

**MINISTÉRIO DA DEFESA  
EXÉRCITO BRASILEIRO  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA  
CURSO DE DOUTORADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**Maj MARCELO SILVA BORTOLINI DE CASTRO**

**OBTENÇÃO DIRETA POR PULVERIZAÇÃO CATÓDICA DE FILMES FINOS DE  
ÓXIDO DE VANÁDIO DE ALTO TCR**

**Rio de Janeiro**

**2008**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Maj MARCELO SILVA BORTOLINI DE CASTRO

**OBTENÇÃO DIRETA POR PULVERIZAÇÃO CATÓDICA DE FILMES  
FINOS DE ÓXIDO DE VANÁDIO DE ALTO TCR**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em  
Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia,  
como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor  
em Ciências em Ciência dos Materiais

Orientadores: Prof. Carlos Luiz Ferreira, D. C. - IME  
Prof. Roberto Ribeiro de Avillez, PhD –  
PUC-Rio

Rio de Janeiro

2008

c2008

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro - RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmар ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

C3550 Castro, Marcelo Silva Bortolini de

Obtenção Direta por Pulverização Catódica de Filmes Finos de Óxido de Vanádio de Alto TCR / Marcelo Silva Bortolini de Castro. - Rio de Janeiro : Instituto Militar de Engenharia, 2008.

194p. il.

Tese (doutorado) - Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2008.

1. Pulverização Catódica. 2. Óxido de Vanádio. 3. Filmes Finos. 4. Bolômetro. I. Instituto Militar de Engenharia. II. Título.

CDD.632.94

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**Cap MARCELO SILVA BORTOLINI DE CASTRO**

**OBTENÇÃO DIRETA POR PULVERIZAÇÃO CATÓDICA DE FILMES FINOS DE  
ÓXIDO DE VANÁDIO DE ALTO TCR**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientadores: Prof. Carlos Luiz Ferreira - D. C.

Aprovada em 03 de fevereiro de 2003 pela seguinte Banca Examinadora:

---

Prof Carlos Luiz Ferreira – D. C. do IME - Presidente

---

Prof<sup>a</sup> Leila Rosa de Oliveira Cruz – D. C. do IME

---

Prof Pedro Paulo Levi Mateus Canázio – D. C. do IME

---

Prof. Antônio Carneiro de Mesquita Filho – Dr d'Etat da COPPE/UFRJ

Rio de Janeiro

2003

## AGRADECIMENTOS

Agradecer às pessoas que nos ajudam a desenvolver um trabalho como este é uma obrigação e um perigo, pois sempre se corre o risco de esquecer alguém. Por outro lado é uma ocasião para lembrar bons e maus momentos em que pessoas de bom coração estenderam a mão para comemorar conosco ou para ajudar a superar um obstáculo.

Começo pelos companheiros de jornada, que dividiram as salas de aula e os laboratórios. Meus agradecimentos:

ao Dr e amigo Alexandre Mello do CBPF, pelas conversas e cafezinhos no Rio Sul, pelo projeto e fabricação do feedthrough para o termopar, pelos apoios em usinagem e pelas inúmeras dicas sobre sputtering;

ao amigo Marcos Macgaiver, também do CBPF por conseguir uma sucata de aço inox, da qual saiu o aquecedor de substratos utilizado em minhas deposições;

ao amigo e braço direito Rodrigo que tantas vezes limpou substratos e preparou o sistema para que quando chegasse de Guaratiba pudesse depositar meus filmes;

aos amigos e companheiros de farda Maj Souza Fernandes, Maj Samuel e Cap Wagner, pelo apoio incondicional que sempre me deram nos momentos que precisei, seja com palavras de otimismo ou mesmo para ajudar reformar o laboratório, do simples ao complexo, sempre pude contar com eles;

ao amigo Cap Márcio Scarpim, que me ajudou a realizar processos de litografia em algumas amostras para deposição e levantamento da resistência dos contatos;

Para o pessoal do Laboratório de Filmes Finos (LFF), a Rose e o Irani, minha gratidão pela ajuda no desenvolvimento dos trabalhos experimentais e na manutenção dos equipamentos. Aproveito o ensejo para também agradecer ao companheiro Cap R1 Peter que, mesmo não sendo do LFF, sempre acudiu de boa vontade aos nossos apelos, sem receber qualquer compensação financeira, quando a bomba turbomolecular ou o casador de impedância paravam de funcionar.

Para o Cel Bruno e para o João, do Laboratório de Automação do IME, vão o meu abraço e o meu obrigado pelo projeto e desenvolvimento do amplificador de potência que viabilizou o automatismo da caracterização elétrica e também pelas dicas de aquisição dos equipamentos necessários.

Para a professora Leila, sempre presente e disposta a ajudar, agradeço pelos conselhos, dicas e principalmente pelo constante apoio aos trabalhos desta tese, seja através da aquisição de equipamentos ou de uma simples, mas extremamente importante palavra de incentivo.

Há também aqueles que mesmo pertencendo a outras instituições de pesquisa apoiaram a execução dos trabalhos da presente tese. Quero agora agradecer:

à professora Renata que abriu as portas do Laboratório de Caracterização de Superfícies do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE não somente para que eu pudesse fazer certas análises por microscopia de força atômica, mas também para que pudesse aprender com ela muito sobre esta técnica.

ao professor Pedro Nascente, da UFSCar, pelo pronto apoio na realização das caracterizações por XPS, análises e discussões sobre os resultados;

ao Ronaldo do Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da PUC-Rio, pelas análises de DRX de minhas amostras;

ao professor Brant e à pesquisadora Valéria, do Laboratório de Difração de Raios X do CBPF, não só pelas análises de DRX realizadas, mas principalmente pela boa vontade e persistência na busca de um bom resultado;

ao Cap Taschetto, pelas análises de DRX realizadas no Projeto Especial Carbono do CTEx, e ao amigo Cap Franceschi, que com paciência, persistência e muita, mas muita amizade e boa vontade, experimentou várias fendas e repetiu várias vezes o mesmo ensaio até atingir o melhor resultado possível;

aos professores Maurício, da UFRJ, e Patrícia, da PUC-Rio, que permitiram a utilização das instalações do Laboratório de Semicondutores (LabSem) da PUC-Rio e ajudaram na realização de caracterizações elétricas dos microbolômetros produzidos;

aos professores Newton e Diniz que disponibilizaram as instalações do Centro de Componentes Semicondutores (CCS) da UNICAMP para que, juntamente com o Leonardo, o Felipe e a Ten Bárbara, aos quais dobro os agradecimentos, eu pudesse fabricar os primeiros protótipos de microbolômetro a base de óxido de vanádio do Brasil;

ao professor Avillez, pela coorientação da tese, ajudando sempre que possível com sugestões, dentro das limitações de tempo em que todos vivemos, e compartilhando seu vasto conhecimento na área de termodinâmica computacional.

Por fim, gostaria de externar meus agradecimentos às pessoas especiais em minha vida, pelas quais agradeço a Deus a oportunidade de conviver com elas nesta encarnação. Do fundo do coração, agradeço:

Ao professor, amigo e companheiro Carlos Luiz Ferreira. Após sete anos trabalhando junto, posso dizer que muito do que aprendi e do que sou hoje como engenheiro de materiais devo ao professor Carlos. Sempre presente, nos bons e maus momentos, sempre disposto a ajudar no que fosse necessário, ele superou em muito a personagem do orientador. O agradecimento que faço não vai para o professor, mas sim para o meu irmão mais velho.

Aos meus pais e avós agradeço pelos exemplos que me deram de dedicação para atingir um sonho, um ideal, e pelo esforço que fizeram para me permitirem estudar em boas escolas e construir os alicerces de conhecimento sobre os quais pude hoje construir esta tese. Estejam onde estiverem, recebam a gratidão do filho ou do neto na forma de um muito obrigado carregado de emoção.

Aos meus irmãos de sangue ou de coração agradeço pelas palavras de incentivo que tantas vezes recebi ao longo dos trabalhos da tese.

Agradeço à minha amada esposa e filhos queridos, que tantas vezes “ficaram sem marido ou sem pai” porque este estava trabalhando na tese. À Luísa e ao Tiago, agradeço pela paciência e compreensão. Para minha Mônica, desejo todas as felicidades do mundo, ao meu lado é claro, pois ela merece isto e muito mais. Se hoje chego ao final de uma longa e desgastante jornada, foi porque tive ao meu lado uma mulher maravilhosa que soube sempre apoiar e incentivar, compreender e esperar. Para a minha família deixo um muito obrigado, acompanhado de um beijo enorme no coração.

Que Deus me permita sempre que possível retribuir a todos que estiveram ao meu lado durante todo este longo percurso que agora chega ao fim. Obrigado!

# SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	12
LISTA DE TABELAS.....	23
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	24
LISTA DE SIGLAS.....	27
<b>1</b> <b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>30</b>
1.1      Subdivisões do Infravermelho.....	31
1.2      Classificação dos Sensores de Infravermelho.....	33
1.3      Aplicações dos Sensores de Infravermelho para Imageamento.....	35
1.3.1    Medicina e Veterinária.....	35
1.3.2    Sensores Remotos.....	36
1.3.3    Manutenção Preditiva.....	37
1.3.4    Segurança e Controle de Processos Industriais.....	38
1.3.5    Construção Civil.....	39
1.3.6    Direção Automotiva.....	39
1.3.7    Segurança de Instalações.....	40
1.3.8    Militar.....	40
1.3.9    Aeroespacial.....	42
1.4      Evolução Histórica.....	43
1.5      Situação Atual (Estado da Arte).....	53
1.5.1    Alemanha.....	54
1.5.2    Austrália.....	55
1.5.3    China.....	56
1.5.4    Coréia do Sul.....	57
1.5.5    Estados Unidos da América.....	58
1.5.6    França.....	61
1.5.7    Israel.....	64
1.5.8    Itália.....	64
1.5.9    Japão.....	64

1.5.10	Reino Unido.....	65
1.5.11	Brasil.....	68
<b>2</b>	<b>MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO.....</b>	<b>70</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVO DO TRABALHO.....</b>	<b>74</b>
<b>4</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>75</b>
4.1	Radiometria.....	75
4.1.1	Fluxo Radiante.....	75
4.1.2	Iradiação e Excitância.....	75
4.1.3	Lei de Planck .....	75
4.1.4	Corpo Negro e Emissividade.....	78
4.1.5	Excitância Espectral.....	80
4.2	Bolômetros.....	82
4.3	Figuras de Mérito.....	84
4.3.1	TCR.....	84
4.3.2	Responsividade.....	84
4.3.3	NEP.....	85
4.3.4	NETD.....	86
4.3.5	Detectividade Específica.....	87
<b>5</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>88</b>
5.1	Materiais Utilizados para Camada Termossensível de Bolômetros.....	88
5.2	Óxidos de Vanádio.....	89
5.2.1	$V_2O_3$ .....	92
5.2.2	$VO_2$ .....	93
5.2.3	$V_2O_5$ .....	96
5.3	Bolômetros à Base de Óxido de Vanádio ( $VO_x$ ).....	96
5.4	Processos de Obtenção de Filmes Finos de Óxido de Vanádio ( $VO_x$ ).....	102
5.5	Originalidade.....	104
<b>6</b>	<b>ESTUDO TERMODINÂMICO.....</b>	<b>107</b>

6.1	Introdução.....	107
6.2	Conceitos Básicos de Termodinâmica.....	109
6.2.1	Sistema Aberto, Fechado e Isolado.....	109
6.2.2	Estado de Equilíbrio e Variáveis de Estado.....	109
6.2.3	Variáveis Intensivas, Extensivas e Potencial / Variáveis Externas e Internas..	109
6.2.4	Força Motriz.....	110
6.2.5	Potencial Químico.....	111
6.2.6	Energia Livre de Gibbs, Potencial e Equilíbrio de um Sistema.....	113
6.2.7	Sistemas Constituídos por Fases Condensadas e Fases Gasosas.....	115
6.2.8	Atividade Química.....	116
6.3	Diagramas de Equilíbrio.....	117
6.3.1	Diagrama de Propriedade Fundamental.....	119
6.3.2	Diagrama de Potencial de Fase.....	121
6.4	Simulação Computacional do Sistema Vanádio-Oxigênio.....	122
6.4.1	O Software Utilizado (Thermo-Calc).....	122
6.4.2	Cálculos Termodinâmicos para o Sistema V x O.....	123
<b>7</b>	<b>EQUIPAMENTOS DE DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO.....</b>	<b>128</b>
7.1	Técnica de Deposição por Pulverização Catódica.....	128
7.2	O Equipamento de Deposição.....	130
7.3	Equipamentos de Caracterização.....	132
7.3.1	Difração de Raios X.....	133
7.3.2	Espectroscopia Óptica.....	133
7.3.3	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).....	134
7.3.4	Microscopia de Força Atômica.....	134
7.3.5	Microscopia Óptica.....	135
7.3.6	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	135
7.3.7	Caracterização Elétrica.....	135
7.3.7.1	Contatos.....	136
7.3.7.2	Sistema de Vácuo.....	140
7.3.7.3	Aquisição de Dados.....	141

<b>8</b>	<b>PRODUÇÃO DE AMOSTRAS E RESULTADOS</b>	
	<b>EXPERIMENTAIS.....</b>	144
8.1	Produção de Amostras.....	144
8.2	Deposições Iniciais.....	145
8.3	Deposições com Entrada de Oxigênio.....	153
8.3.1	Deposições com 20 % de O <sub>2</sub> .....	154
8.3.2	Deposições com 5% de O <sub>2</sub> .....	158
8.3.3	Deposições com 3 % de O <sub>2</sub> .....	161
8.3.4	Deposições com 1% de O <sub>2</sub> .....	163
8.3.5	Deposições com 0,5 % de O <sub>2</sub> .....	165
8.4	Deposição na Máxima Potência do Aquecedor.....	169
8.5	Degradação das Amostras.....	171
8.6	Tratamento Térmico.....	173
8.7	Montagem de um Dispositivo Sensor.....	175
8.8	Análises Finais.....	180
<b>9</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	183
<b>10</b>	<b>COMENTÁRIOS FINAIS.....</b>	184
<b>11</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	185

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- FIG. 1.1 Transparência da atmosfera terrestre no infravermelho para as distâncias de 1 e 10 Km (HOFFMAN – 2008)..... 32
- FIG. 1.2 Classificação dos sensores de infravermelho.....34
- FIG. 1.3 Termogramas: a) corpo inteiro normal; b) enxaqueca; c) artrite no punho direito; d) tumor de mama esquerda ; e) bursite subacromial ombro direito (INFRARED MED, 2006)..... 35
- FIG. 1.4 Casco anterior esquerdo inflamado de um cavalo (THERMOTRONICS, 2006)..... 36
- FIG. 1.5 Foto da integração dos módulos do Satélite CBERS-2, ainda no Brasil (à esquerda) e de seu lançamento, na China. À direita, uma imagem do Baixo Vale do Rio Açu, no litoral do Rio Grande do Norte, obtida com a câmera IRMSS. Em verde escuro aparece a vegetação de mangue, enquanto que em verde claro aparecem as salinas. As dunas são brancas enquanto que, lateralmente à calha do Rio se dispõem áreas irrigadas com intensa agricultura (INPE, 2006)..... 37
- FIG. 1.6 À esquerda aparece a imagem de uma linha de transmissão de energia elétrica e o seu respectivo termograma indicando a existência de um mau contato (AWSERVICE, 2006). À direita tem-se a imagem de um motor e o seu respectivo termograma indicando aquecimento do rolamento (THERMOTRONICS, 2006)..... 38
- FIG. 1.7 À esquerda, tem-se a identificação de um defeito (superaquecimento localizado) num chip sob teste de controle de qualidade. À direita, aparecem a imagem visível de um tanque de ácido e o correspondente termograma, utilizado para verificar o nível do líquido (FLIR, 2006)..... 38

- FIG. 1.8 a) identificação de tubulação de água quente sob o piso; b) localização de falha no isolamento térmico de uma casa (IMAGING1, 2006)..... 39
- FIG. 1.9 À esquerda, a representação do aumento de profundidade do campo visual, proporcionado por uma câmera infravermelha (GM, 2006). A figura também apresenta a frente do BMW série 7 (ao centro), dotado de uma câmera infravermelha acoplada na parte inferior esquerda do pára-choque dianteiro e uma imagem térmica no seu monitor (à direita), no painel do veículo (MOTORING, 2006)..... 39
- FIG. 1.10 Sensores de presença: a) sensor infravermelho de longo alcance (10 m); b) sensor infravermelho de médio alcance (7 m); c) sensor infravermelho para embutir em caixas comuns 4x2 para interruptores (ROVIMATIC, 2006). Imagem (d) de um suspeito pulando uma cerca (X20, 2006)..... 40
- FIG. 1.11 Luneta de pontaria ASPIS, fabricada pela Selex/Galileo Avionica (Itália), pesando 1 Kg e dotada de um apontador laser, possibilita ao combatente a observação e a pontaria tanto diurna (espectro visível) como noturna (infravermelho de 8 a 12  $\mu\text{m}$ )(SELEX, 2006)..... 41
- FIG. 1.12 Míssil Storm Shadow, fabricado pela empresa pan-européia MBDA e seu detector MARS MW, da SOFRADIR (França), com uma matriz 320x256 à base de HgCdTe (MBDA, 2006 e SOFRADIR, 2006)..... 41
- FIG. 1.13 Equipamento portátil de visão termal HHTI, fabricado pela DRS, e seu detector U3000, com uma matriz bolométrica de 240 x 320 elementos à base de VO<sub>x</sub>, possibilita a detecção de uma pessoa a 700 m e um veículo a 2000 m (DRS, 2006)..... 42
- FIG. 1.14 Ao centro, foto do telescópio espacial Spitzer, dos Estados Unidos da América, lançado pela NASA em 2003 para obter imagens na faixa de 3 a 180  $\mu\text{m}$ . À esquerda, imagem da galáxia Messier 81, distante 12 milhões de anos-luz da Terra. À direita, imagem da nebulosa Helix, na qual os

	comprimentos de onda em 3.2, 4.5, e 8.0 $\mu\text{m}$ foram coloridos com azul, verde e vermelho, respectivamente. Ambas as imagens foram obtidas pelo telescópio Spitzer (NASA, 2006).....	43
FIG. 1.15	Linha do tempo apresentando o momento do aparecimento das tecnologias relacionadas à evolução dos sensores de infravermelho (ROGALSKI, 2003)...	44
FIG 1.16	Equipamento portátil de imageamento térmico INTIM (SARUSI, 2003).....	46
Fig. 1.17	Equipamento de imageamento térmico CRYSTAL (SARUSI, 2003).....	46
FIG. 1.18	Representação esquemática de um detector de infravermelho com duas faixas de detecção (duas cores) em uma estrutura n-p-n (ROGALSKI, 2000).....	48
FIG. 1.19	Curvas de resposta espectral para detectores de HgCdTe (duas cores) em várias combinações de comprimento de onda (ROGALSKI, 2000).....	49
FIG. 1.20	Aplicação de sensores de infravermelho, gerações, evolução e perspectiva (SARUSI, 2003).....	50
FIG. 1.2	Estrutura esquemática do microbolômetro para duas faixas de comprimento de onda: a) vista superior, b) vista lateral; c) vista operacional (ALMARSI, 2006).....	52
FIG 1.22	Low Cost Uncooled Thermal Imager (LCUTI), sensor fabricado pela Electro-Optic Sensor Design, constituído de uma matriz de silício amorfo de 160x128 elementos (EOSD, 2007).....	55
FIG 1.23	Câmera chinesa HH9001, da empresa ShenZhen HuangHe Digital Technology CO., LTD. que opera no infravermelho próximo (HHDIGITAL, 2007).....	57

FIG. 1.24	Representação esquemática da evolução da tecnologia dos não resfriados nos EUA (BOTTS, 2008).....	59
FIG. 1.25	Distribuição do mercado mundial de infravermelho (BOTTS, 2008).....	60
FIG. 1.26	(a) Câmera SR-19 (FLIR, 2008); (b) hand-held termal imager (DRS, 2008); (c) thermal weapon sight (RAYTHEON, 2008).....	60
FIG. 1.27	Sensor Orion da Raytheon Vison Systems. No lado esquerdo aparece uma foto do sensor Orion, com uma matriz de 2048x2048 elementos. No lado direito observa-se uma configuração de quatro sensores Orion, colocados lado a lado, formando uma matriz de 4096 x 4096 elementos (RAYTHEON, 2008).....	61
FIG. 1.28	Sensor francês URANUS MW, fabricado pela SOFRADIR: a) matriz de detectores; b) sensor completo; c) exemplo de aplicação em câmera de alta resolução (SOFRADIR, 2006).....	62
FIG. 1.29	(à esquerda) Representação esquemática da estrutura de um elemento do detector bi-espectral à base de HgCdTe desenvolvido pelo CEA/LETI; (à direita) uma micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do mesmo detector (TISSOT, 2002).....	62
FIG. 1.30	Sensor francês UL 03041, fabricado pela ULIS (ULIS).....	63
FIG. 1.31	Alto fator de forma das estruturas geradas por ataque a seco da superfície (McEWEN, 2007).....	67
FIG. 1.32	Medida relativa de NETD com e sem função “SMART” (McEWEN, 2007).	68
FIG. 1.33	Microscopia Eletrônica de Varredura do sensor de infravermelho produzido, mostrando: a) contatos de alumínio; b) silício policristalino (material termosensível); c) camada de ouro negro (NELI, 2006).....	69

FIG. 4.1	Excitância em função do comprimento de onda (VINCENT, 1989).....	77
FIG. 4.2	Excitância em função do comprimento de onda em escala logarítmica (VINCENT, 1989).....	77
FIG. 4.3	Espectro do fluxo radiante emitido em função do comprimento de onda para discos (A, B e C) de materiais diferentes, mas com o mesmo tamanho e temperatura (VINCENT, 1989).....	78
FIG. 4.4	Espectro do fluxo radiante emitido em função do comprimento de onda para cavidades (A, B e C) de materiais diferentes, mas com a mesma abertura e temperatura.....	79
FIG. 4.5	Integral aproximada para uma banda espectral estreita.....	81
FIG. 4.6	Configuração básica de um microbolômetro, elemento de uma matriz de termodetectores.....	82
FIG. 4.7	(a) Micrografia óptica de parte de uma matriz 32x32 elementos de VO <sub>x</sub> . Pode-se observar as estruturas retangulares com braços laterais, que correspondem aos microbolômetros, e num segundo nível, mais abaixo e um pouco desfocada, a superfície do ROIC (WANG H., 2006b); (b) Microscopia eletrônica de varredura de uma matriz bolométrica de 2x2 elementos de VWO <sub>x</sub> (CHI-ANH, 2005).....	82
FIG. 4.8	Leitura de um sinal com diversas razões sinal-ruído (VINCENT, 1989, pág. 15).....	86
FIG. 5.1	Espectro de XPS da energia de ligação V2p para diferentes tempos de oxidação. As linhas pontilhadas indicam as posições de alguns estados de oxidação (ROMANUYK, 2007).....	91

FIG. 5.2	Variacão da transmitância óptica, no comprimento de onda de 2,5µm, em função da temperatura. Os resultados são apresentados em função do tipo de substrato utilizado, SiO <sub>2</sub> fundido ou Si (PARTLOW, 1991).....	93
FIG. 5.3	a) Dependência da resistividade de filmes de VO <sub>2</sub> em função da temperatura; b) Variação da transmitância óptica de filmes de VO <sub>2</sub> em função da temperatura, utilizando-se um feixe de laser com comprimento de onda de 2,5 µm (BÉTEILLE, 1999).....	94
FIG. 5.4	(a) imagem de AFM da superfície de um filme de VO <sub>2</sub> de 108 nm de espessura, depositado por ablação a laser; (b) distribuição dos tamanhos de grão correspondente à imagem (a); (c) ciclo de histerese normalizado da refletividade do filme de VO <sub>2</sub> correspondente à imagem (a); (d) imagem de AFM da superfície de um filme de VO <sub>2</sub> de 48 nm de espessura, depositado por ablação a laser; (e) distribuição dos tamanhos de grão correspondente a imagem (d); (f) ciclo de histerese normalizado da refletividade do filme de VO <sub>2</sub> correspondente a imagem (d) (KLIMOV, 2002).....	95
FIG. 5.5	(a) variação da resistividade de filmes de VO <sub>2</sub> de diferentes espessuras em função da temperatura; (b) espectro de difracção de raios X de filmes de VO <sub>2</sub> com diferentes espessuras, produzidos pela mesma técnica; (c) gráfico mostrando a amplitude, em ordem de grandeza, e a largura do ciclo de histerese, decorrente da transição de fase do VO <sub>2</sub> , em função do tamanho de grão (BRASSARD, 2005).....	96
FIG. 5.6	TCR em função da resistência de filmes de VO <sub>2</sub> (ZINTU, 2002).....	99
FIG. 5.7	(a) comparação entre os espectros de difracção de raios X dos filmes de VO <sub>x</sub> antes e depois do tratamento térmico; (b) variação da resistência dos filmes em função da temperatura (WANG H. 2006a).....	101
FIG. 5.8	Espectro de difracção de raios X da amostra como depositada (WANG S. B. 2005b).....	102

FIG. 5.9	Espectro de difração de raios X de filme de $\text{VO}_x$ . Os picos foram identificados como: 1- $\text{V}_2\text{O}_3$ ( $33,04^\circ$ ); 2 – $\text{VO}_2$ ( $45,22^\circ$ ); 3 – $\text{V}_2\text{O}_3$ ( $53,74^\circ$ ) e 4 – $\text{V}_{16}\text{O}_3$ ( $61,66^\circ$ ) (CHEN 2006).....	102
FIG. 6.1	Diagrama de Propriedade Fundamental para um sistema de um único componente e uma única fase (HILERT, 1998).....	120
FIG. 6.2	Diagrama de Propriedade Fundamental para um sistema de um único componente e com duas fases (HILERT, 1998).....	121
FIG. 6.3	Diagrama de Propriedade Fundamental para um sistema de um único componente e com quatro fases (HILERT, 1998).....	122
FIG. 6.4	Diagrama de Potencial de Fase da água (GASKELL, 1973).....	123
FIG. 6.5	Diagrama de Potencial de Fase do Sistema Vanádio-Oxigênio.....	125
FIG. 6.6	Diagrama de Potencial de Fase do Sistema Vanádio-Oxigênio.....	126
FIG. 6.7	Diagrama de Potencial de Fase do Sistema Titânio-Oxigênio.....	128
FIG. 7.1	Ilustração da técnica de deposição por pulverização catódica.....	130
FIG. 7.2	Fotografia do sistema de deposição por pulverização catódica antigo.....	132
FIG. 7.3	Sistema atual de deposição por pulverização catódica: (a) vista interna e (b) vista externa.....	133
FIG. 7.4	Representação esquemática dos contatos elétricos depositados sobre uma amostra.....	137

FIG. 7.5	Máscaras utilizadas para a produção dos filmes de VO <sub>x</sub> : a) Máscara 1; b) Máscara 2; c) Máscara 3.....	138
FIG. 7.6	Curva IxV da caracterização da amostra 20071102 à temperatura ambiente.....	139
FIG. 7.7	Representação dos contatos de alumínio eqüidistante e alinhadamente depositados sobre o VO <sub>x</sub> .....	140
FIG. 7.8	Variação da resistência em função das distâncias entre contatos.....	140
FIG. 7.9	Foto do interior da câmara de vácuo mostrando o dispositivo de caracterização elétrica montado no LFF do IME.....	142
FIG. 7.10	Representação esquemática do circuito auxiliar utilizado para a caracterização elétrica dos filmes de VO <sub>x</sub> .....	143
FIG. 8.1	Difratograma das amostras produzidas à temperatura ambiente.....	148
FIG. 8.2	Difratograma das amostras produzidas à temperatura de 300 °C.....	148
FIG. 8.3	Resultado da análise de XPS das amostras 20070727.....	150
FIG. 8.4	Representação tridimensional da superfície da amostra 20070727, obtida por microscopia de força atômica.....	150
FIG. 8.5	Caracterização elétrica das amostras produzidas à temperatura de 300 °C.....	151
FIG. 8.6	Caracterização elétrica das amostras da primeira rodada, produzidas sem aquecimento dos substratos.....	152
FIG. 8.7	Difratograma da amostra 20080723 produzida à temperatura ambiente em atmosfera de argônio.....	153

FIG. 8.8	Comparação entre os difratogramas das amostras 20071023 e 20071029.....	156
FIG. 8.9	Difratograma da amostra 20071029, realizado no CTE <sub>x</sub> , com picos mais intensos.....	156
FIG. 8.10	Gráfico $h\nu \cdot \alpha^{1/2}$ por $h\nu$ , obtido a partir dos resultados da espectroscopia óptica da amostra.....	157
FIG. 8.11	Resultado da análise de XPS da amostra 20071029.....	158
FIG. 8.12	Caracterização elétrica da amostra 20071023.....	159
FIG. 8.13	Difratograma da amostra 20071030, obtido por incidência rasante com fenda de 0,6 mm.....	160
FIG. 8.14	Difratograma da amostra 20080905, obtido pela técnica $\Theta/2\Theta$ , com fenda de 0,3 mm.....	160
FIG. 8.15	Gráfico $h\nu \cdot \alpha^{1/2}$ por $h\nu$ , obtido a partir dos resultados da espectroscopia óptica da amostra 20080905.....	161
FIG. 8.16	Difratograma da amostra 20080918.....	162
FIG. 8.17	Caracterização elétrica da amostra 20080918.....	163
FIG. 8.18	Difratograma da amostra 20080921.....	164
FIG. 8.19	Caracterização elétrica da amostra 20080921.....	165
FIG. 8.20	Gráficos $h\nu \cdot \alpha^{1/2}$ por $h\nu$ , obtidos a partir dos resultados da espectroscopia óptica das amostras 20080920 (a), depositada à temperatura ambiente, e 20080921 (b), depositada à 300 °C.....	166

FIG. 8.21	Difratograma da amostra 20071102.....	167
FIG. 8.22	Caracterização elétrica da amostra 20071102.....	167
FIG. 8.23	Resultado da análise de XPS da amostra 20071102.....	168
FIG. 8.24	Difratograma da amostra 20080403.....	169
FIG. 8.25	Difratograma da amostra 20080725.....	171
FIG. 8.26	Caracterização elétrica da amostra 20080725. a) análise na totalidade da faixa de temperatura analisada; b) comportamento da amostra abaixo de 40 °C; c) comportamento da amostra acima de 40 °C.....	171
FIG. 8.27	Evolução da degradação da amostra 20071209: a) filme recém depositado; b) filme em processo de degradação; c) filme completamente degradado.....	172
FIG. 8.28	Fotos das amostras antes (parte superior) e após o tratamento térmico em alto vácuo (parte inferior).....	175
FIG. 8.29	Comparativo entre os resultados de difração de raios X da amostra 20071023 submetida a tratamentos térmicos. Em (a) tem-se o difratograma da amostra como depositada, apresentando três picos da fase $V_2O_5$ . Em (b) tem-se o difratograma da mesma amostra após ter sido submetida a um tratamento térmico em alto vácuo à 500 °C por três horas, revelando dois picos da fase $VO_2$ . Finalmente em (c) tem-se o resultado do tratamento térmico ao ar por quatro horas a 330 °C.....	175
FIG. 8.30	Resultado da análise de XPS das amostras 20071029 antes (a) e depois (b) do tratamento térmico em alto vácuo por 3 horas à 500 °C.....	176
FIG. 8.31	(a) microscopia eletrônica de varredura da estrutura de um bolômetro com aumento de 230 vezes, antes de sofrer a corrosão úmida; (b) microscopia	

eletrônica de varredura da estrutura de um bolômetro com aumento de 230 vezes, após sofrer a corrosão úmida; (c) pedaços de um wafer de silício com dezenas de bolômetros fabricados; (d) microscopia eletrônica de varredura da estrutura de um bolômetro com aumento de 4500 vezes, evidenciando a estrutura suspensa..... 178

FIG. 8.32 Caracterização elétrica do microbolômetro de VO<sub>x</sub>..... 179

FIG. 8.33 (a) fios de ouro soldados às extremidades do microbolômetro; (b) montagem completa do microbolômetro encapsulado..... 180

FIG. 8.34 (a) configuração utilizada para caracterizar o microbolômetro fabricado; (b) destaque para o “chopper” girando à frente do bolômetro..... 180

## LISTA DE TABELAS

TAB. 1.1	Subdivisões do infravermelho.....	32
TAB. 5.1	Resumo comparativo dos principais parâmetros de deposição de filmes finos de óxido de vanádio por pulverização catódica.....	105
TAB. 7.1	Parâmetros das deposições de alumínio.....	139
TAB. 8.1	Parâmetros comuns à maioria das deposições de filmes de VO <sub>x</sub> .....	145
TAB. 8.2	Parâmetros da primeira rodada de deposições.....	147
TAB. 8.3	Medidas de tamanho de grão e rugosidade das superfícies das amostras da primeira rodada de deposições, obtidas por microscopia de força atômica.....	151
TAB. 8.4	Parâmetros da segunda rodada de deposições.....	155

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

### ABREVIATURAS

NIR	-	radiação de infravermelho próximo
SWIR	-	radiação infravermelha de onda curta
MWIR	-	radiação infravermelha de onda média
LWIR	-	radiação infravermelha de onda longa
VLWIR	-	radiação infravermelha de onda muito longa
MIR	-	infravermelho médio
FIR	-	infravermelho distante
XIS	-	infravermelho extremo
IRMSS	-	câmera multiespectral de infravermelho
CBERS-2	-	satélite sino-brasileiro
CCD	-	câmera de alta definição
FLIR	-	designação genérica para câmera de imagem térmica
QWIP	-	detector de infravermelho de poços quânticos
CMOS	-	tecnologia de circuitos integrados
d.d.p.	-	diferença de potencial
APS	-	sensor baseado em pixels ativos
NETD	-	diferença de temperatura equivalente de ruído
RTD	-	sensor de temperatura
LED	-	diodo emissor de luz
ROIC	-	circuito integrado de leitura
MBA	-	matriz de microbolômetros
FPA	-	matriz de sensores de infravermelho
TCR	-	coeficiente de variação da resistência em função da temperatura
PCVD	-	deposição química a vapor por plasma
MOVPE	-	epitaxia por vapor metal orgânico
S/N	-	relação sinal ruído
NEP	-	potência equivalente de ruído

- MEM - material de emprego militar
- XPS - espectroscopia por fotoelétron excitado por raios X
- PLD - ablação por laser pulsado
- AFM - microscopia de força atômica

## SÍMBOLOS

- $T_D$  - temperatura do dissipador de calor
- $C$  - capacidade calorífica
- $G$  - condutância térmica
- $P$  - potência
- $T_B$  - temperatura do elemento absorvedor
- $t$  - tempo
- $\tau$  - constante térmica de tempo
- $R$  - resistência
- $T$  - temperatura
- $S$  - sensibilidade
- $I$  - corrente elétrica
- $w$  - frequência circular de modulação
- $\epsilon$  - coeficiente de absorção
- $\Delta T$  - variação de temperatura
- $R$  - refletância
- $I_r$  - intensidade da radiação refletida
- $I_0$  - intensidade da radiação incidente
- $I_x$  - intensidade da radiação transmitida após passar por uma espessura  $x$
- $\alpha$  - coeficiente de absorção óptico
- $A$  - absorbância
- $I_a$  - intensidade da radiação absorvida
- $T$  - transmitância
- $M$  - excitância
- $c$  - velocidade da luz no vácuo
- $h$  - constante de Planck
- $k$  - constante de Boltzmann

$\lambda$	-	comprimento de onda
$M_e$	-	excitância radiante
$M_q$	-	excitância quântica
$\lambda_{m\acute{a}x}$	-	comprimento de onda de máxima excitância
$\lambda_{pk}$	-	comprimento de onda de máxima excitância
$\epsilon$	-	emissividade
$\sigma$	-	constante de Stefan-Boltzmann
$\mathfrak{R}$	-	responsividade
$A_d$	-	área sensível do detector
$E_n$	-	incidância
$S_s$	-	sinal de saída
$\Delta F$	-	largura de faixa ou de banda
$N$	-	ruído total
$D^*$	-	detectividade
$E_g$	-	energia da banda proibida
$\nu$	-	freqüência de onda
$E_{ph}$	-	energia do fóton
$T_s$	-	transmitância do substrato
$T_{f,s}$	-	transmitância do conjunto filme-substrato
$R_s$	-	refletância do substrato
$R_{f,s}$	-	refletância do conjunto filme-substrato
$d$	-	distância interplanar
$K_p$	-	constante de equilíbrio
$BE$	-	energia de ligação
$\xi$	-	processo interno
$S$	-	entropia
$G$	-	energia livre
$D$	-	força motriz
$U$	-	energia interna
$a_i$	-	coeficiente de atividade química do elemento $i$
$\mu_a$	-	potencial químico
$R_{ref}$	-	resistência elétrica de referência

## LISTA DE SIGLAS

INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
COPPE	Coordenadoria de Pós-graduação em Engenharia
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
ANSI	American National Standard Institute
NUCAT	Núcleo de Catálise
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisa Física
PUC	Pontifícia Universidade Católica
NASA	North American Space Agency
OTAN	Organização do Tratado do Atlântico Norte
WNLO	Wuhan National Laboratory for Optoelectronics
NVESD	U.S. Army's Night Vision and Electronic Sensors Directorate
DARPA	Defense Advanced Research Project Agency
CEA	Commissariat à l'Energie Atomique
LETI	Laboratoire d'Electronique de Technologies et d'Information
CREO	Centro Ricerche Elettroottiche
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
CETUC	Centro de Estudos em Telecomunicações
LabSem	Laboratório de Semicondutores
ITAR	International Traffic in Arms Regulations
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LFF/IME	Laboratório de Filmes Finos do Instituto Militar de Engenharia
CTEx	Centro Tecnológico do Exército
CCDM	Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
CCS	Centro de Componentes Semicondutores

## RESUMO

A vantagem tática e estratégica proporcionada por um equipamento de visão termal em um campo de batalha é imensa. Entretanto, o Brasil ainda não domina plenamente esta tecnologia, apesar de alguns esforços e resultados acadêmicos, sendo totalmente dependente de sua importação. Embora a globalização econômica seja uma realidade, no campo militar isto não é necessariamente verdadeiro. Restrições e embargos comerciais podem surgir a qualquer hora, desarticulando toda uma estrutura de defesa nacional baseada em importações.

Neste trabalho foram produzidos filmes finos de óxido de vanádio através da técnica de pulverização catódica por radiofrequência assistida por campo magnético (magnetron sputtering RF), diretamente de um alvo de  $V_2O_5$  para serem utilizados como camadas termossíveis em bolômetros. Foram produzidos filmes com espessuras de 100 a 400 nm, em atmosferas de argônio com pressões parciais de oxigênio de 0, 0,5, 1, 3, 5 e 20% sobre substratos de vidro à temperatura ambiente e aquecidos à 300 °C. Mantiveram-se constantes a pressão de deposição em 10 mTorr; a distância alvo-substrato em 55 mm; a potência aplicada ao catodo de 125 W e pressão base inferior a  $3 \times 10^{-5}$  Torr.

Análises de difração de raios X e XPS revelaram que os filmes obtidos eram em sua maioria constituídos por uma mistura de óxidos de vanádio ( $V_2O_5$ ,  $VO_2$ ,  $V_5O_9$ ,  $V_2O_3$  e VO), onde sua coloração variou do amarelo ao preto, dependendo da sua constituição. As caracterizações elétricas dos filmes mostraram que as resistências dos mesmos variaram de 85  $\Omega$  até 20 M $\Omega$ , com seus TCR variando de -0,02 a -5,63%.K<sup>-1</sup>.

O comportamento termodinâmico do sistema vanádio-oxigênio foi simulado através do software Thermo-Calc onde um diagrama de fase foi obtido, sendo este comprovado experimentalmente. Entretanto, esta modelagem não se mostrou adequada para o processo de pulverização catódica nas condições utilizadas neste trabalho.

Observou-se que os filmes constituídos dos diferentes óxidos de vanádio deixados em contato com o ar, nas condições normais de temperatura e pressão, degradaram por um processo de re-oxidação, tendendo à fase  $V_2O_5$  termodinamicamente mais estável nestas condições.

Um protótipo experimental de um microbolômetro foi produzido com um filme de óxido de vanádio com TCR da ordem -1,6%.K<sup>-1</sup>, depositado à temperatura ambiente e em uma atmosfera de 100% de Ar. Os resultados mostraram que este filme é adequado para uso como uma camada termossensível de um bolômetro.

## ABSTRACT

Thermal vision equipment provides a tactical and strategic advantage in the battlefield. Aside from some academic studies, this technology has not been explored in Brazil; all thermal vision devices used in this country are presently imported. Globalization may be real in the civilian world, but not in military affairs. Commercial embargoes may occur at any time, compromising an import based national security policy.

In this work, high TCR vanadium oxide thin films were directly produced by RF magnetron sputtering, using a  $V_2O_5$  target, to be used as a bolometer thermo-sensitive layer. The films, 100 to 400 nm thick, were produced in argon atmosphere with 0, 0.5, 1, 3, 5 and 20 percent oxygen partial pressure, on glass substrates held at room temperature or heated to 300 °C. The following parameters were kept constant: 10 mTorr total deposition pressure, 55 mm target-substrate distance, 125 W gun power and less than  $3 \times 10^{-5}$  Torr initial pressure.

XRD and XPS spectra showed that the film composition was a mixture of several vanadium oxides ( $V_2O_5$ ,  $VO_2$ ,  $V_5O_9$ ,  $V_2O_3$  e  $VO$ ). The films have different colors, from yellow to black, depending on composition. The electrical resistance varied from 85  $\Omega$  to more than 20 M $\Omega$  and the TCR varied from -0,02 to -5,63%  $K^{-1}$ .

The vanadium oxide phase diagram was simulated using Thermo-Calc software and confirmed by experimental results. This procedure, however, was not suitable for modeling a RF magnetron sputtering equipment operating in the same conditions used in this work.

Several samples degraded by a reoxidation process when left in air at normal temperature and pressure. This is attributed to the fact that  $V_2O_5$  is the most stable vanadium oxide phase in these conditions.

A microbolometer experimental prototype was produced using a vanadium oxide thin film. This film was deposited at room temperature, in a 100% argon atmosphere, and had a TCR of about -1,6%  $K^{-1}$ . The results suggest that this film is suitable for use as a bolometer thermo-sensitive layer.

## 1. INTRODUÇÃO

Todo sensor é em essência um transdutor, ou seja, transforma um sinal físico (mecânico, térmico, magnético, elétrico, óptico ou químico) em outro, de características diferentes, que sejam mais adequadas à percepção humana ou ao processamento da informação. Por exemplo, um termopar transforma um sinal térmico (diferença de temperatura) em um sinal elétrico (diferença de potencial entre as extremidades abertas). Este novo sinal (elétrico) é então processado, digital ou analogicamente, de forma a tornar-se um valor numérico, quantitativo, dando ao pesquisador a informação relativa à temperatura do material sob análise.

O corpo humano também tem seus sensores naturais. Os olhos transformam um sinal eletromagnético (luz) num sinal eletroquímico que, conduzido pelo sistema nervoso, chega ao cérebro, onde é processado, dando à pessoa a percepção de cores, contrastes e brilhos. Os ouvidos, por sua vez, são sensores de sinais mecânicos (ondas sonoras), a pele é um sensor térmico e mecânico, enquanto que o nariz e a língua são sensores químicos.

Para ampliar a capacidade de percepção humana, criaram-se sensores artificiais. Entre estes e os sensores biológicos naturais há, entretanto, uma característica comum: a limitação de suas faixas de trabalho ou limites de detecção. Assim como o olho humano somente percebe ondas eletromagnéticas na estreita faixa de comprimentos de onda entre 0,4 e 0,7  $\mu\text{m}$ , aproximadamente, o mesmo ocorre com o sensor da câmera filmadora infravermelho ThermaCAM P640 (FLIR THERMOGRAPHY, 2006), por exemplo, que trabalha na faixa entre 7,5 e 13  $\mu\text{m}$ .

Sendo assim, cada fenômeno físico ou químico que se deseje observar ou monitorar necessitará de um sensor, ou de uma série de sensores em seqüência, operando dentro de certos limites, de maneira a transformar (adequar) a informação à percepção humana. Dentre os inúmeros tipos de detectores existentes, os sensores de infravermelho possibilitam a percepção da radiação eletromagnética em faixas que, em geral, vão desde 0,8  $\mu\text{m}$  até 14  $\mu\text{m}$  de comprimento de onda, dependendo do detector. Somente algumas aplicações em astronomia utilizam sensores que operam em comprimentos de onda acima deste limite. A importância destes sensores reside na possibilidade de expandir a percepção humana para faixas que o olho não é capaz de perceber. Suas respostas podem variar desde um sinal sonoro (alarme) a um termograma (imagem colorida que destaca diferenças de temperatura).

Esta expansão dos limites da capacidade humana permite a percepção da radiação emitida por todo e qualquer corpo (algo que possui massa e volume). Todo corpo emite radiação térmica em função de sua temperatura, sendo esta relação idealmente descrita pela Lei de Planck (EISBERG & RESNICK, 1994, pág. 20-40). Uma lâmpada incandescente comum acesa, por exemplo, tem seu filamento de tungstênio à temperatura de aproximadamente 2500 °C, correspondendo a um pico de emissão em aproximadamente 1 μm (infravermelho), de acordo com a Lei de Deslocamento de Wien (EQ. 1.1), sendo perceptível tanto na faixa de radiação visível quanto no infravermelho. O corpo humano com um pico de emissão em 9,3 μm, devido a sua temperatura média de 36,5 °C, ou o pneu de um caminhão em deslocamento, por exemplo, emitem diferentes espectros de radiação, perceptíveis apenas na faixa do infravermelho, devido às suas menores temperaturas.

$$\lambda_{m\acute{a}x}(\mu m) = \frac{2897,8}{T(K)} \quad (\text{EQ. 1.1})$$

No campo militar, ver sem ser visto e detectar sem ser detectado dão uma imensa vantagem tática e estratégica. Por exemplo, utilizar equipamentos dotados de sensores de infravermelho, tal como uma luneta de visão termal, permite ao combatente visualizar e atirar contra o inimigo durante a noite, sem que este último sequer saiba de onde partiu o tiro. Por este motivo, a tecnologia da imageamento térmico, ou vulgarmente chamada de visão termal, é reconhecida como uma “battle-winning technology” (tecnologia vencedora em batalha) desde a década de 1960, quando começou a ser utilizada para fins militares (McEWEN, 2007). Outras aplicações nas áreas civil e militar serão abordadas mais adiante.

Tendo em vista, portanto, a sua vital necessidade no campo bélico, o estudo dos materiais empregados na construção de sensores infravermelhos é de grande interesse para o Exército Brasileiro, para as demais forças armadas e para o país.

## 1.1. SUBDIVISÕES DO INFRAVERMELHO

O espectro infravermelho é freqüentemente subdividido por comprimentos de onda, não havendo, entretanto, um consenso entre os autores ou uma norma internacional. Atualmente, a subdivisão mais comumente adotada é apresentada na TAB. 1.1 (LIGER, 2005).

**TAB. 1.1 – Subdivisões do Infravermelho**

NIR	Near Infrared	Infravermelho Próximo	0,7 $\mu\text{m}$ – 1,4 $\mu\text{m}$
SWIR	Short Wavelength Infrared	Infravermelho de Onda Curta	1,4 $\mu\text{m}$ – 3 $\mu\text{m}$
MWIR	Medium Wavelength Infrared	Infravermelho de Onda Média	3 $\mu\text{m}$ – 8 $\mu\text{m}$
LWIR	Long wavelength	Infravermelho de Onda Longa	8 $\mu\text{m}$ – 15 $\mu\text{m}$
FIR	Far Infrared	Infravermelho Distante	15 $\mu\text{m}$ – 1000 $\mu\text{m}$

Estas subdivisões estão ligadas principalmente às aplicações da radiação infravermelha em seus diversos comprimentos de onda. Aplicações em telecomunicações, por exemplo, utilizam a faixa do SWIR. As subdivisões MWIR e LWIR estão correlacionadas às janelas de transmitância atmosférica, faixas nas quais operam os detectores de infravermelho com aplicações militares (3 a 5  $\mu\text{m}$  e 8 a 12  $\mu\text{m}$ ). A FIG. 1.1 apresenta os espectros de transmitância da atmosfera terrestre a 1 Km (linha vermelha) e a 10 Km (linha preta) da superfície da terra.

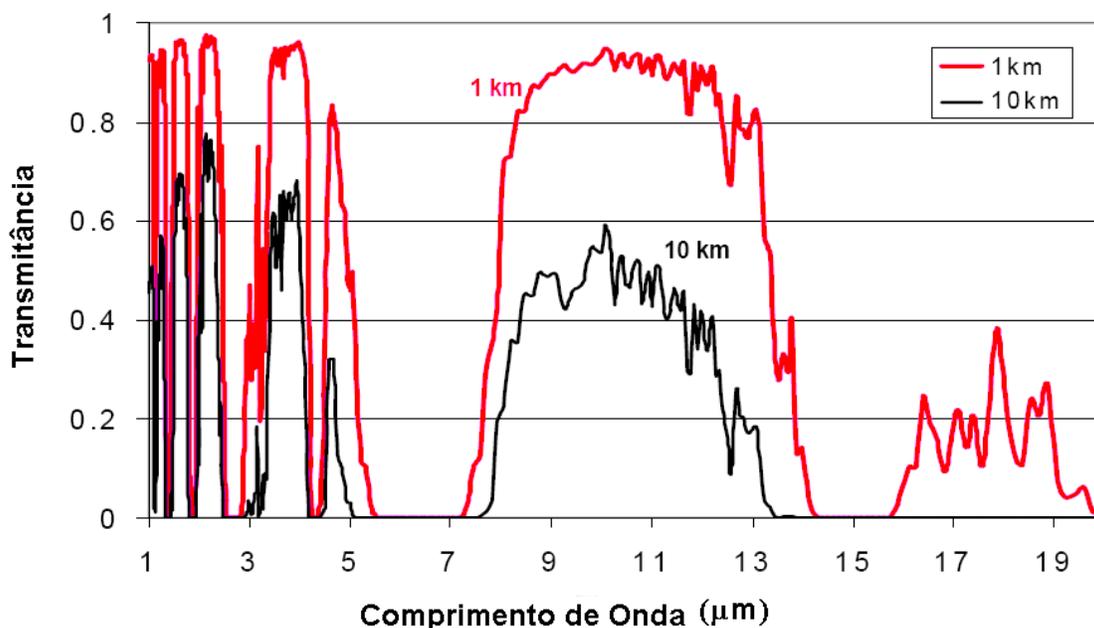


FIG. 1.1 – Transparência da atmosfera terrestre no infravermelho para as distâncias de 1 e 10 Km (HOFFMAN – 2008).

## 1.2. CLASSIFICAÇÃO DOS SENSORES DE INFRAVERMELHO

A classificação mais comum divide os sensores de infravermelho em Fotodetectores, ou Detectores Quânticos, e Termodetectores, ou Detectores Térmicos (VINCENT, 1989, pp. 25-40).

Os fotodetectores baseiam-se na possibilidade de, num semicondutor, um elétron saltar de um nível de valência para um nível de condução, através da absorção da energia de um fóton, deixando um “buraco” na banda de valência. Sendo assim, estes detectores respondem à incidência de radiação no nível eletrônico, sem a necessidade do aquecimento de toda a estrutura, propiciando a estes uma resposta muito mais rápida que a dos detectores térmicos.

Entretanto, nesta classe de detectores, a relação sinal-ruído depende da razão entre o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) e da taxa de geração térmica de portadores (pares elétron-buraco). Conseqüentemente, a temperatura é um problema, pois esta geração térmica de portadores gera um ruído que diminui a sua sensibilidade. Devido a isto, os sensores desta classe trabalham necessariamente resfriados a temperaturas criogênicas, o que eleva em muito os seus custos.

Dependendo das características do semicondutor, se com impurezas intencionalmente adicionadas (dopagem) ou não, os fotodetectores são chamados de intrínsecos (puros, sem dopagem) ou extrínsecos (dopados). Há ainda uma classificação mais comum que divide esta classe em detectores fotovoltaicos e detectores fotocondutivos. Os primeiros são dispositivos que utilizam um circuito eletrônico de leitura, polarizado inversamente, o qual mede a variação da tensão (voltagem) ocasionada (gerada) pela incidência da radiação. Os mais comuns são: Si, InSb, InP e HgCdTe. Os detectores fotocondutivos são constituídos por materiais mal condutores ou pouco condutores, cuja condutividade aumenta quando recebem a incidência da radiação, devido à geração de pares elétron-buraco. Diferentemente dos fotovoltaicos, estes detectores não geram voltagem, sendo necessária a aplicação de uma tensão de polarização (bias). Os materiais mais comumente utilizados são o germânio e o silício dopados, bem como os sais de chumbo (PbS e PbSe). Os compostos HgCdTe e PbSnTe também podem ser utilizados como fotocondutores.

Os termodetectores funcionam como transdutores diversos, convertendo a radiação incidente sobre eles em quaisquer outros parâmetros físicos que sejam mais facilmente perceptíveis ou mensuráveis. Um simples termômetro à base de mercúrio serviria como sensor, bastando para isto que tivesse seu bulbo pintado exteriormente por uma tinta muito

absorvedora para o comprimento de onda da radiação que se deseja detectar. Os detectores térmicos mais empregados comercialmente são termopilhas e bolômetros. As termopilhas são agrupamentos de junções de termopares conectadas em série. Já os bolômetros têm como característica e princípio de funcionamento uma grande variação de resistividade elétrica de um material em função da sua temperatura. A FIG. 1.2 apresenta um resumo esquemático dos diversos tipos de sensores de infravermelho.

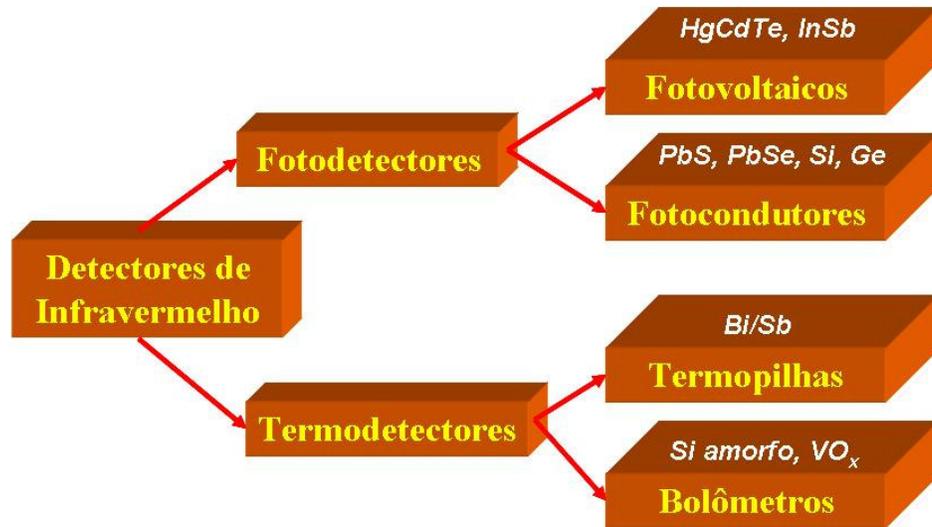


FIG. 1.2 – Classificação dos sensores de infravermelho.

Os termodetectores são, em geral, menos sensíveis (menor responsividade) e mais lentos (maior tempo de resposta), mas apresentam, em contrapartida, maiores faixas espectrais e menores custos. A evolução na arte da microfabricação, entretanto, tem proporcionado significativos avanços na melhoria do desempenho dos bolômetros.

Há, portanto, detectores mais baratos e mais caros, que funcionam para vários comprimentos de onda (banda larga) ou que estão limitados a uma estreita faixa espectral (banda estreita). Todos eles têm aplicações e modos de operação específicos, cabendo ao usuário selecioná-los de acordo com sua necessidade, levando em conta a relação custo-benefício.

### 1.3. APLICAÇÕES DOS SENSORES DE INFRAVERMELHO PARA IMAGEAMENTO

Tendo em vista que o foco deste trabalho são os materiais para bolômetros e que estes são geralmente utilizados na forma de matrizes sensoras, serão apresentadas apenas aplicações relacionadas à formação de imagem térmica.

#### 1.3.1. MEDICINA E VETERINÁRIA

A Termometria Cutânea Infravermelha, ou Termografia Infravermelha, por exemplo, é um dos métodos mais avançados de diagnóstico por imagem digital da atualidade. Com o seu auxílio, os médicos são capazes de localizar inúmeras doenças e distúrbios, muitas vezes não detectados por outros métodos, de forma precoce, não invasiva e sem nenhum contato físico. Além disto, o equipamento não emite nenhum tipo de radiação e o exame é totalmente indolor, podendo ser empregado em crianças e gestantes sem risco algum.

A pele das pessoas saudáveis possui uma simetria térmica indicativa de normalidade. Uma vez detectada qualquer assimetria, isto indica uma alteração no organismo. Normalmente, um aumento na temperatura indica uma maior circulação sanguínea local que pode ser devida a um processo de dor ou um processo inflamatório entre outras causas. Por outro lado, a diminuição de temperatura também é importante na caracterização de doenças de má circulação sanguínea, lesões de nervos ou dores crônicas. A FIG. 1.3 apresenta exemplos de alguns termogramas.

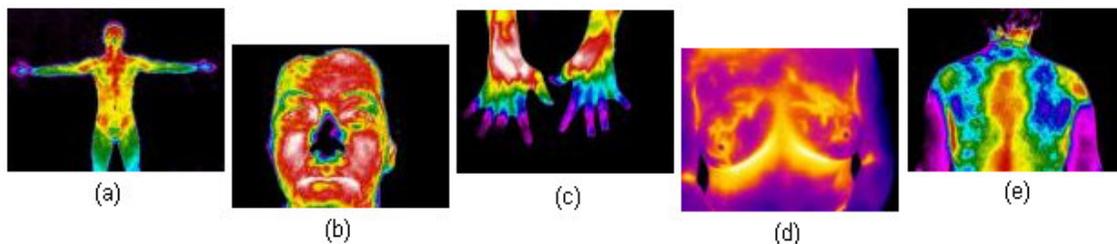


FIG. 1.3 – Termogramas: a) corpo inteiro normal; b) enxaqueca; c) artrite no punho direito; d) tumor de mama esquerda ; e) Bursite subacromial ombro direito (INFRARED MED, 2006).

O mesmo tipo de aplicação pode ser feita na Veterinária, para diagnóstico em animais, conforme o exemplo da FIG. 1.4.

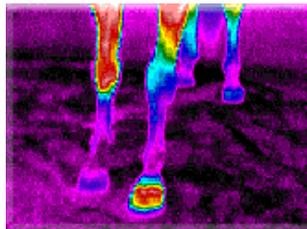


FIG. 1.4 - Casco anterior esquerdo inflamado de um cavalo (THERMOTRONICS, 2006).

### 1.3.2. SENSORIAMENTO REMOTO

Os satélites de recursos naturais, ou seja, aqueles satélites que foram construídos para observar e coletar dados da superfície terrestre, como a área ocupada por florestas, por exemplo, carregam a bordo um conjunto de sensores (sistema sensor) que operam em diferentes faixas do espectro eletromagnético, inclusive o infravermelho. Sendo assim, tem-se uma coleta da energia refletida em forma multiespectral. Além disso, os satélites passam por um mesmo ponto da superfície terrestre periodicamente. Com esta repetitividade dos satélites, podemos obter dados de uma área agrícola várias vezes, durante seu ciclo de crescimento e desenvolvimento. Isso permite criar um banco de dados com informações multitemporais (MOREIRA & RUDORFF, 2006).

O satélite sino-brasileiro CBERS-2, lançado em outubro de 2003, do Centro de Lançamento de Taiyuan, na China, por exemplo, dispõe de uma câmera de varredura IRMSS (Infrared Multispectral Scanner), que opera em 4 bandas espectrais: A) de 0,50 a 1,10  $\mu\text{m}$ ; B) de 1,55 a 1,75  $\mu\text{m}$ ; C) de 2,08 a 2,35  $\mu\text{m}$ ; D) de 10,40 a 12,50  $\mu\text{m}$ . Isto permite estender o espectro de observação do CBERS-2 desde o visível até o infravermelho. O IRMSS produz imagens (FIG 1.5) de uma faixa de 120 km de largura com uma resolução de 80 m (bandas espectrais A, B, C) ou 160 m (banda D). A cada 26 dias obtém-se uma cobertura completa da Terra que pode ser correlacionada com outra imagem obtida através da câmera CCD de alta definição, também instalada no satélite, operando apenas no visível (INPE, 2006).



FIG. 1.5 - Foto da integração dos módulos do Satélite CBERS-2, ainda no Brasil (à esquerda) e de seu lançamento, na China. À direita, uma imagem do Baixo Vale do Rio Açu, no litoral do Rio Grande do Norte, obtida com a câmera IRMSS. Em verde escuro aparece a vegetação de mangue, enquanto que em verde claro aparecem as salinas. As dunas são brancas enquanto que, lateralmente à calha do Rio se dispõem áreas irrigadas com intensa agricultura (INPE, 2006).

### 1.3.3. MANUTENÇÃO PREDITIVA

Os conceitos da Qualidade Total nas indústrias preconizam o emprego da manutenção preditiva, a qual é uma técnica de diagnóstico precoce, fundamentada tecnicamente nos conceitos da tolerância e da vida útil transcorrida/restante dos subconjuntos que compõem o parque fabril, sem interrupção do processo produtivo ao qual estão atrelados. A inspeção termográfica infravermelha permite a visualização de imagens não perceptíveis à visão humana, indicando principalmente superaquecimentos devidos a atrito excessivo de peças móveis, mau contato elétrico, falta de lubrificação, rolamentos defeituosos ou gastos, refrigeração insuficiente, etc.. As regiões indevidamente frias também são facilmente localizadas.

Esta é uma técnica não destrutiva usada para gerar termogramas, tal como o da FIG. 1.6. Baseado nestes, um técnico experiente pode emitir laudos das anomalias que estejam ocorrendo num determinado equipamento, bem como indicar as correções necessárias, visando o prolongamento da eficiência operacional. A termografia não interfere na produção, pois os equipamentos são verificados em pleno uso. Além disto, ela transcorre com elevada segurança (sem contato físico) e proporciona um elevado rendimento, visto que permite a inspeção de grandes superfícies em pouco tempo.

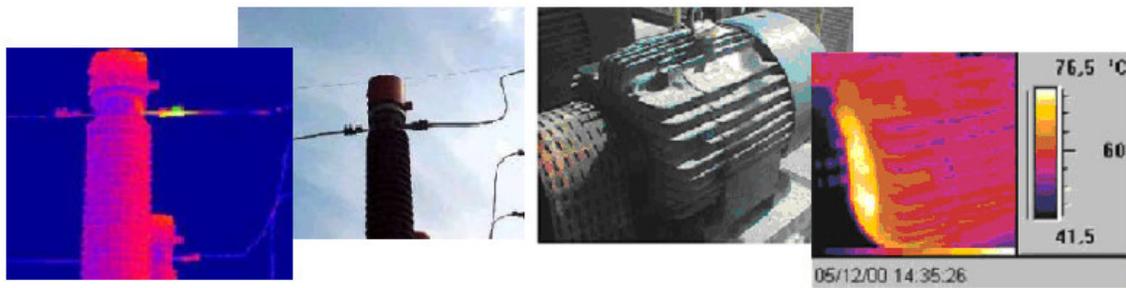


FIG. 1.6 – À esquerda aparece a imagem de uma linha de transmissão de energia elétrica e o seu respectivo termograma indicando a existência de um mau contato (AWSERVICE, 2006). À direita tem-se a imagem de um motor e o respectivo termograma indicando aquecimento do rolamento (THERMOTRONICS, 2006).

#### 1.3.4. SEGURANÇA E CONTROLE DE PROCESSOS INDUSTRIAIS

Na área industrial, os sensores infravermelhos podem ser utilizados para automação de operações (como termômetros e/ou interruptores), contagem de peças produzidas, no controle da qualidade e na segurança do trabalho. Nesta última, sistemas tipo “cortina” protegem o operador, desligando automaticamente uma prensa, por exemplo, caso alguma parte de seu corpo ultrapasse uma região de segurança da máquina. A FIG. 1.7 apresenta exemplos de aplicação de equipamentos de visão termal no controle da qualidade de circuitos integrados e na verificação do nível de ácido em tanques de armazenamento.

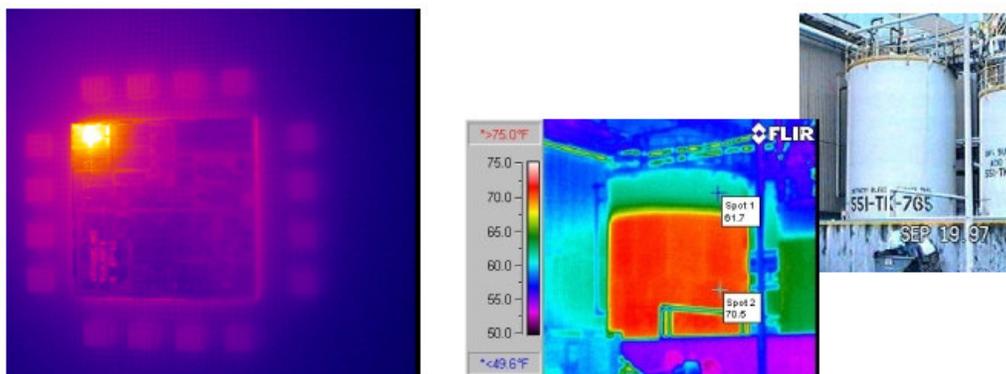


FIG 1.7 - À esquerda, tem-se a identificação de um defeito (superaquecimento localizado) num chip sob teste de controle de qualidade. À direita, aparecem a imagem visível de um tanque de ácido e o correspondente termograma, utilizado para verificar o nível do líquido (FLIR, 2008).

### 1.3.5. CONSTRUÇÃO CIVIL

Na construção civil, a utilização de câmeras infravermelhas permite a localização de tubulações e infiltrações sem a necessidade de derrubar paredes ou lajes (FIG. 1.8 (a)). Além disto, imagens termográficas são também utilizadas para verificar as condições de isolamento térmico de uma casa ou edifício, especialmente em regiões de clima frio (FIG. 1.8 (b)).



FIG. 1.8 – a) identificação de tubulação de água quente sob o piso; b) localização de falha no isolamento térmico de uma casa (IMAGING1, 2006).

### 1.3.6. DIREÇÃO AUTOMOTIVA

Recentemente, câmeras infravermelhas começaram a ser adaptadas a veículos comerciais (FIG. 1.9), proporcionando melhores condições de visibilidade à noite e sob neblina. Elas aumentam a profundidade do campo visual de 3 a 5 vezes, em relação ao espectro visível (GM, 2006), facilitam a percepção de pedestres e reduzem ou eliminam o ofuscamento da visão pelos faróis dos veículos transitando em sentido contrário.



FIG. 1.9 - À esquerda, a representação do aumento de profundidade do campo visual, proporcionado por uma câmera infravermelha (GM, 2006). A figura também apresenta a frente do BMW série 7 (ao centro), dotado de uma câmera infravermelha acoplada na parte inferior esquerda do pára-choque dianteiro e uma imagem térmica no seu monitor (à direita), no painel do veículo (MOTORING, 2006).

### 1.3.7. SEGURANÇA DE INSTALAÇÕES

Os sensores de presença servem tanto na segurança das instalações (quando interligados a sistemas de alarme), como para a abertura ou fechamento automático de portas, ou como simples anunciadores da chegada de um cliente numa loja. Baseiam-se puramente na detecção da radiação infravermelha gerada pelo corpo humano, não sendo necessário nenhum imageamento. Exemplos destes dispositivos são facilmente encontrados em bancos, shoppings e aeroportos (FIG. 1.10 (a), (b) e (c)). Equipamentos mais sofisticados entretanto, podem estar conectados a circuitos internos de televisão, permitindo o monitoramento da área externa de uma instalação residencial, industrial ou militar (FIG 1.10 (d)).

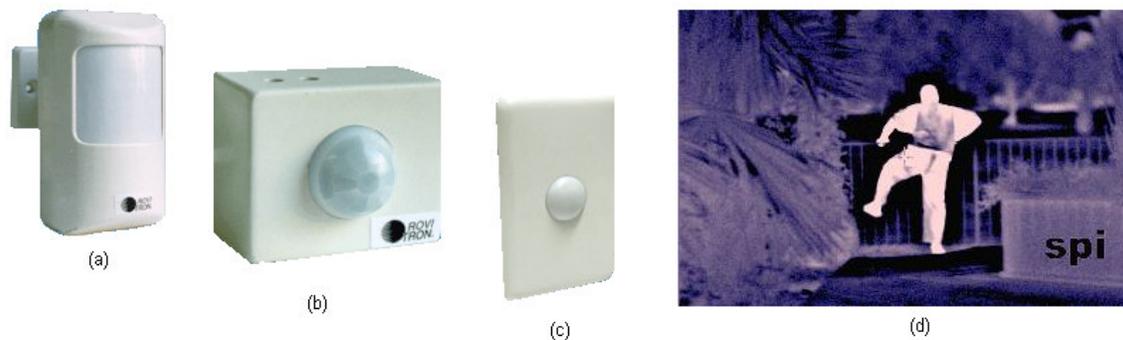


FIG. 1.10 – Sensores de presença: a) sensor infravermelho de longo alcance (10m); b) sensor infravermelho de médio alcance (7m); c) sensor infravermelho para embutir em caixas comuns 4x2 para interruptores (ROVIMATIC, 2006). Imagem (d) de um suspeito pulando uma cerca (X20, 2006).

### 1.3.8. MILITAR

No ambiente militar, estes sensores ganham maior importância, por utilizarem uma faixa do espectro eletromagnético não perceptível para os olhos humanos, mas presente em muitas situações. Um combatente camuflado na mata durante o dia, um inimigo se deslocando no campo em noite de lua nova, ou uma viatura coberta por fumaça ou nevoeiro são facilmente detectados por sensores de infravermelho.

A vantagem tática dada por estes equipamentos é tão grande, que se pode dizer serem os detectores infravermelhos tão importantes no combate quanto o próprio armamento. Tidow e Dyer (TIDROW, 2001) chegam mesmo a afirmar que “*um interceptador ou um satélite sem um sensor de infravermelho é semelhante a um ser humano sem olhos*”.

A aplicação destes sensores no meio militar abrange a vigilância, a detecção e perseguição de alvos, a identificação de assinatura térmica, a telemetria e o imageamento (vulgarmente chamado de visão noturna). Alguns exemplos de equipamentos utilizados pelas forças armadas de grandes potências mundiais, podem ser visualizados nas FIG. 1.11, 1.12 e 1.13.



FIG. 1.11 – Luneta de pontaria ASPIS, fabricada pela Selex/Galileo Avionica (Itália), pesando 1 Kg e dotada de um apontador laser, possibilita ao combatente a observação e a pontaria tanto diurna (espectro visível) como noturna (infravermelho de 8 a 12  $\mu\text{m}$ )(SELEX, 2006).



FIG. 1.12 – Míssil Storm Shadow, fabricado pela empresa pan-européia MBDA e seu detector MARS MW, da SOFRADIR (França), com uma matriz 320x256 à base de HgCdTe (MBDA, 2006 – SOFRADIR, 2006).

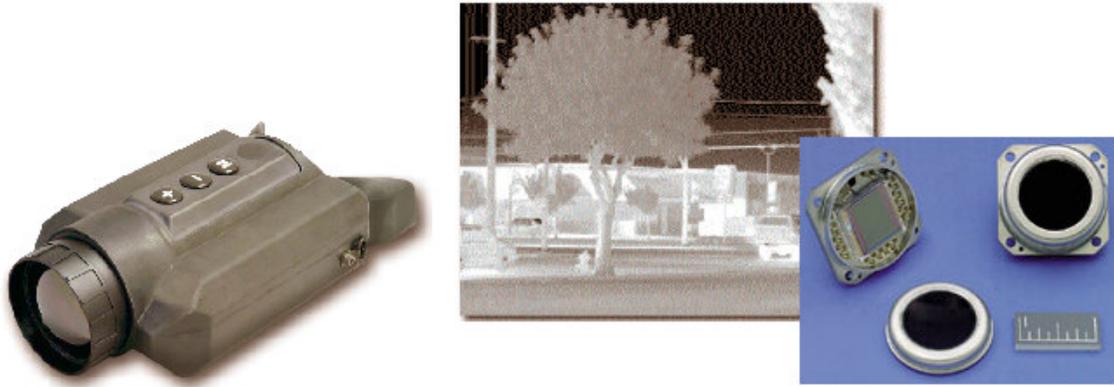


FIG. 1.13 - Equipamento portátil de visão termal HHTI, fabricado pela DRS, e seu detector U3000, com uma matriz bolométrica de 320 x 240 elementos a base de  $\text{VO}_x$ , possibilita a detecção de uma pessoa a 700 m e um veículo a 2000 m (DRS, 2006).

### 1.3.9. AEROESPACIAL

No campo aeroespacial, uma aplicação é o visor de horizonte estático. Sua finalidade é captar a radiação infravermelha emitida pela terra, radiação esta centrada na banda de emissão do  $\text{CO}_2$  (por volta de  $15 \mu\text{m}$ ). Com esta informação, é possível determinar-se a posição do horizonte, informação esta útil à determinação da posição de um veículo espacial ou um satélite (DORNELLES, 2001).

Nesta banda (próximo da janela de transmissão atmosférica entre 8 e  $12 \mu\text{m}$ ), os sensores fotoelétricos (diodos, diodos Schottky, siliceto de platina, fototransistores/CCDs, etc.) precisam ser mantidos resfriados a baixas temperaturas (criogênicas), dificultando enormemente a construção e a operação do sistema de imageamento. Neste caso é mais vantajoso utilizar os sensores termoelétricos (piroelétricos, bolômetros ou termopilhas).

Recentemente, a observação astronômica no infravermelho possibilitou novas descobertas científicas. Matrizes de detectores, resfriados ou não, instalados em telescópios na superfície da Terra ou em satélites orbitando o planeta, são utilizados para fazer um imageamento do espaço (FIG. 1.14).

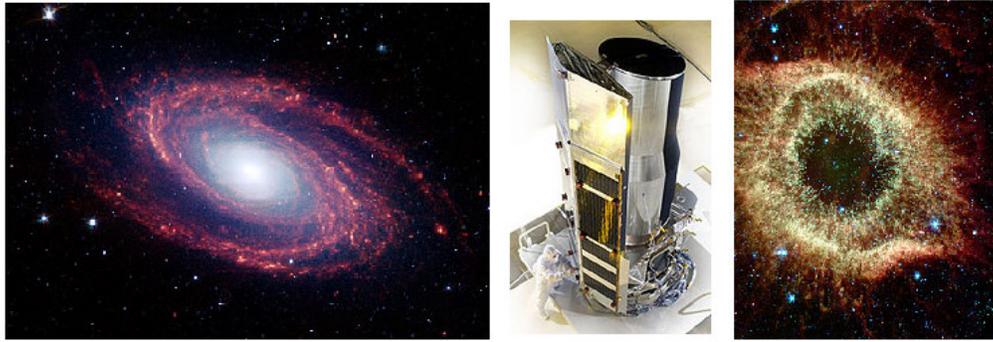


FIG. 1.14 – Ao centro, foto do telescópio espacial Spitzer, dos Estados Unidos da América, lançado pela NASA em 2003 para obter imagens na faixa de 3 a 180  $\mu\text{m}$ . À esquerda, imagem da galáxia Messier 81, distante 12 milhões de anos-luz da Terra. À direita, imagem da nebulosa Helix, na qual os comprimentos de onda em 3,2, 4,5, e 8,0  $\mu\text{m}$  foram coloridos com azul, verde e vermelho, respectivamente. Ambas as imagens foram obtidas pelo telescópio Spitzer (NASA, 2006).

#### 1.4. EVOLUÇÃO HISTÓRICA

A descoberta e as primeiras experiências realizadas com a radiação infravermelha datam do ano de 1800. Em seu trabalho, Herschel (HERSCHEL, 1800) utilizou um prisma para dividir o espectro solar e percorreu as zonas irradiadas com um termômetro de mercúrio. Ocasionalmente, ele percebeu um considerável aumento de temperatura fora da região iluminada visível, próxima ao vermelho, denominando a radiação que nesta incidia de “*the invisible rays*”, “*the thermometrical spectrum*”, “*the rays that occasion heat*” e “*dark heat*”. Não intencionalmente, surgia também o primeiro sensor de infravermelho.

Após o desenvolvimento do primeiro termopar por Seebeck, em 1821, Nobili construiu a primeira termopilha, em 1829, conectando vários termopares em série (ROGALSKI, 2003).

O primeiro bolômetro foi desenvolvido por Langley em 1880. Ele usou duas fitas de platina, conectadas de maneira a comporem dois braços de uma ponte de Wheatstone. Langley continuou desenvolvendo seu sensor por mais vinte anos, alcançando uma sensibilidade 400 vezes maior que a do primeiro. Seu último bolômetro podia detectar o calor emitido por uma vaca a uma distância de 350 metros (ROGALSKI, 2003).

O período da Segunda Guerra mundial marca o surgimento da moderna tecnologia de sensores de infravermelho. Os anos de Guerra Fria que se sucederam, combinados com o desenvolvimento dos materiais semicondutores e da tecnologia de integração de circuitos, promoveram um extraordinário avanço na produção de sensores de infravermelho. Rogalski

(ROGALSKI, 2003) faz um excelente resumo da evolução dos dispositivos sensores de infravermelho, representando, em uma linha do tempo (FIG. 1.15), o momento do aparecimento das tecnologias a estes relacionadas.

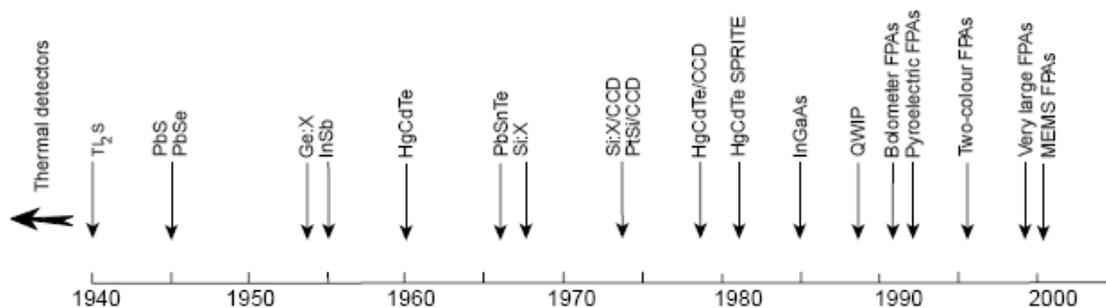


FIG. 1.15 - Linha do tempo apresentando o momento do aparecimento das tecnologias relacionadas evolução dos sensores de infravermelho (ROGALSKI, 2003).

Durante a década de 1950, os detectores de infravermelho eram construídos utilizando-se dispositivos únicos, à base de filmes finos de sais de chumbo resfriados, para guias de mísseis antiaéreos. Usualmente, esses filmes eram policristalinos, produzidos por evaporação resistiva ou banho químico e submetidos a um processo de sensibilização. Ainda nesta década, o domínio da técnica de dopagem (introdução controlada de impurezas) permitiu o aparecimento dos primeiros detectores extrínsecos à base de germânio. Dependendo da quantidade e do tipo de elemento dopante (Cu, Zn ou Au) obtinham-se detectores para faixas de 8 a 14  $\mu\text{m}$ , no infravermelho de onda longa (LWIR), ou 14 a 30  $\mu\text{m}$ , no infravermelho de onda muito longa (VLWIR). Os detectores extrínsecos a base de silício somente tornaram-se relevantes após a invenção dos dispositivos CCDs (charge-coupled devices) por Boyle e Smith (BOYLE & SMITH, 1970) em 1969.

Na década de 1970, surgem os detectores baseados em barreira Schottky. No mesmo período o desenvolvimento de sofisticados esquemas possibilitaram a fabricação de sensores nos quais a detecção e leitura (“readout”) eram feitas implementadas num único circuito integrado de silício (ROGALSKI, 2003).

Ainda nesta época, surgiram os primeiros detectores da família de semicondutores compostos de elementos dos grupos III, V e VI da tabela periódica, dentre os quais destacam-se o InSb e o HgCdTe. Estes materiais, por possuírem estreita banda proibida (“bandgap”), variável em função da composição ou dopagem, permitiram a produção de sensores com respostas espectrais específicas e controladas. Estas características, aliadas a um elevado coeficiente de absorção ótica, alta mobilidade dos elétrons e baixa geração térmica

(resfriamento criogênico), fizeram destas ligas, especialmente o HgCdTe, a matéria prima ideal para detectores de ampla faixa espectral. Este último é ainda o material mais amplamente utilizado para fotodetectores de infravermelho, especialmente graças às possíveis e controladas variações em sua banda proibida, tornando-se o mais importante material semiconductor para detectores que operam no infravermelho médio e longo, até recentemente. Entretanto, as dificuldades de crescimento dos filmes de HgCdTe devido à alta pressão de vapor do mercúrio sempre encorajaram o desenvolvimento de tecnologias alternativas (ROGALSKI, 2003).

Uma destas alternativas parecia ser o PbSnTe, cujas pesquisas se desenvolveram quase paralelamente às do HgCdTe. Comparativamente, era mais fácil crescer um filme de PbSnTe com boas qualidades para um fotodetector. Entretanto, dois fatores provocaram o abandono deste material: a alta constante dielétrica e a grande diferença entre o seu coeficiente de expansão térmica em relação ao do silício, o que dificulta a integração de componentes (ROGALSKI, 2003).

Pode-se dizer que o desenvolvimento tecnológico nesta área sempre esteve associado primeiramente a aplicações militares. A necessidade de observar alvos em terra à noite, ou seja, mais que detectar, gerar imagens no infravermelho, deu origem a uma nova vertente de pesquisas.

Nos primeiros projetos de imageamento térmico utilizava-se apenas um elemento detector de infravermelho. A cena era obtida fazendo-se uma varredura óptica com dois espelhos, um espelho horizontal de alta velocidade e um vertical de menor velocidade. As imagens geradas tinham elevados níveis de ruído devido ao pequeno tempo de integração, decorrente das elevadas taxas de varredura, necessárias ao sincronismo com a formação da imagem no monitor (“display”). Os equipamentos deste tipo não são sequer considerados como uma geração de sistemas de imageamento térmico (SARUSI, 2003).

O primeiro equipamento de visão termal ou FLIR (Forward Looking Infra-Red), que operou em tempo real, baseava-se num único elemento sensor com uma varredura horizontal feita por um prisma móvel. Instalados em aviões da força aérea dos Estados Unidos da América (EUA) para reconhecimento, a varredura vertical era proporcionada pelo deslocamento da aeronave (LLOYD, 1975).

A primeira geração de detectores para imageamento térmico foi constituída de arranjos lineares de sensores fotocondutores à base de HgCdTe. Produzida em grandes quantidades, esta geração está hoje amplamente difundida. Arranjos com 60, 120, 180 e 240 elementos

foram produzidos com uniformidade aceitável. A varredura horizontal (compatível com os padrões de televisão) era obtida por espelhos, enquanto que a resolução vertical (baixa) era definida e limitada pelo número de elementos do sensor (SARUSI, 2003). Um exemplo desta geração é o equipamento portátil INTIM (Infantry Thermal Imaging Module), fabricado pela empresa Elop, que tinha por base um arranjo linear de 240 elementos feitos de HgCdTe (FIG. 1.16).



FIG 1.16 - Equipamento portátil de imageamento térmico INTIM (SARUSI, 2003)

A segunda geração de detectores, formada por matrizes bidimensionais (“focal plane arrays – FPAs”) de sensores fotovoltaicos, teve início na década de 1980 com a fabricação de matrizes 480 x 4 elementos de HgCdTe especialmente desenvolvidos para a faixa entre 8 e 12  $\mu\text{m}$ . No mesmo período, desenvolveram-se matrizes de 320 x 240 elementos para o infravermelho médio, na faixa de 3 a 5  $\mu\text{m}$ , feitos de HgCdTe ou de InSb. O CRYSTAL (FIG. 1.17), também fabricado pela Elop, é um exemplo dos primeiros equipamentos desta geração, cujo sensor continha uma matriz de 320 x 256 elementos de InSb no plano focal (SARUSI, 2003).



Fig. 1.17 - Equipamento de imageamento térmico CRYSTAL (SARUSI, 2003).

Ainda nesta década, a empresa Honeywell introduziu a tecnologia dos microbolômetros não resfriados. O posterior desenvolvimento de matrizes de detectores não resfriados, com

grandes e significativos aumentos na detectividade dos bolômetros, capazes de capturar cenas à temperatura ambiente, provocou uma nova revolução no imageamento térmico. Finalmente tornava-se possível produzir equipamentos de menor custo para aplicações comerciais. Entretanto, grande parte desta tecnologia foi desenvolvida sob embargo de sigilosos contratos militares nos Estados Unidos. Ainda hoje as empresas americanas (Raytheon, Boeing, Lockheed-Martin) podem comercializar seus sensores, mas não podem disponibilizar sua tecnologia. Como consequência, Inglaterra, França, Japão, Coreia e China buscaram desenvolver seus próprios sistemas não resfriados (ROGALSKI, 2003).

Durante a década de 1990, a tecnologia 2D disponível para o MWIR (na faixa de 3 a 5  $\mu\text{m}$ ) tinha por base compostos de InSb. Para longos comprimentos de onda (LWIR, na faixa de 8 a 12  $\mu\text{m}$ ), entretanto, o HgCdTe falhava devido a dificuldades no crescimento epitaxial de grandes matrizes 2D (uniformidade e número de elementos defeituosos). Por outro lado, no mesmo período, a tecnologia de fotodetectores à base de poços quânticos (QWIP - quantum well infrared photodetectors) surgia como uma alternativa interessante para esse problema (SARUSI, 2003).

A evolução dos sistemas de imageamento térmico está estreitamente relacionada aos progressos na tecnologia dos detectores de infravermelho e às necessidades no campo bélico.

Em aplicações militares, vigilância, detecção e rastreamento de alvos podem ser feitos utilizando-se de matrizes de detectores operando em uma única faixa espectral (single-color), se os alvos forem fáceis de serem identificados. Entretanto, quando o alvo e/ou a radiação de fundo estão indefinidos, ou podem variar durante o engajamento, uma única faixa espectral não é suficiente. Nestes casos, detectores com duas ou mais bandas espectrais (multicolor) permitem uma grande melhora no desempenho. A discriminação de simulacros e destroços também é grandemente otimizada pela detecção simultânea de várias faixas (cores). Em suma, enquanto a radiação detectada por um sensor em uma única faixa de comprimento de onda (“single-color”) é útil para a discriminação, uma estimativa das características térmicas, ou seja, uma identificação requer de duas a quatro faixas (“multicolor”). Sensores para vigilância aérea, instalados em aeronaves, e para mísseis interceptadores voando na atmosfera detectam um alvo quente, em geral, com uma elevada radiação de fundo (high background irradiance) devido ao espalhamento da radiação solar e à superfície aquecida da Terra. Este tipo de aplicação requer acurada medição e subtração da radiação de fundo para detectar o sinal do alvo. Diferentemente, mísseis interceptadores voando acima da atmosfera e sensores baseados

no espaço (satélites) tipicamente encontram alvos relativamente frios, com baixos níveis de radiação de fundo (TIDROW, 2001).

Com o advento da Guerra do Golfo, em 1990, a simples detecção de um alvo não era mais suficiente. As forças americanas somente tinham autorização para abrir fogo se o alvo fosse perfeitamente identificado (SARUSI, 2003). Isso exigia melhor resolução e contraste, especialmente em relação ao fundo (“background”). A primeira demandava maior número de elementos na matriz de detectores, o que por sua vez exigia aumento da área total, redução da área de cada elemento, maior sensibilidade e maior sofisticação dos processos de fabricação. Além disso, para melhorar o contraste, tornava-se necessária a detecção em múltiplas faixas de comprimento de onda (“multicolor”). Buscando atingir estes requisitos surgem os detectores da terceira geração, abrangendo estruturas mais complexas com detecção em pelo menos duas faixas de comprimento de onda simultaneamente (“two-color detector”).

As matrizes de detectores de HgCdTe que operam em duas faixas de comprimento de onda (duas cores) baseiam-se numa tripla camada de heterojunção tipo n-p-n. Verticalmente, esta configuração (FIG. 1.18) propicia a formação de duas junções p-n (dois detectores) em um mesmo elemento da matriz. A radiação incide simultaneamente sobre ambos os detectores, sensíveis a diferentes comprimentos de onda. A radiação de maior comprimento de onda passa direto por esta camada, sendo detectada na camada seguinte. A FIG. 1.19 apresenta curvas de resposta espectral para detectores de duas faixas (“two-colour”) em diferentes combinações de comprimento de onda. Estas estruturas requerem versatilidade no crescimento das multicamadas, sofisticada tecnologia de processamento das matrizes e maior complexidade na eletrônica de leitura, pois passa a necessitar de dois circuitos por elemento da matriz (ROGALSKI, 2000).

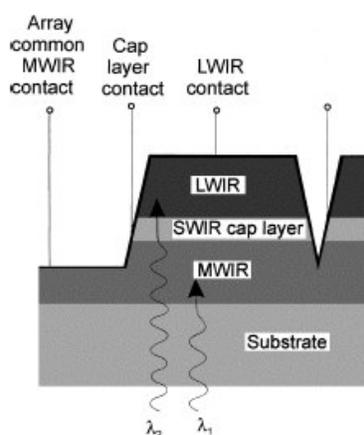


FIG. 1.18 – Representação esquemática de um detector de infravermelho com duas faixas de detecção (duas cores) em uma estrutura n-p-n (ROGALSKI, 2000).

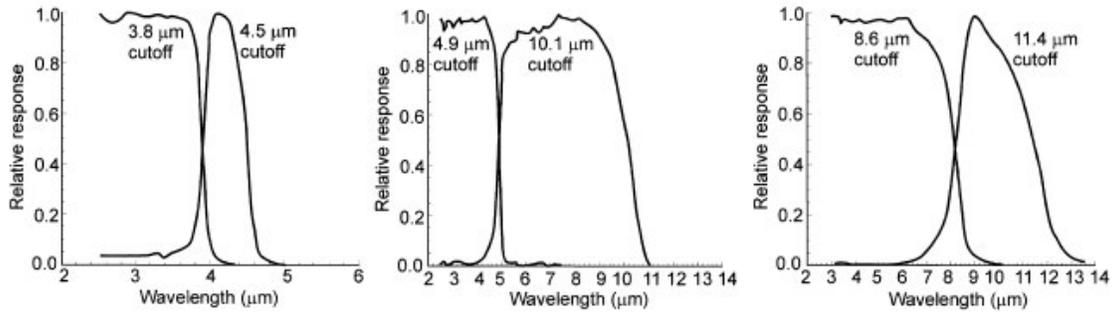


FIG. 1.19 – Curvas de resposta espectral para detectores de HgCdTe (duas cores) em várias combinações de comprimento de onda (ROGALSKI, 2000).

Estes sistemas permitem discriminar a temperatura absoluta e a assinatura térmica de objetos, proporcionando uma nova dimensão de contraste. Os detectores “multicolor” também permitem a utilização de algoritmos avançados de processamento de cores que aumentam a sua sensibilidade, quando comparados aos dispositivos “singlecolor”. Além de extremamente importantes para o processo de identificação de alvos, estes sensores têm importante papel no monitoramento remoto do planeta e na astronomia (ROGALSKI, 2000).

Além do HgCdTe, os QWIP também oferecem elevada sensibilidade com capacidade para detecção multiespectral nas faixas do MWIR, LWIR e VLWIR (TIDROW, 2001). Os QWIP são mais simples de serem fabricados, mantendo boa uniformidade e baixo custo. Entretanto, apresentam detectividade inferior ao HgCdTe e necessitam de resfriamento a temperaturas mais baixas (ROGALSKI, 2000).

Um outro aspecto interessante a considerar é que diversos objetos refletem luz polarizada, diferentemente do “background” que é não polarizado. Deste modo, uma outra vertente no desenvolvimento dos sensores de terceira geração é a detecção de luz polarizada como forma de obter melhor contraste. Além disto, o eterno requisito de redução de custos continua sendo fundamental (SARUSI, 2003).

Sarusi (SARUSI, 2003) fez uma correlação entre as gerações de equipamentos para imageamento no infravermelho e suas aplicações, conforme apresentado na FIG. 1.20.

Há hoje quatro tecnologias que podem ser compatíveis com os requisitos da terceira geração de sistemas infravermelhos: HgCdTe, materiais à base de antimônio, QWIP e microbolômetros não resfriados.

Fazendo comparações e perspectivas, Sarusi afirma que a tecnologia dos não resfriados deve substituir a dos resfriados para aplicações no infravermelho de onda curta (SWIR) e

média (MWIR). O HgCdTe deverá se limitar a cobrir o infravermelho médio, não servindo para o infravermelho longo, dada a não uniformidade das matrizes produzidas com o alto teor de mercúrio necessário a esta faixa. A família do antimônio pode ser uma alternativa, mas sua tecnologia ainda está em desenvolvimento. Por outro lado, a tecnologia do QWIP, que está baseada no processamento do GaAs, já dominado, permite a fabricação de grandes matrizes de elementos trabalhando nas faixas do infravermelho longo (LWIR) e muito longo (VLWIR). O QWIP, sob resfriamento criogênico, deverá ser uma tendência para aplicações táticas (menores exigências) nestes comprimentos de onda, porém para aplicações a nível estratégico a sua baixa eficiência quântica o contra-indica (SARUSI, 2003).

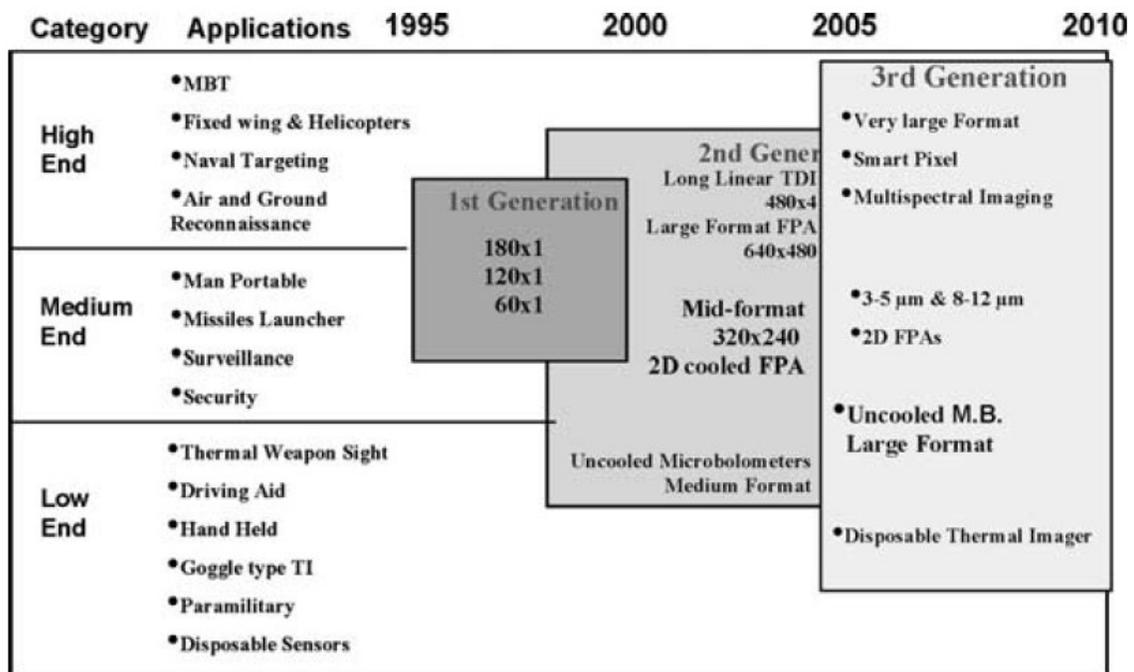


FIG. 1.20 - Aplicação de sensores de infravermelho, gerações, evolução e perspectiva (SARUSI, 2003).

Na opinião de Tidrow e Dyer, as matrizes de detectores não resfriados têm potencial para substituir os detectores resfriados no VLWIR. Entretanto, os detectores não resfriados desenvolvidos até o momento são menos sensíveis que os resfriados, têm uma taxa de varredura (“frame rate”) relativamente mais lenta e não têm intrinsecamente capacidade para serem multiespectrais (“multicolor”). Segundo estes autores, a maior parte do mercado comercial deverá ser dominado pelos detectores não resfriados, operando à temperatura ambiente, exceto para aplicações médicas ou científicas que exijam alta resolução e acurácia.

Além disto, novas tecnologias de bolômetros com alta sensibilidade abrem espaço para a utilização destes em aplicações espaciais. A grande vantagem neste caso é que estes sensores não tem uma vida útil limitada pelos resfriadores criogênicos (“coolers”), como ocorre com os detectores resfriados (TIDROW, 2001).

Desde o ano 2000, Rogalski (ROGALSKI, 2000) acreditava que o mercado, provavelmente, seria dominado pelas matrizes não resfriadas, exceto para aplicações médicas onde alta resolução e acurácia são necessárias. Conforme trabalho mais recente, Piotrowski e Rogalski (PIOTROWISK, 2004) afirmam que isto de fato ocorreu. Além disto, os autores citam que o próximo desafio aos detectores térmicos é obtenção de camadas absorvedoras mais finas, proporcionando redução da massa total dos elementos da matriz. No que diz respeito aos fotodetectores, os autores citam que novos materiais, como InAsSb, InTiSb e InSbBi, demonstram capacidade para operar sem resfriamento, com performance equivalente aos termodetectores. Entretanto ainda não existem dispositivos práticos baseados nesta tecnologia.

Almarsí (ALMARSÍ, 2006), em seu trabalho, descreve a modelagem e a fabricação de um microbolômetro não resfriado, a base de silício amorfo, que detecta duas faixas distintas de comprimento de onda. A estrutura do sensor (FIG. 1.21) é formada por um filme fino de silício amorfo (a-Si:H) suportado sobre o substrato de silício por uma ponte de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Uma fina camada de NiCr é usada para aumentar a absorção no infravermelho médio e longo. Um espelho móvel de alumínio, colocado sob o filme de silício amorfo, tem sua posição alterada entre duas posições, formando cavidades ressonantes. Estas cavidades, com 0,90 e 2,15  $\mu\text{m}$  de profundidade, maximizam a absorção óptica de 3 a 5  $\mu\text{m}$  e de 8 a 12  $\mu\text{m}$ , respectivamente, de modo a detectar duas faixas espectrais (cores) de uma mesma cena. A constante de tempo do detector é de aproximadamente 10 ms.

Um detector multiespectral (quatro faixas) para o infravermelho entre aproximadamente 3 e 25  $\mu\text{m}$ , baseado na tecnologia QWIP, foi recentemente desenvolvido por um grupo do California Institute of Technology, nos Estados Unidos da América. No formato matricial de 640 x 512 elementos, o detector baseia-se em quatro pilhas (“stacks”) de QWIP. A área total da matriz é subdividida em quatro subáreas, cada uma com 640 x 128 elementos, as quais são unicamente sensíveis a radiações de: 4 a 5,5  $\mu\text{m}$ ; 8,5 a 10  $\mu\text{m}$ ; 10 a 12  $\mu\text{m}$ ; e 13 a 15,5  $\mu\text{m}$  (BANDARA, 2005).

Na busca por novas tecnologias para sensores de infravermelho rápidos, não resfriados, a AGILTRON, Inc., empresa americana, vem desenvolvendo um sensor térmico de alta

velocidade de varredura usando uma leitura óptica fotomecânica (“high frame rate IR imaging using optical readout photomechanical sensor”). Tal sistema teria a vantagem de não necessitar de resfriamento (uncooled sensor), mas sem a desvantagem da limitação de velocidade de outros sensores desta categoria, tais como os bolômetros, os quais necessitam de certo tempo para aquecerem. O diferencial desta tecnologia está em separar a matriz sensora de infravermelho da estrutura integrada de leitura (CMOS). Uma camada, o sensor propriamente dito (photomechanical sensor chip), converte a radiação infravermelha incidente em radiação visível. Esta última, por sua vez é capturada por uma câmera CCD comum, formando a imagem. Não há autoaquecimento dos elementos da matriz sensora devido ao circuito de leitura. Um protótipo deste equipamento alcançou uma NETD (“noise equivalent temperature difference”) de 75 mK ( $f/0,8$ ) e possui velocidade suficiente para monitorar efeitos transientes. (SALERMO, 2007).

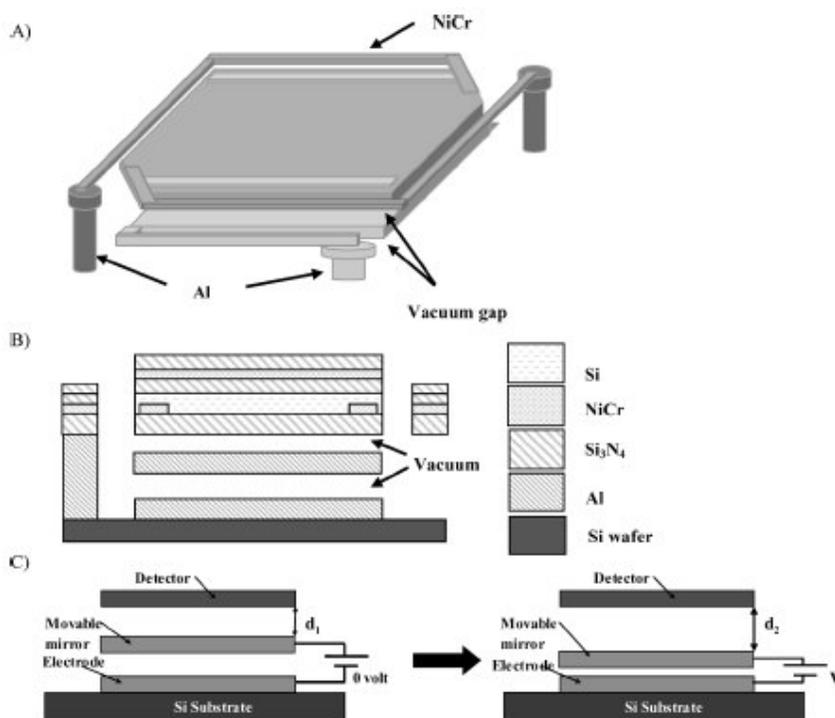


FIG. 1.21 – Estrutura esquemática do microbolômetro para duas faixas de comprimento de onda: a) vista superior, b) vista lateral; c) vista operacional (ALMARSÍ, 2006).

Um outro tipo de tecnologia que vem sendo estudada pela Universidade do Tennessee (Oak Ridge National Lab), EUA, para ser aplicada em sensores de infravermelho, são as “cantilevers”. De maneira bem simplificada, o princípio de funcionamento baseia-se no

aquecimento de uma fina e pequena haste (cantilever) pela radiação. Uma matriz de cantilevers é colocada no plano focal de um sistema óptico projetado para trabalhar no infravermelho. Um feixe de luz gerado por um diodo emissor de luz (LED) ilumina a superfície refletora dos elementos da matriz (cantilevers). Uma lente do sistema óptico concentra a radiação infravermelha sobre a camada sensora. Ao aquecer, os elementos desta região se dilatam e mudam o ângulo de reflexão da luz. Uma câmera CCD captura o sinal e remonta a imagem. Chegou-se a atingir uma NETD de 1K com equipamentos deste tipo (LAVRIK, 2007 e HUNTER, 2007).

### 1.5. SITUAÇÃO ATUAL (ESTADO DA ARTE)

Atualmente há poucos países no mundo que detêm a tecnologia de fabricação de sensores de infravermelho. Na maioria das vezes as pesquisas são desenvolvidas e ou financiadas pelos Departamentos de Defesa, com vistas a aplicações militares. Aplicações comerciais civis surgem, em geral, como “subprodutos” do desenvolvimento militar (aplicação dual), com sensores de baixo custo. Desenvolvem-se também pesquisa e fabricação de sensores para aplicações específicas em radioastronomia.

Steven Botts (BOTTS, 2008) diz existir cerca de 140 a 150 fabricantes de câmeras de imagem térmica, mas apenas de 10 a 15 delas detêm a tecnologia de fabricação de componentes e sensores. A grande maioria tem como principal cliente as forças armadas de seus países. Entretanto, o mercado civil vem se ampliando cada vez mais, especialmente com a utilização de sensores não resfriados. Em 2006, mais de 115 mil sistemas detectores foram vendidos.

No que concerne a câmeras de imageamento no infravermelho, os preços variam de US\$ 5,000.00 (equipamentos de baixa resolução) até US\$ 100,000.00 ou mais, dependendo de sua aplicação e características técnicas. Este mercado em expansão movimentou US\$ 2 bilhões em 2007 e, segundo projeções, deverá dobrar até 2012 (BOTTS, 2008).

A seguir será apresentado um pequeno extrato do estado-da-arte em alguns países pesquisados. Este extrato não tem a pretensão de ser completo nem conclusivo a respeito do que existe no mundo, sendo apenas o resumo da pesquisa bibliográfica feita abordando os países tecnologicamente mais adiantados nesta área.

### 1.5.1. ALEMANHA

Matrizes bolométricas vêm sendo desenvolvidas no Instituto Max-Planck desde a década de 1990 para fins astronômicos. Um pequeno sistema de sete elementos, baseado em germânio dopado, operando a 300 mK, entrou em operação em 1992 no telescópio IRAM 30-m, sendo utilizado com sucesso (KREYSA, 1999).

No país, a empresa AIM INFRAROT-MODULE, uma subsidiária de uma parceria (shareholding) entre a Diehl BGT Defence e a Rheinmetal Defence Electronics, desenvolve e fabrica detectores de infravermelho de 1ª, 2ª e 3ª gerações, além de módulos e câmeras para sistemas de visão termal a base de HgCdTe e QWIP. Ela também projeta e fabrica circuitos de leitura (ROIC – Read Out Integrated Circuits) e resfriadores Stirling para os próprios sensores ou para seus clientes. Já realizou projetos conjuntos com entidades governamentais e empresas privadas dos EUA e da França.

Recentemente, a AIM desenvolveu, em conjunto com o Instituto para Física Aplicada (IAF) da Fraunhofer Gesellschaft, uma matriz plana de sensores “dual-band” baseada em GaAs/GaAlAs-QWIP para 3 a 5µm e 8 a 12µm. A matriz é composta de 384x288x2 elementos com 40 µm de largura cada, atingindo um NETD inferior a 35 mK. Em 2006, a AIM venceu uma concorrência para fornecer câmeras termais não resfriadas, com peso inferior a 200 gramas e baixo consumo de energia, para os veículos aéreos não tripulados da Alemanha (AIM, 2007).

Na década de 1990, seguindo um programa de modernização da OTAN (Organização do Tratado do Atlântico Norte), o governo alemão lançou um programa de modernização chamado “German Infantryman of the Future” (homem de infantaria alemão do futuro). Após diversas etapas, em 2000 ficaram definidos os requisitos técnicos e operacionais. Dentre os componentes optrônicos estão especificados intensificadores de imagem (visão noturna) para todos os soldados e dois equipamentos de visão termal por unidade de combate (pelotão). Em 2004 a AIM iniciou a produção dos HuntIR, equipamentos de visão termal à base de HgCdTe, resfriado a 95 K, com uma matriz sensora de 384x288 elementos de 24 µm operando no infravermelho médio. O sistema optrônico completo, conforme definido pelo programa, que inclui até dispositivos de localização, será desenvolvido pelas empresas Heckler&Koch, AIM, Jena-Optronik and Zeiss Optronics (BREITER, 2007).

Ainda existe também na Alemanha uma empresa recentemente fundada (2005), a IRCAM, especializada em fabricação de câmeras infravermelhas, lentes e softwares para análise termográfica (IRCAM, 2007).

### 1.5.2. AUSTRÁLIA

Na Austrália, a Electro-Optic Sensor Design é uma empresa de consultoria técnica que oferece serviços de projeto, processamento e análise de sensores ópticos de visão noturna. Produz sensores não resfriados de infravermelho utilizando matrizes bolométricas à base de platina ou silício amorfo, tais como o LCTUI (FIG. 1.22).

Os bolômetros são desenvolvidos pela Defence Science and Technology Organisation (DSTO), órgão do departamento de defesa australiano responsável pela área de ciência e tecnologia e posteriormente licenciados para exploração econômica pela Electro-Optic (EOSD, 2007).

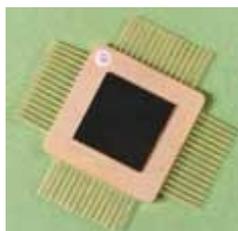


FIG 1.22 - Low Cost Uncooled Thermal Imager (LCUTI), sensor fabricado pela Electro-Optic Sensor Design, constituído de uma matriz de silício amorfo de 160x128 elementos (EOSD, 2007).

### 1.5.3. CHINA

A pesquisa na área de sensores de infravermelho na China desenvolve-se basicamente em dois centros. O primeiro deles é a Universidade Huazhong de Ciência e Tecnologia (Huazhong University of Science & Technology), na cidade de Wuhan, onde há um Departamento de Engenharia Optoeletrônica cujo objetivo principal é a formação de pessoal especializado nesta área do conhecimento (HUST, 2007). No mesmo campus, está também localizado o Laboratório Nacional (Chinês) para Optoeletrônica (Wuhan National Laboratory for Optoelectronics - WNLO). Com uma equipe de aproximadamente 240 pesquisadores, o

WNLO é parte integrante do sistema nacional de inovação científica da China. Sua missão é tornar-se um centro de referência em inovação na área de optoeletrônica na China, dando suporte tecnológico para a indústria chinesa neste setor através da transferência de tecnologia, em especial para o "Wuhan Optics Valley of China", região que concentra a maioria das empresas do setor (ADSABS, 2007 e MOST, 2007).

O segundo centro de pesquisas é o Laboratório Nacional (chinês) para Física do Infravermelho, do Instituto de Física Técnica de Shanghai, um órgão da Academia Chinesa de Ciências. Este instituto, criado em 1958, inicialmente teve como objetivo a pesquisa nas áreas da física do estado sólido e eletrônica. Entretanto, a partir de 1964, sua ênfase passou a ser a pesquisa e desenvolvimento na física do infravermelho e em optoeletrônica. Com mais de 700 pessoas trabalhando, dentre pesquisadores, professores, engenheiros e alunos de pós-graduação, o Instituto vem realizando pesquisas em materiais e dispositivos para o infravermelho, em particular, detectores à base de HgCdTe, desde elementos simples até matrizes (focal plane arrays). Desde 1985, o instituto já consolidou 180 patentes nacionais e está integrado a diversas empresas da região, tais como a Shanghai Tech-Phys Optoelectronics Co. Ltd. e a Sino-Japanese "joint venture" Shanghai Nicera Sensor Co. Ltd. (CST, 2007).

A indústria optoeletrônica da China teve seu início na década de 1960. As seis maiores bases de desenvolvimento das empresas do ramo optoeletrônico daquele país estão nas cidades de Beijing, Wuhan, Shanghai, Shijiazhuang, Shenzhen, e Changchun. Nestas regiões estabeleceram-se zonas de desenvolvimento científico tecnológico, apoiados por Centros de pesquisa governamentais. Existem cerca de trinta empresas de médio e grande porte que atuam no mercado de infravermelho. O grande mercado potencial, a abundância de recursos humanos (engenheiros) qualificados e o baixo custo da mão-de-obra têm atraído investidores estrangeiros. As vendas de câmeras térmicas para inspeção industrial e vigilância vêm crescendo rapidamente. A câmera HH9001 (FIG. 1.23), da empresa ShenZhen HuangHe Digital Technology CO., LTD. é um exemplo de uma câmera ativa (possui LEDs para iluminar a cena), que opera no infravermelho próximo, fabricada naquele país.



FIG 1.23 – Câmera chinesa HH9001, da empresa ShenZhen HuangHe Digital Technology CO., LTD. que opera no infravermelho próximo (HHDIGITAL, 2007).

#### 1.5.4. CORÉIA DO SUL

Na Coréia do Sul, a empresa I3SYSTEM Corp. desenvolve e produz sensores de infravermelho à base de HgCdTe. Tal como em outros países, a empresa atua como braço executor de um projeto de longo prazo coordenado e financiado por um órgão governamental, neste caso a Agência para Desenvolvimento da Defesa (Agency for Defence Development). De acordo com o projeto, a empresa segue um plano de metas estabelecido desde 2002. De acordo com este planejamento, a empresa iniciou o projeto produzindo um FPA de 128x128 elementos. O produto mais recente é um sensor matricial de 320x256 elementos de HgCdTe de 30  $\mu\text{m}$  cada, com um NETD de 19 mK (CHOI, 2007).

Todas as demais tecnologias envolvidas na fabricação do sensor, tais como o projeto do circuito integrado de leitura (ROIC), o processo de hibridização entre a matriz de HgCdTe e o ROIC (utilizando contatos de índio) e o encapsulamento foram estudadas e realizadas no próprio país. O projeto continua em andamento buscando aumentar o número de elementos da matriz.

#### 1.5.5. ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA

Desde o final da Segunda Guerra Mundial, com o desenvolvimento dos primeiros sensores resfriados à base de sais de chumbo, os EUA lideram a tecnologia do infravermelho. No início da década de 1970, através de programas financiados pelo governo americano, surgem os primeiros sensores à base de HgCdTe. Nas décadas seguintes, desenvolveram-se as

estruturas lineares de primeira geração e as matrizes de segunda e terceira gerações de detectores de infravermelho.

Paralelamente, na década de 1980, o Laboratório de Visão Noturna do Exército Americano (U.S. Army Night Vision Laboratory), que atualmente faz parte do NVESD (U.S. Army's Night Vision and Electronic Sensors Directorate), e a Agência de Projetos de Pesquisas Avançadas de Defesa (Defense Advanced Research Projects Agency – DARPA) iniciaram as pesquisas em microbolômetros através da empresa Honeywell International Inc. Esta pesquisa transcorreu em completo sigilo, tendo seus resultados sido divulgados apenas em 1992 (LIGER, 2005). O produto contratado era um sensor tipo bolômetro com aproximadamente 80.000 elementos e uma NETD de  $0,3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . A opção adotada pela Honeywell foi usar uma matriz bidimensional de elementos de  $\text{VO}_x$  com TCR de  $2\% \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ . O  $\text{VO}_x$  era depositado sobre pontes de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) que eram suportadas por braços fabricados sobre o circuito integrado de leitura (ROIC). Esta estrutura assegurava isolamento térmico e estava desenhada para ser um absorvedor muito eficiente. Em 1991 a Honeywell entregou um sensor com uma matriz de  $336 \times 240$  elementos de  $50 \text{ }\mu\text{m}$  cada, com uma NETD de  $0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (KRUSE, 2001 – pág 11).

No mesmo período, as mesmas agências governamentais financiaram as pesquisas da empresa Texas Instruments, hoje Raytheon Company, em matrizes piroelétricas à base de titanato de bário e estrôncio (BST) e bolômetros à base de silício amorfo (TISSOT, 2006). Em 1987 a empresa apresentou a primeira matriz não resfriada de  $100 \times 100$  elementos a base BST com NETD de  $0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Em 1990, aparece a primeira matriz de “alta densidade”, fruto de um programa (High-Density Array Development program – HIDAD) desenvolvido pelo laboratório de visão noturna do exército americano (US Army Night Vision Laboratories) e patrocinado pela Defence Advanced Projects Agency (DARPA). Este sensor, com uma NETD de  $0,08 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , era composto por uma matriz de  $245 \times 328$  elementos à base de BST (KRUSE, 2001, pág10). A FIG. 1.24 apresenta uma representação esquemática da evolução da tecnologia dos não resfriados nos EUA.

A maior potência militar do planeta na atualidade é também a líder mundial em tecnologia, produção e comercialização de equipamentos e sensores de infravermelho. Segundo Steven Botts (BOTTTS, 2008), especialista em comércio da Raython Vision Systems, existem hoje no mundo cerca de 140 empresas que comercializam equipamentos de visão termal, sendo 95% delas americanas. No gráfico da FIG. 1.25, que apresenta a distribuição do

mercado mundial de infravermelho, observa-se que 55 % dele é dominado por três empresas americanas: FLIR, L3, DRS.

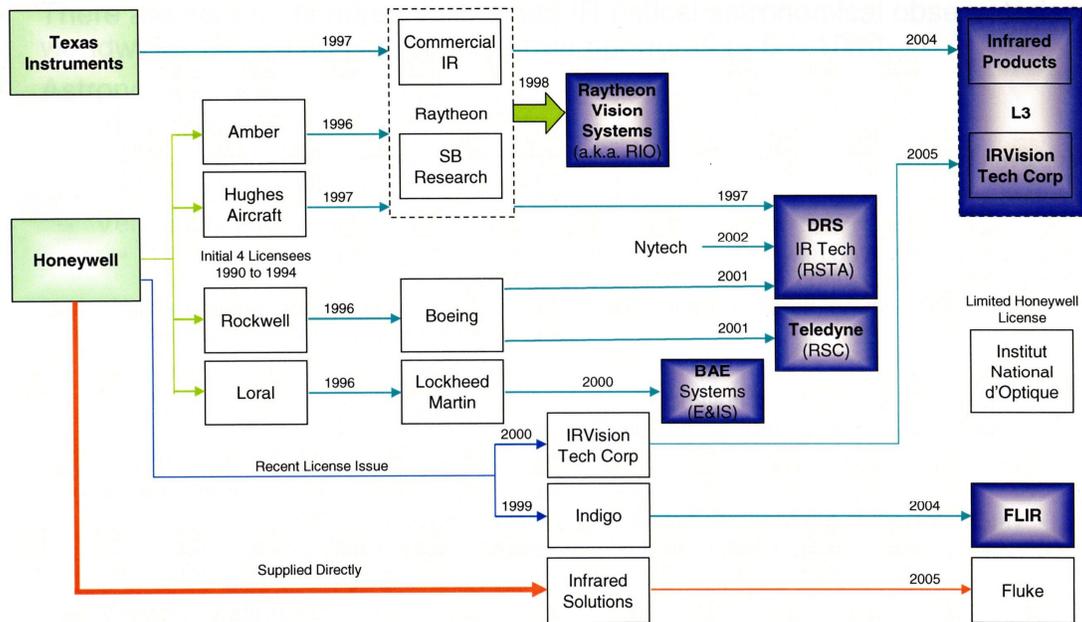


FIG. 1.24 - Representação esquemática da evolução da tecnologia dos não resfriados nos EUA (BOTTS, 2008).

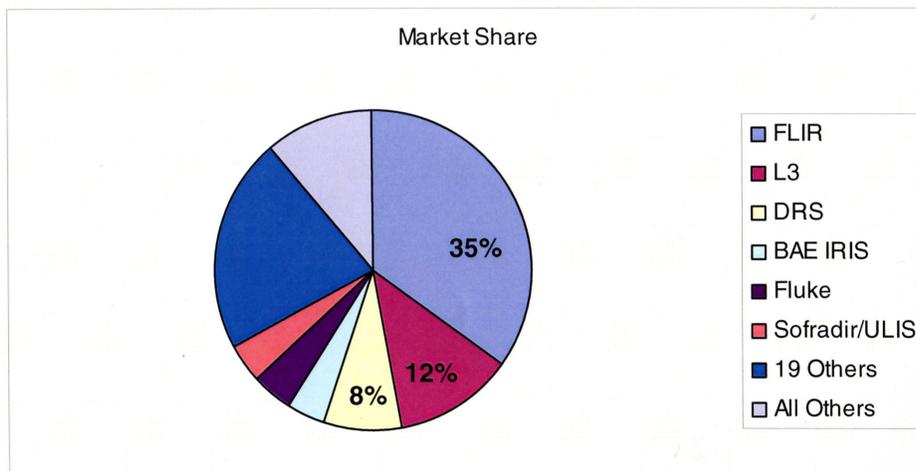


FIG. 1.25 – Distribuição do mercado mundial de infravermelho (BOTTS, 2008).

Diferentemente do que acontece na maioria das empresas, a FLIR atua predominantemente no mercado civil, comercializando câmeras de imageamento térmico para segurança de instalações, navegação, direção automotiva e manutenção. Esta companhia é hoje a maior do ramo de imagem térmica, com um faturamento da ordem de US\$ 779 milhões

em 2007. A empresa possui (dados de 2007) 1743 empregados, sendo 1165 nos EUA e 578 fora do país (2007 Annual Report FLIR Systems, Inc.).

As empresas Raytheon, DRS e L3 Communications têm como principal cliente as forças armadas americanas e lideram o mercado internacional de equipamentos de infravermelho para aplicações militares. Embora com menor inserção no mercado ainda existem naquele país as empresas Lockheed Martin, Goodrich, Judson e Opgal. Na FIG. 1.26 pode-se observar alguns dos equipamentos mais modernos produzidos por empresas americanas.



FIG. 1.26 – (a) Câmera SR-19 (FLIR, 2008); (b) hand-held thermal imager (DRS, 2008); (c) thermal weapon sight (RAYTHEON, 2008).

Uma área estratégica e em expansão nos Estados Unidos é a de equipamentos para aplicação espacial e em astronomia. O sensor Orion (FIG. 1.27), com uma matriz de 2048 x 2048 elementos, à base de InSb, produzido pela Raytheon Vision Systems, é a matriz com maior número de elementos do mundo e uma amostra da capacidade tecnológica americana. Com finalidade de aplicação em instrumentos científicos para astronomia, o sensor foi projetado para ter duas laterais abruptas. Isto permite que, utilizando-se quatro sensores numa configuração lado-a-lado, formando um quadrado, possa-se obter uma matriz de 4096 x 4096 elementos.



FIG. 1.27 - Sensor Orion da Raytheon Vision Systems. No lado esquerdo aparece uma foto do sensor Orion, com uma matriz de 2048x2048 elementos. No lado direito observa-se uma configuração de quatro sensores Orion, colocados lado a lado, formando uma matriz de 4096 x 4096 elementos (RAYTHEON, 2008).

### 1.5.6. FRANÇA

A França iniciou sua participação na área dos sensores de infravermelho na década de 1980, quando a SOFRADIR (Société Française de Détecteurs Infrarouge) começou a desenvolver detectores resfriados à base de HgCdTe. Pesquisas conjuntas com o CEA/LETI (Commissariat à l’Energie Atomique / Laboratoire d’Electronique, de Technologies et d’Information) permitiram o aperfeiçoamento tecnológico e a produção em escala comercial (SOFRADIR, 2006). O URANUS MW (FIG. 1.28) é um exemplo do que eles produzem. Este sensor, operando na faixa de 3 a 5  $\mu\text{m}$ , é composto por uma matriz resfriada de 640 x 512 unidades à base de HgCdTe com 20  $\mu\text{m}$  cada.



FIG. 1.28 – Sensor francês URANUS MW, fabricado pela SOFRADIR: a) matriz de detectores; b) sensor completo; c) exemplo de aplicação em câmera de alta resolução (SOFRADIR, 2006).

A crescente demanda em aplicações civis (observação terrestre e monitoramento do meio ambiente) e militares (discriminação e identificação de alvos) tem impulsionado o desenvolvimento de detectores multi-espectrais. O CEA/LETI desenvolveu um detector de terceira geração, de alta performance, a base de  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  que opera simultaneamente em dois comprimentos de onda (picos em 3 e 5  $\mu\text{m}$ ) no infravermelho de onda média (MWIR). Ele é composto basicamente de uma estrutura de quatro camadas com duas junções p-n, conforme representado esquematicamente na FIG. 1.29. A camada com 40% de fração molar de cádmio ( $X = 0,4$ ), não dopada, contribui para a detecção em 3  $\mu\text{m}$ , enquanto que a camada com 30% de fração molar de cádmio ( $X = 0,3$ ) contribui para a detecção em 5  $\mu\text{m}$ .

Existem atualmente trabalhando no LETI mais de 500 pessoas, dentre pessoal de pesquisa, desenvolvimento e produção. As recentes pesquisas buscam obter uma matriz sensora de HgCdTe, depositado sobre CdZnTe e Ge, com 1280x1024 elementos de 15  $\mu\text{m}$  (DESTEFANIS, 2007).

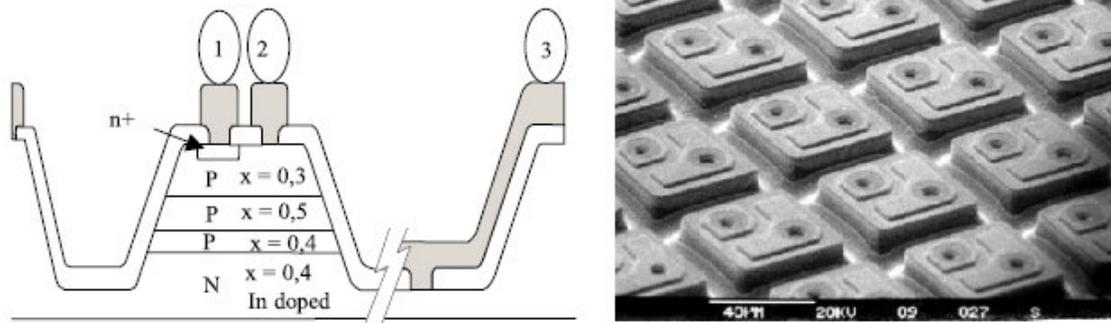


FIG. 1.29 - à esquerda) representação esquemática da estrutura de um elemento do detector bi-espectral à base de HgCdTe desenvolvido pelo CEA/LETI; à direita) uma micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do mesmo detector (TISSOT, 2002).

Com relação à tecnologia de microbolômetros não resfriados, a estrutura organizacional é formada pelo CEA/LETI, que realiza pesquisas na área de processos avançados de obtenção de microbolômetros, e pela ULIS, empresa francesa subsidiária da SOFRADIR, responsável pelo desenvolvimento do processo de encapsulamento, industrialização e produção das matrizes de detectores. O CEA/LETI está envolvido no desenvolvimento de microbolômetros não resfriados à base de silício amorfo desde 1992, com aporte financeiro do Ministério da Defesa Francês. A transferência da tecnologia para a indústria começou em 2000 e, desde então, CEA/LETI e ULIS trabalham em conjunto buscando otimizar a performance e reduzir os custos de seus produtos (TISSOT, 2004).

O UL 03041 (FIG. 1.30) é um sensor, composto de uma matriz de 384 x 288 unidades de 35 x 35  $\mu\text{m}$ , não resfriadas, de silício amorfo, cujo espectro de detecção vai de 8 a 14  $\mu\text{m}$  (LWIR). Este sensor foi o escolhido pelo Exército Brasileiro para dotar o protótipo de luneta infravermelha para fuzil, hoje em desenvolvimento no Centro Tecnológico do Exército (CTEx).

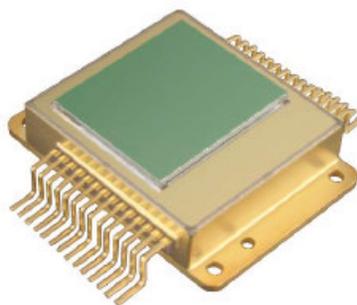


FIG. 1.30 – Sensor francês UL 03041, fabricado pela ULIS (ULIS, 2006).

Em 2004 o exército francês assinou contrato com a empresa, também francesa, Sagem Défense Sécurité, para o desenvolvimento e produção das primeiras séries de equipamentos modulares para seus soldados, chamado Felin V1 (versão 1). O sistema integra sensores termais não resfriados acoplados ao armamento, visores acoplados ao capacete, sistema de orientação, computador portátil e equipamento de comunicações. A entrega das mais de 30.000 unidades está prevista para até o final de 2009. Já existe o plano de iniciar a produção do Felin V2 (versão 2) em 2015 (Le SUEUR, 2007; SAGEM, 2007).

#### 1.5.7. ISRAEL

O Soreq Nuclear Research Center é um instituto de pesquisa e desenvolvimento vinculado à Comissão de Energia Atômica de Israel. Atua nas áreas de medicina nuclear, testes não destrutivos, componentes espaciais, crescimento de cristais, laser, optrônicos, incluindo o desenvolvimento de detectores de radiação. Dentro da área de optrônicos há um grupo que trabalha com crescimento de camadas epitaxiais de HgCdTe. Recentemente, o grupo tem desenvolvido trabalhos com InAsSb, obtendo filmes com boas cristalinidade e morfologia.

Do ponto de vista comercial, a empresa ELOP, integrante do conglomerado ELBIT, é a fornecedora de equipamentos de imagem termal para o exército israelense.

#### 1.5.8. ITÁLIA

A Itália possui empresas transnacionais instaladas em seu território (FLIR e Selex/Galileo Avionica) que fabricam equipamentos completos de visão termal, mas os detectores utilizados são importados.

O consórcio CREO (Centro Ricerche Elettroottiche) dispõe de toda a instrumentação necessária para a caracterização de matrizes de sensores de infravermelho com as mais diversas características (LIBERATORE, 2002). Este consórcio engloba centros de pesquisa e pequenas empresas que trabalham no desenvolvimento tecnológico de materiais, dispositivos e sistemas optoeletrônicos, particularmente no campo do infravermelho.

### 1.5.9. JAPÃO

A NEC (Nippon Electric Company) foi fundada em 1899 tendo como atividades principais a produção, venda e manutenção de telefones. (NEC, 2007). A empresa hoje é uma mega corporação, com fábricas e laboratórios espalhados por todo o mundo. No que tange a imageamento térmico, a empresa produz sensores não resfriados e câmeras de visão termal.

O primeiro sensor de infravermelho, desenvolvido pela NEC em 1994, foi uma matriz bolométrica à base de titânio com 128x128 elementos com 50  $\mu\text{m}$  cada. Em 1996 a empresa produziu seu primeiro bolômetro a base de  $\text{VO}_x$ , sendo este uma matriz de 256x256 elementos com 50  $\mu\text{m}$  cada. Desde esta época, constantes pesquisas foram realizadas buscando-se aumentar o número de elementos (pixels) da matriz e reduzir o tamanho (área superficial) de cada elemento. Em 2006, a NEC lançou seu mais novo sensor, o HX3100, uma matriz bolométrica à base de  $\text{VO}_x$  com 640x480 elementos de 23,5  $\mu\text{m}$  cada e NETD inferior a 75 mK. Há também o sensor HX0830, uma versão menor do anterior (menor área total e menor peso), com uma matriz de 320x240 de idênticas características.

A NEC possui atualmente cerca de 1600 empregados no Japão e mais de 200 espalhados pelo mundo (Alemanha, Estados Unidos e China) trabalhando em pesquisa e desenvolvimento em diversas áreas como eletrônica, informática e materiais (semicondutores, nanotubos de carbono, etc.).

A outra empresa japonesa do setor optoeletrônico é a Hamamatsu, fundada em 1953. Com mais de 2500 funcionários, a Hamamatsu possui seis fábricas e dois grandes laboratórios de pesquisas no Japão, além de escritórios espalhados por todo o mundo. Na área do infravermelho, a empresa produz sensores à base de InGaAs, InSb, InAs, PbS, PbSe, HgCdTe (HAMAMATSU, 2007).

Os seus fotodiodos à base de InGaAs trabalham na faixa de comprimento de onda de 0,9 a 2,6  $\mu\text{m}$ , dependendo do modelo. O modelo G9494-512D possui um arranjo linear com 512 elementos de 25  $\mu\text{m}$  cada, operando no SWIR. Com os materiais PbS, PbSe, InAs e InSb a Hamamatsu fabrica sensores de um único elemento, de diversos tamanhos, trabalhando resfriados ou não, na faixa de comprimento de onda de 1 a 6,7  $\mu\text{m}$ , dependendo do modelo.

Esta empresa também fabrica pequenos detectores (área máxima de 1 x 1 mm) resfriados a base de HgCdTe, que operam na faixa de comprimento de onda de 2 a 14  $\mu\text{m}$ . Produzem também sensores tipo “dual color”, empregando dois materiais conjuntamente, tais

como Si/InGaAs, Si/PbSe, Si/PbS possuindo resposta espectral desde o ultravioleta até o infravermelho médio.

#### 1.5.10. REINO UNIDO

A primeira geração de sensores para imageamento térmico de alta performance produzida no Reino Unido era baseada em um sistema de varredura opto-mecânico com uma matriz detectora de 4 a 16 elementos (detector SPRITE) de HgCdTe, desenvolvida no final da década de 1970, no então Royal Signals and Radar Establishment, estabelecimento de pesquisa científica do Ministério da Defesa Britânico. Quase vinte anos após, surge a segunda geração de sensores, representada pelo detector STAIRS C (ainda em uso e comercializado pela Selex S&AS), baseado inicialmente em um sensor linear de aproximadamente 3000 elementos, também de HgCdTe, com varredura uniaxial (McEWEN, 2007).

Novas necessidades, como identificar claramente os alvos inimigos antes de abrir fogo e a ampla proliferação dos sensores de 1ª e 2ª gerações dentre organizações para-militares e terroristas, levaram o governo britânico a buscar desenvolver uma terceira geração de sensores de infravermelho. Como consequência, em novembro de 2005, é lançado o Programa Albion a ser executado por um consórcio entre as empresas britânicas Selex S&AS, QinetiQ e Thales, com ênfase em dois objetivos particulares: menor custo e melhor performance que os sensores atuais.

A primeira fase do programa prevê a fabricação de dois sensores convencionais de alta resolução para MWIR e LWIR. Paralelamente, será desenvolvido um sensor para o LWIR pequeno e de baixo custo utilizando-se de uma eletrônica de leitura “inteligente” (“SMART ROIC”), de modo a alcançar ultra-alta sensibilidade. A segunda etapa do projeto é a industrialização dos sensores desenvolvidos.

A idéia inicial neste projeto era a utilização do InSb como material fotossensível. Entretanto, dado que a tecnologia para produção dos sensores à base de HgCdTe, historicamente naquele país, já se encontrava bem estabelecida e atendia perfeitamente aos requisitos de eficiência e faixas de comprimento de onda, optou-se pelo segundo tipo.

A técnica para crescimento das estruturas de HgCdTe empregada é a MOVPE (Metal Organic Vapour Phase Epitaxy), desenvolvida na década de 1980 pelas QinetiQ e Selex S&AS. Por esta técnica é possível crescer estruturas detectoras de boa qualidade, utilizando-

se de substratos de silício, com camadas intermediárias de CdTe ou GaAs crescidas epitaxialmente. Segundo McEwen (McEWEN, 2007), a vantagem no uso do substrato de silício está em minimizar o stress a que o dispositivo é submetido quando todo o conjunto passa por ciclagem térmica (temperatura ambiente / criogênica). Entretanto, o pré-processamento do substrato de silício (deposição de camadas intermediárias) é muito oneroso, ferindo um dos objetivos do projeto. Além disto, do ponto de vista estratégico, existem poucos fornecedores, a nível mundial, do substrato já processado, o que poderia comprometer o futuro do programa.

Por outro lado, crescer HgCdTe sobre substratos de GaAs é relativamente de baixo custo. O problema, segundo McEwen (McEWEN, 2007), está na diferença entre os coeficientes de dilatação térmica (“thermal mismatch”) entre o substrato de GaAs e o silício do circuito integrado de leitura (ROIC). Desenvolveu-se, então, um processo por banho químico através do qual todo o GaAs é removido, deixando-se apenas os diodos de HgCdTe para acomodarem o stress decorrente da ciclagem térmica. Alguns dispositivos produzidos desta maneira foram submetidos a 3500 ciclos térmicos por imersão em banho criogênico sem apresentar qualquer alteração em seu funcionamento, demonstrando a eficácia da técnica. Este novo processo reduziu de maneira significativa os custos de produção e vem sendo adotado no programa.

Um outro desafio do programa é aumentar a resolução do sensor. Para isto é necessário aumentar o número de elementos (pixels) da matriz. Entretanto, aumentando simplesmente este número, aumenta também a área total da matriz, aumentando o encapsulamento, gerando a necessidade de resfriadores mais potentes e de sistemas ópticos maiores. Tudo isto aumenta os custos, o que é indesejado. A solução para aumentar a resolução sem alterar o tamanho da matriz é diminuindo o tamanho dos seus elementos. Sendo assim, o detector para MWIR do programa Albion está sendo projetado para ter 1024x768 elementos de 16  $\mu\text{m}$  cada, com uma NETD esperada de 20 mK ou menor. Esta redução de área dos elementos provoca, por sua vez, uma série de novos desafios entre eles a obtenção de uma estrutura com bom fator de forma do elemento. Este problema já foi solucionado pelo uso de um processo de um ataque a seco da superfície, cujo resultado pode ser visto na FIG. 1.31.

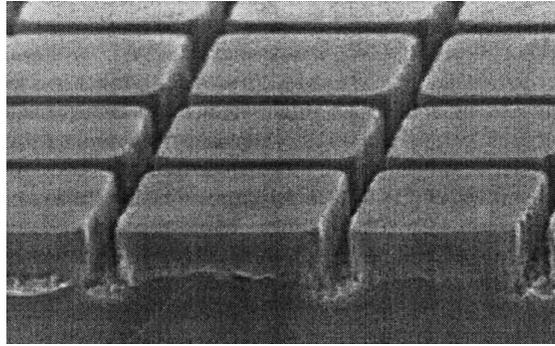


FIG. 1.31 – Alto fator de forma das estruturas geradas por ataque a seco da superfície (McEWEN, 2007)

Circuitos de leitura inteligentes (Smart ROICs) experimentais foram desenvolvidos pela QinetiQ durante a fase de pesquisa e desenvolvimento do programa Albion. O diferencial está num circuito eletrônico capaz de subtrair o ruído de fundo (background). A distribuição da NETD para uma destas matrizes experimentais é apresentada na FIG. 1.32., demonstrando uma significativa melhora na sensibilidade térmica. Obviamente, um circuito “inteligente” é muito mais complexo que um circuito convencional de leitura e isto limita o tamanho mínimo dos elementos da matriz. Desta forma, o detector que está sendo desenvolvido pelo programa Albion tem uma matriz de 320x256 elementos com 30  $\mu\text{m}$  cada.

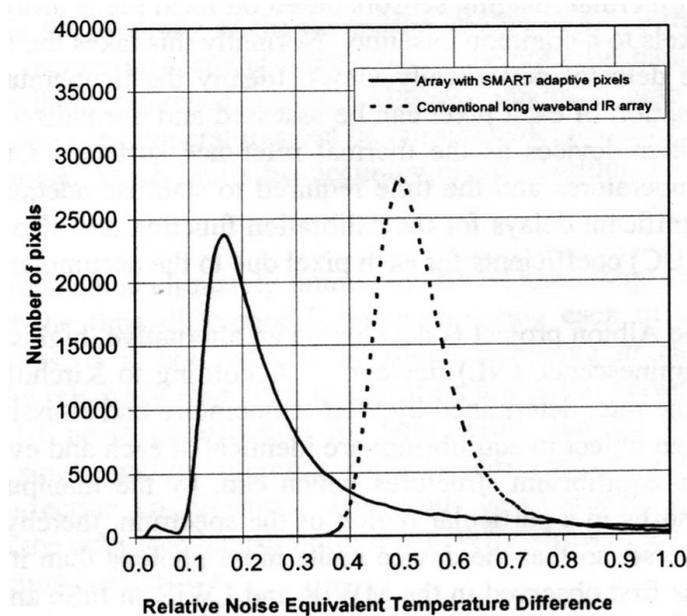


FIG. 1.32 – Medida relativa de NETD com e sem função “SMART” (McEWEN, 2007).

### 1.5.11. BRASIL

Pesquisadores da Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação e do Centro para Componentes Semicondutores da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) desenvolveram diversas etapas da fabricação de um bolômetro à base de silício policristalino para operar na faixa do infravermelho muito distante (VLWIR), dentre elas: deposição do filme termossensível, obtenção da estrutura auto-sustentada (micromachining) e deposição da camada absorvedora. Entretanto, não desenvolveram a eletrônica de leitura, nem de uma estrutura tipo matricial, necessárias para a produção de um FPA completo.

Neste trabalho (NELI, 2006), os autores utilizaram substratos de silício, sobre os quais foram depositadas camadas de: óxido de silício; silício policristalino (camada resistiva termossensível); nitreto de silício (isolante elétrico); contatos de alumínio; e ouro negro (camada absorvedora). A FIG. 1.33 mostra uma micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do dispositivo produzido.

Medidas preliminares do dispositivo revelaram uma rápida resposta (1,27 a 2,00 ms) à radiação no comprimento de onda de 375  $\mu\text{m}$  (800 GHz). Não há referências à detectividade ou aos valores de TCR.

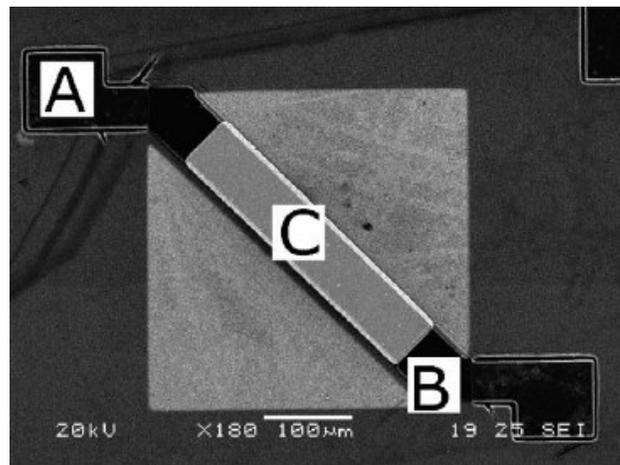


FIG. 1.33 – Microscopia Eletrônica de Varredura do sensor de infravermelho produzido, mostrando: a) contatos de alumínio; b) silício policristalino (material termossensível); c) camada de ouro negro (NELI, 2006).

Há um outro grupo no Laboratório de Semicondutores do Centro de Estudos em Telecomunicações (LabSem/CETUC) da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

(PUC-Rio) desenvolvendo pesquisas em sensores quânticos do tipo QWIP. Em 2006, Souza (SOUZA, 2006) defendeu sua dissertação de mestrado intitulada “Desenvolvimento de Fotodetectores de Infravermelho Distante Utilizando Transições Intrabanda em Poços Quânticos Múltiplos de GaAs/AlGaAs”. Neste trabalho, o autor cresceu as estruturas semicondutoras utilizando a técnica de epitaxia de fase vapor de metalorgânicos (MOVPE). Como resultado final obteve-se um fotodetector tipo QWIP de GaAs/AlGaAs com pico de detectividade em 9  $\mu\text{m}$ .

Sabe-se que existem pesquisas em desenvolvimento pelos centros tecnológicos do Exército e da Aeronáutica, entretanto tais projetos são desenvolvidos em caráter confidencial e, portanto, não puderam ser apresentados neste trabalho.

## 2. MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO

Conforme apresentado no Capítulo 1, a tecnologia de sensores de infravermelho é dual, ou seja, tem aplicações civis e militares igualmente importantes e rentáveis. Por ser um trabalho desenvolvido por um oficial do Exército no Instituto Militar de Engenharia era necessário e esperado que as pesquisas fossem voltadas para aplicações militares de interesse do Exército Brasileiro. Entretanto, é importante ressaltar que os resultados que serão apresentados podem e devem também ser utilizados para aplicações civis.

Com base em algumas apresentações realizadas no simpósio SPIE DEFENSE & SECURITY, realizado na cidade de Orlando, nos EUA, em abril de 2007, pode-se afirmar que na visão de futuro dos países mais desenvolvidos, a tecnologia termal é essencial para a defesa. Para americanos, alemães e franceses, o “Soldado do Futuro”, como é chamado, deverá estar equipado com:

- armamento individual;
- roupa com proteção balística;
- equipamento de comunicações individual;
- EQUIPAMENTO DE VISÃO TERMAL;
- sistema de localização digital (computador + GPS)

Para atingir este objetivo, as forças armadas destes países vêm desenvolvendo projetos de médio a longo prazos, integrados com universidades, centros de pesquisa e empresas privadas.

A vantagem tática e estratégica proporcionada por um equipamento de visão termal em um campo de batalha é imensa. Entretanto, o Brasil, como abordado anteriormente, ainda não domina plenamente esta tecnologia. Apesar de alguns esforços e resultados acadêmicos, o País ainda não fabrica nem equipamentos nem componentes em nível comercial, sendo dependente de sua importação. Embora a globalização econômica seja uma realidade, no campo militar isto não é necessariamente verdadeiro. Restrições e embargos comerciais podem surgir a qualquer hora, desarticulando toda uma estrutura de defesa nacional, baseada em importações. O ITAR (International Traffic in Arms Regulations), por exemplo, é um regulamento dos Estados Unidos que limita e controla toda a exportação e importação de equipamentos bélicos. Este regulamento é freqüentemente utilizado como justificativa para

negar a licença de exportação (Export Licence) até mesmo de matérias-primas que possam vir a ser utilizadas no desenvolvimento de equipamentos bélicos.

Sendo assim, o desenvolvimento tecnológico e a capacidade de produzir em seu próprio território todos os materiais de emprego militar (MEM) de que necessita é que proporcionam a um país a sua real soberania. Imersa nesta idéia central está a principal motivação para este trabalho: contribuir para o desenvolvimento da tecnologia brasileira de defesa, particularmente, na área de sensores de infravermelho.

Dentre as diversas opções de tipos de sensores, conforme apresentado no Capítulo 1, escolheu-se trabalhar com bolômetros por eles apresentarem as seguintes vantagens:

- 1) não serem seletivos em um amplo intervalo espectral;
- 2) não necessitarem de resfriamento, podendo trabalhar à temperatura ambiente;
- 3) utilizarem-se de materiais e técnicas de fabricação relativamente de baixo custo;
- 4) apresentarem um custo final do detector inferior (10 a 100 vezes) aos fotodetectores, permitindo uma aplicação dual (militar e civil).

Quando se pensa no desenvolvimento tecnológico necessário para produzir um termodetector tipo bolômetro, deve-se pensar em objetivos intermediários, passos necessários para se chegar ao objetivo final que é, pelo menos, um protótipo do sensor completo. De maneira bem sucinta pode-se estabelecer as seguintes etapas para o desenvolvimento de um bolômetro:

- a) obtenção do material termossensível;
- b) litografia para microusinagem (“micromachining”) da estrutura suspensa;
- c) deposição dos contatos;
- d) deposição da camada absorvedora (metal negro);
- e) encapsulamento;
- f) eletrônica de leitura.

Cabe ressaltar três aspectos. Primeiramente, em cada uma das etapas citadas há uma ampla gama de conhecimentos a serem explorados e que estão intimamente interconectados. Em segundo lugar, estas etapas não necessariamente são sucessivas, podendo ser desenvolvidas paralela e independentemente. Por último, estas são as etapas mínimas para se chegar a um elemento sensor, faltando ainda muito mais para se chegar a uma matriz, e mais ainda para um equipamento completo de imagem termal.

Portanto, este trabalho enquadra-se apenas na etapa de obtenção do material termossensível, não tendo a pretensão de atingir outras etapas do desenvolvimento de um

bolômetro. Testes e medidas realizados com um elemento sensor desenvolvido utilizando-se um filme de  $\text{VO}_x$  serviram apenas para avaliar e exemplificar a funcionalidade do material termossensível desenvolvido, não tendo a pretensão de ser considerado como o desenvolvimento de um detector.

O desenvolvimento de camadas termossensíveis de óxido de vanádio ( $\text{VO}_x$ ) para bolômetros não é algo novo. Esta aplicação do óxido de vanádio, bem como sua estrutura na forma de filme fino suspenso, foi divulgada pela primeira vez em 1995. No mesmo ano a empresa Honeywell apresentou o primeiro bolômetro à base de  $\text{VO}_2$ , desenvolvido e patentado (US Patent 5450053). Entretanto, nem a Honeywell, nem qualquer uma das empresas que hoje fabricam e comercializam bolômetros à base de  $\text{VO}_x$  divulgam como fabricaram seus sensores, muito menos como obtiveram as camadas termossensíveis.

Alguns trabalhos científicos foram publicados citando o processo de obtenção de filmes finos de  $\text{VO}_2$  e  $\text{VO}_x$ , os quais serão discutidos no Capítulo 5. Em quase a totalidade destes trabalhos, onde a técnica de deposição foi a de pulverização catódica, o alvo utilizado era de vanádio metálico. Um outro fator importante é que nestes trabalhos a temperatura de aquecimento dos substratos era bastante elevada, variando entre 300 e 800°C. Quando os substratos não eram aquecidos, geralmente era necessária a realização de um tratamento térmico posterior à deposição, em temperaturas superiores a 350 °C.

Durante a revisão bibliográfica foram encontrados apenas dois trabalhos em que os autores utilizaram alvos de  $\text{V}_2\text{O}_5$  (CASTRO, 2003 e TSAI, 2003) para obter um filme de  $\text{VO}_2$ , por pulverização catódica. Em ambos os trabalhos, as temperaturas de aquecimento de substratos ou de tratamentos térmicos eram iguais ou superiores a 300 °C.

O grande problema desses trabalhos acadêmicos, seja com alvos metálicos ou com alvos de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , é que as temperaturas de obtenção dos filmes são demasiadamente elevadas para a fabricação de um sensor monolítico. Nestes sensores, a estrutura de filme fino suspenso é produzida diretamente sobre o circuito integrado de leitura. Nestes casos a máxima temperatura possível é da ordem de 250 °C. Temperaturas superiores destroem o circuito integrado, e por conseqüência o sensor.

Seguindo uma tendência tecnológica, conforme será abordado na revisão bibliográfica, escolheu-se produzir filmes finos de  $\text{VO}_x$ , ao invés dos filmes de  $\text{VO}_2$ . O aspecto importante e inovador deste trabalho é que se está propondo uma nova via de obtenção direta de um filme de óxido de vanádio com elevado TCR, a partir de um alvo de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , especialmente eliminando-se a necessidade do tratamento térmico posterior à deposição do filme. As

principais vantagens em eliminar este pós-tratamento, que se mostrou necessário nos trabalhos anteriormente realizados, estão na simplificação, redução de custos e, principalmente, na compatibilidade do processo de fabricação do sensor sobre um circuito integrado.

### **3. OBJETIVO DO TRABALHO**

O objetivo deste trabalho é produzir diretamente filmes finos de óxido de vanádio de alto TCR, por pulverização catódica utilizando um alvo de  $V_2O_5$ , sem a realização de tratamentos térmicos posteriores à deposição.

## 4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 4.1. RADIOMETRIA

Em essência, um bolômetro é um sensor de radiação, sendo esta proveniente de um objeto distante. Qual é a relação entre a temperatura deste objeto, a radiação que ele emite e a radiação que chega ao detector? Esta é exatamente a área de interesse da radiometria.

A nomenclatura e a notação empregadas na radiometria, fotometria e quântica possuem palavras diferentes, mas que descrevem parâmetros análogos. Apesar das várias tentativas para uniformizá-las, diferentes autores empregam diferentes terminologias. A nomenclatura mais aceita é a empregada pelo International Commission on Illumination (CIE 1970) e pelo American National Standard Institute (ANSI/IES RP-16-1986) (VINCENT, 1989)

Nesta seção, serão abordados conceitos e equacionamentos essenciais para a compreensão do funcionamento de um bolômetro.

#### 4.1.1. FLUXO RADIANTE

O fluxo radiante ( $\Phi$ ), emitido ou recebido por um material, é a potência (W) da radiação eletromagnética emitida ou recebida (incidente) pelo mesmo.

#### 4.1.2. IRRADIÂNCIA E EXCITÂNCIA

A irradiância (E) ou incidância (termo menos usado) de uma superfície é a quantidade de fluxo irradiante (potência) que esta recebe por unidade de área ( $W/cm^2$ ). Similarmente, a excitância (M) é a quantidade de fluxo irradiante que esta emite por unidade de área ( $W/cm^2$ ).

#### 4.1.3. LEI DE PLANCK

A excitância é um parâmetro do corpo (qualquer ente que possua massa e volume) ou objeto emissor. Ela é regida por leis físicas que relacionam a potência emitida com o comprimento de onda da radiação e a temperatura deste emissor. A fórmula que a descreve idealmente é chamada de Lei de Planck. Esta lei dita como a transferência do calor radiante

varia em função da temperatura e do comprimento de onda, sendo apresentada na seguinte forma completa (EQ. 4.1):

$$M(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda kT} - 1)} \quad W/(cm^2 \cdot \mu m) \quad (4.1)$$

onde:

$c$  = velocidade da luz no vácuo  $\approx 2,998 \times 10^{10}$  cm/s ;

$h$  = constante de Planck  $\approx 6,626 \times 10^{-34}$  J.s ;

$k$  = constante de Boltzmann  $\approx 1,381 \times 10^{-23}$  J/K ;

$T$  = temperatura do corpo emissor em Kelvin;

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação emitida em  $\mu m$ .

Uma maneira muito utilizada de simplificar esta equação é substituir o expoente pela letra “x” e a inserir duas constantes, conforme apresentado na EQ. 4.2:

$$M(\lambda, T) = \frac{C_1}{\lambda^5 (e^x - 1)} \quad W/(cm^2 \cdot \mu m) \quad (4.2)$$

onde:

$$x = \frac{C_2}{\lambda T}$$

$\lambda \approx$  comprimento de onda em  $\mu m$ ;

$T$  = temperatura do corpo emissor em Kelvin;

$C_1$  = primeira constante para excitância radiante =  $2\pi hc^2 \approx 3,74 \times 10^4$  W.  $\mu m^4/cm^2$  ;

$C_2$  = segunda constante para excitância =  $hc/k \approx 14388$   $\mu m.K$  .

Há dois casos limites que são aproximações muito úteis e de especial interesse por razões históricas, quais sejam:

**Lei de Wien** (  $x \gg 1$  ou  $\lambda \leq \lambda_{pk}$  )

$$M(\lambda, T) = \frac{C_1}{\lambda^5 e^x} \quad (4.3)$$

**Lei de Rayleigh-Jeans** (  $x \ll 1$  ou  $\lambda \gg \lambda_{pk}$  )

$$M(\lambda, T) = \frac{C_1 T}{C_2 \lambda^4} \quad (4.4)$$

onde  $\lambda_{pk}$  é o comprimento de onda correspondente ao valor de máxima excitação.

Curvas de excitação em função do comprimento de onda, seguindo a Lei de Planck, são apresentadas nas FIG. 4.1 e 4.2.

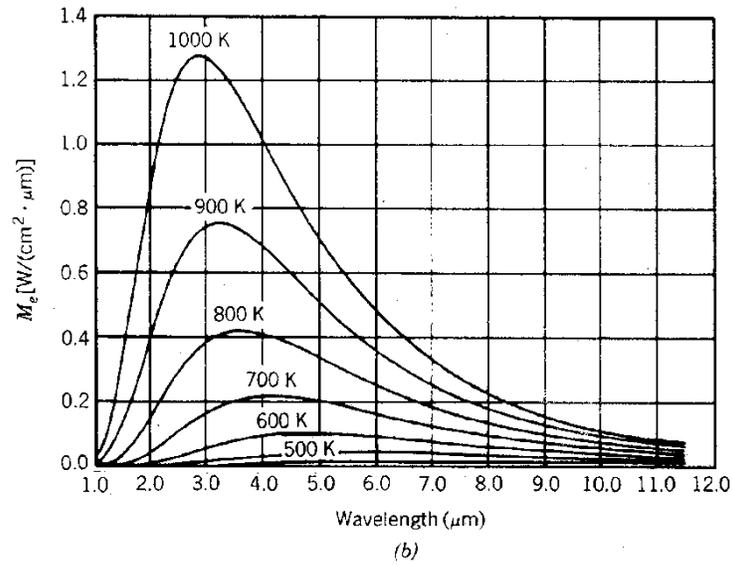


FIG. 4.1 – Excitação em função do comprimento de onda (VINCENT, 1989).

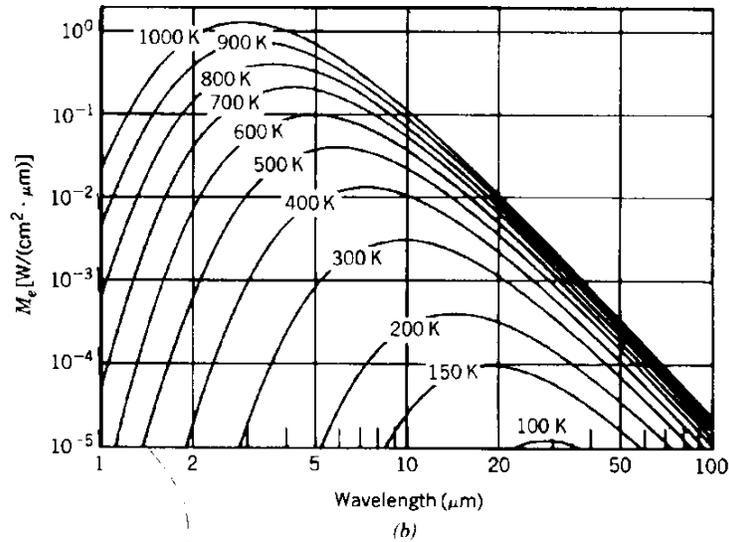


FIG. 4.2 – Excitação em função do comprimento de onda em escala logarítmica (VINCENT, 1989).

#### 4.1.4. CORPO NEGRO E EMISSIVIDADE

Considere-se a emissão de radiação de três discos, feitos de materiais diferentes, mas todos do mesmo tamanho e à mesma temperatura. O fluxo radiante emitido em função do comprimento de onda, neste caso, é apresentado na FIG. 4.3, onde nota-se claramente que cada material apresenta uma curva característica.

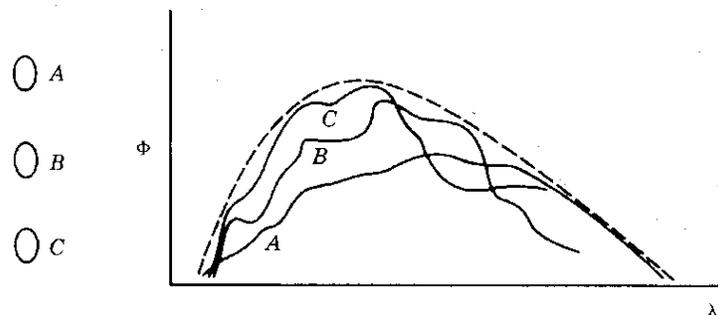


FIG. 4.3 – Espectro do fluxo radiante emitido em função do comprimento de onda para discos (A, B e C) de materiais diferentes, mas com os mesmos tamanho e temperatura (VINCENT, 1989).

Todas as três curvas ficam abaixo de um valor limite, representado na FIG. 4.3 pela linha tracejada. Algumas vezes os valores chegam bem perto deste limite, mas nunca o ultrapassam.

Agora, considere cilindros (ou qualquer outra forma) ocos dos mesmos materiais, mas com a seguinte condição: todos tenham uma abertura de mesmo tamanho e num único lado. Além disto, estas aberturas devem ser bem menores que a cavidade interna (diâmetro da abertura muito menor que o diâmetro interno). Aqueçam-se todos os cilindros (cavidades) à mesma temperatura dos discos. O resultado será curvas de emissão que, praticamente, irão se superpor à curva limite do exemplo anterior, conforme ilustrado na FIG. 4.4.

Essas cavidades podem ser consideradas na prática como emissores perfeitos e recebem o nome de *corpos negros*. Este nome deriva do fato de que estas cavidades, quando frias (temperatura ambiente), parecem perfeitamente pretas para o olho humano.

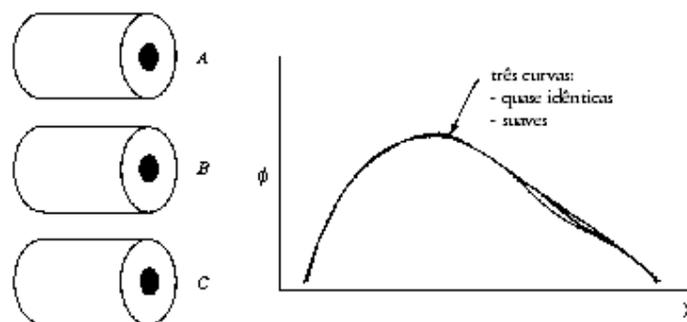


FIG. 4.4 - Espectro do fluxo radiante emitido em função do comprimento de onda para cavidades (A,B e C) de materiais diferentes, mas com mesmas abertura e temperatura.

O corpo negro é uma idealização. A sua curva de potência emitida em função do comprimento de onda recebe o nome de *curva de radiação de corpo negro*. Esta corresponde à representação da Lei de Planck para uma dada temperatura, sendo portanto o valor limite de emissão de radiação. Sendo física e literariamente mais rigoroso, diz-se que corpos que apresentam curvas similares à de um corpo negro (conforme exemplo anterior) são corpos cinzas.

A relação entre a excitância real de um objeto qualquer e a excitância de um corpo negro às mesmas temperaturas é chamado de emissividade ( $\epsilon$ ).

$$\text{emissividade} = \epsilon = \frac{M_{real}}{M_{ideal}} \quad (4.5)$$

Para um corpo negro perfeito a emissividade seria unitária. Para os corpos negros de laboratório (cinza na realidade) esta aproximação muitas vezes é válida, pois suas emissividades são muito próximas da unidade. Entretanto, para objetos em geral a emissividade tem que ser medida.

No âmbito militar, reduzir o padrão de emissão de infravermelho significa reduzir as possibilidades de ser detectado. Existem tintas, por exemplo, com baixa emissividade no infravermelho, que são aplicadas sobre carros de combate ou uniformes exatamente com esta finalidade. Erroneamente, estas tintas são comumente chamadas de absorvedoras de infravermelho pelos leigos no assunto.

Para corpos opacos (transmitância nula), a emissividade, em dado comprimento de onda, é a unidade menos a refletância (R) do corpo para aquele comprimento de onda, ou seja, é igual a absorbância.

$$\epsilon(\lambda) = 1 - R(\lambda) = A(\lambda) \quad (4.6)$$

Portanto, bons emissores ( $\epsilon \approx 1$ ) são maus refletores e vice-versa. Conseqüentemente, cavidades que são boas emissoras são também péssimas refletoras.

#### 4.1.5. EXCITÂNCIA ESPECTRAL

Nos casos práticos, os sensores não são capazes de detectar todo o espectro de radiação. Sendo assim, mesmo para o caso de um corpo negro emissor e um detector perfeito (100% absorvedor) em dada faixa espectral, apenas uma parcela da potência emitida será detectada pelo sensor. A excitância em função do comprimento de onda é a chamada excitância espectral.

Tratando-se de um emissor ideal, ou seja, um corpo negro, a excitância total, para todos os comprimentos de onda, é a área sob toda a curva da lei de Planck, sendo facilmente calculada integrando-se a função para todo o espectro. Tal solução equivale à conhecida **Lei de Stefan**, sendo dada por:

$$M_{\text{total}} = \sigma T^4 \quad (\text{W/cm}^2) \quad (4.7)$$

onde:

$T$  = temperatura da fonte (kelvin)

$\sigma$  = constante de Stefan-Boltzmann  $\approx 5,67 \times 10^{-12} \text{ W}/(\text{cm}^2 \cdot \text{K}^4)$

Para uma faixa espectral estreita, onde os comprimentos de onda  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  (limite inferior e limite superior respectivamente) são muito próximos, pode-se aproximar a área sob a curva por um retângulo, conforme apresentado na FIG. 4.5.

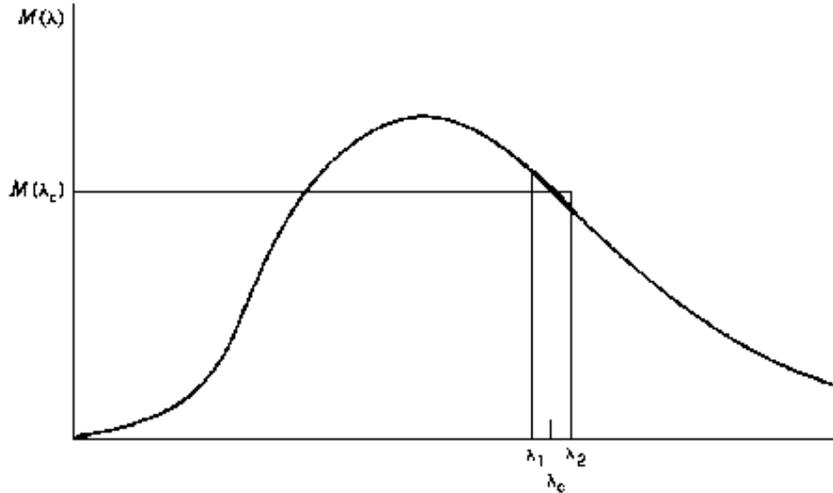


FIG. 4.5 – Integral aproximada para uma banda espectral estreita.

Neste caso, a excitância é dada por:

$$M_{\text{faixa}} = M(\lambda_c, T) (\lambda_2 - \lambda_1) \quad (4.8)$$

onde:

$$\lambda_c = (\lambda_1 + \lambda_2) / 2$$

Para o caso de uma faixa larga, o problema torna-se mais complexo, havendo duas maneiras de calcular-se a excitância. A primeira é a utilização de rotinas para computadores ou calculadoras, onde, através de métodos numéricos, chega-se aos valores e aproximações desejados. A outra é fazendo-se uso de tabelas com os valores das integrais, de zero a  $\lambda$ , da curva de excitância do corpo negro para uma dada temperatura. Neste caso, a excitância é dada por:

$$M(\lambda_1 \text{ a } \lambda_2) = M(0 \text{ a } \lambda_2) - M(0 \text{ a } \lambda_1) \quad (4.9)$$

Vale a pena ressaltar que os valores acima calculados são de um emissor ideal. Para emissores reais, estes valores devem ser calculados em função da emissividade espectral destes.

## 4.2. BOLÔMETROS

Os bolômetros constituem-se basicamente de um material termossensível, na forma de filme fino auto-sustentado, com elevada variação da resistividade em função da temperatura, ligado a uma eletrônica de leitura, em geral do tipo circuito integrado (ROIC – *read out integrated circuit*) por contatos elétricos. Em geral, os filmes utilizados como material termossensível são pouco absorvedores de radiação infravermelha no faixa entre 8 e 12  $\mu\text{m}$ . Sendo assim, é comum depositar-se, sobre estes filmes, uma camada absorvedora de radiação do tipo ouro negro (NELMS, 2005). Toda a estrutura é encapsulada num sistema a vácuo. A FIG. 4.6 apresenta uma representação esquemática de um bolômetro e a FIG 4.7 mostra imagens de bolômetros já fabricados.



FIG. 4.6 – Configuração básica de um microbolômetro, elemento de uma matriz de termodetectores.

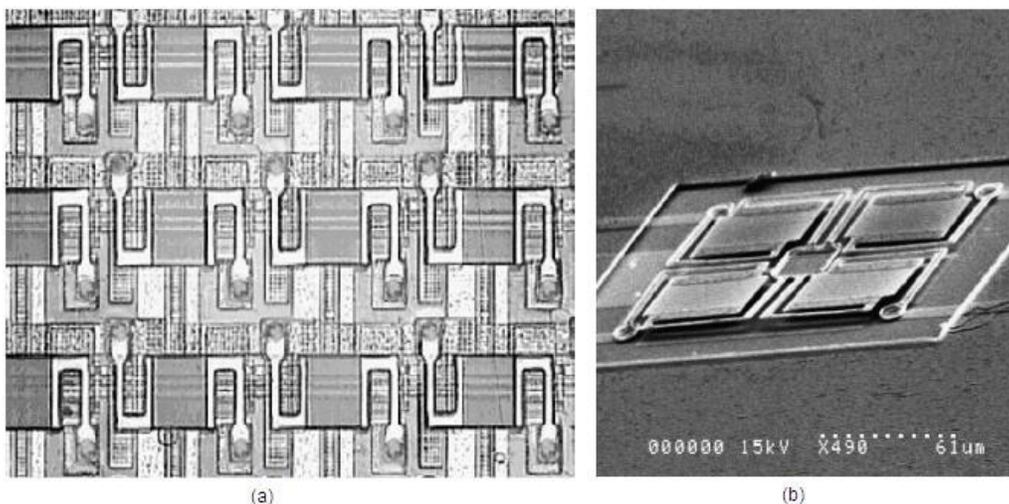


FIG 4.7 – (a) micrografia óptica de parte de uma matriz 32x32 elementos de VOx. Pode-se observar as estruturas retangulares com braços laterais, que correspondem aos microbolômetros, e num segundo nível, mais abaixo e um pouco desfocada, a superfície do ROIC (WANG H., 2006b); (b) Microscopia eletrônica de varredura de uma matriz bolométrica de 2x2 elementos de VWOx (CHI-ANH, 2005).

De acordo com a abordagem vista anteriormente, os bolômetros são termodetectores. Seu princípio básico de operação pode ser resumido na variação da resistividade da camada termossensível, em função da variação de sua temperatura, devido à absorção ou à emissão de radiação infravermelha. Em outras palavras, ao se aproximar um corpo quente de um bolômetro, a radiação emitida pelo primeiro é absorvida pelo segundo, elevando a temperatura da camada termossensível. Esta variação de temperatura, por sua vez, provoca a variação da resistividade do material de que é constituída esta camada. Aplica-se, então, uma corrente constante sobre este componente e mede-se a diferença de potencial (ddp) gerada.

O isolamento térmico proporcionado pela microestrutura em forma de ponte é de vital importância para o funcionamento do bolômetro, pois afeta diretamente a sensibilidade do sensor. Em geral, busca-se manter a camada termossensível a uma distância de aproximadamente 2,5  $\mu\text{m}$  da camada refletora. Com este espaçamento garante-se o isolamento térmico e, ao mesmo tempo, cria-se uma cavidade ressonante entre a estrutura auto-sustentada e a superfície da ROIC, coberta por uma camada refletora, o que garante uma absorção de 80% da radiação transmitida entre 8 e 13  $\mu\text{m}$  (Li, 2006). Além do afastamento entre substrato (base) e filme termossensível, a forma de longos e estreitos braços de suporte é necessária para proporcionar um bom isolamento térmico

Um outro fator relevante para um bolômetro é ter um pequeno tempo de resposta, da ordem de alguns milissegundos. Para se atingir este parâmetro, é necessário que a estrutura absorvedora de radiação tenha baixa capacitância térmica. Esta propriedade, por sua vez é obtida pela escolha dos materiais a serem empregados e, principalmente pela estrutura em forma de filme fino.

De maneira resumida, os bolômetros são dispositivos transdutores, que medem a radiação térmica incidente sobre eles, através do monitoramento da variação da resistência elétrica de sua camada termossensível. Nos semicondutores, a dependência da resistência elétrica em função da temperatura deve-se à variação no número de portadores de carga disponíveis. Quando a temperatura aumenta, o número de portadores aumenta, diminuindo a resistência. Esta dependência varia com a concentração de impurezas. Quando a dopagem é muito elevada, alcançando propriedades metálicas, estes passam a se comportar como resistores para efeito de medição de temperatura (RTD).

### 4.3. FIGURAS DE MÉRITO

#### 4.3.1. TCR

O principal parâmetro utilizado para caracterizar a camada termossensível de um bolômetro é o coeficiente de variação da resistência em função da temperatura ou TCR (temperature coefficient resistance), simbolizado pela letra  $\Gamma$  e definido pela EQ. 4.10. No caso dos semicondutores, este coeficiente é sempre negativo. Sua unidade comumente utilizada é  $\% K^{-1}$ . Quanto maior o TCR, maior a variação da resistência da camada termossensível para pequenas variações de temperatura e, conseqüentemente, maior a sensibilidade do detector.

$$\Gamma = \frac{1}{R} \times \frac{dR}{dT} \quad (4.10)$$

#### 4.3.2. RESPONSABILIDADE

A função básica de um detector é converter a radiação incidente em algum tipo de sinal mais conveniente. No caso dos bolômetros, por exemplo, a radiação absorvida provoca a elevação da temperatura do sensor e, conseqüentemente, altera a resistividade do material termossensível. Fazendo-se passar uma corrente elétrica constante através desta camada de material, é possível monitorar as variações de tensão (sinal de saída) decorrentes da variação na resistividade deste material.

Sendo assim, a medida da conversão do sinal de entrada (radiação incidente) no sinal de saída (tensão) é a responsividade ( $\mathfrak{R}$ ) do detector, cuja formulação é dada por:

$$\mathfrak{R} = \frac{S_s}{E_n A_d} \quad (4.11)$$

onde:

$S_s$  = valor do sinal de saída (usualmente medido em volts)

$E_n$  = incidência (densidade de fluxo de radiação incidindo sobre o detector, comumente medida em  $W/cm^2$ )

$A_d$  = área sensível do detector

A responsividade é um parâmetro importante de um detector, pois indica grosseiramente qual a sensibilidade do detector e qual amplificação será necessária para a leitura e processamento do sinal de saída. Como o mais comum é o sinal de saída ser dado em volts, a unidade usual para a responsividade é “V/W”.

### 4.3.3. NEP

O ruído é uma variação aleatória, indesejável e inevitável em um sinal elétrico de saída de qualquer componente eletrônico, como um detector, por exemplo. No caso dos sensores de infravermelho, as fontes são diversas, sendo as mais comuns: vibração térmica e movimentação aleatória dos átomos, próprias do sensor (ruído Johnson), flutuações na chegada dos fótons (ruído quântico) e variações de temperatura do ambiente (ruído de fundo). Embora não seja possível eliminá-los completamente, deve-se minimizá-los o quanto possível.

Alguns ruídos podem aparecer para comprimentos de onda específicos, ocasionados por fontes com frequências definidas (um motor ligado a uma fonte de corrente alternada, por exemplo). Em geral, entretanto, o ruído é aproximadamente constante em todo o espectro, sendo chamado de ruído branco (white noise).

Qualquer tipo de detector apresenta um limite mínimo de potência radiante detectável imposto por alguma forma de ruído seja originária do próprio dispositivo ou da fonte de radiação incidente. Um detector atinge sua sensibilidade máxima, teoricamente admissível, quando limitado apenas pelo ruído quântico no sinal, isto é, aquele inerente às flutuações estatísticas na densidade de fótons emitidos pela própria fonte de sinal. Entretanto, para a grande maioria dos sistemas no infravermelho, o limite de detecção é imposto por flutuações na radiação de fundo e pelo ruído do próprio detector (MELO, 2004).

O ruído por si só não é um grande problema. A proporção deste ruído em relação ao sinal lido é o que importa. Daí surge o conceito de razão sinal-ruído (S/N), sendo uma maneira de expressar o nível de “limpeza” de um sinal. Uma razão igual a 100 indica um sinal bem limpo, onde o ruído é desprezível. Já uma razão unitária representa um nível de ruído tão

elevado que compromete o sinal lido. A FIG. 4.8 apresenta uma representação gráfica de diversas razões sinal-ruído.

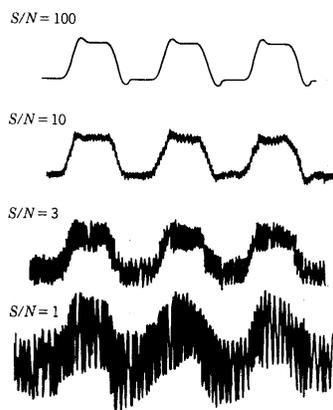


FIG. 4.8 - Leitura de um sinal com diversas razões sinal-ruído (VINCENT, 1989, pág. 15).

A potência equivalente de ruído, ou NEP (noise equivalent power), é uma medida da real sensibilidade do detector. Ela é, por definição, o valor de potência que deve incidir sobre um detector para causar uma razão sinal-ruído igual a 1. Em outras palavras, ela representa a mínima potência que deve incidir sobre um detector para se obter um sinal perceptível. Abaixo desta, o ruído é tão elevado (em relação ao sinal de saída) que não é possível uma leitura confiável. Conseqüentemente, quanto menor a NEP, maior a sensibilidade do detector.

A NEP é determinada dividindo-se o ruído médio ( $N$ ), medido em volts, pela responsividade ( $\mathfrak{R}$ ), conforme EQ. 4.12, e sua unidade é watt (W).

$$NEP = \frac{N}{\mathfrak{R}} \quad (4.12)$$

#### 4.3.4. NETD

A diferença de temperatura equivalente de ruído ou NETD (noise equivalent temperature difference) é a sensibilidade medida de um sistema que descreve o ruído em termos da variação de temperatura. Pode ser descrita como a menor variação perceptível de temperatura da fonte, ou seja, aquela variação mínima necessária para que o sensor detecte

um sinal equivalente ao ruído (razão sinal ruído igual a 1). A NETD é usualmente aferida a 30 °C e sua unidade é dada em mK.

#### 4.3.5. DETECTIVIDADE ESPECÍFICA

A NEP é uma medida conveniente para prever a menor potência que o detector pode “enxergar”. Entretanto, por não levar em consideração a área do mesmo, torna-se um parâmetro impróprio para comparar a sensibilidade de diversos detectores, pois eles podem ter tamanhos diferentes e trabalharem em faixas de frequência diversas. A detectividade específica, também chamada apenas de detectividade ou D-estrela, é o parâmetro mais adequado para esse fim. A detectividade, cuja unidade é “cm.Hz<sup>1/2</sup>/W”, é dada pela EQ. 4.13,

$$D^* = \frac{\mathfrak{R}\sqrt{A_d}}{N/\sqrt{\Delta f}} = \frac{S_s\sqrt{\Delta f}}{NE_n\sqrt{A_d}} \quad (4.13)$$

onde:

$\mathfrak{R}$  = responsividade

$A_d$  = área sensível do detector

$N$  = ruído

$\Delta f$  = largura da banda passante de frequência (relacionada aos ruídos)

$S_s$  = sinal de saída

$E_n$  = incidência

Sendo assim, quanto maior a detectividade, maior a sensibilidade do detector, ou seja, quanto maior o  $D^*$ , melhor o detector.

## 5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 5.1. MATERIAIS UTILIZADOS PARA CAMADA TERMOSSENSÍVEL DE BOLÔMETROS

Os materiais mais utilizados como camada termossensível de um bolômetro são: óxidos de vanádio ( $\text{VO}_x$ ); filmes amorfos e policristalinos de silício, germânio e/ou seus compostos; filmes amorfos de  $\text{YBaCuO}$  (ZEROV, 2001).

Filmes finos amorfos e policristalinos de silício estão dentre os materiais mais amplamente utilizados em microeletrônica, servindo particularmente como materiais sensíveis ao calor em matrizes de microbolômetros não refrigerados. Dependendo das condições de fabricação, filmes de silício amorfo ( $a\text{-Si}$ ) podem ter um TCR variando de  $-1,8$  a  $-6\%.\text{K}^{-1}$ . Dois são os métodos desenvolvidos para a obtenção destes: deposição química a vapor por plasma (plasma chemical vapor deposition - PCVD) e pulverização catódica. No primeiro método a resistividade é ajustada por dopagem com fósforo. Dopagens fracas resultam em filmes com resistividade acima de  $10^5 \Omega.\text{cm}$  e TCR de  $6\%.\text{K}^{-1}$ , com elevado ruído, enquanto que dopagens mais elevadas reduzem a resistividade para  $10^3 \Omega.\text{cm}$  e o TCR para  $2,5\%.\text{K}^{-1}$ , com menor ruído. No caso da pulverização catódica, a resistividade depende do grau de passivação por hidrogênio, o qual é determinado pela pressão parcial de hidrogênio da mistura ( $\text{Ar} + \text{H}_2$ ) dentro da câmara de deposição. Em ambos os métodos, o TCR será maior quanto mais elevada for a resistividade do material. Os principais problemas destes filmes são as tensões mecânicas e a criação de bons contatos ôhmicos. A utilização do silano, gás tóxico e altamente inflamável, é um fator complicador neste processo de fabricação (ZEROV, 2001).

Filmes amorfos de germânio hidrogenado ( $a\text{-Ge:H}$ ) e silício-germânio ( $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ ) são outros materiais utilizados em matrizes de microbolômetros não refrigerados. Os métodos de produção destes filmes são similares aos usados para obter  $a\text{-Si:H}$ , ou seja, pulverização catódica de um alvo de Ge ou  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  e deposição química a vapor por plasma (PCVD) usando uma mistura de silano ( $\text{SiH}_4$ ) e germano ( $\text{GeH}_4$ ) (ZEROV, 2001).

Filmes supercondutores a alta temperatura de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (“fase preta”) são materiais usados em diversas aplicações, inclusive como material sensível ao calor em bolômetros que operam resfriados por nitrogênio líquido. Por outro lado, filmes amorfos semicondutores de

Y-Ba-Cu-O (“fase verde”) são de mais simples obtenção por pulverização catódica reativa assistida por campo magnético (“reactive magnetron sputtering”) à temperatura ambiente, sob diversos substratos ( $\text{SiO}_2$  e  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , por exemplo), sendo este utilizado em detectores bolométricos ou piroelétricos, não resfriados. A concentração de oxigênio é fator fundamental de controle durante sua produção, pois afeta a resistividade e o TCR. Este material apresenta um TCR de cerca de  $-3\%.\text{K}^{-1}$ , em uma ampla faixa de temperaturas próximas da ambiente. Um processo de fabricação simples, compatível com a moderna microtecnologia do silício, e propriedades estruturais que permitem camadas auto-sustentáveis de menor capacidade calorífica, possibilitam sua aplicação em matrizes de microbolômetros. Deve-se ressaltar, entretanto, que é difícil obter bons contatos ôhmicos para estes filmes (ZEROV, 2001).

Mais recentemente, filmes finos de óxido de vanádio ( $\text{VO}_x$ ) têm sido utilizados na fabricação de sensores de infravermelho na forma de microbolômetros. Entretanto, por se tratar do tema central deste trabalho, este material será amplamente abordado no item 5.3 desta tese.

## 5.2. ÓXIDOS DE VANÁDIO

O vanádio é um metal que possui valência variando entre 2, 3, 4 e 5, descoberto em 1801 por del Rio. Recebeu sua designação em homenagem ao deus escandinavo Vanadis, por causa de seus belos e multicoloridos compostos. Pode ser encontrado em 65 diferentes minerais, dentre eles: carnotita, roscoelita, vanadinita e patronita (LIDE, 1999).

Existe um grande número de óxidos de vanádio, que vão desde o VO, de coloração verde, ao  $\text{V}_2\text{O}_5$ , de coloração amarela, passando por muitos outros como  $\text{V}_2\text{O}_3$ , de coloração preta, e  $\text{VO}_2$ , de coloração azul-preto. Embora estas cores estejam especificadas no Handbook of Chemistry and Physics (LIDE, 1999) para as formas cristalinas ou pós dos compostos apresentados, não há uma unanimidade de descrições na literatura, quando se trata de filmes finos. Por exemplo, o dióxido de vanádio ( $\text{VO}_2$ ) é descrito como tendo coloração amarela (WANG, 2001), verde escuro (TAKAHASHI, 1996), azul escuro (GUINNETON, 2004 e CHEN, 2005), preto ou cinza (DACHUAN, 1996; LU, 1999; TSAI, 2003), marrom (GUINNETON, 2001 e CHEN, 2005) e cinza (BENMOUSSA, 1995 e LI-BIN, 2002).

A complexidade da ligação V-O e a grande variedade de óxidos de vanádio tornam a sua caracterização um desafio a parte. Existem 140 fichas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) relacionadas exclusivamente aos óxidos de vanádio. Somente o dióxido de vanádio ( $\text{VO}_2$ ), por exemplo, possui 34 fichas descrevendo seus possíveis espectros de difração de raios X.

Abordando o problema em termos de valências simples, existem os óxidos VO ( $\text{V}^{2+}$ ),  $\text{V}_2\text{O}_3$  ( $\text{V}^{3+}$ ),  $\text{VO}_2$  ( $\text{V}^{4+}$ ) e  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $\text{V}^{5+}$ ). Entretanto, existem vários outros óxidos de vanádio que se caracterizam como fases com múltiplas valências. Cui e outros (CUI, 1998) citam a existência de séries homólogas. A primeira série é definida por  $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ , com  $3 \leq n \leq 9$ , e descreve os óxidos onde o vanádio assume valências entre +3 e +4, ou seja, entre o  $\text{V}_2\text{O}_3$  e o  $\text{VO}_2$ . A segunda série é definida por  $\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$ , com  $3 \leq n \leq 6$ , e descreve os óxidos onde o vanádio assume as valências entre +4 e +5, ou seja, óxidos intermediários entre  $\text{VO}_2$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Como os estados de valência do vanádio são muito complexos, os filmes finos de óxido de vanádio são geralmente multifásicos (CUI, 1998), recebendo a designação genérica de  $\text{VO}_x$ . O procedimento mais comum para tentar ajustar a composição e obter uma fase específica num filme fino é a realização de tratamentos térmicos, após a deposição (BRASSARD, 2005), seja em atmosfera inerte, oxidante ou redutora.

Romanyuk e Oelhafen (ROMANYUK, 2007) estudaram o processo de oxidação do vanádio metálico. Atacando a superfície de uma fina lâmina de vanádio 99,95% puro com um plasma de oxigênio de baixa temperatura, os autores estudaram o processo de oxidação do vanádio. Variou-se o tempo de ataque de 10 segundos a mais de 30 minutos. Ao final de cada período de oxidação, as amostras eram transferidas, sem quebra de vácuo, para um analisador UPS/XPS VG ESCALAB 210. Desta forma, foi possível acompanhar passo a passo as alterações na superfície através de XPS. O primeiro espectro que obtiveram apresentava um pico em 512,3 eV, correspondendo à energia de ligação do  $\text{V}2p_{3/2}$  do vanádio metálico, e um duplete distante 7,6 eV. Como se pode observar na FIG. 5.1, quanto maior o tempo de oxidação, maior o deslocamento e o alargamento do pico de energia. Deconvoluções realizadas nestas curvas mostraram a presença dos picos em 515,8 e 516,9 eV, correspondentes aos estados  $\text{V}^{4+}$  ( $\text{VO}_2$ ) e  $\text{V}^{5+}$  ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), respectivamente.

Observa-se também na FIG. 5.1 que a intensidade da linha de oxidação aumenta na medida em que aumenta o tempo de exposição da amostra ao plasma de oxigênio. Simultaneamente, quanto maior o tempo de oxidação, maior o percentual de ligações tipo  $\text{V}^{5+}$  e menor o das ligações  $\text{V}^{4+}$ , deixando clara a tendência à formação do  $\text{V}_2\text{O}_5$ , o óxido mais

estável. O processo de oxidação saturou com 30 minutos de exposição, não ocorrendo qualquer outra alteração após este período (ROMANUIK, 2007).

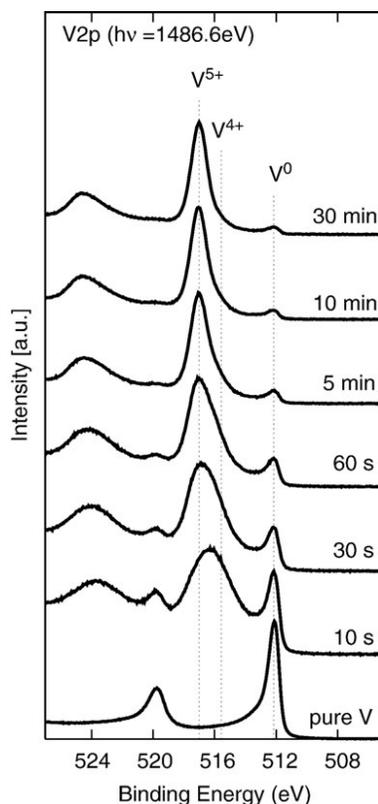


FIG 5.1 – Espectro de XPS da energia de ligação V2p para diferentes tempos de oxidação. As linhas pontilhadas indicam as posições de alguns estados de oxidação (ROMANUYK, 2007)

Alov e colaboradores (ALOV, 2006) também estudaram o processo de oxidação na superfície de uma folha de vanádio (99,7% puro), utilizando um feixe de íons de oxigênio de baixa energia. Os autores citam haver dois processos competindo durante a irradiação da superfície: a produção e a pulverização do óxido. De acordo com esse trabalho, constatou-se que o tipo do óxido e a profundidade de sua camada eram resultantes do fluxo de oxigênio. Análises de XPS revelaram que as camadas mais internas eram compostas por V (metálico), VO e V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, enquanto que as camadas mais externas eram compostas por V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e VO<sub>2</sub>.

Como os óxidos de vanádio apresentam diversos comportamentos, atraem o interesse de muitos pesquisadores em todo o mundo. Uma característica marcante de alguns óxidos de vanádio são as suas transições de fase. Segundo Partlow e colaboradores (PARTLOW, 1991), pelo menos oito óxidos de vanádio apresentam transição semicondutor metal dentro de uma faixa de temperatura que varia de -147 a 68 °C. Estas transições estão associadas a transições

cristalográficas de primeira ordem que afetam as propriedades ópticas, elétricas e magnéticas destes materiais. Os óxidos  $V_2O_3$  e o  $VO_2$  são os que apresentam as maiores variações e, conseqüentemente, os que mais atraem o interesse de pesquisadores.

### 5.2.1. $V_2O_3$

O  $V_2O_3$  é um óxido de vanádio que atrai o interesse particularmente dos físicos há muitos anos. Até hoje ainda não há consenso quanto a sua estrutura eletrônica, a qual é foco de discussões e debates. Ropka (ROPKA, 2006), Mossanek (MOSSANEK, 2007), Panaccione (PANACCIONE, 2007) e seus colaboradores, são exemplos de autores que, em trabalhos recentes, buscaram explicar o comportamento do  $V_2O_3$ .

A transição de fase dos óxidos  $VO_2$  e  $V_2O_3$  provoca substancial alteração na estrutura cristalina destes materiais, sendo catastrófica para corpos massivos. Entretanto, esta alteração estrutural impacta menos se o material estiver depositado na forma de filme fino, sendo esta, portanto, a forma mais comumente empregada para pesquisar e utilizar estes óxidos. O grau de cristalinidade é um fator que afeta diretamente a intensidade da variação das propriedades dos óxidos de vanádio. Filmes amorfos, por exemplo, não apresentam transições de fase (PARTLOW, 1991).

A transição do  $V_2O_3$  ocorre em aproximadamente  $-123^\circ\text{C}$ , quando o mesmo passa de uma fase isolante, com estrutura monoclinica (abaixo de  $-123^\circ\text{C}$ ), para uma fase metálica, com estrutura trigonal corundum (BOTTO, 1997). A FIG. 5.2 apresenta as curvas de transição do  $V_2O_3$ .

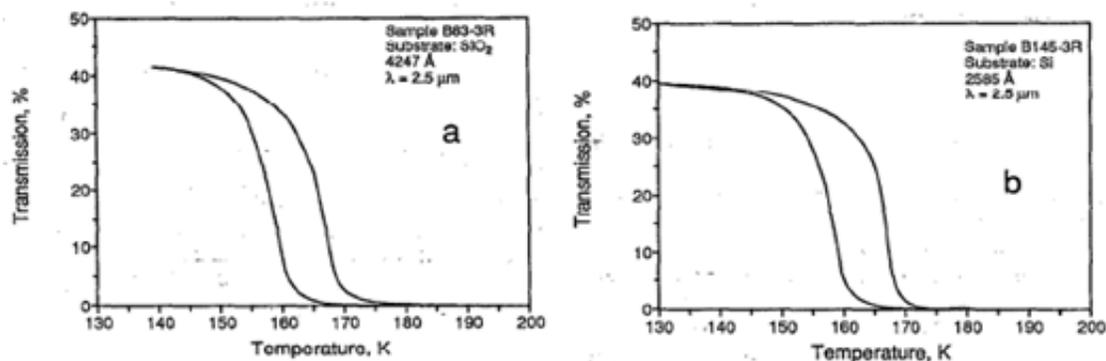


FIG 5.2 – Variação da transmitância óptica do  $V_2O_3$ , no comprimento de onda de  $2,5\mu\text{m}$ , em função da temperatura. Os resultados são apresentados em função do tipo de substrato utilizado,  $\text{SiO}_2$  fundido ou Si (PARTLOW, 1991).

Dentre estes dois óxidos, o VO<sub>2</sub> é o que recebe maior atenção por ter sua transição numa temperatura (68°C) próxima da ambiente.

### 5.2.2. VO<sub>2</sub>

O dióxido de vanádio, VO<sub>2</sub>, na forma de filme fino, tem diversas aplicações como: chaveamento ótico e elétrico, relés térmicos, espelhos de refletância variável, dispositivos de memória ótica e, obviamente, como elemento sensível de detectores de infravermelho (bolômetros). As primeiras aplicações citadas somente são possíveis graças à transição semicondutor-metal que este material apresenta em torno de 68 °C (341 K). Nesta passagem, o VO<sub>2</sub> sofre uma abrupta e acentuada variação (de 3 a 5 ordens de grandeza) na resistividade, acompanhada de uma também drástica redução na transmissividade ótica, que podem ser observadas na FIG. 5.3.

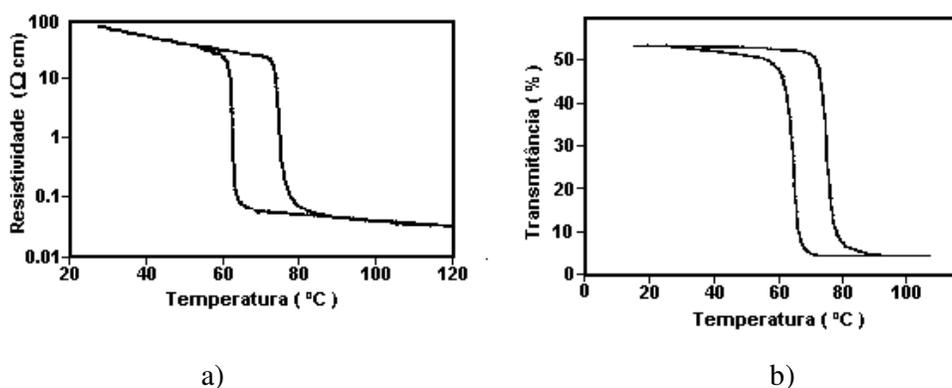


FIG. 5.3 - a) variação da resistividade de filmes de VO<sub>2</sub> em função da temperatura; b) Variação da transmitância ótica de filmes de VO<sub>2</sub> em função da temperatura, utilizando-se um feixe de laser com comprimento de onda de 2,5 μm (BÉTEILLE, 1999).

A transição semicondutor-metal é de primeira ordem, correspondendo à passagem de uma estrutura monoclinica (baixa temperatura - semicondutor) para uma tetragonal (alta temperatura - metal), apresentando um ciclo de histerese, conforme observado na FIG. 5.3. Monocristais de VO<sub>2</sub> apresentam o maior fator de transição (10<sup>5</sup>) e menor ciclo de histerese, entretanto, como citado anteriormente, não resistem às tensões mecânicas decorrentes da mudança de fase, fraturando-se (SCHLAG, 2000). Dependendo do processo de produção e da quantidade de impurezas presentes, a transição e o ciclo de histerese dos filmes variam em amplitude e temperatura.

O tamanho de grão é um dos fatores que determinam a forma e a largura deste ciclo de histerese. O crescimento de um núcleo metálico no interior de uma fase semicondutora somente será estável se a temperatura do material estiver um  $\Delta T_{S \rightarrow M}$  acima da temperatura crítica. De modo análogo, para a nucleação de uma fase semicondutora no interior de um grão metálico é necessário um  $\Delta T_{M \rightarrow S}$ , que em geral é diferente do primeiro. Essas diferenças de temperatura ( $\Delta T$ ) são inversamente proporcionais à raiz quadrada do tamanho do grão. Pensando-se no material como um todo, a curva de histerese observada é resultante da soma das histereses de cada grão. Logo, a largura e a forma do ciclo de histerese do material dependem da distribuição dos tamanhos de grão, conforme apresentado na FIG. 5.4. Além disto, a falta de estequiometria em filmes de VO<sub>2</sub> deficientes de oxigênio pode provocar a redução da temperatura média de transição de fase (KLIMOV, 2002).

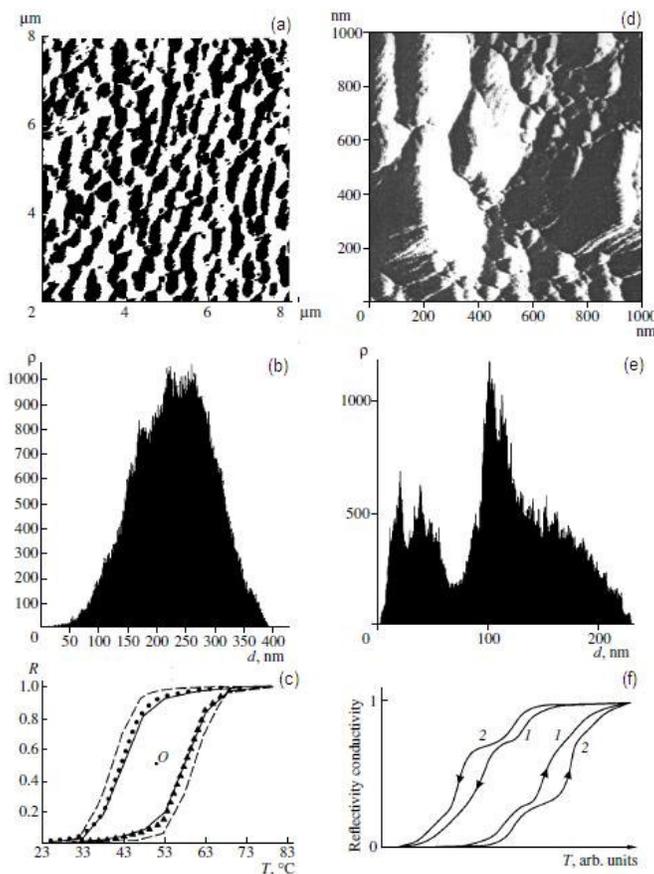


FIG – 5.4 (a) imagem de AFM da superfície de um filme de VO<sub>2</sub> de 108 nm de espessura, depositado por ablação a laser; (b) distribuição dos tamanhos de grão correspondente a imagem (a); (c) ciclo de histerese normalizado da refletividade do filme de VO<sub>2</sub> correspondente à imagem (a); (d) imagem de AFM da superfície de um filme de VO<sub>2</sub> de 48 nm de espessura, depositado por ablação a laser; (e) distribuição dos tamanhos de grão correspondente à imagem (d); (f) ciclo de histerese normalizado da refletividade do filme de VO<sub>2</sub> correspondente à imagem (d) (KLIMOV, 2002).

Outro fator importante é a espessura do filme. Dependendo de quão fino é o filme, a espessura pode limitar o tamanho de grão a pequenos cristais, provocando um alargamento da curva de histerese e menor amplitude de variação (BRASSARD, 2005), conforme observa-se na FIG. 5.5. A explicação, segundo os autores é que quanto menor o tamanho de grão maior a quantidade de contornos de grão e, conseqüentemente, maior a quantidade de defeitos. Estes defeitos afetam as propriedades elétricas do material de duas formas, diminuindo a resistividade da fase semicondutora, pela inserção de níveis de defeitos (“defects levels”) na banda proibida, e aumentando a resistividade da fase metálica, por espalhamento nos contornos de grão.

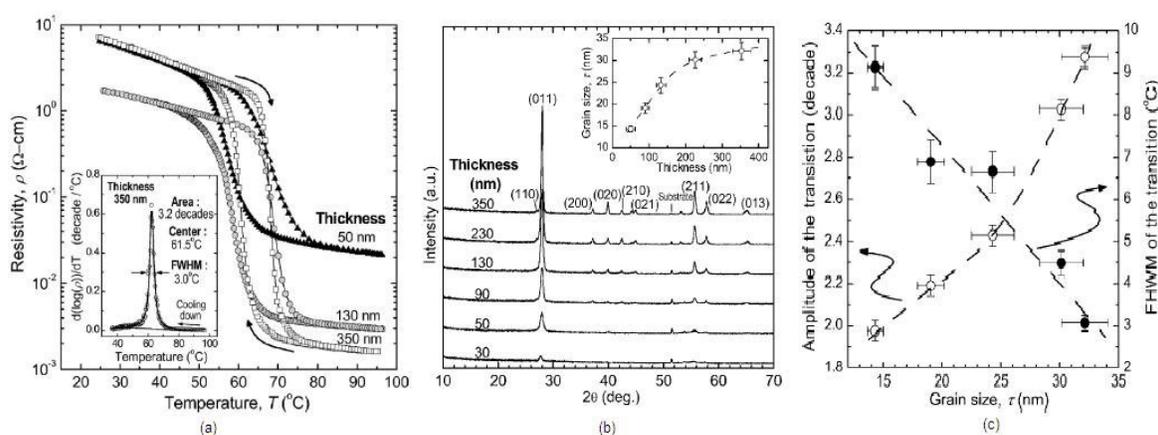


FIG 5.5 – (a) variação da resistividade de filmes de VO<sub>2</sub> de diferentes espessuras em função da temperatura; (b) Espectro de difração de raios X de filmes de VO<sub>2</sub> com diferentes espessuras, produzidos pela mesma técnica; (c) gráfico mostrando a amplitude, em ordem de grandeza, e a largura do ciclo de histerese, decorrente da transição de fase do VO<sub>2</sub>, em função do tamanho de grão (BRASSARD, 2005).

Shishkin e colaboradores (SHISHKIN, 2005) produziram filmes de VO<sub>2</sub> pelas técnicas sol-gel e pulverização catódica e analisaram a influência de dopantes na temperatura de transição. Foram preparadas amostras com diferentes quantidades de MoO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, NiO, CuO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Os autores descrevem que os elementos dopantes com valência inferior a 4 aumentam a temperatura de transição, enquanto que os dopantes com valência maior que 4 diminuem esta temperatura.

Buscando compreender melhor o ciclo de histerese do VO<sub>2</sub>, Almeida e outros (ALMEIDA, 2003) realizaram estudos de modelagem matemática do fenômeno. Outras características do VO<sub>2</sub>, relativas a sua aplicação em bolômetros serão abordadas na seção 5.3.

### 5.2.3. $V_2O_5$

Além do  $VO_2$ , um outro óxido de vanádio que se destaca no que diz respeito a sua empregabilidade é o  $V_2O_5$ . O pentóxido de divanádio é largamente utilizado como catalisador de reações químicas, podendo ainda ser aplicado como janela para células solares e dispositivos eletrocromáticos tais como chaveamento ótico e eletrônico (BENMOUSSA, 1995). Pesquisas mais recentes buscam a aplicação deste óxido como eletrodo positivo em microbaterias de lítio e como sensor de gases (CAZZANELLI, 1999; MADHURI, 2001). Com estrutura cristalina ortorrômbica, coloração amarela e ponto de fusão em  $670\text{ }^\circ\text{C}$ , o  $V_2O_5$  é o óxido de vanádio mais estável (CUI, 1998).

## 5.3. BOLÔMETROS À BASE DE ÓXIDO DE VANÁDIO ( $VO_x$ )

A escolha de filmes finos de óxido de vanádio ( $VO_x$  ou  $VO_2$ ) na confecção de bolômetros para infravermelho, mais especificamente na faixa de 8 a 12  $\mu\text{m}$ , reside no fato dele possuir um elevado TCR (5 a 10 vezes maior que a maioria dos metais) e ruído  $1/f$  menor que do  $YBaCuO$  (CHEN, 2001).

A resistividade e o TCR dos filmes dependem essencialmente da maneira como os filmes são produzidos. Valores típicos para o TCR, à temperatura ambiente, são da ordem de  $-3\%.\text{K}^{-1}$  para o  $VO_2$  (ZEROV, 2001 e YI, 2003) e de aproximadamente  $-2\%.\text{K}^{-1}$  para o  $VO_x$  (CHEN, 2006; WANG H., 2004 e WANG S. B. 2005b).

Era comum até 2001/2002 encontrar referências bibliográficas e especificações de fabricantes citando o  $VO_2$  como material empregado nas camadas termossensíveis de bolômetros (CHEN, 2000; ZEROV, 2001 e ZINTU, 2002). Nestas situações, os filmes de  $VO_2$  eram descritos operando próximos à temperatura ambiente, onde a variação de resistividade é menor que na região de transição, mas não apresenta histerese. Entretanto, a existência da transição de fase reduz a faixa dinâmica de trabalho do detector, sendo necessário um bom controle da sua temperatura de trabalho. Altas incidências de radiação oriundas de explosões, por exemplo, podem elevar a temperatura de um ou mais elementos de uma matriz bolométrica a valores superiores a  $68\text{ }^\circ\text{C}$ , “cegando” um sensor à base de  $VO_2$  (SONG, 2006).

Zerov (ZEROV, 2001) cita o trabalho de Reintsema et al (REINTSEMA, 1999) no qual os autores buscaram trabalhar exatamente na faixa de temperatura de mudança de fase semiconductor-metal do  $\text{VO}_2$ , onde o TCR pode chegar a  $200\%.\text{K}^{-1}$  (em módulo), o que aumenta muito a sensibilidade do detector. O fator complicador, neste caso, é a existência do ciclo de histerese, pois para uma mesma temperatura pode-se ter dois valores de resistência, dependendo se o processo que está ocorrendo é de aquecimento ou de resfriamento.

Outros trabalhos (TAKAHASHI, 1996 - GUINETON, 2001 - MURAOKA, 2002 - HANLON, 2002) mostram a forte influência que fatores como pureza do material, dopagem, morfologia, método de produção e substrato, exercem sobre a temperatura, a inclinação e o ciclo de histerese da mudança de fase do dióxido de vanádio. Isto abriu um largo horizonte de pesquisas futuras, pois indicava a possibilidade de obter-se uma transição mais suave e em uma faixa de temperatura mais próxima da ambiente, o que permitiria operar mais facilmente e com maior sensibilidade.

Entretanto, o crescimento de filmes finos monofásicos de  $\text{VO}_2$  com elevados controle de processo e reprodutibilidade é um grande desafio, isto porque há um grande número de óxidos de vanádio que se formam numa estreita faixa de variação de composição (BRASSARD, 2005).

A partir de 2003/2004, os artigos e especificações de produto relativos a bolômetros passaram a utilizar o termo  $\text{VO}_x$ . Não há uma clara transição de nomenclatura nem foi encontrada uma justificativa técnica para a mudança na designação. Subentende-se das referências estudadas e com base em trabalhos realizados anteriormente que a designação  $\text{VO}_x$  foi adotada pelos seguintes motivos:

- dificuldade para obter-se  $\text{VO}_2$  estequiométrico, sendo mais comum, na prática, obter-se uma mistura de fases, com predominância do  $\text{VO}_2$ ;
- possibilidade de obter uma mistura de fases com propriedades elétricas semelhantes e por processos mais simples e mais baratos;
- possibilidade de ajustes na constituição do filme de maneira a evitar a transição a  $68^\circ\text{C}$ .
- interesse comercial de ocultar a exata composição do óxido sem estar cometendo uma irregularidade;

Atualmente, a grande maioria dos bolômetros utiliza filmes de  $\text{VO}_x$  como camada sensível. Nestes casos, a transformação semiconductor-metal não ocorre ou quando ocorre é muito suave e com menor queda de resistividade. A grande vantagem, de ordem prática, parece ser a menor dificuldade na fabricação dos detectores.

Através da técnica de ablação por pulso de laser (PLD – pulsed laser ablation) e utilizando um alvo de  $V_2O_5$  (99,999% puro), Kumar e colaboradores produziram filmes finos de  $VO_x$  para aplicação em bolômetros (KUMAR, 2003a). As deposições foram realizadas em alto vácuo ( $1,5 \times 10^{-6}$  Torr) ou sob atmosfera de 50mTorr de oxigênio e os filmes foram depositados sobre substratos de vidro sem aquecimento (temperatura ambiente). Os filmes produzidos em alto vácuo apresentaram TCR de  $-3,3\% \cdot K^{-1}$  e foram caracterizados como  $V_2O_5$  deficientes em oxigênio, enquanto que os produzidos sob atmosfera de  $O_2$  apresentaram histerese característica do  $VO_2$  e chegaram a um TCR de  $-6,5\% \cdot K^{-1}$ . Entretanto, segundo os autores, a existência de particulados nos filmes de  $V_2O_5$  e a transição de fase do  $VO_2$ , respectivamente, inviabilizavam seus empregos em bolômetros.

Segundo Kumar (KUMAR, 2003C), a fase  $V_2O_5$  tem apreciável TCR, mas também possui elevada resistividade, enquanto que a fase  $VO_2$  apresenta a indesejável transição de fase a  $68^\circ C$ . Um filme contendo uma mistura das fases  $V_2O_5$  e  $VO_2$  pode apresentar elevado TCR e, ao mesmo tempo, resistividade compatível com aplicação em bolômetros. Um filme deste autor, depositado por PLD sobre substratos de vidro aquecidos a  $300^\circ C$ , a partir de um alvo de  $V_2O_5$ , atingiu um TCR de  $-2,8\% \cdot K^{-1}$ , sendo caracterizado no ensaio de XPS como uma mistura de fases  $V_2O_5$  e  $VO_2$ , com predominância da primeira.

Empregando a técnica de DIBS (“dual ion beam sputtering”) Zintu e colaboradores exploraram diferentes estequiometrias para os óxidos de vanádio. Compararam a resistividade do material com o TCR por ele apresentado. Conforme pode ser visto no gráfico da FIG. 5.6 nota-se claramente que quanto maior a resistividade, maior o TCR em valores absolutos (ZINTU, 2002). O mais alto valor obtido pelos autores foi um TCR de  $-5,5\% \cdot K^{-1}$ .

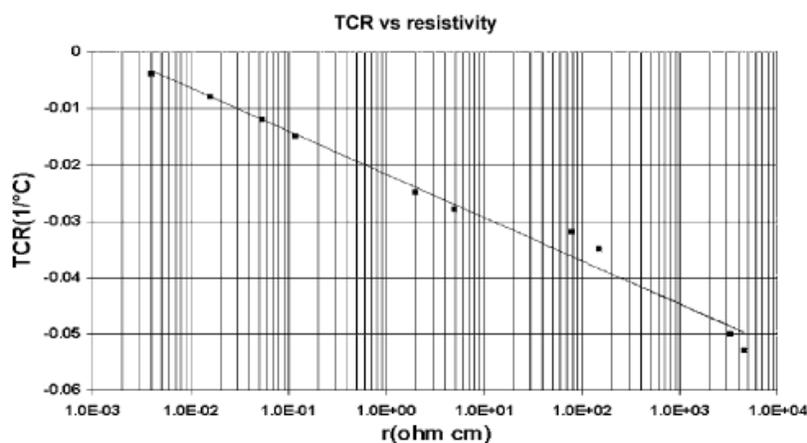


FIG 5.6 - TCR em função da resistência de filmes de  $VO_2$  (ZINTU, 2002).

Em outro artigo, Kumar e colaboradores (KUMAR, 2003b) produziram uma matriz de 10 elementos de  $200 \times 800 \mu\text{m}$ , com filmes de  $\text{VO}_x$  de 200 nm, depositados diretamente sobre substratos de vidro. O TCR e a resistência medida dos elementos era em média  $-5\% \cdot \text{K}^{-1}$  e  $183 \text{ K}\Omega$ , respectivamente. Neste trabalho os autores encontraram uma responsividade de  $12 \text{ V/W}$ , muito inferior ao esperado para um bolômetro. Isto se deveu, segundo eles, ao fato do filme de  $\text{VO}_x$  não estar isolado do substrato através de uma estrutura auto-sustentável. Simulações feitas com os valores de condutividade térmica da ordem de  $10^{-7} \text{ W/K}$ , típicos de uma estrutura termicamente isolada, apontaram para valores de responsividade da ordem de  $10^4 \text{ V/W}$ , coincidentes com a literatura. Fica, portanto, bem evidente a necessidade do isolamento térmico do filme através de uma microestrutura auto-sustentada.

Hongchen Wang e colaboradores (WANG H., 2004) produziram uma matriz linear de 128 elementos de  $50 \times 60 \mu\text{m}$ , utilizando filmes de  $\text{VO}_x$  como camada termossensível. O processo de microfabricação desenvolvido por eles era compatível com os processos comuns de litografia em silício e permitiam a integração da matriz sobre um circuito integrado de leitura (ROIC). No citado trabalho, os pesquisadores desenvolveram um novo método e conseguiram atingir um TCR de  $-2,1\% \cdot \text{K}^{-1}$ , cerca de 17% melhor do que já haviam obtido anteriormente, em 2000, cujo TCR era de  $-1,8\% \cdot \text{K}^{-1}$ . A resistência do filme ficou na ordem de  $50 \text{ K}\Omega$ , na temperatura ambiente. O método apresentado pelos autores segue uma seqüência de duas etapas: deposição de filme fino de vanádio metálico por pulverização catódica; oxidação e recozimento em atmosfera de argônio e oxigênio, na proporção de 2:1, durante três horas em temperaturas próximas à  $400^\circ\text{C}$ . O bolômetro produzido atingiu uma responsividade de  $5 \text{ KV/W}$  e uma detectividade de  $2 \times 10^8 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ . Numa outra publicação do mesmo grupo, os autores afirmaram que existe grande dificuldade na obtenção direta de filmes de  $\text{VO}_x$  de elevada performance por pulverização catódica reativa, devido à estreita faixa de estabilidade no controle do fluxo de oxigênio (Yi, 2003).

Em um trabalho posterior, Hongchen Wang e colaboradores (WANG H., 2006a) conseguiram controlar melhor a proporção entre Ar e  $\text{O}_2$  e obtiveram filmes finos de  $\text{VO}_x$ , por pulverização catódica reativa, utilizando alvo de vanádio metálico, sobre substratos aquecidos a  $200^\circ\text{C}$ , sem tratamento térmico posterior, obtendo um TCR de  $-2,6\% \cdot \text{K}^{-1}$ . A resistência do filme variou de 5 a  $200 \text{ K}\Omega$ , dependendo da proporção de  $\text{O}_2$  na atmosfera. Quanto mais  $\text{O}_2$ , maior a resistência quadrada do filme. Neste trabalho, a caracterização por difração de raios X indicou picos correspondentes à fase metaestável  $\text{VO}_2(\text{B})$  no filme de  $\text{VO}_x$ . Através de um

tratamento térmico a 450 °C por 60 minutos, os autores identificaram a mudança de fase do óxido, o qual passou a condição de VO<sub>2</sub>, conforme observa-se na FIG. 5.7.

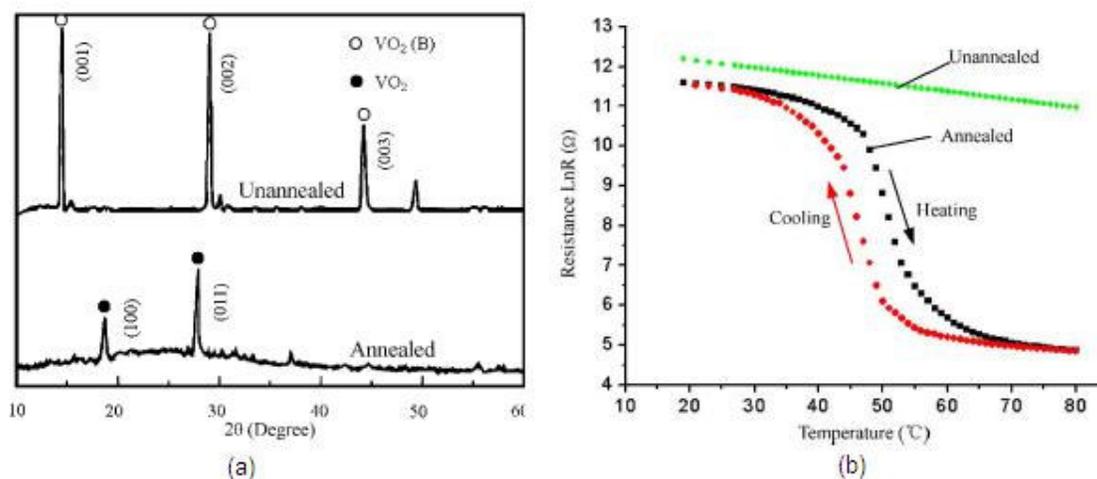


FIG 5.7 – (a) comparação entre os espectros de difração de raios X dos filmes de VO<sub>x</sub> antes e depois do tratamento térmico; (b) variação da resistência dos filmes em função da temperatura (WANG H. 2006a).

Um outro grupo de pesquisadores chineses (WANG S. B., 2005) reafirmou a dificuldade de obtenção de uma fase única num filme fino de óxido de vanádio, descrevendo os filmes de VO<sub>x</sub> como misturas de V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, VO<sub>2</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Segundo estes, a composição ideal do VO<sub>x</sub> para utilização em bolômetros seria com X = 1,98. Apesar de próximo, estes filmes diferem dos filmes de VO<sub>2</sub> pelos seguintes fatores:

- 1) os filmes finos de VO<sub>x</sub> são uma mistura de fases, enquanto que os de VO<sub>2</sub> são monofásicos;
- 2) os filmes de VO<sub>2</sub> têm menor absorvância de infravermelho na faixa entre 8 e 12 μm que os de VO<sub>x</sub>;
- 3) a variação da resistência em função da temperatura é praticamente linear no VO<sub>x</sub>, para uma larga faixa de temperaturas, enquanto que os filmes de VO<sub>2</sub> apresentam uma brusca variação em 68 °C.

Segundo esses autores, não importa saber qual a exata composição destes filmes desde que eles sejam homogêneos e apresentem as propriedades necessárias para sua aplicação como material termossensível em bolômetros, dentre elas: elevado TCR, da ordem de -2%.K<sup>-1</sup>, e resistência de folha da ordem de Kohms. Utilizando um alvo de vanádio (99,9% puro), uma mistura de Ar e O<sub>2</sub> nas proporções de 24:1 e 12:1, e substratos de silício aquecidos

à temperatura de 380°C, os pesquisadores produziram filmes finos de VO<sub>x</sub> com TCR de -2,1%.K<sup>-1</sup> e resistência quadrada de 50 KΩ (à temperatura ambiente), através da técnica de pulverização catódica reativa. O ensaio de difração realizado neste filme revelou a existência das fases V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e VO<sub>2</sub>, conforme mostra a FIG. 5.8.

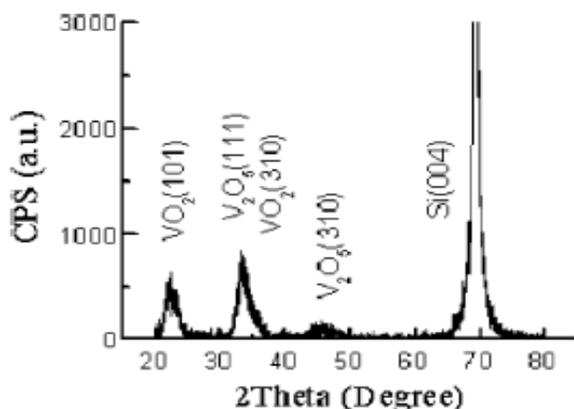


FIG 5.8 – Espectro de difração de raios X da amostra como depositada (WANG S. B. 2005b).

Chen e colaboradores (CHEN, 2006) fabricaram uma matriz de 32x32 elementos de 100x100 μm a base de VO<sub>x</sub>, depositado por pulverização catódica. Utilizou-se um alvo metálico de vanádio (99,96% puro), em uma atmosfera de argônio com 15% de O<sub>2</sub>, e os substratos foram aquecidos a 300°C. A camada de óxido de vanádio tinha 300nm de espessura e era composta pela mistura dos óxidos VO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e V<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, conforme mostra a FIG. 5.9. A caracterização elétrica do bolômetro apresentou um TCR de -2%.K<sup>-1</sup> e uma resistência quadrada de 25 KΩ.

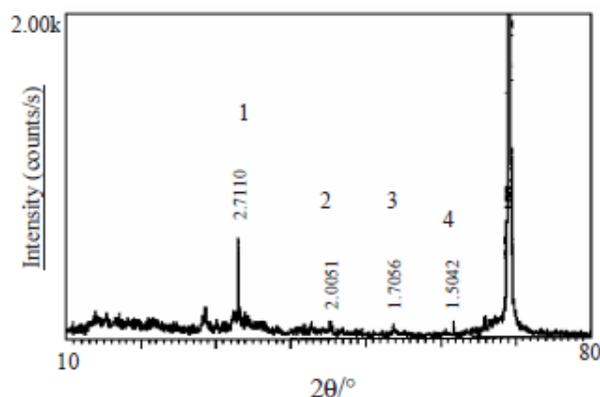


FIG 5.9 – Espectro de difração de raios X de filme de VO<sub>x</sub>. Os picos foram identificados como: 1- V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (33,04°); 2 – VO<sub>2</sub> (45,22°); 3 – V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (53,74°) e 4 – V<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (61,66°) (CHEN 2006).

Do ponto de vista óptico, o óxido de vanádio é transparente (alta transmitância) no infravermelho, com baixa absorbância. Assim sendo, o coeficiente de absorção do bolômetro depende quase que exclusivamente do filme selecionado para a camada absorvedora, depositada sobre o filme de  $VO_x$ . Coberturas de ouro negro, depositados sobre o material termossensível são freqüentemente utilizadas para este fim (NELMS, 2005).

#### 5.4. PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE VANÁDIO ( $VO_x$ )

Os filmes de  $VO_2$  e  $VO_x$  podem ser obtidos por processos químicos sol-gel (BÉTEILLE, 1999 - LU, 1999 - DACHUAN, 1996 - TAKAHASHI, 1996), evaporação por feixe de elétrons (MADHURI, 2001), evaporação resistiva (CHIARELLO, 1996), ablação por pulsos de laser (pulsed laser ablation) (MAAZA, 2000 - SOLTANI, 2006) e pulverização catódica assistida por campo magnético (magnetron sputtering) (CHEN, 2001b - SCHLAG, 2000 - CUI, 1998 - WANG, 2001 - WANG, 2004 - WANG, 2006 - SHISHKIN, 2005 - CHO, 2006 - CHEN, 2006).

De maneira geral, os processos químicos geram óxidos nos quais o vanádio possui valência igual ou próxima a +5, necessitando de um posterior tratamento térmico em atmosfera redutora de hidrogênio para se obter o  $VO_2$ . Os filmes gerados por estas técnicas obtêm boa resposta elétrica e óptica, entretanto apresentam problemas quanto a porosidades e impurezas.

Devido às elevadas temperaturas necessárias para evaporar o vanádio (2040 °C a  $10^{-1}$  mbar), o processo de evaporação resistiva não é recomendado, pois trabalha-se em condições extremas da fonte de evaporação, o que dificulta o controle. Tanto nesta, como na técnica de evaporação por feixe de elétrons, ambas necessitam de uma atmosfera reativa de oxigênio e de aquecimento do substrato, seja para formar o filme a partir do vanádio puro, do monóxido ou do próprio dióxido, pois existe a tendência à dissociação térmica. Além disto, o oxigênio presente provoca a oxidação da fonte de evaporação, podendo chegar à ruptura da mesma. Para produzir filmes por esta técnica, Chiarello et al (CHIARELLO, 1996) fizeram sucessivas deposições de vanádio, intervaladas por tratamentos térmicos para oxidação das camadas depositadas. Tal processo mostra-se muito demorado e de difícil reprodutibilidade.

O método de deposição por feixe de elétrons também se mostra inadequado, pois a presença de uma atmosfera reativa de oxigênio conduziria à queima do filamento gerador de elétrons. Em geral, os equipamentos que utilizam esta técnica possuem sistemas de proteção que desarmam quando a pressão aumenta, exatamente para protegerem seus filamentos. Some-se a isto, a necessidade de uma pressão de trabalho mais elevada (menor vácuo), que por sua vez, cria transtornos à utilização do feixe de elétrons, devido à ionização da atmosfera.

A técnica de deposição por ablação por feixe de laser (pulsed laser ablation) utiliza pulsos de laser de alta potência focados sobre a superfície de um material (alvo). A região irradiada sofre ablação (fusão e vaporização muito rápidas). Como consequência, um jato de partículas (plume) é ejetado na direção normal ao alvo. As partículas emitidas depositam-se na superfície do substrato formando um filme. Podem ser utilizadas atmosferas reativas durante o processo de deposição. A vantagem deste processo está no fato do filme fino depositado manter a estequiometria do alvo e de ser aplicável a quase todo tipo de material. Este processo tem sido utilizado com sucesso para a produção de filmes finos de  $\text{VO}_2$  (MAAZA, 2000 – SOLTANI, 2006), mas o IME não dispõe do equipamento necessário.

Dentre as técnicas de produção de filmes finos de óxido de vanádio, a pulverização catódica assistida por campo magnético é a mais comumente empregada (ZEROV, 2001), apresenta boa reprodutibilidade dos resultados e está disponível no IME.

Como referenciado anteriormente, na maioria dos trabalhos em que os pesquisadores optaram pela técnica de pulverização catódica, utilizam-se alvos de vanádio metálico de elevada pureza. Os filmes podem ser produzidos, então, por duas rotas. A primeira é depositando-se um filme de vanádio metálico e realizando-se tratamentos térmicos sob temperaturas elevadas (acima de  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ), em atmosferas oxidantes, para se obter  $\text{VO}_2$  ou  $\text{VO}_x$  (por exemplo: WANG H., 2004).

A segunda rota é através de um processo reativo (“reactive magnetron sputtering”), onde o plasma é formado por uma mistura de argônio e oxigênio (CHEN, 2006) e os substratos são geralmente aquecidos a temperaturas entre  $300$  e  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Nesta técnica existe grande dificuldade no ajuste da proporção ideal dos gases, onde pequenas variações provocam significativa diferença no óxido obtido. Na maioria das vezes, o resultado é uma mistura de diversos óxidos de vanádio, que recebe a designação genérica de  $\text{VO}_x$ . É comum haver um tratamento térmico pós-deposição quer em atmosfera oxidante ou redutora, para tentar ajustar a composição do material, de maneira a obter um óxido ou uma propriedade específica.

Somente foram encontradas três referências bibliográficas em que filmes finos de VO<sub>2</sub> foram obtidos por pulverização catódica a partir de um alvo de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Na primeira referência, Benmoussa e colaboradores depositaram filmes finos de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Embora não fosse o objetivo principal, através de um tratamento térmico em alto vácuo, na temperatura de 400 °C, por 1 hora e meia os autores obtiveram VO<sub>2</sub> (BENMOUSSA, 1995).

Na segunda referência (CASTRO, 2003), utilizou-se um alvo de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (99,9% puro). Sob a pressão de 7,5 mTorr, em uma atmosfera mista de argônio (90%) e oxigênio (10%), foram obtidos filmes de coloração amarela, caracterizados como V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Em seguida, os filmes eram submetidos a um tratamento térmico a 500 °C, por três horas, em alto vácuo (10<sup>-6</sup> Torr), provocando a redução do óxido para VO<sub>2</sub>.

Na terceira referência (TSAI, 2003), os autores fabricaram um alvo de duas polegadas de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por prensagem e sinterização de pó deste óxido. A pressão total na câmara de deposição foi mantida constante em 12,5 mTorr. Variou-se a proporção do fluxo de gases (Ar e O<sub>2</sub>) de 4,2 a 10% de oxigênio. A temperatura de aquecimento dos substratos também foi variada entre 300 e 500 °C. A análise dos filmes como depositados revelou forte dependência do binômio temperatura/proporção de oxigênio. Sob atmosfera pura de argônio, em qualquer temperatura dentro da faixa citada, os filmes tinham estrutura amorfa. Na temperatura de 450 °C e na proporção de fluxo de O<sub>2</sub> de 10% obtém-se uma mistura de VO<sub>2</sub> e V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>. Sob temperaturas superiores e/ou proporções de fluxo com 4,2 e 6 % de O<sub>2</sub> obteve-se VO<sub>2</sub>.

A TAB. 5.1 mostra um resumo dos principais parâmetros de deposição de filmes finos de óxido de vanádio por pulverização catódica.

## 5.5. ORIGINALIDADE DA TESE

No presente trabalho, buscou-se, inovadoramente, produzir filmes finos de VO<sub>x</sub> de elevado TCR, por pulverização catódica, diretamente a partir de um alvo de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, eliminando-se a necessidade de um tratamento térmico posterior. De acordo com a pesquisa bibliográfica realizada, isto nunca foi feito.

**TAB. 5.1 – Resumo comparativo dos principais parâmetros de deposição de filmes finos de óxido de vanádio por pulverização catódica.**

Referência	Produto	Alvo	Proporção de O <sub>2</sub>	Temperatura do substrato	Pós-Tratamento
BENMOUSSA, 1995	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e VO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 a 20% PD	Ambiente	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : nenhum VO <sub>2</sub> : 1,5 horas, em alto vácuo, a 400 °C
BRASSARD, 2005	VO <sub>2</sub>	V	10% PD	500 °C	Não houve
CASTRO, 2003	VO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10% PD	Ambiente	Aquecimento a 500 °C, em alto vácuo, por 3 horas
CAZZANELLI, 1999	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V	Não definida (1 a 9 sccm de O <sub>2</sub> )	Ambiente	Não houve
CHAIN, 1987	VO <sub>x</sub> /VO <sub>2</sub>	V	10 a 50% PD	505 °C	Não
CHEN, 2005	VO <sub>2</sub>	V	10 a 25% PD	200 °C	Recozimento por 1 hora, a 400 °C, em fluxo de argônio
CHEN, 2006	VO <sub>x</sub>	V	15% PD	300 °C	Não
CHRISTMANN, 1996	VO <sub>2</sub>	V	16% PD	500 a 800 °C	Não
FU, 2006	VO <sub>2</sub>	V	27% Fluxo	500 °C	Não
GUINETON, 2004	VO <sub>2</sub>	V	0,5 a 2% PD	380 a 470 °C	Não
KOIKE, 1999	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20% PD	Ambiente	Não
RELLA, 1999	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5 a 20%	Ambiente	Não
SCHLAG, 2000	VO <sub>2</sub>	V	2% Fluxo	525 °C	Não
TSAI, 2003	VO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,2 a 10% Fluxo	300 a 500 °C	Não
WANG H., 2004	VO <sub>x</sub>	V	0%	Ambiente	Oxidação e recozimento por 3 horas a 390 °C
WANG H., 2005b	VO <sub>x</sub>	V	12% PD	300 °C	1 hora, a 450 °C, em atmosfera de N <sub>2</sub>
WANG H., 2006b	VO <sub>x</sub>	V	6 a 12 %	200 °C	1 hora a temperatura de 350 a 450 °C, em fluxo de argônio
WANG S. B., 2004	VO <sub>x</sub>	V	7 a 20% PD	380 °C	Recozimento a 400 °C, em fluxo de argônio, por 2 horas
WANG S. B., 2005a	VO <sub>x</sub>	V	7%	150 °C	Recozimento a 395 °C em fluxo de O <sub>2</sub> /Ar (5/1) de 30 min a 2 horas

Obs: PD = pressão de deposição

A principal diferença em relação aos outros trabalhos apresentados foi a busca do elevado TCR como vetor principal e não um óxido específico, como o  $\text{VO}_2$  nos trabalhos anteriormente citados (CASTRO, 2003 e TSAI, 2003). Para atingir este objetivo, variaram-se os principais parâmetros de deposição, obtendo-se e caracterizando-se uma gama de diversos óxidos de vanádio ( $\text{VO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_5\text{O}_9$ ,  $\text{VO}_2$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), ineditamente produzidos por este processo, conforme será apresentado no Capítulo 8.

Além disto, os filmes foram depositados sob temperaturas bem inferiores às utilizadas nas referências de trabalhos similares. Este é outro fator fundamental para adequação do processo de fabricação dos filmes aos circuitos integrados sobre os quais as estruturas dos bolômetros são crescidas.

O foco no elevado TCR e na temperatura de deposição mais baixa deve-se à busca do aproveitamento deste trabalho para o desenvolvimento de bolômetros à base de  $\text{VO}_x$ , objetivo de maior amplitude e de interesse do Exército Brasileiro.

## 6. ESTUDO TERMODINÂMICO

### 6.1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e a otimização de materiais e processos é, geralmente, uma operação dispendiosa, consumindo muito tempo e dinheiro. Isto se deve, em parte, ao freqüente uso do método prático de tentativa e erro. Estes métodos empíricos, embora conduzam a resultados efetivos, freqüentemente provocam atrasos nos avanços tecnológicos e elevação do custo final do produto.

Conceitos modernos de gestão dão grande importância à Engenharia Simultânea. Nesta, o desenvolvimento de produtos é realizado em conjunto por vários setores da empresa, tais como engenharia, produção, compras e vendas, entre outros. O objetivo básico da engenharia simultânea é desenvolver um processo definitivo de fabricação de determinado produto, evitando as comuns alterações do projeto, quando este já se encontra em plena linha de produção. Com este objetivo, todas as etapas de fabricação são detalhadamente estudadas e definidas, desde a aquisição da matéria prima até a sua embalagem para venda.

Neste conceito, demora-se mais na fase de projeto e especificação do processo, mas, em contrapartida, os custos finais de produção são reduzidos. Uma técnica muito utilizada neste contexto é a simulação. Softwares específicos para a área de usinagem, por exemplo, simulam o processo de conformação de uma peça, evitando o desperdício de tempo e de matéria prima.

Na área de desenvolvimento de novos materiais ou otimização de processos, tanto a nível industrial como acadêmico, as técnicas de simulação são aplicadas para antever resultados, testar modelos teóricos ou, em alguns casos, melhor compreender (visualizar) um determinado processo. Crescimento de grão (RAGHAVAN, 2007), processos de transformação de fase (THIESSEN, 2007), crescimento de filmes finos (CHU, 2006) e equilíbrio termodinâmico de reações (RIBEIRO, 2006; BURSIK, 2006) são algumas áreas do conhecimento que utilizam simulações.

Dentre estas técnicas disponíveis, para a área de materiais, a simulação do equilíbrio de reações através do uso de cálculos termodinâmicos computacionais, permite a determinação das condições de controle de um processo para a obtenção de determinado produto, com custos e tempos muito inferiores ao processo de tentativa e erro, reduzindo o desperdício de energia e de materiais (SPENCER, 2001).

Apesar destes benefícios, a aplicação da termodinâmica no desenvolvimento de processos e produtos ainda é reduzida. No setor siderúrgico, por exemplo, por muito tempo os processos de aciaria foram desenvolvidos de forma basicamente empírica. Somente no final da década de 1960, a aplicação sistemática de modelos físicos e matemáticos, aliada ao desenvolvimento da área computacional, começou a viabilizar a compreensão dos principais fenômenos relevantes para a eficiência dos processos de aciaria. A partir da década de 1980, as técnicas de cálculo termodinâmico automatizadas foram estabelecidas e disponibilizadas. Apesar disto, a introdução do cálculo termodinâmico computacional na aciaria vem ocorrendo lentamente (SILVA, 2006).

Se no setor siderúrgico a simulação termodinâmica ainda é pouco aplicada, na área de filmes finos é ainda menor. Raras são as publicações que abordam o assunto.

Saunders e Miodownik (SAUNDERS & MIODOWNIK, 1986) afirmam que:

*“ A estrutura do filme deve refletir a forma da fase energeticamente mais estável disponível para a temperatura em que estiver o substrato. Esta fase pode ser encontrada diretamente a partir de um diagrama Energia Livre de Gibbs versus Composição ( $G \times X$ ) do sistema de interesse.”*

No Brasil, Ribeiro M.C.R., Cruz, L.R. e Avillez, R.R. (RIBEIRO, 2006) utilizaram o programa Thermo-Calc para calcular diagramas de potencial termodinâmico para as espécies gasosas  $O_2$ ,  $Cd(g)$ ,  $Te_2(g)$ , também chamados de diagramas de predominância. O objetivo dessa simulação foi prever as condições de deposição de filmes finos de CdTe a partir de duas fontes independentes de Cd e de Te, mantendo-se fontes e substratos a mesma temperatura. Os diagramas também permitiram avaliar a influência de contaminantes, como o oxigênio, nas fases condensadas formadas.

Não foram encontradas referências que simulassem o sistema Vanádio-Oxigênio.

Conforme será abordado a seguir, conhecendo-se o sistema do ponto de vista termodinâmico, pode-se prever ou simular a estrutura do filme que será obtida. Sendo assim, para a produção de filmes finos de óxidos de vanádio, o objetivo deste trabalho, tornava-se de fundamental importância conhecer em profundidade o sistema V-O. Este estudo foi então realizado através de simulação utilizando-se o software Thermo-Calc e será apresentado no item 6.4 deste trabalho.

Para uma melhor compreensão do processo de simulação termodinâmica, utilizando-se de recursos computacionais, necessário se faz revisar alguns conceitos básicos da termodinâmica.

## 6.2. CONCEITOS BÁSICOS DE TERMODINÂMICA

### 6.2.1. SISTEMA ABERTO, FECHADO E ISOLADO

Do ponto de vista termodinâmico, define-se sistema como uma porção qualquer delimitada do mundo, onde avaliam-se as transformações que nela ocorrem sob determinadas condições. O sistema pode ser separado de sua vizinhança por uma parede real ou imaginária. As propriedades desta parede definem como se processa a interação com esta vizinhança. Em alguns sistemas o conteúdo de matéria é mantido constante e a parede permite apenas trocas de trabalho mecânico e calor. Sistemas deste tipo são chamados de fechados. Quando a troca do conteúdo é possível, o sistema é dito do tipo aberto. Um sistema fechado, com paredes rígidas e isoladas termicamente, é chamado de isolado.

### 6.2.2. ESTADO DE EQUILÍBRIO E VARIÁVEIS DE ESTADO

Pode-se chamar de estado a situação momentânea de um sistema, definido por valores quantitativos de suas propriedades. Dentre as possíveis situações, há estados de “repouso” de um sistema, chamados de estados de equilíbrio, onde, a princípio, pode-se medir valores de alguns parâmetros importantes, tais como temperatura, pressão, volume e a quantidade de cada componente ( $N_i$ ). Estes parâmetros são chamados de variáveis de estado ou funções de estado, e são unicamente definidos pelo estado em que se encontram, sendo independentes da história de evolução do sistema (do caminho percorrido). Reciprocamente, pode-se identificar um estado de equilíbrio particular pelos valores de suas variáveis de estado.

Se um sistema inicialmente não se encontra num estado de equilíbrio, ele tenderá naturalmente a se mover e se modificar em direção a um estado de equilíbrio, sendo este processo chamado de natural ou espontâneo.

### 6.2.3. VARIÁVEIS INTENSIVAS, EXTENSIVAS E POTENCIAL / VARIÁVEIS EXTERNAS E INTERNAS

As variáveis de estado são de dois tipos: intensivas e extensivas. Variáveis intensivas são propriedades que independem do tamanho do sistema, tais como temperatura e pressão,

podendo ser definidas a cada ponto do sistema. Uma variável intensiva que deva apresentar um valor igual em todos os pontos de um sistema em equilíbrio é também chamada de potencial.

#### 6.2.4. FORÇA MOTRIZ

Em um sistema com “C” componentes, alterando-se os valores de uma ou todas as C+2 variáveis independentes (componentes, temperatura e pressão), o sistema sai da antiga para uma nova condição de equilíbrio. Antes de o sistema atingir o novo equilíbrio (repouso) pode-se também, a princípio, descrever seu estado (não repouso). Para esta descrição são necessárias variáveis adicionais, chamadas de variáveis internas, pois estas variam devido a processos internos que conduzem o sistema a um novo estado de equilíbrio. Em outras palavras, variáveis internas são quantidades que mudam devido a processos internos, em um sistema caminhando para o equilíbrio, sob novos valores das C+2 variáveis externas.

Considere-se a variável interna  $\xi$  representando uma certa “extensão” de um certo processo interno. A produção da entropia (S) interna deve ser uma função desta variável e pode-se definir  $d_{ip}S/d\xi$  como uma nova variável ou função de estado. Pode-se também definir um parâmetro D, denominado força motriz para um processo interno (HILLERT, 1998, pág. 23), como:

$$D = T \frac{d_{ip}S}{d\xi} \quad (\text{EQ 6.1})$$

D é uma função de estado, pois seu valor depende apenas do estado do sistema e da definição do processo interno. Usualmente, define-se a “extensão” (extent) de um processo interno  $\xi$  por uma variável extensiva, o que faz com que a força motriz D comporte-se como uma propriedade intensiva.

Como dito anteriormente, se o sistema não está em equilíbrio haverá um processo interno espontâneo que, de acordo com a segunda lei da termodinâmica, promoverá  $d_{ip}S > 0$ . Conseqüentemente:

$$Dd\xi > 0 \quad (\text{EQ 6.2})$$

Por convenção,  $d\xi$  é definido como positivo na direção em que o processo seja espontâneo, o que obriga  $D$  a ser também positivo para um processo espontâneo. Sendo assim, se  $D > 0$  para algum processo interno, então o sistema não está em equilíbrio.

Naturalmente, um processo com  $D > 0$  deverá desenvolver-se até atingir ou aproximar-se de  $D = 0$ , o que caracteriza um estado de equilíbrio. Em outras palavras, um sistema somente está em um estado de equilíbrio se todas as forças motrizes, para todos os possíveis estados internos, são nulas.

Lentas variações nas variáveis externas podem permitir que a variável  $\xi$  ajuste-se rapidamente aos novos valores requeridos para o equilíbrio. Deste modo, pode-se manter o valor de  $D$  aproximadamente nulo (força motriz infinitesimalmente pequena). Um processo desenvolvendo-se deste modo é descrito como uma reação em equilíbrio, ocorrendo sob condições reversíveis.

Em condições experimentais sob  $P$  e  $T$  constantes, a condição de equilíbrio é:

$$-D = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} = 0 \quad (\text{EQ 6.3})$$

Deste modo, sob condições de  $P$  e  $T$  constantes, haverá transformação espontânea até que  $G$  (energia livre de Gibbs) atinja um valor mínimo. Um estado de  $G$  mínima, para  $P$  e  $T$  constantes, é um estado de equilíbrio.

### 6.2.5. POTENCIAL QUÍMICO

Em um sistema aberto é possível a troca de material com a vizinhança, logo, para um determinado material “j”, por exemplo, existirá um termo correspondente na expressão da energia livre do sistema. A forma mais geral para a expressão é:

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_j dN_j - Dd\xi \quad (\text{EQ 6.4})$$

onde  $N_j$  é a quantidade do componente “j” e  $\mu_j$  é o potencial químico, uma nova variável intensiva de estado. Para qualquer componente “j” de um sistema, o seu potencial químico pode ser definido como:

$$\mu_j \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S,V,N_k,\xi} \quad (\text{EQ 6.5})$$

onde  $N_k$  indica que a quantidade de todos os demais componentes é mantida constante. Procedimento semelhante pode ser adotado para a obtenção do potencial químico a partir de qualquer das equações fundamentais. Sendo assim:

$$\mu_j \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S,V,N_k,\xi} \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{T,P,N_k,\xi} = \left( \frac{\partial F}{\partial N_j} \right)_{T,V,N_k,\xi} = \left( \frac{\partial H}{\partial N_j} \right)_{S,P,N_k,\xi} \quad (\text{EQ 6.6})$$

Segundo Gaskell (GASKELL, 1973, pág. 104), o potencial químico de uma espécie “j” em uma fase homogênea pode ser formalmente definido como o acréscimo na energia livre de Gibbs (G) do sistema (fase homogênea) decorrente de um acréscimo infinitesimal desta espécie.

Comparando o potencial químico com as demais propriedades intensivas, pode-se dizer que a temperatura de um sistema é uma medida do potencial ou intensidade do calor no sistema. A temperatura é portanto uma medida da tendência do calor deixar o sistema. Se duas partes do sistema estão a temperaturas diferentes, então existe um gradiente de potencial de calor que produz uma força motriz para o fluxo de calor, da maior temperatura para a menor. Este fluxo ocorre espontaneamente até que o gradiente de potencial seja eliminado.

A pressão do sistema é uma medida da tendência ao movimento de massa. Uma diferença de pressão entre fases dentro de um sistema, por exemplo, produz espontaneamente um deslocamento de massa até que se elimine o gradiente de pressão.

Por sua vez, o potencial químico de uma espécie em uma determinada fase é a medida da tendência desta espécie de deixar a fase. Se o potencial químico de uma determinada espécie é diferente nas diferentes fases do sistema em que se encontra presente, então esta espécie tenderá a mover-se da(s) fase(s) na qual ocorre com maior potencial para a(s) de menor potencial. A existência de um gradiente de potencial químico é a força motriz para a difusão química. O equilíbrio ocorrerá quando o potencial químico de cada espécie for o mesmo em todas as fases.

## 6.2.6. ENERGIA LIVRE DE GIBBS, POTENCIAL E EQUILÍBRIO DE UM SISTEMA

Sendo  $G$  uma propriedade extensiva e, portanto, dependente do tamanho do sistema é, também, função do número de moles das espécies presentes.

$$G = G(T, P, n_1, n_2, n_3, \dots) \quad (\text{EQ 6.7})$$

A equação fundamental decorrente passa a ser:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_1^k \mu_i dn_i \quad (\text{EQ 6.8})$$

Sendo  $G$  uma propriedade extensiva, pode ser também expressa em função de frações parciais, tal como:

$$G = \sum_1^k n_i \bar{G}_i \quad (\text{EQ 6.9})$$

onde  $\bar{G}_i$  é a energia livre parcial molar do componente  $i$ .

Numa mistura de gases perfeitos, por exemplo, tem-se:

$$\bar{G}_i = G^\circ + RT \ln p_i \quad (\text{EQ 6.10})$$

onde  $p_i$  é a pressão parcial exercida pelo componente  $i$  e  $G^\circ$  é a energia livre da espécie no estado padrão (1 atm).

Sendo assim, para encontrar-se o estado de equilíbrio em determinadas condições de temperatura e pressão, o problema passa a ser determinar os valores de  $n_i$  que minimizam o valor de  $G$ .

Numa reação química estequiométrica, o número de moles de cada componente do sistema está atrelado ao dos outros. Pode-se, portanto, descrever seus valores em função de

apenas um deles,  $n_A$ , por exemplo. Logo, o problema de minimização da energia livre passa a ser então encontrar um ponto de mínimo, tal que:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{T,P} = 0 \quad (\text{EQ 6.11})$$

Para uma reação onde todos os componentes estão no estado gasoso, como por exemplo,



Dada a condição de equilíbrio, tem-se:

$$\bar{G}_A + \bar{G}_B = 2\bar{G}_C \quad (\text{EQ 6.13})$$

De onde se obtém a equação:

$$\Delta G^o = -RT \ln K_p \quad (\text{EQ 6.14})$$

onde  $\Delta G^o$  é a variação da energia livre padrão de um a reação, dada pela diferença entre a soma das energias livres dos produtos (em seus estados padrão) e a soma das energias livres dos reagentes (em seus estados padrão).  $K_p$  é a constante de equilíbrio da reação, que neste caso equivale a:

$$K_p = \left(\frac{p_c^2}{p_A p_B}\right)^{eq} \quad (\text{EQ 6.15})$$

onde,  $p_A$ ,  $p_B$ , e  $p_C$  são as pressões parciais exercidas pelos componentes A, B e C da reação, respectivamente.

## 6.2.7. SISTEMAS CONSTITUÍDOS POR FASES CONDENSADAS E FASES GASOSAS

Considere-se agora um sistema constituído por fases condensadas e fases gasosas, tal como, por exemplo, o definido pela seguinte reação de oxidação de um metal M:



Considerando-se a condição de equilíbrio apresentada na EQ. 6.14, tem-se:

$$\Delta G^o = -RT \ln \frac{a_{MO}}{a_M p_{O_2}^{1/2}} \quad (\text{EQ 6.17})$$

onde  $a_{MO}$  e  $a_M$  são, respectivamente, as atividades químicas do óxido e do metal e  $p_{O_2}$  é a pressão parcial de  $O_2$  no sistema, todos na temperatura T.

O estado padrão das espécies ocorrendo em fases condensadas podem ser definidas como espécies puras, à temperatura T (GASKELL, 1973, pág. 246). Como consequência, a equação fica reduzida a:

$$\Delta G^o = -RT \ln \frac{1}{p_{O_2}^{1/2}} \quad (\text{EQ 6.18})$$

Generalizando, pode-se dizer que a constante de equilíbrio (K) de uma reação envolvendo fases condensadas e gasosas pode ser descrita apenas em termos das espécies no estado gasoso. Além disto, como  $\Delta G^o$  é função apenas da temperatura, então K também é função apenas de T. Conseqüentemente, para uma dada temperatura, numa reação de oxidação, a pressão parcial de oxigênio é única para o equilíbrio.

$$p_{O_2} = p_{O_2(eq,T)} \quad (\text{EQ 6.19})$$

Sendo assim, para uma temperatura específica, se a real pressão parcial de oxigênio no sistema for maior que  $p_{O_2(eq,T)}$  haverá oxidação espontânea do metal, até que todo ele seja consumido, ou que a pressão parcial de  $O_2$  atinja o valor de equilíbrio (no caso de um sistema fechado). No caso inverso, se a real pressão parcial de oxigênio no sistema for menor que  $p_{O_2(eq,T)}$  haverá redução espontânea do óxido metálico.

Uma outra interpretação interessante é que o valor de  $\Delta G^\circ$ , para uma reação de oxidação, é uma medida da afinidade química do metal com o oxigênio. Em outras palavras, quanto mais negativo o valor de  $\Delta G^\circ$ , mais estável será o óxido. Assim sendo, dada uma certa temperatura, em um sistema com dois metais e oxigênio, o metal cuja reação de oxidação tiver o menor valor de  $\Delta G^\circ$  (mais negativo) irá oxidar-se, enquanto o óxido do outro metal irá se reduzir. O Diagrama de Ellingham é um exemplo prático de aplicação desta dedução.

## 6.2.8. ATIVIDADE QUÍMICA

O conceito de atividade química de uma determinada espécie numa certa temperatura pode ser entendido como uma medida do quanto esta espécie encontra-se desviada do seu estado padrão. Sua definição formal é dada pela razão entre a fugacidade da substância no estado em que se encontra e a fugacidade da mesma no seu estado padrão.

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^\circ} \quad (\text{EQ 6.20})$$

onde  $a_i$  é o coeficiente de atividade química.

Obviamente, a atividade de uma substância deve tender para 1 quando esta está próxima ao seu estado padrão. Valores da atividade muito diferentes de 1 indicam que a substância está distante do seu estado padrão.

Para o caso de um vapor com comportamento semelhante ao de um gás ideal, tem-se:

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^\circ} \quad (\text{EQ 6.21})$$

onde  $p_i$  é a pressão de vapor do componente  $i$ , na solução, e  $p_i^o$  é a pressão de vapor do componente puro, ambas à mesma temperatura.

A atividade de uma substância é uma propriedade termodinâmica que está relacionada ao potencial químico desta substância. Atividades estão estreitamente relacionadas a medidas de concentração, tais como pressões parciais e frações molares, e são, em alguns casos, mais convenientes para uso que potencial químico. Sendo assim, as condições que mantêm o equilíbrio químico de uma reação ou uma fase em equilíbrio também podem ser expressas em termos das atividades das espécies envolvidas.

Nos casos em que se trabalha com baixas pressões e altas temperaturas, situação comumente encontrada nas deposições de filmes finos, pode-se considerar o vapor de um componente comportando-se de acordo com a teoria cinética dos gases ideais, (COPLAND, 2001). Quando uma fase vapor coexiste com uma fase condensada, no equilíbrio, a energia livre parcial molar do elemento componente  $i$  na solução sólida é:

$$\bar{G}_i = G^o + RT \ln \left( \frac{p_i}{p_i^o} \right) \quad (\text{EQ 6.22})$$

Combinando-se a EQ. 6.22 com a EQ. 6.21, e considerando-se a que o componente  $i$  tenha comportamento ideal, tem-se:

$$\bar{G}_i = G^o + RT \ln a_i \quad (\text{EQ 6.23})$$

### 6.3. DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO

Como dito anteriormente, a energia interna de um sistema com “C” componentes é uma função de C+2 independentes variáveis extensivas de estado, ou seja, um sistema em equilíbrio está completamente definido por C+2 variáveis (EQ 6.4). Entretanto, a relação de Gibbs-Duhem (EQ 6.24) correlaciona as C+2 variáveis sem envolver qualquer outra função de estado.

$$0 = d(G - \sum N_i \mu_i) = -SdT + VdP - \sum N_i d\mu_i \quad (\text{EQ 6.24})$$

Como conseqüência, somente C+1 dos potenciais T, -P e  $\mu_i$  são independentes e quaisquer um deles pode ser considerado como o potencial dependente. Para definir completamente um estado, também é necessário utilizar pelo menos uma variável extensiva, que tem por finalidade definir o tamanho do sistema.

Caso o tamanho do sistema não seja relevante, pode-se considerar o estado como completamente definido por apenas C+1 potenciais. De maneira a representar todos os estados é necessário, então, um diagrama com  $r = C+1$  eixos.

Se  $\mu_1$  é escolhido como o potencial dependente, então é conveniente dividir todas as propriedades extensivas por  $N_1$  e então se trabalhar com quantidades molares, por mol do componente 1.

$$d\mu_1 = -S_{m1}dT - V_{m1}d(-P) - \sum_2^c z_i d\mu_i \quad (\text{EQ 6.25})$$

Onde o índice subscrito “m1” indica que a quantidade molar foi obtida a partir da divisão por  $N_1$  (número de moles do componente 1) e  $z_i$  é igual a  $N_i/N_1$ .

Quando se considera mais de uma fase em equilíbrio, tem-se uma relação do tipo da EQ. 6.25 para cada fase e todas as relações devem ser obedecidas simultaneamente. Naturalmente T deve ter o mesmo valor em todas as fases, o mesmo acontecendo para todos os potenciais químicos ( $\mu_i$ ). Desprezando-se efeitos de energia de superfície, a pressão P também deve ser a mesma em todas as fases. Pode-se então reescrever a relação de Gibbs-Duhem para uma certa fase  $\alpha$  como:

$$d\mu_1 = -S_{m1}^\alpha dT - V_{m1}^\alpha d(-P) - \sum_2^c z_i^\alpha d\mu_i \quad (\text{EQ 6.26})$$

Para cada nova fase, adicionada ao equilíbrio, haverá uma nova relação entre os potenciais e o número de variáveis independentes será diminuído de uma unidade. Isto é expresso pela regra das fases de Gibbs:

$$v = C + 2 - p \quad (\text{EQ 6.27})$$

onde  $v$  é o número de graus de liberdade para o equilíbrio entre  $p$  fases e  $C$  representa o número total de componentes.

### 6.3.1. DIAGRAMA DE PROPRIEDADE FUNDAMENTAL (“FUNDAMENTAL PROPERTY DIAGRAM”)

Considere-se um diagrama  $T, P$  para uma substância com um único componente  $A$  e uma única fase  $\alpha$ . De acordo com a regra das fases de Gibbs, o estado está completamente determinado pelos valores de  $T$  e  $P$ . O valor de  $\mu_a$  para uma substância em particular pode ser calculado e representado como uma superfície num diagrama tridimensional, tal como na FIG. 6.1.

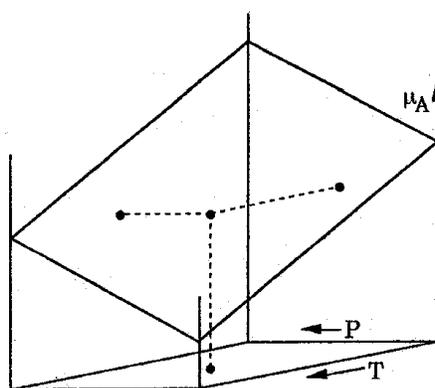


FIG 6.1 – Diagrama de Propriedade Fundamental para um sistema de um único componente e uma única fase (HILERT, 1998).

Este tipo de diagrama pode ser considerado como um Diagrama de Propriedade para a substância considerada e qualquer um dos potenciais ( $T, P, \mu_A$ ) pode ser considerado como a variável dependente. O estado é definido como um ponto na superfície, com projeções nos três planos de referência. Qualquer destes planos de projeção, definidos por dois potenciais, representa um Diagrama de Estado.

O diagrama apresentado na FIG. 6.1 é de especial interesse, pois é composto pela configuração completa dos potenciais. Neste caso recebe a denominação de Diagrama de Propriedade Fundamental e tem como eixos  $T, P$  e  $\mu_i$ , um para cada componente. Este diagrama é independente do tamanho do sistema, pois está relacionado apenas aos potenciais.

Considere-se agora a possibilidade de transformação da fase  $\alpha$  para uma fase  $\beta$  para valores fixos de  $T$  e  $P$ . Neste caso, não se pode avaliar a força motriz para a transição sem se

conhecer o mecanismo detalhado, ou seja, o caminho da reação. Entretanto, pode-se avaliar a integral da força motriz para a transição.

Considerando-se T e P constantes, o terceiro potencial,  $\mu_A$ , deve ser considerado como uma variável dependente. Pode-se escolher uma variável extensiva como independente de maneira a definir o tamanho do sistema e esta deve ser do par conjugado ainda não utilizado. Neste caso, deve ser  $N_A$ . Sendo assim, para T, P e  $N_A$  constantes, tem-se:

$$\int Dd\xi = -\int N_i d\mu_i = -N_A (\mu_A^\alpha - \mu_A^\beta) = N_A (\mu_A^\beta - \mu_A^\alpha) \quad (\text{EQ 6.28})$$

Fica evidente que a fase que tiver o menor  $\mu_A$  será a fase mais estável. Em outras palavras, para uma determinada combinação de valores de T e P haverá uma fase mais estável, definida pelo valor de  $\mu_A$ . A FIG. 6.2 apresenta uma representação deste caso.

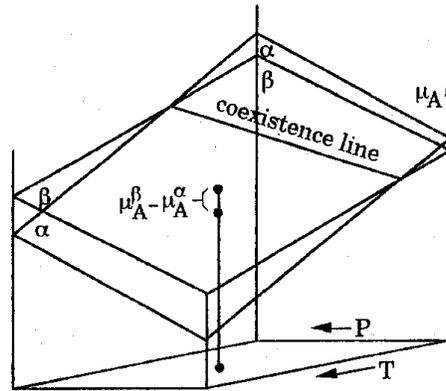


FIG 6.2 – Diagrama de Propriedade Fundamental para um sistema de um único componente e com duas fases (HILERT, 1998).

Nota-se na representação gráfica uma linha de interseção entre as duas superfícies. Esta linha representa a coexistência de ambas as fases e é decorrente da inexistência de força motriz ( $D = 0$ ), conseqüência, por sua vez, da igualdade entre os potenciais químicos  $\mu_A^\alpha$  e  $\mu_A^\beta$ .

Uma representação mais geral pode ser observada na FIG. 6.3. Note-se que a superfície representativa dos estados mais estáveis em um sistema com diversas fases é composto de faces, uma para cada fase estável, e unidas por linhas de coexistência.

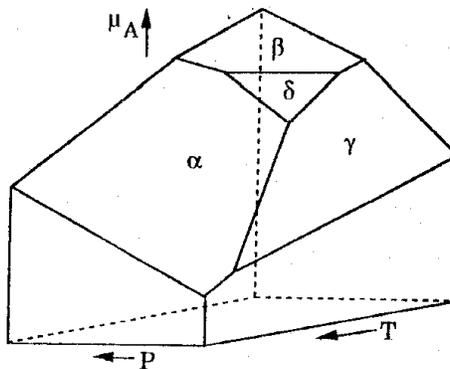


FIG 6.3 – Diagrama de Propriedade Fundamental para um sistema de um único componente e com quatro fases (HILERT, 1998).

### 6.3.2. DIAGRAMA DE POTENCIAL DE FASE

Qualquer linha de coexistência em um diagrama de propriedade fundamental pode ser projetada sobre um dos lados do diagrama. Quando esta projeção é feita sobre o lado P-T, a representação gráfica gerada é chamada de Diagrama de Potencial de Fase ou simplesmente Diagrama de Fase.

Supondo um sistema com um único componente, o qual pode ocorrer em três fases distintas, como a água, por exemplo, tem-se um diagrama potencial de fase tal como o apresentado na FIG. 6.4.

Em diagramas deste tipo, os pontos representam a presença das três fases simultaneamente em equilíbrio. São chamados de invariantes do sistema, pois, aplicando a regra das fases de Gibbs, possuem grau de liberdade nulo. No caso da água, este ponto triplo significa o único estado em que as fases sólido, líquido e vapor estão presentes simultaneamente, o que ocorre à temperatura de 0,0075 °C e à pressão de 0,006 atm.

Neste mesmo diagrama, as linhas representam a presença de duas fases em equilíbrio, possuindo um grau de liberdade. As áreas do diagrama representam uma única fase presente, sendo esta a mais estável para os valores de T e P escolhidos.

Sistemas com C componentes têm diagramas fundamentais de propriedade com C+2 eixos e não podem ser visualizados diretamente. Nestes casos, torna-se necessário diminuir o número de dimensões, através da fixação dos valores de alguns potenciais, de modo a gerar

uma seção equipotencial do diagrama fundamental. Este novo diagrama gerado é também chamado de Diagrama Potencial de Fase.

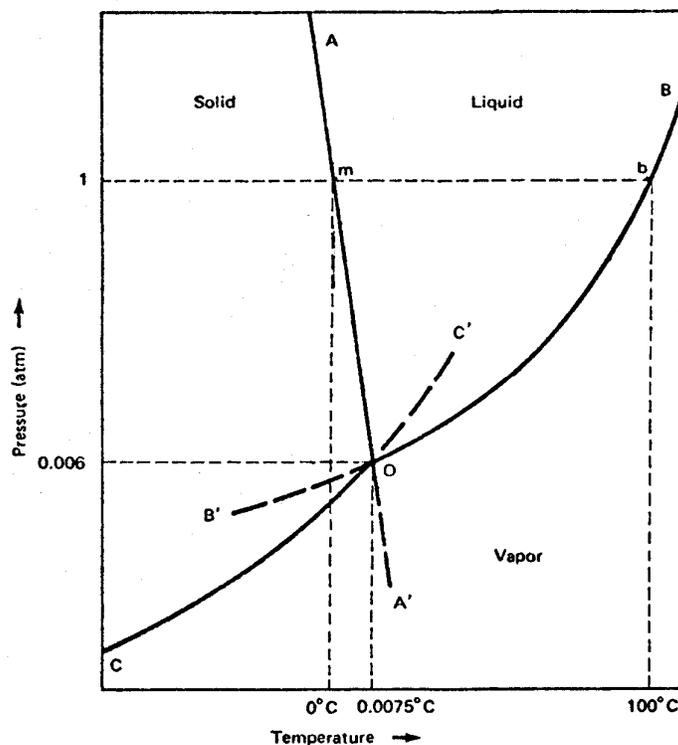


FIG 6.4 – Diagrama de Potencial de Fase da água (GASKELL, 1973).

## 6.4. SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO SISTEMA VANÁDIO-OXIGÊNIO

### 6.4.1. O SOFTWARE UTILIZADO (THERMO-CALC)

O Thermo-Calc Classic (TCC) é um software desenvolvido pelo Departamento de Ciência dos Materiais e Engenharia da KTH (Real Instituto de Tecnologia), Estocolmo, Suécia, cujos direitos de cópia são de propriedade da STT (Fundação da Termodinâmica Computacional, Estocolmo, Suécia) e da TCS (Thermo-Calc Software AB, Estocolmo Suécia). Sua primeira versão foi lançada em 1981, sendo atualizado quase todos os anos. A

versão mais nova é a versão R. Existe também a versão TCW4, recentemente lançada para a base Windows. A versão M, utilizada neste trabalho, foi lançada em agosto de 1998.

O Thermo-Calc é um software para cálculos termodinâmicos diversos e geração de diagramas de equilíbrio, que se baseia no método de minimização da energia livre de Gibbs. Para sua operação, este software utiliza-se de diversas bases de dados termodinâmicas, particularmente aquelas desenvolvidas pelo Scientific Group Thermodata Europe (SGTE), uma organização internacional para colaboração em bases de dados termodinâmicas.

Neste trabalho foi utilizada a versão M, instalada em um computador com processador Centrino Core2 Duo da Intel e 1 GB de memória DDR2.

#### 6.4.2. CÁLCULOS TERMODINÂMICOS PARA SISTEMA V x O

Dada a complexidade do sistema V-O (grande número de fases a serem consideradas), buscou-se construir diagramas potenciais de fase e diagramas de propriedades que trouxessem informações relevantes para este trabalho.

Em se tratando de um processo de deposição a partir de um alvo de  $V_2O_5$ , na primeira simulação realizada considerou-se um sistema fechado com a proporção estequiométrica do alvo, ou seja, 2 moles de vanádio para 5 moles de oxigênio. Através do software, variou-se a temperatura e a pressão total do sistema. O resultado é apresentado na FIG. 6.5, onde as fases que aparecem no diagrama são as fases termodinamicamente mais favoráveis, calculadas pelo Thermo-Calc.

Os limites de temperatura e pressão foram decorrentes da limitação de informações nos bancos de dados disponíveis. Para fins de cálculo foram considerados possíveis os seguintes componentes, em todas as suas fases conhecidas: V, VO,  $V_2O_3$ ,  $VO_2$ ,  $V_2O_5$  e O. Os demais óxidos de vanádio não puderam ser considerados, pois não existem os bancos de dados correspondentes.

Foram feitas simulações posteriores, aumentando-se a proporção de oxigênio em relação ao vanádio. Observou-se nestas que mesmo dobrando a quantidade de oxigênio não houve alteração no diagrama obtido.

Em um processo de deposição por pulverização catódica, as pressões totais utilizadas são geralmente da ordem de 0,67 a 6,7 Pa (5 à 50 mTorr). De acordo com o diagrama da FIG.

6.5, para se obter um filme fino de dióxido de vanádio por pulverização catódica (levando-se em consideração a faixa de pressão citada) seria necessária uma temperatura da ordem de 527 °C (800 K). Embora elevado, este resultado está coerente com diversas referências bibliográficas apresentadas no Capítulo 5. Conforme apresentado na TAB. 5.1, na maioria dos trabalhos em que os autores obtiveram diretamente VO<sub>2</sub> por pulverização catódica, as temperaturas de aquecimento dos substratos eram de 500 °C (773K) ou superiores.

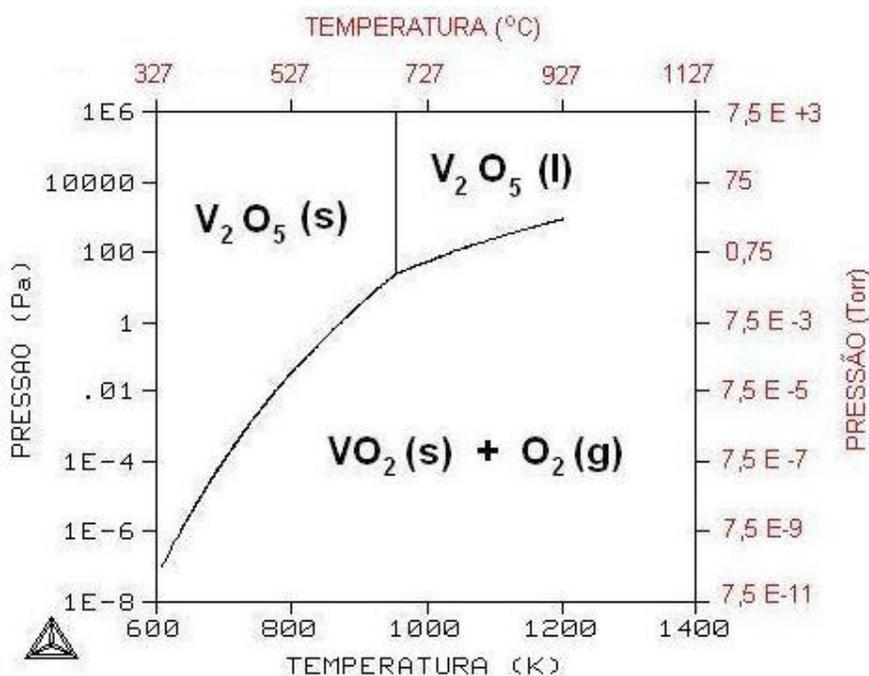


FIG 6.5 – Diagrama de Potencial de Fase do Sistema Vanádio-Oxigênio.

O grande problema destas temperaturas elevadas é que elas não são compatíveis com os processos de fabricação de bolômetros comerciais, pois deterioram o circuito integrado de leitura dos mesmos. A pergunta é: seria possível, de alguma maneira, obter este mesmo filme a uma temperatura inferior? A resposta é sim.

Recordando as equações 6.14 e 6.18, numa reação de oxidação ou redução, a fase mais estável é definida pela pressão parcial de oxigênio. No caso do sistema V-O, em que ocorre a formação de diversos óxidos, esta pressão parcial de oxigênio não só definirá se irá ou não ocorrer a reação de oxidação, como também deverá definir qual óxido será formado.



estabelecer um fino controle da entrada de O<sub>2</sub> no sistema e mesmo que existissem medidores de gás residual, calibrados para oxigênio, ainda assim, na prática, o ajuste não seria possível. Isto porque não existem controladores de fluxo de massa capazes de efetuar um controle neste nível de precisão nem medidores de pressão parcial com sensibilidade adequada para as faixas de pressão em questão.

A solução vislumbrada foi promover uma reação de oxidação paralela no sistema, cuja pressão parcial de oxigênio no equilíbrio pudesse ser controlada. Desta forma, seria possível não somente reduzir a pressão parcial de oxigênio como também controlá-la no nível desejado. Isto seria possível através da colocação de um filamento de titânio no interior da câmara de deposição. O titânio, em contato com o oxigênio residual sofreria um processo de oxidação, de acordo com a equação:



Em função da temperatura do filamento, haveria consumo do oxigênio existente (bomba seletiva) e fixar-se-ia uma pressão parcial de O<sub>2</sub>. Foram, então, feitas simulações do sistema Ti-O, cujo resultado é apresentado na FIG. 6.7.

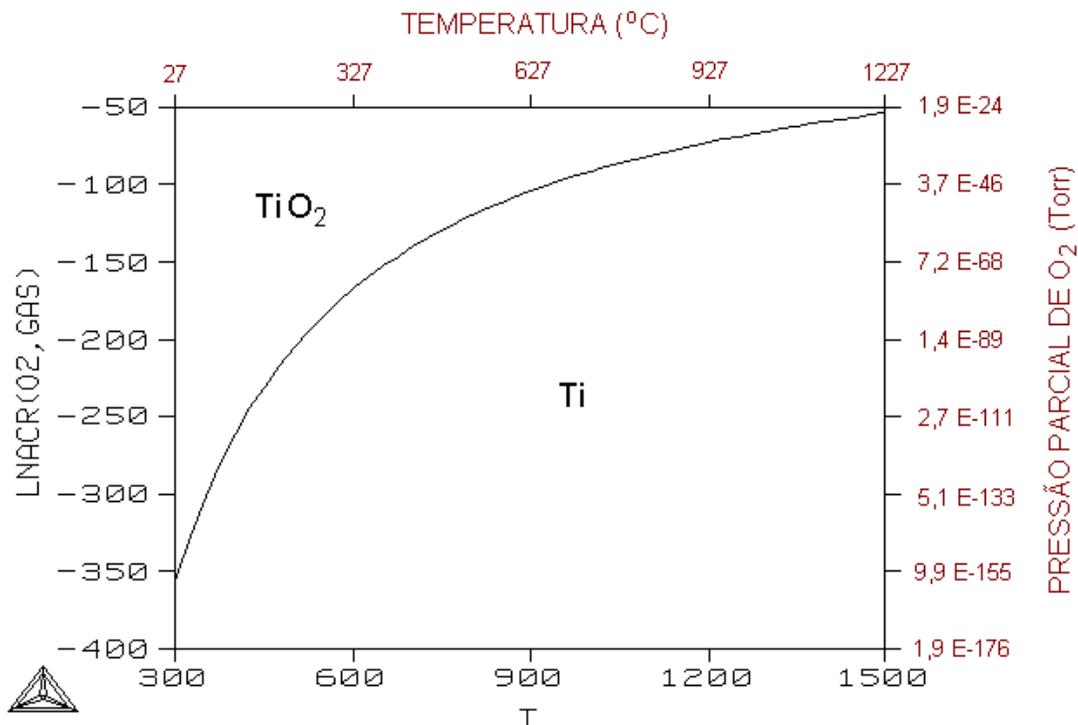


FIG 6.7 – Diagrama de Potencial de Fase do Sistema Titânio-Oxigênio.

Pelo diagrama da FIG. 6.7, observa-se que temperaturas abaixo de 900 K implicam em pressões parciais de O<sub>2</sub>, no equilíbrio, abaixo de  $3,7 \times 10^{-44}$  Pa ( $2,8 \times 10^{-46}$  Torr). Pressões parciais de O<sub>2</sub> desta ordem, conforme o Diagrama de Potencial de Fase do Sistema V-O (Fig 6.6) favorecem a formação do VO<sub>2</sub>. Em outras palavras, através do filamento de titânio poder-se-ia não somente reduzir a pressão parcial de O<sub>2</sub>, mas também controlá-la.

Nos capítulos seguintes abordar-se-á a montagem do sistema (Cap 7), bem como a produção de amostras e os resultados experimentais obtidos (Cap 8).

## 7. EQUIPAMENTOS DE DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

### 7.1. TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO POR PULVERIZAÇÃO CATÓDICA

A técnica empregada para a fabricação dos filmes finos de óxido de vanádio, descritos neste trabalho, foi a pulverização catódica por radiofrequência assistida por campo magnético constante ou “RF Magnetron Sputtering”.

Na pulverização catódica, os elétrons são obtidos a partir de uma forte polarização aplicada entre duas placas metálicas. De acordo com a ilustração da FIG. 7.1, os elétrons gerados são acelerados, pelo campo elétrico existente entre as placas, através de um meio gasoso inerte (argônio) ou não (oxigênio). Devido à colisão entre os elétrons e os átomos do gás, elétrons de valência são arrancados da última camada destes átomos, ionizando o gás. Estes novos elétrons irão se chocar com outros átomos e assim por diante em um efeito cascata. Este gás ionizado de carga positiva, ou plasma, é então atraído pelo catodo, pólo negativo do sistema. No caminho, os íons se chocam contra o material a ser depositado, também chamado de alvo. A colisão dos íons de argônio com o alvo provoca o arrancamento de material na forma de átomos e/ou grupos de átomos (moléculas), os quais se depositam sobre um substrato, localizado em qualquer parte do sistema.

O controle da pressão do sistema é importante e em um processo de deposição por pulverização catódica as pressões totais utilizadas são geralmente da ordem de 5 a 50 mTorr (0,67 a 6,7 Pa). Sob condições de pressão superiores, os elétrons não possuirão grande energia cinética, devido às colisões serem muito freqüentes, reduzindo a probabilidade de arrancarem elétrons das camadas mais externas dos átomos e diminuindo a eficiência do processo.

Por outro lado, a pressão do sistema também não deve ser muito baixa, sob pena de não haver gás suficiente para formar uma corrente auto-sustentável, pois a probabilidade de uma colisão também diminuiria muito. A tensão necessária para a inicialização (abertura) do plasma, também chamada de tensão de ruptura, é inversamente proporcional à pressão, ou seja, quanto menor a pressão, maior a tensão para iniciar o plasma.

A distância entre as placas, dada pela configuração do sistema, é também fator fundamental nas características do plasma. Quanto maior a distância entre elas, maior a corrente do plasma e, conseqüentemente, maior a potência (para uma mesma diferença de potencial). O aumento na corrente iônica com o aumento do espaçamento entre eletrodos a

uma dada pressão ocorre porque os elétrons que saem do catodo e chegam ao anodo realizam um número fixo de colisões ionizantes por unidade de comprimento de tal forma que quanto maior a distância que eles percorrem, mais colisões ionizantes ocorrem.

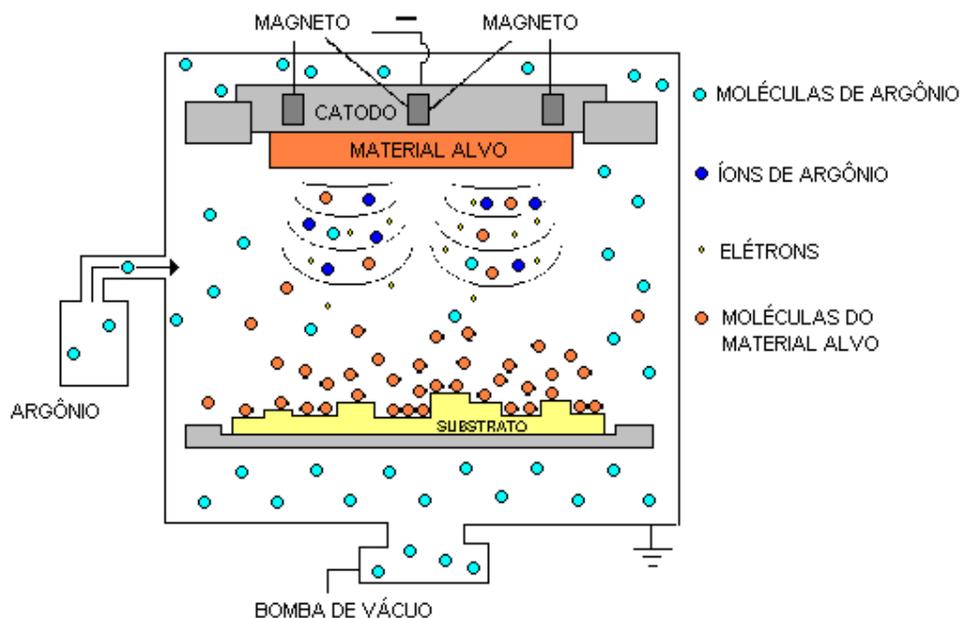


FIG. 7.1 – Ilustração da técnica de deposição por pulverização catódica.

O tipo de gás utilizado, ou seja, a atmosfera gasosa é outro fator que influencia diretamente a ionização e, portanto, o comportamento do plasma. Dependendo do gás, a coloração e a ação do plasma sobre o alvo (agressividade) variam. Conforme será apresentado no próximo capítulo, a atmosfera de deposição é um dos principais parâmetros de controle na fabricação de filmes finos de  $VO_x$ .

De maneira simplificada pode-se dizer que a quantidade de íons, sua energia e natureza (tipo do gás) determinam a quantidade de material arrancado do alvo em função do tempo. Quanto maior a quantidade de material arrancada, maior será a quantidade depositada sobre o substrato (taxa de deposição). Esta última, entretanto, depende ainda de um fator geométrico entre as posições do alvo e do substrato.

A taxa de crescimento dos filmes ou taxa de deposição é, portanto, dependente de diversos fatores como: pressão e atmosfera de deposição, potência do canhão de íons e geometria do sistema.

Para os casos em que o alvo não é condutor, como neste trabalho, deve-se utilizar uma fonte de tensão alternada na faixa de radiofrequência (13,56 MHz). Quando a polaridade atrás do alvo é negativa, os íons são atraídos, chocando-se e roubando elétrons do alvo, que fica carregado positivamente. Quando a polaridade é invertida, elétrons são atraídos para o alvo, neutralizando-o. Este artifício, portanto, tem a finalidade de evitar o carregamento do alvo e/ou substrato pelos íons e/ou elétrons que chegam neles, através da inversão de polaridade. A frequência acima especificada (13,56 MHz) é padronizada internacionalmente, de modo a evitar interferências nas radiocomunicações.

Outra alternativa para obter-se melhor rendimento, é a simples colocação de ímãs atrás do alvo, de modo a fazer com que os íons fiquem “aprisionados” na região próxima a este, aumentando a taxa de pulverização, e permitindo a diminuição da pressão de trabalho. Este processo é chamado de “magnetron”.

## 7.2. O EQUIPAMENTO DE DEPOSIÇÃO

O equipamento empregado neste trabalho foi um sistema de deposição por pulverização catódica por radiofrequência (RF), assistida por um campo magnético constante (“magnetron”), anteriormente existente no Laboratório de Filmes Finos do IME (LFF/IME) (FIG. 7.2) ao qual foram implementadas algumas melhorias. O sistema era composto de uma câmara cilíndrica de aço inoxidável 316, no interior da qual estava colocada uma base suporte para substratos, um obturador (“shutter”) e um catodo desenvolvido pela US GUN, modelo US’GUN II. Na lateral do sistema existia uma válvula agulha para entrada de argônio e dois medidores de pressão fabricados pela Balzers (um Penning e um Pirani). A radiofrequência era gerada por uma fonte de RF fabricada pela Advanced Energy, modelo RFX 600, conectada a um casador automático de impedância desenvolvido pela US’GUN, modelo ATX. O sistema dispõe de um conjunto de bombas de vácuo, composto de uma bomba mecânica selada a óleo modelo M18, da Edwards, e uma bomba mecânica turbomolecular, modelo TPH 220, fabricada pela Pfeiffer.

Nas condições originais do equipamento somente era possível realizar deposições em atmosfera de 100% de argônio e sem aquecimento dos substratos. Havia também dois outros problemas: os ímãs do catodo estavam deteriorados, comprometendo a qualidade do plasma, e

os medidores de pressão não eram adequados para a faixa de pressão empregada nas deposições por pulverização catódica.



FIG. 7.2 - Fotografia do sistema de deposição por pulverização catódica antigo.

Sendo assim, para atender as necessidades deste trabalho, foram especificadas e implementadas as seguintes melhorias no sistema:

- 1) Instalação do medidor de pressão capacitivo modelo 626A – Baratron, de alta precisão, fabricado pela MKS, com faixa de atuação recomendável de 1 a  $5 \times 10^{-3}$  Torr para controle e  $5 \times 10^{-4}$  Torr para leitura;
- 2) Instalação do acionador de válvula de entrada de gases para controle de pressão modelo 250E, fabricado pela MKS que atua sobre o Baratron modelo 626A e o indicador digital modelo 247D;
- 3) Dois controladores de fluxo de massa modelo 2179A, fabricado pela MKS, sendo um com fluxo máximo de 100 sccm, calibrado para argônio, e outro com fluxo máximo de 10 sccm, calibrado para oxigênio;
- 4) Instalação de indicador digital e fonte de potência modelo 247D, fabricado pela MKS, com capacidade para alimentar até quatro controladores de fluxo de massa;
- 5) Substituição do catodo antigo por um novo, modelo MAK III fabricado pela US'GUN;
- 6) Fabricação e instalação de um aquecedor de substratos refrigerado a água;
- 7) Fixação da tampa e aumento do volume da câmara;

8) Instalação de um filamento de titânio na região inferior do sistema, colocado de maneira a ficar “isolado” (sem caminho ótico) do catodo e da base de substratos;  
O resultado final do sistema pode ser visto na FIG. 7.3.

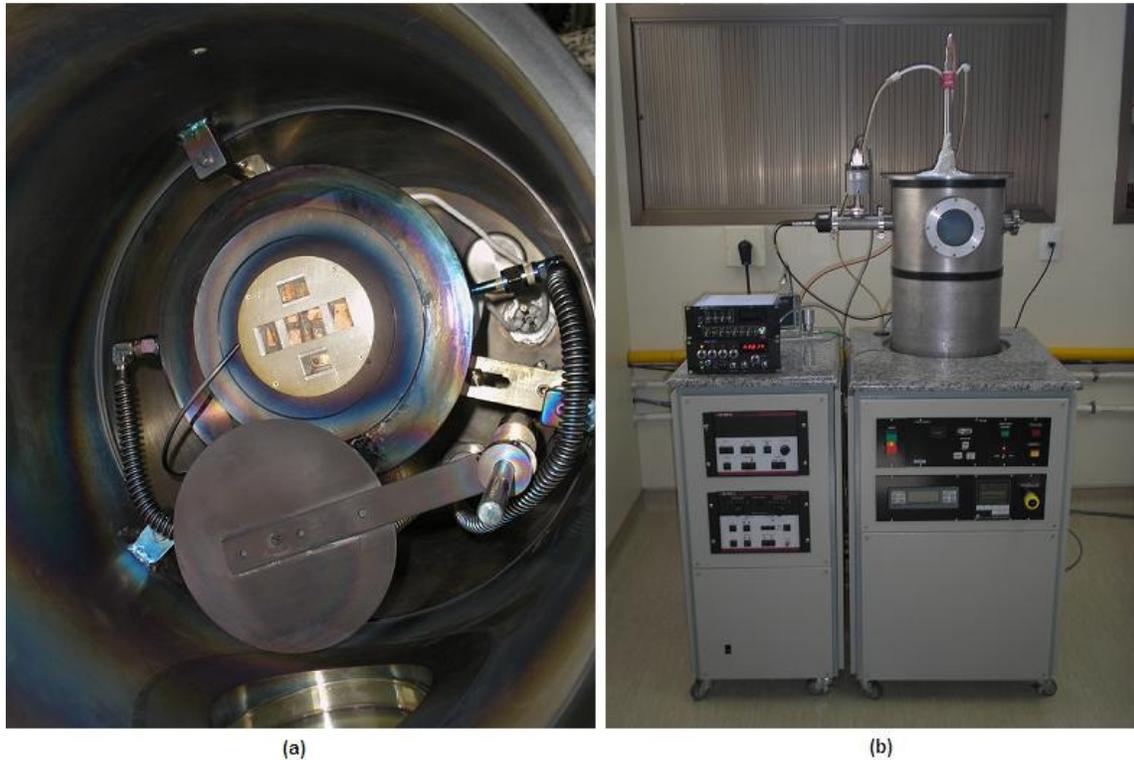


FIG. 7.3 – Sistema atual de deposição por pulverização catódica: (a) vista interna e (b) vista externa.

### 7.3. EQUIPAMENTOS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste trabalho utilizaram-se as seguintes técnicas de análise de materiais:

- Difração de raios X;
- Espectroscopia óptica;
- Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X;
- Microscopia de força atômica;
- Microscopia ótica;
- Microscopia eletrônica de varredura.

Além destas técnicas já conhecidas, foram realizados ensaios de caracterização de propriedades elétricas dos filmes depositados utilizando-se um equipamento desenvolvido

neste Instituto com esta finalidade. As especificações dos equipamentos utilizados e a descrição do sistema montado no LFF/IME serão apresentadas a seguir.

### 7.3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Em todos os ensaios de difração de raios X utilizaram-se fontes de radiação monocromática  $K_{\alpha\text{Cu}}$  (1,54184Å). Foram empregadas duas técnicas:  $\theta/2\theta$  acoplado e incidência rasante.

Para a realização dos ensaios tipo  $\theta/2\theta$  empregaram-se os seguintes equipamentos:

- difratômetro modelo HZG4, da Zeiss, dotado de um gerador de raios X modelo ID 3000, da Seifert, do laboratório de raios X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF);
- difratômetro Shimadzu XRD 7000 do Projeto Especial Carbono, do Centro Tecnológico do Exército (CTEx), utilizando uma fenda de 0,3 mm no detector;

Para a realização dos ensaios tipo incidência rasante:

- difratômetro Siemens D5000, da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RIO), utilizando uma fenda de 0,6 mm no detector.

### 7.3.2. ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

Os ensaios de espectroscopia óptica, para obtenção das curvas de transmitância e refletância em função do comprimento de onda do feixe incidente, foram realizados no LFF/IME, utilizando-se um espectrofotômetro modelo CARY 5000, fabricado pela Varian. Os dados foram processados com o auxílio do software ORIGIN, versão 4.5. Para as medidas de transmitância empregou-se a técnica de feixe duplo, usando o ar como referência para a calibração. Para as medidas de refletância, empregaram-se o acessório de refletância do Cary 5000 e um espelho de alta refletividade, formado por uma camada refletora de alumínio, depositada sobre um substrato de alumina vitrificada, fabricado no LFF/IME

### 7.3.3. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)

Para a realização dos ensaios de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, utilizou-se o espectromicroscópio de superfícies modelo KRATOS XSAM HS do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), instalado na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). As análises foram feitas pelo Prof. Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente, do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar. A análise foi realizada em ambiente de ultra alto vácuo, empregando-se uma fonte excitadora de radiação  $K\alpha$  do magnésio, com energia de 1253,6 eV. Foram empregadas diferentes potências para análises das diferentes amostras, variando-se de 13 a 65 kV. Como referência de energia de ligação foi usado o valor de 248,8 eV para o componente principal do pico  $C_{1s}$ , associado a hidrocarbonetos sempre presentes e adsorvidos na superfície das amostras. O ajuste dos picos foi feito utilizando-se um software fornecido pelo fabricante do equipamento, através de aproximações de curvas gaussianas e mistas gaussianas/lorentzianas pelo método dos mínimos quadrados. A subtração do background foi feita pelo método Shirley (SMITH, 1994, pág. 45).

### 7.3.4. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Para a análise morfológica da superfície de algumas amostras empregaram-se os microscópios de força atômica JPK NANOWIZARD, modelo 1M PLUS, e TOPOMETRIX TMX2010 DISCOVERY, ambos do Laboratório de Caracterização de Superfícies (AFM) do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ. As análises utilizando o microscópio JPK foram feitas no modo contato, com taxa de varredura de linha de 0,9 a 3 Hz, e áreas observadas de  $0,5\mu\text{m} \times 0,5\mu\text{m}$  a  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ , dependendo da amostra. As análises utilizando o microscópio DISCOVERY foram realizadas no modo não-contato, com taxas de varredura de 1 a  $10\mu\text{m/s}$  e áreas observadas variando de  $0,5\mu\text{m} \times 0,5\mu\text{m}$  a  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ .

### 7.3.5. MICROSCOPIA ÓPTICA

A microscopia óptica foi empregada para a visualização da estrutura de um microbolômetro fabricado no Centro de Componentes Semicondutores da Universidade Estadual de Campinas (CCS/UNICAMP), conforme será apresentado no próximo capítulo. Para isto utilizou-se um microscópio óptico OLYMPUS modelo PME3, do Laboratório de Metalografia da Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais (SE-4) do IME.

### 7.3.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Através da microscopia eletrônica de varredura analisou-se a estrutura do microbolômetro. O equipamento empregado foi um microscópio JEOL, modelo JSM 5800 LV, com fonte de tungstênio pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do IME. Foram obtidas imagens com aumentos de 230x a 4500x, empregando uma tensão de 15 KV e usando o detector de elétrons secundários. Por este ensaio foi possível observar a estrutura suspensa do microbolômetro.

### 7.3.7. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

De acordo com o objetivo desta tese, a caracterização mais importante era a que avaliava o TCR dos filmes fabricados, ou seja, a caracterização elétrica. Para que esta caracterização fosse eficiente e eficaz, era preciso desenvolver um sistema que propiciasse contatos ôhmicos com os filmes de  $VO_x$ , atmosfera inerte ou vácuo, variação de temperatura das amostras e aquisição automática dos dados. Sendo assim, de acordo com os recursos disponíveis, construiu-se um sistema de caracterização elétrica no LFF que será apresentado a seguir.

### 7.3.7.1.CONTATOS

Uma grande preocupação na área de semicondutores é a obtenção de contatos ôhmicos entre o material semicondutor e os contatos elétricos, normalmente metálicos. Dependendo dos materiais empregados existe o risco da formação indesejável de uma Barreira Schottky. No caso do  $VO_x$ , o comportamento esperado é o de um resistor e caso houvesse uma barreira de contato, esta atuaria como se houvesse um diodo em série com o filme depositado. Isto pode ser facilmente analisado através de uma curva I (corrente) x V (tensão). Caso o contato seja ôhmico, o comportamento será apenas o de um resistor, ou seja, o resultado aparecerá como uma linha reta passando pela origem em um gráfico I x V. Caso contrário, aparecerá uma curva sinuosa.

As referências bibliográficas apontavam para três possíveis candidatos para os contatos metálicos ôhmicos dos filmes de  $VO_x$ : um filme de alumínio (ROZEM, 2006); uma dupla camada de uma liga níquel-cromo e ouro (WANG, S. B., 2005b); ou uma dupla camada de cromo e ouro (HAN, 2005). Dada a simplicidade de obtenção, optou-se pelos contatos de alumínio. A FIG. 7.4 mostra uma representação esquemática de como ficavam as amostras, após a deposição dos contatos.

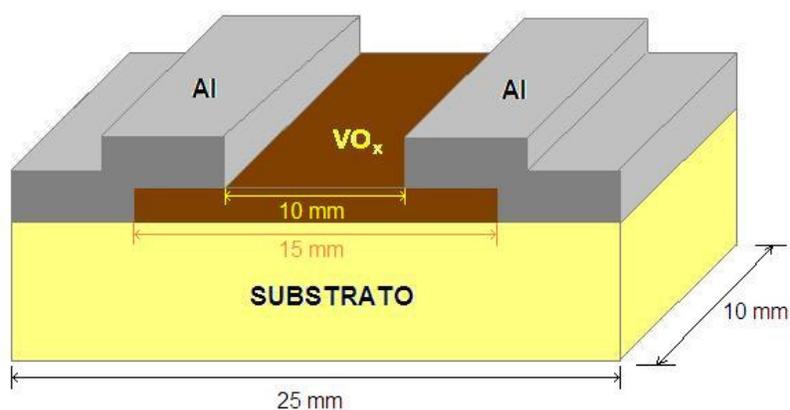


FIG. 7.4 – Representação esquemática dos contatos elétricos depositados sobre uma amostra.

Procurou-se padronizar o tamanho e a forma das amostras, especialmente para às caracterizações elétricas que deveriam ser feitas. O objetivo era garantir de modo simples que todas as áreas superficiais depositadas de filmes fossem iguais e quadradas, facilitando a comparação dos resultados das medidas de resistência elétrica. Sendo assim, foi projetado um

conjunto de máscaras, conforme apresentado na FIG. 7.5. As máscaras foram produzidas com chapas aço inoxidável 316 de 0,4mm de espessura, cortadas a laser por empresa especializada.



FIG. 7.5 – Máscaras utilizadas para a produção dos filmes de VO<sub>x</sub>: a) Máscara 1; b) Máscara 2; c) Máscara 3.

A primeira máscara (MÁSCARA 1) tinha por finalidade aprisionar seis substratos, mantendo fixas suas posições (A, B, C, D, E, F) durante todo o processo de produção das amostras. A MÁSCARA 2 era colocada sobre os substratos e alinhada pelos quatro furos circulares existentes nas extremidades de ambas as máscaras. Para evitar deslocamentos das máscaras durante o processo de deposição, a MÁSCARA 2 era fixada à MÁSCARA 1 utilizando-se de anilhas de alumina que eram colocadas nos orifícios de alinhamento. Por este processo eram então produzidas seis amostras com áreas superficiais de VO<sub>x</sub> geometricamente idênticas.

Produzidos os filmes de VO<sub>x</sub>, quatro amostras eram retiradas e duas eram deixadas em suas posições originais (B e F). A MÁSCARA 2 era então substituída pela MÁSCARA 3. Simultaneamente, trocava-se o alvo de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por outro de Al. Em seguida o equipamento era fechado novamente e era realizada a deposição dos contatos de alumínio. Este procedimento garantia que todas as amostras teriam a mesma superfície de VO<sub>x</sub> coberta por Al. Além disso, as áreas superficiais dos filmes de VO<sub>x</sub> com contatos de alumínio depositados, ficavam com uma superfície quadrada de 10 x 10 mm (FIG. 7.4 e 7.9). Desta forma, a medida da resistência elétrica do filme era igual à sua resistividade superficial quadrada ( $\rho_s$ ) dada em  $\Omega/\square$ .

Os contatos de alumínio ficaram com espessura média de aproximadamente 500nm e os parâmetros utilizados para depositá-los são apresentados na TAB. 7.1:

**TAB. 7.1 – Parâmetros das deposições de alumínio**

Parâmetro	Valor
Atmosfera de deposição	Argônio
Pressão para a abertura do plasma	50 mTorr
Pressão de Deposição	10 mTorr
Pressão base do sistema (antes do início da deposição)	Inferior a $3 \times 10^{-5}$ Torr
Potência de Deposição	100 W
Distância Alvo-Substrato	55 mm
Purgas com argônio	3
Temperatura de deposição	Ambiente (sem aquecimento)
Tempo de deposição	10 minutos

Depois de depositados os contatos de alumínio, a primeira preocupação foi caracterizá-los e verificar se eles eram realmente ôhmicos. A FIG. 7.6 mostra o resultado da caracterização feita utilizando-se uma interface 750 USB e um sensor de tensão/corrente modelo CI 6556, ambos fabricados pela Pasco, ligados a um computador. O ensaio mostrou um comportamento linear da corrente em função da tensão, com um coeficiente de correlação de +0,99186, confirmando a existência de um contato ôhmico. O fato da curva I x V não passar pela origem (V=0 e I=0) deve-se a uma deficiência do equipamento, o qual provavelmente não possui uma impedância infinita de entrada.

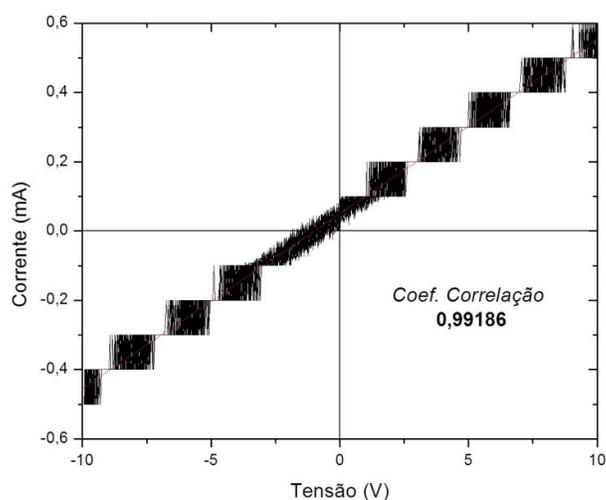


FIG. 7.6 – Curva IxV da caracterização da amostra 20071102 à temperatura ambiente.

Para estimar a resistência de contato foi empregado o método TLM ou “Transmission Line Method”. Por este método, contatos de alumínio de mesmo tamanho foram depositados alinhadamente, com distâncias precisas e bem definidas entre eles. Mediu-se a resistência elétrica em função da distância entre contatos (FIG. 7.7). A partir destas medidas pôde-se traçar um gráfico distância x resistência (FIG. 7.8).

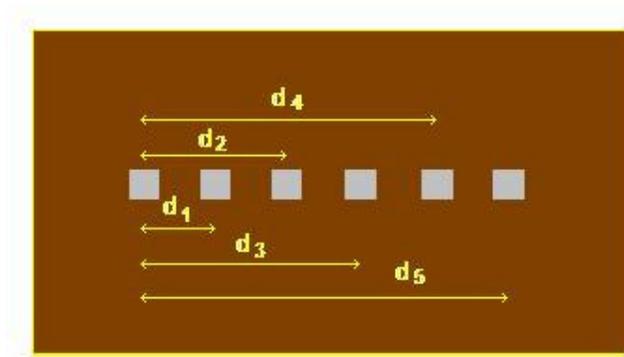


FIG. 7.7 – Representação dos contatos de alumínio equidistante e alinhadamente depositados sobre o VO<sub>x</sub>.

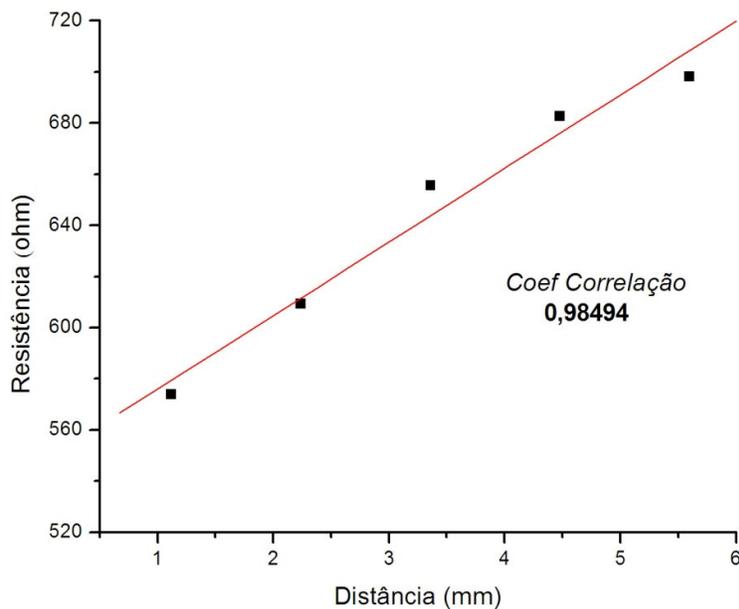


FIG. 7.8 – Variação da resistência em função das distâncias entre contatos.

A resistência de contato é estimada como metade do valor da resistência correspondente à distância nula. Logo:

$$R_c = \frac{R(d=0)}{2} = \frac{547,2}{2} = 273,6 \Omega \quad (\text{EQ. 7.1})$$

onde  $R_c$  é a resistência de contato entre  $\text{VO}_x$  e Al.

A margem de erro é de  $\pm 5,4\Omega$ .

### 7.3.7.2. SISTEMA DE VÁCUO

Projetou-se um sistema de vácuo para a realização da caracterização elétrica, pois de acordo com referências bibliográficas, o comportamento elétrico dos óxidos de vanádio é afetado pela atmosfera em que se encontram, sendo pesquisada a sua aplicação como sensor de gases (RELLA, 1999). Além disto, pretendia-se variar a temperatura das amostras abaixo da temperatura ambiente e caso isto não fosse realizado em vácuo, haveria a condensação de água na superfície da amostra, colocando-a em curto-circuito.

O sistema é composto por uma câmara de vácuo cilíndrica e uma tampa, feitas de aço inoxidável 316, montadas sobre uma base de alumínio. O bombeamento é feito com o auxílio de uma bomba de vácuo com sistema de palhetas rotativas lubrificadas a óleo, modelo 141, fabricada pela PRIMAR, comumente utilizada para evacuar dissecadores, atingindo um vácuo grosseiro, porém suficiente para os fins a que se destina.

No interior da câmara montou-se um dispositivo em teflon para fixar uma placa Peltier, um termopar e dois terminais elétricos de cobre. As amostras eram colocadas sobre a placa Peltier que submetida a variadas tensões provocava o aquecimento ou resfriamento dos filmes de  $\text{VO}_x$ . O termopar, fixado sobre um substrato idêntico aos utilizados para a deposição dos filmes, monitorava a temperatura da amostra. Os terminais elétricos eram ajustados manualmente de maneira a fazer um bom contato com a camada de alumínio das amostras. Uma foto do dispositivo é apresentada na FIG. 7.9.

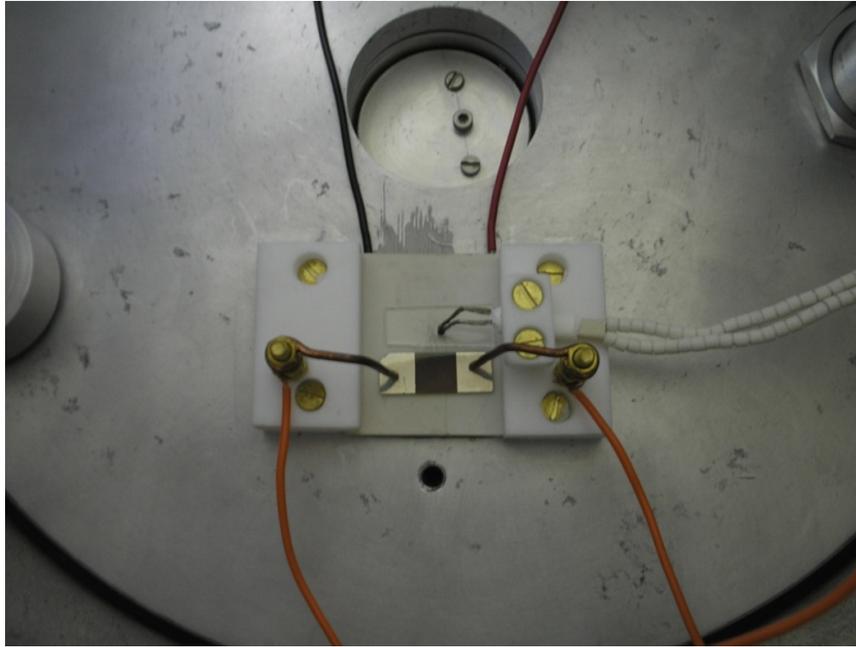


FIG. 7.9 – Foto do interior da câmara de vácuo mostrando o dispositivo de caracterização elétrica montado no LFF do IME.

### 7.3.7.3. AQUISIÇÃO DE DADOS

Foi projetado e montado um sistema com a finalidade de comandar a variação de temperatura da placa Peltier, capturar e armazenar dados, tudo de forma automática, seguindo uma programação previamente estabelecida. O sistema era constituído por:

- uma unidade de aquisição de dados modelo EXPLORER – GLX, fabricada pela Pasco;
- um sensor de temperatura modelo PS-2125, da Pasco;
- um sensor de tensão/corrente modelo PS-2115, da Pasco;
- um amplificador de potência específico para a unidade GLX com saída de até 1A de corrente;
- uma fonte de alimentação simétrica modelo MPL-3303, da MINIPA;
- um amplificador de potência desenvolvido na Seção de Engenharia Elétrica (SE-3) do IME.

O conjunto formado pela unidade GLX juntamente com seu amplificador de potência, possibilitava a programação da tensão a ser aplicada na placa Peltier. Em função desta tensão aplicada, determinava-se a temperatura da amostra sob análise. Fazendo-se esta tensão variar

linearmente na forma de uma rampa de subida e de descida (onda triangular), provocava-se a variação de temperatura do filme de  $\text{VO}_x$  dentro da faixa especificada.

Depois de montado o sistema, perceberam-se duas deficiências deste conjunto: a baixa potência de saída do amplificador de potência da unidade GLX e a mínima taxa de variação de tensão gerada pela unidade GLX.

A primeira deficiência foi compensada com o desenvolvimento de um segundo amplificador de potência no SE-3 do IME. Este problema surgiu, pois apesar da tensão relativamente baixa aplicada à placa Peltier (máximo de 15V), este equipamento consome elevada corrente, chegando a 3 A.

A segunda deficiência está relacionada à taxa de aquecimento das amostras durante as análises. De acordo com a bibliografia pesquisada e com experimentos realizados em laboratório, percebeu-se que a taxa de aquecimento e/ou resfriamento dos filmes pode afetar a caracterização elétrica dos mesmos. Taxas muito elevadas conduzem a falsos ciclos de histerese, decorrentes da diferença entre os valores medidos durante o aquecimento e o resfriamento. Uma taxa em torno de  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  era considerada ótima. Entretanto, esta taxa de aquecimento/resfriamento é determinada pela taxa de variação de tensão gerada automaticamente pela unidade GLX, em função da amplitude de tensão e do período selecionados. A taxa mais lenta obtida com o sistema correspondeu a aproximadamente  $7\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Esta deficiência se refletiu nos resultados de algumas amostras, mas não inviabilizou as análises, sendo considerada satisfatória.

A captura e o armazenamento dos dados também eram realizados pela unidade GLX, entretanto necessitava-se de um circuito auxiliar, conforme representação esquemática da FIG. 7.10.

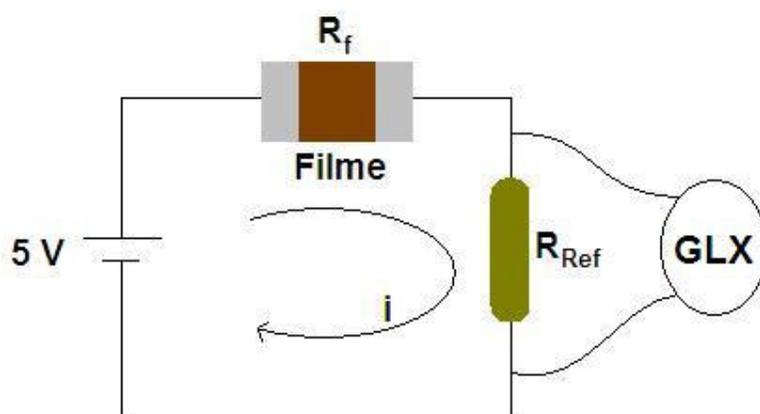


FIG. 7.10 – Representação esquemática do circuito auxiliar utilizado para a caracterização elétrica dos filmes de  $\text{VO}_x$ .

Uma fonte de tensão constante de 5,0 V alimentava todo o circuito, constituído por um resistor de referência e pela amostra em série. A tensão entre as extremidades do resistor de referência era capturada pelo GLX. Posteriormente, utilizando o software Origin, fazia-se a conversão do valor de tensão medido para o valor da resistência do filme de VO<sub>x</sub>, através da EQ. 7.2.

$$R_f = \left( \frac{5 \times R_{Ref}}{V} \right) - R_{Ref} \quad (\text{EQ. 7.2})$$

onde:

$R_f$  é a resistência do filme, medida pelo GLX

$R_{Ref}$  é a resistência de referência

$V$  é a tensão entre as extremidades do resistor de referência, medida pelo GLX

O sistema desenvolvido atendeu às necessidades desta tese, embora muito ainda possa ser feito para aperfeiçoá-lo na parte eletrônica de controle de temperatura e captura de dados. Os resultados desta e das outras caracterizações serão apresentados no próximo capítulo.

## 8. PRODUÇÃO DE AMOSTRAS E RESULTADOS EXPERIMENTAIS

### 8.1. PRODUÇÃO DE AMOSTRAS

Baseando-se na revisão bibliográfica e em trabalhos anteriores verificou-se que os dois fatores de maior relevância para a definição do óxido a ser formado pelo processo de pulverização catódica são a temperatura do substrato e a atmosfera de deposição. Sendo assim, em quase todo o processo de produção de amostras, foram mantidos constantes todos os outros parâmetros de deposição, de maneira a isolar os mais relevantes. Os parâmetros fixados são apresentados na TAB. 8.1. Além disto, todas as amostras foram produzidas utilizando substratos de vidro.

**TAB. 8.1 – Parâmetros comuns à maioria das deposições de filmes de VO<sub>x</sub>**

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Pressão para a abertura do plasma	50 mTorr
Pressão de Deposição	10 mTorr
Pressão base do sistema (antes do início da deposição)	Inferior a $3 \times 10^{-5}$ Torr
Potência de Deposição	125 W
Distância Alvo-Substrato	55 mm
Purgas com argônio	3
Tempo de deposição	100 minutos

De maneira a identificar as amostras, utilizou-se a seguinte simbologia:

**AMOSTRA – AAAA MM DD**

onde AAAA representa o ano, MM o mês e DD o dia em que foi produzida.

## 8.2. DEPOSIÇÕES INICIAIS

Na primeira rodada de deposições, buscou-se variar os parâmetros temperatura do substrato e atmosfera, de modo a obter diferentes óxidos de vanádio, tomando-se por base o estudo termodinâmico realizado e apresentado no CAP 6.

De acordo com este estudo para a obtenção de  $\text{VO}_2$ , por exemplo, em condições de temperatura não superiores a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , seria necessária uma pressão parcial de oxigênio inferior a  $2,5 \times 10^{-8}\text{ Pa}$  ( $1,9 \times 10^{-10}\text{ Torr}$ ). Esta pressão é muito baixa e não há equipamento disponível no LFF/IME capaz de monitorá-la. Além disto, o laboratório não dispõe de um controlador de fluxo de gás capaz de regular o fluxo necessário a uma pressão parcial tão reduzida.

A solução encontrada para contornar as dificuldades e atingir a pressão parcial de oxigênio necessária à formação do óxido desejado foi gerar dentro da câmara de deposição uma reação química paralela, uma espécie de armadilha, que garantisse uma pressão parcial muito baixa de  $\text{O}_2$ , utilizando-se um filamento de titânio, conforme citado anteriormente (CAP 6 e 7).

Nas vezes em que esta armadilha foi utilizada, o procedimento adotado foi o seguinte:

- 1) Após realizada a terceira purga com argônio, o sistema retornava à sua pressão base e o filamento de Ti era aquecido através da passagem de uma corrente de 45 A. Nestas condições, ocorria evaporação de Ti, observada visualmente, através da janela do equipamento, pois substratos de vidro intencionalmente colocados no interior do sistema eram metalizados com Ti. Desta forma pôde-se garantir que a evaporação estava ocorrendo. A temperatura do filamento foi estimada em aproximadamente  $1800\text{ }^\circ\text{C}$  (BALZERS, 1990). Outro indicativo de que se iniciava a evaporação de Ti era a brusca queda de pressão, demonstrando que o processo estava funcionando como uma bomba seletiva de  $\text{O}_2$ . Esta etapa tinha por finalidade limpar o filamento, de modo a garantir que a superfície do mesmo não estaria previamente saturada de óxido de titânio durante a deposição do  $\text{VO}_x$ .
- 2) A corrente era então reduzida para 35 A e conseqüentemente, a evaporação de Ti era interrompida. Isto evitava que o filamento fosse consumido excessivamente durante a deposição do  $\text{VO}_x$ . Embora estivesse a uma temperatura mais baixa, o filamento de Ti, de acordo com a simulação teórica, continuava a funcionar como uma armadilha de  $\text{O}_2$ .

- 3) Com o filamento mantido aquecido pela passagem de uma corrente elétrica de 35 A, a pressão do sistema era então elevada para as condições de abertura do plasma (50 mTorr) e dava-se início ao processo de deposição do VOx por pulverização catódica. Nesta situação, enquanto ocorria a deposição de VOx, paralelamente, no mesmo sistema, estaria ocorrendo a oxidação do filamento de titânio. Embora não se tenha determinado a temperatura do filamento de Ti, a pressão parcial de O<sub>2</sub> era teoricamente muito baixa.

Seguindo este procedimento, foram geradas as primeiras amostras, de acordo com a TAB. 8.2.

**TAB. 8.2 – Parâmetros da primeira rodada de deposições**

TEMPERATURA DO SUBSTRATO	FILAMENTO DE Ti	
	DESLIGADO	LIGADO
AMBIENTE	20070727	20070801
300 °C	20070806	20070803

Os filmes apresentaram coloração marrom escuro e espessuras de 107, 110, 140 e 230 nm, correspondendo a taxas de deposição de 11, 11, 14 e 23 A/min, para as amostras 20070801, 20070803, 20070806 e 20070727, respectivamente. Estas e as demais medidas de espessura que serão apresentadas neste trabalho foram realizadas com o auxílio de um rugosímetro modelo Decktak, fabricado pela Veeco. Apesar da elevada acurácia do equipamento, os substratos de vidro tinham grandes irregularidades superficiais, como curvaturas e desníveis, o que aumentou grandemente a dificuldade na realização das medidas e também a sua imprecisão.

Na caracterização estrutural por difração de raios X empregando a técnica de incidência rasante com uma fenda de 0,6 mm, as amostras depositadas sem aquecimento dos substratos apresentaram a fase V<sub>5</sub>O<sub>9</sub> (VO<sub>1,8</sub>), enquanto que as amostras depositadas com substratos aquecidos a 300 °C apresentaram a fase V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (VO<sub>1,5</sub>), como apresentado nas FIG. 8.1 e 8.2, respectivamente. As análises foram realizadas utilizando-se o software TOPAS.

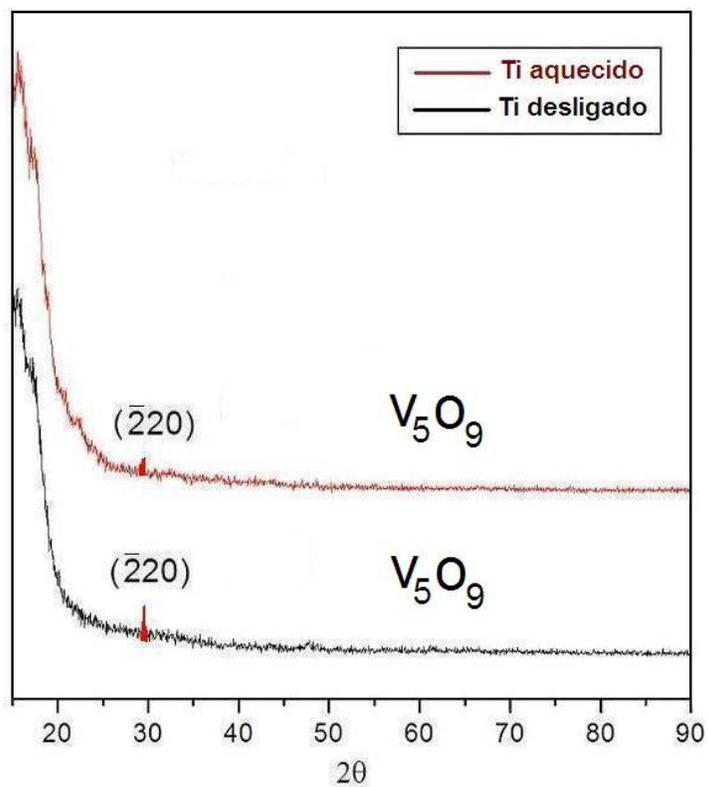


FIG. 8.1 – Difratoograma das amostras produzidas à temperatura ambiente.

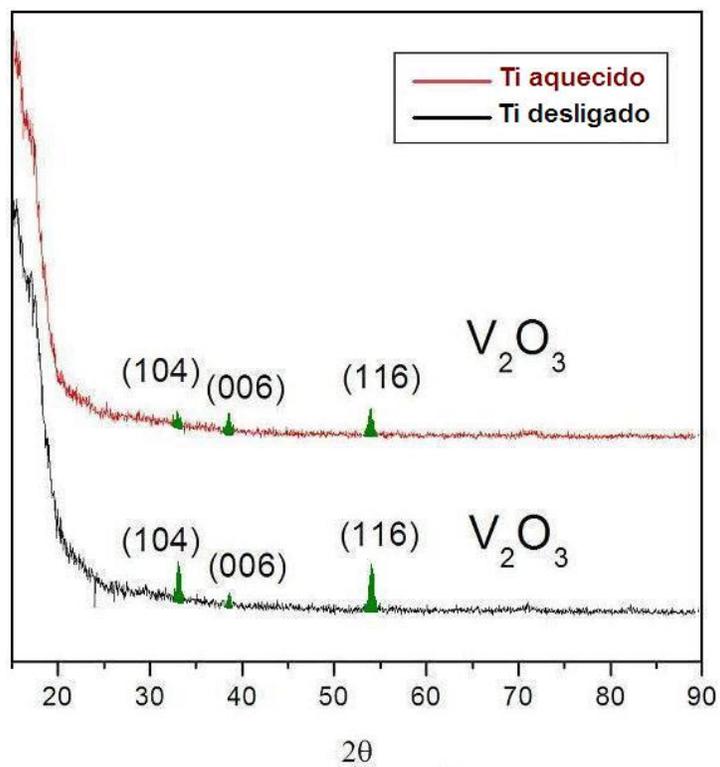


FIG. 8.2 – Difratoograma das amostras produzidas à temperatura de 300 °C.

Através das análises por XPS realizadas na amostra 20070727, foi possível identificar e quantificar dois picos com 33% de  $V^{4+}$  ou  $V^{3+}$  ( $VO_2$  ou  $V_2O_3$ ) e 67% de  $V^{5+}$  ( $V_2O_5$ ), através da deconvolução do pico  $V_{2p3/2}$ , conforme mostra a FIG 8.3. Este pico é o mais utilizado para a caracterização dos óxidos de vanádio, pois é o pico mais sensível a mudanças de fase (CUI, 1998). A precisão das análises semi-quantitativas é  $\pm 15\%$  do valor.

Uma peculiaridade do ensaio de XPS em óxidos de vanádio é o fato de ser desaconselhável uma limpeza da superfície através da erosão por plasma, pois este procedimento pode provocar redução do óxido durante o bombardeio com argônio (CUI, 1998). Por outro lado, sendo o  $V_2O_5$  o óxido mais estável nas condições de temperatura e pressão ambientes, existe a tendência de que amostras expostas ao ar formem  $V_2O_5$  na superfície (região sob análise de XPS), ainda que em seu interior permaneçam os óxidos originais. Neste trabalho adotou-se o procedimento de não corroer a superfície das amostras sob análise de XPS.

Importante ressaltar que, embora os resultados da análise de XPS e de difração de raios X aparentemente divirjam, suas fundamentações físicas são diferentes. A difração de raios X analisa a estrutura cristalina do material, que neste caso é composta por átomos de vanádio e de oxigênio situados organizada e repetidamente em sítios definidos. Estes átomos, por sua vez, estão ligados uns aos outros por determinadas energias que são medidas pela análise de XPS. Sendo assim, a estrutura classificada pela análise de difração como  $V_5O_9$  pode ser constituída por átomos de vanádio com valência +5, +4 ou +3. Não foram encontradas referências bibliográficas que abordassem análises de XPS de uma amostra de  $V_5O_9$  para comparação.

A FIG 8.4 apresenta uma representação tridimensional da superfície da amostra 20070727, obtida por microscopia de força atômica. As representações tridimensionais das outras amostras não foram apresentadas devido à semelhança entre elas.

Embora fosse grande a diferença entre as temperaturas dos substratos (aproximadamente  $250^\circ C$ ) durante as deposições, não houve diferença significativa no tamanho médio dos grãos das amostras produzidas, conforme apresentado na TAB 8.3.

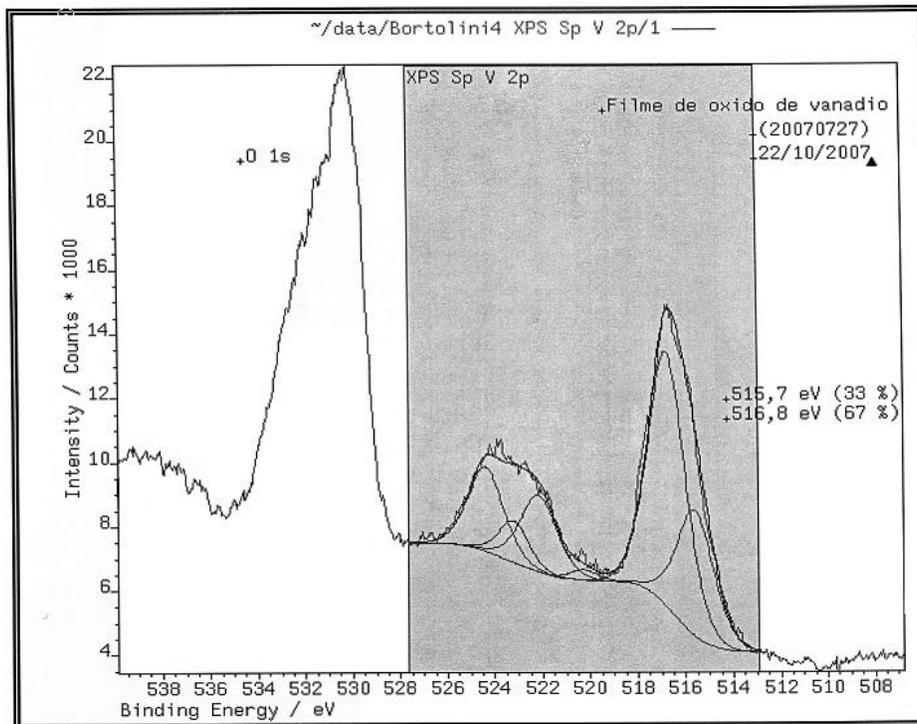


FIG. 8.3 – Resultado da análise de XPS das amostras 20070727, depositada à temperatura ambiente com o filamento de Ti desligado.

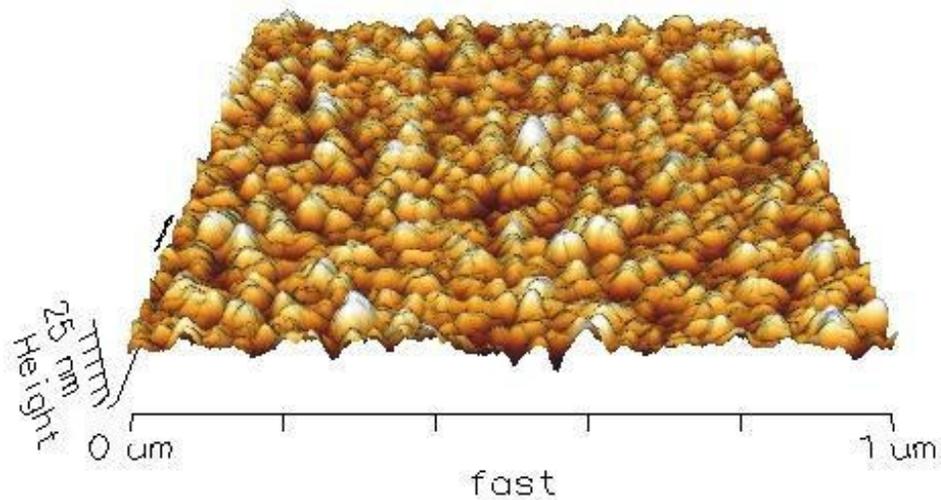


FIG. 8.4 – Representação tridimensional da superfície da amostra 20070727 (depositada à temperatura ambiente com o filamento de Ti desligado), obtida por microscopia de força atômica.

**TAB. 8.3 - Medidas de tamanho de grão e rugosidade das superfícies das amostras da primeira rodada de deposições, obtidas por microscopia de força atômica.**

AMOSTRA	TEMPERATURA DO SUBSTRATO	FILAMENTO DE TITÂNIO	TAMANHO MÉDIO DE GRÃO (nm)	DESVIO PADRÃO	RUGOSIDADE MÉDIA (nm)
20070727	Ambiente	Desligado	56,7	12,2	2,1
20070801	Ambiente	Ligado	47,6	10,0	0,9
20070803	300 °C	Ligado	50,4	13,0	0,5
20070806	300 °C	Desligado	57,9	11,6	0,6

A caracterização elétrica desta rodada apresentou coerência com o ensaio de difração de raios X. As amostras produzidas com aquecimento dos substratos a 300°C apresentaram baixa resistência elétrica e baixo TCR (FIG. 8.5). Este resultado condiz com um filme de  $V_2O_3$ , pois dados da literatura relatam que em temperaturas superiores a -121°C (temperatura de transição semicondutor/metal) este óxido apresenta características elétricas comparáveis às dos materiais metálicos (PARTLOW, 1991). Sendo assim era de se esperar uma baixa resistividade na faixa de temperatura considerada no ensaio de caracterização elétrica. Os valores calculados da resistividade das amostras 20070803 e 20070806, à temperatura de 27 °C, são de aproximadamente  $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ . As medidas de TCR ficaram abaixo de  $-0,2\% \cdot \text{K}^{-1}$  com erro inferior a  $4 \times 10^{-4}$ .

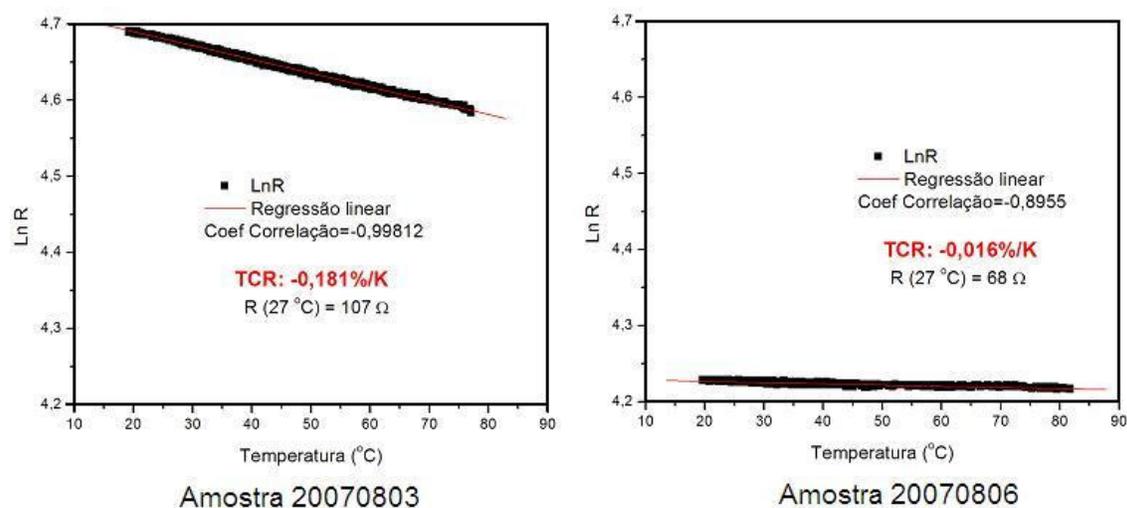


FIG. 8.5 – Caracterização elétrica das amostras produzidas à temperatura de 300 °C.

Por outro lado, as amostras 20070727 e 20070801 produzidas à temperatura ambiente apresentaram respectivamente resistividade de 14,2 e 0,02  $\Omega\cdot\text{cm}$  e TCR de -1,8 e -1,4  $\% \cdot \text{K}^{-1}$  (FIG. 8.6). Este alto TCR (com erro inferior a 0,01) está coerente com uma composição do óxido de vanádio  $\text{V}_5\text{O}_9$ . Wang S. B. e colaboradores (WANG S. B., 2005b) citam que os melhores valores de TCR são encontrados para amostras de  $\text{VO}_x$  onde o valor de X é aproximadamente 1,98. No caso do  $\text{V}_5\text{O}_9$ , tem-se  $X = 1,8$ . Não foram encontradas referências bibliográficas que dissertassem sobre o comportamento elétrico da fase  $\text{V}_5\text{O}_9$ .

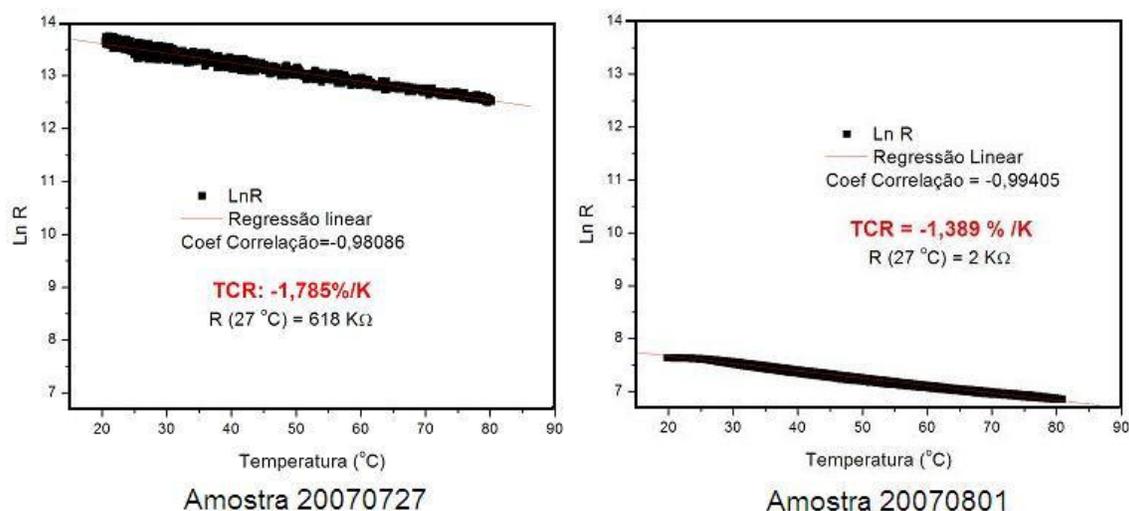


FIG. 8.6 – Caracterização elétrica das amostras da primeira rodada, produzidas sem aquecimento dos substratos.

Para confirmar o resultado da amostra 20070727, realizou-se posteriormente uma nova deposição mantendo-se os mesmos parâmetros, ou seja, sem aquecimento do substrato. A nova amostra produzida, a 20080723, apresentou TCR de -1,5  $\% \cdot \text{K}^{-1}$ , semelhante aos anteriores. A caracterização por difração de raios-X desta nova amostra (FIG. 8.7), realizada com melhor resolução, apresentou maior intensidade de picos e confirmou que o filme é predominantemente composto pela fase  $\text{V}_5\text{O}_9$ , apesar de apresentar um pico de  $\text{V}_2\text{O}_5$  e outro de  $\text{V}_2\text{O}_3$ .

Chen e colaboradores (CHEN, 2000) encontraram resultado semelhante ao deste trabalho. No trabalho citado, um filme produzido por pulverização catódica reativa utilizando um alvo de vanádio metálico seguido de tratamento térmico, apresentou um TCR de -1,86 $\% \cdot \text{K}^{-1}$  e um resultado de 59% de  $\text{V}^{4+}$  e 41% de  $\text{V}^{5+}$  no ensaio de XPS. Nesta referência não foi realizada a caracterização por difração de raios X.

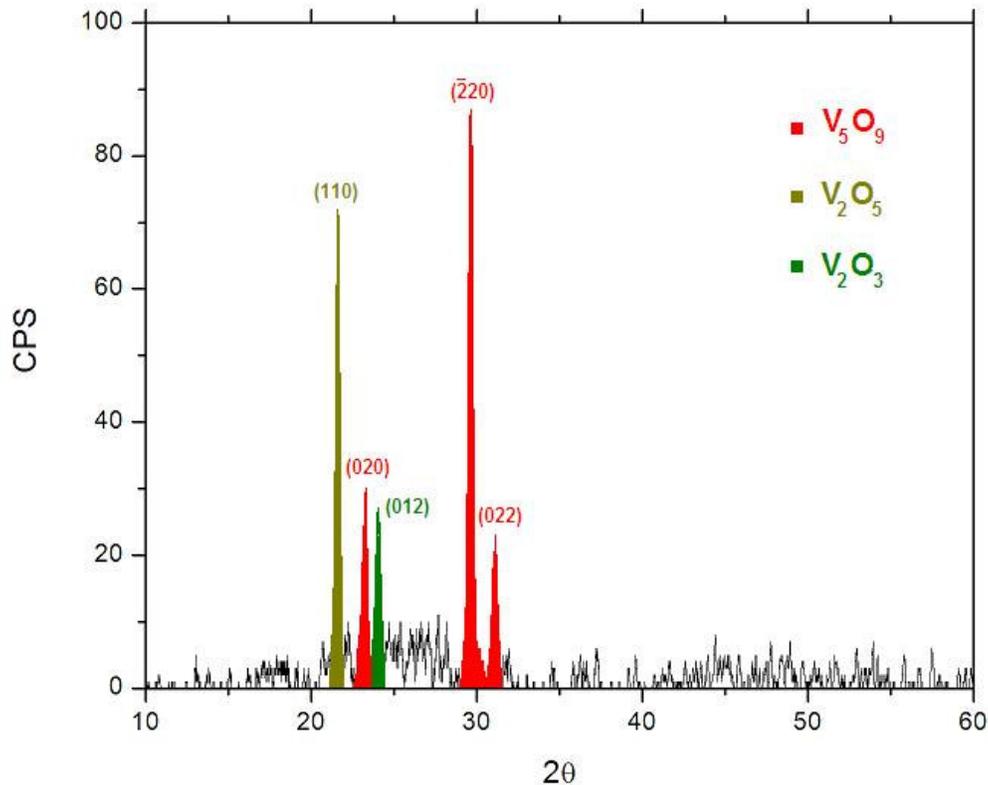


FIG. 8.7 – Difratoograma da amostra 20080723, produzida à temperatura ambiente em atmosfera de argônio.

Surpreendentemente, não foram observadas diferenças entre os resultados de difração de raios X das amostras produzidas na mesma temperatura de deposição com e sem a armadilha de Ti. Entretanto, para diferentes temperaturas de deposição encontraram-se óxidos diferentes. A explicação encontrada para este fato foi a de que o processo de pulverização catódica não é um processo termodinamicamente estável. Embora teoricamente estivesse ocorrendo a oxidação do filamento de Ti, na mesma câmara e ao mesmo tempo em que ocorria a deposição do  $VO_x$ , a redução da pressão parcial de  $O_2$  no ambiente de deposição não provocou o efeito esperado do ponto de vista termodinâmico.

Durante o processo de deposição de óxidos por pulverização catódica por radiofrequência assistida por campo magnético (“magnetron sputtering”), ocorre o fenômeno chamado de “backsputtering” preferencial (KELLY, 1990, págs 92 e 93). Nesta situação, os íons (positivos) não aprisionados pelo campo magnético tendem a chocar-se contra os átomos

de oxigênio (valência negativa) dos filmes recém-depositados, arrancando-os. Em consequência, formam-se filmes de óxidos estequiometricamente deficientes em oxigênio.

Este processo, eminentemente cinético, parece ter prevalecido sobre o efeito termodinamicamente esperado, gerando fases de  $VO_x$  com  $x$  menor que 2. Além disto, o backspitting preferencial de  $O_2$  também explica a diferença entre as deposições realizadas à temperatura ambiente e a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Nesta última situação, a elevada temperatura deixa os átomos do filme depositado com maior energia de vibração, devido à agitação térmica, facilitando o seu arrancamento pelo choque dos íons. Sendo assim, na condição de deposição com os substratos aquecidos a  $300^\circ\text{C}$ , haveria maior perda de oxigênio que na condição com os substratos à temperatura ambiente. Este fato foi constatado pela obtenção dos filmes de  $V_2O_3$  ( $VO_{1,5}$ ) e  $V_5O_9$  ( $VO_{1,8}$ ) respectivamente depositados a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  e à temperatura ambiente.

### 8.3. DEPOSIÇÕES COM ENTRADA DE OXIGÊNIO

As deposições iniciais mostram que sem entrada de  $O_2$  no sistema, a perda de oxigênio no óxido da amostra era muito elevada, sendo ainda maior quando se aumentava a temperatura do substrato. Sendo assim, realizou-se uma segunda rodada de deposições, buscando avaliar a influência da entrada de  $O_2$  nos filmes depositados e encontrar a proporção ideal para obter um filme de elevado TCR.

Foram então depositados filmes por pulverização catódica com atmosferas compostas por argônio e oxigênio, nas proporções de: 20; 5; 3; 1 e 0,5 % de  $O_2$ . Também se variou a temperatura dos substratos entre a ambiente (aproximadamente de  $27^\circ\text{C}$ ) e  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . A TAB. 8.4 apresenta um resumo destas deposições.

Uma única alteração foi feita nas condições previamente pré-estabelecidas. Nas deposições com 20 % de  $O_2$ , utilizou-se uma potência de 150 W, ou seja, maior que os 125 W utilizados nas demais deposições deste trabalho. A razão para esta alteração foi motivada pelas referências bibliográficas (CHAIN, 1987 e BENMOUSSA, 1995), pois indicavam que a taxa de deposição era muito menor quando se utilizava uma grande proporção de  $O_2$ , pois este provocava uma espécie de suavização (“smoothing”) no plasma. Sendo menos agressivo, o plasma tenderia a arrancar menos material do alvo e conseqüentemente haveria uma considerável redução na taxa de deposição. Portanto, com o aumento da potência buscava-se compensar este efeito do  $O_2$  e manter uma taxa de deposição compatível com as anteriores.

**TAB. 8.4 – Parâmetros da segunda rodada de deposições**

TEMPERATURA DO SUBSTRATO	Atmosfera (% de O <sub>2</sub> )				
	20 %	5%	3%	1%	0,5%
AMBIENTE	20071029 (150W)	20080905	20080917	20080920	20080403 20080801
300 °C	20071023 (150 W)	20071030	20080918	20080921	20071102

Os filmes desta rodada apresentaram colorações que variaram do amarelo ao marrom, passando pelo verde escuro e azul. Estas colorações, embora não sejam um critério quantitativo de análise, são uma boa indicação de que uma variada gama de óxidos de vanádio foi obtida, conforme discutido no Capítulo 5.

### 8.3.1. DEPOSIÇÕES COM 20% DE O<sub>2</sub>

As deposições realizadas com 20% de O<sub>2</sub> apresentaram coloração amarelada, indicativa da presença de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Este resultado já era esperado, pois alguns autores (BENMOUSSA, 1995) obtiveram resultado semelhante quando produziram filmes finos por pulverização catódica, utilizando um alvo de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, nesta mesma proporção gasosa.

A amostra 20071023, depositada sobre substrato aquecido a 300 °C, ficou com uma espessura de 290 nm, correspondendo a uma taxa de deposição de 32 Å/min, enquanto que a amostra 20071029, depositada à temperatura ambiente, ficou com uma espessura de 250 nm, correspondendo a uma taxa de 27 Å/min. Nota-se que o aumento de potência utilizado foi demasiado, provocando um aumento na taxa de deposição, quando comparada às taxas da primeira rodada. Entretanto, esta diferença na taxa não foi relevante para o presente trabalho.

A análise comparativa entre os primeiros resultados dos ensaios de difração de raios X das amostras 20071029 e 20071023 (FIG. 8.8) demonstra não haver diferença entre as duas deposições, indicando que o fator relevante para a formação da fase óxida, neste caso, foi a pressão parcial de oxigênio, não havendo influência da temperatura de aquecimento dos substratos. Uma análise de difração de raios X de melhor resolução, confirmou a análise visual, indicando a predominância da fase V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e registrando a presença de um pico da fase V<sub>5</sub>O<sub>9</sub> em ambas as amostras. A FIG. 8.9 apresenta o resultado deste segundo ensaio de difração da amostra 20071029.

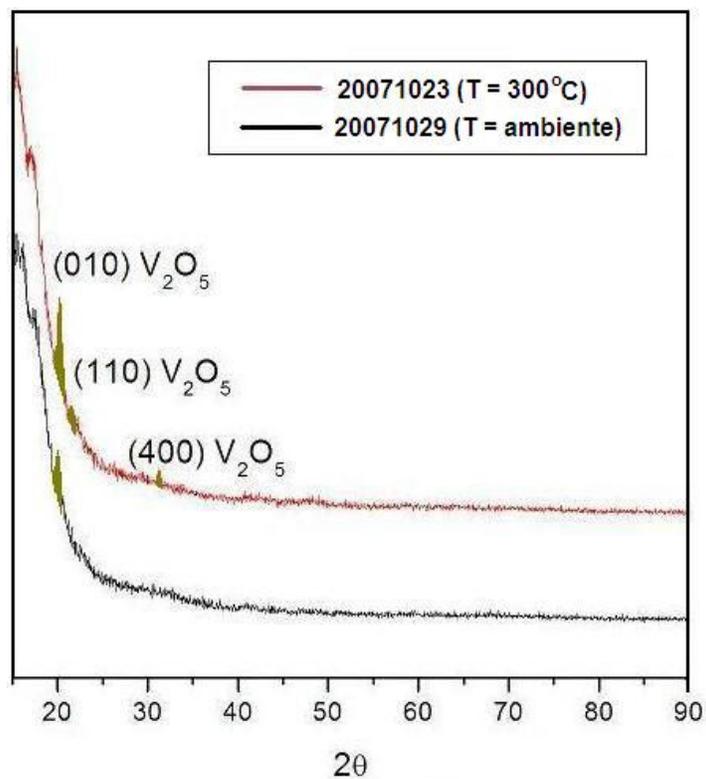


FIG. 8.8 – Comparação entre os difratogramas das amostras 20071023 e 20071029, produzidas em atmosfera com 20% de oxigênio e 80% de argônio.

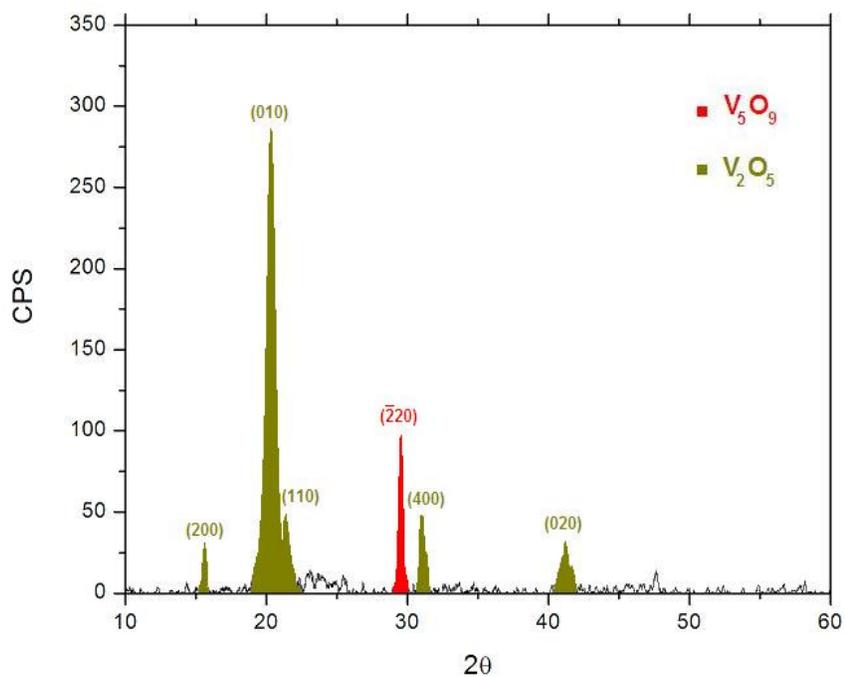


FIG. 8.9 – Difratograma da amostra 20071029 (depositada à temperatura ambiente), realizado no CTE<sub>x</sub>, com picos mais intensos.

Na comparação dos espectros de difração de raios X, apresentada na FIG. 8.8, nota-se um maior número de picos na amostra depositada na temperatura mais elevada (300 °C). Isto é um indício de que este filme (20071023) seria mais cristalino que o outro depositado à temperatura ambiente. Estes resultados indicam que, nestas condições de deposição, a temperatura tem influência sobre a morfologia dos filmes, enquanto que o tipo do óxido formado é dependente da pressão parcial de O<sub>2</sub> na câmara.

Realizaram-se ensaios de espectroscopia óptica varrendo-se a faixa de comprimentos de onda de 3300 a 200 nm. Neste ensaio, mediu-se a transmitância e a refletância da amostra. Através de cálculos computacionais posteriores, chegou-se aos valores do coeficiente de absorção do filme, que por sua vez levaram à geração do gráfico  $h\nu \cdot \alpha^{1/2}$  por  $h\nu$  (FIG. 8.10). A partir deste, foi possível calcular os valores das bandas proibidas dos óxidos de vanádio presentes. O valor de 2,28 eV é compatível com a faixa de valores descrita na literatura (BENMOUSSA, 1995) para a banda proibida do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por transição indireta, que vai de 2 a 2,38 eV. Embora não existam referências literárias quanto à banda proibida do V<sub>5</sub>O<sub>9</sub>, pode-se associar o valor encontrado de 2,56 eV à banda proibida por transição indireta deste óxido, conforme será confirmado em outras análises a serem apresentadas.

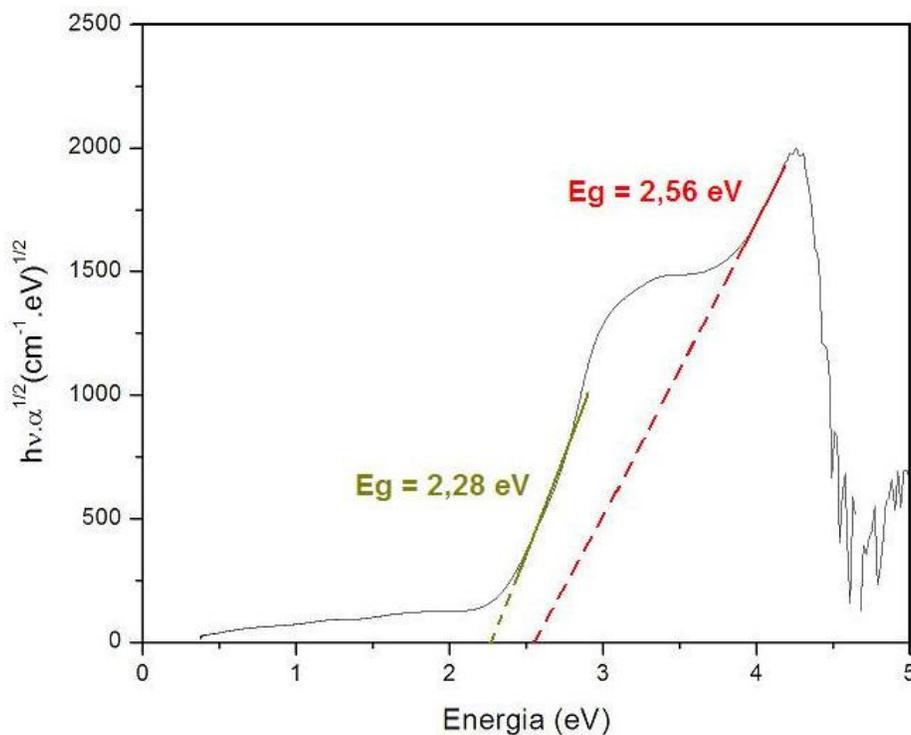


FIG. 8.10 - Gráfico  $h\nu \cdot \alpha^{1/2}$  por  $h\nu$ , obtido a partir dos resultados da espectroscopia óptica da amostra 20071029 (depositada à temperatura ambiente).

O resultado da análise de XPS da amostra 20071029 (FIG. 8.11) revelou a presença de 88% de  $V_2O_5$  (pico  $V_{2p_{3/2}}$  em 517,3 eV) e 12 % de  $VO_2$  (pico  $V_{2p_{3/2}}$  em 515,7 eV).

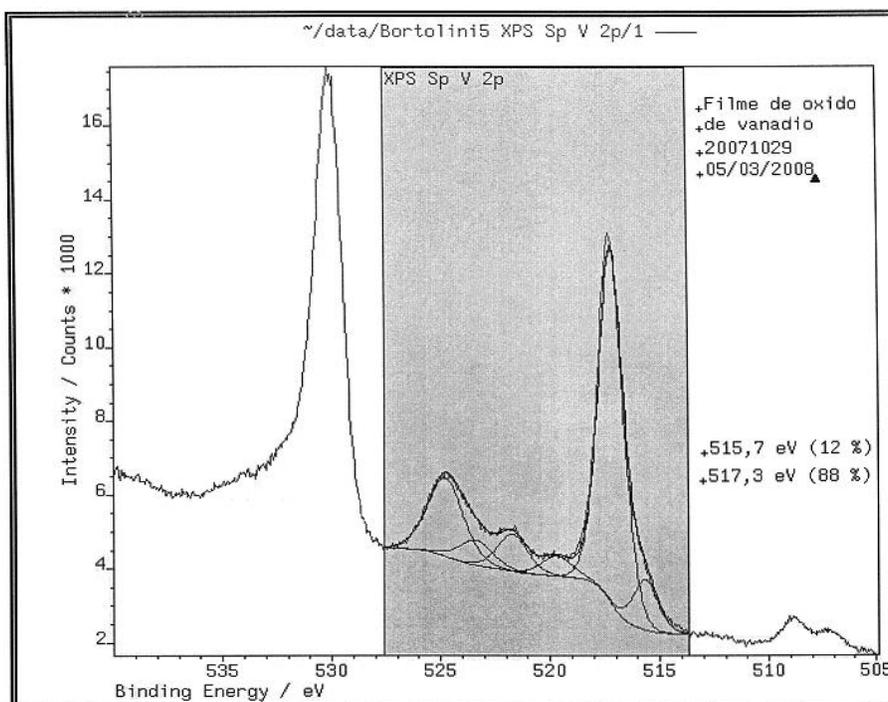


FIG. 8.11 – Resultado da análise de XPS da amostra 20071029.

A resistência elétrica das amostras, à temperatura ambiente (27 °C), variou de 4,62 M $\Omega$  (amostra 20071023) a um valor superior a 10 M $\Omega$  (amostra 20071029), correspondendo a resistividades superiores a 135  $\Omega$ .cm (amostra 20071023). Nestas condições, embora o TCR seja elevado (-1,856%.K<sup>-1</sup>), o alto nível de ruído na leitura do sinal de tensão inviabiliza a sua utilização como material termossensível para bolômetros. A FIG. 8.12 apresenta o resultado da caracterização elétrica da amostra 20071023. Não foi possível caracterizar a amostra 20071029, devido à sua elevada resistência elétrica.

De maneira geral, nos filmes finos de  $VO_x$ , quando se aumenta a resistência, aumenta-se o TCR e o ruído 1/f (YI, 2003), havendo a necessidade de se chegar a um valor otimizado. Os valores mais comumente encontrados na literatura sobre bolômetros de  $VO_x$  dizem respeito a TCR entre -2 e -3%.K<sup>-1</sup> e resistências superficiais quadradas da ordem de 10<sup>4</sup>  $\Omega/\square$  (CHEN, 2006; WANG H., 2006 e WANG S.B., 2005a).

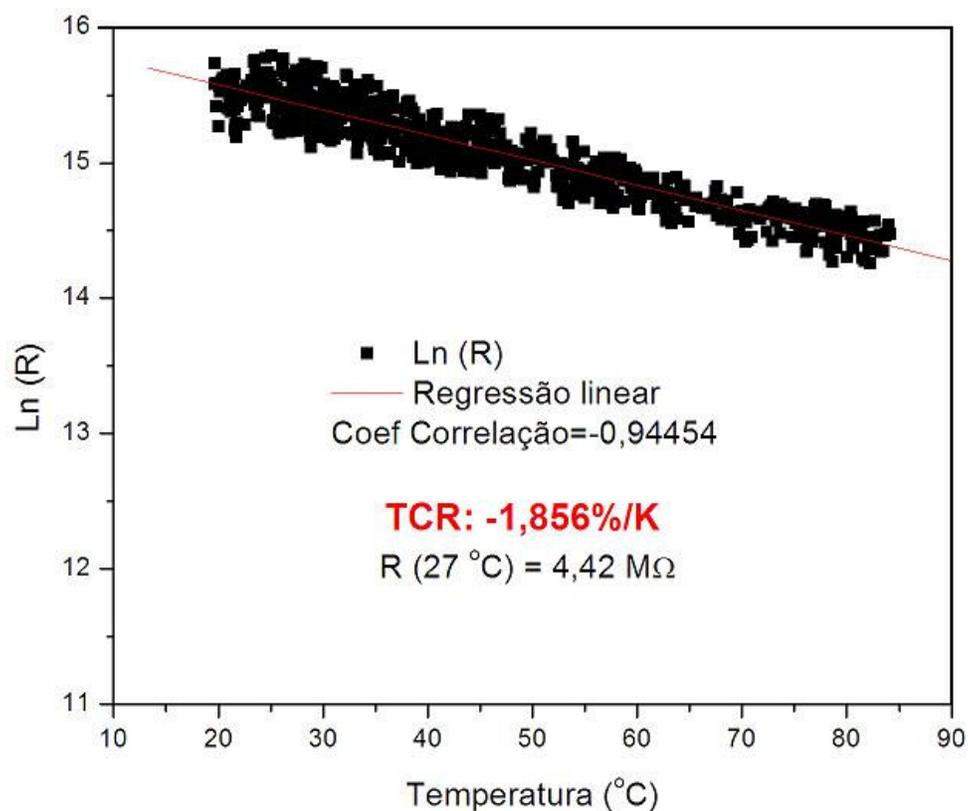


FIG. 8.12 – Caracterização elétrica da amostra 20071023.

### 8.3.2. DEPOSIÇÕES COM 5% DE O<sub>2</sub>

Visualmente, a redução da proporção de O<sub>2</sub> na atmosfera de deposição de 20 para 5% não ocasionou grande alteração no óxido obtido, dada a coloração amarelada das amostras obtidas (20071030 e 20080905). Esta análise foi parcialmente confirmada pelos resultados de difração de raios X. Por este ensaio, observa-se que a fase majoritária é V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em ambas as amostras, havendo apenas um pico identificado como sendo da fase V<sub>5</sub>O<sub>9</sub>, na amostra 20071030 (FIG. 8.13). Na amostra 20080905 (FIG. 8.14), a melhor resolução do ensaio permitiu a identificação de dois picos de V<sub>5</sub>O<sub>9</sub> e um de V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

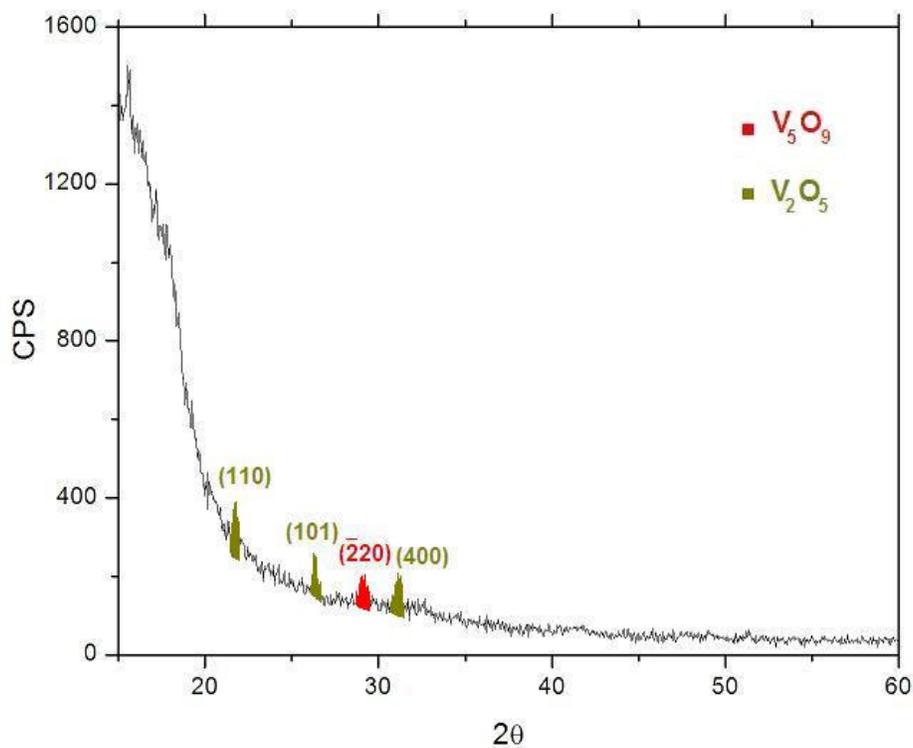


FIG. 8.13 – Difratoograma da amostra 20071030 (depositada a 300 °C), obtido por incidência rasante com fenda de 0,6 mm.

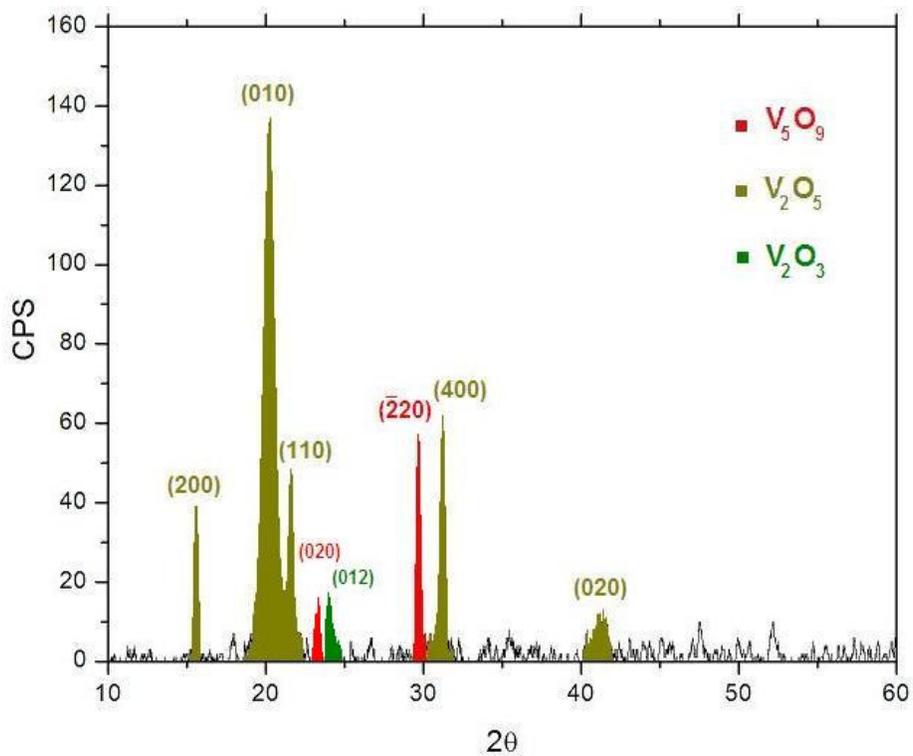


FIG. 8.14 – Difratoograma da amostra 20080905 (depositada à temperatura ambiente), obtido pela técnica  $\Theta/2\Theta$ , com fenda de 0,3 mm.

Semelhantemente à amostra 20071029, o ensaio de espectroscopia óptica da amostra 20080905 revelou duas quedas abruptas no gráfico  $h\nu \cdot \alpha^{1/2}$  em função de  $h\nu$  (FIG. 8.15), correspondentes a duas bandas proibidas com energias 2,35 e 2,53 eV. Estas energias podem ser associadas, respectivamente, às bandas proibidas por transição indireta do  $V_2O_5$  e  $V_5O_9$ .

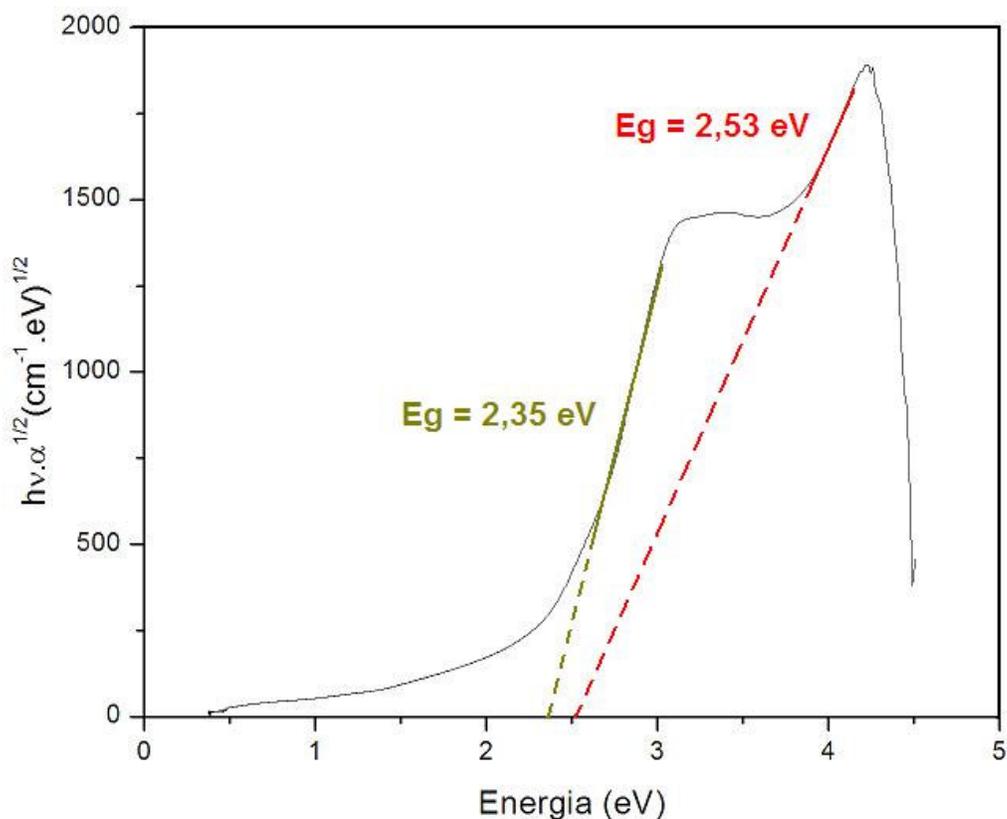


FIG. 8.15 - Gráfico  $h\nu \cdot \alpha^{1/2}$  por  $h\nu$ , obtido a partir dos resultados da espectroscopia óptica da amostra 20080905 (depositada à temperatura ambiente).

Os filmes, com espessuras entre de 350 nm (20071030) e 310 nm (20080905), foram depositados sob taxas de 33 Å/min e 31 Å/min, respectivamente. A caracterização elétrica demonstrou que as amostras possuíam resistências superiores a 10 MΩ à temperatura ambiente (27 °C) e elevado ruído, inviabilizando as análises com os equipamentos disponíveis. Semelhantemente às amostras depositadas com 20% de oxigênio, não houve significativa diferença entre os óxidos produzidos (mistura de  $V_2O_5$  e  $V_5O_9$ ) com substrato aquecido a 300 °C e à temperatura ambiente. Estes filmes são impróprios para a utilização em bolômetros.

### 8.3.3. DEPOSIÇÕES COM 3% DE O<sub>2</sub>

As amostras depositadas em atmosfera de argônio com 3% de O<sub>2</sub> apresentaram coloração amarelada, semelhante às amostras depositadas com 20 e 5% de O<sub>2</sub>, descritas anteriormente. O ensaio de difração de raios X da amostra 20080917, depositada à temperatura ambiente revelou apenas um pequeno pico de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A amostra 20080918, depositada a 300 °C, por sua vez, é majoritariamente constituída pela fase V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, revelando apenas pequenos picos de V<sub>5</sub>O<sub>9</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, conforme observa-se na FIG. 8.16.

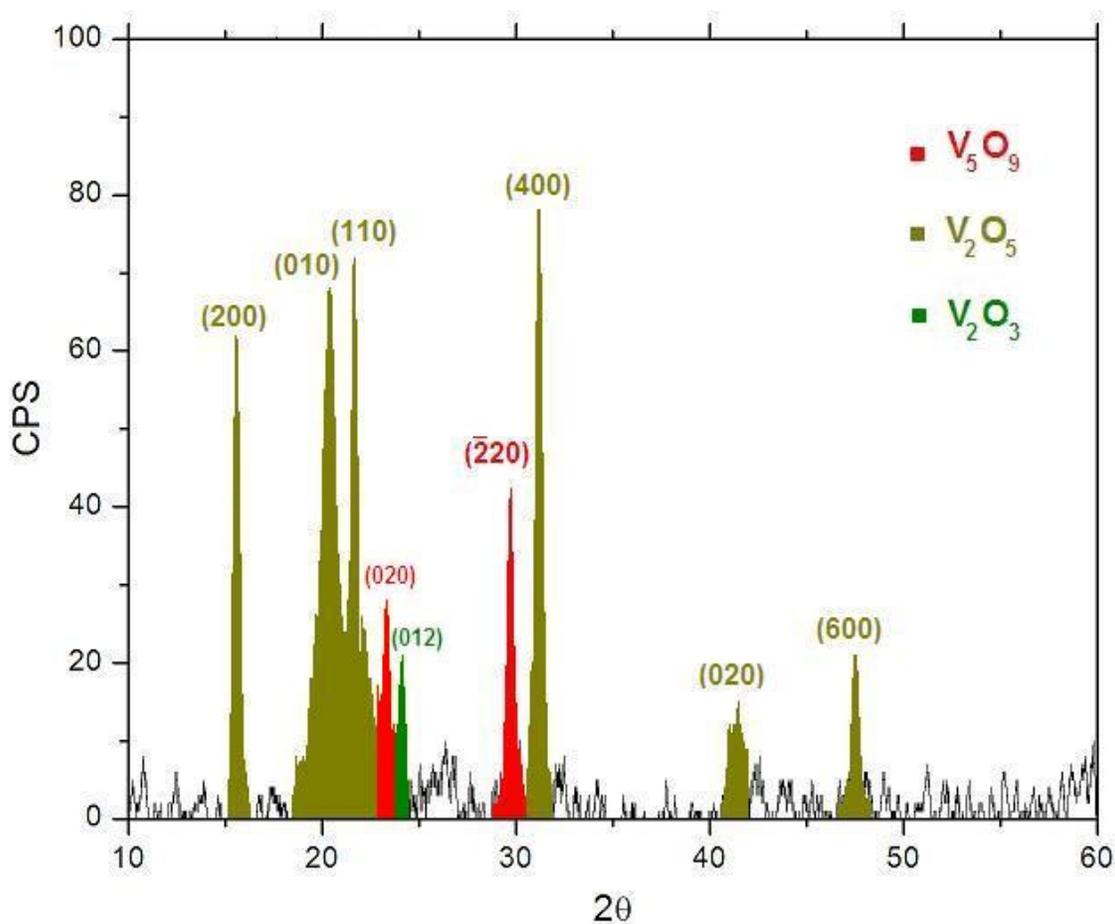


FIG. 8.16 – Difratoograma da amostra 20080918, depositada a 300 °C.

As amostras 20080917 e 20080918 ficaram com espessuras de 155 nm (taxa de deposição de 15,5 Å/min) e 100 nm (taxa de deposição de 10 Å/min) respectivamente.

A caracterização elétrica da amostra 20080917, depositada à temperatura ambiente, apresentou resistência de 15,73 MΩ (resistividade de 244 Ω.cm), à temperatura de 27 °C, o

que inviabilizou sua análise. Por outro lado, a amostra 20080918, depositada a 300 °C, revelou um TCR de  $-2,5\% \cdot C^{-1}$ , com um erro de  $\pm 0,2\%$ , conforme mostra a FIG. 8.17. Apesar do elevado TCR, sua elevada resistência elétrica de 1,34 M $\Omega$  aos 27 °C (resistividade de 13,4  $\Omega \cdot cm$ ) e seu elevado ruído impossibilitam sua aplicação em bolômetros.

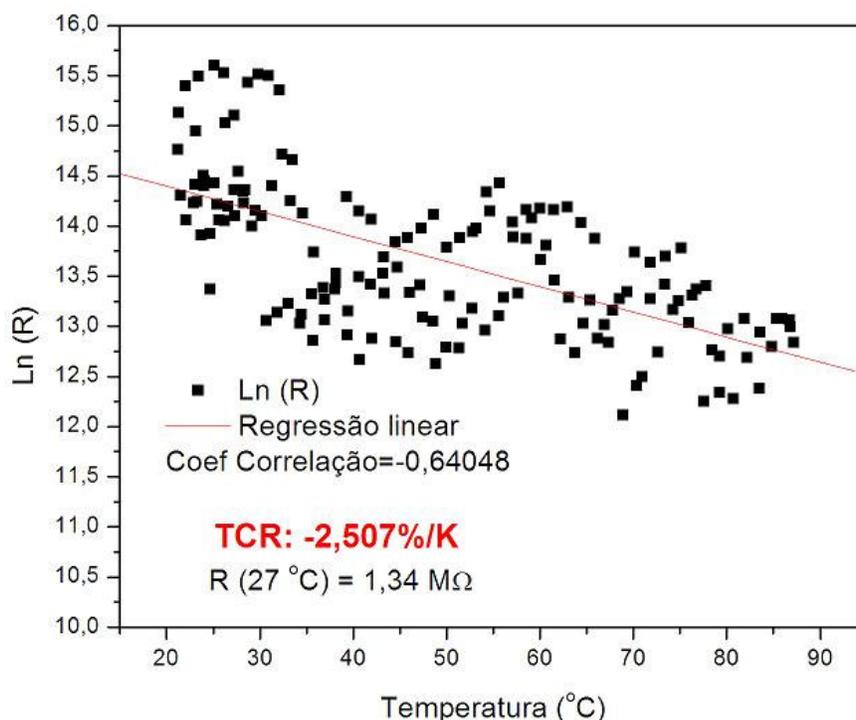


FIG. 8.17 – Caracterização elétrica da amostra 20080918, depositada a 300 °C.

Pelos resultados das análises de difração de raios X e caracterização elétrica das amostras depositadas nestas condições, observa-se uma influência da temperatura sobre a cristalinidade das amostras. Quanto maior a cristalinidade, maior o número e a intensidade dos picos de difração, e menor a resistividade do filme. Entretanto, a cristalinidade não foi mensurada neste trabalho, dada a inviabilidade de realizar todas as análises de difração no mesmo equipamento e nas mesmas condições. Também não foi possível realizar análise de microscopia de força atômica nestas amostras.

A caracterização por espectroscopia óptica das amostras 20080917 e 20080918 revelou comportamento semelhante ao das amostras depositadas com 20% e 5% de oxigênio. Para a amostra 20090917 foram encontrados dois valores de energia 2,37 e 2,41 eV associados respectivamente às bandas proibidas por transição indireta do  $V_2O_5$  e do  $V_5O_9$ . No caso da

amostra 20080918, os valores encontrados foram 2,36 e 2,51, os quais estão associados aos mesmos óxidos e bandas proibidas da outra amostra.

#### 8.3.4. DEPOSIÇÕES COM 1% DE O<sub>2</sub>

A amostra 20080920, de coloração amarela esverdeada, depositada à temperatura ambiente sob uma atmosfera de 1% de O<sub>2</sub>, apresentou um difratograma compatível com uma estrutura amorfa ou nanocristalina, sem picos de difração de raios X. A espessura medida foi de 259 nm, correspondendo a uma taxa de 25,9 Å/min. A elevada resistência elétrica da amostra acima de 20 MΩ a 27 °C (resistividade superior a 518 Ω.cm) inviabilizou sua caracterização elétrica.

A outra amostra depositada nas mesmas condições de pressão parcial de O<sub>2</sub>, mas na temperatura de 300 °C foi a 20080921. Esta amostra, analisada por difração de raios X revelou a presença das fases V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, VO<sub>2</sub>, V<sub>5</sub>O<sub>9</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (FIG 8.18). Comparando-se com a amostra 20080918, produzida à mesma temperatura, mas com 3% de O<sub>2</sub>, observa-se uma redução na intensidade relativa e no número dos picos de difração da fase V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, aumento da quantidade e da intensidade relativa dos picos de V<sub>5</sub>O<sub>9</sub>, o surgimento da fase VO<sub>2</sub> e um pequeno pico de V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

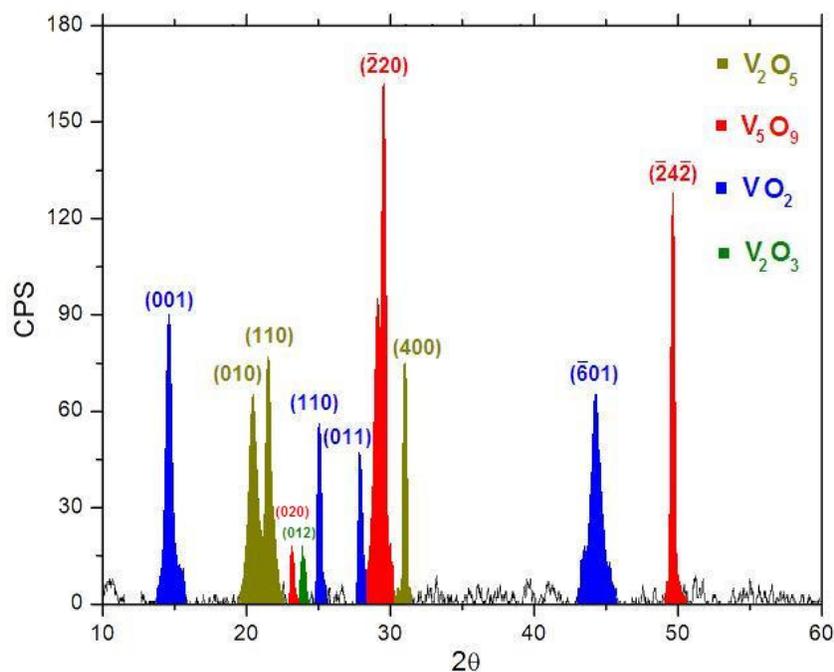


FIG. 8.18 – Difratograma da amostra 20080921, depositada a 300 °C.

Esta amostra, com espessura de 236 nm, foi depositada sob uma taxa de 23,6 Å/min. Sua caracterização elétrica (FIG. 8.19) apresentou um TCR de  $-2,5\% \cdot K^{-1}$ , com um erro de  $\pm 0,1\%$ , para uma resistência elétrica de 820 K $\Omega$  à temperatura de 27 °C, correspondendo a uma resistividade de 19,4  $\Omega \cdot cm$ .

Fazendo outra comparação com o resultado das amostras produzidas numa atmosfera de 3% de O<sub>2</sub> sobre substratos aquecidos a 300°C, a resistividade dos filmes encontra-se na mesma ordem de grandeza, variando de 13,4  $\Omega \cdot cm$  da amostra 20080918 para 19,4  $\Omega \cdot cm$  da amostra 20080921. Entretanto houve uma redução no ruído (menor variação), dada pelo maior coeficiente de correlação da amostra 20080921.

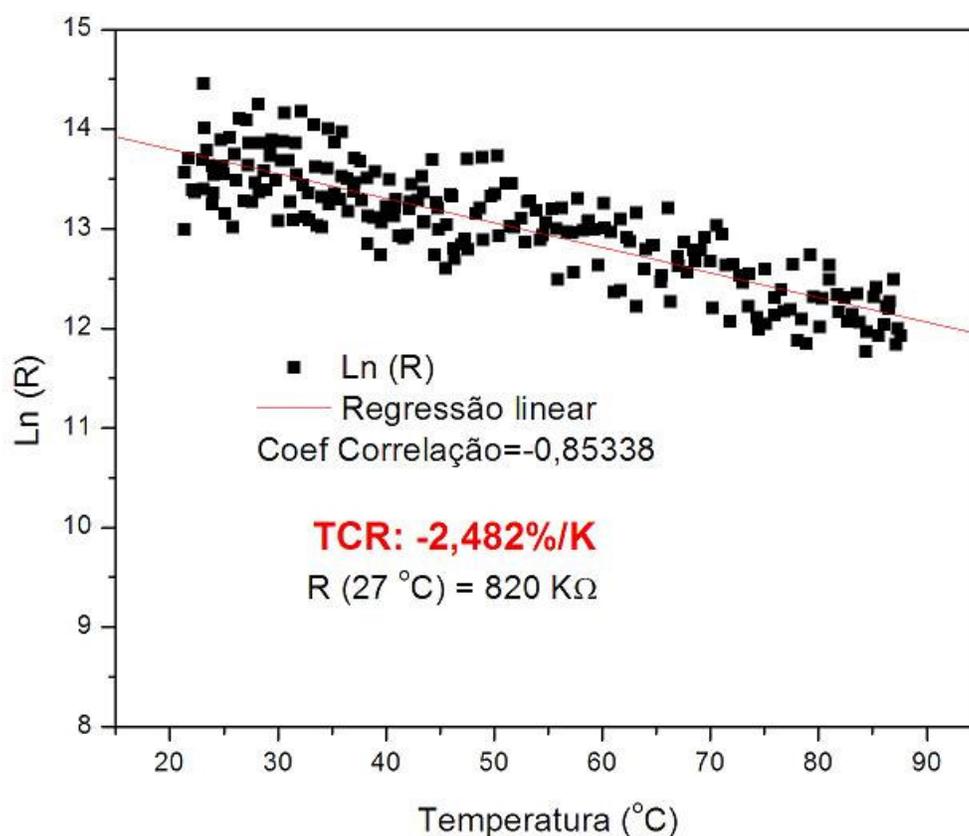


FIG. 8.19 – Caracterização elétrica da amostra 20080921 depositada a 300 °C.

Diferentemente dos resultados do ensaio de espectroscopia óptica apresentados até agora, as amostras produzidas com 1% de O<sub>2</sub> revelaram apenas uma banda proibida. Conforme apresentado na FIG. 8.20, as amostras 20080920 e 20080921 revelaram, respectivamente, energias de 2,28 e 2,08 eV. O primeiro valor (2,28 eV) pode ser associado à banda proibida por transição indireta do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Embora esta conclusão não possa ser

confirmada pelo ensaio de difração de raios X, pois o resultado indicou uma estrutura amorfa ou nanocristalina, a elevada resistência elétrica da amostra é indicativa da estequiometria do  $V_2O_5$ . Quanto ao valor de 2,08 eV, ainda não há explicação, pois não foram encontrados na literatura as energias da banda proibida dos outros óxidos de vanádio.

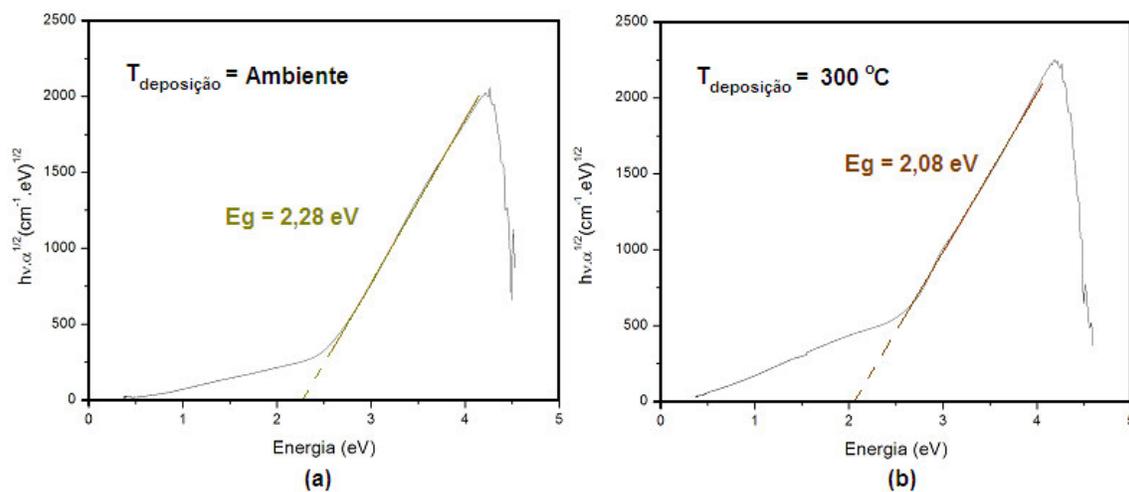


FIG. 8.20 - Gráficos  $h\nu \cdot \alpha^{1/2}$  por  $h\nu$ , obtidos a partir dos resultados da espectroscopia óptica das amostras 20080920 (a), depositada na temperatura ambiente, e 20080921 (b), depositada a 300 °C.

### 8.3.5. DEPOSIÇÕES COM 0,5% DE $O_2$

O primeiro filme produzido nas condições de atmosfera de 0,5% de  $O_2$  foi depositado sobre substrato aquecido a 300 °C, dando origem à amostra 20071102. Esta apresentou coloração marrom escuro e espessura de 240 nm, tendo sido depositada a uma taxa de 24 Å/min. A difração de raios X desta amostra revelou que ela era constituída basicamente de  $VO_2$  (FIG. 8.21)

A caracterização elétrica desta amostra é apresentada na FIG. 8.22. Com uma resistência de 470  $\Omega$ , à temperatura de 27 °C, o filme atingiu um TCR de  $-1,4 \text{ \%} \cdot \text{K}^{-1}$  com baixo nível de ruído e erro inferior a 0,005. O resultado mostra um aparente ciclo de histerese, característico do  $VO_2$ , mas com inclinação e faixa de temperatura bem diferentes do referenciado na literatura para este óxido. É mais provável que esta variação decorra de imprecisão do sistema de caracterização, pois aumentando-se a taxa de variação da temperatura da amostra (aquecimento ou resfriamento), aumentava-se também a largura desta aparente histerese.

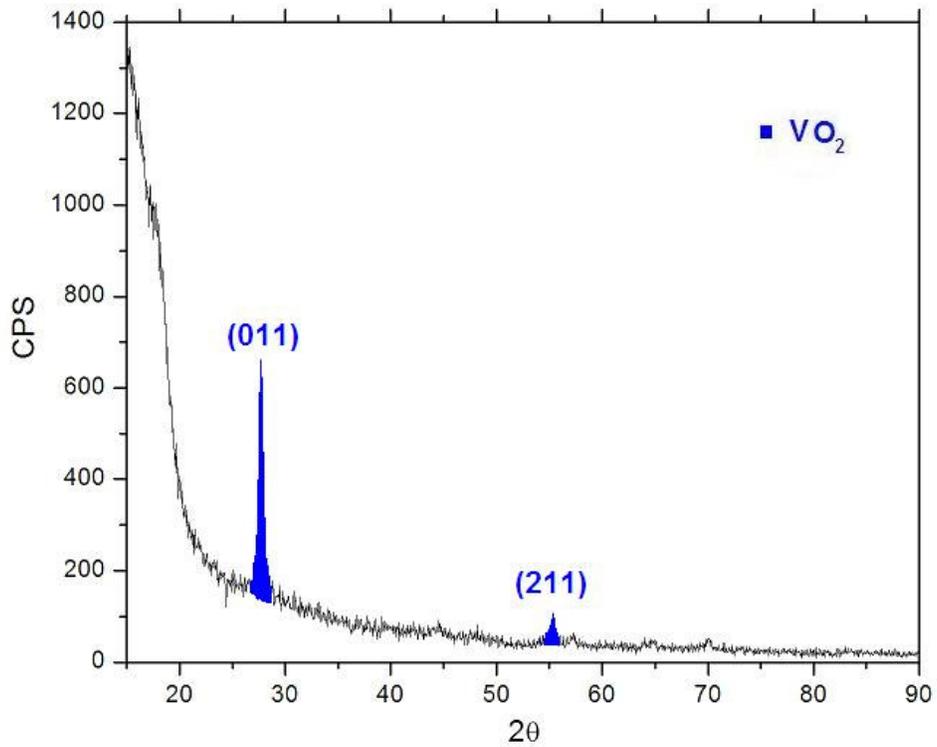


FIG. 8.21 – Difratoograma da amostra 20071102, depositada a 300 °C.

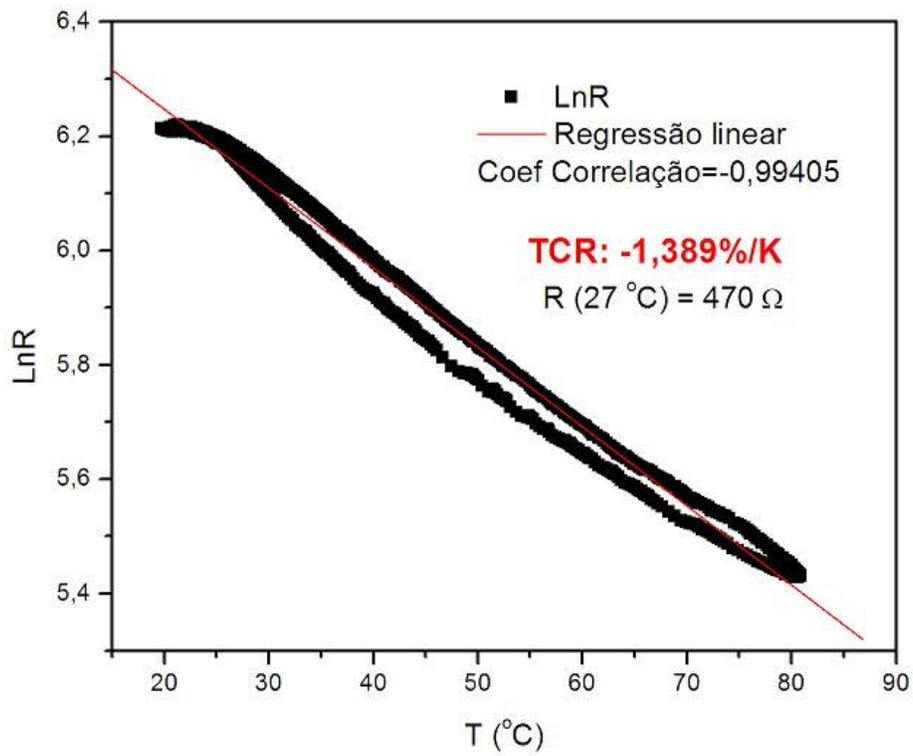


FIG. 8.22 – Caracterização elétrica da amostra 20071102, depositada a 300 °C.

O resultado da análise por XPS desta amostra é apresentado na FIG. 8.23. Por esta técnica, obteve-se um resultado de 77% de  $V_2O_5$  e 23% de  $VO_2$ . Entretanto, por ser uma técnica extremamente superficial, cuja profundidade máxima analisada é de 3 nm (WALLS, 1989, pág. 152), este resultado pode estar mascarado. Como houve uma demora de mais de 5 meses para a realização das análises, pode ter havido a degradação da superfície, decorrente de uma re-oxidação superficial do filme. Por este processo de re-oxidação superficial, o  $VO_2$  se oxida e forma  $V_2O_5$ . Uma análise precisa necessitaria ser realizada na amostra recém produzida, sem quebra de vácuo ou num intervalo de tempo muito curto, o que não foi possível.

Outro argumento que reforça a idéia de que o filme reoxidou foi uma nova caracterização elétrica feita na amostra, realizada dez meses após esta haver sido produzida. Nesta nova análise, a resistência do filme aumentou para 1,9  $K\Omega$  e o TCR aumentou (em valores absolutos) para  $-1,8\%.K^{-1}$ . Esta variação é compatível com um aumento na proporção da fase  $V_2O_5$ .

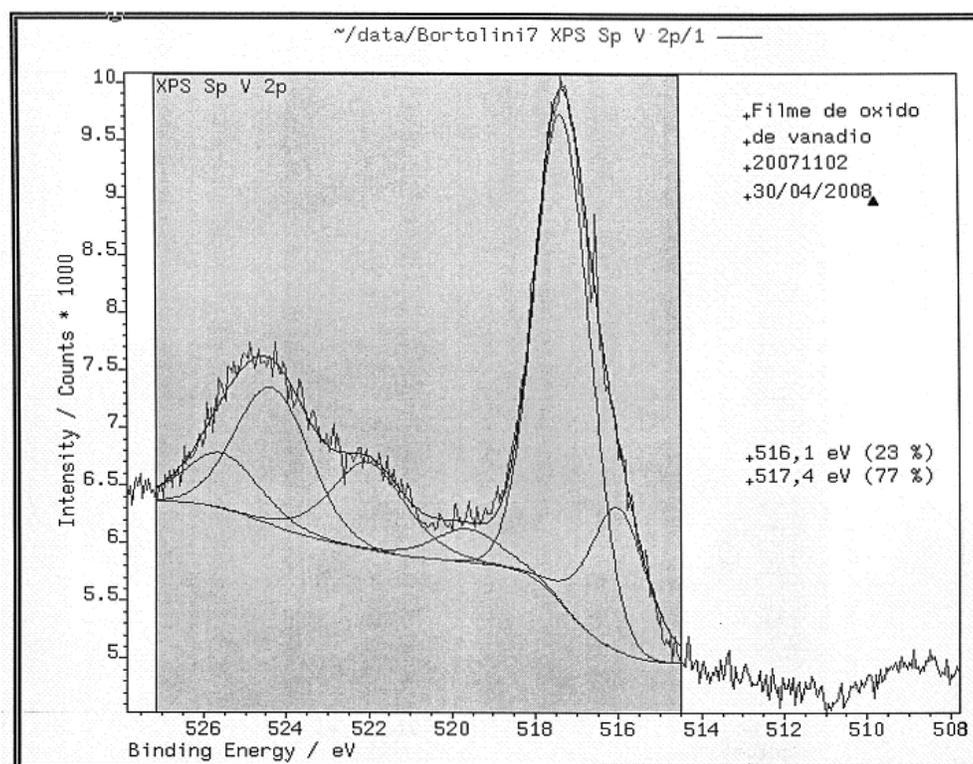


FIG. 8.23 – Resultado da análise de XPS da amostra 20071102, depositada a 300 °C.

As amostras depositadas com 0,5% de O<sub>2</sub> sobre substratos sem aquecimento deram resultados diferentes do ponto de vista da coloração dos filmes. Foram feitas duas deposições em condições idênticas de pressão, atmosfera, temperatura dos substratos, potência e tempo, gerando as amostras 20080403 e 20080801. A amostra 20080403, de coloração marrom, ficou com uma espessura de 390 nm, correspondendo a uma taxa de 39 Å/min. Diferentemente, a amostra 20080801 apresentou uma coloração amarela com uma espessura de 310 nm, resultante de uma taxa de 31 Å/min.

As duas amostras, quando caracterizadas por difração de raios X, revelaram uma estrutura amorfa ou nanocristalina (FIG. 8.24). Ambos os filmes produzidos nestas condições apresentaram resistência superior a 20 MΩ, o que inviabilizou as caracterizações elétricas com os equipamentos disponíveis.

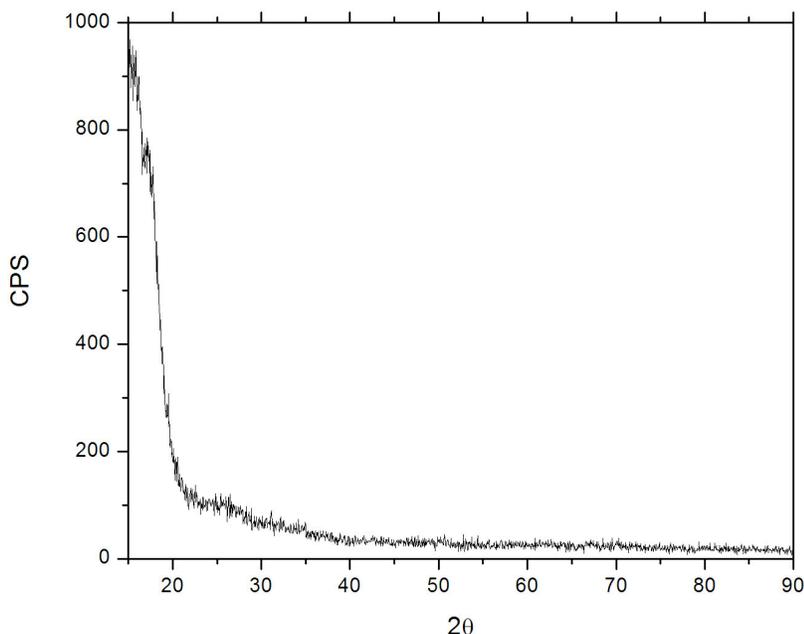


FIG. 8.24 – Difratograma da amostra 20080403, depositada à temperatura ambiente.

Pelos resultados apresentados, nota-se uma forte influência da temperatura no processo de deposição das amostras produzidas numa atmosfera com 0,5% de oxigênio.

Uma possível explicação é que, nas condições pressão (10 mTorr) e atmosfera (99,5% de Ar e 0,5% de O<sub>2</sub>) em que foram depositadas as amostras 20080403 e 20080801, a fase mais favorável seria o VO<sub>2</sub>. Entretanto, devido à baixa temperatura do substrato, não houve

energia suficiente para a formação do óxido e, em consequência, a fase formada ficou amorfa ou nanocristalina. Estes filmes são inadequados para a aplicação em bolômetros.

Por outro lado, nas mesmas condições de pressão e atmosfera de deposição, mas à temperatura de 300 °C, formou-se a fase VO<sub>2</sub>. Os picos de baixa intensidade revelados no ensaio de difração de raios X desta amostra, entretanto, são indícios da existência de regiões amorfas na amostra 20071102. Temperaturas mais elevadas provavelmente resultariam em maior cristalinidade do filme.

#### 8.4. DEPOSIÇÃO NA MÁXIMA POTÊNCIA DO AQUECEDOR

A amostra 20071102, depositada com pressão parcial de O<sub>2</sub> de 0,5% e à temperatura de 300 °C, apresentou a fase VO<sub>2</sub>. Entretanto, não se observou uma acentuada curva de histerese na sua caracterização elétrica, o que pode ser decorrente da baixa cristalinidade do filme.

Foi realizada em seguida uma nova deposição com idênticas condições de atmosfera (0,5% de O<sub>2</sub>) e pressão (10 mTorr). Entretanto, desta vez aplicou-se o máximo de potência possível no aquecedor de substratos, atingindo-se a temperatura de 313 °C. O filme obtido, amostra 20080725, tinha coloração marrom escuro e espessura de 190 nm, correspondendo a uma taxa de 19 Å/min.

O ensaio de difração de raios X confirmou a presença majoritária da fase VO<sub>2</sub>, havendo, entretanto, pequenos picos de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e V<sub>5</sub>O<sub>9</sub>, conforme se observa na FIG. 8.25.

A realização do ensaio de espectroscopia óptica revelou uma banda proibida com valor de 1,84 eV. Este resultado difere do 0,7 eV referenciado na literatura para o VO<sub>2</sub>, óxido predominante nesta amostra. Uma possível explicação para este fato é a presença de outras fases, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e V<sub>5</sub>O<sub>9</sub>, que afetariam o comportamento elétrico e óptico do material.

A caracterização elétrica do filme, apresentada na FIG. 8.26, revelou uma acentuada queda da resistência elétrica do filme entre 25 e 40 °C, correspondendo a um TCR de -5,6%.K<sup>-1</sup> com erro de ±0,1. Entre 40 e 80 °C, esta queda da resistência é menor, correspondendo a um TCR de -2,1%.K<sup>-1</sup> com erro de ±0,03. Este comportamento é semelhante ao de um filme predominantemente constituído de VO<sub>2</sub>.

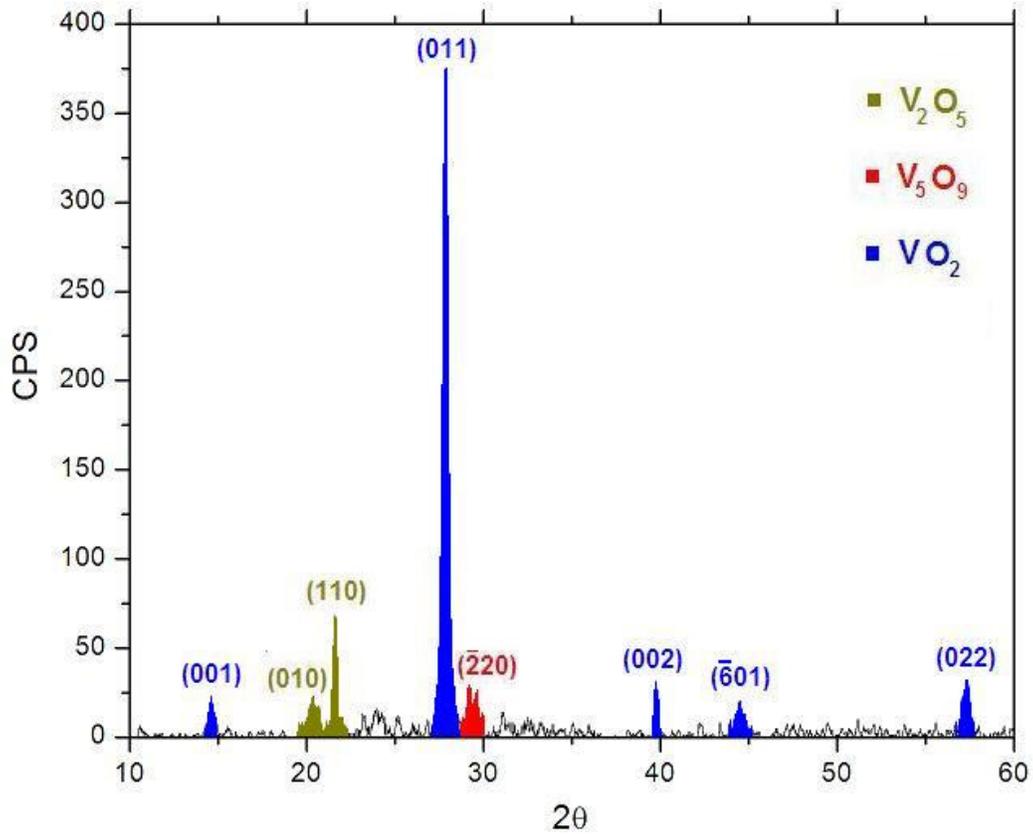


FIG. 8.25 – Difratoograma da amostra 20080725.

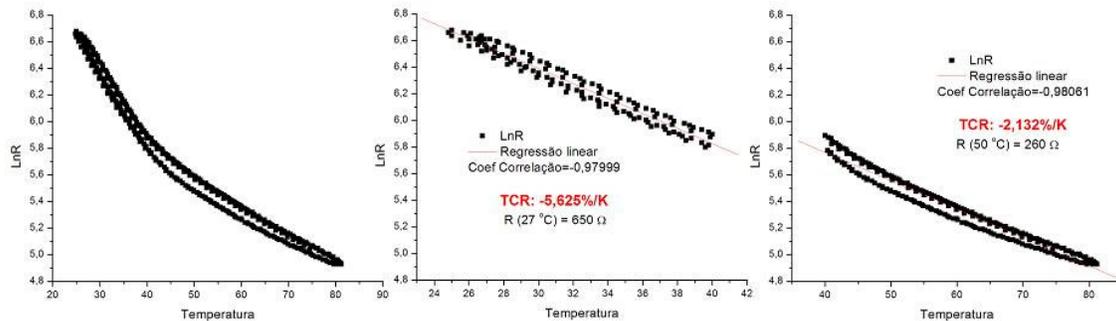


FIG. 8.26 – Caracterização elétrica da amostra 20080725. a) análise na totalidade da faixa de temperatura analisada; b) comportamento da amostra abaixo de 40 °C; c) comportamento da amostra acima de 40 °C.

Apesar dos elevados valores de TCR encontrados para esta amostra, o seu comportamento não linear numa ampla faixa de temperatura é indesejável para aplicação em bolômetros.

## 8.5. DEGRADAÇÃO DAS AMOSTRAS

Em uma tentativa de se reduzir ainda mais a proporção entre argônio e oxigênio, produziram-se as amostras 20071205 e 20071209. Nestas deposições, trabalhou-se abaixo do limite mínimo de confiabilidade do controlador de fluxo de oxigênio que é de 0,1 sccm, perdendo-se a reprodutibilidade do processo. As amostras foram depositadas em pressões de 10 a 27,3 mTorr, com fluxos de 83,5 sccm de Ar e 0,08 sccm de O<sub>2</sub>. A proporção esperada era de 0,1% de O<sub>2</sub>, estimada através das leituras dos controladores de fluxo de masa. Utilizaram-se substratos à temperatura ambiente (20071205) e a 300 °C (20071209).

Os filmes obtidos apresentaram coloração marrom esverdeado, elevada resistência elétrica e não tiveram reprodutibilidade, pois as condições de controle eram inadequadas. Entretanto, um fenômeno que ocorreu com estes filmes chamou a atenção para um problema nos óxidos de vanádio, a degradação.

Em um período inferior a duas semanas, as amostras 20071205 e 20071209 começaram a mudar de coloração, passando do marrom-esverdeado para a uma cor amarela-esverdeada. Esta transformação tinha início no centro da amostra e propagava-se para as extremidades com o passar do tempo. Decorrido aproximadamente um mês de sua deposição, as amostras já estavam completamente amarelo-esverdeadas. A FIG. 8.27 mostra a evolução da degradação destes filmes.

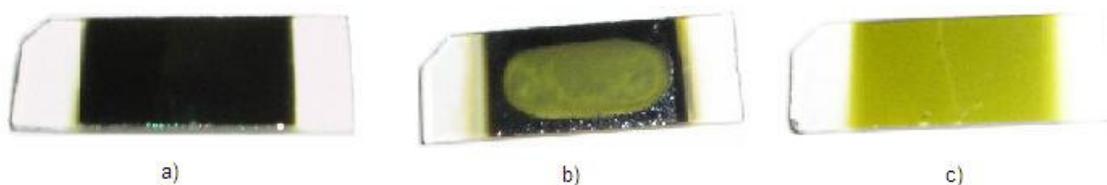


FIG. 8.27 – Evolução da degradação da amostra 20071209: a) filme recém depositado; b) filme em processo de degradação; c) filme completamente degradado.

O processo de degradação corresponde à oxidação dos filmes originais. Isto se justifica pelos seguintes argumentos:

1) segundo a literatura (GUINETON, 2004) e de acordo com os resultados obtidos neste trabalho, as deposições por pulverização catódica a partir de um alvo de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sob atmosferas com baixa proporção de O<sub>2</sub>, ou mesmo sem entrada de O<sub>2</sub>, conduzem à formação de óxidos de vanádio, VO<sub>x</sub>, com X < 2,5 e de coloração escura;

2) as amostras não foram mantidas em vácuo e, ficando expostas à atmosfera ambiente, estavam sujeitas a processos de oxidação;

3) o óxido mais estável à temperatura ambiente e pressão atmosférica é o  $V_2O_5$  (CUI, 1998) que, como dito anteriormente, é de coloração amarela.

Sendo assim, a mudança de cor indica que as amostras como depositadas eram instáveis e sofreram um processo de reoxidação, passando de um óxido de vanádio ( $VO_x$ ) ou mistura de óxidos, com  $X < 2,5$ , para  $V_2O_5$ . A confirmação desta hipótese necessita de maiores estudos, que não foram realizados por não ser o objetivo deste trabalho.

Este processo de degradação que ocorreu rapidamente nas amostras 20071205 e 20071209, depositadas com 0,1% de  $O_2$ , repetiu-se nas demais amostras deixadas fora do dissecador, porém em períodos de tempo maiores. Todas as amostras deixadas ao ar degradaram, passando algumas a apresentar coloração amarela ou amarelo-esverdeada. As amostras 20071102 (1% de  $O_2$ ), 20070803 e 20070806 (ambas sem entrada de  $O_2$  no sistema), todas depositadas a 300 °C foram as que menos degradaram com o tempo, sendo esta degradação avaliada visualmente pela coloração do filme e pela variação de sua resistência elétrica.

As amostras 20070803 e 20070806, caracterizadas por difração de raios X como sendo  $V_2O_3$ , apresentavam inicialmente resistências elétricas de 150 e 85  $\Omega$ . Após um ano, armazenadas em sacos plásticos e mantidas na atmosfera ambiente, passaram a apresentar coloração ligeiramente mais clara e resistências de 14 K e 820  $\Omega$  respectivamente.

A amostra 20071102, caracterizada por difração de raios X como sendo  $VO_2$  não apresentou significativa alteração de coloração. Entretanto sua resistência aumentou de 408  $\Omega$  para 1,9 K $\Omega$ .

A explicação para esta diferença na intensidade da degradação, em função do tempo, pode estar relacionada ao grau de cristalinidade dos filmes. Aparentemente, os filmes amorfos foram os que se degradaram mais rapidamente. Pode-se supor, portanto que quanto menor a cristalinidade da amostra mais fácil o seu processo de transformação de fase, pois menor seria a energia necessária para a ativação do mesmo. Entretanto, tal como a hipótese anterior, são necessários maiores estudos para confirmar ou rejeitar esta explicação, o que não foi realizado por não ser o objetivo deste trabalho. Tais análises foram apresentadas apenas como sugestões para trabalhos futuros.

## 8.6. TRATAMENTO TÉRMICO

Apesar dos resultados experimentais das deposições não corresponderem ao esperado pela dedução teórica elaborada com o Thermo-Calc, isto não invalida a modelagem realizada. Provavelmente, sob condições de temperatura mais elevadas e tempos mais longos encontrar-se-iam condições mais favoráveis do ponto de vista termodinâmico.

Mesmo não sendo o objetivo deste trabalho, mas buscando-se observar experimentalmente os resultados da simulação termodinâmica, foram realizados dois tratamentos térmicos em algumas amostras dentre as apresentadas anteriormente. O procedimento adotado foi o seguinte:

- 1º) Selecionou-se algumas amostras, cada qual com um diferente óxido de vanádio;
- 2º) As amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 500 °C, por três horas, em regime de alto vácuo (da ordem de  $10^{-6}$  Torr), na evaporadora Edwards;
- 3º) As amostras foram analisadas por difração de raios X e XPS;
- 4º) Após as análises, as amostras foram submetidas a tratamento térmico a 330 °C (máximo atingido pela placa quente), por quatro horas, ao ar ambiente e pressão atmosférica;
- 5º) As amostras foram reanalisadas.

Entre as etapas mencionadas acima, as amostras nem sempre eram mantidas em dissecador, mas não se observou qualquer alteração de coloração que indicasse um processo de degradação. Entretanto, após o tratamento térmico em alto vácuo, observou-se a alteração na coloração dos filmes conforme apresentado na FIG. 8.28. As amostras, originariamente de coloração amarela ou esverdeada, passaram para uma coloração escura, acinzentada. Posteriormente, após o tratamento térmico ao ar, todas as amostras passaram a apresentar coloração amarela.

A evolução da amostra 20071023 (FIG. 8.29) exemplifica as transformações que ocorreram. Originalmente a amostra havia sido identificada por difração de raios X como sendo  $V_2O_5$ . Após o tratamento térmico em alto vácuo, o ensaio demonstra ter havido transformação de fase, passando a ser  $VO_2$ . Submetida a novo tratamento térmico, agora ao ar, a amostra voltou à condição de  $V_2O_5$ . O resultado do último ensaio de difração de raios X apresenta um pico em  $12,7^\circ$  ( $2\theta$ ) identificado como correspondente ao plano (200) da fase  $\beta$ - $V_2O_5$  (ficha JCPDS 45-1074).

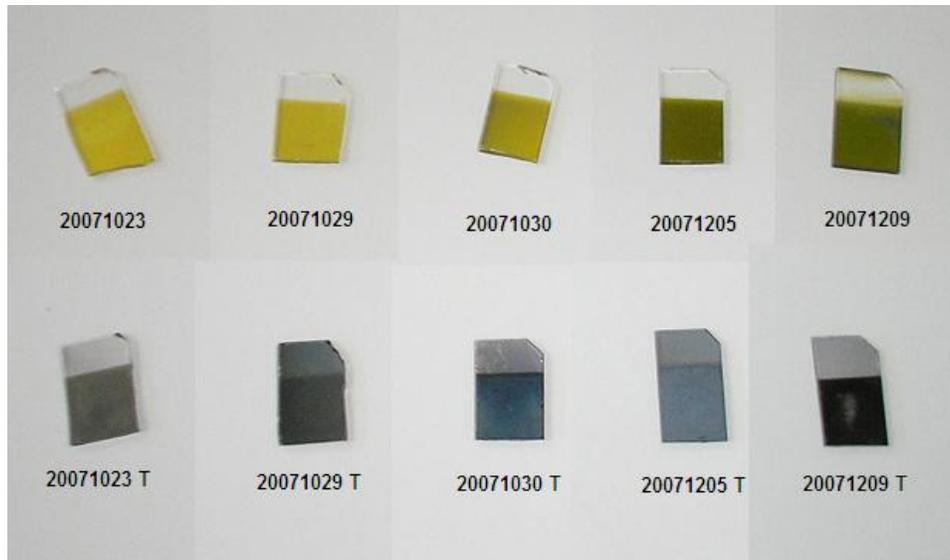


FIG. 8.28 – Fotos das amostras antes (parte superior) e após o tratamento térmico em alto vácuo (parte inferior).

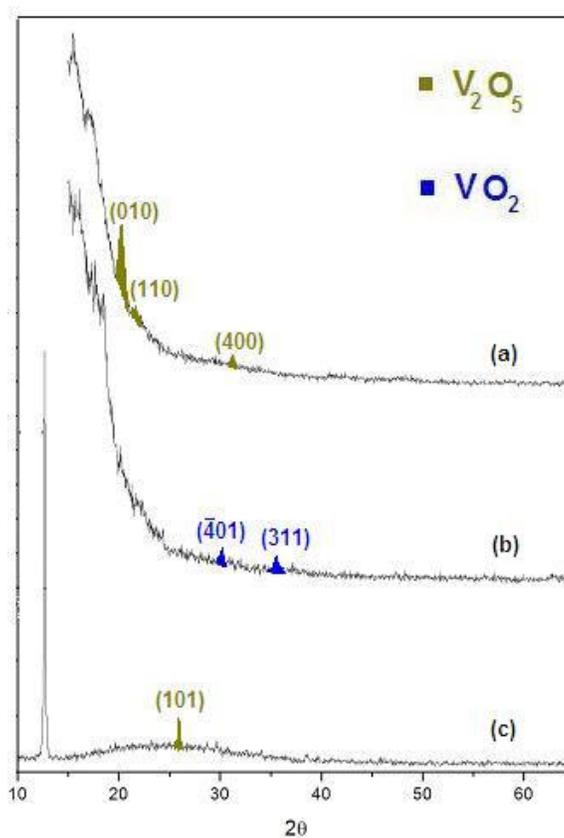


FIG. 8.29 – Comparativo entre os resultados de difração de raios X da amostra 20071023 submetida a tratamentos térmicos. Em (a) tem-se o difratograma da amostra como depositada, apresentando três picos da fase  $V_2O_5$ . Em (b) tem-se o difratograma da mesma amostra após ter sido submetida a um tratamento térmico em alto vácuo à  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por três horas, revelando dois picos da fase  $VO_2$ . Finalmente em (c) tem-se o resultado do tratamento térmico ao ar por quatro horas a  $330\text{ }^\circ\text{C}$ .

A comparação entre os resultados da análise de XPS da amostra 20071029 (FIG. 8.30) antes e depois do tratamento térmico em alto vácuo confirma o processo de redução da amostra. Nas condições originais (FIG. 8.30 (a)), a amostra apresenta 88% de fase  $V_2O_5$  (pico  $V_{2p_{3/2}}$  em aproximadamente 517 eV) e 12% de fase  $VO_2$  (pico em aproximadamente 516 eV). Após o tratamento térmico (FIG. 8.30 (b)), a amostra passa a apresentar apenas 24% de fase  $V_2O_5$ , 65% de fase  $VO_2$  e 11% de fase VO (pico em 514,1 eV).

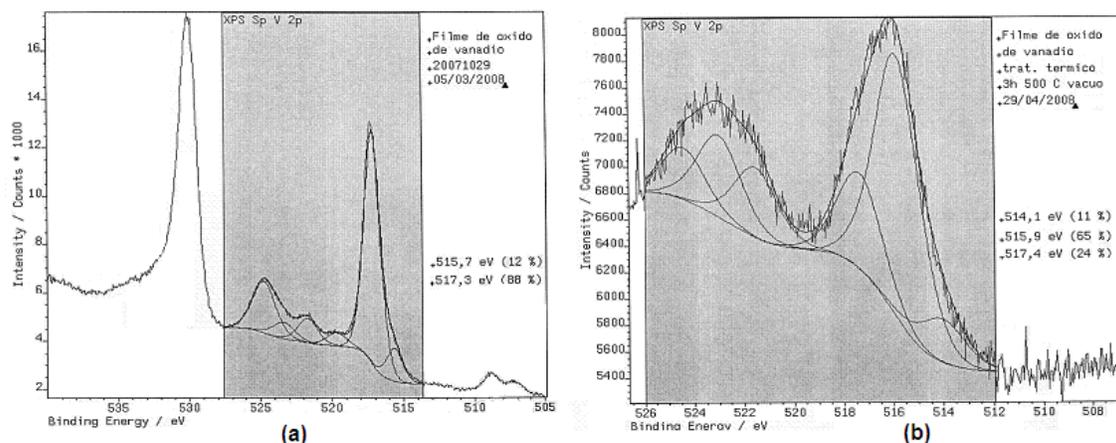


FIG. 8.30 – Resultado da análise de XPS das amostras 20071029 antes (a) e depois (b) do tratamento térmico em alto vácuo por 3 horas a 500 °C.

Estes resultados comprovam experimentalmente que sob baixas pressões e elevadas temperaturas a fase mais estável é o  $VO_2$ , enquanto que nas condições ambientes a fase mais estável é o  $V_2O_5$ , tal como simulado com o Thermo-Calc (FIG. 6.5).

## 8.7. MONTAGEM DE UM DISPOSITIVO SENSOR

Com o objetivo de testar a adequabilidade dos filmes produzidos como camada termossensível para detectores de infravermelho, produziu-se um microbolômetro (monoelemento) sobre uma base de silício. Quase todo o processamento de fabricação da estrutura foi realizado no Centro de Componentes Semicondutores (CCS) da Universidade

Estadual de Campinas (UNICAMP). De maneira simplificada podem-se resumir as etapas de fabricação em:

- 1ª) Oxidação úmida do wafer de silício, gerando uma camada sacrificial de  $\text{SiO}_2$  com aproximadamente  $0,5 \mu\text{m}$  de espessura;
- 2ª) Deposição de uma camada de nitreto de silício ( $\text{SiN}_x$ ) de  $50 \text{ nm}$  por LPCVD (“Low Pressure Chemical Vapor Deposition”);
- 3ª) Deposição da camada termossensível de  $\text{VO}_x$  por pulverização catódica (atividade realizada no IME) com espessura de aproximadamente  $200\text{nm}$ ;
- 4ª) Fotogravação da estrutura;
- 5ª) Corrosão seca por plasma RIE (“Reactive Ion Etching”);
- 6ª) Fotogravação dos contatos;
- 7ª) Deposição dos contatos de Al de  $1 \mu\text{m}$  através da técnica de “lift-off”;
- 8ª) Corrosão úmida e seletiva da camada sacrificial de  $\text{SiO}_2$ , utilizando uma solução à base de HF.

Após a última etapa, formou-se uma estrutura suspensa composta por uma camada inferior de nitreto de silício e uma camada superior de óxido de vanádio, conforme será apresentado a seguir.

Na FIG. 8.31 (a) mostra-se uma fotografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com aumento de 230 vezes, do microbolômetro na condição ao final da sétima etapa de processamento (antes da corrosão úmida). A largura total da foto corresponde a  $574 \mu\text{m}$ . A região retangular em diagonal ao centro da foto é a camada de  $\text{VO}_x$ , que por sua vez está depositada sobre uma camada de nitreto de silício. As duas figuras, semelhantes a quadrados, nas extremidades da camada de  $\text{VO}_x$  são os contatos de alumínio. A base com coloração acinzentada é o óxido de silício.

O resultado da corrosão úmida pode ser observado na FIG. 8.31 (b). Nesta foto nota-se uma área mais escura em formato de quadrado, abaixo das camadas de  $\text{VO}_x/\text{SiN}_x$ , que corresponde à região de  $\text{SiO}_2$  corroída pela solução a base de HF. Com um aumento de 4.500 vezes, conforme FIG. 8.31 (d), é possível a visualização desta estrutura suspensa. A região no alto à esquerda é a camada de  $\text{VO}_x/\text{SiN}_x$  e a “sombra” por ela apresentada demonstra que a estrutura está suspensa. Na FIG. 8.31 (c) visualizam-se pedaços do wafer de silício com dezenas de bolômetros fabricados.

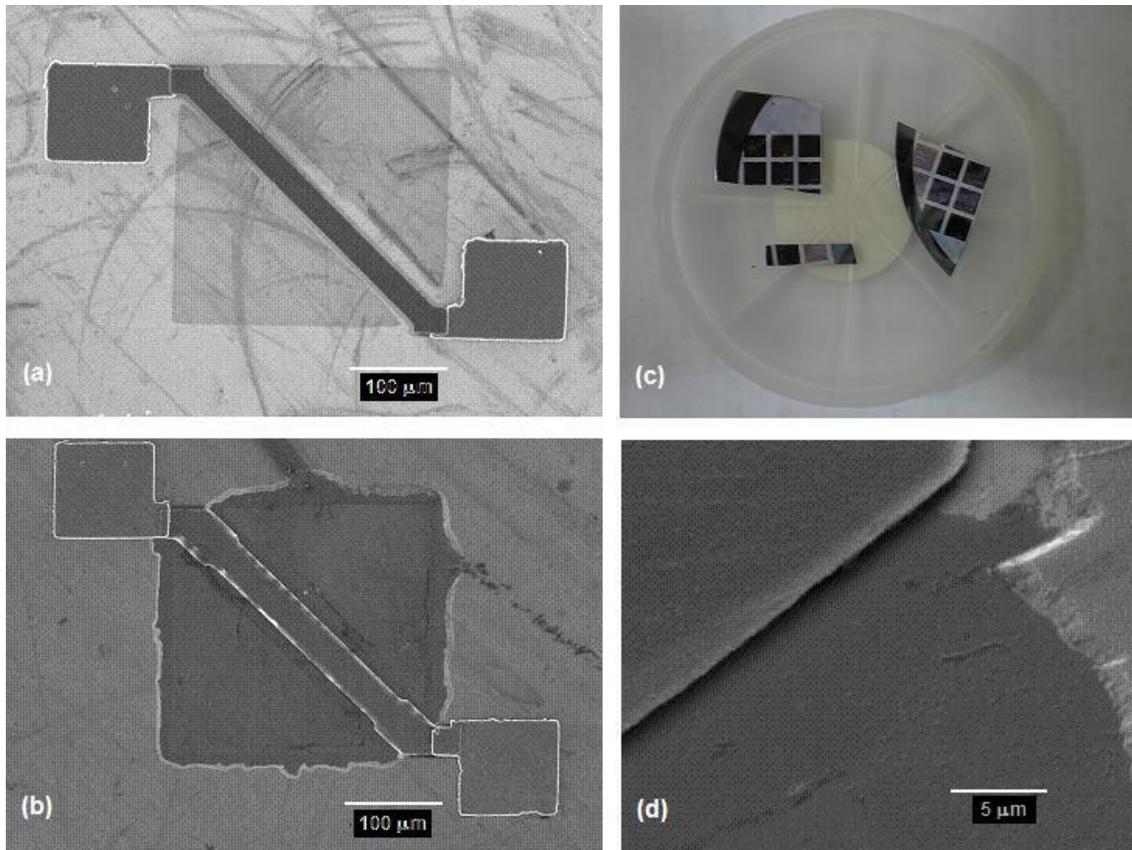


FIG. 8.31 – (a) microscopia eletrônica de varredura da estrutura de um bolômetro com aumento de 230 vezes, antes de sofrer a corrosão úmida; (b) microscopia eletrônica de varredura da estrutura de um bolômetro com aumento de 230 vezes, após sofrer a corrosão úmida; (c) pedaços de um wafer de silício com dezenas de bolômetros fabricados; (d) Microscopia eletrônica de varredura da estrutura de um bolômetro com aumento de 4.500 vezes, evidenciando a estrutura suspensa.

A camada de óxido de vanádio utilizada neste bolômetro foi produzida por pulverização catódica utilizando um alvo de  $V_2O_5$ , em atmosfera de argônio, sem entrada de oxigênio, na pressão de 10 mTorr e temperatura ambiente (condições idênticas às amostras 20070727 e 20080723).

Encerrado o processo de fabricação realizou-se uma primeira caracterização elétrica para testar a continuidade do elemento suspenso (camada de  $VO_x/SiN_x$ ), medir a resistência elétrica e verificar se os contatos eram ôhmicos. Quanto ao primeiro aspecto, nem todas as estruturas davam passagem de corrente, demonstrando haver ainda melhorias necessárias no processo de fabricação. Dentre os microbolômetros que funcionavam a resistência medida estava na ordem de 10 K $\Omega$ , perfeitamente adequada para este tipo de dispositivo. Conforme era esperado, constatou-se que os contatos de alumínio eram ôhmicos (FIG. 8.32).

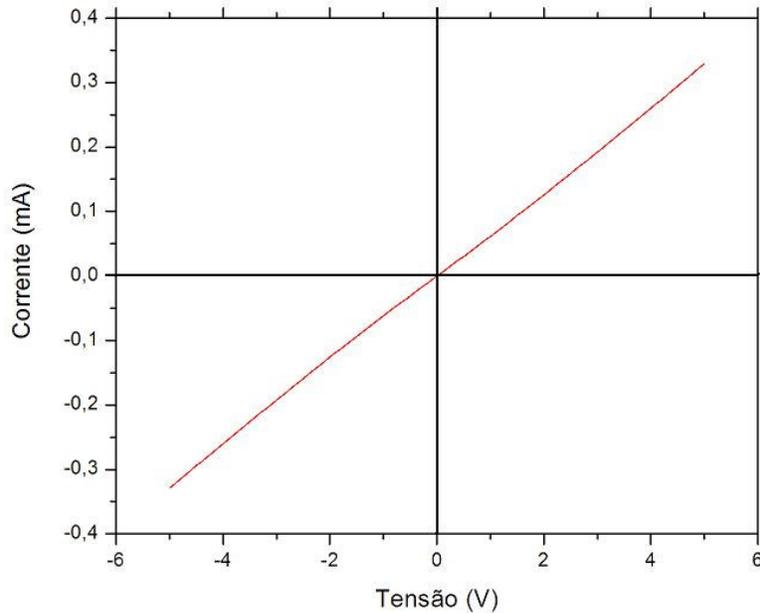


FIG. 8.32 – Caracterização elétrica do microbolômetro de  $\text{VO}_x$ .

Feita a caracterização elétrica inicial passou-se à caracterização do microbolômetro como detector de radiação, a qual foi desenvolvida no Laboratório de Semicondutores da PUC-Rio. Para tanto foi necessária uma preparação inicial que pode ser resumida nas seguintes etapas:

- 1ª) Separação dos microbolômetros (corte do wafer de silício);
- 2ª) Fixação dos microbolômetros em uma cápsula comercial com cola adesiva;
- 3ª) Soldagem dos contatos elétricos do microbolômetro aos terminais internos da cápsula com fios de ouro por “wire bonding”;
- 4ª) Soldagem de fios de cobre nos terminais externos da cápsula;

A FIG. 8.33 (a) mostra os fios de ouro soldados às extremidades do microbolômetro. A montagem completa do microbolômetro encapsulado e pronto para ser ligado ao circuito eletrônico é apresentada na FIG. 8.33 (b).

Encerrada a preparação inicial, o microbolômetro (através do conector) foi ligado a um circuito elétrico montado numa placa de circuitos de teste (“protoboard”), utilizando uma resistência de referência, semelhante à utilizada para caracterização do TCR, conforme apresentado no Capítulo 7. Entretanto, desta vez a leitura do sinal do microbolômetro foi feita utilizando-se um amplificador “Lock-In” acoplado a um “chopper”. A alimentação do circuito foi feita por uma fonte de tensão variável e corrente contínua. Como fonte de radiação

utilizou-se um ferro de solda comum. A FIG. 8.34 mostra a configuração utilizada para caracterizar o microbolômetro.

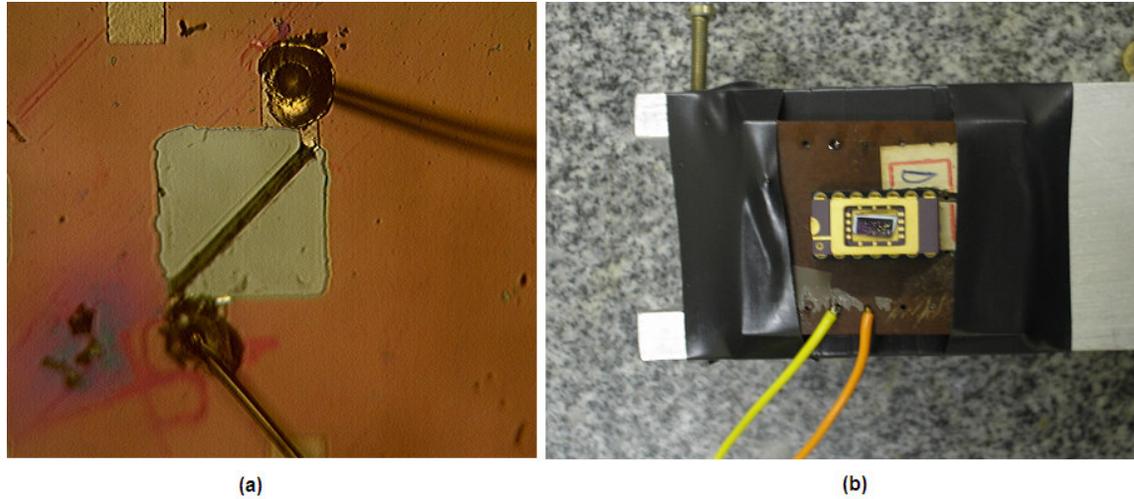


FIG. 8.33 – (a) fios de ouro soldados às extremidades do microbolômetro; (b) montagem completa do microbolômetro encapsulado.

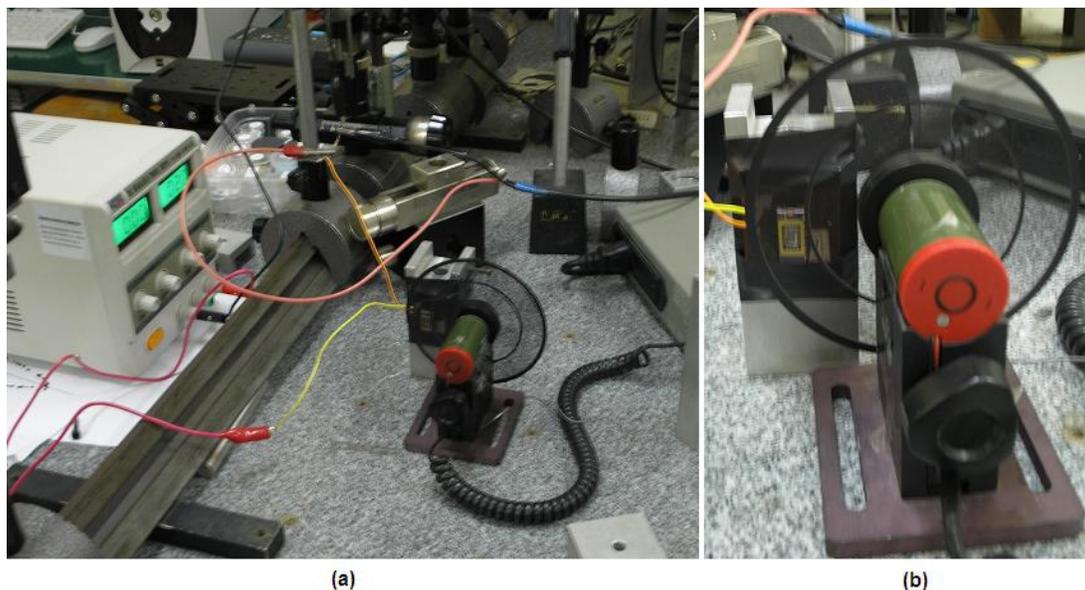


FIG. 8.34 – (a) Configuração utilizada para caracterizar o microbolômetro fabricado; (b) destaque para o “chopper” girando à frente do bolômetro.

A melhor configuração encontrada foi colocando-se o ferro de solda a uma distância de 5 cm do microbolômetro, alimentando-se o circuito com uma tensão contínua de 4,0 V e ajustando-se o “chopper” para girar na frequência de 40 Hz. Nestas condições de operação, colocava-se e retirava-se uma placa metálica (obstáculo) entre o ferro de solda e o microbolômetro, de maneira a avaliar a mudança na leitura do amplificador. Com o obstáculo, a leitura do amplificador variava entre 0,3 e 0,5  $\mu\text{V}$ . Retirando-se o obstáculo, a leitura do amplificador aumentava em cerca de cinco vezes, passando a variar entre 2,2 e 2,5  $\mu\text{V}$ . Esta variação poderia ser maior e o ruído menor caso o microbolômetro estivesse encapsulado em vácuo. As trocas de calor por convecção e condução com o ar são indesejáveis pois reduzem a sensibilidade de um bolômetro.

Apesar do elevado ruído apresentado nas leituras feitas e da baixa sensibilidade, o aumento do sinal do “Lock-In” é uma comprovação do funcionamento do microbolômetro como sensor de radiação térmica e, conseqüentemente, da funcionalidade da camada de  $\text{VO}_x$  como material termossensível.

## 8.8. ANÁLISES FINAIS (RESUMO)

Os principais resultados e análises desenvolvidos neste trabalho podem ser assim resumidos:

- 1) Neste trabalho, variaram-se apenas dois parâmetros de deposição: a temperatura dos substratos e a atmosfera (composição gasosa). Com poucas exceções, foram mantidos constantes os parâmetros: pressão de deposição em 10 mTorr; distância alvo-substrato em 55 mm; potência aplicada no catodo de 125W; e pressão base inferior a  $3 \times 10^{-5}$  Torr. A taxa de deposição das amostras foi consequência dos parâmetros fixados e/ou variados, sendo medida, mas não controlada.
- 2) Nas deposições realizadas com pressões parciais de oxigênio de 20, 5 e 3%, a temperatura dos substratos não teve influência significativa. Todos os filmes obtidos nestas condições eram majoritariamente constituídos pela fase  $\text{V}_2\text{O}_5$ , não importando se o substrato era ou não aquecido. Nestas deposições o fator relevante era a pressão parcial de  $\text{O}_2$ . Os filmes produzidos nestas condições tinham coloração basicamente amarela, ganhando uma tonalidade um pouco esverdeada na medida em que se reduzia a proporção de  $\text{O}_2$  na atmosfera de deposição. Todas as amostras depositadas

nestas condições apresentaram resistência superior a 1 M $\Omega$ , sendo que a maioria superou 10 M $\Omega$ , inviabilizando suas caracterizações com os equipamentos disponíveis. Os filmes que ficaram com valores entre 1 e 10 M $\Omega$  de resistência elétrica também apresentaram elevado TCR, entretanto, devido ao elevado ruído associado, não são adequados para aplicação em bolômetros.

- 3) Deposições realizadas com pressões parciais de O<sub>2</sub> iguais ou menores que 1% mostraram forte influência da temperatura de aquecimento dos substratos. Nestas situações, ambos os fatores pressão parcial de O<sub>2</sub> e temperatura do substrato são igualmente relevantes. Os filmes depositados em atmosfera de argônio com 1% de O<sub>2</sub> e sem aquecimento apresentaram coloração amarela esverdeada, estrutura amorfa, e resistência superior a 20 M $\Omega$  à temperatura ambiente. Diferentemente, os filmes depositados nas mesmas condições de atmosfera, mas aquecidos a 300 °C, tinham coloração verde e eram constituídos pelas fases V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, VO<sub>2</sub>, V<sub>5</sub>O<sub>9</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estes últimos apresentaram resistência elétrica de 820 K $\Omega$ , à temperatura de 27 °C, e um TCR de -2,5%.K<sup>-1</sup>.
- 4) Os filmes depositados em atmosfera de argônio com 0,5% de O<sub>2</sub> tinham coloração marrom. Quando depositados à temperatura ambiente, as estruturas obtidas eram amorfas e a resistência dos filmes superavam 20 M $\Omega$ . Por outro lado, quando os substratos foram aquecidos a 300 °C, obteve-se um filme caracterizado como VO<sub>2</sub>, com resistência elétrica de 470  $\Omega$  e TCR de -1,4 %.K<sup>-1</sup>. Sob temperaturas pouco superiores como 313 °C, atingiram-se valores de TCR de -2,1 %.K<sup>-1</sup> a -5,6 %.K<sup>-1</sup>.
- 5) Os filmes depositados sem entrada de oxigênio (atmosfera 100% de argônio) e sem aquecimento dos substratos apresentaram TCR entre -1,4 e -1,8 %.K<sup>-1</sup> e foram caracterizados como sendo majoritariamente constituídos pela fase V<sub>5</sub>O<sub>9</sub>. Por outro lado, filmes depositados em condições idênticas, mas com os substratos aquecidos a 300 °C, apresentaram TCR entre -0,02 e -0,18 %.K<sup>-1</sup> e foram caracterizados como V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- 6) Os filmes de óxido de vanádio, deixados ao ar livre, tendem à sua fase mais estável, o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Sendo assim, qualquer filme de VO<sub>x</sub> deve ser armazenado em vácuo ou atmosfera inerte sob pena de degradarem, sofrendo um processo de reoxidação ao entrar em contato com o oxigênio do ar.
- 7) Amostras submetidas a tratamento térmico em alto vácuo, por três horas, à temperatura de 500 °C resultaram na fase VO<sub>2</sub>. As mesmas amostras submetidas a

novo tratamento térmico, agora ao ar, por quatro horas, a 330 °C resultaram na fase  $V_2O_5$ . Estes resultados demonstram a validade da modelagem teórica feita com o software Thermo-Calc para condições termodinamicamente favoráveis de tempos longos e temperaturas elevadas. Entretanto, o processo de deposição por pulverização catódica por radiofrequência, assistido por campo magnético (“RF magnetron sputtering”), não obedeceu à mesma modelagem teórica. Provavelmente, condições cinéticas próprias do processo de pulverização catódica utilizando alvos óxidos, tal como o “backsputtering”, prevaleceram sobre as condições termodinâmicas teóricas, gerando fases óxidas termodinamicamente instáveis. Esta explicação encontra apoio também nos processos espontâneos de degradação que as amostras deixadas em contato com o ar sofreram.

- 8) Dentre os filmes depositados, os que pareceram mais promissores para aplicação em bolômetros foram produzidos à temperatura ambiente em atmosfera 100% de argônio. Estes filmes apresentaram TCR próximo do referenciado em equipamentos comerciais e suas condições de deposição estão adequadas à sua fabricação diretamente sobre o circuito eletrônico de leitura do detector. O primeiro protótipo de um microbolômetro à base de  $VO_x$  mostrou resultados promissores e demonstrou a adequabilidade do filme de  $VO_x$  produzido, depositado nestas condições, como camada termossensível.

## 9. CONCLUSÃO

Com base nos resultados experimentais obtidos pode-se chegar às seguintes conclusões, conforme descritas abaixo:

- 1) É possível produzir diretamente filmes finos de óxido de vanádio de alto TCR, por pulverização catódica utilizando um alvo de  $V_2O_5$ , sem a realização de tratamentos térmicos posteriores à deposição, tal como era o objetivo deste trabalho;
- 2) É muito difícil produzir um filme de óxido de vanádio com uma única fase presente, sendo a maioria dos filmes depositados uma mistura de fases ( $V_2O_5$ ,  $VO_2$ ,  $V_5O_9$ ,  $V_2O_3$  e  $VO$ ) e por isto recebem a designação genérica de  $VO_x$ ;
- 3) A cor do filme é uma forma qualitativa de caracterização do material e um bom indicativo do tipo de óxido de vanádio presente na amostra;
- 4) Filmes finos depositados pela técnica de pulverização catódica por radiofrequência utilizando um alvo de  $V_2O_5$ , em atmosfera com 100% de argônio, são deficientes em oxigênio, quando comparados à estequiometria do alvo;
- 5) Nas condições de deposição citadas no item anterior, quanto maior a temperatura de aquecimento do substrato, maior a redução do óxido depositado;
- 6) Na técnica de pulverização catódica por radiofrequência utilizando um alvo de  $V_2O_5$ , quanto maior a pressão parcial de  $O_2$ , menor a influência da temperatura de deposição sobre a constituição do óxido formado, sendo a recíproca também verdadeira;
- 7) Quanto maior a resistividade elétrica do filme de  $VO_x$ , maior o TCR e o ruído associado.
- 8) Filmes de  $VO_x$  com valores de  $X$  próximos de 2,5 ( $V_2O_5$ ) têm elevados valores de resistência elétrica, TCR e ruído, enquanto que filmes de  $VO_x$  com valores de  $X$  próximos de 1,5 ( $V_2O_3$ ) têm baixos valores de resistência elétrica, TCR e ruído;
- 9) O melhor valor para  $X$ , numa relação de custo e benefício entre TCR e ruído é aproximadamente 2;
- 10) A técnica de deposição por pulverização catódica por radiofrequência, assistida por campo magnético (“RF magnetron sputtering”) oferece boa reprodutibilidade e boas condições de controle, possibilitando a obtenção direta de filmes finos de diferentes óxidos de vanádio, sem tratamentos térmicos posteriores, com propriedades específicas e controladas.

## 10. COMENTÁRIOS FINAIS

Com vista ao prosseguimento dos trabalhos de pesquisa nesta área, sugere-se:

- Pesquisa da cinética de transformação de fase, durante o tratamento térmico;
- Troca do aquecedor de substratos por um mais potente;
- Aquisição e instalação de uma base rotativa de substratos, de maneira a obter filmes com espessuras mais homogêneas;
- Otimização do processo de deposição de  $VO_x$ ;
- Otimização do dispositivo de caracterização elétrica utilizando LabView;
- Pesquisa e desenvolvimento do processo de deposição de nitreto de silício por pulverização catódica reativa, para servir de material base para as futuras deposições de  $VO_x$ ;
- Pesquisa e desenvolvimento de camada absorvedora de infravermelho tipo metal negro;
- Projeto de máscaras litográficas;
- Fabricação de um detector de infravermelho do tipo bolômetro à base de  $VO_x$ ;
- Fabricação de um dewar com janela de germânio, de maneira a possibilitar a caracterização do bolômetro.

## 11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADSABS. Disponível: <http://adsabs.harvard.edu/abs/2005SPIE.6020...72Z> [capturado em 23 Abr 2007].
- AIM. Disponível: <http://www.aim-ir.com> [capturado em 19 Abr 2007].
- ALMARSÍ, M.. Amorphous Silicon Two-Color Microbolometer for Uncooled IR Detection. **IEEE SENSORS JOURNAL**, vol. 6, Nr 2, abril de 2006.
- ALMEIDA, L. A. L.. Modelo de Histerese para Transição Semicondutor-Metal em Filmes Finos de VO<sub>2</sub>. **Tese de doutorado submetida à Coordenação dos Cursos de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Ciências no domínio da Engenharia Elétrica. Campina Grande, Paraíba, Brasil. Janeiro de 2003.**
- ALOV, N. et al. XPS study of vanadium surface oxidation by oxygen ion bombardment. **Surface Science** 600 (2006) 1628-1631.
- AWSERVICE. Disponível: <http://www.aws-service.com.br> [capturado em 03 Ago 2006].
- BALZERS. Coating materials, sputtering targets and evaporation sources. **Catálogo editado pela empresa Balzers Limited. Liechtenstein. 1990.**
- BANDARA S.V. et al. Multi-band and broad-band infrared detectors based on III-V materials for spectral imaging instrument. **Infrared Physics & Technology** 47 (2005) 15-21.
- BENMOUSSA, M., et al. Structural, electrical and optical properties of sputtered vanadium pentoxide thin films. **Thin Solid Films** 265 (1995) 22-28.
- BÉTEILLE, F., MAZEROLLES L. & LIVAGE, J.. Microstructure and metal-insulating transition of VO<sub>2</sub> thin films. **Materials Research Bulletin** 34 (1999) 2177-2184.
- BRASSARD, D. et al. Grain size effect on the semiconductor-metal phase transition characteristics of magnetron-sputtered VO<sub>2</sub> thin films. **Applied Physics Letters** 87, 051910(2005).
- BREITER, R. et al.. Long range thermal weapon sights for the German Future Infantryman program IdZ. **SPIE Defense & Security Symposium. Orlando, Flórida USA. Abril de 2007.**
- BOYLE, W. S. & SMITH, G. E.. Charge-coupled semiconductor devices, Bell Syst. Tech. J. 49 (1970) 587-593. Citado por Antoni Rogalski em Infrared detectors: status and trends - **Progress in Quantum Electronics** 27 (2003) 59-210.
- BOTTO, I. L. et al. Materials Science Communication IR spectra of VO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Materials Chemistry and Physics** 50 (1997) 267-270.

- BOTTS, Steven. The Commercialization of Infrared. **Apostila do curso 41o Modern Infrared Detector and Systems Applications. Universidade da Califórnia, Santa Bárbara, EUA. 2008.**
- BURSIK, J., BROZ, P. & POPOVIC, J.. Microstructure and phase equilibria in Ni-Al-Cr-Co alloys. **Intermetallics 14 (2006) 1257-1261.**
- CASTRO, M. S. B.. Produção de filmes finos de dióxido de vanádio por pulverização catódica. **Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais. Rio de Janeiro. Fevereiro de 2003.**
- CAZZANELLI, E. et al. Raman and XPS characterization of vanadium oxide thin films deposited by reactive RF sputtering. **Solar Energy Materials & Solar Cells 56 (1999) 249-258.**
- CHAIN, E. E. Effects of oxygen in ion-beam sputter deposition of vanadium oxide. **Journal of Vacuum Science Technology A 5 (4) Jul/Ago 1987, pg. 1836-1839.**
- CHEN, C. et al. Characterization of VO<sub>2</sub>-based uncooled microbolometer linear array. **Sensors and Actuators A90 (2001) 212-214.**
- CHEN, C. et al. Linear uncooled microbolometer array based on VO<sub>x</sub> thin films. **Infrared Physics & Technology 42 (2001) 87-90.(b)**
- CHEN, S. et al. Smart VO<sub>2</sub> thin film for protection of sensitive infrared detectors from strong laser radiation. **Sensors and Actuators A 115 (2004) 28–31.**
- CHEN, S. et al. Vanadium oxide thin films deposited on silicon dioxide buffer layers by magnetron sputtering. **Thin Solid Films 497 (2006) 267 – 269.**
- CHI-ANH, N. et al. Characterization of uncooled bolometer with vanadium tungsten oxide infrared active layer. **Sensors and Actuators A 123–124 (2005) 87–91.**
- CHIARELLO, G. et al. XPS and AFM characterization of a vanadium oxide film on TiO<sub>2</sub> (100) surface. **Applied Surface Science 99 (1996) 15-19.**
- CHO, C. et al. Current-induced metal–insulator transition in VO<sub>x</sub> thin film prepared by rapid-thermal-annealing. **Thin Solid Films 495 (2006) 375 – 379.**
- CHOI, J. et al. Development of mid-wave 320 x 256 infrared focal plane array in Korea. **SPIE Defense & Security Symposium. Orlando, Flórida USA. Abril de 2007.**
- CHRISTMANN, T. et al. Thermochromic VO<sub>2</sub> thin films studied by photoelectron spectroscopy. **Thin Solid Films 287 134 (1996).**

- CHU, C & CHEN, T.. Surface properties of film deposition using molecular dynamics simulation. **Surface & Coatings Technology 2001 (2006) 1796-1804.**
- COPLAND, E. H. & JACOBSON, N. S. Thermodynamic activity measurements with Knudsen cell mass spectrometry. **The electrochemical society interface – summer 2001.**
- CST. Disponível: <http://www.cst.sh.cn/english/tp.jsp> [capturado em 23 Abr 2007].
- CUI, J., DA, D. & JIANG, W.. Structure characterization of vanadium oxide thin films prepared by magnetron sputtering methods. **Applied Surface Science 133 (1998) 225-229.**
- DACHUAN, Y. et al. High quality vanadium dioxide films prepared by an inorganic sol-gel method. **Materials Research Bulletin 31 (1996) 335-340.**
- DESTEFANIS, G. L. & TRIBOLET, P. M.. Advanced HgCdTe technologies in France. **SPIE Defense & Security Symposium. Orlando, Flórida USA. Abril de 2007.**
- DORNELLES, L. T., DIAS, R. H. G. & SILVA, V. C. D.. Desenvolvimento de Microssistemas de Imageamento para Aplicações Espaciais. **Projeto de Fim de Curso. Rio de Janeiro. Instituto Militar de Engenharia. 2001.**
- DRS. Disponível: <http://www.drs.com> [capturado em 05 Ago 2008].
- EISBERG R. & RESNICK R.. Física Quântica. Tradução de Ribeiro P. C., Silveira E. F. & Barroso, M. F.. **Rio de Janeiro. Editora Campus. 1994.**
- EOSD. Disponível: <http://www.eosd.com.au> [capturado em 20 abr 2007].
- FLIR. Disponível: <http://www.flir.com> [capturado em 05 Ago 2008].
- FLIR THERMOGRAPHY. Disponível: <http://www.flirthermography.com>
- FRASER, D. B. & WESTWOOD, W. D.. Techniques for IC Processing. **HANDBOOK OF PLASMA PROCESSING TECHNOLOGY** Fundamentals, Etching, Deposition, and Surface Interactions. **Noyes Publications. New Jersey, U.S.A.. 1990.**
- FU, G. et al. Annealing effects on VO<sub>2</sub> thin films deposited by reactive sputtering. **Thin Solid Films 515 (2006) 2519–2522.**
- GASKELL, D. R. Introduction to metallurgical thermodynamics. **New York. U.S.A. McGraw-Hill. 1973.**
- GUINETON, F., et al. Comparative study between nanocrystalline powder and thin film of vanadium dioxide VO<sub>2</sub>: electrical and infrared properties. **Journal of Physics and Chemistry of Solids 62 (2001) 1229-1238.**

- GUINETON, F. et al. Optimized infrared switching properties in thermochromic vanadium dioxide thin films: role of deposition process and microstructure. **Thin Solid Films** **446** (2004) **287–295**.
- GM. Disponível: [http://www.gm.com/company/gmability/safety/avoid\\_crash/newfeatures/nightvision.html](http://www.gm.com/company/gmability/safety/avoid_crash/newfeatures/nightvision.html). [capturado em 04 Ago 2006].
- HAMAMATSU. Disponível: <http://hamamatsu.com> [capturado em 27 Abr 2007].
- HAN, Y-H et al. Enhanced characteristics of an uncooled microbolometer using vanadium-tungsten oxide as a thermometric material. **Applied Physics Letters** **86**, **254101 s2005d**.
- HANLON, T. J., et al. Comparison between vanadium dioxide coatings on glass produced by sputtering, alkoxide and aqueous sol-gel methods. **Thin Solid Films** **405** (2002) **234-237**.
- HERSCHEL, W.. Experiments on the refrangibility of the invisible rays of the Sun, Philosophical Transaction on Royal Society of London 90 (1800) 284. Citado por Antoni Rogalski em Infrared detectors: status and trends - **Progress in Quantum Electronics** **27** (2003) **59–210**.
- HHDIGITAL. Disponível: [www.hhdigital.com.cn](http://www.hhdigital.com.cn) [capturado em 23 Abr 2007]
- HILLERT, M.. Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations – Their Thermodynamics Basis. Cambridge. **Press Syndicate of The University of Cambridge**. **1998**.
- HOFFMAN, A. Introduction to Infrared Detection. **Apostila do curso 41º Modern Infrared Detector and Systems Applications**. Universidade da Califórnia, Santa Bárbara, EUA. **2008**.
- HUNTER, S. R. et al. High-sensitivity 25 µm and 50 µm pitch microcantilever IR imaging. **SPIE Defense & Security Symposium**. Orlando, Flórida USA. **Abril de 2007**.
- HUST. Disponível : <http://www.hust.edu.cn/english/academic/depart/infor/oe/overview.htm> [capturado em 23 Abr 2007].
- IMAGING1. Disponível: <http://www.imaging1.com/thermal/400D.html>. [capturado em 04 Ago 2006].
- INFRAREDMED. Disponível: <http://www.saps.com.br/sites/infrared/>. [capturado em 03 Ago 2006].
- INPE. Disponível: <http://www.dgi.inpe.br/CDSR/> [capturado em 04 Ago 2006].
- IRCAM. Disponível: <http://www.ircam.de> [capturado em 19 abr 2007].
- KELLY, R.. Bom bardment-Induced Compositional Change With Alloys, Oxides, Oxysalts, and Halides. **HANDBOOK OF PLASMA PROCESSING TECHNOLOGY**

**Fundamentals, Etching, Deposition, and Surface Interactions. Noyes Publications. New Jersey, U.S.A.. 1990.**

KLIMOV, V.A. et al. Hysteresis loop construction for the metal-semiconductor phase transition in vanadium dioxide films. **Technical Physics** **47**, 1134 (2002).

KOIKE, S. et al. Characterization of sputtered vanadium oxide films for lithium batteries. **Journal of Power Sources** **81–82** \_1999. 581–584.

KREYSA, E. et al. Bolometer array development at the Max-Planck-Institut für Radioastronomie. **Infrared Physics & Technology** **40**\_1999.191–197.

KRUSE, P. W. Uncooled Thermal Imaging – Arrays, Systems and Applications. **Washington, EUA. SPIE PRESS. 2001.**

KUMAR, R. T. R. et al. Pulsed laser deposited vanadium oxide thin films for uncooled infrared detectors. **Sensors and Actuators A** **107** (2003) 62–67 (a).

KUMAR, R. T. R. et al. Determination of thermal parameters of vanadium oxide uncooled microbolometer infrared detector. **International Journal of Infrared and Millimeter Waves**, Vol. 24, No. 3, March 2003 (b).

KUMAR, R. T. R. et al. Room temperature deposited vanadium oxide thin films for uncooled infrared detectors. **Materials Research Bulletin** **38** (2003) 1235–1240 (c).

LAVRIK, N.V. et al. Uncooled MEMS IR imagers with optical readout. **SPIE Defense & Security Symposium. Orlando, Flórida USA. Abril de 2007.**

Le SUEUR, P. . The Felin combat system improves several essential capabilities. Conferece 6542. Session 17. **SPIE Defense & Security Symposium. Orlando, Flórida USA. Abril de 2007.**

LI, G. et al. Thermal simulation of micromachined bridge and self-heating for uncooled VO<sub>2</sub> infrared microbolometer. **Sensors and Actuators A** **126** (2006) 430–435.

LI-BIN, L. et al. Variation of morphology and color of VO<sub>2</sub> thin films induced by excimer laser. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B** **191** (2002) 102–105.

LIBERATORE, N. Test bench for IRFPA based on CMT and microbolometer. **Infrared Physics & Technology** **43** (2002) 291–296.

LIDE, D. R.. Handbook of Chemistry and Physics - 80<sup>th</sup> edition. **USA. CRC Press. 1999.**

LIGER, M. Uncooled carbon microbolometer imager. **Tese de doutorado submetida à Coordenação dos Cursos de Pós-Graduação do Instituto de Tecnologia da Califórnia (“California Institute of Technology”), como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doctor of Philosophy (PhD). Pasadena, Califórnia, Estados Unidos da América. 13 de setembro de 2005.**

- LLOYD, J. M.. Thermal Imaging Systems. **Editora Plenum. New York. 1975.**
- LOGAN, J. S.. RF Diode Sputter Etching and Deposition. HANDBOOK OF PLASMA PROCESSING TECHNOLOGY Fundamentals, Etching, Deposition, and Surface Interactions. **Noyes Publications. New Jersey, U.S.A.. 1990.**
- LU, S., HOU, L. & GAN, F.. Surface analysis and phase transition of gel-derived VO<sub>2</sub> thin films. **Thin Solid Films 353 (1999) 40-44.**
- MAAZA, M. et al. Direct production of thermochromic VO<sub>2</sub> thin film coatings by pulsed laser ablation. **Optical Materials 15 (2000) 41-45.**
- MADHURI K. V. et al. Physical investigations on electron beam evaporated V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub> thin films. **Materials Science and Engineering B86 (2001) 165-171.**
- MBDA. Disponível: [www.mbda.net](http://www.mbda.net). [capturado em 03 Ago 2006].
- McEWEN, R. K. et al. Albion: the UK 3<sup>rd</sup> Generation High-Performance Thermal Imaging Programme. Conferece 6542. Session 9. **SPIE Defense & Security Symposium. Orlando, Flórida USA. Abril de 2007.**
- MELO, A. M.. Radiometria com Sensores de Banda Larga para a Faixa de THZ. **Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica. Campinas. 2004.**
- MOREIRA, M. A. & RUDORFF, B. F. T.. [http://www.dsr.inpe.br/vcsr/html/APOSTILA\\_PDF/CAP9\\_MAMoreira.pdf](http://www.dsr.inpe.br/vcsr/html/APOSTILA_PDF/CAP9_MAMoreira.pdf). [capturado em 04 ago 2006].
- MOSSANEK, R. J. O. & ABBATE, M. Importance of the V 3d-O 2p hybridization in the Mott-Hubbard material V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Physical Review B 75, 115110 (2007).**
- MOST. Disponível: <http://www.most.gov.cn/eng/pressroom/200703/t2007030641928.htm> [capturado em 23 Abr 2007].
- MOTORING. Disponível: <http://www.motoring.co.za/>. [capturado em 04 Ago 2006].
- MURAOKA, Y., UEDA, Y. & HIROI, Z.. Large modification of the metal-insulator transition temperature in strained VO<sub>2</sub> films grown on TiO<sub>2</sub> substrates. **Journal of Physics and Chemistry of Solids 00 (2002) 000-000.**
- NASA. Disponível: <http://www.spitzer.caltech.edu/Media/mediaimages/index.shtml>. [capturado em 04 Ago 2006].
- NEC. Disponível: <http://www.nec.com> [capturado em 27 Abr 2007].
- NELI, R. R. et al. Development of process for far infrared sensor fabrication. **Sensors and Actuators A xxx (2006) xxx-xxx (ARTIGO EM IMPRESSÃO).**

- NELMS, N. & DOWSON, J..Goldblack coating for thermal infrared detectors. **Sensors and Actuators A** **120** (2005) **403–407**.
- PANACCIONE, G. et al. Bulk electronic properties of  $V_2O_3$  probed by hard X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena** **156–158** (2007) **64–67**.
- PARTLOW, D. P. et al. Switchable vanadium oxide films by a sol-gel process. **J. Appl. Phys.** **70** (I), 1 July 1991, **443 – 452**.
- PIOTROWISK J. & ROGALSKI, A.. Uncooled long wavelength infrared photon detectors. **Infrared Physics & Technology** **46** (2004) **115–131**.
- RAGHAVAN, S. & SAHAY, S. S.. Modeling the grain growth kinetics by cellular automaton. **Materials Science and Engineering A** **445-446** (2007) **203-209**.
- RAYTHEON. Disponível: <http://www.raytheon.com> [capturado em 05 Ago 2008].
- REINTSEMA, C. D., GROSSMAN, E. N. & KOCH, J. A.. Improved  $VO_2$  microbolometers for infrared imaging: operation on the semiconducting-metallic phase transition with negative electrothermal feedback. Proc SPIE 3696, 190 (1999). Citado por ZEROV, V. Y. & MALYAROV, V. G.. Heat-sensitive materials for uncooled microbolometer arrays. **Journal of Optical Technology**. vol. **68** (12). p. **939-948**. Dezembro de 2001.
- RELLA, R. et all. A study of physical properties and gas-surface interaction of vanadium oxide thin films. **Thin Solid Films**, **349** (1999) **254-259**.
- RIBEIRO, M.C.R., CRUZ, L.R. & de AVILLEZ, R.R.. Thermodynamic evaluation of the CdTe deposition by na elemental co-evaporation method under isothermal transport conditions. **Materials Research Bulletin** **41** (2006) **45-53**.
- ROGALSKI, A.. Heterostructure infrared photovoltaic detectors. **Infrared Physics & Technology** **41** (2000) **213-238**.
- ROGALSKI, A.. Infrared detectors: status and trends (Review). **Progress in Quantum Electronics** **27** (2003) **59–210**.
- ROMANYUK, A. & OELHAFEN, P. Oxidation of vanadium with reactive oxygen plasma: A photoelectron spectroscopy study of the initial stages of the oxide growth process. **Thin Solid Films** **515** (2007) **6544–6547**.
- ROPKA, Z. & RADWANSKI, R. J. Electronic structure and crystal-field states in  $V_2O_3$ . **Physica B** **378–380** (2006) **301–303**.
- ROVIMATIC. Disponível: <http://www.rovimatic.com.br>. [capturado em 03 Ago 2006].
- ROZEN, J. et al. Two-dimensional current percolation in nanocrystalline vanadium dioxide films. **Applied Physics Letters** **88**, 081902 (2006).

- SAGEM. Disponível: <http://www.sagem-ds.com> [capturado em 26 Abr 2007].
- SALERMO, J. P.. High frame rate IR imaging using optical readout photomechanical sensor. **SPIE Defense & Security Symposium. Orlando, Flórida USA. Abril de 2007.**
- SARUSI, G.. QWIP or other alternative for third generation infrared systems. **Infrared Physics & Technology 44 (2003) 439–444.**
- SAUNDERS, N. & MIODOWNIK, A.P.. J. Mater. Res., 1 (1986) 38. Citado por SPENCER, P. J., em *Calphad*, Vol. 25, No. 2, pp. 163-174, 2001 Computational Thermochemistry: from Its Early Calphad Days to a Cost-Effective Role in Materials Development and Processing.
- SCHLAG, H. J. & SCHERBER, W.. New sputter process for VO<sub>2</sub> thin films and examination with MIS-elements and C-V measurements. **Thin Solid Films 366 (2000) 28-31.**
- SELEX. Disponível: <http://www.selex-sas.com>. [capturado em 04 Ago 2006].
- SILVA, A. L. V. C.. Aplicações da Termodinâmica Computacional à Aciaria. **Apostila de curso da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, ministrado pelo próprio autor autor, no Instituto de Matemática da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em 2006.**
- SHISHKIN, N.Y. et al. Doped vanadium oxides phase transitions vapors influence. **Sensors and Actuators B 108 (2005) 113–118.**
- SMITH, G. C.. Surface analysis by electron spectroscopy – measurement and interpretation. **Editora Plenum. New York. 1994.**
- SOFRADIR. Disponível: [www.sofradir.com](http://www.sofradir.com). [capturado em 03 Ago 2006].
- SOLTANI, M.. Thermochromic vanadium dioxide smart coatings grown on Kapton substrates by reactive pulsed laser deposition. **J. Vac. Sci. Technol. A 24(3), May/Jun 2006.**
- SONG, W. & TALGHADER, J. J.. Design and characterization of adaptive microbolometers. **J. Micromech. Microeng. 16 (2006) 1073–1079.**
- SOUZA, M. S.. Fabricação de Camadas Absorvedoras para Detectores de Infravermelho. **Projeto de Fim de Curso. Rio de Janeiro. Instituto Militar de Engenharia. 2001.**
- SOUZA, M. S. Desenvolvimento de fotodetectores de infravermelho distante utilizando transições intrabanda em poços quânticos múltiplos de GaAs/AlGaAs. **Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da PUC-Rio. Rio de Janeiro. Fevereiro de 2006.**

- SPENCER, P.J.. Computational Thermochemistry: from its early Calphad days to a cost-effective role in materials development and processing. **Calphad**, Vol. 25, No. 2, pp.163-174, 2001.
- TAKAHASHI, I., HIBINO, M. & KUDO T.. Thermochromic  $V_{1-x}W_xO_2$  thin films prepared by wet coating. **Japanese Journal of Applied Physics** 35 (1996) L438-L440.
- THERMOTRONICS. Disponível: <http://www.thermotronics.com.br>. [capturado em 03 Ago 2006].
- THIESSEN, R. G. et al. Phase-field modeling and synchrotron validation of phase transformations in martensitic dual-phase steel. **Acta Materialia** 55 (2007) 601-614.
- TIDROW, M. Z. & DYER, W. R.. Infrared sensors for ballistic missile defense. **Infrared Physics & Technology** 42 (2001) 333-336.
- TISSOT, J. L.. Advanced IR detector technology development at CEA/LETI. **Infrared Physics & Technology** 43 (2002) 223-228.
- TISSOT, J. L.. IR detection with uncooled sensors. **Infrared Physics & Technology** 46 (2004) 147-153.
- TSAI, K-Y.; CHIN, T-S. & SHIEH, H-P. D.. Properties of  $VO_2$  Films Sputter-Deposited from  $V_2O_5$  Target. **Jpn. J. Appl. Phys.** Vol. 42 (2003) pp. 4480-4483.
- VINCENT J. D.. Fundamentals of Infrared Detector Operation and Testing. **New York. Wiley-Interscience Publication. 1989.**
- ULIS. Disponível: [www.ulis-ir.com](http://www.ulis-ir.com). [capturado em 03 Ago 2006].
- WALLS, J. M.. Methods of Surface Analysis Techniques and Applications. **New York. Press Syndicate of the University of Cambridge. 1989.**
- WANG, H. et al. IR microbolometer with self-supporting structure operating at room temperature. **Infrared Physics & Technology** 45 (2004) 53-57.
- WANG, H., YI, X. & CHEN, S.. Low temperature fabrication of vanadium oxide films for uncooled bolometric detectors. **Infrared Physics & Technology** 47 (2006) 273-277 (a).
- WANG, H. et al. Planarization of CMOS ROIC dies for uncooled detectors. **Infrared Physics & Technology** 47 (2006) 251-256 (b).
- WANG, S. B., ZHOU, S. B. & Yi, X.J.. Preparation of Homogeneous  $VO_x$  thin films by ion beam sputtering and annealing process. **Vacuum** 75 (2004) 85-90.
- WANG, S. B. et al.  $VO_x$  thin films obtained by ion beam sputtering and oxidation process. **Surface & Coatings Technology** 191 (2005) 330-334 (a).

WANG, S. B. et al. Preparation of 128 element of IR detector array based on vanadium oxide thin films obtained by ion beam sputtering. **Sensors and Actuators A** **117** (2005) **110–114 (b)**.

WANG, X. J., et al. XRD and Raman study of vanadium oxide thin films deposited on fused silica substrates by RF magnetron sputtering. **Applied Surface Science**. Vol.177; p.2001) **8-14**.

X20. Disponível: [www.x20.org/thermal/](http://www.x20.org/thermal/). [capturado em 03 Ago 2006].

YI, X. et al. A new fabrication method for vanadium dioxide thin films deposited by ion beam sputtering. **Infrared Physics & Technology** **44** (2003) **137–141**.

ZEROV, V. Y. & MALYAROV, V. G.. Heat-sensitive materials for uncooled microbolometer arrays. **Journal of Optical Technology**. vol. **68** (12). p. **939-948**. **Dezembro de 2001**.

ZINTU, D.; TOSONE, G. & MERCURI, A.. Dual ion beam sputtering vanadium dioxide microbolometers by surface micromachining. **Infrared Physics & Technology** **43** (2002) **245–250**.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)