



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

**Deposição de nano-camadas de VO₂ por
“Magnetron Sputtering”**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Claudiosir Roque dos Santos

Santa Maria, RS, Brasil

2007

Deposição de nano-camadas de VO₂ por “Magnetron Sputtering”

por

Claudiosir Roque dos Santos

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Luiz Fernando Schelp

Santa Maria, RS, Brasil

2007

© 2007

Todos os direitos autorais reservados a Claudiosir Roque dos Santos. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita com autorização por escrito do autor.

Endereço: LMMM, Departamento de física CCNE, UFSM, Bairro Camobi, Santa Maria, RS, 97105-370 Fone (0xx)55 3220-8618; End. Eletrônico: claudiosir@mail.ufsm.br

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**DEPOSIÇÃO DE NANO-CAMADAS DE VO₂ POR “MAGNETRON
SPUTTERING”**

Elaborada por
Claudiosir Roque dos Santos

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Física

COMISSÃO EXAMINADORA:

Luiz Fernando Schelp, Dr.
(Presidente/Orientador)

Rosângela Menegotto Costa, Dra. (FEEVALE)

Marcos André Carara, Dr. (UFSM)

Santa Maria, 13 de Abril de 2007.

Dedicado à minha família

Agradecimentos

Para chegar até aqui, um longo caminho foi percorrido e certamente ele se tornaria muito difícil se não pudesse contar com o grande apoio que recebi em todos os momentos, portanto, é chegada a hora de agradecer:

Ao professor Luiz Fernando Schelp, pela orientação e pelo incentivo;

Ao João e ao Matheus pelas discussões e incentivos;

Aos professores Marcos Carara e Aguinaldo pelos auxílios e contribuições em vários momentos;

Ao Marcelo, pela ajuda na montagem e manutenção dos equipamentos;

Aos colegas do LMMM: Kelly, Felipe, Ricardo, Marcio, Callegari, Daiane, Antônio Marcos, Lúcio, Fábio, Thiago e Elói, que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho;

A Saionara, pela disposição;

Aos meus Pais e irmãos, que nunca deixaram faltar apoio e incentivo.

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

Deposição de nano-camadas de VO₂ por “Magnetron Sputtering”

Autor: Claudiosir Roque dos Santos

Orientador: Luiz Fernando Schelp

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 13 de abril de 2007.

O dióxido de Vanádio (VO₂) apresenta uma transição metal isolante (MIT) próxima da temperatura ambiente com uma grande variação em suas propriedades elétricas e ópticas. Tanto as propriedades elétricas e ópticas quanto a própria temperatura de transição dependem das características morfológicas do material. Neste trabalho, nano-camadas de óxido de Vanádio foram produzidas sobre substratos de vidro pela técnica de “magnetron sputtering” reativo, visando determinar os parâmetros de deposição, em especial a temperatura do substrato (T_s) e pressão parcial de Oxigênio (P_{O₂}), adequadas para a obtenção da fase VO₂M1. Amostras depositadas com pressões parciais de Oxigênio entre 10 e 20% da pressão total e T_s=400°C apresentaram MIT quando submetidas a tratamentos térmicos “ex-situ” a 550°C. A análise dos espectros de difração de raios-x mostrou que houve formação de mais de uma fase simultaneamente em todas as amostras, no entanto há uma correspondência recíproca entre o pico de difração de raios-x em $2\theta = 27,8^\circ$, correspondente ao plano (011) do VO₂M1, e a transição MIT na resistividade. As medidas de resistência em função da temperatura, realizadas entre 25 e 100°C, mostraram, nas amostras com VO₂M1, transição com variação na resistência em até três ordens de grandeza com temperaturas críticas entre 59 e 82°C e curvas de histerese com larguras entre 9 e 13°C.

Palavras-chave: Nano-camadas deVO₂; Magnetron Sputtering; transição metal-isolante.

ABSTRACT

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

Deposition of VO₂ Nanolayers by Magnetron Sputtering

Autor: Claudiosir Roque dos Santos

Orientador: Luiz Fernando Schelp

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 13 de abril de 2007.

The vanadium dioxide (VO₂) shows a metal-insulator transition (MIT) near the room temperature with huge changes in its electrical and optical behavior. Both the electrical and optic properties, and even the transition temperature, depend on the morphologic characteristics of the metal. In this work, vanadium oxide nanolayers were deposited onto glass substrate by reactive magnetron sputtering. The aim was to obtain the best deposition parameters, like substrate temperature (Ts) and oxygen partial pressure (PO₂), for the VO₂M1 phase synthesis. Samples deposited with oxygen partial pressures ranging from 10 to 20% of the total pressure, and Ts=400°C, have shown metal insulator transition when submitted to a 550°C ex-situ thermal treatment. The analysis of the x-ray diffraction spectra has shown that all the samples were formed simultaneously by more than one phase of vanadium oxides. Moreover, we identify a reciprocal correspondence between the $2\theta = 27,8^\circ$ peak, corresponding to (011) plan in VO₂M1, and the MIT transition. The measured resistance in samples with VO₂M1, in the temperature range of 25 to 100°C, showed variations of almost three orders of magnitude. The transition critical temperature took place between 59 and 82°C and the hysteresis loops width ranged between 9 and 13°C.

Keywords: VO₂; Magnetron Sputtering; metal-insulator transition, VO₂ nanolayers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1: Diagrama metal-isolante, U/t versus ocupação n , baseado no modelo de Hubbard. Dois critérios para a MIT são mostrados: a FC-MIT e a BC-MIT [20].	18
Figura 2-2: (a) Cadeia de spin $S=1/2$ com interação antiferromagnética uniforme J . (b) rede dimerizada abaixo da temperatura de transição Spin Peierls T_{sp} [24].	20
Figura 2-3 Divisão dos orbitais 3d pelo campo cristalino nas simetrias cúbica, tetragonal e ortorrômbica. Os números citados próximo aos níveis são as degenerescências incluindo spin [20].	22
Figura 2-4: Representações das estruturas (a) monoclinica, com os pares V-V indicados, e (b) rutila do VO_2 , visto ao longo do eixo b da célula unitária [6].	23
Figura 2-5: Diagrama esquemático de energia das bandas 3d em torno do nível de Fermi para o VO_2 . A energia de 0,2eV é obtida por espectroscopia de emissão ultravioleta (UPS). As energias 0,5 e 1,1eV são obtidas por espectro de reflexão de ultravioleta. 0.65 eV é obtido dos espectros de absorção de infravermelho [2].	25
Figura 3-1 (a) Histograma para a distribuição de tamanhos de grão para um filme de VO_2 e (b) curva de histerese normalizada para a resistividade; círculos fechados, pontos medidos; linha tracejada, calculada incluindo apenas o tamanho de grão; e curva sólida, calculada incluindo a distribuição de tamanho de grãos e temperatura de equilíbrio das fases [38].	28
Figura 3-2: (a) Distribuição de tamanho de grão, (b) curva de histerese normalizada para a refletividade (1) e condutividade (2) de um filme de VO_2 [38].	29
Figura 3-3: Variação da resistência elétrica em filmes finos de VO_2 com diferentes espessuras (esquerda) e relação entre amplitude da transição, tamanho de grão e FWHM (direita) [41].	29
Figura 3-4: Curvas de histerese de transmissão óptica no comprimento de onda de 2000nm para filmes de VO_2 com diferentes espessuras (acima). Em baixo temos a dependência da temperatura de transição com a espessura do filme [43].	31
Figura 3-5: Influência dos parâmetros de sputtering na produção de filmes de VO_2 . A região preenchida com x no diagrama representa a região de estabilidade do VO_2 [55].	33
Figura 3-6: Espectros de Rio-x dos filmes de óxidos de Vanádio depositados sobre sílica fundida [49].	34
Figura 3-7: Variação da razão $R_{2\theta}/R_{90}$ com o fluxo de Oxigênio para filmes de dióxido de Vanádio produzido por RF sputtering [48].	35
Figura 3-8: Difração de raios-X de uma amostra de VO_2 como feita (unannealed) e tratada a 400 °C por uma hora (annealed) destacando a transição da fase metaestável VO_2B para a fase VO_2M1 [7].	36
Figura 4-1: Representação esquemática do sistema de “Sputtering” do LMMM, montado sobre um sistema de Vácuo BAK 600 BALZERS composto por uma bomba rotativa e uma bomba difusora que podem alcançar 3×10^{-7} mbar. O sistema conta atualmente com quatro canhões, duas fontes DC e uma fonte RF, dois controladores de Fluxo de gás 1179A MKS (Ar e O_2).	40
Figura 4-2: Representação esquemática do circuito de alimentação do sistema de aquecimento do substrato montado no interior do sistema de “sputtering”	41
Figura 4-3: Representação esquemática de um difratômetro de raios-x na configuração de Bragg-Brentano.	42

- Figura 4-4: (A) Alguns planos atômicos e seus espaçamentos d em um cristal com simetria cúbica simples (cs); e (B) os índices de Miller os planos atômicos em um cristal (cs). 44
- Figura 4-5: Espectro de difração de raios-x de um filme fino de Alumínio produzido por “Magnetron Sputtering” sobre substrato de Silício (111) aquecido a 300°C comparado com um padrão de difração para o Alumínio do ICDD fixa n° 893657.... 45
- Figura 4-6: Sistema utilizado para tratamento térmico das amostras. Esse sistema está montado sobre um sistema de vácuo, composto por uma bomba difusora e uma bomba mecânica, que pode alcançar pressões menores que $1 \times 10^{-6} Torr$ 46
- Figura 4-7 Esquema montado para medida de resistência elétrica. O valor da tensão, gerada pela passagem de uma corrente contínua através da amostra, é medida por um multímetro. Outro multímetro mede a temperatura na amostra através de um termopar. Os valores medidos são capturados por um computador através de uma interface GPIB IEE488..... 47
- Figura 5-1: Diagrama de $P_{O_2} \times T_s$ mostrando algumas das amostras produzidas, as setas indicam a posição das amostras que apresentaram transição metal isolante após tratamentos térmicos..... 48
- Figura 5-2: Espectros de raios-x de filmes finos de óxido de Vanádio produzidos por “magnetron sputtering” sobre substratos de vidro aquecido a 500°C. A composição dos filmes varia de V_6O_{13} (linha pontilhada a esquerda [49]) para a menor pressão de O_2 a $\beta - V_2O_5$ (ficha 45-1074 ICDD) para a maior pressão..... 50
- Figura 5-3: Espectros de difração de raios-x de amostras produzidas com 15% de Oxigênio a diferentes temperaturas..... 51
- Figura 5-4: Espectros de raios-x da amostra V20, produzida a 400°C e pressão parcial de Oxigênio de 20%. Vemos que o espectro da amostra como feita é típico de um material amorfo e após os tratamentos térmicos pode-se observar a cristalização do material..... 52
- Figura 5-5: Espectros de raios-x após o tratamento a 550°C por uma hora, das amostras produzidas a $T_s=400^\circ C$ com diferentes Pressões parciais de Oxigênio, comparados com o padrão da ICDD para o VO_2M1 (colunas na base do gráfico) (ficha n° 82-0661). 53
- Figura 5-6: Variação da resistência com a temperatura das nano-camadas de óxido de Vanádio produzida a 400°C com pressão parcial de O_2 de 5-20%. 55
- Figura 5-7: Resistência elétrica em função da temperatura da amostra produzida com 20% de O_2 e tratada termicamente a 550°C por uma hora, onde se pode observar a transição metal isolante do VO_2M1 56
- Figura 5-8: Variação da resistência elétrica com a temperatura em nano-camadas de VO_2 produzidas por “magnetron sputtering” sob diferentes pressões parciais de O_2 e submetidas a tratamentos térmicos ex-situ a 550°C por uma hora..... 57
- Figura 5-9: Variação do TCR com a temperatura. O maior valor foi obtido para a amostra V10, onde a transição foi mais abrupta. Na amostra V10 estão indicados também T_c e FWHM. T_{MI} e T_{IM} se referem à temperatura de transição metal-isolante e temperatura de transição isolante metal, respectivamente. Os sub-índices (1) e (2) se referem a dois processos de transição diferentes na mesma amostra..... 58
- Figura 5-10: Taxa de variação da resistência ΔR entre 30 e 100°C (a), T_c (b) e FWHM (c) em função da pressão parcial de Oxigênio. Note que os valores de T_c “splitam” para as amostras com 15 e 20% de O_2 61

SUMÁRIO:

1	INTRODUÇÃO	12
2	A TRANSIÇÃO METAL ISOLANTE (MIT)	14
2.1	Classes de Isolantes	15
2.2	Isolante de Mott.....	15
2.3	O Modelo de Hubbard	16
2.4	Isolante de Peierls.....	19
2.5	A transição spin Peierls.....	19
2.6	Estados eletrônicos em sistemas de elétrons d	21
2.7	A MIT no Dióxido de Vanádio.....	23
3	FILMES FINOS DE VO ₂	27
3.1	Propriedades elétricas e ópticas dos filmes finos de VO ₂	27
3.2	Aplicações	31
3.3	Processos de crescimento dos filmes	32
4	DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	38
4.1	Sistema de deposição por “magnetron sputtering”	39
4.2	Caracterização por difração de raios-x.....	41
4.3	Tratamento térmico	45
4.4	Medidas de transporte.....	46
5	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	48
5.1	Caracterização estrutural das amostras	49
5.2	Caracterização elétrica.....	54
6	CONCLUSÕES	62
7	PERSPECTIVAS.....	64
	REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

O dióxido de Vanádio é um dos materiais da classe dos óxidos e sulfetos de metais de transição que apresentam uma mudança abrupta de sua condutividade elétrica a uma determinada temperatura crítica (T_c). Essa transição metal isolante (MIT), associada a uma mudança na simetria cristalina e eventualmente no volume da célula unitária, vem também acompanhada de mudanças drásticas em suas propriedades ópticas. Este sistema não apenas é interessante do ponto de vista da física fundamental, como potencialmente útil para aplicações.

Do ponto de vista da ciência básica os óxidos de Vanádio que apresentam transição metal-isolante mais estudados são o V_2O_3 ($T_c=150K$) e o VO_2 ($T_c=340K$). Enquanto o V_2O_3 é antiferromagnético em sua fase de baixa temperatura e classificado como isolante de Mott-Hubbard, o VO_2 não é magnético, sendo que sua caracterização como isolante de banda convencional [1], isolante de Mott-Hubbard [2,3], ou “spin Peierls” [4] ainda é tema de debates.

Do ponto de vista prático, o VO_2 recebe uma grande atenção pelo fato de apresentar a transição em torno de $T_c=68^\circ C$. Esta temperatura pode ser baixada para valores próximos da temperatura ambiente por meio de dopagens, aumentando a possibilidade de aplicações tecnológicas. Esse óxido pode ser considerado um forte candidato para uma série de aplicações como sensores térmicos, janelas inteligentes, chaves elétricas termicamente ativadas e mídias ópticas [5-7]. Entretanto é necessário que estes materiais sejam produzidos na forma de nano-camadas. Isto porque grandes cristais não suportam as distorções da rede cristalina envolvidos na transição e normalmente são rompidos após poucos ciclos de aquecimento e resfriamento [8]. Na forma de filmes finos estes materiais resistem muitos ciclos sem romper.

O crescimento de nano-camadas não é trivial, embora várias técnicas tenham sido usadas, como evaporação química [9], ablação a laser [10], sputtering por canhão de íons [11,12], evaporação resistiva [13] e “Magnetron Sputtering” reativo [14-18] sobre vários substratos como safira, quartzo, sílica, Silício e vidro. Os filmes

assim produzidos são poli-cristalinos e raramente apresentam fases únicas, o que tem servido para motivar as tentativas de aprimorar a síntese.

A meta central desta dissertação foi buscar um conjunto de parâmetros e procedimentos que levassem à obtenção de VO₂ pela técnica de deposição por “magnetron sputtering”. No capítulo 2 dessa dissertação apresentaremos uma breve discussão sobre as teorias utilizadas para a descrição da transição metal isolante no dióxido de Vanádio. No capítulo 3, as propriedades dos filmes bem como as técnicas utilizadas em sua produção serão abordadas. A seguir, no capítulo 4, apresentaremos as técnicas experimentais utilizadas para a produção e caracterização das nano-camadas de VO₂ e, no capítulo 5, os resultados obtidos serão apresentados e discutidos. As conclusões deste trabalho serão apresentadas no capítulo 6, e algumas perspectivas para a continuação deste trabalho serão apresentadas no capítulo 7.

2 A TRANSIÇÃO METAL ISOLANTE (MIT)

A primeira descrição teórica dos metais, isolantes e das transições entre eles foi dada pela teoria de bandas, que é baseada em sistemas não interagentes ou fracamente interagentes [19]. Nessa teoria, quando átomos inicialmente isolados são agrupados em um arranjo periódico, os níveis discretos de energia se convertem em bandas de energias permitidas. Uma distinção geral entre metais e isolantes está baseada no preenchimento das bandas. Nos isolantes, a banda mais elevada ocupada está completa, enquanto nos metais esta banda está apenas parcialmente ocupada, ou seja: um isolante e um metal são diferenciados basicamente pelo fato de que o nível de Fermi se localiza no interior de uma banda nos metais e em um “gap” nos isolantes.

Todavia, alguns compostos de metais de transição não se enquadram no modelo tradicional, pois mesmo possuindo bandas de energia não completamente ocupadas, são maus condutores ou isolantes, ao menos para certas temperaturas. Eles podem apresentar transição metal isolante, podendo ou não aparecer associada a 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. Esses sistemas são então genericamente designados fortemente correlacionados.

O objetivo deste capítulo não é esgotar a discussão acerca das teorias e modelos utilizados na descrição dos estados isolantes, mas apenas introduzir alguns modelos que nos ajudarão a entender a transição metal isolante no dióxido de Vanádio. Portanto, após uma classificação geral dos sistemas isolantes discutiremos os isolantes de Mott e os isolantes de Peierls.

2.1 Classes de Isolantes

Antes de discutir a transição metal isolante precisamos considerar as diferentes interações que podem levar a um comportamento isolante. Os estados isolantes podem ser classificados em quatro tipos [19], três deles são causados pela interação elétron-íon: 1) isolante de banda, devido à interação dos elétrons com o potencial periódico da rede cristalina; 2) isolantes de Peierls, devido a uma interação dos elétrons com uma distorção estática da rede cristalina e 3) isolantes de Anderson, devido à presença de desordem. O quarto tipo é causado pela interação mútua entre os elétrons, isolante de Mott. Os isolantes de Mott podem ser divididos em isolantes Mott-Heisemberg e isolantes Mott-Hubbard dependendo se há ou não ordenamento de cargas ou spin, de longo alcance.

No entanto, em materiais reais as interações usadas na classificação acima muitas vezes aparecem simultaneamente. De fato, uma transição metal-isolante pode não ser dominada por uma única interação. Apesar de que uma interação possa conduzir a transição, sua natureza pode ser bastante afetada pelas demais. Em situações reais a localização de Anderson deve ser considerada quando o sistema está suficientemente próximo do ponto de transição. Porém, em casos como os cupratos de alta temperatura crítica e muitos outros óxidos de metais de transição os efeitos de correlação forte parecem ser a força que conduz a MIT.

Nas seções a seguir serão apresentados breves resumos sobre os isolantes de Mott e os isolantes de Peierls, além do modelo de Hubbard (transição entre um metal e um isolante de Mott-Hubbard) e do modelo spin-Peierls (transição entre um metal e um isolante de Peierls). Especificamente na seção 2.6 será apresentada uma discussão sobre os estados eletrônicos em sistemas de elétrons d e na seção seguinte, as discussões sobre a MIT no VO_2 serão abordadas.

2.2 Isolante de Mott

O primeiro modelo proposto para descrever o estado isolante em compostos de metais de transição, ou modelo de Mott, considerou uma rede com um único

orbital por sítio [20]. Sem interação elétron-elétron uma única banda deve ser formada pela sobreposição dos orbitais atômicos nesse sistema. Essa banda está completa quando um par de elétrons com spins opostos ocupa cada sítio, no entanto, dois elétrons no mesmo sítio sofrem forte repulsão coulombiana, que divide a banda em duas sub-bandas, ao eliminar a degenerescência. A sub-banda de menor energia é formada por um elétron que ocupa um sítio livre e a de maior energia é formada por um elétron que ocupa um sítio onde já há um elétron. Com um elétron por sítio a banda de menor energia fica completa e o sistema torna-se isolante.

Para que haja condução nesse sistema, com um elétron por sítio, a energia cinética (t) do elétron deve ser maior que a energia de repulsão Colombiana (U) entre os elétrons para que o processo de “hopping” (salto do elétron de um sítio para outro) possa ocorrer. Como um mesmo orbital atômico comporta dois elétrons com uma pequena distância entre eles, U torna-se muito grande e o custo em energia para o processo de transferência de cargas fica muito alto.

2.3 O Modelo de Hubbard

Muitos modelos simplificados, baseados em um hamiltoniano “tight-binding”, foram desenvolvidos para o entendimento teórico dos sistemas de elétrons d . Destes, o mais notável e simplificado é o modelo de Hubbard. Esse modelo despreza os efeitos multibandas, uma simplificação que é válida quando o átomo possui apenas um orbital s , como no caso do hidrogênio. Quando esse modelo é usado em sistemas de elétrons d , assume-se implicitamente que a degenerescência é eliminada pelo campo cristalino anisotrópico. Além disso, esse modelo também despreza as interações coulombianas entre sítios. Apesar dessas simplificações, o modelo de Hubbard pode reproduzir a fase isolante de Mott e as transições entre isolantes de Mott e metais.

No modelo de Hubbard o vasto conjunto de níveis eletrônicos de cada íon é reduzido a um único orbital localizado [21]. Cada um desses estados pode ter quatro configurações diferentes (o estado pode estar vazio, possuir dois elétrons

com spins opostos, possuir um elétron com spin up ou possuir um elétron com spin down).

O hamiltoniano para o modelo de Hubbard contém dois tipos de termos: o primeiro envolve a energia positiva U (interação coulombiana) vezes o número de orbitais duplamente ocupados; o segundo um termo t (hopping) entre os pares de estados que diferem apenas por um elétron se movendo desse íon para um de seus vizinhos.

Portanto, um hamiltoniano de Hubbard pode ser expresso por

$$H_H = H_t + H_U - \mu N, \quad (1)$$

$$H_t = -t \sum_{\langle ij \rangle} (C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma}), \quad (2)$$

$$H_U = U \sum_j (n_{j \uparrow -1/2})(n_{j \downarrow -1/2}) \quad (3)$$

$$\mathbf{e} \quad N = \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}, \quad (4)$$

onde a criação da banda no sítio i com spin σ é dada pelo operador $C_{i\sigma}^+$ e o operador número de estados é $n_{i\sigma} \equiv C_{i\sigma}^+ C_{i\sigma}$.

Os dois parâmetros importantes no modelo de Hubbard são os potenciais de correlação eletrônica U/t , e a ocupação da banda n . Bandas não degeneradas, com $n=0$ ou $n=2$ correspondem a um isolante de banda. A ocupação com n não inteiro geralmente leva a uma fase metálica, no entanto, se a banda estiver semi-preenchida ($n=1$), a mudança de U/t leva a uma transição metal isolante para um valor crítico de U/t . Uma maneira direta de ver esta transição é através das sub-bandas, como discutido no modelo de Mott, que são geradas pela repulsão colombiana (U) entre os elétrons. Se U for suficientemente grande, essas sub-bandas estarão separadas e o material é isolante, no entanto existe um valor crítico

U_{cr} para o qual essas sub-bandas irão se tocar e o sistema será um semicondutor de “gap” nulo. Para valores de $U < U_{cr}$, as sub-bandas estarão sobrepostas e o sistema será metálico. Essa transição a um valor finito de U/t é chamada controle da largura de banda (BC)-MIT.

A fase metálica com ocupação próxima a $n=1$ é particularmente interessante, pois tem a transição para um isolante de Mott ($n=1$) causado pelo controle de ocupação (FC)-MIT. Por outro lado, para $U=0$, ele deve ser metálico para $n=1$, enquanto que para U suficientemente grande, o custo em energia para haver um segundo elétron é muito grande e o sistema é isolante. Na Figura 2-1 temos um esquema mostrando os critérios para as transições metal isolante (MIT) no modelo de Hubbard. Esse modelo é utilizado para descrever isolantes antiferromagnéticos (AF) (isolantes de Mott-Hubbard) como é o caso do V_2O_3 , por exemplo.

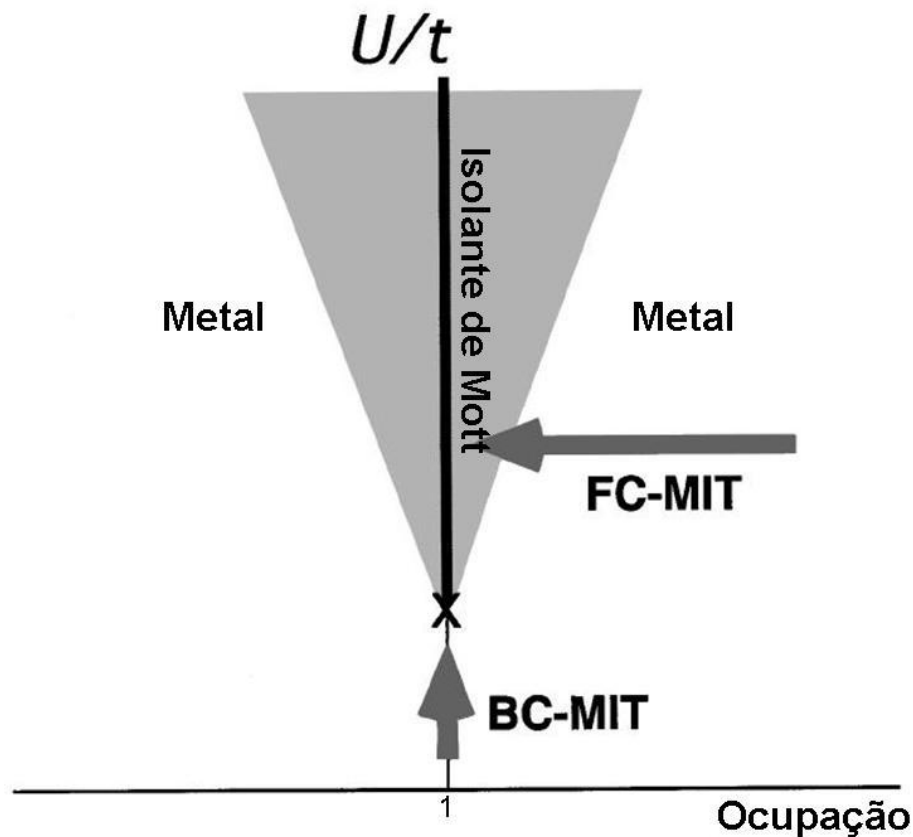


Figura 2-1: Diagrama metal-isolante, U/t versus ocupação n , baseado no modelo de Hubbard. Dois critérios para a MIT são mostrados: a FC-MIT e a BC-MIT [20].

2.4 Isolante de Peierls

A interação elétron íon pode introduzir deformações estáticas na rede que resultam em um novo potencial com uma periodicidade diferente, que acaba por quebrar a simetria da rede original. Para temperatura suficientemente baixa a energia necessária para a deformação da rede cristalina é menor que a energia ganha pelos elétrons devido ao pareamento. Por sua vez, a formação de um novo potencial periódico irá influenciar o movimento dos elétrons podendo causar uma transição metal isolante. Para que uma transição de Peierls ocorra é necessário que a estrutura eletrônica e a estrutura da rede se unam de maneira que uma pequena deformação da rede resulte apenas em bandas completas ou vazias [19]. Um exemplo clássico de transição de Peierls é o óxido de molibdênio “azul bronze” ($K_{0,3}MoO_3$), que possui uma estrutura cristalina monoclinica de face centrada [22]. Os átomos de potássio dopam a banda de condução do Molibdênio resultando em uma alta condutividade metálica a temperatura ambiente. A 181K ocorre uma transição de Peierls e a resistividade diminui exponencialmente com o aumento da temperatura.

2.5 A transição spin Peierls

O estado fundamental não magnético do VO_2 surge da dimerização de sítios de Vanádio. Esse estado de spin dimerizado pode ser visto como um estado spin Peierls.

No sistema spin Peierls um “gap” isolante pode ser originado pela interação entre bandas de spin. Esse modelo é caracterizado por uma interação entre uma cadeia antiferromagnética unidimensional de spin $\frac{1}{2}$ e a rede cristalina tridimensional. Essa interação gera uma dimerização da rede na direção da cadeia a uma temperatura finita T_{sp} , como representado na Figura 2-2. A dimerização da rede aumenta ou reduz alternadamente a interação antiferromagnética e influencia a formação de pares singletos nas regiões onde o “exchange” é aumentado.

O hamiltoniano simplificado, que poderia ilustrar uma transição MIT em um isolante do tipo spin Peierls é

$$H = -\sum_l^{N-1} [J_0 + (-1)^l J_1 \Delta] S_l S_{l+1} + N\omega_0 \Delta^2, \quad (5)$$

onde J_0 é a constante de acoplamento de spin para uma cadeia de N spins uniformemente espaçada, J_1 é a interação spin-rede, Δ é um parâmetro de ordem para uma transição spin Peierls que mede o deslocamento alternado dos íons ao longo da cadeia, e ω_0 a energia elástica da rede [23].

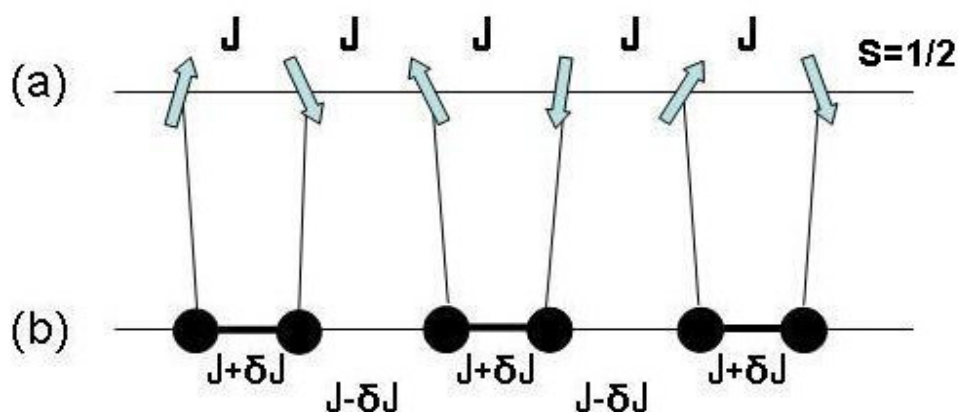


Figura 2-2: (a) Cadeia de spin $S=1/2$ com interação antiferromagnética uniforme J . (b) rede dimerizada abaixo da temperatura de transição Spin Peierls T_{sp} [24].

O estado fundamental de um sistema spin Peierls é não magnético, pois o campo magnético líquido produzido pelo par singlete é nulo. Os pares são localizados e geram um “gap” finito entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado [24]. A magnitude do “gap” está relacionada ao grau de dimerização da rede e cai para zero para uma rede uniforme [25].

2.6 Estados eletrônicos em sistemas de elétrons d

Os orbitais atômicos dos metais de transição são construídos em um potencial esférico gerado pelo íon do metal de transição. Quando um sólido é formado, os orbitais atômicos formam bandas devido ao potencial periódico da rede. A largura de banda nos compostos de metais de transição é determinada pela sobreposição (“overlap”) dos orbitais d de dois átomos de metal de transição adjacentes. Devido ao raio relativamente pequeno da função de onda, comparado com os parâmetros de rede em cristais, sistemas de elétrons d têm em geral uma pequena sobreposição e, portanto, pequena largura de banda (se comparados com os metais alcalinos). Nos compostos de metais de transição, a sobreposição é frequentemente determinada pela transferência indireta entre os orbitais d através dos orbitais ligantes p . Isso significa que, se os átomos ligantes formam pontes entre os átomos do metal de transição, a largura da banda é determinada pela sobreposição entre as funções de onda dos elétrons d , dos átomos do metal de transição, e a função de onda dos elétrons p , dos átomos ligantes adjacentes. Devido a essa transferência indireta através dos orbitais dos átomos ligantes, a banda d torna-se mais estreita.

As bandas formadas em um sólido estão sobre forte influência do campo cristalino anisotrópico. Como os orbitais $3d$ possuem momento angular total $L=2$ eles são cinco vezes degenerados para cada estado de spin. Essa degenerescência é eliminada pelo campo cristalino. Nos compostos de metais de transição, um átomo do metal de transição está cercado de átomos ligantes que possuem forte tendência para a valência negativa e o campo cristalino na direção dos átomos ligantes torna-se maior que em outras direções.

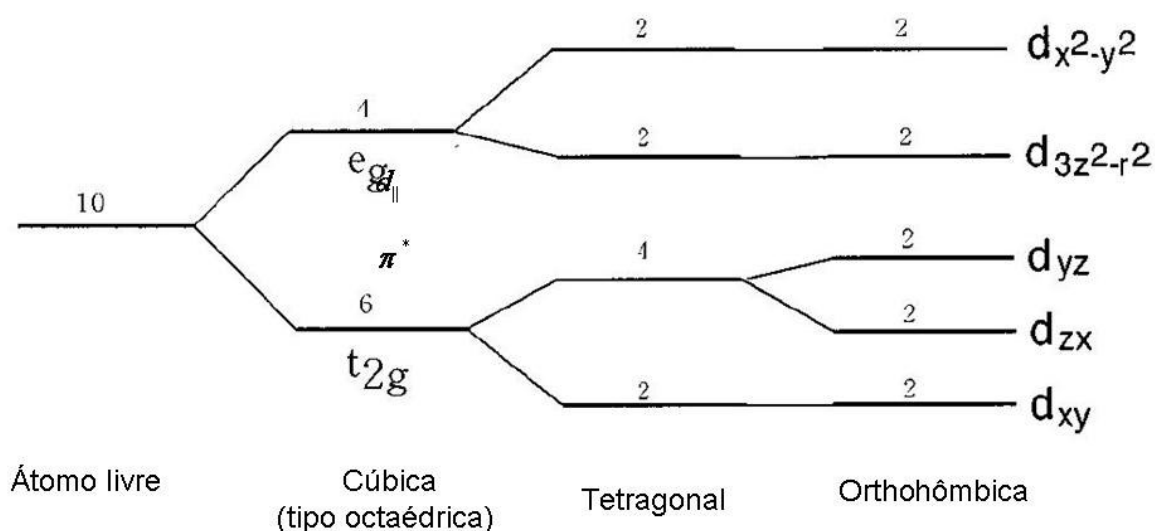


Figura 2-3 Divisão dos orbitais 3d pelo campo cristalino nas simetrias cúbica, tetragonal e ortorrômbica. Os números citados próximo aos níveis são as degenerescências incluindo spin [20].

A Figura 2-3 mostra um exemplo do “splitting” causado pelo campo cristalino, onde a simetria cúbica da rede cristalina forma um nível de maior energia quatro vezes degenerado, designado orbital e_g , e um orbital de menor energia seis vezes degenerado, chamado t_{2g} . Quando o átomo do metal de transição é cercado por átomos ligantes em uma configuração octaédrica, o orbital e_g adquire uma larga anisotropia na direção dos átomos ligantes e se divide em orbitais $dx^2 - y^2$ e $d3z^2 - r^2$. Por outro lado, o orbital t_{2g} adquire forte anisotropia nas outras direções e pode ser representado pelos orbitais dxy , dyz e dzx .

Em geral, os orbitais eletrônicos relevantes nas excitações de baixa energia nos compostos de metais de transição são diferentes para os metais de transição leves e para os pesados. Nos óxidos de alguns metais de transição pesados como o Ni e o Cu, os níveis $2p\sigma$ do Oxigênio aproximam-se das bandas $3d$ parcialmente preenchidas próximo ao nível de Fermi. Nesse caso é necessário considerar os efeitos de hibridização. Por outro lado, em óxidos de metais de transição leves os orbitais p do Oxigênio ficam longe dos orbitais t_{2g} e, além disso, a sobreposição dos orbitais p e t_{2g} é fraca e, portando, a contribuição das bandas p do Oxigênio para a função de onda no nível de Fermi pode ser ignorada.

2.7 A MIT no Dióxido de Vanádio

Entre os óxidos de Vanádio, vamos encontrar polimorfos, como o V_2O_3 , cuja classificação como isolante de Mott é indiscutível já que este óxido apresenta ordem antiferromagnética a baixa temperatura, todavia a caracterização da fase monoclinica do VO_2 como um isolante de Mott está longe de ser consensual.

No VO_2 todas as bandas 2p estão preenchidas, e há um elétron por átomo de Vanádio na banda 3d. Há cinco níveis 3d por átomo de Vanádio e um número par de moléculas de VO_2 por célula unitária. Então é esperado que o VO_2 seja metal a menos que uma ou duas bandas 3d estejam completas e separem-se das demais bandas 3d [26].

A fase metálica de alta temperatura com estrutura tipo rutila (R) (Figura 2-4 b), é estável entre 68°C e 1540°C. Os parâmetros da célula unitária são: $a = b = 4,55 \text{ \AA}$ e $c = 2,88 \text{ \AA}$, $Z=2$; o grupo de simetria espacial é $P4_2/mmm$ (136) [27].

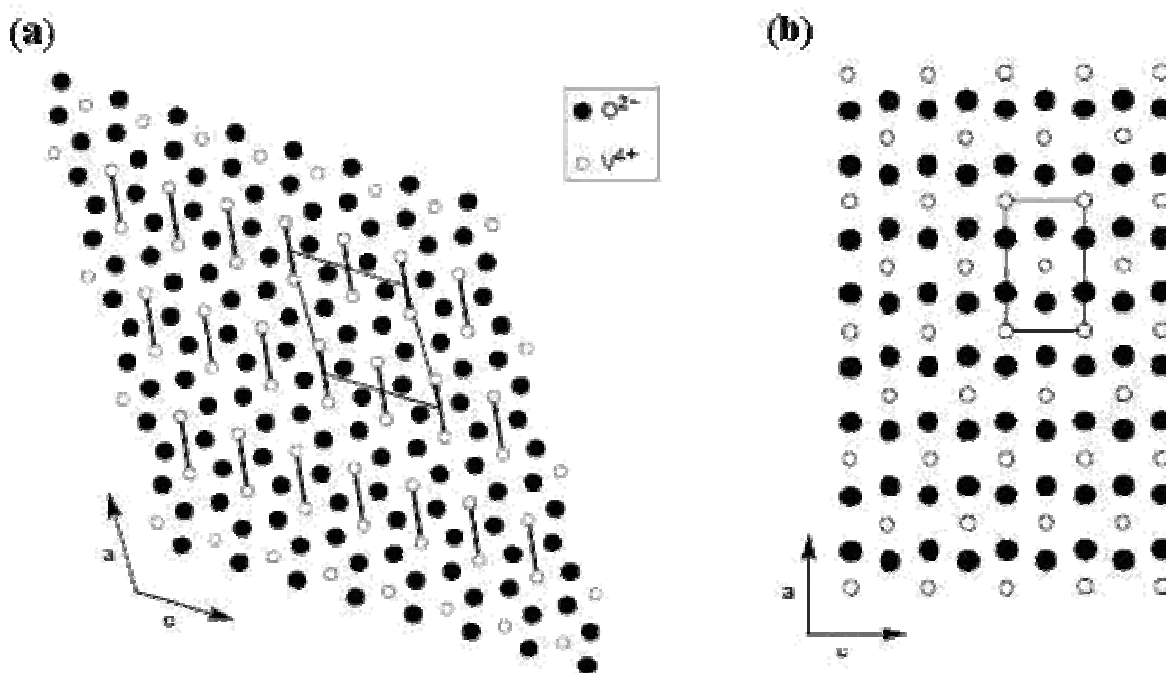


Figura 2-4: Representações das estruturas (a) monoclinica, com os pares V-V indicados, e (b) rutila do VO_2 , visto ao longo do eixo b da célula unitária [6].

O VO₂ sofre uma transição de primeira ordem a T=340K, como observado pela primeira vez por Morin (1959) [28]. Essa transição é acompanhada por uma distorção monoclinica da estrutura rutila [29]. A formação da fase monoclinica VO₂(M1) (Figura 2-4 (a)) está relacionada à formação de pares entre os íons V⁴⁺ ao longo do eixo c_R (eixo c da estrutura rutila). A distorção induzida conduz a uma quebra de simetria na rede cristalina. Obtém-se então uma célula monoclinica VO₂(M1) com parâmetros da célula unitária a=5,75 Å, b=5,42 Å e c=5,38 Å, $\beta = 122.6^\circ$, Z=4, o grupo de simetria espacial é P2₁/c(14) [30].

Muitos aspectos qualitativos da estrutura eletrônica do VO₂ foram explicados por Goodenough (1971) [1] através de uma teoria de bandas convencional. Na estrutura rutila, os átomos de Vanádio estão cercados por um octaedro de Oxigênio. Os níveis d, cinco vezes degenerados, dos íons V⁴⁺(3d¹) são inicialmente separados em níveis e_g duas vezes degenerado e níveis t_{2g} três vezes degenerados no campo cristalino octaédrico. Os orbitais e_g são fortemente hibridizados com os orbitais 2pσ do Oxigênio e têm uma grande largura de banda. Os níveis t_{2g} são a seguir separados em níveis d_{||} e π* pela componente ortorrômbica do campo cristalino tetragonal. Uma vez que os orbitais π* são mais hibridizados com os orbitais 2pσ do Oxigênio que os orbitais d_{||}, as bandas π* possuem maior energia e menor largura de banda [4]. Por outro lado, os orbitais d_{||} são mais antiligantes, desta forma, as bandas d_{||} e π* se sobrepõem no nível de Fermi, como mostrado na Figura 2-5 (Metal).

Na fase monoclinica, a dimerização e inclinação dos pares V-V resulta em dois efeitos importantes [3]. Devido às mudanças na hibridização V-O, causadas pela inclinação dos pares V-V, a energia das bandas π*, mais hibridizadas, ficam acima do nível de Fermi e permanecem vazias. A banda d_{||} é separada em um estado ligante, de menor energia, e um estado antiligante (Figura 2-5 Isolante). Através de espectroscopia de emissão ultravioleta (UPS) e espectro de reflexão de ultravioleta a separação da banda d_{||} foi estimada em 2,1eV. O fato deste valor ser maior que a largura da banda (1,5eV) sugere a importância da energia de correlação eletrônica dos elétrons d_{||} [4].

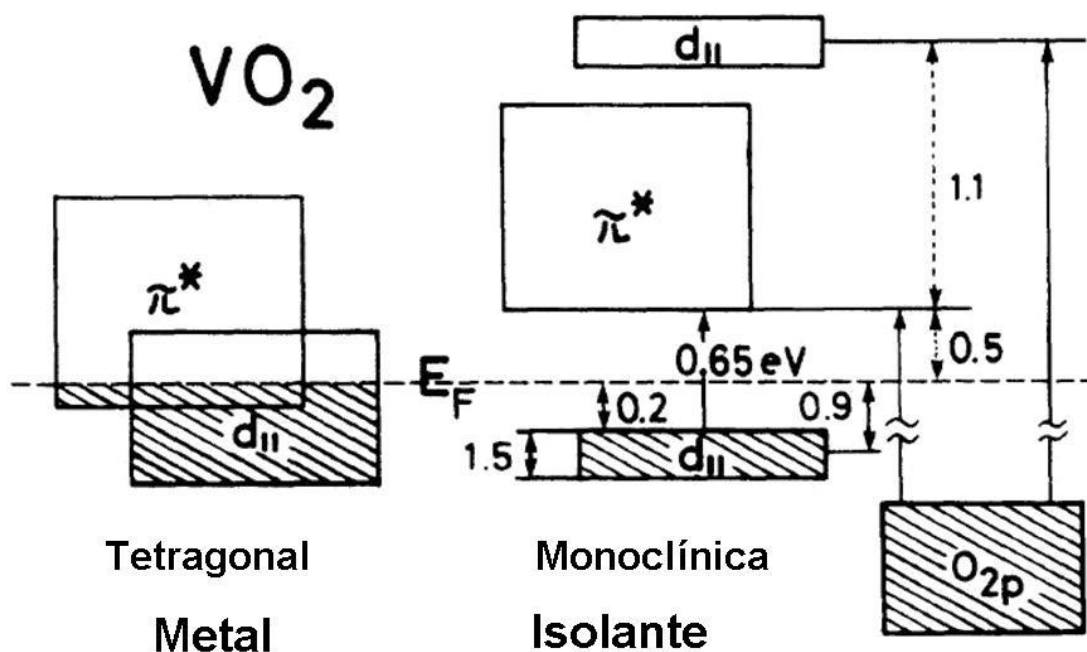


Figura 2-5: Diagrama esquemático de energia das bandas 3d em torno do nível de Fermi para o VO_2 . A energia de 0,2eV é obtida por espectroscopia de emissão ultravioleta (UPS). As energias 0,5 e 1,1eV são obtidas por espectro de reflexão de ultravioleta. 0,65 eV é obtido dos espectros de absorção de infravermelho [2].

A divisão da banda $d_{||}$ abrindo assim um “gap” isolante de aproximadamente 0,65eV, pode ser originada pelo pareamento do Vanádio ao longo do eixo c_R (mecanismo de Peierls) ou pela formação de um “gap” de correlação (mecanismo de Hubbard). O pareamento dos íons Vanádio na fase de baixa temperatura bem com o fato de esta fase ser não magnética sugere que o VO_2 seja um caso típico de um isolante de Peierls [31].

No entanto, trabalhos teóricos mostraram que a dopagem com pequenas quantidades de cromo, bem como “stress” uniaxial aplicado ao VO_2 puro leva a uma nova fase (VO_2M_2) onde apenas uma parte dos íons Vanádio sofre dimerização enquanto a outra parte forma cadeias de átomos de Vanádio igualmente espaçados com comportamento de cadeias de Heisenberg de spins $\frac{1}{2}$ [32]. O fato de esta fase ser também isolante sugere fortemente que a física do VO_2 seja muito semelhante a um isolante de Mott-Hubbard. A fase M1 pode ser vista como uma superposição de duas distorções de rede do tipo M2 [33]. Além disso, uma transição contínua da fase

M2 para a fase M1 é observada com a redução da temperatura, sugerindo que M1 e M2 sejam do mesmo tipo e classificadas como Mott-Hubbard.

Trabalhos mais recentes de cálculo de estruturas de bandas através de LDA (Aproximação da Densidade Local) [34], c-DMFT (cluster dynamical mean-field theory) [35] e DMFT (Dynamical Mean Field Theory) [27] frisaram a importância das correlações eletrônicas na transição metal-isolante no VO₂. A partir de uma leitura detalhada dos resultados experimentais obtidos até então, S. Laad et al (2006) [27] estudaram esta transição usando o arranjo LDA+DMFT (Dynamical Mean Field Theory). Eles sugeriram que a dimerização de spin ao longo do eixo *c* fosse uma consequência da MIT provocada pelas correlações eletrônicas e concluíram que a MIT no VO₂ é do tipo Mott-Hubbard impulsionado por um aumento na densidade de portadores itinerantes.

Neste capítulo discutimos as teorias envolvidas na descrição do estado isolante do VO₂ e da transição metal-isolante. No capítulo seguinte trataremos das propriedades elétricas e ópticas deste óxido bem como suas aplicações e os processos envolvidos no crescimento de filmes finos deste material.

3 FILMES FINOS DE VO₂

3.1 Propriedades elétricas e ópticas dos filmes finos de VO₂

Monocristais de VO₂ apresentam transições com variação na resistividade muito abruptas, que podem atingir cinco ordens de grandeza. Além disto, observam-se curvas de histerese estreitas (1 °C~). Várias características da MIT observada em monocristais sofrem alterações quando o material se apresenta na forma de nano-camadas. Em contraste com o que é observado em monocristais, nas nano-camadas as variações na resistividade (ΔR) são menores, de 1 a 3 ordens de grandeza. A própria temperatura em que a transição ocorre, bem como a largura e a forma dos laços de histerese, podem ser alteradas por características extrínsecas (morfologia da nano-camada).

As temperaturas de transição encontradas em nano-camadas estendem-se por uma faixa relativamente larga de valores. Tal como já observado em monocristais, esta variação pode decorrer de propriedades intrínsecas como, por exemplo, dopagens [36]. No entanto, nas nano-camadas podem aparecer mecanismos adicionais e as propriedades elétricas e ópticas aparecem ligadas a propriedades estruturais do filme [37] como texturas, continuidade, densidade, porosidade, tamanho de grão, ligação entre grãos e/ou espessura.

O decréscimo na ΔR observado nas nano-camadas decorre, na sua quase totalidade, do surgimento de centros espalhadores em fronteiras de grãos que contribuem para a resistividade e não dependem de maneira significativa da temperatura, ou seja, não apresentam transição.

A forma e a largura da curva de histerese estão relacionadas à distribuição de tamanho de grãos [38]. Quando o filme é aquecido, o crescimento de um núcleo metálico dentro da fase isolante é estável se a temperatura for maior que T_c por um valor ΔT , que é inversamente proporcional a raiz quadrada do diâmetro do grão. Geralmente o valor de ΔT é diferente para o aquecimento e para o resfriamento. A

curva de histerese, para cada grão, é vertical (perpendicular ao eixo da temperatura) e a temperatura de transição depende de seu tamanho. A curva de resistência em função da temperatura observada em um filme é a soma das curvas de histerese de cada um dos grãos. Se a curva de distribuição de tamanho de grão é larga, a curva de resistência em função da temperatura resultante também será. Portanto, para cada distribuição de tamanhos de grão a curva terá uma determinada largura, como mostrado na Figura 3-1. Quanto maior for a distribuição de tamanho de grãos menos abrupta será a transição [39]. Quando há distribuição de grãos mais complexa (como por exemplo, dois ou mais picos) a forma da curva de histerese também é alterada podendo mostrar patamares como mostrado na Figura 3-2.

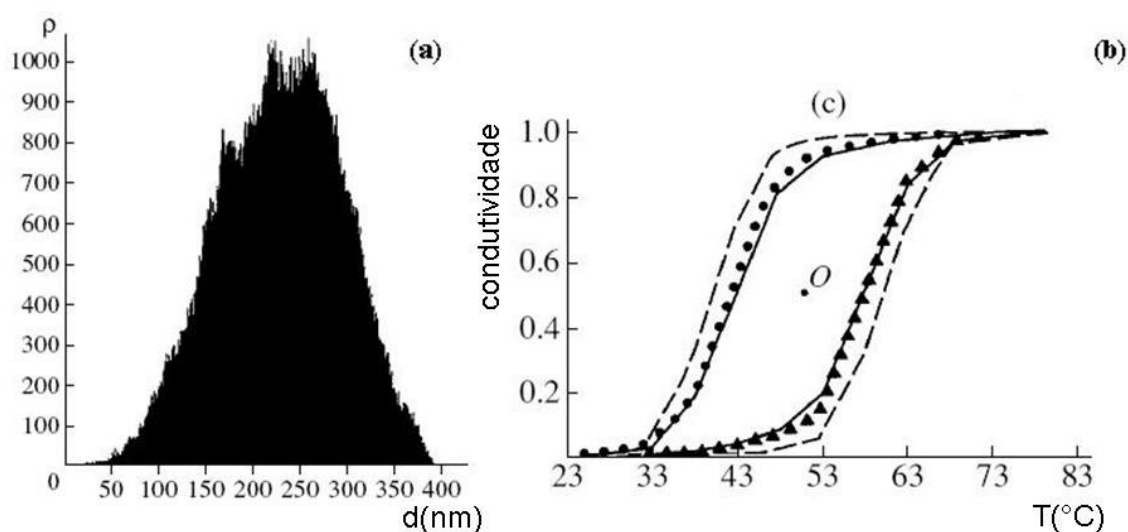


Figura 3-1 (a) Histograma para a distribuição de tamanhos de grão para um filme de VO_2 e (b) curva de histerese normalizada para a resistividade; círculos fechados, pontos medidos; linha tracejada, calculada incluindo apenas o tamanho de grão; e curva sólida, calculada incluindo a distribuição de tamanho de grãos e temperatura de equilíbrio das fases [38].

Essa dependência da temperatura de transição com o tamanho de grão foi observada em filmes produzidos por “magnetron sputtering” [40]. O tamanho de grão por sua vez depende da temperatura do substrato, pois há um aumento de seu tamanho, atribuído à difusão atômica ativada termicamente, em filmes depositados a temperaturas mais elevadas.

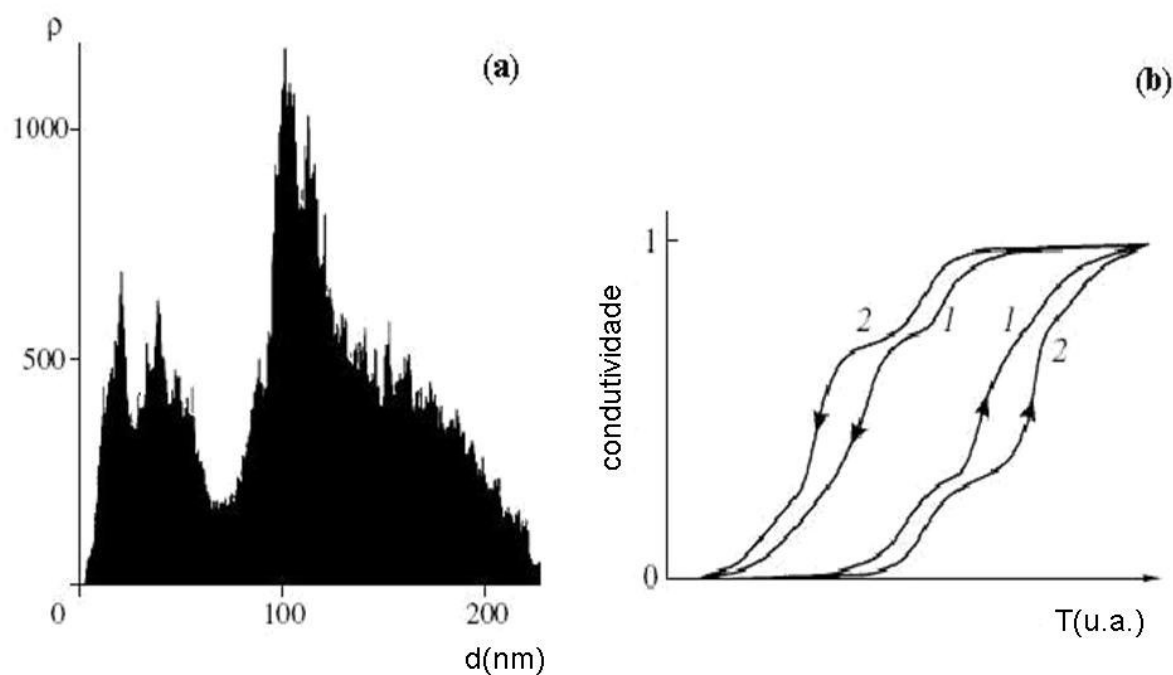


Figura 3-2: (a) Distribuição de tamanho de grão, (b) curva de histerese normalizada para a refletividade (1) e condutividade (2) de um filme de VO_2 [38].

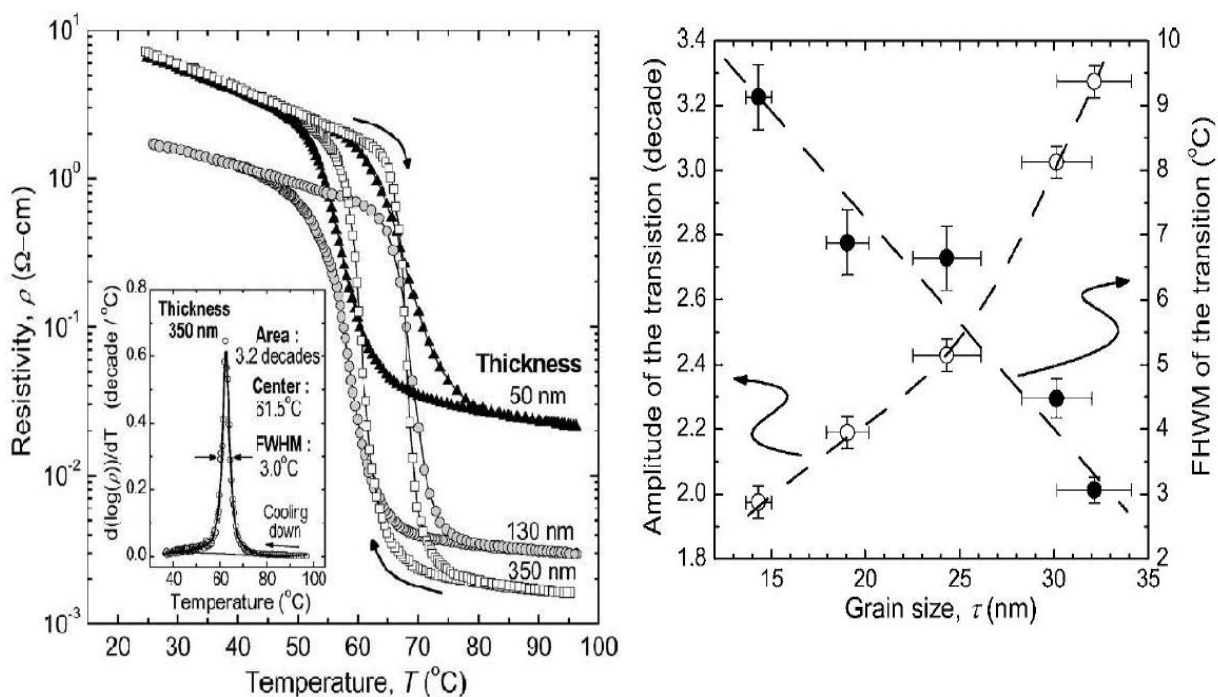


Figura 3-3: Variação da resistência elétrica em filmes finos de VO_2 com diferentes espessuras (esquerda) e relação entre amplitude da transição, tamanho de grão e FWHM (direita) [41].

Brassad et al. (2005) [41] observaram que a variação da resistência diminui e a transição torna-se menos abrupta para filmes com espessuras menores como pode ser visto na Figura 3-3 (esquerda). O lado direito da figura nos mostra que a pequena amplitude da transição, observada nos filmes de menor espessura, está relacionada a um pequeno tamanho de grão e a uma curva de histerese mais larga. A inserção, na Figura 3-3 (esquerda), mostra a derivada logarítmica da resistividade em relação à temperatura $d[\log(\rho)]/dT$, que é análogo ao TCR, um parâmetro chave [7] na caracterização de filmes de óxido de Vanádio, e definido por

$$TCR = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} = \frac{d(\ln R)}{dT}, \quad (6)$$

onde R é a resistência elétrica do material e T é a temperatura do filme. A largura da meia altura (FWHM) dessa derivada diz o quão abrupta é a transição. A dependência das características da MIT do VO_2 com o tamanho de grão estão representadas na Figura 3-3 (direita) onde se observa que grãos maiores apresentam uma transição mais abrupta e com maior amplitude (isto é, maior ΔR).

Uma grande redução na transmitância óptica na faixa do infravermelho também é observada no VO_2 quando a temperatura é elevada a partir de T_c , como mostrado na Figura 3-4. A transmitância para comprimento de onda de 2500nm pode cair de cerca de 70% a temperatura ambiente para menos de 10% em temperaturas maiores que T_c [42]. A dependência da transmitância óptica no infravermelho com a espessura do filme, bem como com os demais aspectos estruturais, é análoga ao comportamento da resistência [43], ou seja, filmes com espessuras pequenas apresentam menor variação na transmitância óptica ao passar pela MIT, como pode ser observada na parte superior da Figura 3-4. O quadro inferior dessa figura nos mostra que a temperatura de transição também diminui com a redução da espessura do filme. Essa dependência com a espessura do filme pode ser atribuída a um aumento no número de átomos distribuídos aleatoriamente nos contornos de grão. Uma grande razão superfície/interface em filmes de VO_2 muito finos pode danificar as cadeias em zigzag dos pares V-V característico da fase de baixa temperatura, resultando em uma desestabilização da fase de baixa temperatura e, portanto, a redução da temperatura crítica.

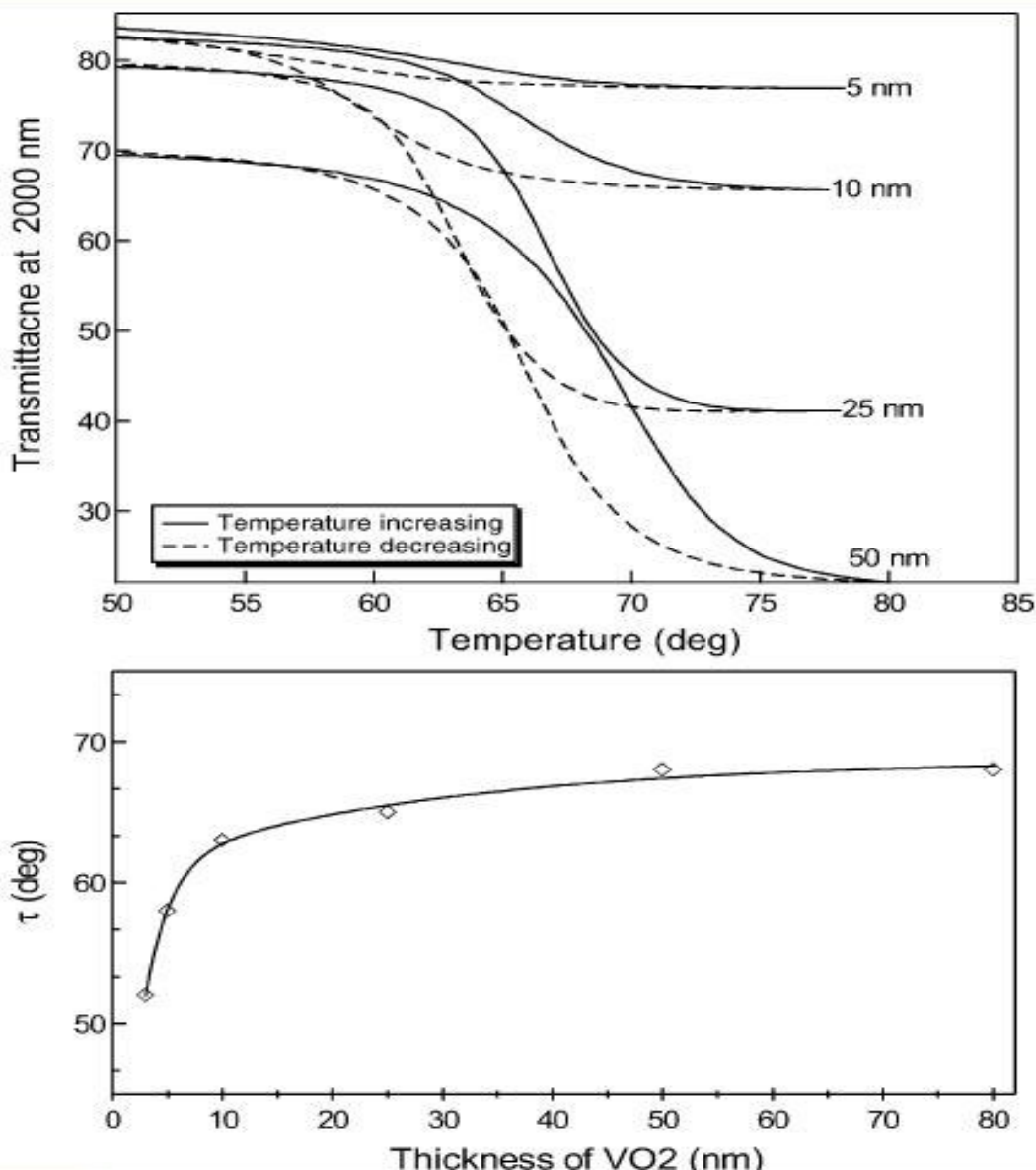


Figura 3-4: Curvas de histerese de transmissão óptica no comprimento de onda de 2000nm para filmes de VO₂ com diferentes espessuras (acima). Embaixo temos a dependência da temperatura de transição com a espessura do filme [43].

3.2 Aplicações

Uma das aplicações mais simples de nano-camadas de óxidos de Vanádio (VO_x) é como sensores de temperatura em detectores bolométricos. Esta se baseia no seu grande coeficiente térmico da resistividade (TCR~ 0,02-0,03K⁻¹ a temperatura ambiente) que é de cinco a 10 vezes maior que a maioria dos metais. Esta aplicação, no entanto, não guarda nenhuma relação com a transição semicondutor-

metal do material, e decorre simplesmente do fato de que estes materiais são semicondutores a temperatura ambiente.

Aplicações mais sofisticadas, que fazem uso da forte variação tanto da resistividade como das propriedades ópticas na MIT, têm sido propostas. Elas incluem filmes interferométricos usados como meios holográficos reversíveis, limitadores ópticos e elementos sensores de temperatura. Todos esses dispositivos exploram a variação das constantes ópticas e da condutividade elétrica resultante da transição de fase.

As temperaturas de transição e as formas dos laços de histerese adequados diferem muito de uma aplicação para outra. Para mídia óptica (armazenamento de dados) é interessante que os laços sejam largos (15-20°C) e que seus ramos se estendam o mínimo possível (4-6°C) ao longo do eixo da temperatura, ou seja, a transição deve ser abrupta e com uma histerese larga. Por outro lado, limitadores ópticos necessitam que a curva seja tão estreita quanto possível (3-5°C) com seus ramos estendidos ao longo do eixo da temperatura (25-35°C) [38]. Como estas características dependem da morfologia do filme, e esta, dos parâmetros de deposição, existe a possibilidade, pelo menos em princípio, de controlar a resposta com a escolha do processo e dos parâmetros de deposição.

3.3 Processos de crescimento dos filmes

É conhecido na literatura que filmes finos de VO_2 podem ser produzidos por vários métodos tais como evaporação [44], ablação a laser [45], “sputtering” por canhão de íons [42,46], evaporação resistiva [47] e “Magnetron Sputtering” reativo [48-52].

Um dos maiores problemas encontrados durante a produção de filmes finos de óxido de Vanádio é o fato de que a “janela” de parâmetros na qual ele é formado como um material estável e com uma única fase é muito pequena. Existem mais de uma dezena de fases estáveis de óxidos de Vanádio, muitas delas com energias de formação muito próximas, essa variedade facilita com que mais de uma fase seja formada simultaneamente em um filme. Concomitante ao VO_2 , o surgimento do V_2O_3 , V_2O_5 , V_3O_5 , V_4O_7 , V_6O_{11} e V_6O_{13} é encontrado na literatura [53-55]. O material

precursor, a temperatura do substrato, a taxa de deposição e a pressão parcial de Oxigênio são alguns dos parâmetros críticos que devem ser otimizados a fim de se obter filmes finos de óxido de Vanádio com fase única. Essas condições de deposição também são fundamentais para a definição das características morfológicas do material, tais como tamanho de grão e texturização.

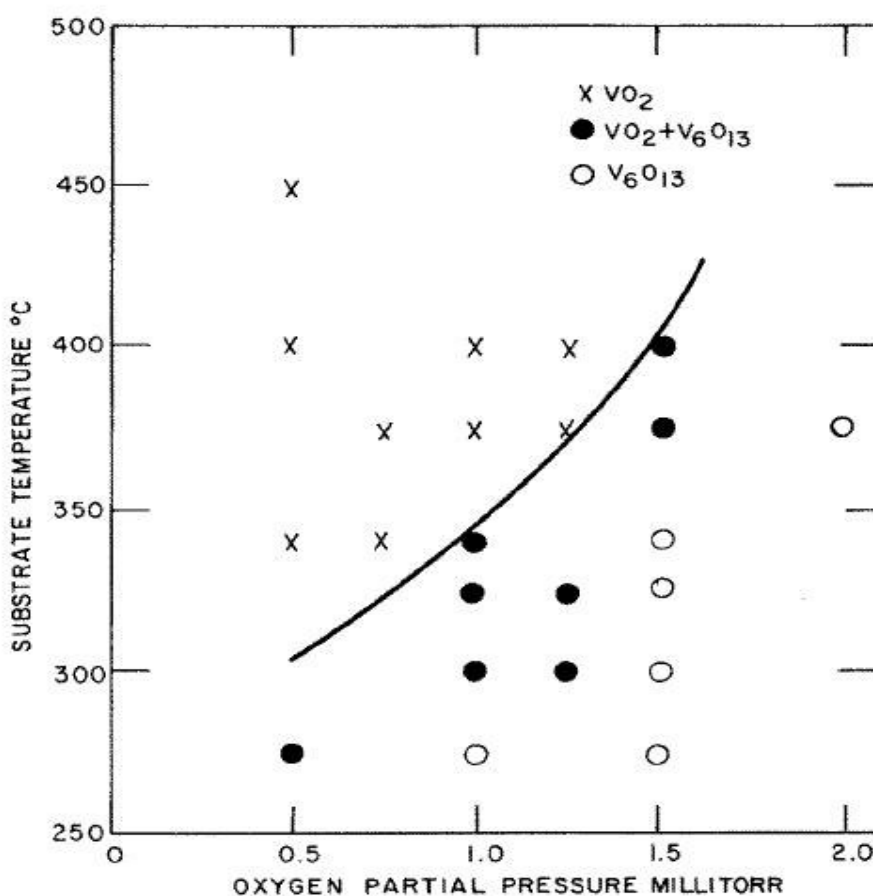


Figura 3-5: Influência dos parâmetros de “sputtering” na produção de filmes de VO₂. A região preenchida com x no diagrama representa a região de estabilidade do VO₂[55].

Depositando óxido de Vanádio por RF “Sputtering” sobre substratos como safira polida e quartzo fundido, Griffiths (1974)[55] observou que a taxa de deposição diminui rapidamente com o aumento da pressão parcial de Oxigênio. Além disso, o Vanádio e o VO são cristalinos a qualquer temperatura de deposição, enquanto os óxidos mais ricos em Oxigênio, depositados a baixas temperaturas, são amorfos. A região de estabilidade do VO₂ cai para valores de temperatura mais

baixos quando são utilizadas menores pressões parciais de Oxigênio, como pode ser visto na Figura 3-5. Por outro lado, a formação de $\text{VO}_2(\text{B})$, uma fase meta-estável do VO_2 , é observada em baixas temperaturas (400°C) com baixa pressão parcial de Oxigênio [48], enquanto V_6O_{13} é produzido com a mesma pressão de Oxigênio com temperaturas mais elevadas (450°C). Essas duas fases aparecem misturadas para temperaturas intermediárias (em torno de 420°C). Para baixa temperatura com pressão parcial de Oxigênio mais elevada ocorre a formação de V_2O_5 . Na Figura 3-6 temos os espectros de raios-x dessas fases.

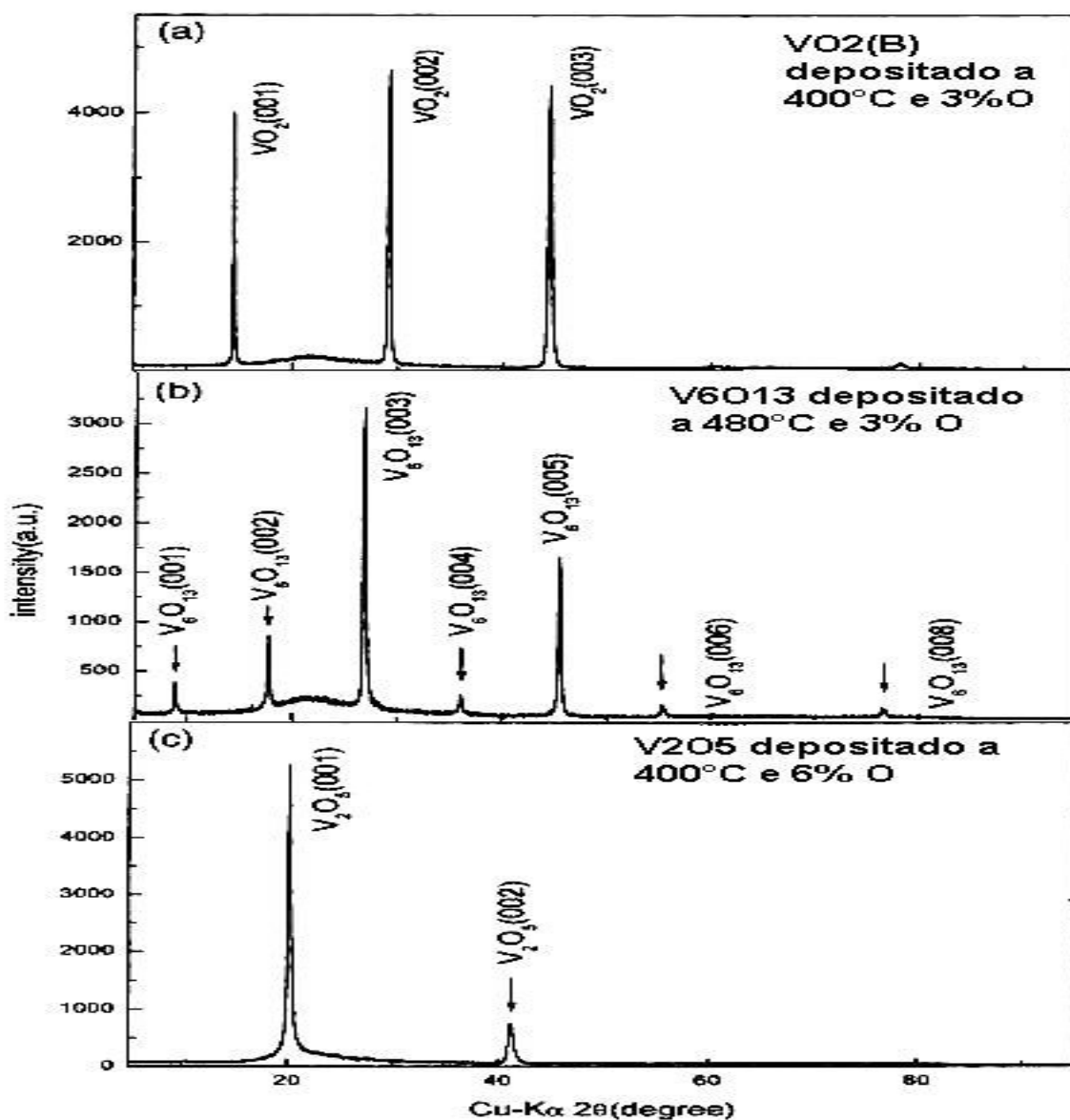


Figura 3-6: Espectros de Raios-x dos filmes de óxidos de Vanádio depositados sobre sílica fundida [49].

Kivaisi e Samiji (1999) [48] produziram filmes de VO_2 por RF “Magnetron Sputtering” sobre substratos de vidro a 400°C . A pressão de Argônio (Ar) foi mantida em 4,5 mTorr com fluxo de O_2 de 2,5-3,5 ml/min. Eles observaram que o maior ΔR se deu para as amostras produzidas com fluxo de O_2 entre 2,73-2,93 ml/min, as quais apresentaram coloração ouro-castanho. As amostras produzidas com fluxo de O_2 maior que 2,93 ml/min apresentaram coloração amarelo-brilhante e tiveram pequena variação da resistência. A Figura 3-7 mostra a variação da razão $R_{\square 26}/R_{\square 90}$ com o fluxo de O_2 . A razão entre a resistência da amostra a temperatura ambiente e a 90°C ($R_{\square 26}/R_{\square 90}$) nos dá a amplitude da transição.

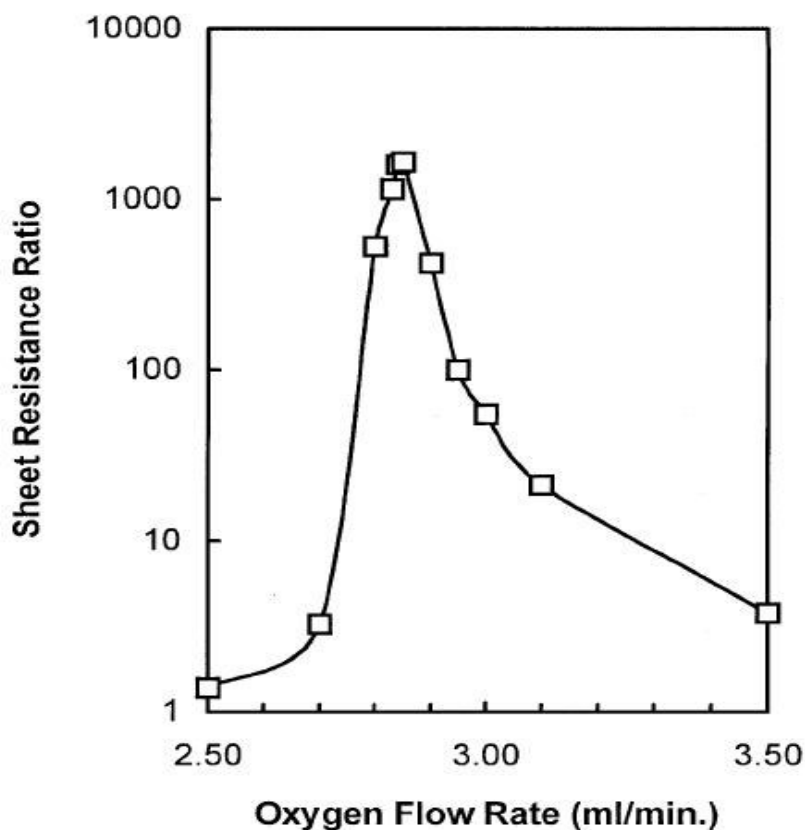


Figura 3-7: Variação da razão $R_{\square 26}/R_{\square 90}$ com o fluxo de Oxigênio para filmes de dióxido de Vanádio produzido por RF sputtering [48].

Tanto a cristalização quanto a evolução das fases em óxidos de Vanádio através de tratamentos térmicos foram estudadas por vários autores. O $\text{VO}_2(\text{B})$, produzido a 200°C , é transformado em $\text{VO}_2\text{M1}$ através de um tratamento térmico a

400°C por uma hora [7]. Na Figura 3-8 temos os espectros de raios-x antes e após o tratamento térmico. Pode-se observar claramente o deslocamento dos picos de difração indicando a mudança na estrutura cristalina da amostra. Durante o tratamento térmico pode ocorrer também evolução do O₂ nos filmes, semelhante ao processo de redução, ajustando a estrutura cristalina para sua forma final. Segundo Yin *et al* (1999) [56], filmes de V₂O₅ muito finos (com espessura menor que 100nm) podem ser completamente evaporados do substrato com tratamentos térmicos em vácuo a 500°C por um tempo suficientemente longo.

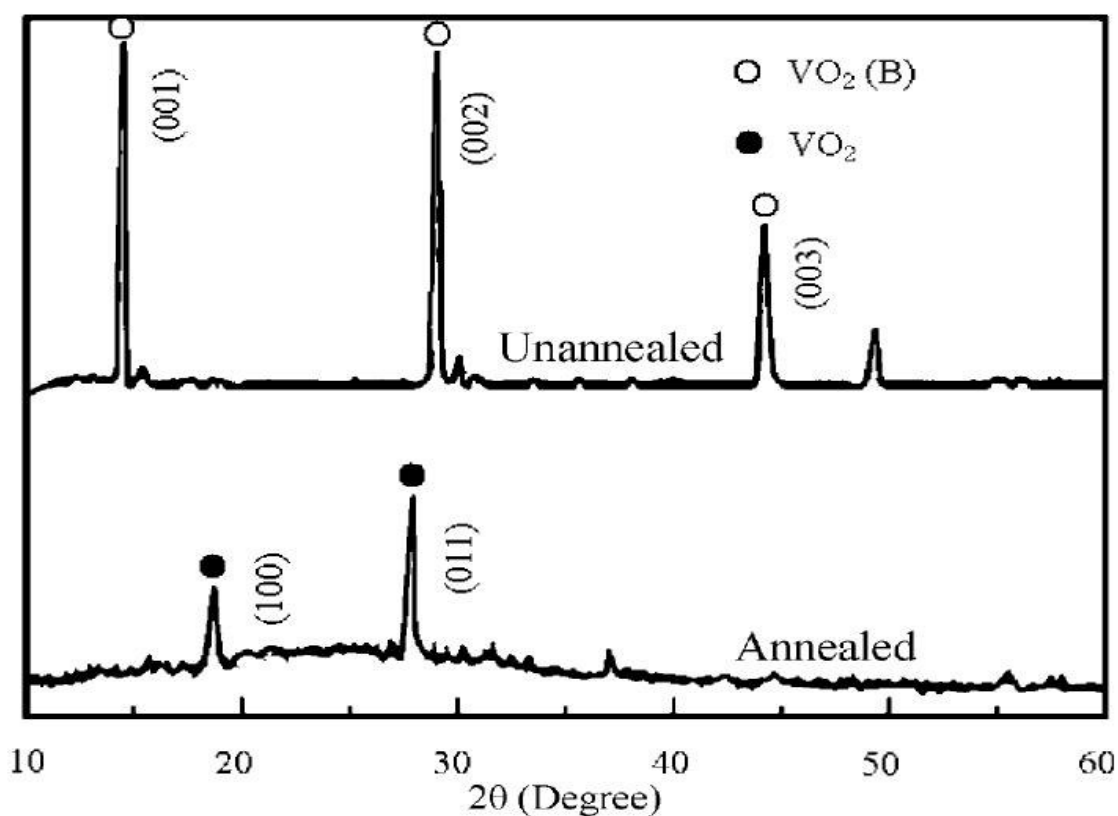


Figura 3-8: Difração de raios-X de uma amostra de VO_2 como feita (unannealed) e tratada a 400°C por uma hora (annealed) destacando a transição da fase metaestável VO_2B para a fase $\text{VO}_2\text{M1}$ [7].

A partir disso, podemos observar a sensibilidade do sistema com relação à variação da pressão parcial de Oxigênio e da temperatura do substrato. Por outro lado, o fluxo de O₂ e a temperatura do substrato considerados ótimos para um determinado sistema experimental podem não ser adequados para outro sistema

qualquer, pois há uma grande dependência também com as demais variáveis, como pressão total, distância entre o alvo e o substrato e posição onde o gás é injetado.

Tendo em vista a dificuldade na produção de filmes finos de dióxido de Vanádio, passaremos, no capítulo a seguir, a descrever as técnicas experimentais utilizadas nesse trabalho para a obtenção de VO₂.

4 DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Nesse trabalho, nano-camadas de óxido de Vanádio foram produzidas sobre substrato de vidro por “Magnetron Sputtering” reativo. Nesta técnica um gás inerte, como o Argônio, a baixa pressão, é submetido a uma descarga elétrica pela aplicação de uma tensão entre o alvo (catodo) e a câmara (anodo). Os íons Ar^+ formados pela descarga são acelerados, arrancando balisticamente o material do alvo. Os átomos arrancados do alvo se difundem na câmara sendo condensados sobre partes da mesma, incluindo aí o substrato onde o filme é formado. A taxa de deposição dependerá basicamente do “sputtering yield”, que é quantidade de material arrancado do alvo por íon incidente [57], e do “sticking coefficient”, relacionado à probabilidade do material aderir ao substrato. O “sputtering yield” depende do material que constitui o alvo, do íon, e da pressão na câmara. Já o “sticking coefficient”, por sua vez, depende principalmente das características e da temperatura do substrato.

Para a produção de filmes metálicos apenas Argônio é colocado na câmara. No entanto, na produção de compostos (como óxidos ou nitretos) os filmes são depositados a partir de alvos metálicos na presença de um gás reativo apropriado, Oxigênio no nosso caso, misturado ao Argônio. Nesse processo, denominado “sputtering” reativo, o Oxigênio reage com o material do alvo e termina incorporado no filme.

A caracterização estrutural das amostras foi realizada por difração de raios-x (XRD) e medidas de resistência elétrica foram feitas para estudar suas propriedades elétricas. Algumas das amostras foram submetidas a tratamentos térmicos *ex-situ* com o objetivo de obter as estruturas desejadas.

4.1 Sistema de deposição por “magnetron sputtering”

As amostras foram produzidas no sistema de “sputtering” do Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos da UFSM (LMMM), que está montado sobre um sistema de vácuo BAK 600 BALZERS composto por uma bomba rotativa e uma bomba difusora que podem alcançar uma pressão de base de aproximadamente 2×10^{-7} mbar. O sistema conta com dois controladores de fluxo de gás 1179A MKS (para Ar e O₂) para a faixa de 0 a 120 sccm (Standard Cubic Centimeters per Minute); medidor de pressão BARATRON MKS para a faixa de 0 a 100 mTorr; quatro canhões de “sputtering”; duas fontes de alimentação de rádio frequência (RF) (RF5S RFPP) e duas fontes de alimentação de corrente contínua (DC) MDX500 da Advanced Energy.

Na Figura 4-1 vemos uma representação esquemática do sistema de “sputtering” onde aparece o porta-substrato, no qual está fixado um termopar através do qual monitoramos a temperatura durante o processo de deposição. Entre a porta-substrato e o canhão está posicionado o “shutter”, que consiste em um disco com uma abertura circular em um dos lados. O “shutter” permite iniciar ou interromper a deposição fazendo com que essa abertura seja movida pelo motor de passo até a posição do canhão ou voltando para sua posição inicial. O porta-substrato também está conectado a um motor de passo que permite movimentar o substrato, com velocidade constante, sobre o canhão, durante o processo de deposição. Tal procedimento melhora a homogeneidade na espessura do filme.

Para a produção das amostras apresentadas nesse trabalho, foi produzido vácuo de base na câmara até atingir uma pressão de aproximadamente 3×10^{-7} mbar. A seguir o porta substratos foi aquecido até a temperatura de deposição, que variou de 400 a 580°C. Uma vez atingida a temperatura desejada, admitiu-se Argônio na câmara a 20 sccm e ajustou-se a pressão para 4,7mTorr através do estrangulamento da entrada da bomba difusora. Nessas condições o plasma foi disparado com potência de 30W e mantido em “pré-sputtering” por 10 minutos.

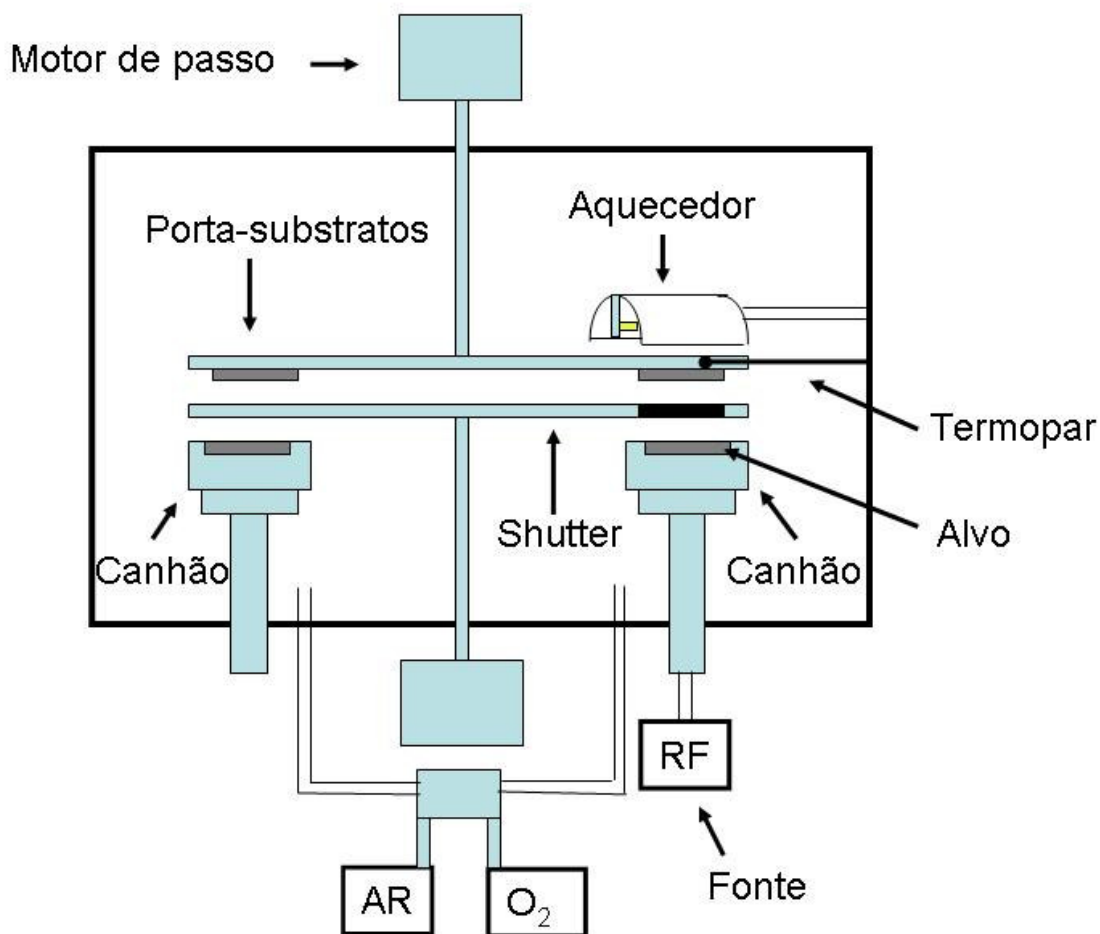


Figura 4-1: Representação esquemática do sistema de "Sputtering" do LMMM, montado sobre um sistema de Vácuo BAK 600 BALZERS composto por uma bomba rotativa e uma bomba difusora que podem alcançar 3×10^{-7} mbar. O sistema conta atualmente com quatro canhões, duas fontes DC e uma fonte RF, dois controladores de Fluxo de gás 1179A MKS (Ar e O₂).

A deposição foi realizada com pressão total de 5,5mTorr e pressão parcial de Oxigênio de 5 a 20% deste valor total. O material foi depositado a partir de um alvo de Vanádio metálico com a utilização de uma fonte RF com potência ajustada em 30W e o tempo de deposição foi mantido constante (90 minutos) para todas as amostras.

Para garantir o aquecimento do porta-substrato, montou-se um sistema de aquecimento composto de uma lâmpada alógena de 1000W acomodada em um suporte refletor que visa aumentar a eficiência do sistema. O refletor é refrigerado com água para que não haja aquecimento de regiões indevidas da câmara bem como dos bornes da lâmpada. Para evitar curto circuito durante o processo de

deposição, devido à atmosfera instável produzida pelo plasma, a lâmpada é alimentada com corrente retificada e o terminal positivo está conectado à massa. O acionamento da lâmpada é feito através de um relé comandado por um controlador de temperatura que permite manter a temperatura constante com oscilação menor que 2°C. O circuito desse sistema de aquecimento, produzido por mim especialmente para este trabalho, está representado no esquema da Figura 4-2.

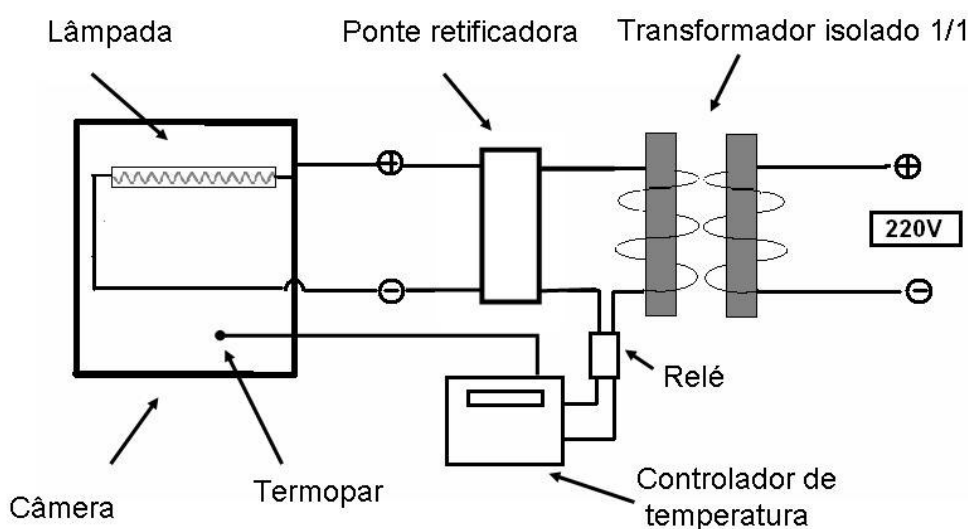


Figura 4-2: Representação esquemática do circuito de alimentação do sistema de aquecimento do substrato montado no interior do sistema de “sputtering”.

4.2 Caracterização por difração de raios-x

A caracterização estrutural das amostras foi realizada por difração de raios-x (XRD) que é uma técnica poderosa usada para identificar as fases cristalinas presentes nos materiais e para medir as propriedades estruturais dessas fases. A técnica de XRD também pode ser utilizada para a determinação da espessura de filmes finos e multicamadas, embora no caso específico dos óxidos de Vanádio isto não tenha sido possível.

Existem vários métodos de difração de raios-x. No caso específico da caracterização de filmes policristalinos, utiliza-se a geometria Bragg-Brentano.

Nessa geometria, "slits" colimam os raios-x incidentes que atingem a amostra a um ângulo θ . Depois de passar pelos "slits" de detecção o feixe atinge o detector. A amostra é girada com metade da velocidade angular do detector, de modo que o feixe incidente e o feixe difratado formem o mesmo ângulo com a superfície da amostra. Essa geometria, também conhecida por configuração $\theta-2\theta$, está representada na Figura 4-3.

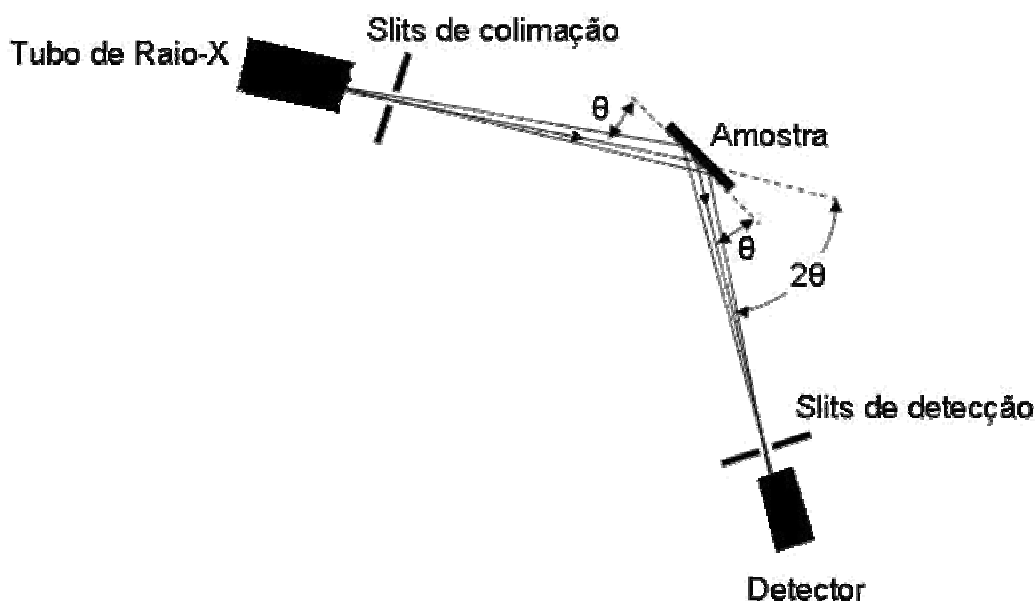


Figura 4-3: Representação esquemática de um difratômetro de raios-x na configuração de Bragg-Brentano.

Para distinguir as diferentes fases presentes em um determinado material é importante lembrarmos que um cristal consiste em planos de átomos separados por uma distância d , mas que podem ser resolvidos em vários planos atômicos com diferentes espaçamentos. Para que possamos distingui-los, introduz-se um sistema de coordenadas para o cristal cujos vetores unitários a, b, c são as arestas de uma célula unitária. Para um cristal cúbico, eles formam um sistema ortogonal e qualquer plano atômico pode ser distinguido pelos índices de Miller (hkl). O espaçamento d entre planos (hkl) é denotado d_{hkl} . Para um cristal cúbico, que é o caso mais simples, esse espaçamento é dado por

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (7)$$

onde a_0 é o parâmetro de rede do cristal.

Quando há interferência construtiva entre os feixes espalhados pelos planos atômicos em um cristal, um pico de difração é observado. A condição para uma interferência construtiva a partir de planos com espaçamento d_{hkl} é dada pela lei de Bragg, ou seja,

$$\lambda = 2d_{hkl} \text{sen} \theta_{hkl}, \quad (8)$$

onde θ_{hkl} é o ângulo entre os planos atômicos e os raios-x incidentes. A Figura 4-4 mostra o espaçamento entre alguns planos atômicos em uma rede cúbica.

Para um monocristal ou um filme fino epitaxial, há uma única orientação dos planos atômicos (hkl) onde essa condição de difração construtiva é satisfeita. Filmes finos, por outro lado, podem ser policristalinos, possuindo uma distribuição de orientações. Se essa distribuição for completamente “randômica”, a difração ocorrerá com determinada probabilidade para todos os planos cristalinos e haverá uma orientação que satisfará essa condição para cada um deles, gerando um padrão de difração similar ao de pó. Filmes finos estão frequentemente em uma classe de materiais com espectros de raios-x intermediários, entre monocristais e pó, devido a presença de texturas.

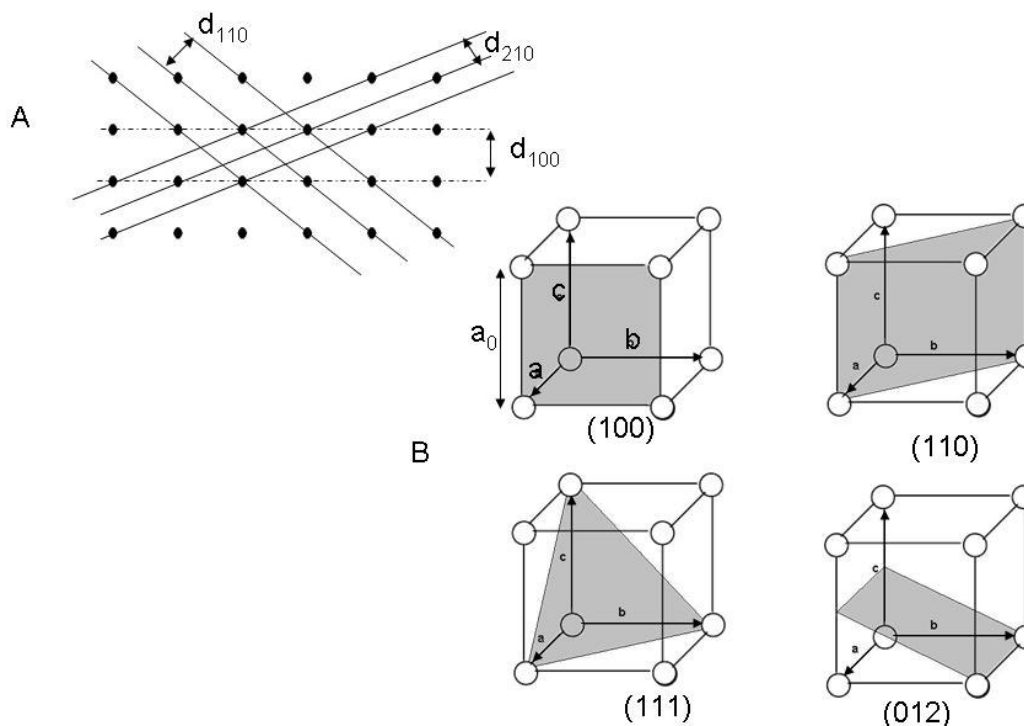


Figura 4-4: (A) Alguns planos atômicos e seus espaçamentos d em um cristal com simetria cúbica simples (cs); e (B) os índices de Miller os planos atômicos em um cristal (cs).

Nesse trabalho, a identificação das fases foi realizada pela comparação dos espectros de raios-x das amostras com os padrões de difração da ICDD - International Centre for Diffraction Data. Como exemplo, apresentamos na Figura 4-5 o espectro de uma amostra de Alumínio depositada por “Magnetron Sputtering” sobre substrato de Silício (111) aquecido a 300°C. Através da comparação com um padrão de difração podemos identificar na amostra a presença de vários planos cristalinos do Al, o que nos permite concluir que o filme é policristalino. O pico, em $2\theta = 28,4^\circ$, que não coincide com o padrão do Al refere-se ao substrato.

No LMMM utilizamos um difratômetro SHIMADZU modelo XD 7A, formado basicamente por um tubo de raios-x, um goniômetro para a medida dos ângulos e um detector de raios-x. O comprimento de onda utilizado nas medidas é o $\text{CuK}\alpha_1$ (emissão $\text{K}\alpha_1$ do Cobre) com $\lambda = 1,5416\text{Å}$.

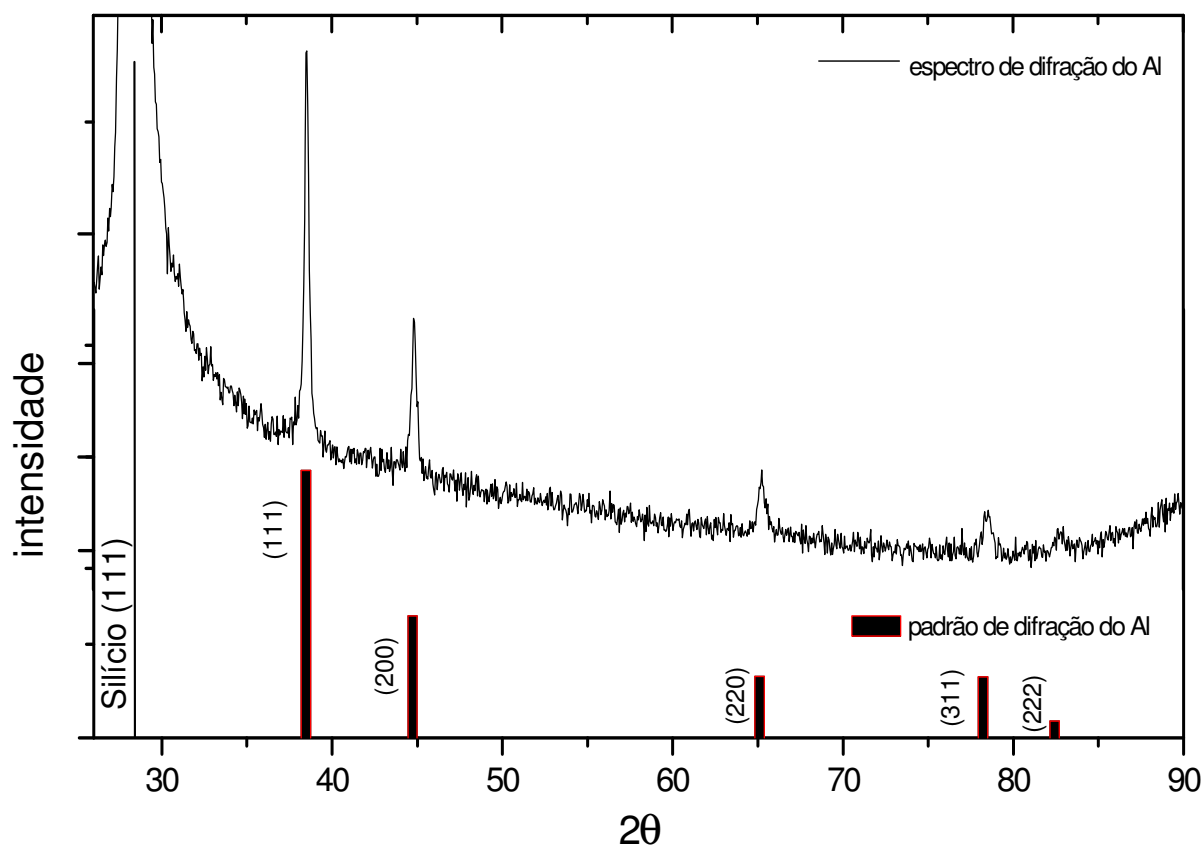


Figura 4-5: Espectro de difração de raios-x de um filme fino de Alumínio produzido por “Magnetron Sputtering” sobre substrato de Silício (111) aquecido a 300°C comparado com um padrão de difração para o Alumínio do ICDD fixa n° 893657.

4.3 Tratamento térmico

O forno utilizado para tratamento térmico das amostras produzidas por “magnetron sputtering” está montado sobre um sistema de vácuo com pressão de base de 2×10^{-6} Torr. O aquecimento é feito por uma lâmpada alógena de 500W e a temperatura é controlada através de um controlador Novus N2000 e pode atingir 600°C. A Figura 4-6 mostra uma representação esquemática do sistema.

O tratamento térmico nas amostras visa a alteração das estruturas cristalinas no sentido de melhorar a cristalização. Muitos materiais, quando depositados a temperatura ambiente ou próximo dela são amorfos, mas podem, no entanto, ser cristalizados através de tratamentos térmicos realizados a posteriori. Por outro lado,

algumas fases cristalinas meta-estáveis podem sofrer transição para outra fase mais estável por meio de tratamentos térmicos.

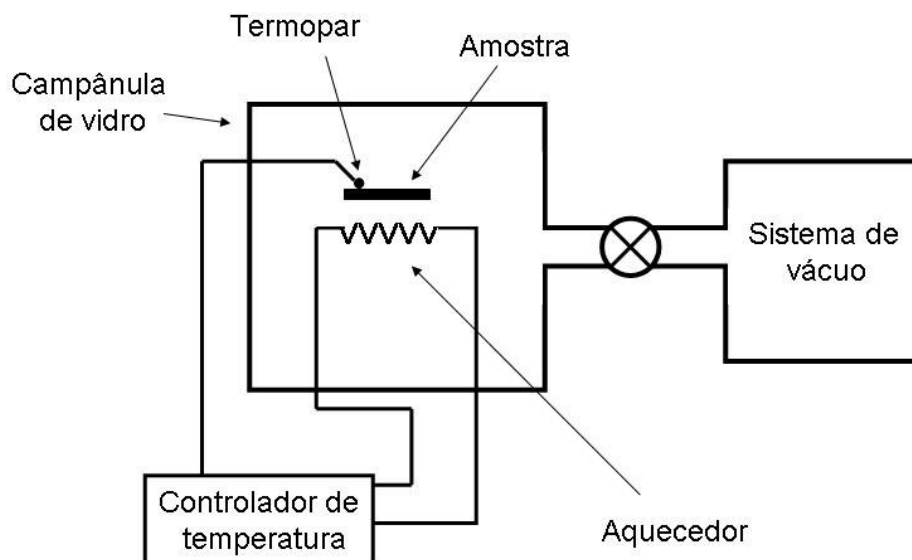


Figura 4-6: Sistema utilizado para tratamento térmico das amostras. Esse sistema está montado sobre um sistema de vácuo, composto por uma bomba difusora e uma bomba mecânica, que pode alcançar pressões menores que 1×10^{-6} Torr.

4.4 Medidas de transporte

A caracterização elétrica das amostras foi realizada através de medidas de resistência elétrica na configuração de quatro pontas. Nesta configuração, uma corrente elétrica I é aplicada na amostra através de dois contatos (conforme Figura 4-7) e a tensão V gerada pela passagem dessa corrente é medida por um multímetro através de outros dois contatos (conforme Figura 4-7). Assim, a resistência é dada pela razão

$$R = \frac{V}{I}. \quad (9)$$

Sendo o valor da corrente constante e conhecido, a resistência é determinada a partir da tensão medida.

O sistema de quatro pontas é utilizado para evitar interferência da queda de tensão causada pela resistência dos contatos elétricos e dos cabos condutores. Nessa configuração a corrente elétrica através dos contatos que medem a tensão é determinada pela impedância de entrada do multímetro ($10M\Omega$) e será muito pequena.

Durante a medida a amostra é posicionada sobre um suporte que pode ser aquecido até 100°C e a temperatura é medida com um termopar colocado dentro deste suporte, imediatamente abaixo da amostra, conforme representado na Figura 4-7.

Os multímetros estão conectados, via interface GPIB, a um computador onde os dados são armazenados.

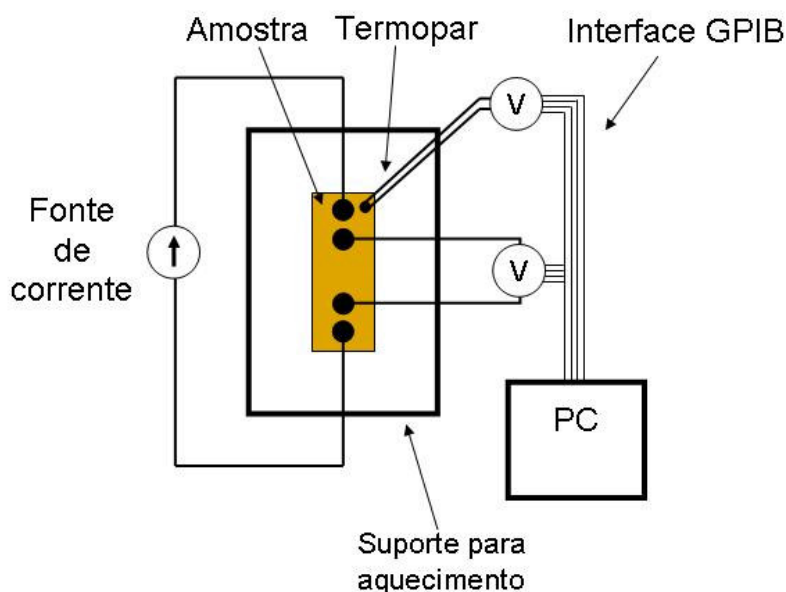


Figura 4-7 Esquema montado para medida de resistência elétrica. O valor da tensão, gerada pela passagem de uma corrente contínua através da amostra, é medida por um multímetro. Outro multímetro mede a temperatura na amostra através de um termopar. Os valores medidos são capturados por um computador através de uma interface GPIB IEE488.

Neste capítulo, apresentamos uma descrição simplificada das técnicas experimentais utilizadas neste trabalho. A seguir, os resultados obtidos serão apresentados e discutidos.

5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Nano-camadas de óxido de Vanádio foram produzidas sob várias condições de pressão parcial de O_2 e vários valores de temperatura do substrato (T_s) com o objetivo de encontrar as condições adequadas para a obtenção de VO_2 . Devido ao número grande de amostras produzidas, elas serão apresentadas reunidas em três conjuntos destacados no diagrama da Figura 5-1. Maior ênfase será dada às amostras do terceiro conjunto, as quais apresentaram a formação do composto VO_2M1 , alvo dessa investigação. As setas na figura abaixo indicam as amostras que apresentaram transição metal-isolante.

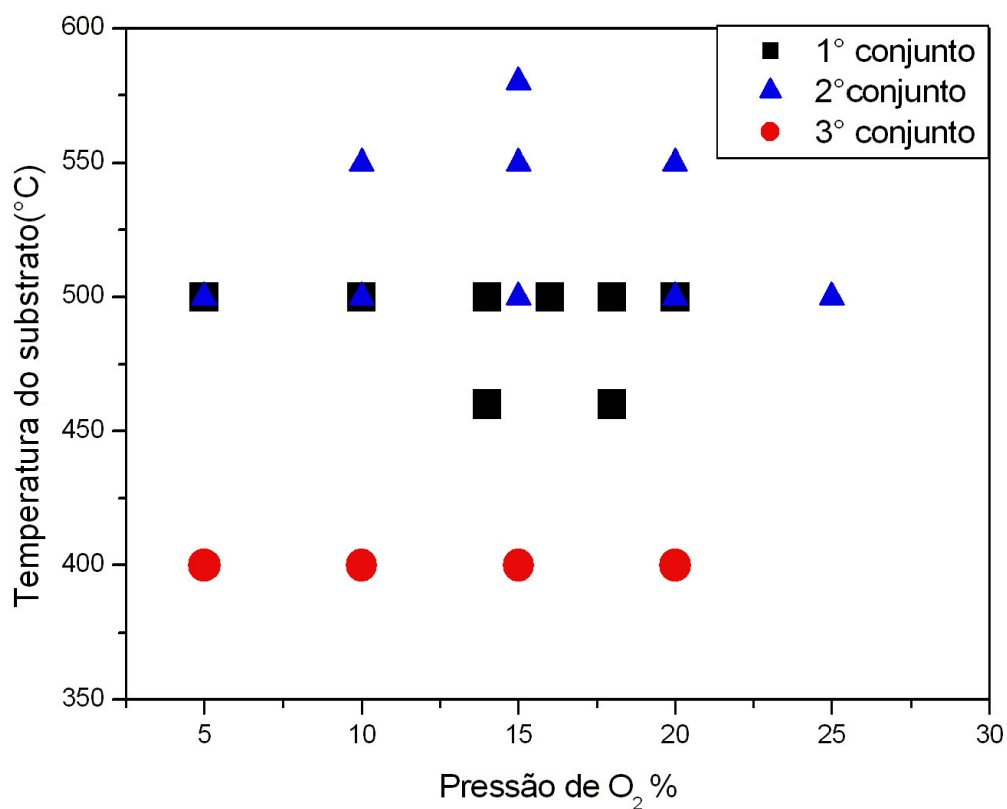


Figura 5-1: Diagrama de $P_{O_2} \times T_s$ mostrando algumas das amostras produzidas, as setas indicam a posição das amostras que apresentaram transição metal isolante após tratamentos térmicos.

5.1 Caracterização estrutural das amostras

Nos gráficos da Figura 5-2 temos os espectros de difração de raios-x para as amostras do primeiro conjunto, produzidas com substrato aquecido a $T_s=500^\circ\text{C}$ e pressão parcial de Oxigênio (P_{O_2}) variada entre 5 e 20%. A partir da análise desses espectros constatamos a presença de $\beta-V_2O_5$ (linhas tracejadas na figura) e V_6O_{13} (linha pontilhada). Observa-se que para pressão de O_2 abaixo de 15% há um aumento na intensidade dos picos referentes ao $\beta-V_2O_5$ (200) e uma diminuição na intensidade dos picos referentes ao V_6O_{13} (001), com o aumento da pressão parcial de Oxigênio. Já, acima de 15%, no entanto, a intensidade dos picos do $\beta-V_2O_5$ continua a aumentar enquanto os referentes ao V_6O_{13} desaparecem e começam a surgir picos referentes ao V_2O_5 (100) (ficha 52-0794 ICDD). Nenhuma dessas amostras apresentou a fase VO_2M1 , embora picos de VO_2B sejam observados na amostra produzida com 5% de O_2 , o que poderia servir de indicativo de que nessas condições de temperatura, uma pressão parcial de O_2 ainda menor seria necessária para a obtenção do VO_2 .

O segundo conjunto possui amostras produzidas a vários valores de T_s e diferentes pressões parciais de Oxigênio. Os espectros de raios-x dessas amostras mostraram-se semelhantes aos das amostras do primeiro conjunto, com a formação apenas de V_6O_{13} e V_2O_5 . Através das amostras produzidas com 15% de Oxigênio e diferentes valores de T_s observamos uma evolução nas fases formadas, como pode ser visto nos espectros de raios-x mostrados na Figura 5-3.

Na amostra produzida a $T_s=500^\circ\text{C}$ houve apenas a formação de V_2O_5 enquanto na amostra produzida a 580°C predomina a presença de V_6O_{13} . Essa tendência à formação de óxidos mais pobres em Oxigênio com o aumento da temperatura do substrato aparece também nos trabalhos de Ravazi et al [54] e Griffiths [55], como já mostrado no diagrama da Figura 3-5 (veja página 33). Isso indica que não apenas as fases mais pobres em Oxigênio demandam temperaturas de formação maiores, mas que o “sticking coefficient” sofre alterações significativas durante o processo.

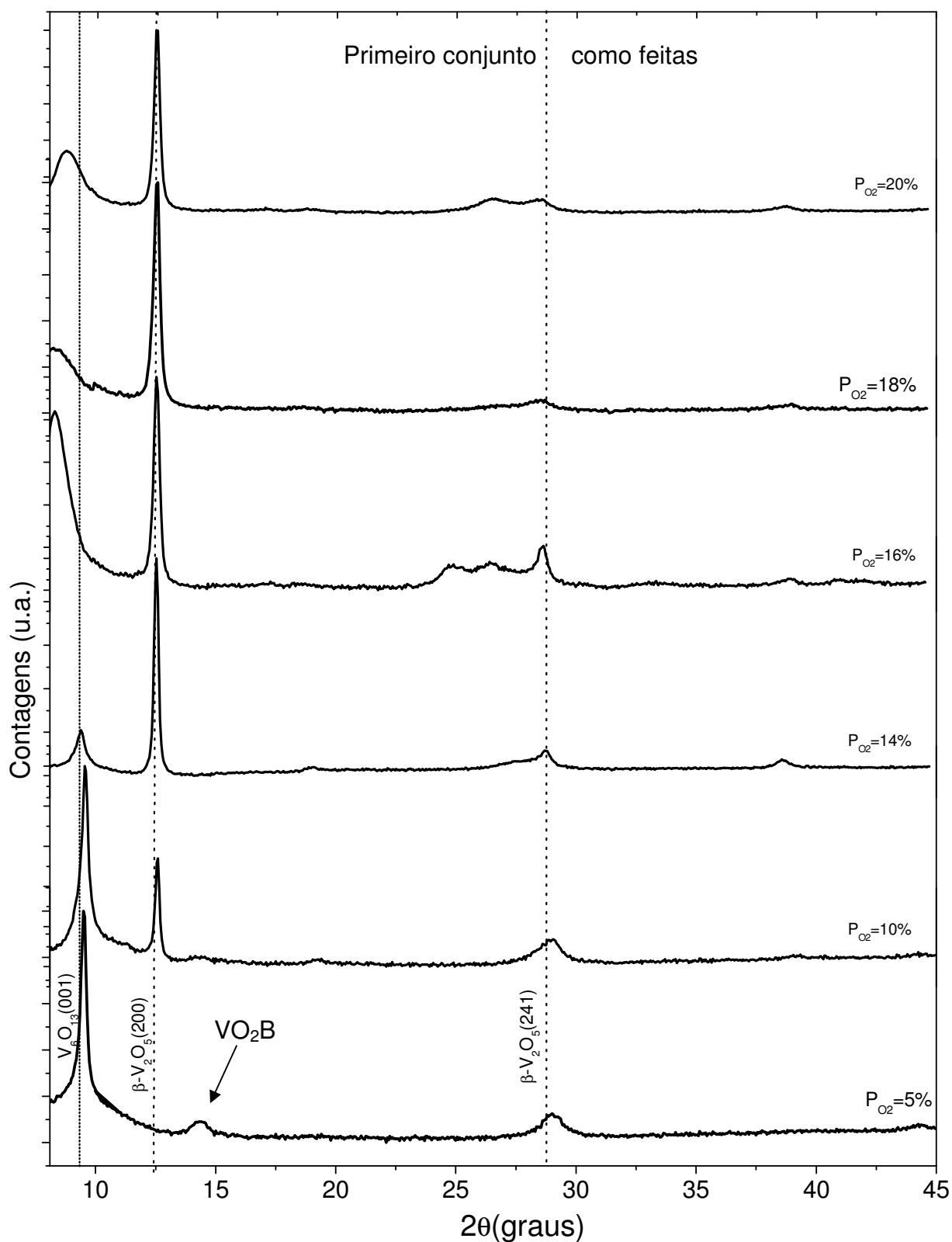


Figura 5-2: Espectros de raios-x de filmes finos de óxido de Vanádio produzidos por “magnetron sputtering” sobre substratos de vidro aquecido a 500°C. A composição dos filmes varia de V_6O_{13} (linha pontilhada a esquerda [49]) para a menor pressão de O_2 a $\beta-V_2O_5$ (ficha 45-1074 ICDD) para a maior pressão.

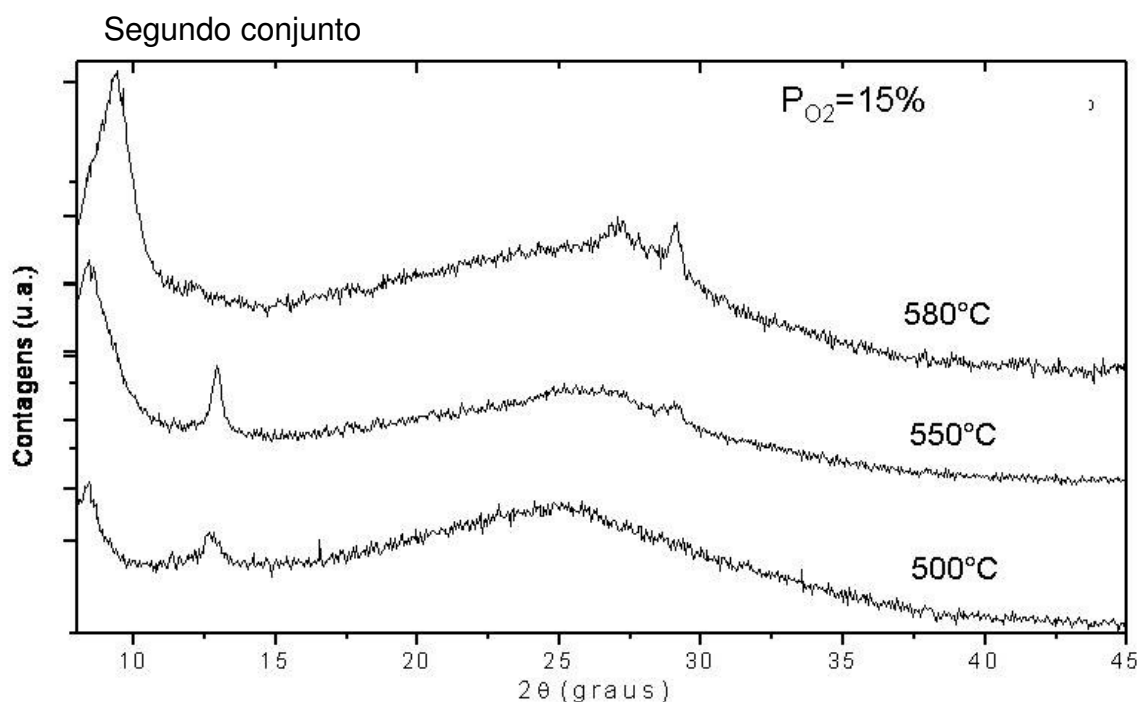


Figura 5-3: Espectros de difração de raios-x de amostras produzidas com 15% de Oxigênio a diferentes temperaturas.

O terceiro conjunto é composto por quatro amostras produzidas a 400°C com pressões de O_2 de 5, 10, 15 e 20% respectivamente, que foram nomeadas tal como apresentado na Tabela 1.

Amostras	P_{O_2} (%)	T_s (°C)
V5	5	400
V10	10	400
V15	15	400
V20	20	400

Tabela 1: Valores de pressão parcial de O_2 e T_s para as amostras do terceiro conjunto.

Através de difração de raios-x constatou-se que todas as amostras desse conjunto ficaram amorfas ou com tamanho de grão muito pequeno, como pode ser visto na Figura 5-4 (como feita). Esse resultado contrasta com aqueles obtidos em amostras depositadas em condições similares [48,58] onde os filmes já

apresentaram alguma cristalinidade quando saíram da câmara. Por outro lado parece ir em direção à temperatura ótima de deposição encontrada em [41], que é de 500°C.

Com o objetivo de obter-se a cristalização do material depositado, cada uma dessas amostras foi dividida em partes, e submetida a tratamentos térmicos em condições de vácuo ($2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$) com duração de uma hora, a diferentes valores de temperatura.

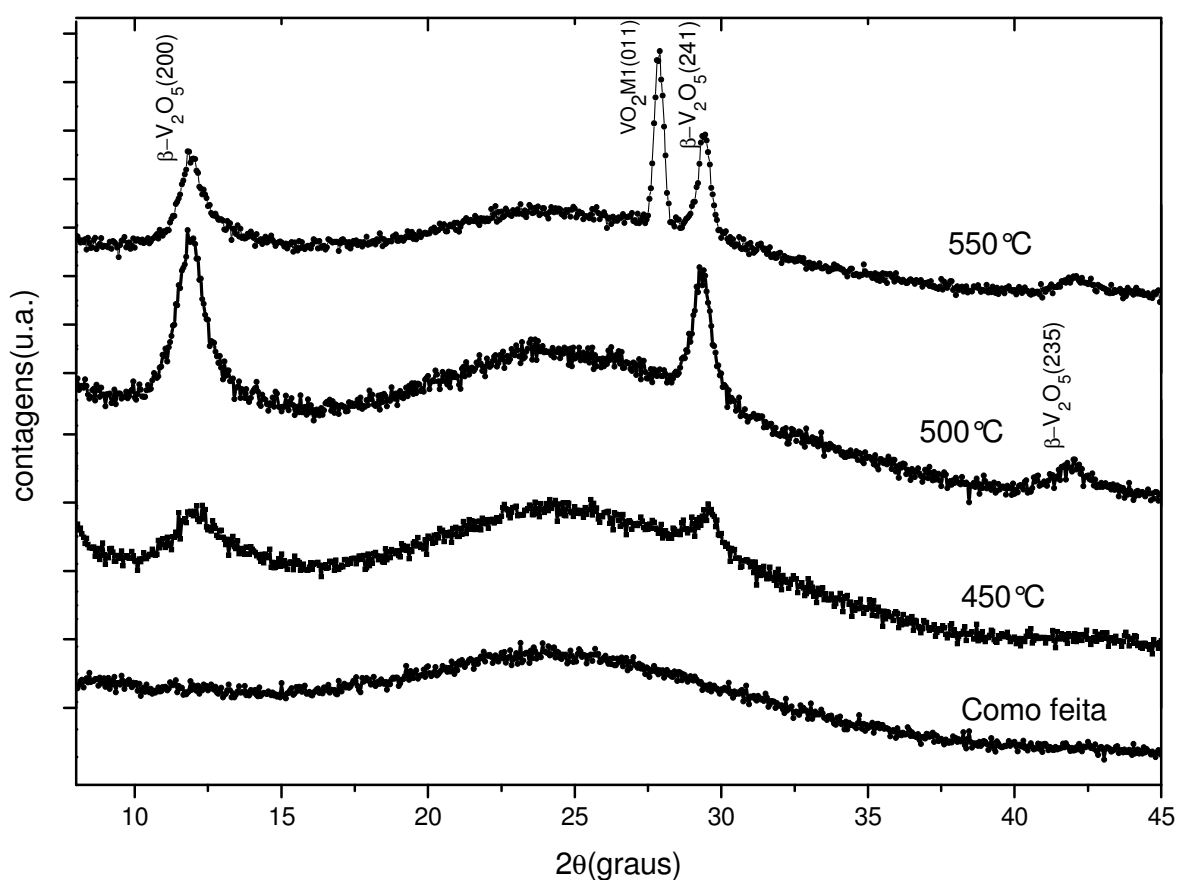


Figura 5-4: Espectros de raios-x da amostra V20, produzida a 400°C e pressão parcial de Oxigênio de 20%. Vemos que o espectro da amostra como feita é típico de um material amorfo e após os tratamentos térmicos pode-se observar a cristalização do material.

A amostra V20, foi tratada a 450°, 500° e 550°. O gráfico da Figura 5-4 mostra os espectros de raios-x dessa amostra como feita e após os tratamentos térmicos. No tratamento a 450°C observamos o início da cristalização do $\beta\text{-V}_2\text{O}_5$, cujos picos ficam mais bem definidos no tratamento a 500°C. No tratamento a 550°C temos uma

pequena redução dos picos do V_2O_5 causada provavelmente pela evaporação desse óxido do substrato, como já observado [56]. Simultaneamente temos o surgimento da fase VO_2M1 evidenciado pela presença de um pico bastante intenso em $2\theta = 27,8^\circ$ que coincide com a posição referente ao plano (011) do VO_2M1 , segundo o padrão da ICDD ficha n°82-0661.

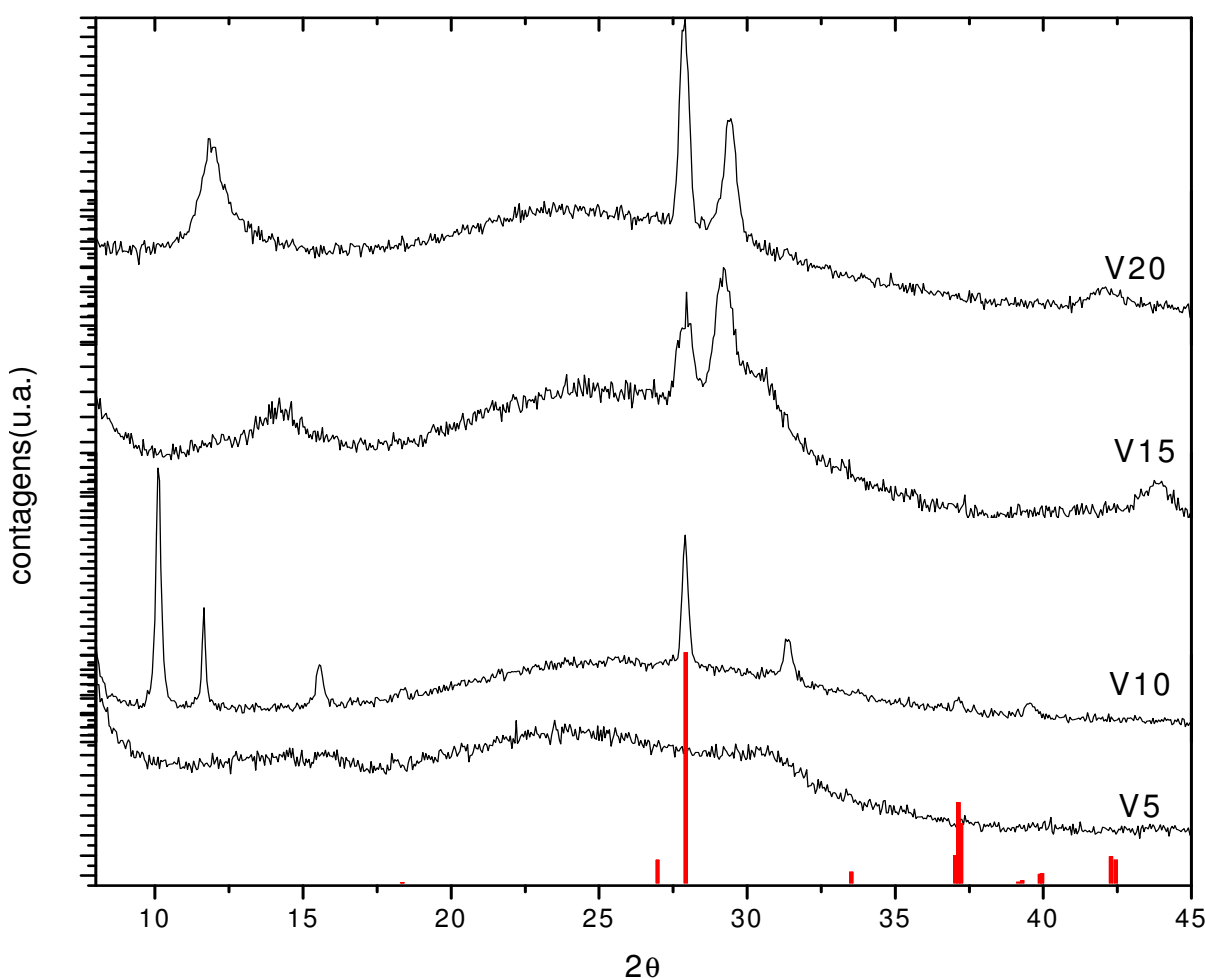


Figura 5-5: Espectros de raios-x após o tratamento a 550 °C por uma hora, das amostras produzidas a $T_s=400^\circ\text{C}$ com diferentes Pressões parciais de Oxigênio, comparados com o padrão da ICDD para o VO_2M1 (colunas na base do gráfico) (ficha n° 82-0661).

As demais amostras do terceiro conjunto também foram submetidas a tratamentos térmicos nas mesmas condições da amostra V20 e apresentaram evolução análoga a esta amostra, como descrita acima. Após o tratamento a 550 °C

apenas na amostra V5 não constatamos a presença de VO_2 como pode ser observado nos espectros de raios-x da Figura 5-5.

Na amostra V10 pode-se observar, além do V_2O_5 presente nas demais amostras, a presença de V_6O_{13} .

Apesar da presença de outras fases de óxidos de Vanádio nessas amostras, a grande intensidade e largura relativamente pequena dos picos referentes ao $\text{VO}_2\text{M1}$ indicam uma boa cristalização desse composto. Além disso, nas amostras V15 e V20 apenas o pico referente ao plano (011) do VO_2 foi observado, o que é um indício de que os filmes sejam bastante texturizados. Já na amostra V10, além do plano (011) temos também a presença, ainda que com pequena intensidade, dos planos (100), (200) e (020) do $\text{VO}_2\text{M1}$.

5.2 Caracterização elétrica

A caracterização elétrica baseou-se na medida da resistência elétrica em função da temperatura conforme discutido no capítulo 4. A temperatura foi variada entre 25°C e 100°C a uma taxa de 4°C/min. A grandeza intrínseca de interesse, a resistividade elétrica só pode ser obtida de maneira precisa a partir da resistência com o conhecimento da espessura da nano camada. Na impossibilidade de determinar, para cada um dos filmes produzidos, a espessura, os valores medidos de resistência em amostras que não apresentaram transição metal isolante servem apenas para uma abordagem qualitativa.

Tendo isso em mente, as medidas de resistência elétrica nas amostras tais como feitas mostraram, próximo da temperatura ambiente, um comportamento isolante com uma redução gradual da resistência com o aumento da temperatura. Isto pode ser observado, por exemplo, na Figura 5-6 onde são apresentadas as medidas de resistência em função da temperatura para as amostras do 3º conjunto antes dos tratamentos térmicos. Além disto, a resistência elétrica das amostras aumenta com o aumento da pressão parcial de O_2 usada durante a deposição, refletindo uma maior incorporação de O_2 em atmosferas mais ricas em Oxigênio tornando o filme mais resistivo.

Uma das possibilidades para explicar a posição da curva para a amostra V5 seria de que sua espessura é menor. Resultados obtidos com “sputtering” DC [59] mostraram que a taxa de deposição cresce com a pressão parcial de Oxigênio, no regime de baixas pressões de O_2 , causado pela incorporação quase completa do Oxigênio ao filme.

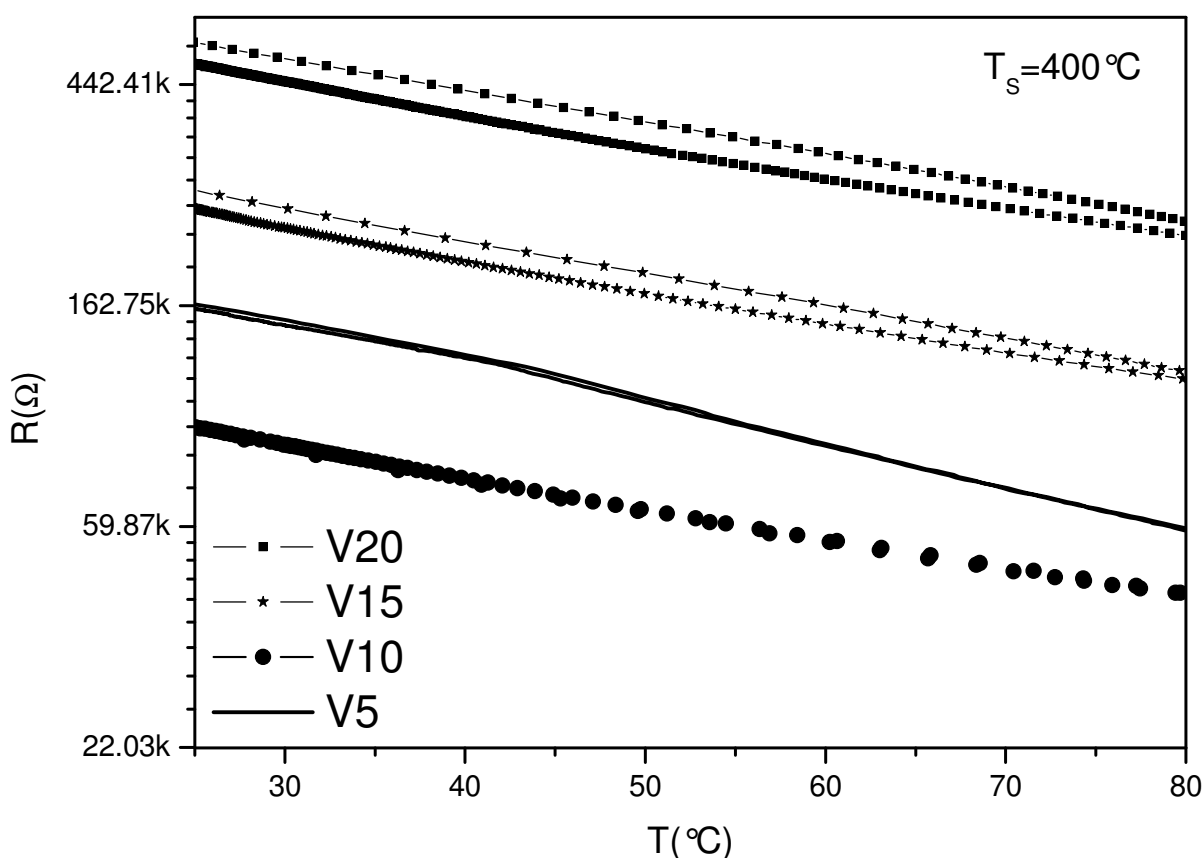


Figura 5-6: Variação da resistência com a temperatura das nano-camadas de óxido de Vanádio produzida a $400^{\circ}C$ com pressão parcial de O_2 de 5-20%.

Em algumas medidas realizadas após o tratamento térmico a $550^{\circ}C$ houve uma redução drástica da resistência elétrica, típica da transição metal-isolante, com o aumento da temperatura a partir de aproximadamente $70^{\circ}C$. A Figura 5-7 mostra essa transição para a amostra V20. A linha contínua na figura é a medida realizada na mesma amostra antes do tratamento térmico. Observamos claramente uma mudança de comportamento da resistência com a temperatura causada pela cristalização do VO_2M1 . Nessa amostra observamos um ΔR , entre as fases, maior

que duas ordens de magnitude. Esse valor é comparável aos obtidos por Brassard et al [41] em filmes de VO_2 depositado sobre substrato de Silício nitretado.

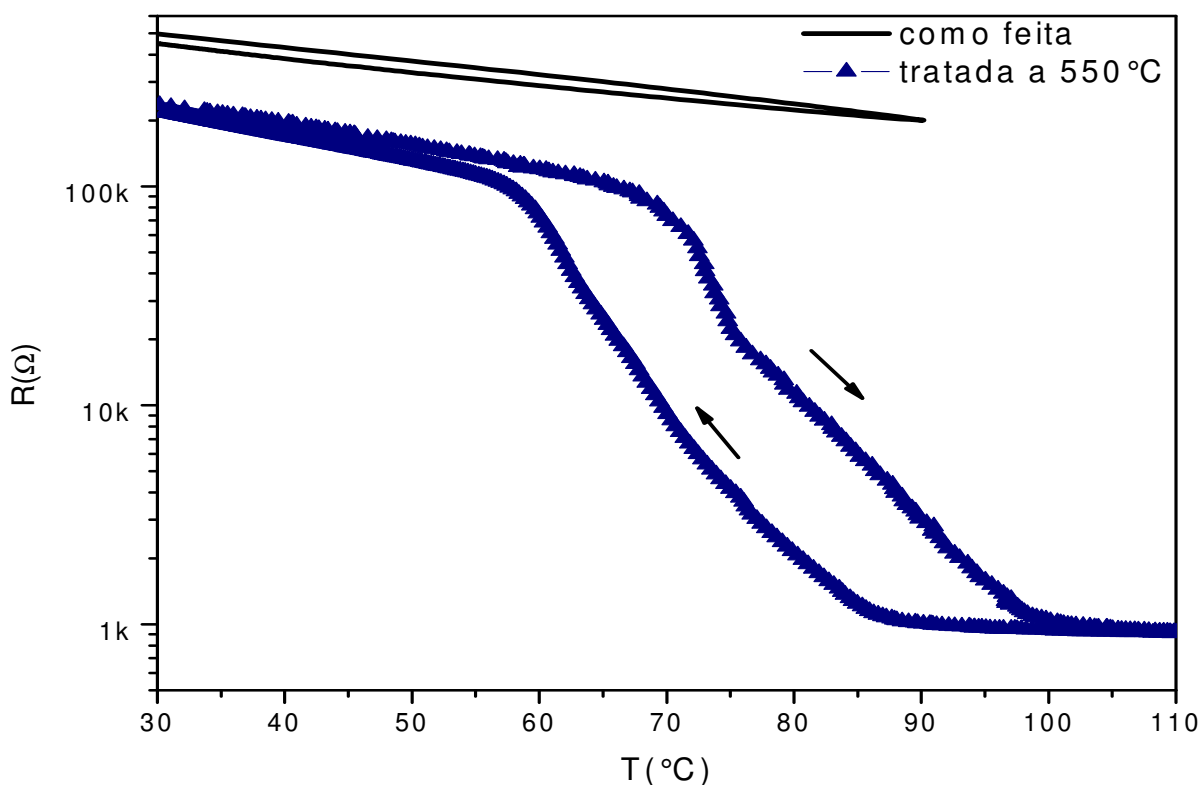


Figura 5-7: Resistência elétrica em função da temperatura da amostra produzida com 20% de O_2 e tratada termicamente a 550°C por uma hora, onde se pode observar a transição metal isolante do $\text{VO}_2\text{M1}$.

Todas as amostras do 3º conjunto, nas quais se constatou a presença de $\text{VO}_2\text{M1}$ a partir das medidas de difração de raios-x, apresentaram transição metal isolante (veja Figura 5-8).

A temperatura de transição, a forma e a largura da curva de histerese mostraram uma dependência com a pressão parcial de O_2 , como mostrado na Figura 5-8.

Para uma investigação da MIT nessas amostras, calculamos o TCR dessas curvas (Figura 5-9). Assim a transição é caracterizada pelos seguintes parâmetros: (i) a largura da curva de histerese dada pela diferença entre a T_{IM} (temperatura em que ocorre a transição do estado isolante para o estado metálico) e a T_{MI} (temperatura na qual ocorre a transição do estado metálico de volta ao estado

isolante) dados pelos máximos da derivada; (ii) a temperatura de equilíbrio entre as fases T_c , dada pelo valor médio entre T_{MI} e T_{IM} ; (iii) a intensidade da transição ΔR , calculada pela razão $\Delta R = \frac{R_{30}}{R_{100}}$; e (iiii) FWHM que nos diz o quão abrupta é a transição.

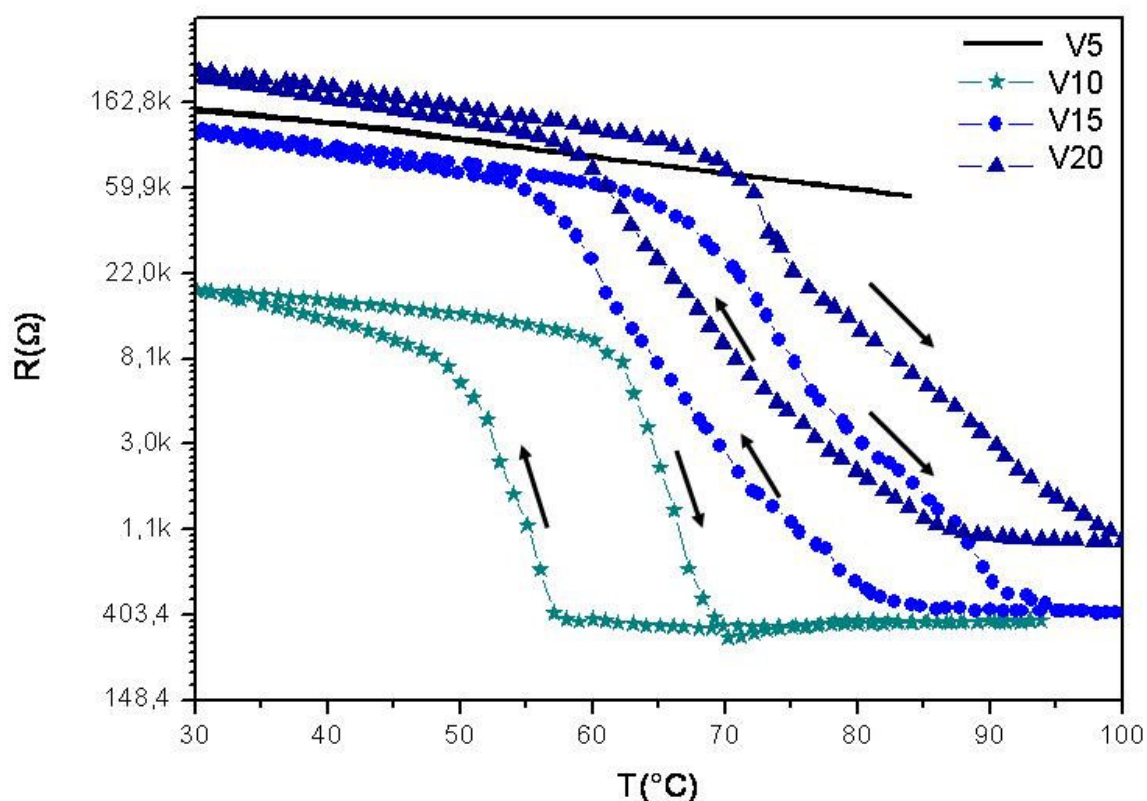


Figura 5-8: Variação da resistência elétrica com a temperatura em nano-camadas de VO_2 produzidas por “magnetron sputtering” sob diferentes pressões parciais de O_2 e submetidas a tratamentos térmicos ex-situ a 550°C por uma hora.

Com exceção da amostra V5, as curvas da Figura 5-9 permitem obter informações adicionais sobre a transição. Na amostra V10 temos dois máximos nítidos (um para a subida e outro para a descida da temperatura). Poderíamos determinar duas temperaturas de transição, dadas pelos dois máximos, uma para a transição isolante-metal $T_{IM}=65^\circ\text{C}$, e uma para a transição metal-isolante $T_{MI}=54^\circ\text{C}$. Essa curva nos permite a determinação da temperatura de equilíbrio T_c entre as fases. Normalmente, o centro desta curva (como indicado pela seta vertical na

figura) é utilizado pela comunidade como sendo essa T_c . O fato da temperatura de transição para essa amostra estar em $T_c=59,6^\circ\text{C}$, abaixo, portanto, do valor encontrado para amostras monocristalinas, de 68°C , pode estar relacionado seja à pequena espessura do filme [43], seja a uma deficiência em Oxigênio que desestabiliza a fase isolante, seja a incorporação de impurezas (dopagens) [36].

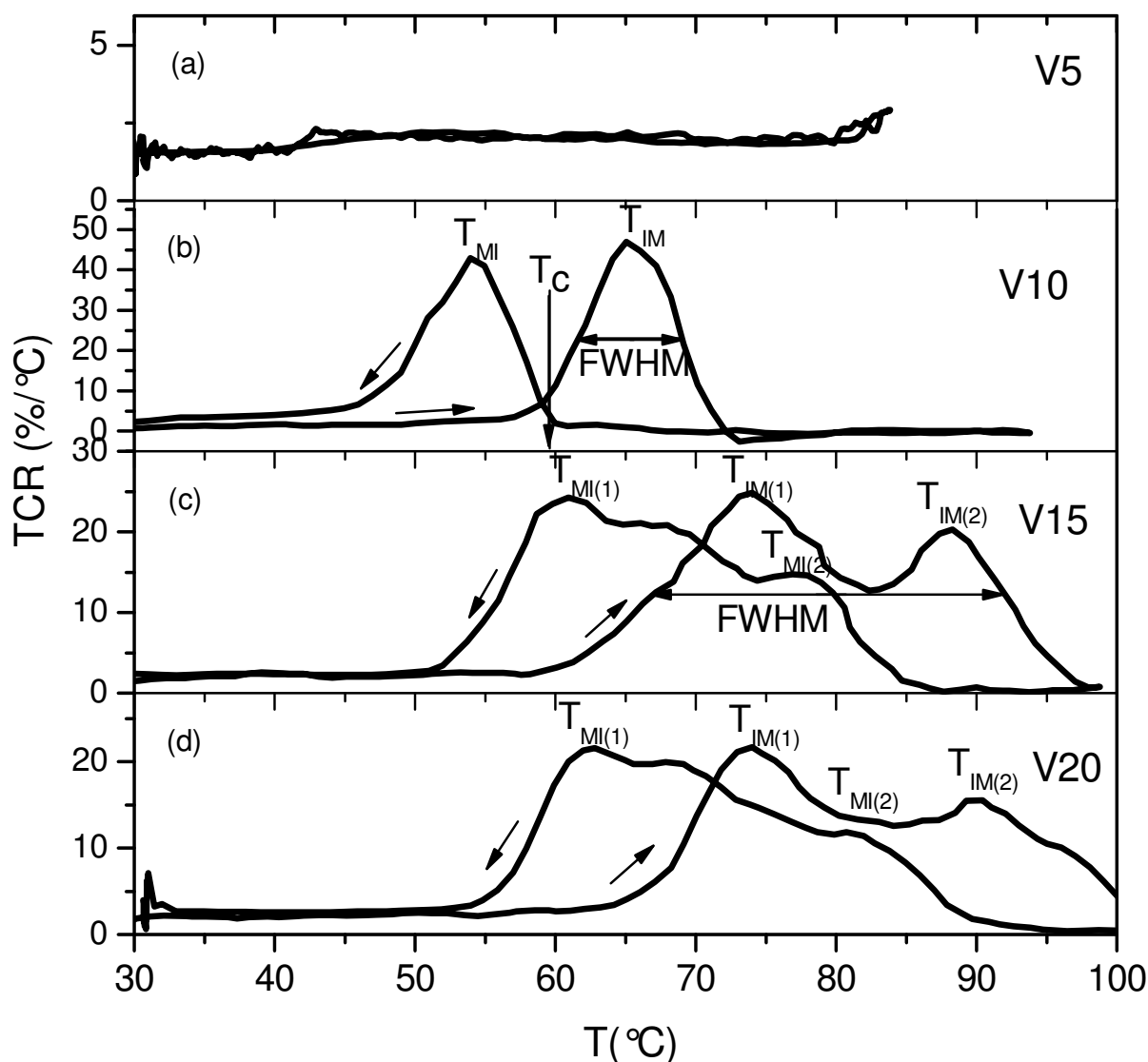


Figura 5-9: Variação do TCR com a temperatura. O maior valor foi obtido para a amostra V10, onde a transição foi mais abrupta. Na amostra V10 estão indicados também T_c e FWHM. T_{MI} e T_{IM} se referem à temperatura de transição metal-isolante e temperatura de transição isolante metal, respectivamente. Os sub-índices (1) e (2) se referem a dois processos de transição diferentes na mesma amostra.

A diferença entre a T_{IM} e a T_{MI} nos dá a largura da curva de histerese, de $11\text{ }^\circ\text{C}$ para essa amostra, que é um valor típico para filmes finos e bastante superior aos encontrados para amostras “bulk” (em torno de $2\text{ }^\circ\text{C}$). A FWHM é de $7\text{ }^\circ\text{C}$ indicando uma transição bastante abrupta. Essa largura da curva de histerese está relacionada com o tamanho de grão, pois, a temperatura na qual a transição ocorre é dada por $T_c + \Delta T$ onde ΔT diminui com o aumento do diâmetro do grão [38], portanto, quanto menor esse diâmetro mais larga será a curva de histerese. A FWHM, por outro lado está relacionada a distribuição de tamanhos de grão.

Para as amostras V15 e V20 não temos apenas dois máximos bem definidos como na amostra V10, pois as derivadas estão espalhadas ao longo do eixo da temperatura. Entretanto, se observarmos as curvas de aumento da temperatura, podemos identificar claramente dois máximos, o que sugere a existência de duas temperaturas de transição isolante-metal, $T_{IM(1)}=73\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{IM(2)}=88\text{ }^\circ\text{C}$ para a amostra V15, e $T_{IM(1)}=74\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{IM(2)}=90\text{ }^\circ\text{C}$ para a amostra V20. Ainda que a presença de dois máximos seja menos evidente no processo de descida da temperatura, podemos identificar a presença de dois processos de transição diferentes. Esses dois processos estão associados com $T_{IM(1)}-T_{MI(1)}$ e $T_{IM(2)}-T_{MI(2)}$, como indicado na Figura 5-9 (c) e (d). Deve-se notar que outras associações de máximos não são aceitos porque levariam a curvas de histerese invertidas, que nunca foram observadas nem em materiais massivos nem em filmes finos. Podemos estimar temperaturas de transição para a amostra V15 de $T_{c(1)}=66,5\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{c(2)}=82\text{ }^\circ\text{C}$ (com larguras de $13\text{ }^\circ\text{C}$ e $12\text{ }^\circ\text{C}$) para os processos 1 e 2 respectivamente. E para a amostra V20 de $T_{c(1)}=68,5\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{c(2)}=85,5\text{ }^\circ\text{C}$ (com larguras de $11\text{ }^\circ\text{C}$ e $9\text{ }^\circ\text{C}$), respectivamente para os processos 1 e 2. A FWHM para essas duas amostras foi calculado considerando a largura total da derivada, (isto é, considerando os processos 1 e 2 simultaneamente) obtendo-se $26\text{ }^\circ\text{C}$ e $25\text{ }^\circ\text{C}$ para as amostras V15 e V20, respectivamente.

Segundo a linha de raciocínio desenvolvida anteriormente para a amostra V10, a presença de dois laços de histerese superpostos, nas amostras V15 e V20, podem decorrer de uma distribuição de tamanhos de grãos com picos, tal como discutido na seção 3.1 (ver Figura 3-2(a)). No entanto, como não apenas as larguras, mas também T_c , são diferentes, deve-se admitir não apenas separações em dois tamanhos de grãos predominantes, mas também diferenças de estequiometria.

Calculando a razão entre a resistência a 30 e 100 °C observamos que o maior valor é obtido para a amostra V15 com $\Delta R = \frac{R_{30}}{R_{100}} = 286$. O valor relativamente pequeno obtido para a amostra V10, $\Delta R = 50$ vezes, deve-se à presença do $\beta-V_2O_5$ que gera uma resistência bastante elevada mesmo após a transição do VO_2 .

Para entendermos a diferença entre os valores de ΔR obtidos em amostras massivas, da ordem de 1×10^5 , e estes obtidos para nano-camadas, de $2,8 \times 10^2$ para a amostra V15, vamos considerar uma resistência residual R_{res} causada pela desordem nos contornos de grão e pela presença do $\beta-V_2O_5$. A resistência total da amostra no estado isolante será

$$R_{Itot} = R_{res} + R_I, \quad (10)$$

onde R_I é a resistência do VO_2 nesse estado.

Essa resistência residual varia pouco, pois nenhuma outra fase dos óxidos de Vanádio apresenta transição nessa faixa de temperatura, portanto, pode ser considerada constante e a resistência total no estado metálico será

$$R_{Mtot} = R_{res} + R_M, \quad (11)$$

onde R_M é a resistência do VO_2 no estado metálico.

Para as nano-camadas temos $R_{Itot} = 2,8 \times 10^2 R_{Mtot}$ para a amostra V15, enquanto que $R_I = 1 \times 10^5 R_M$ é obtido em amostras massivas. Portanto podemos reescrever a eq. (11) como:

$$\frac{R_{Itot}}{2,8 \times 10^2} = R_{res} + \frac{R_I}{1 \times 10^5} \text{ ou}$$

$$R_{Itot} = 2,8 \times 10^2 \left(R_{res} + \frac{R_I}{1 \times 10^5} \right), \quad (12)$$

substituindo (12) em (10) temos

$$2,8 \times 10^2 \left(R_{res} + \frac{R_I}{1 \times 10^5} \right) = R_{res} + R_I, \quad (13)$$

que resulta em uma resistência residual de $R_{res} = 3,6 \times 10^{-3} R_I$. Portanto, menos de 0,5% de V_2O_5 na amostra, considerando que a resistividade do V_2O_5 e do VO_2 no estado isolante seja semelhante, seria suficiente para causar essa redução na amplitude da transição.

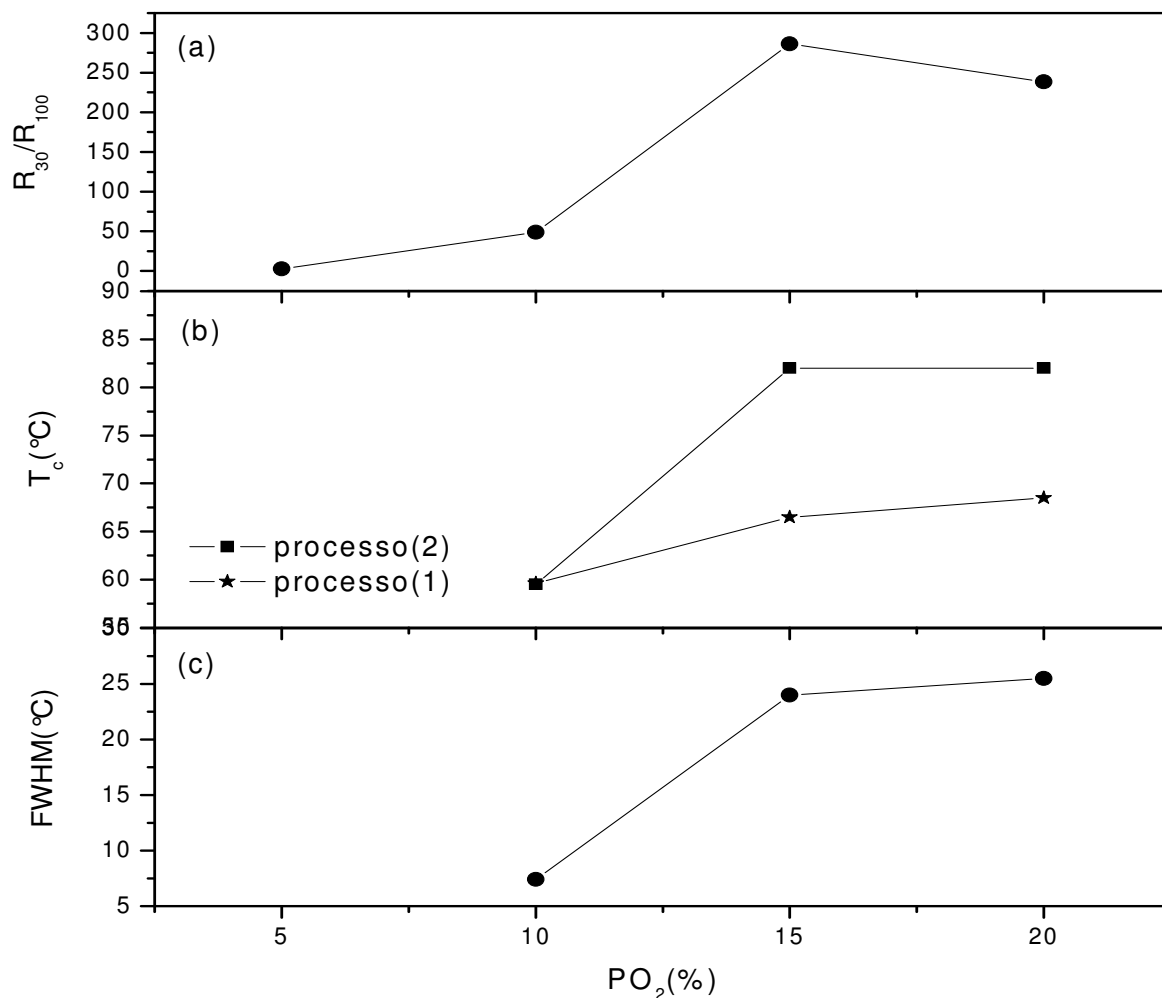


Figura 5-10: Taxa de variação da resistência ΔR entre 30 e 100°C (a), T_c (b) e FWHM (c) em função da pressão parcial de Oxigênio. Note que os valores de T_c “splitam” para as amostras com 15 e 20% de O_2 .

Se compararmos o comportamento da razão R_{30}/R_{100} com a pressão parcial de O_2 (Figura 5-10 (a)) com a curva mostrada na Figura 3-7 podemos concluir que a pressão parcial otimizada para a produção de VO_2 nas condições apresentadas nesse trabalho encontra-se entre 10 e 15 %.

6 CONCLUSÕES

Nesse trabalho pesquisamos os parâmetros de deposição por “magnetron sputtering” reativo, em especial a temperatura do substrato (T_s) e pressão parcial de Oxigênio (P_{O_2}), adequadas para a obtenção de VO_2M1 . Um conjunto de amostras foi depositado com P_{O_2} entre 5 e 25% da pressão total, e T_s entre 400 e 580°C. Amostras depositadas com pressões parciais entre 10 e 20% e $T_s=400^\circ\text{C}$ apresentaram transição MIT quando submetidas a tratamentos térmicos ex-situ a 550°C. Em pelo menos um caso, depositando a 15% de O_2 em temperatura $T_s=500^\circ\text{C}$, a transição, embora menos abrupta, foi observada em amostra tal como feita. Embora os resultados de raios-x e de resistência em função da temperatura sejam conclusivas quanto a viabilidade de obtenção de VO_2M1 no sistema de sputtering do LMMM, ainda há espaço para uma maior otimização desses parâmetros.

A análise dos espectros de raios-x mostrou que em todas as amostras há a formação de mais de uma fase simultaneamente. No entanto, existe uma correspondência entre o pico de difração de raios-x em $2\theta = 27,8^\circ$, do plano (011) do VO_2M1 , com a transição MIT na resistividade, ou seja, todas as amostras com transição apresentam esse pico nos espectros de difração de raios-x e todas as amostras com o pico apresentaram a transição. Além disso, os espectros de raios-x indicaram que todas as amostras apresentam texturas nas fase VO_2M1 , com forte decréscimo ou mesmo supressão dos picos relacionados a outros planos cristalográficos.

As medidas de resistência, realizadas entre 25 e 100°C, mostraram, nas amostras com VO_2M1 , transição com até quase três ordens de grandeza. Esse ΔR , menor que o obtido em amostras “bulk”, decorre da presença de outras fases e do caráter policristalino dos filmes (espalhamentos por fronteiras de grão). Nem as outras fases de óxido de Vanádio presentes nas amostras nem as fronteiras de grão participam da transição metal-isolante próximo a 70°C, contribuindo apenas para a resistividade residual, que acabam por gerar uma redução nos valores de ΔR .

Ao contrário de ΔR , as temperaturas de transição e a forma das curvas não são afetadas pela presença de outras fases. A medida da resistência em função da temperatura permite estabelecer vínculos entre as características da curva de histerese (T_c , FWHM e largura da curva) e características do VO_2 .

Para a amostra V10 temos uma MIT a $T_c=59,6^\circ\text{C}$ com uma histerese de 11°C , que são valores típicos de filmes finos policristalinos. A pequena variação na resistência, $\Delta = 50$, deve-se a presença de V_2O_5 e a própria espessura da nano-camada. Já as amostras V15 e V20, produzidas em pressões parciais de Oxigênio maiores que a amostra V10, apresentaram dois processos de transição, uma transição em torno de 68°C e outra acima de 80°C , o que sugere uma diferença de estequiometria ao longo das amostras. A largura das curvas de histerese para essas amostras ficou entre 9 e 13°C , no entanto a presença de dois processos de transição, distintos, fez com que a curva ficasse estendida ao longo do eixo da temperatura com FWHM da ordem de 25°C .

Esses resultados mostram que o objetivo de sintetizar nano-camadas de VO_2 por “Magnetron Sputtering” reativo foi alcançado, mostram também o quanto as características das amostras produzidas dependem dos parâmetros de deposição. No entanto, uma otimização ainda maior dos parâmetros de deposição é necessária para que possamos controlar as características das amostras produzidas.

7 PERSPECTIVAS

Como seqüência a este trabalho, medidas de microscopia de varredura poderão ser feitas nas amostras aqui apresentadas a fim de se obter mais informações sobre a textura dos filmes. Além disso, será dada continuidade nos esforços para otimizar ainda mais o processo de deposição do VO₂.

Outro ramo da investigação é a medida de transporte perpendicularmente ao plano da amostra visando “escapar” dos centros espalhadores de fronteiras de grão. Essas medidas servirão para verificar até que ponto a ordem é relevante para as características da transição. Para a realização dessas medidas nano-camadas de VO₂ deverão ser depositadas entre eletrodos metálicos na forma de junções metal\VO₂\metal.

REFERÊNCIAS

- [1] J.B. GOODENOUGH, **The two components of the crystallographic transition in VO₂**: SOLID STATE CHEM. 3, 490 (1971).
- [2] L. LADD, W. PAUL. **Optical and transport properties of high quality crystals of V₂O₄ near the metallic transition temperature**: SOLID STATE COMMUNICATION 7, 425 (1969).
- [3] A. ZYLBERSZTEJN, N.F. MOTT. **Metal-insulator transition in vanadium oxide**: PHYS. REV. B 11, 4383(1975).
- [4] S. SHIN, S. SUGA, M. TANIGUCHI, M. FUJISAWA, H. KANAZAK, A. FUJIMORI, H. DAIMON, Y. UEDA, K. KKOSUGE, S. KACHI. **Vacuum-ultraviolet reflectance and photoemission study of the metal-insulator phase transitions in VO₂, V₆O₁₃ and V₂O₃**: PHYS. REV. B 8, 4993(1990)
- [5] C. CELLA, M.MAAZA, O. NEMRAOUI, J. LAFAIT, N. RENARD, Y. SAMPEUR. **Preparation, characterization and properties of sputtered thermochromic and electrochromic devices**: SURFACES AND COATINGS TECHNOLOGY 98, 1 (1998).
- [6] I.P. PARKIN AND T.D. MANNING. **Intelligent thermochromic windows**: JOURNAL OF CHEMICAL EDUCATION 83, 393 (2006).
- [7] H. WANG, X. YI E S. CHEN. **Low temperature fabrication of vanadium oxides films for uncooled bolometric detectors**: INFRARED PHYSICS & TECHNOLOGY 47, 273(2006)
- [8] F. BÉTEILLE, L. MAZEROLLES, J. LIVAGE. **Microstructure and metal-insulating transition of VO₂ thin films**: MATERIALS RESEARCH BULLETIN 34, 2177 (1999).
- [9] E.V. BABKIN, A. A. CHARYEV, A. P. DOLGAREV AND H. O. URINOV. **Metal-insulator phase transition in VO₂: Influence of film thickness and substrate**: THIN SOLID FILMS 150, 11(1987).
- [10] J.Y. SUH, R. LOPEZ, L.C. FELDMAN, and R.F. HAGLUNG. **Semiconductor to metal phase transition in the nucleation and growth of VO₂ nanoparticles and thin films**: JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 96, 1209 (2004).

- [11] X. YI, C. CHEN, L. LIU, Y. WANG, B XIONG, H. WANG, S. CHEN. **A new fabrication method for vanadium dioxide thin films deposited by ion beam sputtering.** INFRARED PHYSICS & TECNOLOGY 44, 137(2003).
- [12] H. WANG, X. YI, J.J. LAI, L. LIU, Y. LI. **Fabrication and characterization of nanocrystalline VO₂ thin films:** CHIN. PHYS. LETT. 22, 1746(2005).
- [13] G.A. NYBERG AND R. A. BUHRMAN. **High optical contrast in VO₂ thin films due to improved stoichiometry:** THIN SOLID FILMS 147, 111(1987).
- [14] R.T.KIVAISI, M. SAMIJI. **Optical and electrical properties of vanadium dioxide films prepared under optimized RF sputtering conditions:** SOLAR ENERGY MATERIALS & SOLAR CELLS 57, 141(1999).
- [15] X.J. WANG, H. D. LI, Y.J.FEI, X. WANG, Y.Y. XIONG, Y.X. NIE, K.A. FENG. **XRD and roman study of vanadium oxide thin film deposited on fused silica substrates by RF magnetron sputtering:** APPLIED SURFACE SCIENCE 177, 8(2001).
- [16] H. MIYAZAKI AND I YASUI. **Substrate bias effect on the fabrication of thermochromic vo₂ films by reactive RF sputtering:** J. PHYS. D: APPL. PHYS. 39, 2220(2006)
- [17] E. CAZZANELLI, G. MARIOTO, S. PASSERINI, W.H.SMYRL, A.GORENSTEIN. **Raman and XPS characterization of vanadium oxide thin films deposited by reactive RF sputtering:** SOLAR ENERGY MATERIALS & SOLAR CELS 56, 249(1999)
- [18] J. CUI, D. DA, W. JIANG. **Structure characterization of vanadium oxide thin films prepared by magnetron sputtering methods:** APPLIED SURFACE SCIENCE 133, 225 (1998).
- [19] F. GEDHARD. **The Mott Metal–Insulator transition: models and methods.** SPRINGER TRACTS IN MODERN PHISICS 137, (1997).
- [20] M. IMADA, A. FUJIMORI, Y. TOKURA. **Metal-insulator transitions:** REVIEWS OF MODERN PHYSICS 70, 1039 (1998)
- [21] N.W. ASHROFT, N.D. MERMIN. **Solid state physics:** CORNELL UNIVERSITY (1976)
- [22] S. GIRAULT, A.H. MOUDDEN, J.P. POUGET. **Critical x-ray scattering at the Peierls transition of the blue bronze:** PHYSICAL REVIEW B 39, 4430 (1989).

- [23] K.A. PENSON, A. HOLZ, AND K.H. BENNEMANN. **A theory for first order spin-Peierls transition**: JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS 65, 5024 (1976).
- [24] K. KOJIMA. **Muon Spin Relaxation Measurements of Singlet Ground-State Materials**: THE UNIVERSITY OF TOKYO, (1995).
- [25] S.J. BLUNDELL, F.L. PRATT, P.A. PATTENDEN, M. KURMOO, K.H. CHOW, S. TAKAGI, TH JESTÄDT AND W. HAYES. **Spin dynamics in the organic spin-Peierls system MEM(TCNQ)2 studied using muon-spin relaxation**: J. PHYS.: CONDENS. MATTER 9, L119 (1997).
- [26] ED CARUTHERS, L. KLEIMAN and H. I. ZHANG. **Energy Bands of Metallic VO₂**: PHYS. REV. B 7, 3753 (1973).
- [27] M. S. LAAD, L. CRACO, E E. MULLER-HARTMANN. **Metal-insulator transition in rutile-based VO₂**: PHYS. REV. B 73, 195120(2006).
- [28] F.J. MORIN. **Oxides which show a metal-to-insulator transition at the Neel temperature**: PHYS. REV. LETT. 3, 34 (1959).
- [29] A.TANAKA. **Theory on metal-insulator transitions and inverse photoemission spectroscopy in VO₂ and Ti₂O₃**: PHYSICA B 351, 240 (2004).
- [30] C. LEROUX, G. NIHOUL, E G. VAN TENDELOO. **From VO₂B to VO₂R: Theoretical structures of VO₂ polymorphs and in situ electron microscopy**: PHYS. VER. B 57, 5111(1998).
- [31] D. PAQUET, P. LEROUX-HUGON. **Electron correlations and electron-lattice interactions in the metal-insulator, ferroelastic transition in VO₂**: A thermodynamical study: PHYSICAL REVIEW B 22, 5284(1980).
- [32] J.P. POUGET, H. LOUNOIS, T.M. RICE, P. DERNIER, A. GOSSARD, G. VILLENEUVE, P. HAPENMULLER. **Dimerization of a linear Heisemberg chain in the insulating phases of V_{1-x}Cr_xO₂**: PHYSICAL REVIEW B 10, 1801 (1974)
- [33] T.M. RICE, H. LAUNOIS, J.P. POUGET. **Comment on "VO₂: Peierls or Mott-Hubbard? A view from band thory"**: PHYSICAL REVIEW LETTERS 73, 3042 (1994)
- [34] R. M. WENTZCOVITCH, W. W. SCHULTZ, E P. B. ALLEN. **VO₂: Peierls or Mott-Hubbard? A view from band theory**: PHYS. REV. LETT. 72, 3389(1994)

- [35] S. BIERMANN, A. POTERYAEV, A.L. LICHENSTEIN, A. GEORGES. **Dynamical singlets and correlation-assisted Peierls transition in VO₂**: PHYSICAL REVIEW LETTERS 94, 026404 (2005)
- [36] P. JIM, M. TAZAWA, K. YIOSHIMA, K. IGARASHI, S. TANEMURA, K. MACÁK, U HELMERSSON. **Epitaxial growth of W-doped VO₂/V₂O₃ multilayer on α -Al₂O₃(110) by reactive magnetron sputtering**: THIN SOLID FILMS 375, 128 (2000).
- [37] F. GUINETON, L. SAQUES, J.C. VALMALETTE, F. CROS, J.R. GAVARRI. **Optimized infrared switching properties in thermochromic vanadium dioxide films: role of deposition process and microstructure**: THIN SOLID FILMS 446, 287 (2004).
- [38] V.A.KLIMOV, I.O. TIMOFEEVA, S.D, KHAIANIN, E.B. SHADRIN A.V. ILISKII and F.SILVA-ANDRADE. **Hysteresis loop construction for the metal-semiconductor phase transition in vanadium dioxide films**: TECHNICAL PHYSICS 47, 1134 (2002).
- [39] T. CHRISTMANN, B. FELDE, W. NIESSNER, D. SCHALCH, A. SCHARMANN. **Thermochromic VO₂ thin films studied by photoelectron spectroscopy**: THIN SOLID FILMS 289 134(1996).
- [40] P. JIN, K. YOSHIMURA, AND S. TANEMURA. **Dependence of microstructure and thermochromism on substrate temperature for sputter-deposited VO₂ epitaxial films**: J. VAC. SCI. TECHONOL. A 15, 1113 (1997).
- [41] D. BRASSARD, S. FOURMAUX, M. JEAN-JACQUES, J.C. KIEFFER E M.A. EL KHAKANI. **Grain size effect on the semiconductor-metal phase transition characteristics of magnetron-sputtered VO₂ thin films**: APPLIED PHYSICS LETTERS 87, 051910(2005).
- [42] H. WANG, X. YI, J.J. LAI, L. LIU, Y. LI. **Fabrication and characterization of nanocrystalline VO₂ thin films**: CHIN. PHYS. LETT. 22, 1746(2005).
- [43] G.XU, P. JIN, M. TAZAWA, K. YIOSHIMURA. **Thickness dependence of properties of thin films epitaxially grown on sapphire (0001)**: APPLIED SURFACE SCIENCE 244, 449 (2005).
- [44] E.V. BABKIN, A. A. CHARYEV, A. P. DOLGAREV AND H. O. URINOV. **Metal-insulator phase transition in VO₂: Influence of film thickness and substrate**: THIN SOLID FILMS 150, 11(1987).

- [45] J.Y. SUH, R. LOPEZ, L.C. FELDMAN, and R.F. HAGLUNG. **Semiconductor to metal phase transition in the nucleation and growth of VO₂ nanoparticles and thin films:** JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 96, 1209 (2004).
- [46] X. YI, C. CHEN, L. LIU, Y. WANG, B XIONG, H. WANG, S. CHEN. **A new fabrication method for vanadium dioxide thin films deposited by ion beam sputtering.** INFRARED PHYSICS & TECHNOLOGY 44, 137(2003).
- [47] G.A. NYBERG AND R. A. BUHRMAN. **High optical contrast in VO₂ thin films due to improved stoichiometry:** THIN SOLID FILMS 147, 111(1987).
- [48] R.T.KIVAISI, M. SAMIJI. **Optical and electrical properties of vanadium dioxide films prepared under optimized RF sputtering conditions:** SOLAR ENERGY MATERIALS & SOLAR CELLS 57, 141(1999).
- [49] X.J. WANG, H. D. LI, Y.J.FEI, X. WANG, Y.Y. XIONG, Y.X. NIE, K.A. FENG. **XRD and roman study of vanadium oxide thin film deposited on fused silica substrates by RF magnetron sputtering:** APPLIED SURFACE SCIENCE 177, 8(2001).
- [50] H. MIYAZAKI AND I YASUI. **Substrate bias effect on the fabrication of thermochromic vo₂ films by reactive RF sputtering:** J. PHYS. D: APPL. PHYS. 39, 2220(2006)
- [51] E. CAZZANELLI, G. MARIOTO, S. PASSERINI, W.H.SMYRL, A.GORENSTEIN. **Raman and XPS characterization of vanadium oxide thin films deposited by reactive RF sputtering:** SOLAR ENERGY MATERIALS & SOLAR CELS 56, 249(1999)
- [52] J. CUI, D. DA, W. JIANG. **Structure characterization of vanadium oxide thin films prepared by magnetron sputtering methods:** APPLIED SURFACE SCIENCE 133, 225 (1998).
- [53] X. YI, C. CHEN, L. LIU, Y. WANG, B XIONG, H. WANG E S. CHEN. **A new fabrication method for Vanadium dioxide thin films deposited by ion bean sputtering:** INFRARED PHYSICS & TECHNOLOGY 44, 137(2003).
- [54] A. RAZAVI, T. HUGHES, J. ANTINOVITCH E J. HOFFMAN, **Temperature effects on structure and optical properties of radio-frequency sputtered VO₂:** J. VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY A 7, 1310(1989).

- [55] C.H. GRIFFITHS, H.K. EASTWOOD. **Influence of stoichiometry on the metal-semiconductor transition in vanadium dioxide:** JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 45, 2201(1974).
- [56] D.C. YIN, M. WANG, W.D. HUANG. **Staircase-like microstructure in vanadium oxide films:** JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS 18, 1239(1999)
- [57] W. KERN and K.K. SCHUEGRAF. **Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques - Principles, Methods, Equipment and Applications:** WILLIAM ANDREW PUBLISHING/NOYES (2nd EDITION) (2002)
- [58] E.N. FULS, D.H. HENSLER, and A.R. ROSS. **Reactively sputtered vanadium dioxide films:** APPLIED PHYSICS LETTERS 10, 199(1967).
- [59] J.A. THEIL, E. KUSANO, A. ROCKETT. **Vanadium reactive magnetron sputtering in mixed Ar/O₂ discharges:** THIN SOLID FILMS 298, 122 (1997).