_{R_x}^2 + V_{R_y}^2} \right] \quad (3.10)$$

onde:

$$Z' = R \frac{V_{a_x} V_{R_x} + V_{a_y} V_{R_y}}{V_{R_x}^2 + V_{R_y}^2} \quad \text{e} \quad Z'' = R \frac{V_{a_y} V_{R_x} - V_{a_x} V_{R_y}}{V_{R_x}^2 + V_{R_y}^2}$$

são as componentes real e imaginária da impedância da amostra em função apenas da resistência de referência R e das tensões medidas nos 2 amplificadores “*Lock-Ins*”

Estas medidas foram feitas manualmente e repetidas para cada faixa de temperatura.

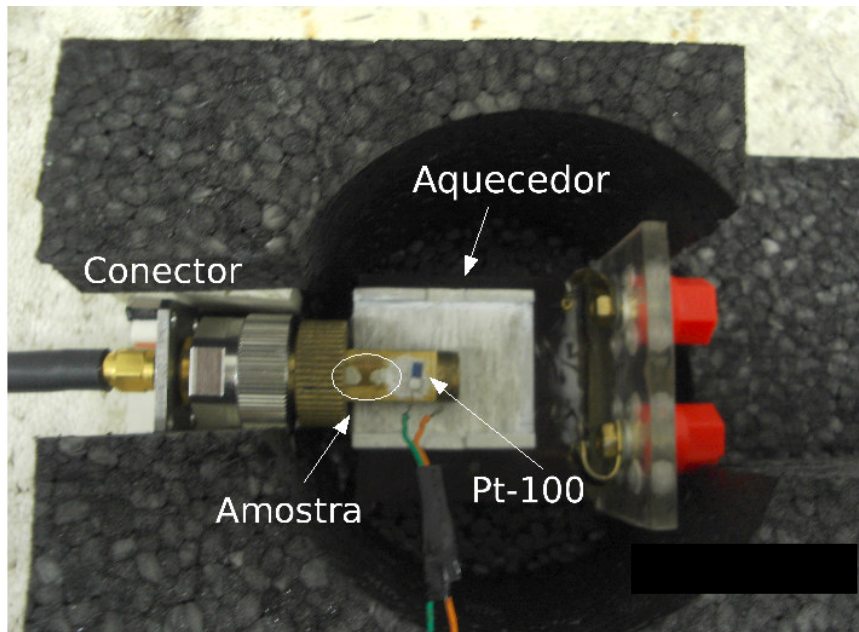


Figura 3.15: Fotografia da amostra colocada sobre o aquecedor para as medidas de impedância.

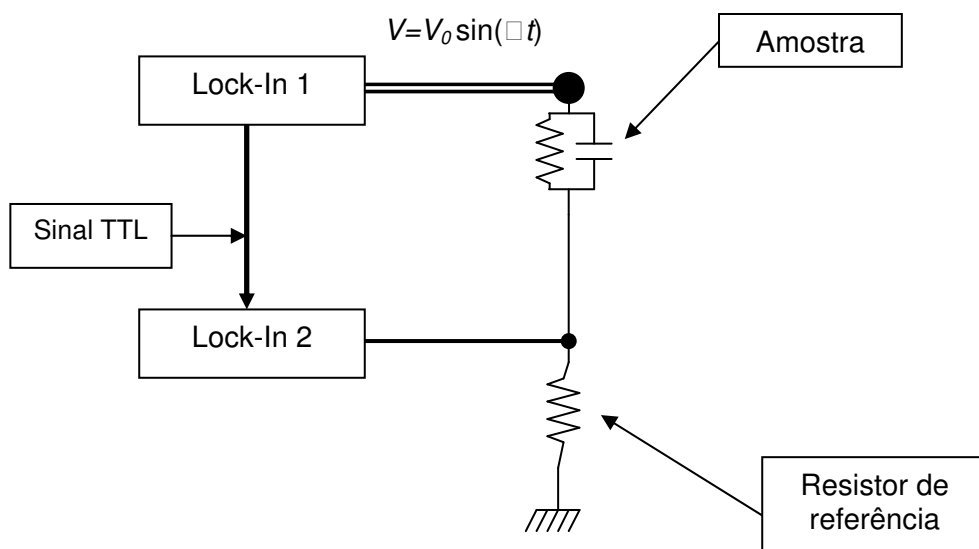


Figura 3.16: Aparato experimental para medição em baixa frequência.

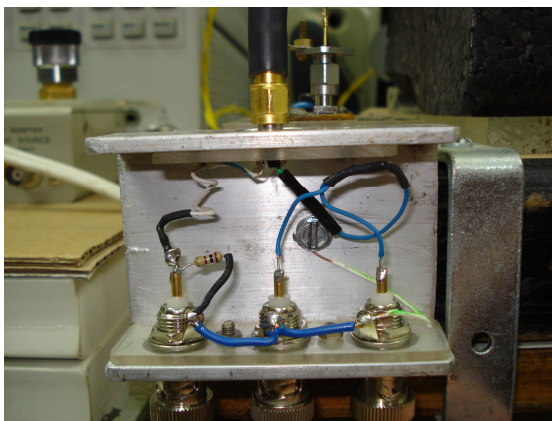


Figura 3.17: Foto do circuito auxiliar usado no aparato experimental para medição em baixa frequência. Trata-se apenas de um resistor de referência ligado em série com a amostra e conectores para ligar os cabos dos equipamentos.

No decorrer deste trabalho foram testados outros métodos para a aquisição dos dados de IS para baixa frequência, Em uma primeira tentativa aplicávamos uma corrente senoidal diretamente sobre a amostra através de uma fonte de corrente Keithley 6221 e medíamos a queda de tensão na amostra com um “*Lock-in*” Stanford SR-830 chaveado com a fonte de corrente. Este sistema, por algum motivo além da nossa compreensão mostrou-se ineficaz. Ele nos retornava valores errôneos nos limites de alta e baixa frequência, o que ficou demonstrado quando da medida de circuitos RC discretos.

Tentamos usar também um circuito eletrônico constituído de um Amplificador Operacional (OAmp.) de alta impedância LH0032CG junto com o “*Lock-In*” em modo corrente, configurado como amplificador de ganho 1 reportado na literatura [142], mas o mesmo mostrou-se difícil de trabalhar, pois este componente é muito sensível à eletricidade estática, queimando com muita facilidade, além de ser muito caro. Outro problema encontrado foi que quando a amostra transitava de isolante para metal, ou seja, sua resistência caía, deveria-se trocar o valor do resistor de referência para tentar manter o ganho igual a 1, o que gerava riscos adicionais de destruição do OAmp.

Tentamos também, usar no lugar do LH0032CG, um potenciostato. Este nada mais é que um amplificador operacional de altíssima impedância configurado no modo seguidor de tensão. O equipamento usado, no entanto, não permitia conseguir uma informação importante: a fase entre o sinal de corrente e tensão.

Inspirando-se nos arranjos pioneiros de medidas de IS, que usavam dois osciloscópios, um para medir a queda de tensão e outro para medir a corrente usando para isso um resistor em série com a amostra, decidimos então fazer isso não com osciloscópios, mas com dois amplificadores “*Lock-ins*”. A montagem do aparato experimental aparece na Figura 3.16. Testes em um circuito RC paralelo, reproduziram perfeitamente curvas teóricas como exemplificado na Figura 3.18.

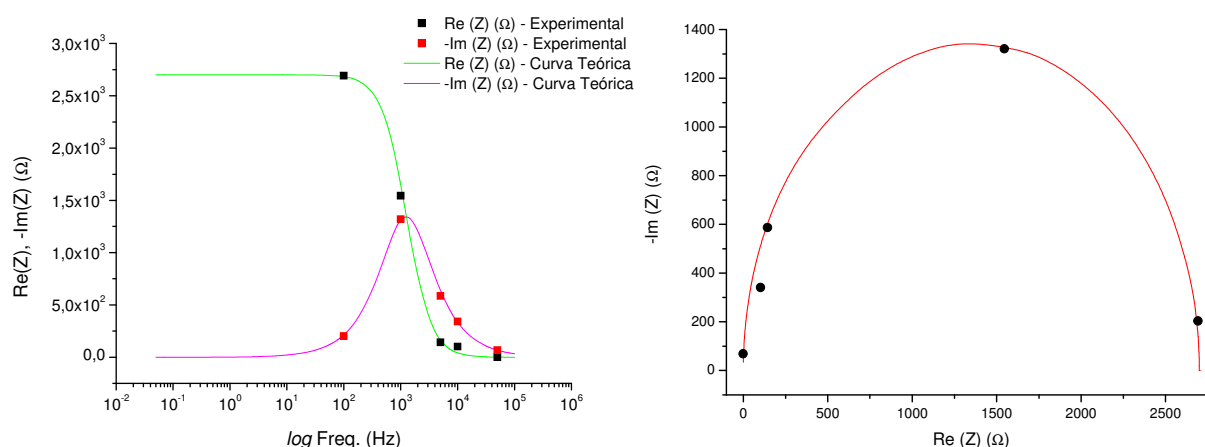


Figura 3.18: Espectro de impedância de um circuito RC paralelo ($R=2700\Omega$, $C=47\text{nF}$) a esquerda, e seu respectivo diagrama de Argand à direita. A linha cheia representa a curva teórica e os pontos são os dados experimentais.

Este arranjo mostrou-se bastante eficiente e nos permitiu estender a faixa de frequências abaixo de 100 kHz.

3.6 Microscopia de Força Atômica

Uma parte expressiva das amostras produzidas foi submetida à microscopia de força atômica (AFM), realizadas através de colaboração com a UNIPAMPA campus de Bagé. As imagens foram obtidas a temperatura ambiente e fornecem um mapa topológico das amostras. Informações quantitativas sobre tamanhos de grão e rugosidade foram obtidas utilizando o software Gwyddion 2.20 [139] e serão discutidas ao longo do trabalho.

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.

4.1 Deposição:

A Tabela 1 apresenta e nomeia as amostras produzidas sobre substratos de vidro, silício e safira em diferentes condições de deposição por “*magnetron sputtering*”.

Tabela 1: Tabela de amostras

| Amostra (Rodada Nº + Substrato) | Porcentagem de O ₂ | Substrato | “ <i>Buffer</i> ” | Temp. Depos. | Tempo Depos. |
|---------------------------------------|----------------------------------|----------------------|--------------------------|-----------------|-----------------|
| 1031Si | 1,5% | Silício (111) | SiO ₂ (0,2µm) | 500 °C | 2h |
| 1032Si | 2,2% | Silício (111) | SiO ₂ (0,2µm) | 500 °C | 2h |
| 1033Si | 3% | Silício (111) | SiO ₂ (0,2µm) | 500 °C | 2h |
| 1033V | 3% | Vidro | SiO ₂ (0,2µm) | 500 °C | 2h |
| 1034Si | 4% | Silício (111) | SiO ₂ (0,2µm) | 500 °C | 2h |
| 1034V | 4% | Vidro | SiO ₂ (0,2µm) | 500 °C | 2h |
| 1035Si | 5% | Silício (111) | SiO ₂ (0,2µm) | 500 °C | 2h |
| 1035V | 5% | Vidro | SiO ₂ (0,2µm) | 500 °C | 2h |
| 1039SaR | 2,5% | Safira Rand. Orient. | — | 500 °C | 2h |
| 1039SaM | 2,5% | Safira (012) r-Cut | — | 500 °C | 2h |
| 1039V | 2,5% | Vidro | — | 500 °C | 2h |

Os parâmetros de deposição ótimos para a obtenção de filmes puros de VO₂ apresentados na literatura mostram-se insuficientes como guia para a obtenção do material. Isto é especialmente válido para o percentual de oxigênio na atmosfera total de deposição. Trabalhos publicados recomendam percentuais entre 2 e 10 % de O₂ sobre a atmosfera total (Ar+O₂) [135, 136] mas parecem ser dependentes de

características específicas do sistema (como localização de sensores, forma de controle do fluxo, utilização ou não de campos magnéticos se a técnica é “*Magnetron sputtering*” ou “*sputtering*” convencional, se o bombardeamento é RF ou DC) e mesmo de parâmetros de deposição, como a potência. Um grande número de amostras de VO₂ foi produzido ao longo do tempo no LMMM com percentuais de O₂ nesta faixa. Estas amostras apresentaram graus variáveis de contaminação com outros óxidos de V e, mais importante, falta de reprodutibilidade (parâmetros aparentemente iguais levando a filmes com características diferentes), sendo portanto desconsideradas neste trabalho.

A razão pela qual o percentual do O₂ na atmosfera de “sputtering” é uma variável insuficiente é que há consumo de O₂ durante a deposição. O substrato, o alvo e as paredes da câmara ao formarem óxidos, retiram O₂ da atmosfera, quebrando a relação linear entre o fluxo e a pressão parcial dos gases reativos. Adicionalmente, o consumo de oxigênio depende de outros parâmetros como a temperatura do alvo e do substrato e a taxa de desgaste do alvo, para citar apenas os dois exemplos mais importantes.

A Figura 4.1, que apresenta a pressão parcial de oxigênio em função da abertura na válvula agulha (fluxo do O₂) para quatro processos diferentes reflete esta complexidade na deposição reativa do VO₂. As curvas da pressão parcial obtidas sem descarga (símbolos pretos) sistematicamente diferem das mesmas medidas feitas com a presença de plasma (símbolos vermelhos). Antes de passar à discussão das origens e conseqüências desta diferença, é importante ressaltar a falta de linearidade da abertura da válvula agulha com o fluxo de entrada de O₂ na câmara e, portanto, com a pressão parcial deste gás. Na ausência de descarga, quando o oxigênio é admitido na câmara e o sistema entra em equilíbrio (por equilíbrio entenda-se aqui o encerramento do processo de oxidação de paredes na câmara) a pressão parcial é uma função linear do fluxo e vai a zero junto com este.

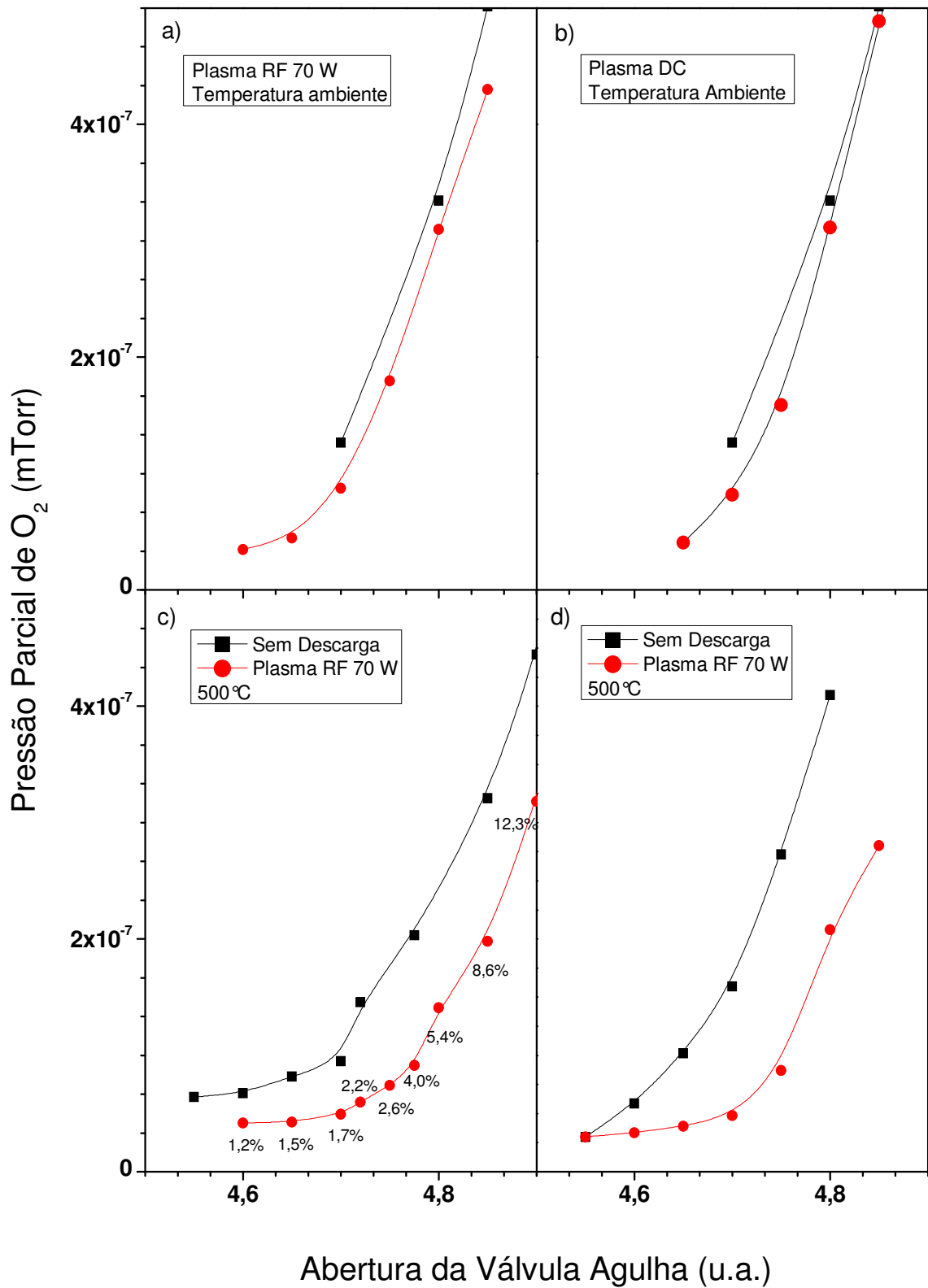


Figura 4.1: Pressão Parcial de Oxigênio em função da abertura da Válvula Agulha, com e sem descarga DC e RF e com e sem aquecimento.

Tal comportamento poderia ser utilizado como critério para estabelecer uma relação matemática entre a abertura da válvula agulha e o fluxo que permitiria, em princípio, a montagem das curvas da pressão parcial em função do fluxo. Tal conversão, no entanto, não foi adotada porque limitações técnicas na reprodutibilidade do bombeamento diferencial tornariam não confiável a atribuição de unidades (sccm, por exemplo) na variável independente. É importante ressaltar que, para o mesmo bombeamento diferencial (estrangulamento) uma abertura da válvula agulha impõe um fluxo específico, de forma que mesmo que as curvas fossem distintas, as diferenças entre as curvas com e sem descarga seriam preservadas se a variável independente fosse diretamente o fluxo, no lugar da abertura da válvula.

Os gráficos (a) e (b) da Figura 4.1 mostram que o processo de oxidação do alvo e das paredes ocorre mesmo quando a curva é realizada em temperatura ambiente. Isto é válido independentemente de a polarização do alvo de V ser DC ou RF. Uma vez aberta a descarga, a pressão parcial de O₂, para um mesmo fluxo, é inferior àquela medida sem descarga. Quando o fluxo de oxigênio entrando na câmara é baixo, parte do oxigênio é consumido na formação de óxido sobre o alvo e não contribui para a pressão parcial. Tal absorção é mantida pelo bombardeio iônico da descarga, que ejeta o óxido da superfície e a torna capaz de absorver mais oxigênio.

Este processo, que é tímido à temperatura ambiente, torna-se mais pronunciado quando o porta-substrato é mantido a 500 °C, temperatura utilizada nas deposições, como pode ser observado nas curvas (c) e (d) da Figura 4.1 (que são duas medidas iguais, mas demonstram resultados um pouco diferentes, provavelmente devido a pequenas variações nas condições iniciais, como imprecisão na abertura da válvula agulha e no estrangulamento da entrada da bomba difusora do sistema de “*sputtering*”). Uma vez que o “*Shutter*” foi mantido aberto na realização destas medidas, o alvo é irradiado e aquece, tornando a oxidação mais efetiva e mais pronunciada a diferença entre as curvas com e sem descarga.

Qualitativamente, o comportamento apresentado no “*sputtering*” reativo de vanádio segue aquele observado e modelado com sucesso em óxidos e nitretos estáveis e com estequiometria única, como Al₂O₃ ou TiN [149-152]. Os efeitos da descarga sobre a pressão parcial são bem menos pronunciados no caso do vanádio, porque este forma um grande número de óxidos diferentes, com estequiometrias e

energias de formação semelhantes. A subida rápida da pressão parcial quando da formação do óxido sobre o substrato, por exemplo, é substituído por um aumento suave que se aproxima da curva sem descarga apenas para fluxos maiores.

O processo de oxidação do alvo no “*sputtering*” reativo também pode ser seguido acompanhando a tensão aplicada sobre o canhão, com potência constante, em função da pressão parcial do O_2 . A Figura 4.2 mostra, para duas potências diferentes, a tensão DC sobre o canhão. Pode-se observar que a tensão DC aumenta para fluxos pequenos, sendo a subida coincidente com o aumento da pressão parcial. Isto ocorre porque a corrente começa a cair quando os óxidos são formados no alvo e, em potência constante, isto ocasiona o aumento da tensão, para fluxos maiores, que aumenta até atingir um valor de saturação. Como seria de se esperar, com potências de 80 W (ver curva em vermelho Figura 4.2) o aumento ocorre para fluxos maiores, porque a taxa de arrancamento do óxido cresce, exigindo mais oxigênio para suplantar a absorção no alvo. O aumento da tensão vem acompanhado de uma mudança na taxa de deposição sobre o substrato, em especial porque tensão DC não é adequada para o desbaste de material isolante pela formação de blindagem. Na falta de controle do fluxo de oxigênio e sua pressão parcial, muito mais complicado tecnicamente, a tensão DC é adequada para um mapeamento do processo. Tal ferramenta não pôde ser aqui usada porque adotamos a polarização RF do canhão, com equipamento que não oferece o recurso de medida da tensão.

Os valores percentuais da pressão parcial de O_2 , medidos com o espectrômetro de massa, sobre a pressão total durante o “*sputtering*”, medida tanto com o espectrômetro quanto com um Baratron, estão indicadas para o item (c) da Figura 4.1. Estes valores ilustram a insuficiência deste percentual como parâmetro para controlar a estequiometria do material depositado. Sendo o percentual estabelecido antes do início do processo de deposição, ele sofrerá reduções quando do acionamento do plasma, redução esta que dependerá de fatores como temperatura e potência. Alternativamente, o percentual poderá ser estabelecido após a abertura do plasma, mas aqui também o valor será pouco representativo da composição do material arrancado da superfície do alvo. A rigor, mais do que um valor específico para o percentual de O_2 na atmosfera reativa, é importante estabelecer em que faixa das curvas de pressão parcial e tensão em função do fluxo

é realizado o processo de deposição com a estequiometria adequada e propriedades morfológicas buscadas.

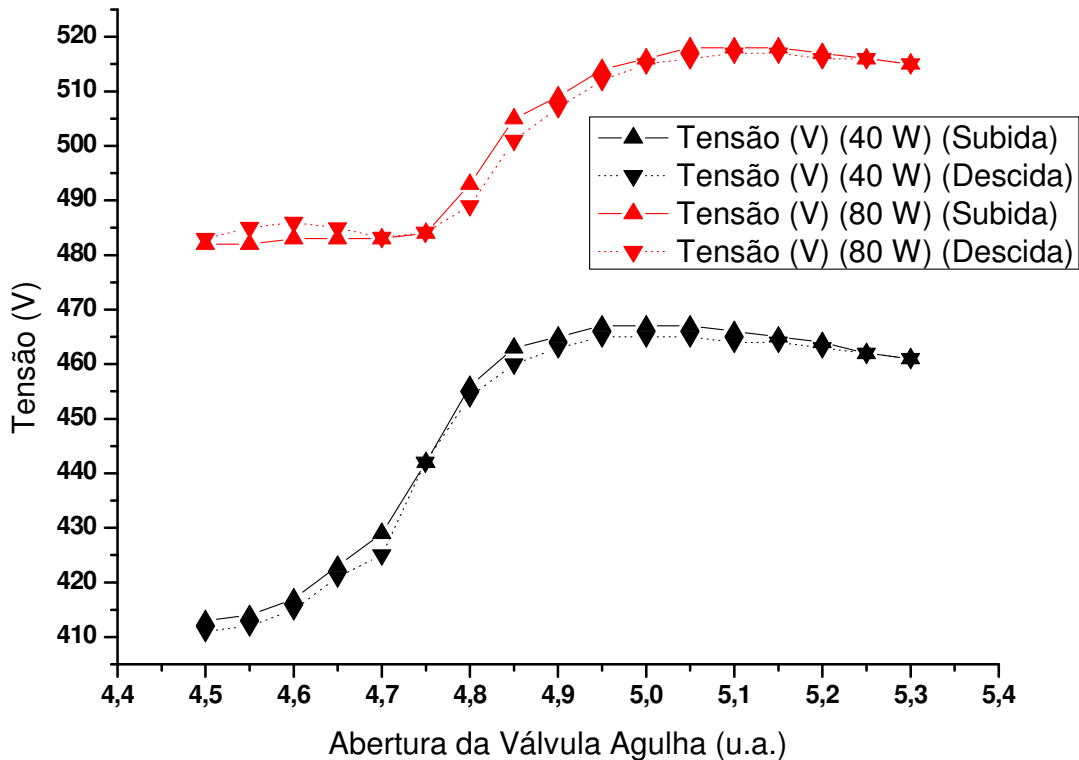


Figura 4.2: Tensão no canhão DC vs. abertura da válvula agulha.

4.2 Medidas de Difração de RX:

Três difratogramas de RX de amostras obtidas em diferentes regiões da curva (c) da Figura 4.1 estão apresentadas na Figura 4.3. A contribuição da camada buffer de SiO_2 pode ser identificada no “background” de todos os difratogramas. Algumas amostras (como a 1031Si e 1034Si) mostram o pico (111) do Si, com intensidade que depende da maneira como substrato é alinhado em relação ao goniômetro do RX (em parte dos difratogramas ele foi quase completamente suprimido). Todos os demais picos emergem do(s) óxido(s) sintetizados como será discutido adiante. Com exceção da amostra 1031Si, produzida com pressão parcial de 1,5% de O, todos os demais filmes apresentam o pico referente a família de planos (011) da estrutura monoclinica do $\text{VO}_2(\text{M1})$. Como os difratogramas foram extraídos com os mesmos parâmetros no difratômetro e o tempo de deposição igual, há um relação entre a

intensidade do pico e o volume do material, mais especificamente sua espessura. Coerentemente com o que seria esperado das figuras 4.1 e 4.2, a quantidade de material depositado tende a diminuir quando o alvo fica mais oxidado. A partir da figura, por exemplo, pode-se estimar que a quantidade de VO_2 depositada com pressão parcial de 4% é entre 4 e 5 vezes menor do que aquela obtida com pressão parcial de O_2 igual a 1 %.

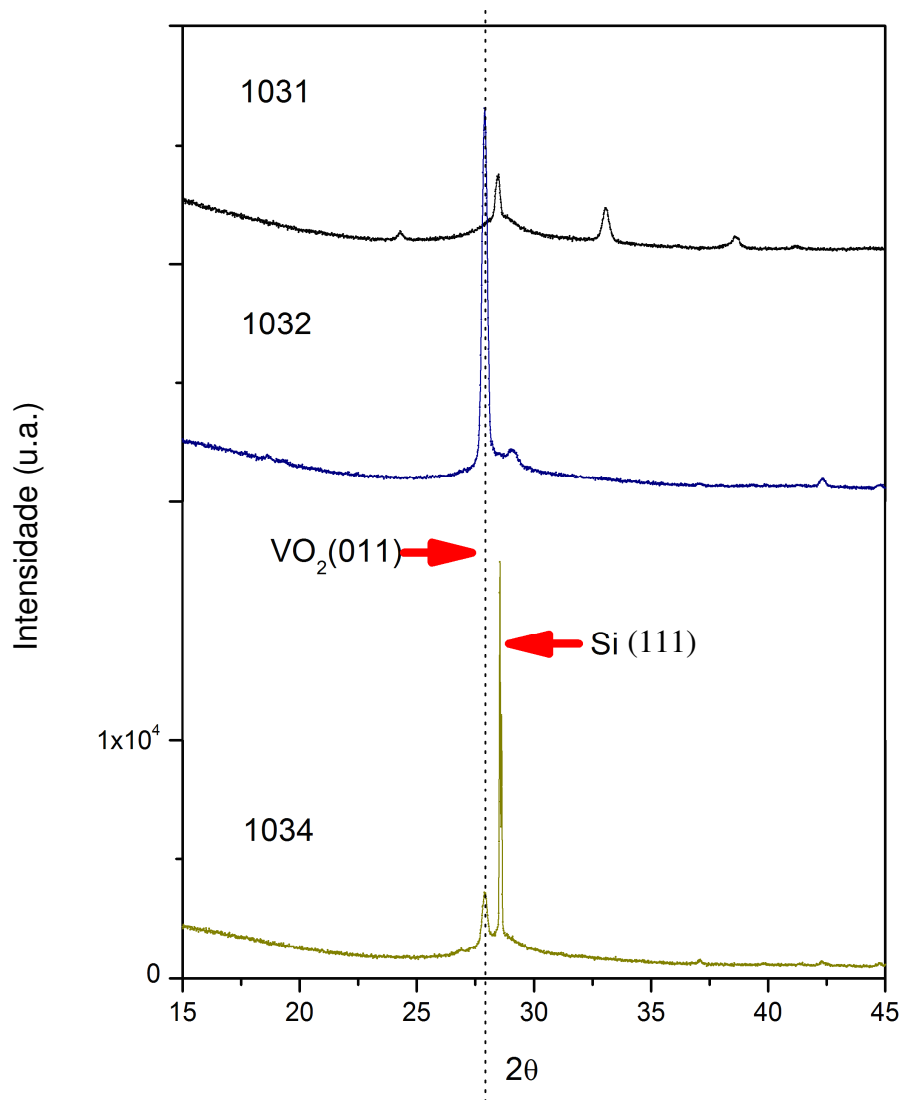


Figura 4.3: Difrátogramas de RX a alto ângulo para as amostras 1031Si, 1032Si e 1034Si.

Como aparece na Figura 4.4 (no alto), o filme depositado com a menor pressão parcial de O_2 (1.5%) é composto de V_2O_3 , cujas posições indexadas de picos (International Centre for Diffraction Data/ICDD - 65.9474) aparecem em azul.

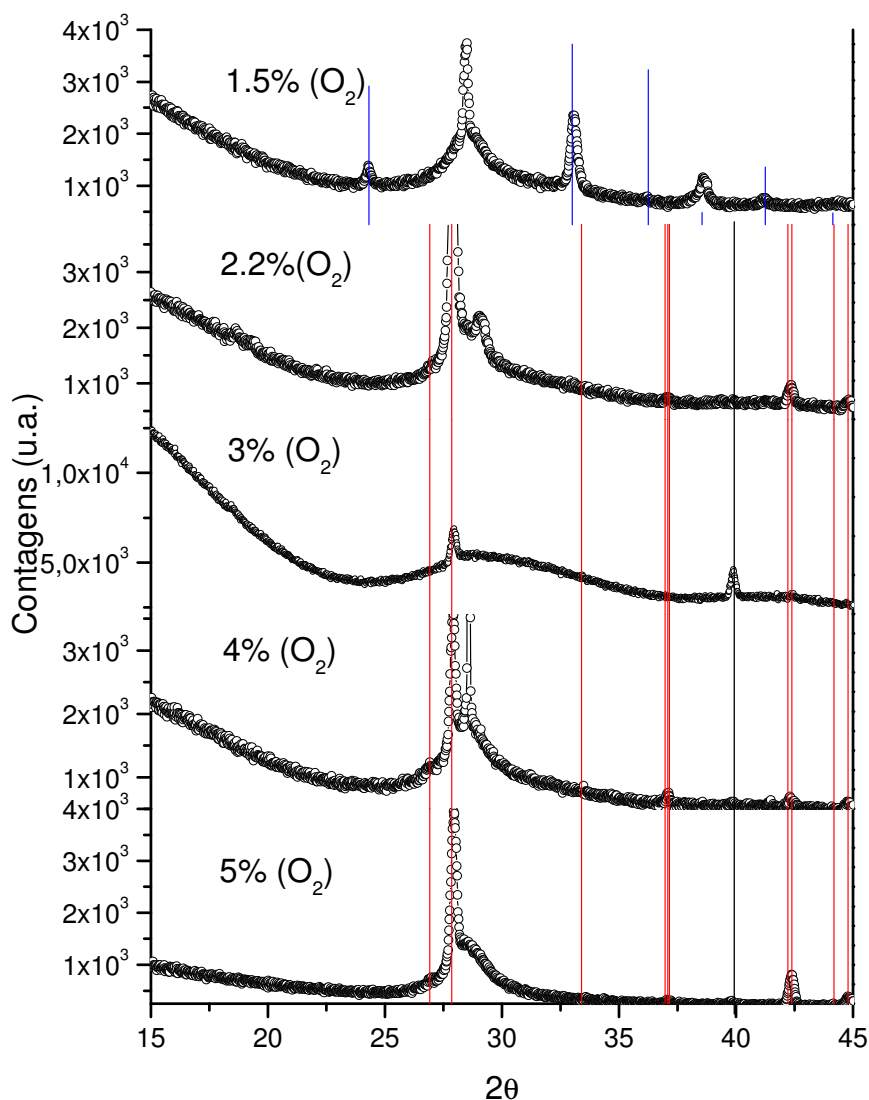


Figura 4.4: Difratoformas de RX (círculos pretos) para as amostras 1031Si, 1032Si, 1033Si, 1034Si e 1035Si com suas respectivas porcentagens de O₂. A ficha em azul nº 65.9474 indexa a amostra 1031Si (V₂O₃) e a ficha em vermelho nº 09.0142 indexa a fase monoclinica para os demais difratogramas para as respectivas porcentagens de oxigênio (VO₂). Em preto a ficha nº 043.1051 indexa o pico do plano (020) do VO₂ da amostra 1033Si.

O filme, portanto, têm uma deficiência de oxigênio em relação à fase buscada de VO₂. Para 2.2% de O₂ na pressão parcial total, já aparece uma contribuição majoritária da fase monoclinica do VO₂. O pico largo, a direita do mais intenso ($2\theta = 29,0^\circ$), não corresponde a nenhuma distância interplanar do VO₂. Uma varredura com fichas de outros óxidos de vanádio mostra que uma série de estequiometrias de óxidos, com concentração de oxigênio ligeiramente inferior ao VO₂ possuem picos (as vezes pequenos) próximo a esta posição. O “*bump*” apresentado pelo difratograma parece indicar, portanto, a presença de regiões na amostra com estequiometrias distintas, em especial, estequiometrias com ligeira deficiência de

oxigênio quando comparados ao VO_2 . Para todas as pressões parciais maiores estudadas, os filmes são constituídos de VO_2 com forte predominância da orientação $\langle 011 \rangle$ (ICDD nº 09.0142 em vermelho na Figura 4.4) e pouca, ou nenhuma, evidência de outros óxidos. A amostra 1033Si possui um pico referente a outro polimorfo do VO_2 , (JCPDS nº 043.1051 em preto na Figura 4.4 referente ao plano (020)), cuja formação não podemos explicar. Todos os filmes crescidos sobre substratos amorfos (como lamínulas de vidro ou “buffer” de SiO_2) apresentaram esta tendência de texturização dos filmes, com predominância de planos (011) paralelos ao substrato. A correspondência do pico a 27.8° com o plano (011) da fase monoclinica é inquestionável. Um processo de refinamento do espectro através do método de Rietveld [137] mostra que o difratograma experimental pode ser reproduzido assumindo uma texturização quase completa, ou seja, uma clara predominância de orientações preferenciais.

O papel desempenhado pelo substrato na indução de orientações preferenciais é claramente demonstrado em amostras crescidas sobre substrato de safira. Nesta ocorre o aparecimento de um pico correspondente ao plano (020) (JCPDS nº 043.1051) como mostrado na Figura 4.5 abaixo.

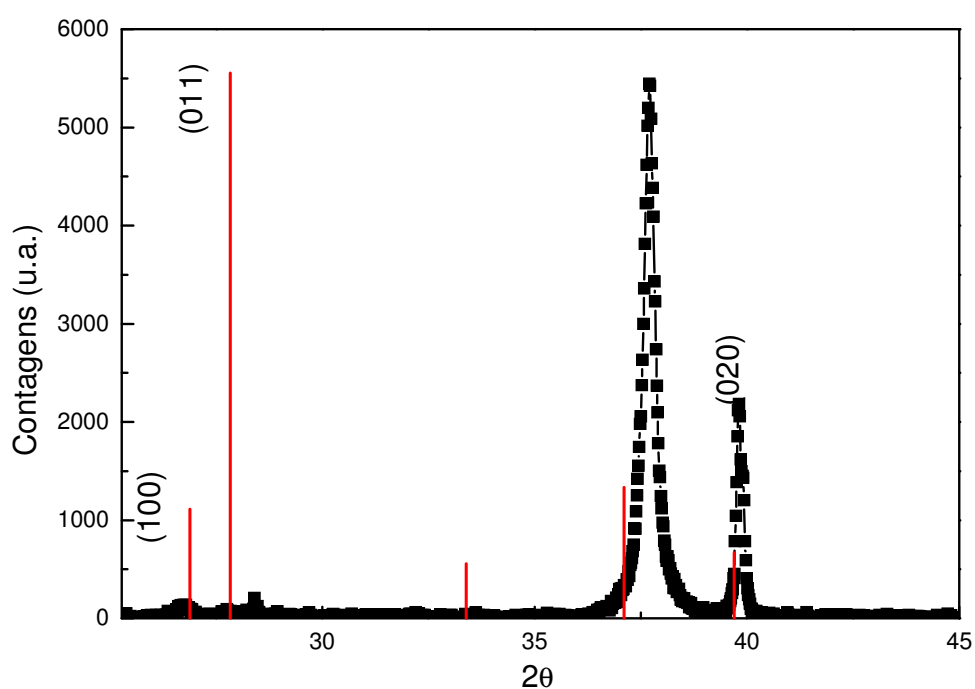


Figura 4.5: Difratograma de RX da amostra 1039SaM.

4.2.1 Difração de RX em função da temperatura:

Para avaliar a evolução cristalográfica do material na transição de primeira ordem, foram realizadas medidas de difração de RX em função da temperatura. A amostra escolhida foi um dos filmes crescidos sobre Si com buffer de SiO₂, pois estes apresentaram texturização com direção <011> a temperatura ambiente. Como a direção de crescimento <110> da estrutura tetragonal, corresponde à estrutura <011> da fase monoclínica, ambos os picos aparecem em uma região próxima do difratograma, o que é tecnicamente interessante para minimizar o tempo das medidas e, portanto minimizar erros advindos da flutuação de temperatura.

A Figura 4.6 mostra difratogramas para temperaturas abaixo, próximo e acima da temperatura de transição cristalográfica. O pico referente à orientação <011> da fase monoclínica, observado a temperatura ambiente (item a), progressivamente desaparece para temperaturas próximas ou acima da temperatura crítica. Nestas temperaturas faz-se presente, de maneira progressiva, o pico referente à direção <110> da estrutura tetragonal. Esta evolução pode ser utilizada para uma quantificação da presença de cada uma das fases em função da temperatura [29].

Uma análise mais detalhada da evolução apresentada na figura, no entanto, revela aspectos surpreendentes da transição cristalográfica do VO₂. O primeiro ponto a ser destacado é a presença de dois picos satélites para as temperaturas próximas da transição, onde ocorre a coexistência das fases monoclínica M1 e Rutílica R. Uma comparação com tabelas de difração indexadas [27] permite identificá-los como uma fase de VO₂ com pequenas dopagens de Al ou Cr. Como comentado no capítulo de revisão, esta fase é designada monoclínica M2 e pode decorrer da aplicação de pressão ao longo do eixo *c* da estrutura Rutílica. Muito recentemente, o surgimento de tal fase na transição foi reportada pela primeira vez para nanofios de VO₂, e atribuída à tensões decorrentes da alta razão superfície/volume da amostra [29]. O aparecimento em filmes policristalinos é surpreendente porque, como será visto mais adiante, os cristais do filme que foi analisado tem a forma mais de blocos do que nano-fios e, ao contrário do que apresentado na literatura, emergem em cristais crescidos a partir de substrato amorfo, sem a indução apreciável de estresses. O papel desta fase M2, identificada

como um isolante de Mott com ordenamento anti-ferromagnético na transição semicondutor isolante do VO_2 não será abordado neste trabalho.

O segundo aspecto importante a ser destacado é a largura dos picos nas fases M1 e R. Podemos identificar nos difratogramas experimentais (representados por pontos na Figura 4.6) a contribuição das energias $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ do espectro da fonte de RX com alvo de cobre que decorrem da não utilização de monocromadores (a contribuição K_{β} é eliminada por filtro). É interessante notar que as duas contribuições geram dois máximos no pico da simetria tetragonal (temperatura alta), enquanto estão completamente convoluídas no pico da estrutura monoclinica a baixa temperatura. Qualitativamente, esta já é uma indicação inquestionável de que o pico da fase rutila é mais estreito do que o da fase monoclinica. Como ambos os picos advêm do mesmo material (em temperaturas diferentes) isto significa que, pela relação de Debye-Scherrer, os grãos na fase rutila são maiores do que aqueles da fase monoclinica. Há sinais de uma coalescência dos grãos isolantes para formar grãos metálicos maiores.

Para extrair informações quantitativas confiáveis dos difratogramas no que se refere às larguras de grãos é indispensável a abordagem através de simulações. Este trabalho, bem como as medidas em função da temperatura para diferentes amostras, compõe o trabalho de dissertação de mestrado de Vivian Montardo Escobar, ainda em andamento. As linhas contínuas vermelhas mostram o resultado de cálculos baseadas no método Rietveld. Essencialmente, o cálculo parte dos grupos de simetria da estrutura cristalográfica das fases M1 e R, levando em conta o fator atômico de cada um dos constituintes. Tamanhos de grão e orientações preferenciais são quantificados através de formalismo de Scherrer e March-Dollase, respectivamente. Aspectos instrumentais como divergência de feixe, larguras de detectores e espectro do feixe são também incluídos no cálculo do pacote de software utilizado (TOPAS). Os resultados de tal refinamento também aparecem junto aos espectros experimentais na Figura 4.6 Como o intuito da simulação foi deconvoluir completamente as contribuições das fases M1 e R, a fase M2 não foi incluída no cálculo. Se desconsiderarmos os picos da fase M2, uma reprodução quase perfeita dos difratogramas é obtida.

Uma vantagem importante da simulação é que esta, permite não apenas separar os picos das duas fases, como eliminar os erros introduzidos pela presença de duas energias no feixe incidente. Isto pode ser feito reproduzindo, em primeiro

lugar, os dados experimentais com o feixe efetivamente utilizado e, após, refazendo o cálculo teórico para exatamente os mesmos valores, mas extraindo a contribuição da linha $K_{\alpha 2}$. A largura do pico remanescente decorre de apenas uma energia e pode ser utilizado para obter as larguras de grãos. Os dados obtidos através deste procedimento aparecem na Figura 4.7.

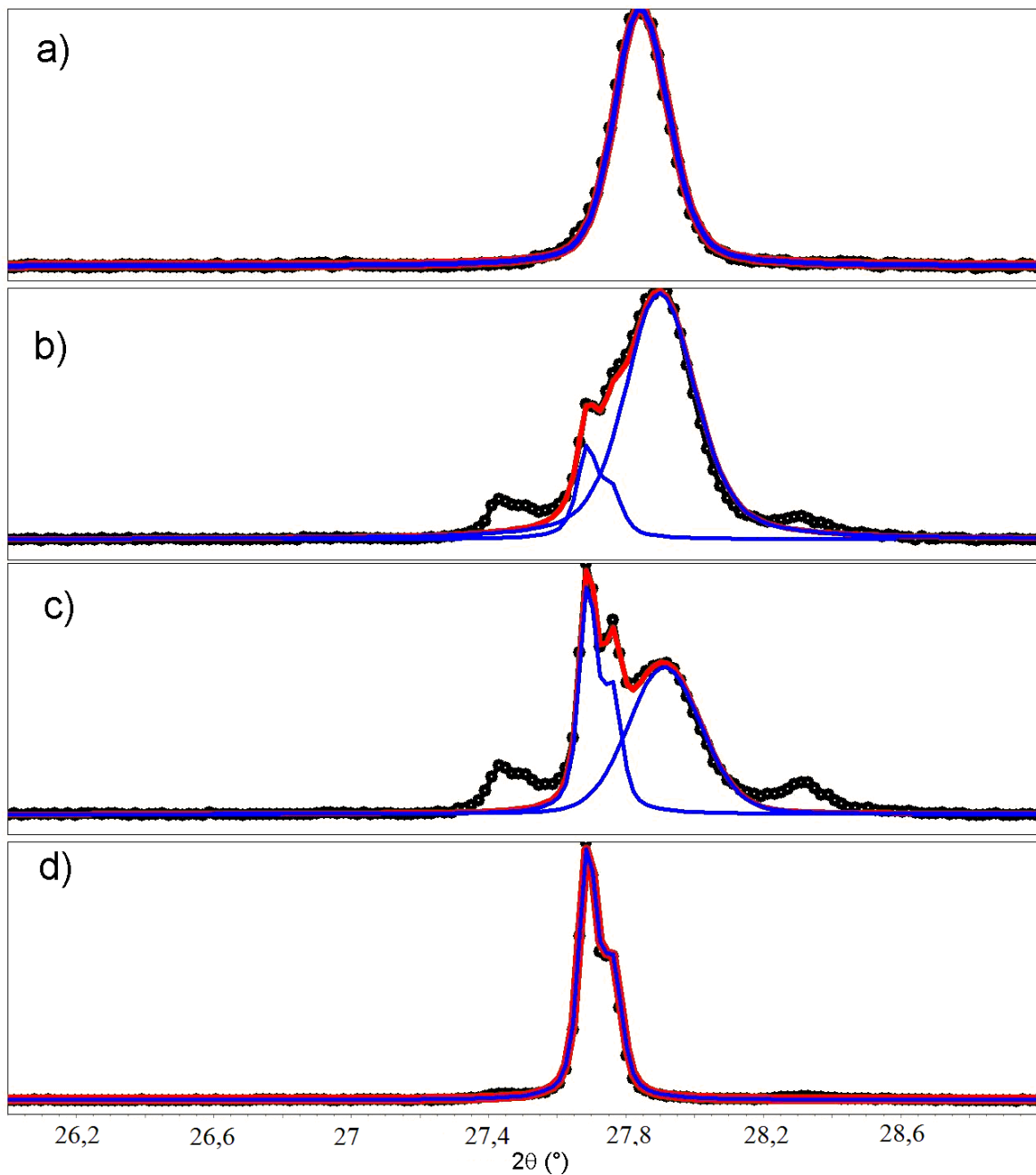


Figura 4.6: Difractogramas de RX para diferentes temperaturas (30°C , 68°C , 72°C , 84°C respectivamente) com os respectivos ajustes utilizando o método Rietveld para a amostra 1032Si.

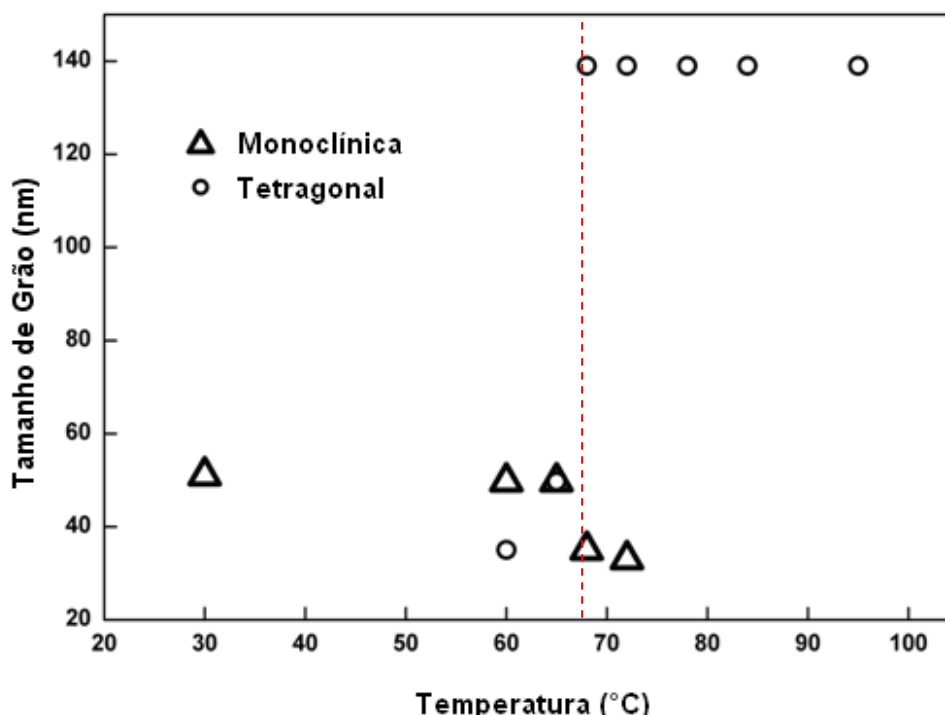


Figura 4.7: Relação entre as fases Monoclínica e Tetragonal através dos tamanhos de grão em função da temperatura da amostra 1032Si. A linha tracejada em vermelho indica $T_c = 68^\circ\text{C}$.

Na Figura 4.7 podemos ver que os domínios cristalográficos na fase monoclínica são da ordem de 50 nm e, no decorrer da transição, tendem a diminuir. Os grãos na fase rutila, começam a surgir no início da transição com tamanhos próximos a 40 nm, crescendo rapidamente para valores pouco abaixo de 140 nm, quando a transição está completa. Como a amostra medida foi produzida a alta temperatura, o processo indica que grãos pequenos a baixa temperatura juntam-se para formar grãos maiores a altas temperaturas e tornam-se a se separar quando o material é resfriado. Mas o processo de arraste de fronteiras de grãos não é plausível do ponto de vista energético e a difração por RX é sensível, principalmente, às propriedades da amostra que são perpendiculares ao substrato, na geometria de Bragg-Brentano. Além disto, os tamanhos de grãos estimados para a fase rutila parecem saturar em valores compatíveis com a altura média dos grãos (espessura do filme) e não com a área destes, como será vista na seção seguinte. Esta é uma clara evidencia de que este é um processo mais sutil, que se enquadra dentro dos materiais designados ferroelásticos. Na ferroelasticidade, a integridade física de uma material que sofre uma transição de fase cristalográfica é preservada formando domínios na fase de menor simetria, em um processo que é semelhante a formação de domínios magnéticos no ferromagnetismo. Há uma única menção, muito recente,

de ferroelasticidade em VO_2 na forma de nanoplateletos [138], mas as geometrias encontradas não são semelhantes aos resultados aqui encontrados.

4.3 Imagens de Espectroscopia de Força Atômica (AFM):

As imagens de microscopia de força atômica realizadas nas amostras depositadas sobre Si com buffer de SiO_2 aparecem nas Figuras 4.8 a 4.13. Informações quantitativas podem ser extraídas das imagens da topologia das amostras. Algumas destas informações aparecem nas tabelas que acompanham as figuras. Os dados foram extraídos pelo software Gwyddion 2.20 [139].

Todas as amostras depositadas em Si apresentam grãos relativamente grandes (até 500 nm) espalhados de maneira mais ou menos uniforme sobre o substrato e intercalados com grãos pequenos. Os valores médios das distribuição de tamanhos de grãos situam-se entre 200 e 300 nm, com variações nas diferentes amostras que não parecem decorrer de parâmetros de deposição que sejam controlados. Algumas imagens mostram também "voids" ou vazios, regiões da amostra onde não ocorreu a formação de VO_2 . Como pode ser visto, por exemplo, no mapa tridimensional para a amostra 1032Si (Figura 4.9), estas regiões são praticamente planas, reproduzindo a rugosidade da camada buffer do SiO_2 .

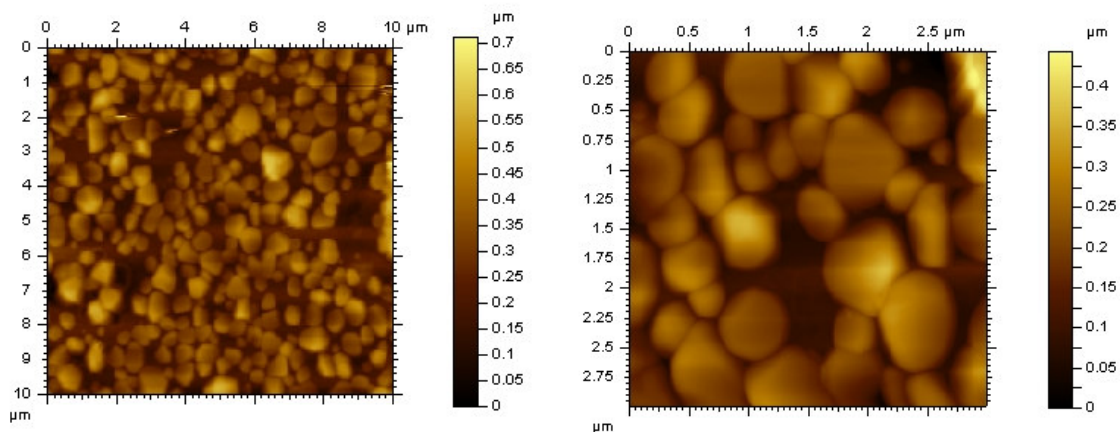


Figura 4.8: Imagem de AFM de 10 e 3 microns respectivamente da amostra 1032Si.

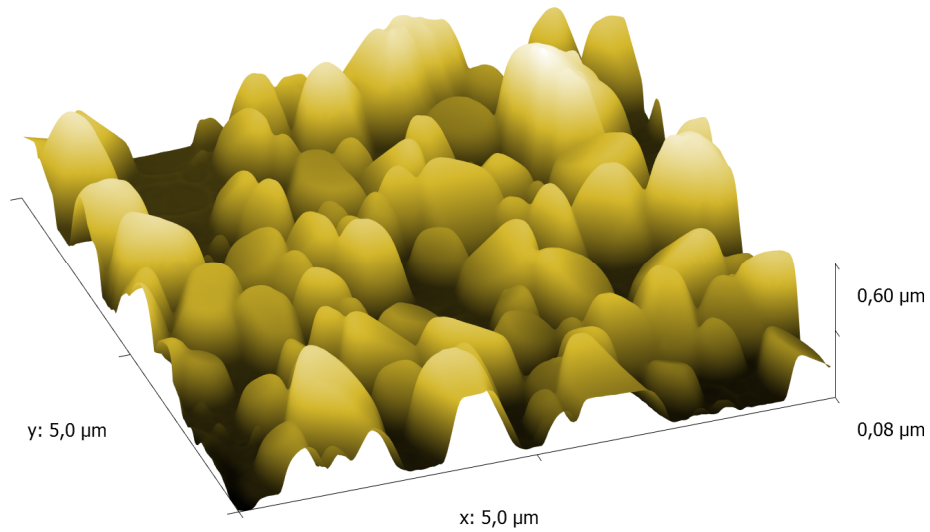


Figura 4.9: Imagem de AFM de 5 microns em 3D da amostra 1032Si.

| Statistical Quantities (1032Si - 10µm) | | Statistical Quantities (1032Si - 3µm) | |
|--|---|---------------------------------------|---|
| Data channel: | Topography | Data channel: | Topography |
| Selected area: | 256 × 256 at (0, 0) px 10,00 × 10,00 at (0,00, 0,00) µm | Selected area: | 256 × 256 at (0, 0) px 3,00 × 3,00 at (0,00, 0,00) µm |
| Mask in use: | No | Mask in use: | No |
| Average value: | 225,6 nm | Average value: | 314,7 nm |
| Minimum: | -14,4 nm | Minimum: | 161,6 nm |
| Maximum: | 784,6 nm | Maximum: | 659,2 nm |
| Median: | 222,3 nm | Median: | 321,6 nm |
| Ra: | 82,2 nm | Ra: | 59,6 nm |
| Rms: | 100,6 nm | Rms: | 75,1 nm |
| Skew: | 0,457 | Skew: | 0,247 |
| Kurtosis: | -0,217 | Kurtosis: | 0,793 |
| Surface area: | 128,529 µm ² | Surface area: | 11,5287 µm ² |
| Projected area: | 100,000 µm ² | Projected area: | 9,0000 µm ² |
| Inclination θ: | 0,4 deg | Inclination θ: | 0,6 deg |
| Inclination φ: | 29,0 deg | Inclination φ: | 133,6 deg |

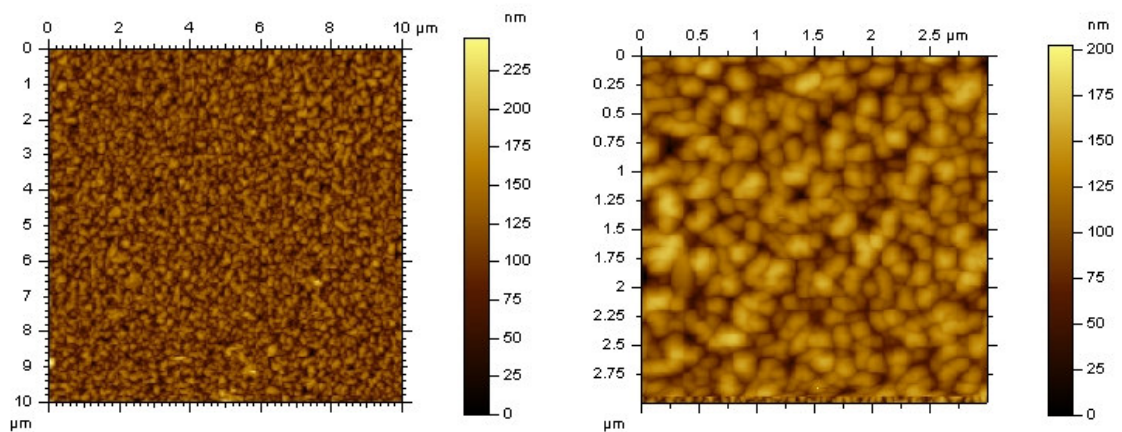


Figura 4.10: Imagem de AFM de 10 e 3 microns respectivamente da amostra 1033Si.

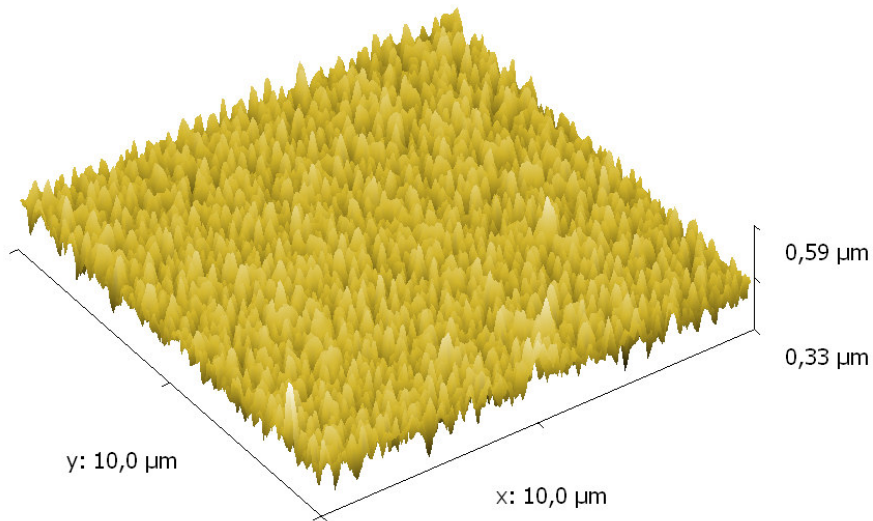


Figura 4.11: Imagem de AFM de 10 microns 3D da amostra 1033Si.

| Statistical Quantities (1033Si - 10 μ m) | | Statistical Quantities (1033Si - 3 μ m) | |
|--|--|---|--|
| Data channel: | Topography | Data channel: | Topography |
| Selected area: | 256 \times 256 at (0, 0) px 10,00 \times 10,00 at (0,00, 0,00) μ m | Selected area: | 256 \times 256 at (0, 0) px 3,00 \times 3,00 at (0,00, 0,00) μ m |
| Mask in use: | No | Mask in use: | No |
| Average value: | 443,3 nm | Average value: | 532,4 nm |
| Minimum: | 334,5 nm | Minimum: | 423,0 nm |
| Maximum: | 586,9 nm | Maximum: | 623,5 nm |
| Median: | 443,8 nm | Median: | 533,1 nm |
| Ra: | 20,4 nm | Ra: | 19,6 nm |
| Rms: | 25,4 nm | Rms: | 24,3 nm |
| Skew: | -0,126 | Skew: | -0,218 |
| Kurtosis: | 0,0381 | Kurtosis: | -0,0414 |
| Surface area: | 115,528 μ m ² | Surface area: | 10,8710 μ m ² |
| Projected area: | 100,000 μ m ² | Projected area: | 9,0000 μ m ² |
| Inclination θ : | 0,2 deg | Inclination θ : | 0,4 deg |
| Inclination ϕ : | 30,3 deg | Inclination ϕ : | 6,1 deg |

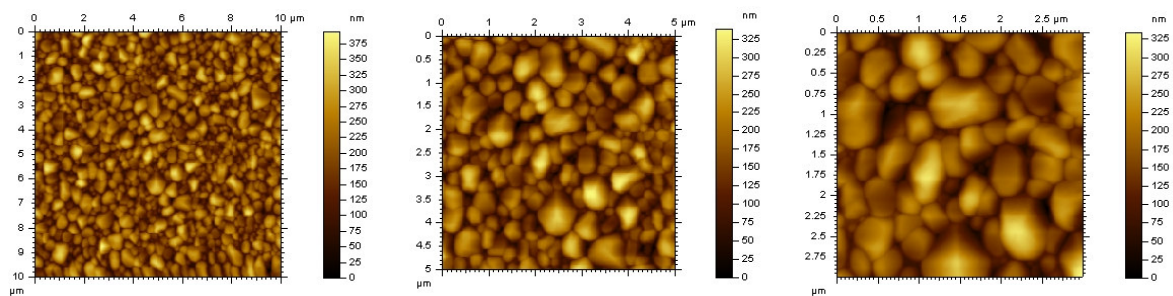


Figura 4.12: Imagem de AFM de 10, 5 e 3 microns respectivamente da amostra 1034Si.

| Statistical Quantities (1034Si - 10 μ m) | Statistical Quantities (1034Si - 5 μ m) | Statistical Quantities (1034Si - 3 μ m) |
|--|--|--|
| Data channel: Topography | Data channel: Topography | Data channel: Topography |
| Selected area: 256 \times 256 at (0, 0) px 10,00 \times 10,00 at (0,00, 0,00) μ m | Selected area: 256 \times 256 at (0, 0) px 5,00 \times 5,00 at (0,00, 0,00) μ m | Selected area: 256 \times 256 at (0, 0) px 3,00 \times 3,00 at (0,00, 0,00) μ m |
| Mask in use: No | Mask in use: No | Mask in use: No |
| Average value: 164,6 nm | Average value: 230,7 nm | Average value: 245,7 nm |
| Minimum: -10,7 nm | Minimum: 88,2 nm | Minimum: 109,3 nm |
| Maximum: 398,3 nm | Maximum: 404,5 nm | Maximum: 411,4 nm |
| Median: 160,7 nm | Median: 225,4 nm | Median: 239,6 nm |
| Ra: 51,2 nm | Ra: 48,0 nm | Ra: 49,4 nm |
| Rms: 63,7 nm | Rms: 59,3 nm | Rms: 61,5 nm |
| Skew: 0,272 | Skew: 0,33 | Skew: 0,399 |
| Kurtosis: -0,201 | Kurtosis: -0,365 | Kurtosis: -0,278 |
| Surface area: 123,165 μ m ² | Surface area: 31,5175 μ m ² | Surface area: 11,4596 μ m ² |
| Projected area: 100,000 μ m ² | Projected area: 25,0000 μ m ² | Projected area: 9,0000 μ m ² |
| Inclination θ : 0,6 deg | Inclination θ : 1,2 deg | Inclination θ : 1,6 deg |
| Inclination ϕ : -3,5 deg | Inclination ϕ : 24,4 deg | Inclination ϕ : 47,5 deg |

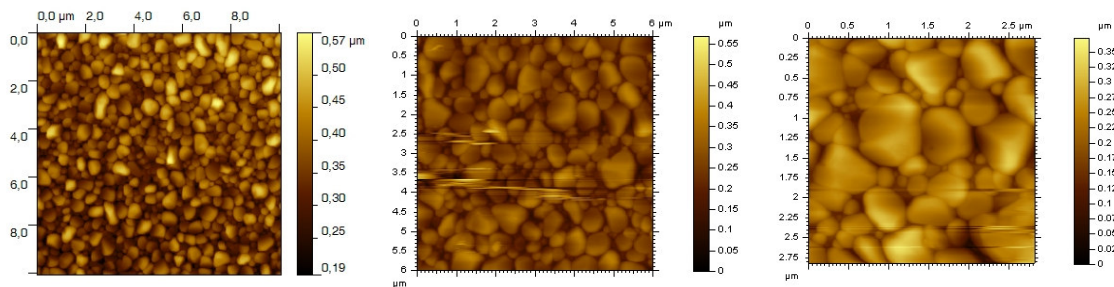


Figura 4.13: Imagem de AFM de 10, 6 e 3 microns respectivamente da amostra 1035Si. Os riscos que se vêem nas duas figuras de 6 e 3 microns são arranhões na superfície causados por folhas de papel alumínio usadas para embalar as amostras.

| Statistical Quantities (1035Si - 10 μ m) | Statistical Quantities (1035Si - 6 μ m) | Statistical Quantities (1035Si - 3 μ m) |
|--|--|--|
| Data channel: Topography | Data channel: Topography | Data channel: Topography |
| Selected area: 256 \times 256 at (0, 0) px 10,10 \times 10,10 at (0,00, 0,00) μ m | Selected area: 512 \times 512 at (0, 0) px 6,00 \times 6,00 at (0,00, 0,00) μ m | Selected area: 512 \times 512 at (0, 0) px 2,824 \times 2,824 at (0,000, 0,000) μ m |
| Mask in use: No | Mask in use: No | Mask in use: No |
| Average value: 359,9 nm | Average value: 150,7 nm | Average value: 215,5 nm |
| Minimum: 193,9 nm | Minimum: -154,3 nm | Minimum: 41,3 nm |
| Maximum: 565,6 nm | Maximum: 600,1 nm | Maximum: 690,2 nm |
| Median: 355,4 nm | Median: 148,0 nm | Median: 210,8 nm |
| Ra: 46,5 nm | Ra: 76,1 nm | Ra: 58,0 nm |
| Rms: 58,3 nm | Rms: 95,1 nm | Rms: 75,3 nm |
| Skew: 0,374 | Skew: 0,159 | Skew: 0,928 |
| Kurtosis: 0,0145 | Kurtosis: 0,131 | Kurtosis: 2,74 |
| Surface area: 120,883 μ m ² | Surface area: 52,9150 μ m ² | Surface area: 11,35475 μ m ² |
| Projected area: 102,010 μ m ² | Projected area: 36,0000 μ m ² | Projected area: 7,97232 μ m ² |
| Inclination θ : 0,4 deg | Inclination θ : 1,2 deg | Inclination θ : 2,0 deg |
| Inclination ϕ : 6,3 deg | Inclination ϕ : 134,5 deg | Inclination ϕ : 127,6 deg |

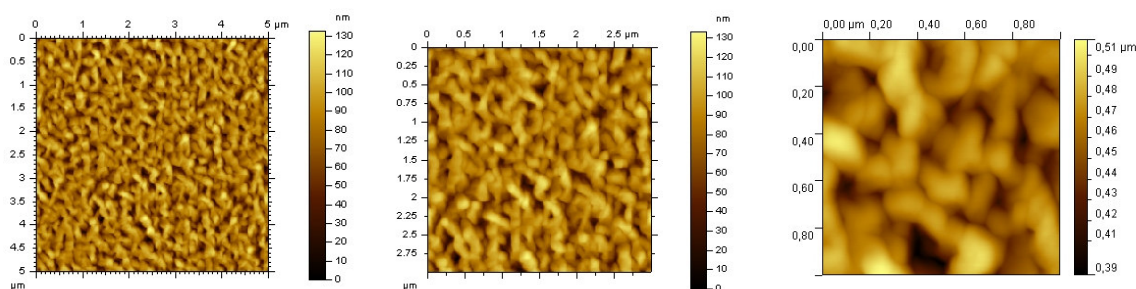


Figura 4.14: Imagem de AFM de 5, 3 e 1 microns respectivamente da amostra 1039SaM.

| Statistical Quantities (1039SaM - 5µm) | Statistical Quantities (1039SaM - 3µm) | Statistical Quantities (1039SaM - 1µm) |
|---|---|---|
| Data channel: Topography | Data channel: Topography | Data channel: Topography |
| Selected area: 256 × 256 at (0, 0) px 5,00 × 5,00 at (0,00, 0,00) µm | Selected area: 256 × 256 at (0, 0) px 3,00 × 3,00 at (0,00, 0,00) µm | Selected area: 256 × 256 at (0, 0) px 1,000 × 1,000 at (0,000, 0,000) µm |
| Mask in use: No | Mask in use: No | Mask in use: No |
| Average value: 443,4 nm | Average value: 418,2 nm | Average value: 461,9 nm |
| Minimum: 322,9 nm | Minimum: 330,6 nm | Minimum: 393,8 nm |
| Maximum: 526,9 nm | Maximum: 471,7 nm | Maximum: 507,9 nm |
| Median: 444,2 nm | Median: 419,7 nm | Median: 463,6 nm |
| Ra: 23,6 nm | Ra: 17,7 nm | Ra: 14,4 nm |
| Rms: 29,3 nm | Rms: 22,0 nm | Rms: 18,1 nm |
| Skew: -0,153 | Skew: -0,362 | Skew: -0,464 |
| Kurtosis: -0,198 | Kurtosis: -0,081 | Kurtosis: 0,342 |
| Surface area: 28,1248 µm ² | Surface area: 10,1381 µm ² | Surface area: 1,11984 µm ² |
| Projected area: 25,0000 µm ² | Projected area: 9,0000 µm ² | Projected area: 1,00000 µm ² |
| Inclination θ: 0,8 deg | Inclination θ: 0,8 deg | Inclination θ: 0,3 deg |
| Inclination φ: -19,7 deg | Inclination φ: 8,4 deg | Inclination φ: -42,9 deg |

A morfologia que emerge das imagens de AFM coloca em xeque, para as amostras produzidas sobre Si, a idéia de um filme contínuo com espessura determinada. A rugosidade do filme traduz a variação na altura de grãos adjacentes. Estas alturas podem ir desde valores abaixo de 100 nm até 400 ou 500 nm, para os grãos maiores, o que explica porque várias tentativas de determinação de espessura por difração de RX na região de baixos ângulos fracassaram. De fato, simulações de espectros para valores de "rugosidade" tão altos mostram que franjas de Kiessig não devem ser observadas nestes filmes. Como será discutido mais adiante, a morfologia das amostras preparadas sobre Si pode também explicar a dificuldade na realização de medidas de resistência elétrica em função da temperatura para estas amostras.

Imagens foram extraídas também de filmes de VO₂ depositados lado a lado com as amostras acima discutidas, mas sobre substratos de vidro. Este substrato de vidro, tal como ocorrido com o Si, recebeu uma camada intermediária ("*buffer*") de

SiO₂ de 200 nm. Isto deveria garantir que os filmes apresentassem morfologias idênticas, sendo que aqueles produzidos sobre vidro teriam a vantagem de não ter nenhuma possibilidade de "*shunting*" através do substrato nas medidas de transporte elétrico. Até o momento, no entanto, as imagens obtidas em amostras com substratos de vidro são pouco informativas devido, ao que tudo indica, à grande rugosidade da superfície. Uma destas imagens aparece na Figura 4.15. A questão que permanece em aberto até o momento desta redação, e que tem conseqüências na interpretação do conjunto de resultados é: se 200nm de SiO₂ não são capazes de reduzir a rugosidade inicial da superfície de vidro, por preenchimento dos vales. É possível que outras diferenças na morfologia também apareçam, como tamanho médio de grãos, distribuição de tamanhos e até mesmo texturas.

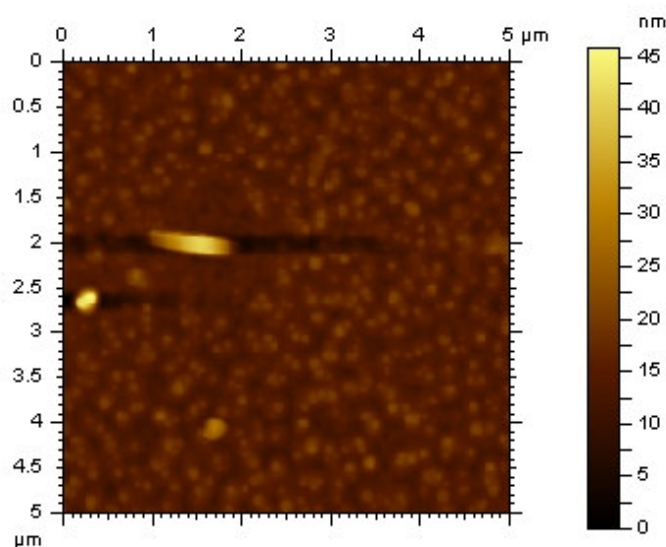


Figura 4.15: Imagem de AFM de 5 microns da amostra 1039V.

Uma situação diferente ocorre com as imagens de AFM obtidos de filme depositado sobre substrato de safira monocristalina (Figura 4.14). Neste caso, as imagens mostram claramente a formação de uma camada mais compacta, com a formação de grãos com tamanhos bem mais homogêneos (distribuição mais estreita) e uma rugosidade de superfície muito menor. Como será visto adiante, tal morfologia, que aparece junto com uma texturização diferente de planos cristalográficos, impacta nas medidas de transporte realizadas.

4.4 Medidas de Resistência DC vs. Temperatura:

Medidas da resistência elétrica em função da temperatura para algumas das amostras crescidas sobre substratos de vidro e dois substratos de safira distintos estão apresentadas na Figura 4.16. É evidenciado, pela figura, o fato de que não apenas a temperatura de transição, mas também a largura e o próprio formato da transição são sensíveis aos aspectos extrínsecos ou morfológicos das amostras. Todas as amostras estudadas neste trabalho apresentaram variações na resistência inferiores àquela observada em materiais massivos monocristalinos (5 ordens de grandeza). Além disto, todas as curvas de histerese são mais largas do que as observadas no material "bulk" (2 graus). A intensidade da transição, ou seja, a razão da resistência antes e depois da transição é pouco menor do que 4 ordens de grandeza para as amostras crescidas sobre safira e próximo a 3 ordens de grandeza para aquelas crescidas sobre camadas amorfas, o que é compatível com valores encontrados na literatura. Esta diferença pode ser explicada pela diferença na morfologia. Como mostrado pelas imagens de AFM, o VO₂ crescido sobre safira é mais compacto (sem a formação de "voids") e a superfície muito menos rugosa. Lacunas e outros defeitos, bem com espalhamentos nas superfícies e interfaces, são contribuições para a resistividade da amostra e são praticamente independentes da temperatura, fazendo que a razão da transição caia. Isto fica particularmente claro ao observarmos a curva para uma única amostra que foi crescida sobre vidro sem a presença de buffer de SiO₂. Neste substrato rugoso, a transição é menor do que duas ordens de grandeza.

Outra característica importante que pode ser correlacionada com detalhes estruturais é a largura da transição. Ela é nitidamente mais larga em todas as amostras com buffer de SiO₂ do que aquelas observadas nas amostras crescidas sobre safira. Esta largura depende da largura da distribuição de tamanhos de grão. Na região de coexistência de fases, flutuações térmicas ao longo da amostra regem a conversão dos grãos de uma fase para outra. Grãos de tamanhos diferentes terminam por transitar em temperaturas diferentes, seja pela diferença na relação superfície/volume [101], seja porque grãos menores teriam uma concentração de equilíbrio de oxigênios vacantes maior [102]. Tal deficiência de oxigênio induzida por tamanho tende a aumentar a temperatura de transição. A distribuição mais estreita

das amostras sobre safira leva a curvas de histerese mais estreitas.

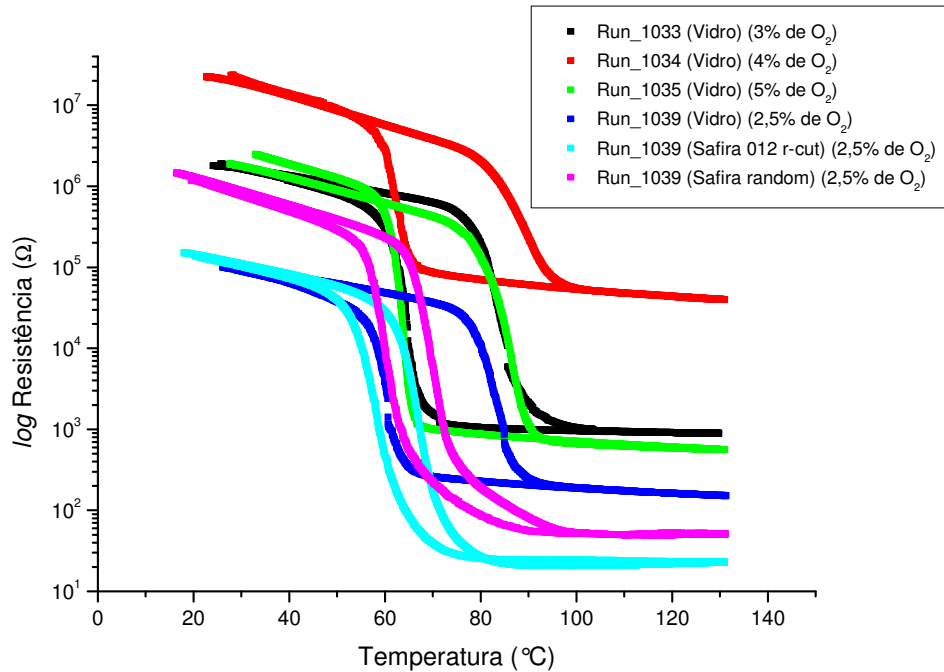


Figura 4.16: Conjunto de curvas de Resistência DC vs. Temperatura para o plantel de amostras contidas na Tabela 1

Por último, a própria temperatura de transição (tomada no meio da transição) é francamente dependente da morfologia. A mostra crescida sobre safira randomicamente orientada, leva a filmes sem estresses induzidos pelo substrato, mas relativamente compactos. É coerente portanto, que seja o único filme com temperatura de transição igual ao valor “*bulk*”, ou seja, 68°C. Tal como já citado na literatura, a indução de estresses pelo substrato no crescimento de filme sobre safira r-cut leva a uma diminuição da temperatura, também aqui observada. Nas amostras produzidas sobre vidro, a temperatura é claramente maior do que 68°C. A presença de grãos menores poderia ser evocada para explicar este aumento, mas parece indicado considerar também os estresses diferentes produzidos pelas diferentes texturas.

As medidas nas amostras produzidas sobre Si se mostraram impossíveis, como é exemplificado na Figura 4.17. Aparentemente temos “*shunting*” de corrente através do Si, o que pode ocorrer não apenas por curto da camada isolante, mas também pela maneira como a amostra é colada dentro do porta-amostras que serve

como cavidade para as medidas em função da freqüência.

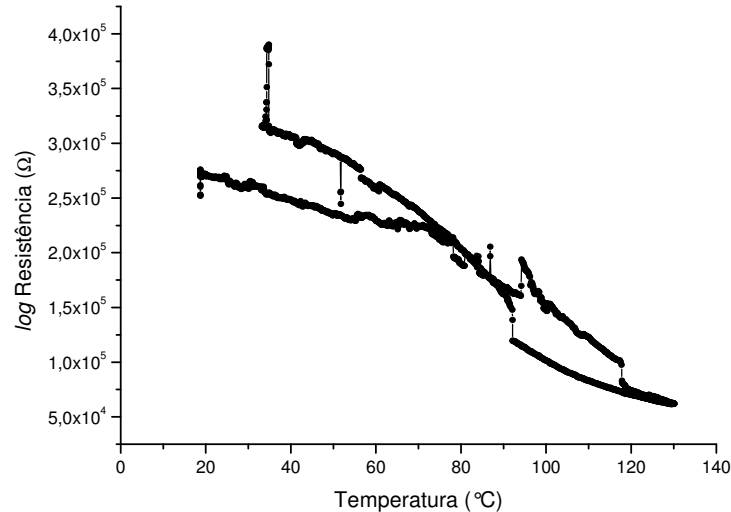


Figura 4.17: Curva de Resistência vs. Temperatura para a amostra 1032Si.

4.5 Espectroscopia de impedância.

As medidas das componentes real e imaginária da impedância foram realizadas em duas faixas de freqüência distintas, utilizando dois equipamentos diferentes. Como discutido anteriormente, não foram realizadas medidas em amostras depositadas sobre substratos de Si. As figuras 4.18 a 4.21 mostram dois tipos diferentes de resultados obtidos entre 0 e 100 kHz. São apresentadas as componentes real e imaginária de Z em função da freqüência e também os diagramas de Argand ($-Im$ versus Re).

As equações usadas para o ajuste destas curvas foram escolhidas observando-se a similaridade existente entre as curvas da Figura 4.22 (e equivalentes para as outras amostras) e as curvas mostradas no Apêndice B. Assim, optou-se por usar como circuito equivalente àquele encontrado na Figura B.5, ou seja, composto de um capacitor e um resistor em paralelo, abordagem já adotada em trabalho anterior (Tese de Doutorado de João Tibúrcio Dias de Oliveira [127]). Os ajustes das partes real e imaginária da impedância, para cada temperatura, foram feitos com as equações (B.31) e (B.32) (vide Apêndice B), respectivamente. O ajuste

aos dados experimentais foi feito com as equações acopladas usando os algoritmos Levenberg-Marquardt e Simplex (“*fitting*” não linear do software Origin™), ajustando ao mesmo tempo as partes real e imaginária de Z em função da frequência e fornecendo como resultado os valores de R e C do circuito equivalente

Em uma única amostra (1034V), os diagramas de Argand para todas as temperaturas podem ser satisfatoriamente reproduzidos pela resposta elétrica de um circuito equivalente do tipo RC. Tal situação é comum em sistemas do tipo Debye clássicos, que apresentam um único tempo de relaxação. Este comportamento, no entanto, foi atípico e se manifestou exatamente na amostra onde a transição semicondutor isolante foi a menos nítida. Em todas as outras amostras medidas, apenas os diagramas para temperaturas abaixo da região de transição são típicos de sistemas com tempo de relaxação único. Tal resultado já havia sido obtido em trabalho anterior (Tese de Doutorado de João Tibúrcio Dias de Oliveira [127]). A tentativa de descrição da resposta ac com o uso de tempo de relaxação único é claramente inadequada, para as temperaturas próximo ou acima da temperatura crítica de transição. Isto é nítido mesmo considerando que, por limites na frequência máxima do equipamento, o máximo na curva da parte imaginária não tenha sido atingido. O fato de que respostas mais complexas apareçam nas temperaturas maiores é uma indicação de que na região de coexistência das fases, vários processos físicos podem estar atuando de maneira concomitante. Outras tentativas de ajuste, utilizando uma superposição de dois tempos de relaxação ou distribuições de tempos de relaxação em torno de um valor médio (designado Cole-Cole [144]) também se mostraram insuficientes, em contraste com o que foi observado em faixas de frequência maiores.

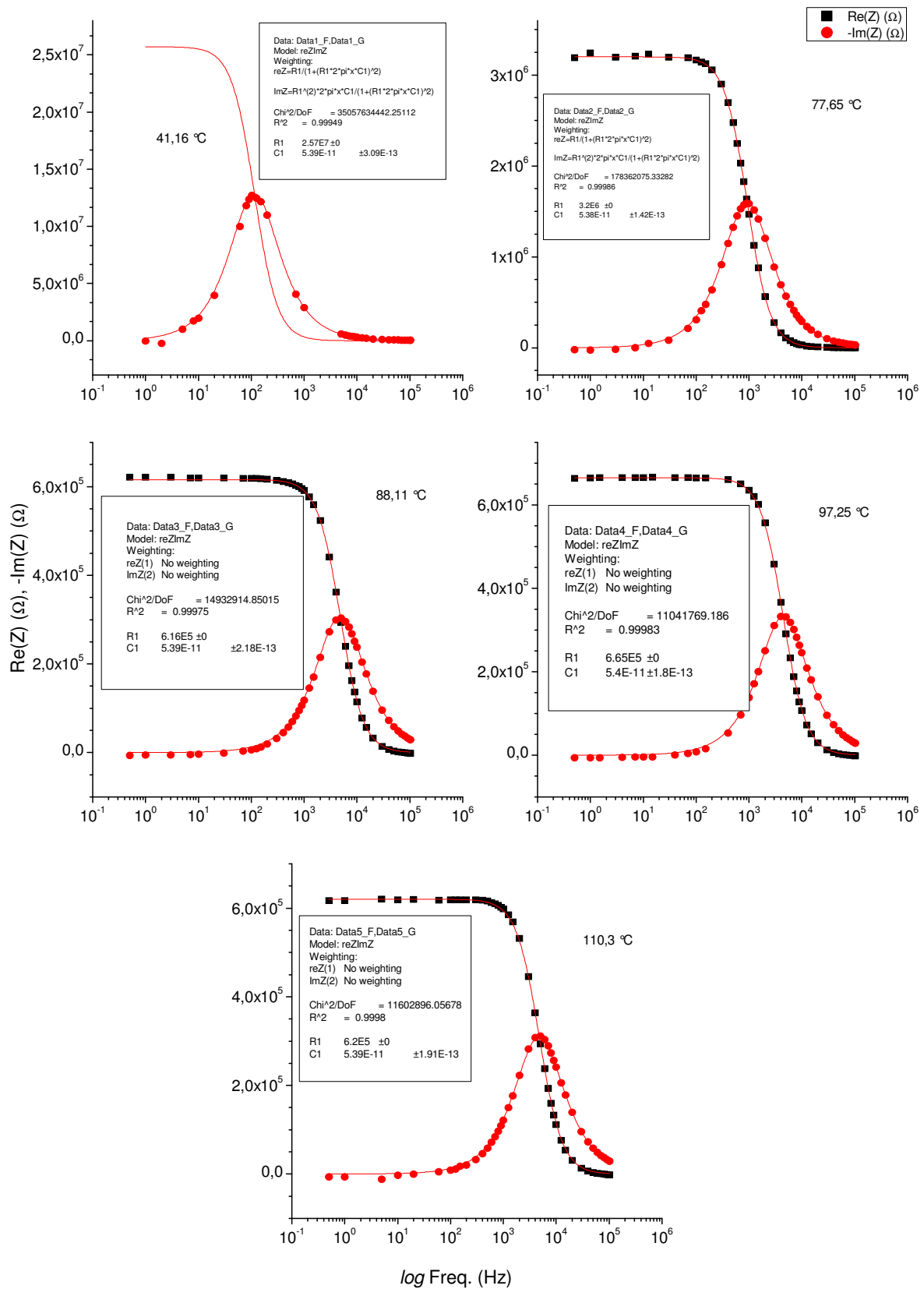


Figura 4.18: Parte real da impedância $Re(Z)$ e negativo da parte imaginária da impedância $-Im(Z)$ em função da frequência para amostra 1034V para temperaturas de 41,16 °C, 77,65 °C, 88,11 °C, 97,25 °C e 110,3 °C, para a faixa de frequência 0,1Hz a 102kHz.

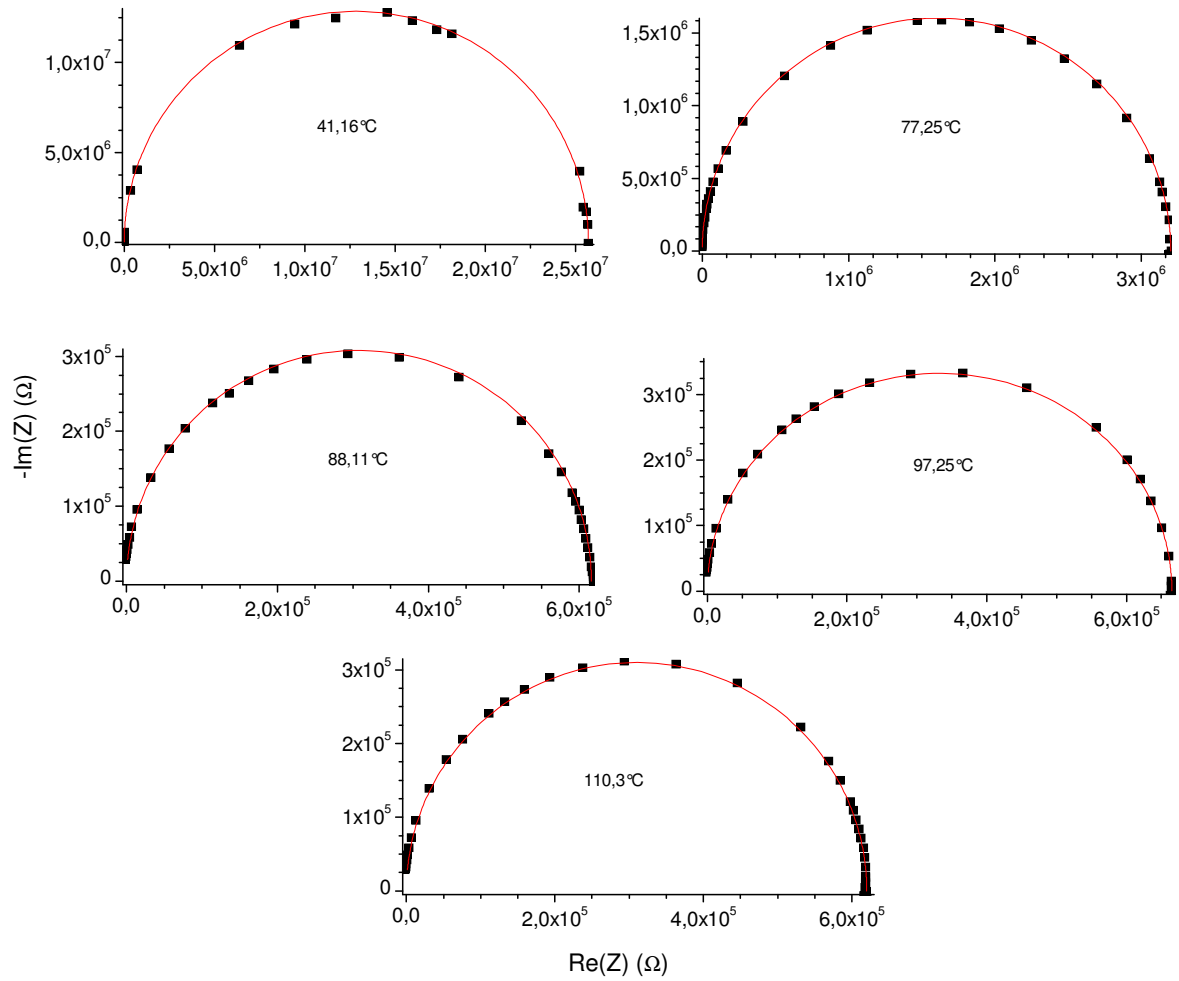


Figura 4.19: Diagrama de Argand para amostra 1034V para temperaturas de 41,16°C, 77,65°C, 88,11°C, 97,25°C e 110,3°C, para a faixa de frequência de 0,1HZ a 102kHz.

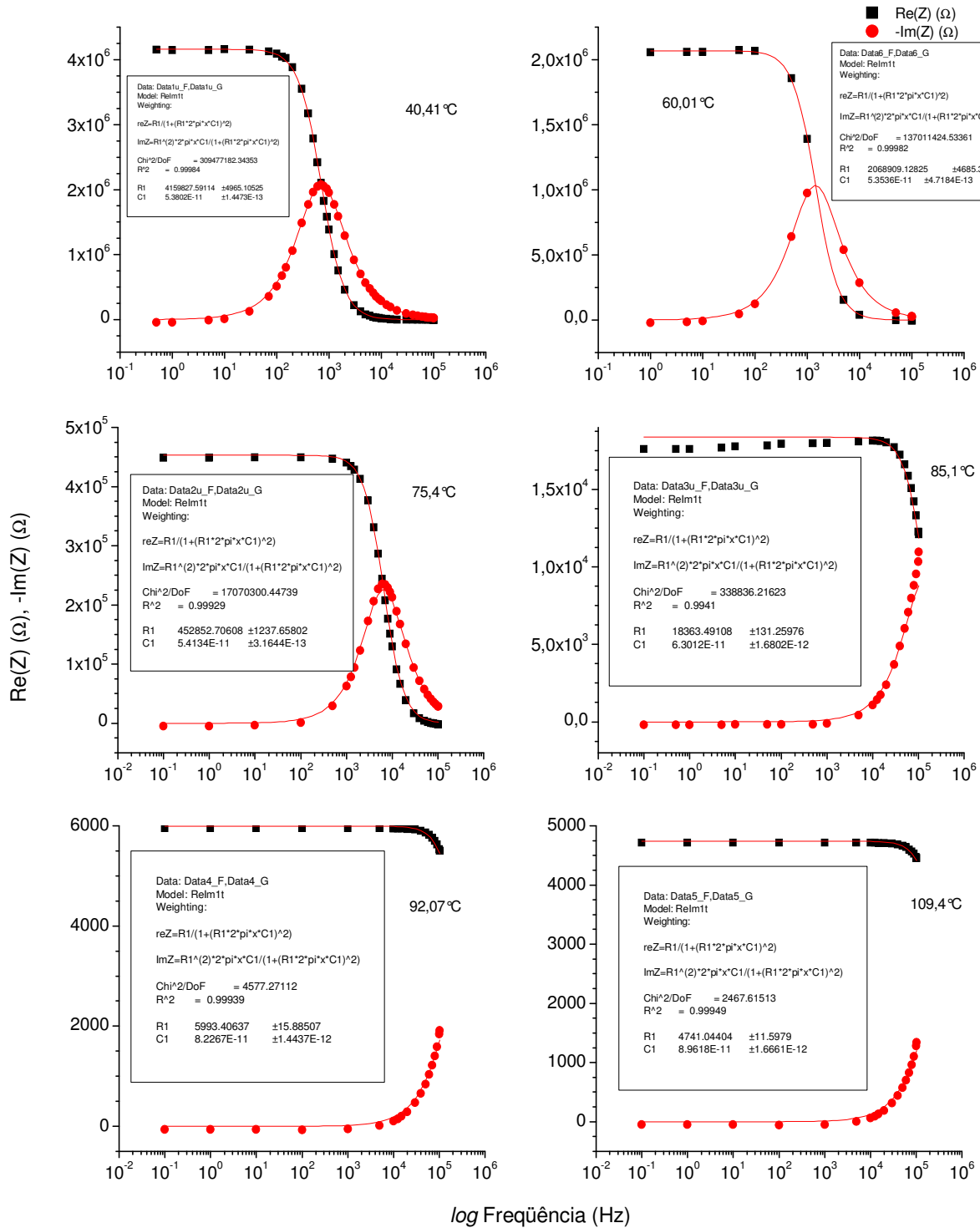


Figura 4.20: Parte real da impedância $Re(Z)$ e negativo da parte imaginária da impedância $-Im(Z)$ em função da frequência para amostra 1035V para temperaturas de 40,41 °C, 60,01 °C, 75,4 °C, 85,1 °C, 92,7 °C e 109,4 °C, para a faixa de frequência de 0,1HZ a 102kHz.

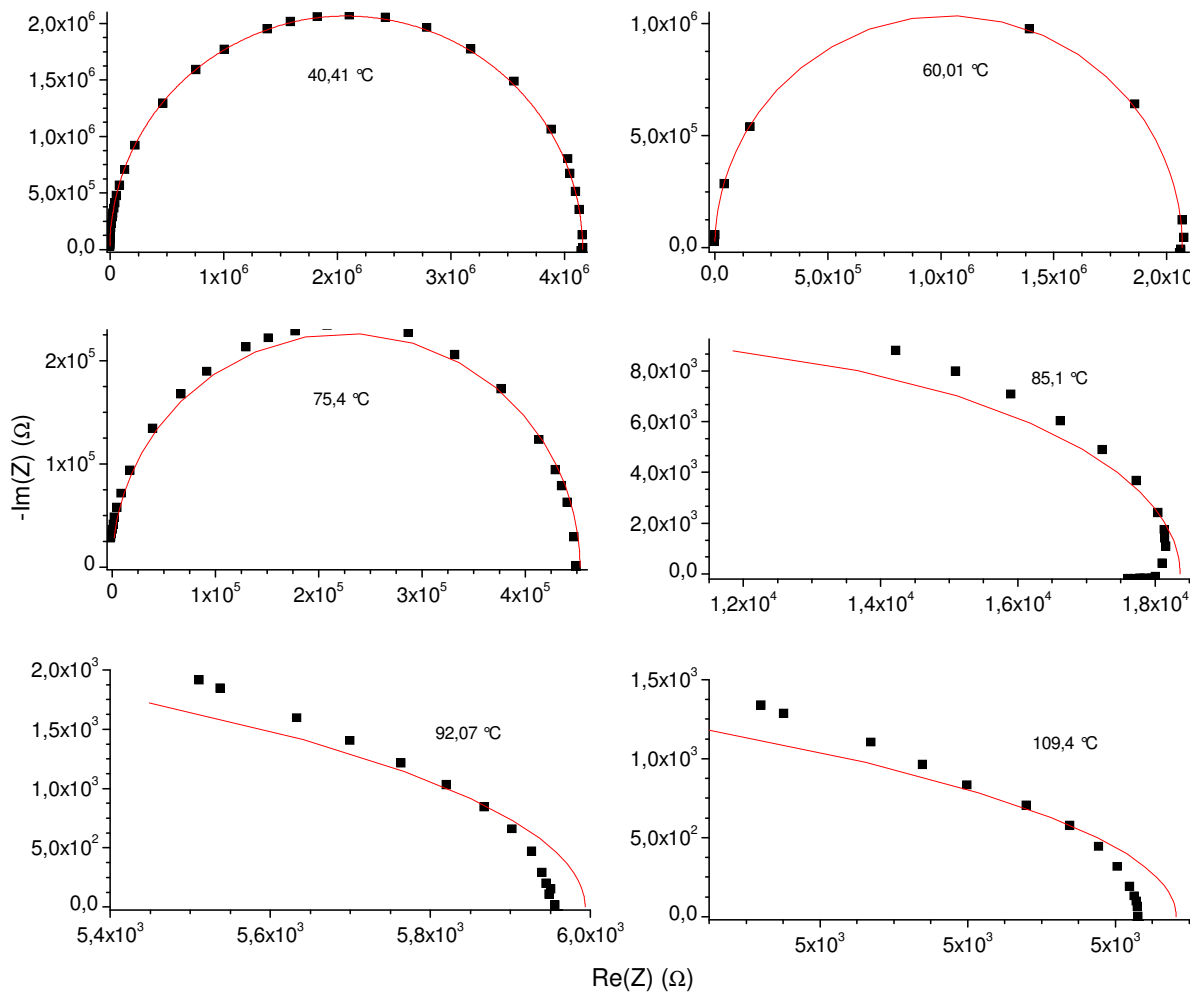


Figura 4.21: Diagrama de Argand para amostra 1035V para temperaturas de 40,41 °C, 60,01 °C, 75,4 °C, 85,1 °C, 92,7 °C e 109,4 °C, para a faixa de frequência de 0,1Hz a 102kHz.

Como parte da dificuldade advém da faixa restrita de frequência medidas, que faz com que a queda do valor da parte real apenas inicie-se para as temperaturas mais altas, sugere a extensão da faixa de frequências medidas. Isto envolve realizar, com as amostras do presente trabalho, medidas de Z acima de 100 kHz. Estas medidas aparecem nas figuras 4.22 e 4.23. Apesar de uma relação sinal-ruído um pouco mais pobre, todas as características das medidas são retomadas, em especial, uma inversão da transição na parte real para frequências maiores, como será visto adiante.

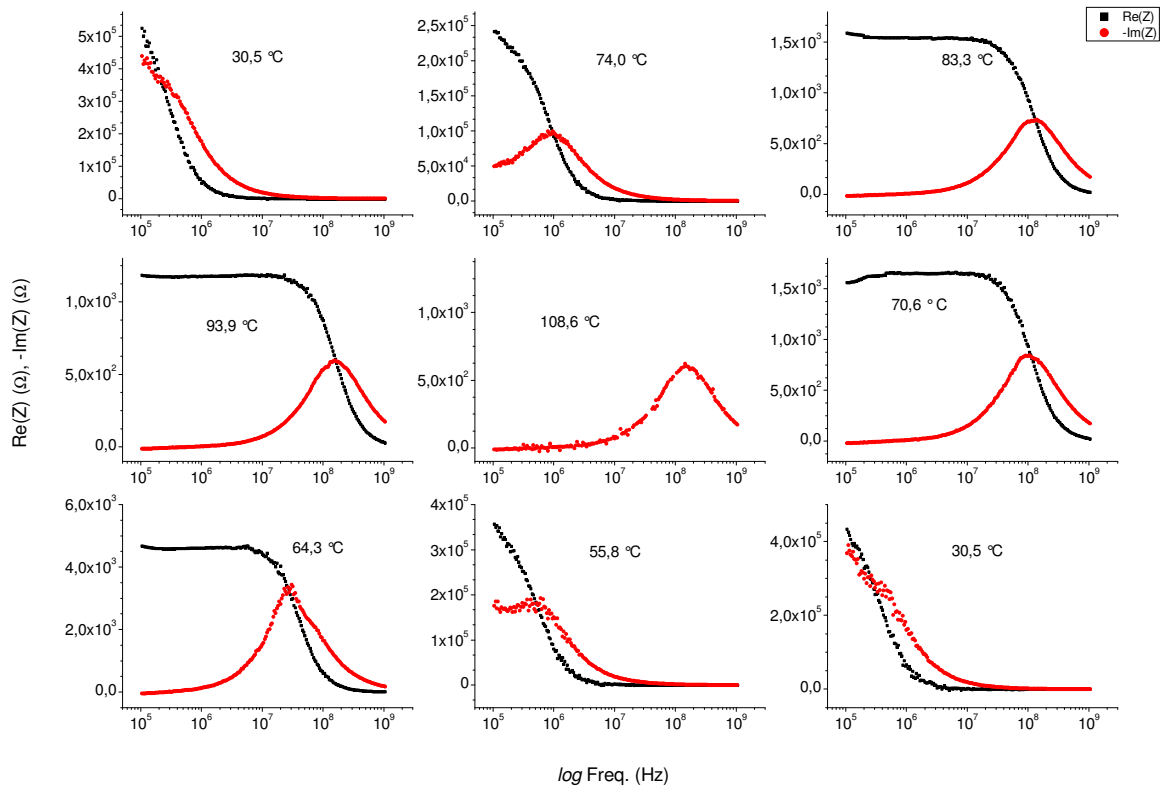


Figura 4.22: Curva $\text{Re}(Z)$ versus $-\text{Im}(Z)$ para a amostra 1033V feito com o analisador de impedância HP-4396B para as temperaturas ambiente (30 °C), 74 °C, 83,2 °C, 93,9 °C, 108 °C, 70,6 °C, 64,3 °C, 55,8 °C e 30,5 °C (subida e descida da temperatura) usando uma potência de 20 dBm, 100Hz If Bw e freqüência de varredura de 100 kHz a 1 GHz.

O módulo de Z versus T medido a diferentes freqüências tem um resultado esperado, pois quando a freqüência é aumentada $|Z|$ diminui, portanto a intensidade da transição também diminui. O mesmo vale para a parte imaginária, embora apresentando a histerese para todas as freqüências, nas freqüências mais elevadas, há uma diminuição de Z'' na fase monoclinica e um aumento na fase tetragonal, o que acaba por diminuir consideravelmente a amplitude da transição. Já Z' apresenta um comportamento mais singular. Conforme a freqüência vai sendo aumentada o módulo desta componente na fase monoclinica e também na tetragonal é diminuído. Entretanto, a diminuição de $|Z|$ na fase monoclinica é maior do que a da fase tetragonal com o aumento da freqüência, provocando assim, uma “inversão” da curva, ou seja, a fase metálica torna-se mais “resistiva” que a isolante. Este comportamento foi encontrado em trabalho anterior [127], e reproduzido aqui.

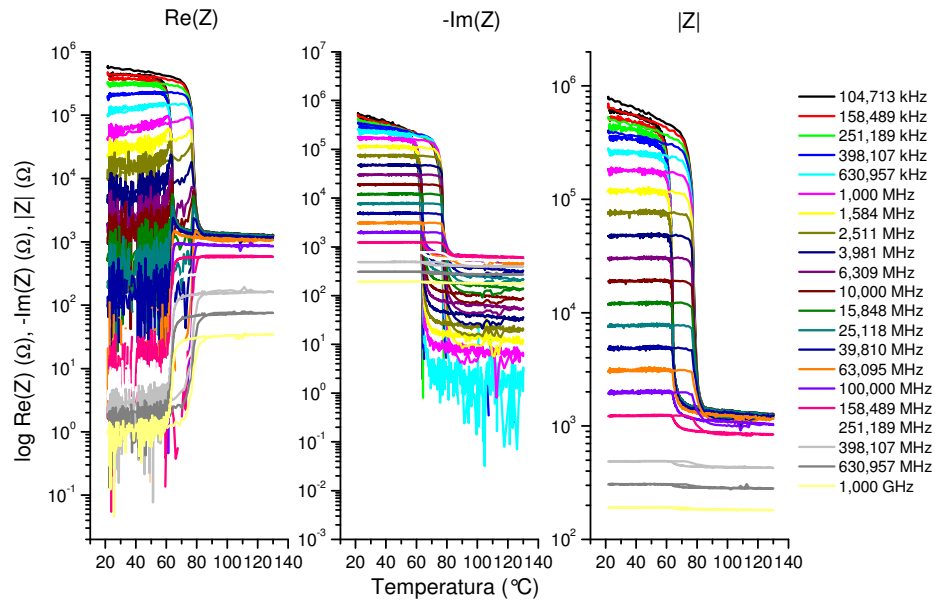


Figura 4.23: Parte real da impedância *versus* temperatura, parte imaginária da impedância *versus* temperatura, e módulo da impedância *versus* temperatura para várias freqüências da amostra 1033V.

O principal problema com as medidas em freqüência surge quando une-se as medidas feitas no analisador de impedância e as medidas de baixa freqüência feitas com 2 “*Lock-ins*” (como descrito no capítulo anterior). Como podemos ver abaixo, na Figura 4.24, para algumas temperaturas há uma descontinuidade nas curvas medidas com os diferentes sistemas. As medidas no analisador de impedância apresentam um deslocamento do máximo em Z' para freqüências maiores. As medidas de baixa freqüência são confiáveis como será apresentado logo a seguir. O problema provavelmente deva estar na compensação da extensão da porta do analisador ao porta amostras, pois, como visto no capítulo anterior, o processo de calibração desconta a impedância da linha até o conector, ou seja ele estabelece o plano de calibração no conector devendo o pino ser compensado alterando-se a extensão da porta, que nada mais é que um “*delay*” adicionado à porta do equipamento para compensar o comprimento elétrico do pino da cavidade de micro-ondas (tipo “*strip-line*”) conforme o manual do equipamento [134]. O procedimento de determinação da extensão da porta foi descrito no capítulo anterior. Durante as medidas em alta freqüência percebeu-se que o descasamento entra as duas curvas era ainda maior quando se ativava a extensão da porta. Mesmo com a extensão da porta desativada (Figura 4.24), as curvas apresentam um deslocamento apreciável na freqüência. Uma forte evidência de que artefatos podem interferir nas medidas de

alta freqüência é o fato de que alguns aspectos da curva apresentada na Figura 4.23 (a) são apresentadas para freqüências menores do que 100kHz.

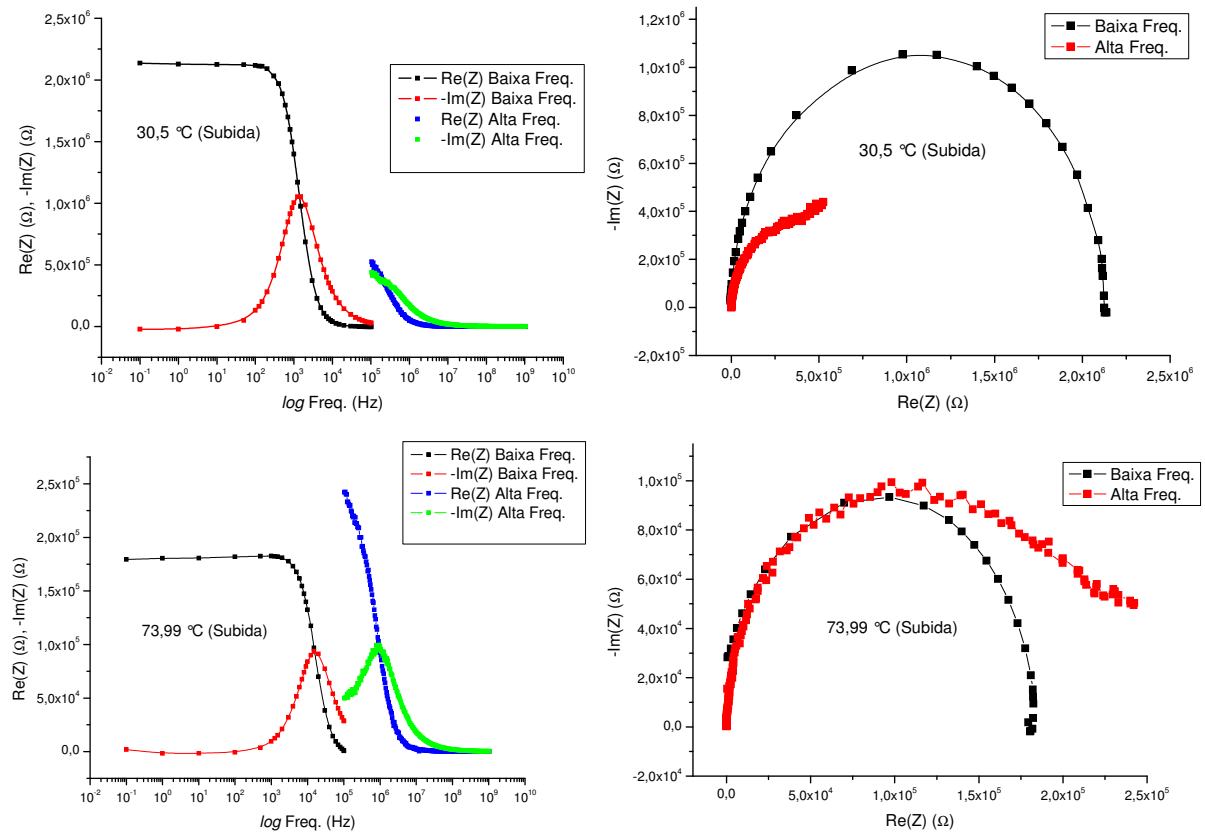


Figura 4.24: Curvas da parte real e imaginária da impedância (esquerda) e Diagramas de Argand (direita), para baixas e altas freqüências nas temperatura de 30,5°C e 74 °C da amostra 1033V.

Outros métodos de compensação do comprimento elétrico do porta amostras [134], como por exemplo, métodos de compensação por medidas de aberto, curto e carga foram considerados. Mas estes são de difícil aplicação pois implicariam em colar e descolar a mostra de seu porta amostras, com risco de dano.

Evidências adicionais de deslocamentos em freqüência com a cavidade de microondas aparecem testando-a com um circuito padrão RC. Na Figura 4.26 aparecem medidas feitas com o arranjo experimental de baixa freqüência (cuja confiabilidade já foi comprovada) e com o Analisador de Impedância, sem levar em consideração o comprimento elétrico da porta. Medindo o circuito padrão do circuito RC da foto abaixo (a direita Figura 4.25) cujos valores são 10kΩ para R e 15nF para

C com resistor de referência de 100Ω vemos que há um deslocamento entre o valor esperado (linha cheia) e aquele efetivamente medido pelo equipamento.



Figura 4.25: A esquerda, um circuito RC colado com tinta prata em uma cavidade de microondas tipo “stripline” com componentes SMD. Na direita um circuito RC com componentes comuns montados em um conector SMA fêmea.

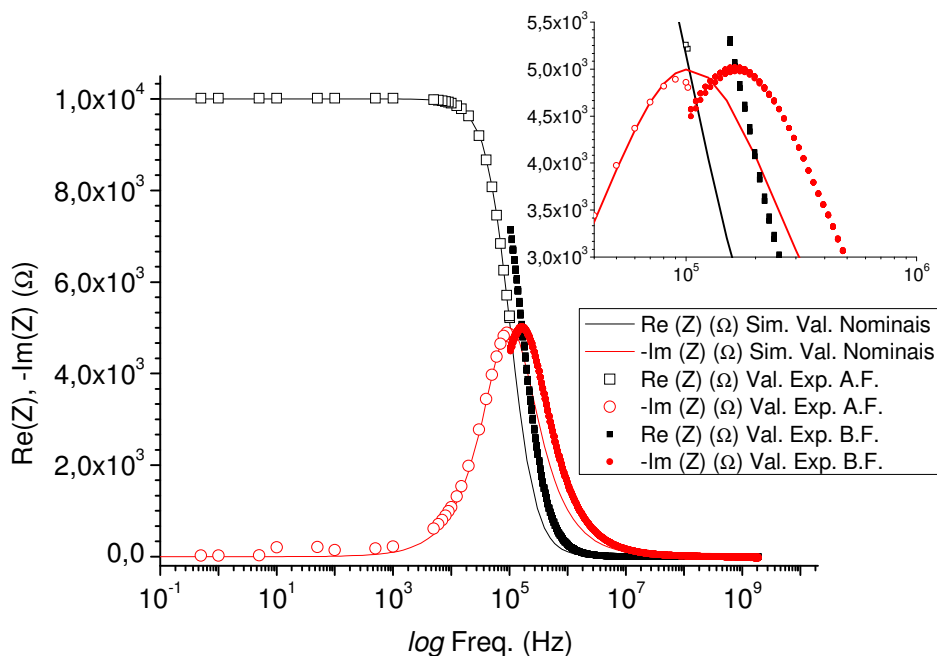


Figura 4.26: Medidas da parte real e imaginária da impedância de um circuito RC com componentes SMD montados em paralelo em uma cavidade de microondas conforme a foto do lado esquerdo da Figura 4.25 em temperatura ambiente. Os pontos vazios são as medidas em baixa frequência, os pontos preenchidos são as medidas em alta frequência e a linha cheia é a simulação teórica com os valores nominais. No “inset” vemos um “zoom” da região de máximo da parte imaginária da impedância.

Refazendo as medidas para o circuito RC da foto a direita da Figura 4.25 cujos valores são 2700Ω para R e 47nF para C (sem o uso da linha), observamos na Figura 4.27 que há um casamento melhor nas medidas de alta e baixa freqüências, neste caso os componentes não foram montados em uma cavidade de microondas, mas sim em um conector adaptador SMA, sendo o mesmo passível de uso tanto no aparato de medidas de baixa freqüência, quanto no analisador de impedância. Para fazer a compensação do comprimento elétrico deste adaptador, basta abrir o circuito e realizar o procedimento de medição da extensão da porta como já descrito no capítulo anterior.

Portanto, fica claro que a solução do problema para o casamento das medidas de alta e baixa freqüência, depende de se achar uma solução de design para um porta amostras que possa ser usado nos dois sistemas de medida.

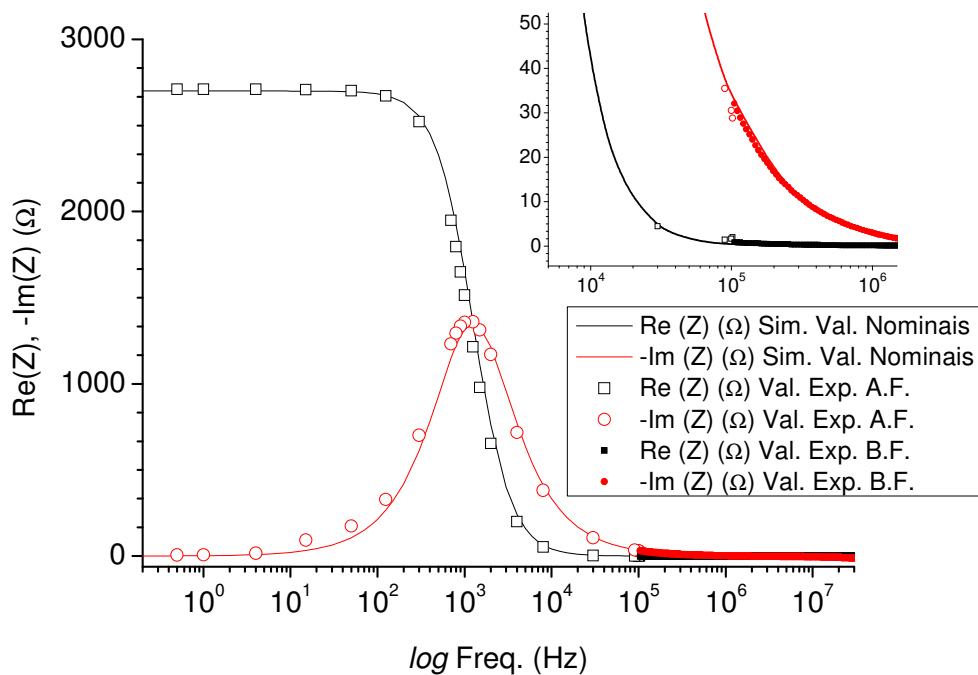


Figura 4.27: Medidas da parte real e imaginária da impedância de um circuito RC com componentes comuns montados em paralelo em um conector adaptador SMA conforme a foto do lado direito da Figura 4.25 em temperatura ambiente. Os pontos vazios são as medidas em baixa freqüência, os pontos preenchidos são as medidas em alta freqüência e a linha cheia é a simulação teórica com os valores nominais. No “inset” vemos um “zoom” da região de emenda das partes de baixa e alta freqüência.

5 CONCLUSÕES.

Focamo-nos, neste trabalho, nas propriedades extrínsecas do VO_2 e na influência que estas propriedades podem ter sobre a transição semicondutor-isolante do material, notadamente sobre o laço de histerese nas medidas de resistência elétrica em função da temperatura. Para tanto produzimos amostras de VO_2 por “*sputtering*” reativo sobre substratos de silício e vidro recobertos com uma camada buffer de SiO_2 e também sobre dois substratos diferentes de safira.

A análise dos difratogramas de RX das amostras mostrou que a obtenção da estequiometria correta envolve, não apenas o controle da temperatura do substrato (mantida aqui a 500°C), mas principalmente a quantidade de oxigênio na atmosfera reativa (oxigênio + argônio) durante o “*sputtering*”. A composição da atmosfera deve estar dentro de uma faixa relativamente estreita, entre 2 e 4 % de O_2 sobre o valor da pressão parcial total. Mas o valor ideal deste percentual depende de outros parâmetros, como potência e temperatura do substrato. Alguns procedimentos foram estabelecidos para encontrar este percentual em cada processo específico de deposição. Eles envolvem a medida da pressão parcial com e sem descarga e, para deposições com descarga DC, a medida da tensão entre alvo e porta substrato.

As propriedades dos filmes preparados dependem, principalmente, do substrato utilizado. Imagens de microscopia de força atômica e difração de RX mostram que, quando o material é condensado sobre substratos amorfos, filmes altamente texturizados, com orientações preferenciais $\langle 011 \rangle$ da fase monoclinica a temperatura ambiente, são obtidos. Estes filmes apresentam distribuições mais ou menos largas de tamanho de grãos, com cristais de diferentes alturas colocados lado a lado. Uma análise detalhada dos difratogramas de RX medidos em função da temperatura mostra o surgimento de uma fase monoclinica do tipo M2, que é um isolante de Mott com ordem antiferromagnética, durante a transição semicondutor-isolante. Parece-nos que esta é a primeira vez que tal fase é identificada em filmes finos policristalinos de VO_2 , embora ela tenha já sido identificada em nanofios de VO_2 . Adicionalmente, evidências de ferroelasticidade, com a formação de pequenos domínios cristalográficos da fase monoclinica M1 foram encontradas examinando o tamanho de grãos ao longo da transição. As amostras sobre substratos amorfos

apresentam quedas de até 3 ordens de grandeza na resistência elétrica, com ciclos de histereses largos e temperaturas de transição maiores do que aquela do material na forma massiva. Tais características parecem estar vinculadas não apenas à distribuições de tamanhos de grãos, mas também aos estresses característicos do tipo de texturização.

Os filmes preparados sobre substratos de safira (tanto randômica como monoclinica) apresentam texturas completamente distintas, com orientações preferenciais na direção $\langle 020 \rangle$ da fase monoclinica. As análises mostram que os filmes são mais compactos (sem a presença de vazios), muito menos rugosos e com distribuição mais estreita de tamanhos de grãos. O estudo cristalográfico em função da temperatura não foi levado a termo nestas amostras. A resistência elétrica nesta amostras sofre quedas próximas a 4 ordens de grandeza e mais estreitas que os filmes depositados sobre camada amorfa.

A vinculação da resposta elétrica AC com as propriedades morfológicas dos filmes, um dos itens constantes no plano original de trabalho, não foi realizada de maneira conclusiva. Foram feitas medidas da impedância em função da frequência entre 0 e 100 kHz. A temperatura ambiente, os resultados obtidos nas amostras crescidas sobre substrato amorfo podem ser bem descritos pelo comportamento de um circuito equivalente RC simples com um único tempo de relaxação. Ao iniciar-se a transição, tal modelo é nitidamente insuficiente. Ao contrário do que foi proposto em trabalho anterior realizado no laboratório para outra faixa de frequência, tampouco um modelo com dois tempos de relaxação parece adequado. As medidas realizadas entre 100 kHz e 1 GHz reproduziram resultados obtidos anteriormente no que diz respeito à inversão das curvas de Z' em função da temperatura para frequências mais altas. Mas uma descontinuidade entre as medidas nas duas faixas de frequência levanta a possibilidade de artefatos nas medidas a frequências mais altas, decorrentes de efeitos do procedimento de medida. A solução desta imperfeição instrumental, a vinculação da resposta elétrica AC com propriedades morfológicas dos filmes, o estudo cristalográfico em função da temperatura para as amostras depositadas sobre safira, um estudo mais detalhado da ferroelasticidade nos nanocristalitos na fase M1 e a determinação dos parâmetros ideais de deposição dos filmes finos de VO_2 , serão feitos em trabalhos futuros.

APENDICE A – Difração de Raios-X.

Raio-X é uma radiação eletromagnética produzida quando um elétron com energia cinética é frenado em um material alvo. Ele é composto 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 torna-se 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) [140, 141].

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 [140]. 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 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 este 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 ou grupo 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 $r = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ (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:

$$F_{hkl} = f_A e^{2\pi(h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0)} + f_B e^{2\pi(h \cdot u + k \cdot v + l \cdot w)} \quad (\text{A.1})$$

e num caso genérico,

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

Como já foi dito e apenas complementando, 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 nosso caso, o Cu). Neste momento, uma pequena parte da sua energia cinética é convertida em radiação eletromagnética (raios-X) e o restante em aquecimento do alvo (~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 uma transição da camada L para a camada K, conhecido como $K\alpha$, tem comprimento de onda de 1,5416 Å. Este é o comprimento de onda usado nas medidas de difração de raios-X no LMMM.

Quando é feita uma medida de difração de raios-X, para um determinado ângulo θ , é medida a intensidade $I_{hkl} (\propto |F_{hkl}|^2)$. 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 perdida a informação sobre a fase, 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, o que freqüentemente não é trivial.

A geometria envolvida no processo de difração usada no LMMM é conhecida como geometria de Bragg-Brentano (Figura A.1). 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 está 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 detector). Quando G gira em torno de S, em direção a maiores ângulos, o raio do círculo focal diminui como pode ser visto na Figura A.1. 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.). A ótica de um difratômetro pode ser visto na Figura A.2.

A divergência vertical do feixe de raios-X proveniente de um ponto focal F no tubo é limitada pelo “*slit sollar*” S1 de modo que o feixe de raios-X intercepte apenas a superfície da amostra. Para aumentar a resolução vertical, 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 constituem de 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 tem a função de impedir que a intensidade de raios-X proveniente do meio cheguem ao contador, melhorando desta forma, a relação sinal-ruído.

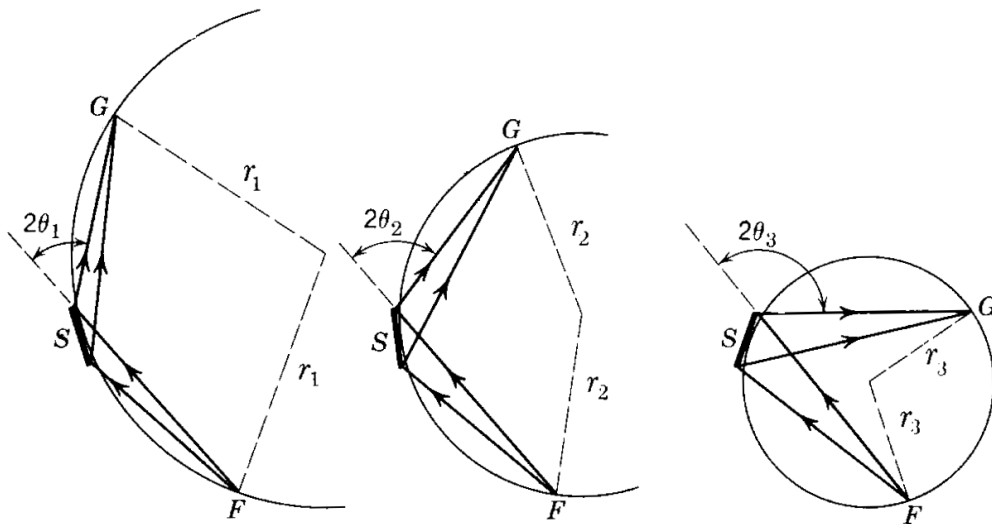


Figura A.1: Mudança no raio focal devido ao movimento do detector G com o dobro da velocidade angular da amostra S. Ref.[141]

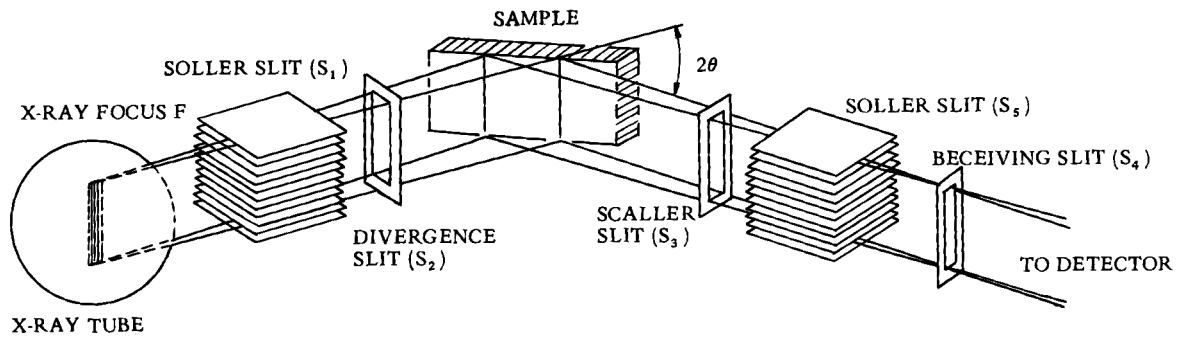


Figura A.2: Arranjo óptico de um difratômetro. Ref. [141]

Pode-se usar a largura de meia intensidade do pico (011) do VO₂ para obter-se uma estimativa do tamanho de grão através da equação de Scherrer [141]. 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:

$$L = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{A.3})$$

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.

APENDICE B – Espectroscopia de Impedância (IS)

As equações de Maxwell do eletromagnetismo, para materiais dielétricos, apresentam-se nas seguintes formas:

$$\nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad (\text{B.1})$$

$$\nabla \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{J}(\vec{r}, t), \quad (\text{B.2})$$

$$\nabla \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) = \rho(\vec{r}, t)e, \quad (\text{B.3})$$

$$\nabla \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0, \quad (\text{B.4})$$

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

$$P(t) = \epsilon_0 (E_0 \delta_t) f(t) \quad (\text{B.5})$$

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

$$P(t) = f(t) \otimes \varepsilon_0 E(t) = \varepsilon_0 \int_0^{\infty} f(\tau) E(t-\tau) d\tau. \quad (\text{B.6})$$

A Figura B.1 mostra uma resposta típica da polarização $P(t)$ para uma excitação em formato de degrau $E(t) = E_0$ para $t \geq 0$ e $E(t) = 0$ para $t < 0$. Percebe-se que quando o campo elétrico E_0 é aplicado ao dielétrico no tempo $t=0$, a polarização induzida P_∞ é estabelecida muito rapidamente mas a parte da polarização orientacional dos dipolos demora um tempo maior para alcançar seu valor de equilíbrio P_S .

Em alguns casos, pode ser mais conveniente considerar-se a resposta do dielétrico no domínio das frequências. Neste caso a equação (B.6) pode ser reescrita como

$$\vec{P}^*(\omega) = \varepsilon_0 \chi(\omega) \vec{E}^*(\omega) \quad (\text{B.7})$$

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.

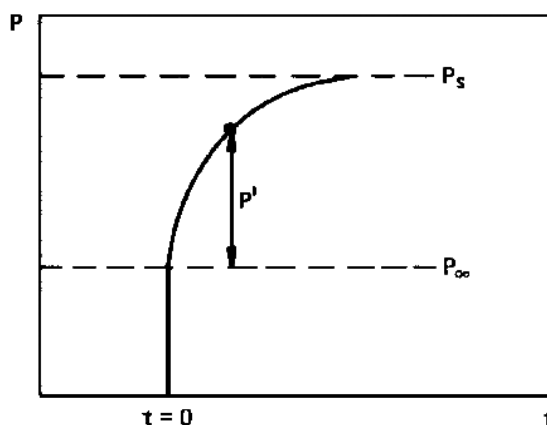


Figura B.1: Dependência temporal da polarização P após a aplicação de um campo elétrico a um dielétrico no tempo $t = 0$. Ref. [142]

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

$$\chi^*(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \quad (\text{B.8})$$

A susceptibilidade 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 freqüentemente 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 inter-relacionadas entre si e cada uma pode ser expressa como a transformada de Hilbert da outra:

$$\chi'(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(x)}{x - \omega} dx. \quad (\text{B.9})$$

$$\chi''(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi'(x)}{x - \omega} dx \quad (\text{B.10})$$

Estas integrais são conhecidas como relações de Kramer-Krönig [142].

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:

$$\vec{D}^*(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon^*(\omega) \vec{E}^*(\omega) = \varepsilon_0 [1 + \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)] \vec{E}^*(\omega) \quad (\text{B.11})$$

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 existem vários mecanismos de

polarização coexistindo e estes não interagem fortemente entre si, a permissividade pode ser expressa como a soma das contribuições dos mecanismos individuais:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_0 \left[1 + \sum_{\alpha} \chi'_{\alpha}(\omega) - i\chi''_{\alpha}(\omega) \right] \equiv \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (\text{B.12})$$

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 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.

A polarização atômica é observada quando diferentes átomos que compõem uma molécula dividem seus elétrons assimetricamente e levam a nuvem eletrônica a se deslocar 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.

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

freqüência 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 freqüência ($\omega > 10^{19}$ 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 B.2. Nestas freqüências o material comporta-se como se ele fosse vácuo. Em freqüências abaixo de $\omega = 10^{19}$ Hz, os elétrons das camadas internas podem ser excitados pelo campo elétrico. Isso cria uma absorção na freqüência de ressonância e a polarização do meio que apresenta a maior permissividade, como indicado pela zona 2 da Figura B.2. Diminuindo-se ainda mais a freqüência, 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 freqüências 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 freqüências 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 freqüências menores que uma centena de Hertz, 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 em 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 [142].

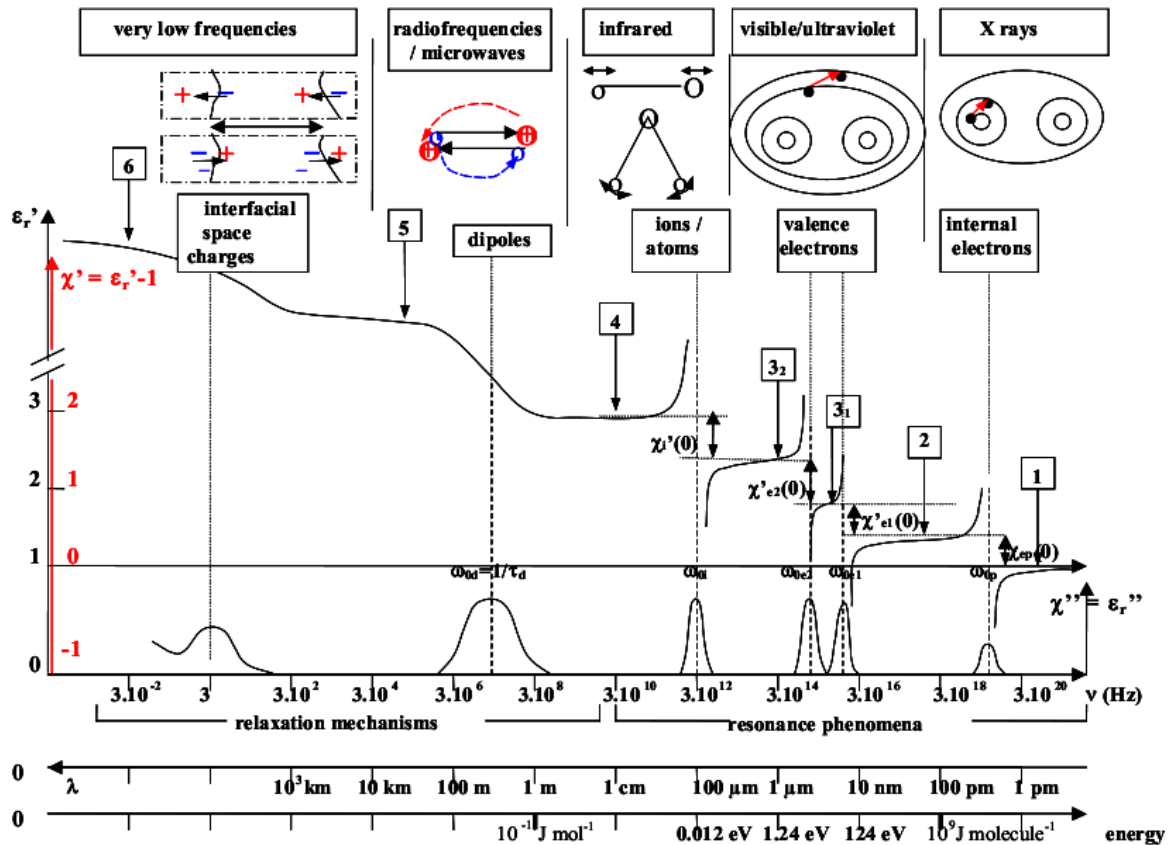


Figura B.2: Espectro completo de um material dielétrico. Ref. [143].

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

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

$$\epsilon_{\infty} - 1 = \frac{\vec{P}_{\infty}}{\vec{E}\epsilon_0} \tag{B.13}$$

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

$$\epsilon_S - 1 = \frac{\vec{P}_0}{\vec{E}\epsilon_0} \quad (\text{B.14})$$

e

$$\vec{P}_S = \vec{P}_\infty + \vec{P}(t = \infty) \quad (\text{B.15})$$

Assumindo 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

$$\tau \frac{d\vec{P}}{dt} = \vec{P}_S - \vec{P} \quad (\text{B.16})$$

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

$$\vec{P}^*(\omega, t) = \frac{1}{4\pi} \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} E_0 e^{i\omega t}. \quad (\text{B.17})$$

Podemos então definir uma constante dielétrica complexa:

$$\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty = 4\pi \frac{\vec{P}^*(\omega, t)}{\vec{E}^*(\omega, t)} \quad (\text{B.18})$$

e

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}, \quad (\text{B.19})$$

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

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (\text{B.20})$$

e

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \omega\tau \quad (\text{B.21})$$

As equações (B.20) e (B.21) são conhecidas como relações de dispersão de Debye e têm sido o modelo básico de relaxação dielétrica desde que foram propostas [142].

As representações usuais das equações de Debye, tanto em função da frequência quanto uma em relação a outra, estão mostradas na Figura B.3. Quando representada em função da frequência $\varepsilon''(\omega)$ 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 .

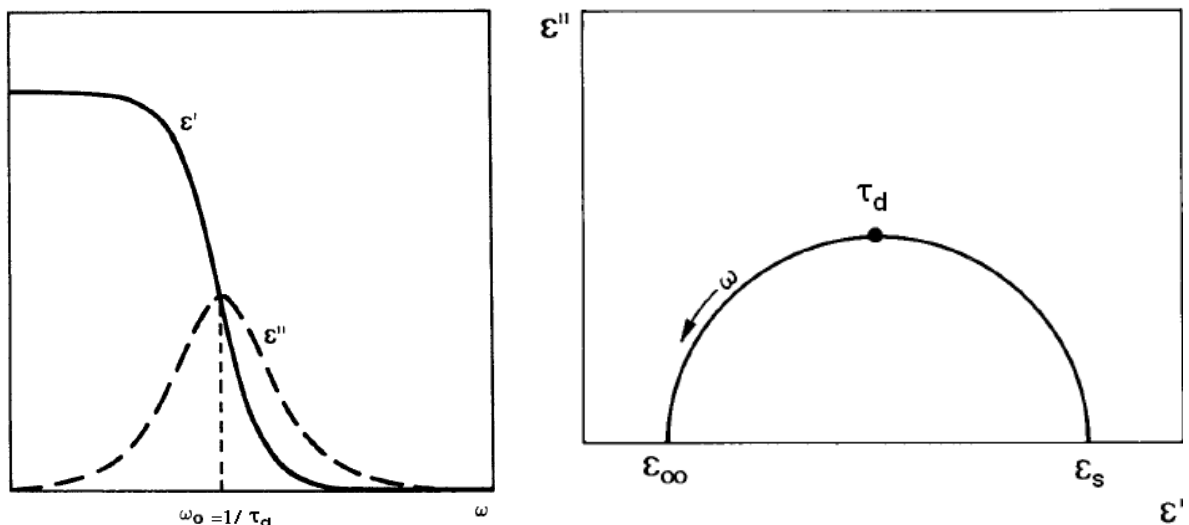


Figura B.3: Esquerda: ε' e ε'' versus ω . Direita: ε'' versus ε' . Ref. [142].

A condutividade DC do material dielétrico apresenta-se, em qualquer medida, somada à resposta dielétrica. Supondo-se que o meio dielétrico sob consideração é isotrópico e que para $\omega = 0$ é válida lei de Ohm têm-se

$$\vec{J}^* = \sigma_0 \vec{E}^* \quad (\text{B.22})$$

Colocando-se esta equação e usando a equação (B.11), pode-se reescrever a lei de Ampère como

$$\nabla \times \vec{H}^*(\omega) = i\omega\epsilon_0 \epsilon^*(\omega) \vec{E}^*(\omega) + \sigma_0 \vec{E}^*(\omega) = i\omega\epsilon_0 \epsilon_{eff}^*(\omega) \vec{E}^*(\omega) \quad (\text{B.23})$$

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

$$\epsilon_{eff}^*(\omega) = \epsilon^*(\omega) - i \frac{\sigma_0}{\omega\epsilon_0} \quad (\text{B.24})$$

Substituindo-se esta última na equação (B.12), chega-se a

$$\epsilon_{eff}^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i \left(\epsilon''(\omega) + \frac{\sigma_0}{\omega\epsilon_0} \right) \quad (\text{B.25})$$

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. Assim, 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 [142].

Como visto na equação (B.25), 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) [142, 143].

Numa medida de IS, aplica-se um estímulo elétrico (uma diferença de potencial ou corrente conhecida) aos eletrodos de um material e mede-se a resposta (a corrente ou diferença de potencial 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 [142, 143]

$$\text{Re}(Z^*) = Z' = |Z^*| \cos(\theta) \quad (\text{B.26})$$

e imaginária

$$\text{Im}(Z^*) = Z'' = |Z^*| \sin(\theta) \quad (\text{B.27})$$

com o ângulo de fase dado por

$$\theta = \tan^{-1}(Z''/Z') \quad (\text{B.28})$$

e o módulo

$$|Z^*| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2} \quad (\text{B.29})$$

A equação para o módulo de Z^* define o diagrama de Argand ou plano complexo, também conhecido como plano de Argand-Gauss ou ainda “*Nyquist Plot*”, que é muito usado na análise de impedância. Este diagrama pode ser visto na Figura B.4.

Um dos aspectos mais importantes da IS para a análise de materiais é a conexão direta que freqüentemente existe 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 freqüência e acaba indicando um circuito ideal que nem sempre é o mais adequado para o sistema em estudo.

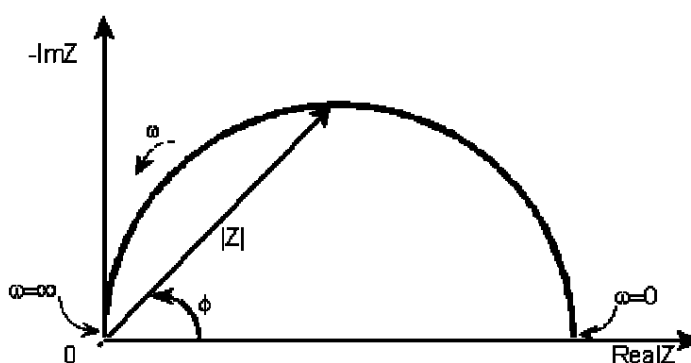


Figura B.4: Diagrama de Argand [142].

A resposta de um circuito equivalente consistindo de um capacitor e um resistor ideais em paralelo (Figura B.5) 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 $\omega_{max}\tau \gg 1$ aparece o arco completo. A resistência “*bulk*”, particularmente para monocristais, em geral apresenta um único valor e acaba gerando um único semicírculo [142, 143].

A impedância do circuito da Figura B.5 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:

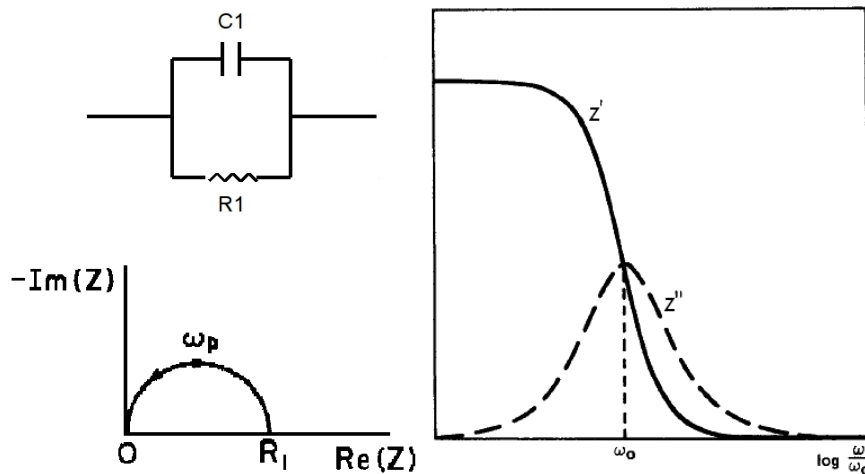


Figura B.5: Circuito RC em paralelo. Esquerda superior: diagrama elétrico, esquerda inferior: diagrama de Argand deste circuito e direita: parte real e imaginária da impedância *versus* $\log \omega$ [142]

$$Z^* = Z1^* + Z2^* = R1 + \frac{1}{i\omega C1} \quad (B.30)$$

e, após algumas simplificações, temos

$$Z' = \frac{R1}{1 + (R1\omega C1)^2} \quad (B.31)$$

e

$$Z'' = \frac{R^2 C \omega}{1 + (R \omega C)^2} \quad (\text{B.32})$$

Na prática, poucos sistemas apresentam apenas um tempo de relaxação. É freqüentemente encontrado, especialmente em materiais desordenados, que o pico de Debye é consideravelmente alargado e apresenta um semicírculo parcial cujo centro encontra-se abaixo do eixo real ao invés de um semicírculo completo com o centro no eixo real. Têm sido propostos um grande número de funções de relaxação empíricas, geralmente interpretadas em termos de uma distribuição de tempos de relaxação [144].

APENDICE C – A Técnica de “*Magnetron Sputtering*”

A base do processo de “*sputtering*” ou desbaste iônico, é acelerar um íon (no nosso caso íons de Ar) contra um alvo com o material que se deseja depositar. Esta técnica foi concebida a aproximadamente 150 anos por Sir William Robert Grove, que chamou-a de “desintegração catódica” e já estava em uso em 1925, como uma ferramenta para a deposição na pesquisa de filmes finos [145,146]. Quando este íon, com energia suficiente (cerca de quatro vezes o calor de sublimação do material), atinge o alvo, este provoca um espalhamento (ejeção por transferência de momentos) em todas as direções de átomos ou aglomerados de átomos (neutros) do alvo, e uma parte destes poderão ser depositados em substratos adequadamente posicionados [147]. Usaremos o termo inglês para designar o método, uma vez que este encontra-se incorporado ao jargão da área de pesquisa em materiais nanoestruturados.

A transferência de momento aos átomos do alvo deve ser um parâmetro controlável e este envolve diversos fatores, tais como: energia dos átomos incidentes, massa desses átomos e o ângulo de incidência, dentre outros. O controle destes parâmetros afetará a taxa de deposição dos átomos arrancados de um determinado alvo sobre um substrato colocado a uma certa distância. Apesar da grande importância do fenômeno de “*sputtering*”, o processo é economicamente desfavorável devido a suas baixas taxas de deposição, mesmo com um bom controle dos parâmetros que determinam o processo [147].

Os átomos acelerados em direções ao alvo (que contém o material a ser depositado) são em geral átomos de gases inertes ionizados como, por exemplo, o Ar a baixas pressões, mas pode conter diferentes gases, como oxigênio ou nitrogênio, criando reações químicas durante o processo de deposição (formação) do filme fino [145, 146]. Esta descarga é obtida através da aplicação de uma *ddp* (diferença de potencial) entre os eletrodos imersos no gás a baixa pressão. Esse gás, por sua vez, produz igual número de íons e elétrons que são acelerados do ânodo ao cátodo. O alvo é colocado sobre o cátodo, e este último forma o que é chamado de canhão. Ele tem o formato de um cilindro e é envolto por uma casca cilíndrica, chamada “*shield*” (Figura C.1 c), que visa impedir a abertura do plasma em

regiões onde o desbaste não é desejado. A incidência dos íons no alvo provoca o “*sputtering*” e a emissão de elétrons secundários. Tendo um controle da pressão dentro da câmara e dos potenciais entre o anodo e o catodo é possível se obter um estado de plasma estável e auto-sustentável. O livre caminho médio dos átomos e íons na câmara é menor que a distância do anodo e o catodo onde está localizado o substrato para a deposição do filme, de maneira que múltiplos espalhamentos podem ocorrer nos átomos até que o mesmo alcance o substrato, acarretando assim deposição de átomos provenientes de direções diversas e com energias diferentes.

Utilizando-se o equipamento de “*sputtering*” diodo DC, constituído basicamente por dois eletrodos planos posicionados frente a frente dentro da câmara de vácuo, podem ser obtidas taxas de deposição maiores mediante um controle dos parâmetros citados acima, além de uma boa pressão de base. Com pressões mais baixas cai a eficiência de ionização, aumentando o livre caminho médio (devido a menor concentração de íons). A concentração de íons fracamente acelerados próximo ao alvo provoca a queda da taxa de deposição e o plasma torna-se instável. Uma maneira de minimizar este efeito indesejável é introduzir um campo magnético (ímãs no cátodo) que fará 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, aumentando a distância percorrida e, portanto, o rendimento da ionização do gás na câmara para um mesmo deslocamento linear. 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 desbaste. Este sistema é chamado de “*magnetron sputtering*”.

Esta técnica apresenta algumas vantagens que devem ser salientadas diante as outras técnicas expostas em outras seções deste trabalho.

1. Com um controle adequado dos parâmetros, é possível a produção de filmes com características reprodutíveis;
2. Apresenta estequiometria do filme muito próxima a do alvo, parâmetro importante para deposição de ligas;
3. Possibilita a deposição de filmes bastante uniformes em áreas relativamente grandes;
4. Muito boa aderência do filme ao substrato;

5. Com o procedimento de “*pré-sputtering*” é possível eliminar grande parte da deposição de óxidos, formados na superfície do alvo, no substrato.
6. Devido a taxa de deposição ser próxima para uma série de materiais tem-se a facilidade de depositar multicamadas.

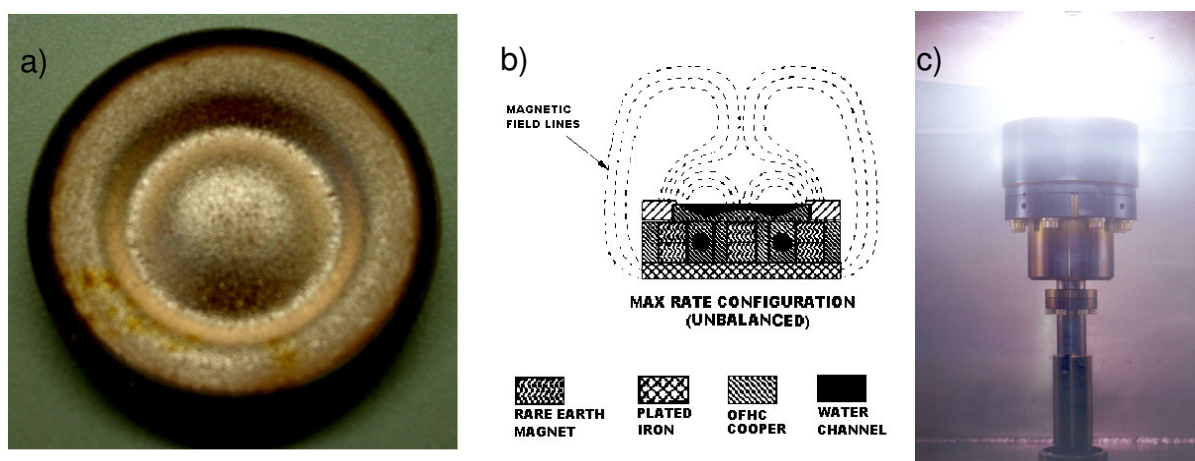


Figura C.1: a) Foto de um alvo de Cu usado no LMMM; b) configuração do campo magnético do canhão utilizado para a deposição dos filmes (retirada do manual dos canhões AJA); c) Foto de um canhão completo com o plasma ligado. Nota-se que nas regiões onde o campo magnético do canhão é “paralelo” à superfície do alvo ocorre o maior desgaste.

A reprodutibilidade e o controle de qualidade de um filme dependem diretamente de alguns parâmetros importantes, como temperatura do substrato, pressão de fundo, pressão de Ar, diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo, corrente no gás, entre outros. Cada um dos parâmetros citados acima afeta em uma propriedade diferente do filme.

A temperatura do substrato afeta principalmente na estrutura cristalina do filme depositado e na introdução de tensões mecânicas durante a deposição [147]. As tensões são causadas principalmente pela diferença entre o coeficiente de expansão térmica do substrato e das ligas a serem depositadas. Estes efeitos podem ser minimizados controlando-se a temperatura do substrato durante a deposição, o que muitas vezes não é trivial devido à configuração do aparato experimental.

A pressão de base, que é a denominação da pressão interna da câmara de deposição imediatamente antes da descarga, possui grande relevância para a obtenção de filmes com qualidade. Substâncias do ar como [147] o N, H₂O, CO₂,

entre outras, estarão presentes dependendo das características de bombeamento seletivo da linha de vácuo. O H_2O presente na câmara durante a deposição pode acarretar problemas de aderência do filme ao substrato. A própria água e o CO_2 podem dissociar-se liberando O_2 , que será incorporado ao filme, oxidando-o e acarretando uma queda na taxa de deposição. A degasificação das paredes da câmara pode trazer impurezas ao ambiente de deposição. Estes efeitos podem ser administrados de maneira satisfatória através de uma linha de vácuo controlada e com o aquecimento das paredes da câmara durante a obtenção do vácuo.

A pressão de Ar durante a deposição possui extrema importância no que diz respeito à taxa de deposição. Com o aumento da pressão, aumenta-se a taxa de deposição até certo limite, a partir deste, tem-se uma queda abrupta devido ao espalhamento do material ejetado de volta ao alvo [147].

A ddp entre o ânodo e o cátodo determina a energia com que os íons irão chegar ao alvo, de modo que esta ddp está intimamente ligada a taxa de “*sputtering*”. A relação entre a taxa de “*sputtering*” e a ddp não é linear, chegando a um valor máximo, que é atingido para alguns keV [147,148].

Quando o alvo a ser bombardeado é isolante, a chegada dos íons ao alvo gera um potencial de blindagem que interrompe a aceleração dos mesmos [147]. Com isso não se tem mais emissão de elétrons secundários, sendo impossível a auto-sustentação do plasma. Uma forma de contornar este problema é utilizando “*RF sputtering*”. Este sistema consiste em um prato metálico colocado sob o alvo ligado a uma fonte de tensão alternada. Este prato irá induzir uma tensão RF na superfície do alvo, forçando os elétrons a oscilarem devido ao campo alternado, aumentando a mobilidade dos mesmos antes de atingirem as paredes da câmara. Assim o plasma torna-se novamente auto-sustentável [147]. Sistemas que utilizam capacitores controlados manualmente auxiliam para um casamento da impedância da fonte e da câmara, aumentando assim a eficiência e utilização da potência emitida pela fonte RF.

A espessura do filme é controlada 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 o “*Shutter*” permanece aberto.

Filmes de óxidos podem ser depositados através do “*sputtering*” seja de alvos do óxido, seja do alvo metálico em atmosfera reagente de O_2 . Este último é chamado de “*sputtering*” reativo. Neste, 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) permitindo, através do controle da razão entre as pressões parciais de O_2 e Ar, a síntese de uma determinada estequiometria no filme formado. No entanto, este controle não é tão 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 trajetória do material desbastado 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.

Existem modelos teóricos do processo de “*sputtering*” reativo onde são propostas relações entre as grandezas envolvidas (pressões parciais de O_2 e Ar, taxa de bombeamento das bombas de vácuo, potência e taxa de deposição, etc.) e a estequiometria do filme formado [149, 150, 151, 152].

REFERÊNCIAS

- [1] Morin, F. J.; Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at a Neel Temperature. **Physical Review Letters**, v. 3, p. 34-36, 1959.
- [2] Goodenough, J.B.; The Two Components of the Crystallographic Transition in VO₂. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 3, p. 490-500, 1971.
- [3] Ladd, L; Paul, W.; Optical and Transport Properties of High Quality Crystals of V₂O₄ Near the Metallic Transition Temperature. **Solid State Communication**, v 7, p 425, 1969.
- [4] Zylbersztejn, A.; Mott, N.F.; Metal-Insulator Transition in Vanadium Dioxide. **Physical Review B**, v. 11, p. 4383-4395, 1975.
- [5] 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.
- [6] Béteille, F.; Mazerolles, L.; Livage, J.; Microstructure and Metal-Insulating Transition of VO₂ Thin Films. **Materials Research Bulletin**, v. 34, p. 2177-2184, 1999.
- [7] Babkin, E.V.; *et. al.*; Metal-Insulator Phase Transition in VO₂: Influence of Film Thickness and Substrate. **Thin Solid Films**, v. 150, p. 11, 1987.
- [8] 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.
- [9] Yi, X.; *et. al.*; A New Fabrication Method for Vanadium Dioxide Thin Films Deposited by Ion Beam Sputtering. **Infrared Physics & Technology**, v. 44, p. 137, 2003.
- [10] Wang, H.; *et. al.*; Fabrication and Characterization of Nanocrystalline VO₂ Thin Films. **China Physics Letters**, v. 22, p. 1746, 2005.
- [11] Nyberg, G.A.; Buhrman, R.A.; High Optical Contrast in VO₂ Thin Films Due to Improved Stoichiometry. **Thin Solid Films**, v. 147, p. 111, 1987.
- [12] Kivaisi, R.T.; Samiji, M.; Optical and Electrical Properties of Vanadium Dioxide Films Prepared Under RF Sputtering Conditions. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 57, p. 141, 1999.
- [13] Wang, X.J.; *et. al.*; XRD and Raman Study of Vanadium Oxide Thin Film Deposited on Fused Substrates by RF Magnetron Sputtering. **Applied Surface Science**, v. 177, p. 8, 2001.
- [14] 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.
- [15] Cazzanelli, E.; *et. al.*; Raman and XPS Characterization of Vanadium Oxide Thin Films Deposited By Reactive RF Sputtering. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 56, p. 249, 1999.
- [16] 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, 1998.
- [17] 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.
- [18] 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.

-
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] Sediri, F.; Touati, F.; Gharbi, N.; From V₂O₅ foam to VO₂(B) Nanoneedles. **Materials Science and Engineering B**, v. 129, p. 251-255, 2006.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] Eyert, V.; The Metal-Insulator Transitions of VO₂: A Band Theoretical Approach. **Annalen der Physik**, v. 11, p. 650-704, 2002.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] Sohn, J.I.; *et. al.*; Surface-Stress-Induced Mott Transition and Nature of Associated Spatial Phase Transition in Single Crystalline VO₂ Nanowires. **Nano Letters**, v. 9, p. 3392-3397, 2009.
- [30] Abbate, M.; *et. al.*; Soft-X-Ray-Absorption Studies of the Electroic-Structure Changes Through the VO₂ Phase Transition. **Physical Review B**, v. 43, p. 7263-7266, 1991.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] Biermann, S.; Pteryae, A.; Lichtenstein, A.I., Georges, A.; Dynamical Singlets and Correlation-Assisted Peierls Transition in VO₂. **Physical Review Letters**, v. 94, n. 026404, 2005.
- [36] Continenza, A.; Massida, S.; Posternal, M.; Self-Energy Corrections in VO₂ Within a Model GW Scheme. **Physical Review B**, v. 60, p. 15699-15704, 1999.
- [37] Mossaneck, R.J.O.; Abbate, M.; Evolution of the d_{||} Band Across the Metal-Insulator Transition in VO₂. **Solid State Communications**, V. 135, p. 189-192, 2005.

-
- [38] Dumas-Bouchiat, F.; Champeaux, C.; Catherinot, A.; Crunteanu, A.; Blondy, P.; RF-Microwave Switches Based on Reversible Semiconductor-Metal Transition of VO_2 Thin Films Synthesized by Pulsed-Laser Deposition. **Applied Physics Letters**, v.91, p. 223505-1-223505-3, 2007.
- [39] Granqvist, C.G.; Transparent Conductors as Solar Energy Materials: A Panoramic Review. **Solar Energy and Solar Cells**, v. 91, p. 1529-1598, 2007.
- [40] Burkhardt, W.; Christmann, T. Meyer, B.K.; Niessner, W.; Schalch, D.; Scharmann, A.; W- and F-doped VO_2 films studied by photoelectron spectrometry. **Thin Solid Films**, v. 345, p. 229-235, 1999.
- [41] 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.
- [42] Sobhan, M.A.; Kivaisi, R.T.; Stjerna, B.; Granqvist, C.G.; Thermochromism of Sputter Deposited $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ Films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 44, n. 451-455, 1996.
- [43] 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.
- [44] Jin, P.; Nakao, S.; Tanemura, S.; High-Energy W Ion Implantation Into VO_2 Thin Film. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 141, p. 419-424, 1998.
- [45] 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.
- [46] Jin, P.; et. al.; Epitaxial Growth of W-Doped $\text{VO}_2/\text{V}_2\text{O}_3$ Multilayer on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ by Reactive Magnetron Sputtering. **Thin Solid Films**, v. 375, p. 128-131, 2000.
- [47] 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.
- [48] Jin, P.; Tanemura, S.; $\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$ Thermochromic Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering. **Thin Solid Films**, v. 281, p. 239-242, 1996.
- [49] 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.
- [50] 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.
- [51] Manning, T.D.; Parkin, I.P.; Blackman, C.; Qureshi, U.; APCVD of Thermochromic Vanadium Dioxide Thin Films-Solid Solutions $\text{V}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = Mo, Nb) or Composites $\text{VO}_2:\text{SnO}_2$. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 4560-4566, 2005.
- [52] Lu, S.; Hou, L.; Gan, F.; Surface Analysis and Phase Transition of Gel-Derived VO_2 Thin Films. **Thin Solid Films**, v. 353, p. 40-44, 1999.
- [53] Khan, K.A.; Niklasson, G.A.; Granqvist, C.G.; Optical Properties at the Metal-Insulator Transition in Thermochromic $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ Thin Films. **Journal of Applied Physics**, v. 64, p. 3327-3329, 1988.
- [54] Khan, K.A.; Granqvist, C.G.; Thermochromic Sputter-Deposited Vanadium Oxyfluoride Coatings with Low Luminous Absorptance. **Applied Physics Letters**, v. 5, p. 4-6, 1989.
- [55] Lee, M.H.; Kim, M.G.; Song, H.K.; Thermochromism of Rapid Thermal Annealed VO_2 and Sn-Doped VO_2 Thin Films. **Thin Solid Films**, v. 290, p. 290-291, 1996.

-
- [56] Bêteille, F.; Morineau, R.; Livage, J.; Nagano, M.; Switching Properties of $V_{1-x}Ti_xO_2$ Thin Films Deposited from Alkoxides. **Materials Research Bulletin**, v. 32, p. 1109-1117, 1997.
- [57] 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.
- [58] Burkhardt, W.; *et. al.*; Tungsten and Fluorine Co-Doping of VO_2 Films. **Thin Solid Films**, v. 402, p. 226-231, 2002.
- [59] Mlyuka, N.R.; Niklasson, G.A.; Granqvist, C.G.; Mg Doping of Thermo-chromic VO_2 Films Enhances the Optical Transmittance and Decreases the Metal-Insulator Transition Temperature. **Applied Physics Letters**, v. 95, p. 171909-1-171909-3, 2009.
- [60] 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.
- [61] Lee, M.H.; Cho, J.S.; Better Thermo-chromic Glazing of Windows With Anti-Reflection Coating. **Thin Solid Films**, v. 365, p. 5-6, 2000.
- [62] Chen, H.K.; Hung, H.C.; Yang, T.C.K.; Wang, S.F.; The Preparation and Characterization of Transparent Nano-Sized Thermo-chromic VO_2 - SiO_2 Films from Sol-Gel Process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 347, p. 138-143, 2004.
- [63] Kakiuchida, H.; Jin, P.; Tazawa, M.; Control of Thermo-chromic Spectrum in Vanadium Dioxide by Amorphous Silicon Suboxide Layer. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, p. 1279-1284, 2008.
- [64] Xu, G.; Jin, P.; Tazawa, M.; Yoshimura, K.; Optimization of Antireflection Coating for VO_2 -Based Energy Efficient Window. **Solar Energy and Solar Cells**, v. 83, p. 29-37, 2004.
- [65] Tomczak, J.M.; Biermann, S.; Materials Design using Correlated Oxides: Optical Properties of Vanadium Dioxide. **Condensed Matter-Strong Correlated Electrons**, ar- Xiv:0807.4044v1 [cond-mat.str-el], 2008.
- [66] 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.
- [67] 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.
- [68] Jin, P.; Tazawa, M.; Xu, G.; Reversible Tuning of Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles Using a Thermo-chromic Matrix. **Journal of Applied Physics**, v. 99, n. 096106, 2006.
- [69] Flannery, R.; Miller, J. E.; Infrared Imaging Systems: Design, Analysis, Modeling, and Testing III (Proceedings Volume). **Proc. SPIE**, v. 1689, p. 379, 1992.
- [70] Granqvist, C.G.; Avendaño, E.; Azens, A.; Electrochromic Coatings and Devices: Survey of Some Recent Advances. **Thin Solid Films**, v. 442, p. 201, 2003.
- [71] Fukuma, M.; Zembutsu, S.; Miyazawa, S.; Preparation of VO_2 thin film and its direct optical bit recording characteristics. **Applied Optics**, v. 22, p. 265-268, 1983.
- [72] Roach, W. R.; Holographic Storage in VO_2 . **Applied. Physics. Letters**, v. 19, p. 453, 1971.
- [73] Eden, D. D.; VO_2 as an Erasable Reusable High Data Density Recording Material. **Electro-optics/Laser 80 Conference and Exposition**, Boston, MA, November 19-21, 1980, **Proceedings**. (A82-13001 03-35) Chicago, Industrial and Scientific Conference Management, Inc. p. 359-362, 1980.

-
- [74] Chivian, J.S.; Case, W. E.; Rester, D. H.; A 10.6 μm Scan Laser With Programmable VO_2 Mirror. **IEEE Journal Quantum Electronics**, v. QE-15, p. 1326, 1979.
- [75] Lee, C.E.; Atkins, R.A.; Giler, W.N.; Taylor, H.F.; Fiber Optic Application For Thermal Switching In Vanadium Dioxide Films. **Applied Optics**, v. 28, p. 4511-4512, 1989.
- [76] Cavalleri, A.; *et. al.*; Femtosecond Structural Dynamics in VO_2 During an Ultrafast Solid-Solid Phase Transition. **Physical Review Letters**, v. 87, p. 237401, 2001.
- [77] Petrov, G.I.; Yakovlev, V.V.; Squier, J.A.; Nonlinear Optical Microscopy Analysis Of Ultrafast Phase Transformation In Vanadium Dioxide. **Optics Letters**, v. 27, p. 655–657, 2002.
- [78] Kruzelecky, R.V.; *et. al.*; Thin-film Smart Radiator Tiles With Dynamically Tuneable Thermal Emittance. **SAE Procedures**. Paper 03ICES-242, 2003.
- [79] Strelcov, E.; Lilach, Y; Kolmakov, A.; Gas Sensor Based on Metal-Insulator Transition in VO_2 Nanowire Thermistor. **Nano Letters**, v. 9, p. 2322-2326, 2009.
- [80] Nag, J.; Haglund, R.F.; Synthesis of Vanadium Dioxide Thin Films and Nanoparticles. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 20, n. 264016, 2008.
- [81] Balu, R.; Ashrit, P.V. ; Near-Zero IR Transmission in The Metal-Insulator Transition of VO_2 Thin Films. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 021904, 2008.
- [82] Razavi, A.; Hughes, J.; Antinovitch, J.; Hoffman, J.; Temperature Effects and Optical Properties of Radio-Frequency Sputtered VO_2 . **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 7, p. 1310-1313, 1989.
- [83] Khodin, A.; *et al.*; Synthesis and Characterization of Vanadium Oxide Films by Postoxidation and Reactive Sputtering. **Materials Science and Engineering B**, v. 141, p. 108-114, 2007.
- [84] 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.
- [85] 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.
- [86] 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.
- [87] Saitzek, S.; Guinneton, F.; Guirleo, G.; Sauques, L.; Aguir, K.; Gavarr, J.R.; VO_2 Thin Films Deposited on Silicon Substrates from V_2O_5 Target: Limits in Optical Switching Properties and Modeling. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 891-897, 2008.
- [88] 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.
- [89] 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.
- [90] Kana, J.B.K.; Ndjaka, J.M.; Ateba, P.O.; Ngom, B.D.; Manyala, N.; Nemraoui, O.; Beye, A.C.; Maaza, M.; Thermochromic VO_2 Thin Films Synthesized by RF-Inverted Cylindrical Magnetron Sputtering. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 3959-3963, 2008.

-
- [91] 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.
- [92] 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.
- [93] 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.
- [94] 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.
- [95] 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.
- [96] Beteille, F.; Mazerolles, L.; Livage, J.; Microstructure and Metal-Insulating Transition of VO₂ Thin Films. **Materials Research Bulletin**, v. 34, p. 2177-2184, 1999.
- [97] Qi, J.; Ning, G.L.; Lin, Y.; Synthesis, Characterization, and Thermodynamic Parameters of Vanadium Dioxide. **Materials Research Bulletin**, v. 43, p. 2300-2307, 2008.
- [98] 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.
- [99] 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.
- [100] Golan, G.; Axelevitch, A.; Sigalov, B.; Gorenstein, B.; Metal-Insulator Phase Transition in Vanadium Oxides Films. **Microelectronics Journal**, v. 34, p. 255-258, 2003.
- [101] 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.
- [102] 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.
- [103] 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.
- [104] 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.
- [105] 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.
- [106] 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.
- [107] 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.

-
- [108] 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.
- [109] 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.
- [110] Miyazaki, H.; Yasui, I.; Effect of Buffer Layer on Vox Film Fabrication by Reactive RF Sputtering. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 8367-8370, 2006.
- [111] 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.
- [112] 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.
- [113] 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.
- [114] 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.
- [115] Moller, P.J.; Li, Z.S.; Egebjerg, T.; Sambti, M.; Granozzi, G.; Synchrotron-Radiation-Induced Photoemission Study of VO Ultrathin Films Deposited on TiO (110). **Surface Science**, v. 402, p. 719-723, 1998.
- [116] Kikuzuki, T.; Lippmaa, M.; Characterizing a Strain-Driven Phase Transition in VO₂. **Applied Physics Letters**, v. 96, p.132107, 2010.
- [117] 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.
- [118] 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.
- [119] 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.
- [120] 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.
- [121] 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.
- [122] 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.
- [123] 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.

-
- [124] 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.
- [125] Oliveira, J.T.D.; **Filmes Finos de Óxidos de Vanádio Depositados por “Sputtering” Reativo**. 2006, 75f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2006.
- [126] Santos, C. R. dos; **Deposição de Nano-Camadas de VO₂ por “Magnetron Sputtering”**. 2007, 70f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2007.
- [127] Oliveira, J.T.D.; **Espectroscopia de Impedância Elétrica do VO₂**. 2009, 65f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.
- [128] Igarashi, Y; Fujino, Y. ; Takahashi, T.; Compact-heating stage for use in sputtering in active oxygen gas environments. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 14, p.2235-2237, 1996.
- [129] Paturi, P.; Huhtinen, H.; Laiho, R.; Inexpensive Substrate Heater for Oxidizing Environments. **Review of Scientific Instruments**, v 69, p. 3945-3947, 1998
- [130] Residual gas analyzer - **Wikipedia, the free encyclopedia**, 2007. Disponível em:< http://en.wikipedia.org/wiki/Residual_gas_analyzer>. Acesso em: 25 jun. 2010.
- [131] Hiden Analytical; qms_concepts_intermediate.pdf; **Hiden Analytical Software Suíte v, 4.31**, [2004], apresentação PDF - CD-ROM, 2008.
- [132] File:QuadrupoleContour.jpg - **Wikipedia, the free encyclopedia**, 2007. Disponível em:< <http://en.wikipedia.org/wiki/File:QuadrupoleContour.jpg>>. Acesso em: 25 jun. 2010.
- [133] Windt, D.L.; IMD-Software For Modeling the Optical Properties of Multilayer Films. **Computers in Physics**, v. 12, p. 360-370, 1998.
- [134] Hewlett Packard®; HP 4396B Network/Spectrum/Impedance Analyzer Option 010 Operating Handbook. **Japan: Hewlett-Packard LTD. Kobe Instrument Division**, 1997, 37p.
- [135] Katzke, H.; Toledano, P.; Depmeier, W.; Theory of Morphotropic Transformations in Vanadium Oxides. **Physical. Review. B** ,v. 68, p. 024109 ,2003.
- [136] Byung-Gyu, C.; Hyun-Tak, K.; Doo-Hyeb, Y.; Kwang-Yong, K.; Abrupt Metal–Insulator Transition Observed in VO₂ Thin Films Induced by a Switching Voltage Pulse. **Physica B**, v.369, p.76–80, 2005.
- [137] Young, R.A.; The Rietveld Method. **New York: Oxford University Press Inc.**, 1996.
- [138] Tselev, A.; *et. al.*; Interplay Between Ferroelastic and Metal-Insulator Fase Transitions in Strained Quasi-Two-Dimensional VO₂ Nanoplatelets. **Nano Letters**, v. 10, p. 2003-2011, 2010.
- [139] Gwyddion – **Gwyddion – Free SPM (AFM, SNOM/NSOM, STM, MFM, ...) data analysis software**, 2010. Disponível em:< <http://gwyddion.net> >. Acesso em 25 jun. 2010.
- [140] Cullity, B. D.; Elements of X-Ray Diffraction. **Reading Addison-Wesley**, 1996 514 p.
- [141] Klug, H.P.; Alexander, L.E.; X-Ray Diffraction Procedures. **New York: John Wiley & Sons**, 1974. 716p.
- [142] Macdonald, J.R.; Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials And Systems. **New York: John Wiley & Sons**, 1987. 343p.
- [143] Moliton, A.; Applied Electromagnetism and Materials. **New York: Springer**, 2007. 345p.

-
- [144] Cole, K.S.; Cole, R.H.; Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. **Journal of Chemical Physics**. v. 9, p. 341, 1941.
- [145] Ohring, M.: The Materials Science of Thin Films. **London: Academic Press**, 1992. 704p.
- [146] Rossnagem, 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.
- [147] Maissel, L. I.; Glang, R.; Handbook of thin film technology, **New York: McGraw-Hill**, 1983. 800p.
- [148] Jackson, G. N.; R.F. sputtering. **Thin Solid Films**, v. 5, p. 209-246, 1970
- [149] Berg, S.; Larsson, T.; Nender, C.; Blom, H.O.; Predicting Thin-film Stoichiometry in Reactive Sputtering. **Journal of Applied Physics**, v. 63, p. 887-891, 1987.
- [150] 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.
- [151] 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.
- [152] 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.