

Produção de filmes finos de óxidos de vanádio (VO_x) a partir de V₂O₃ e molibdênio por codeposição via pulverização catódica assistida por campo magnético

Fernanda G de F. T. Barbosa*, Carlos L. Ferreira, Marcelo S. B. de Castro
Instituto Militar de Engenharia (IME)
Praça General Tibúrcio, 80, Urca, 22290-270, Rio de Janeiro,
*georgia@ime.eb.br

RESUMO: Nesse trabalho, foram produzidos e caracterizados filmes finos de VO_x com adição de molibdênio para a aplicação em detecção de radiação infravermelha utilizando a técnica de pulverização catódica, a partir da codeposição de um alvo de V₂O₃ - e de um alvo de molibdênio, em atmosfera inerte de argônio, em temperatura ambiente e sem tratamento térmico pós-deposição. Esse conjunto de condições possibilitou a produção de filmes adequados à aplicação em questão, em uma única etapa de fácil controle. As amostras geradas foram caracterizadas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), por difração de raios X por incidência rasante (GIDRX) e pelas medidas do coeficiente de variação de resistência elétrica com a temperatura (TCR) e da resistência de folha. Constatou-se que os filmes formados eram multifásicos, sem espécies de vanádio ou molibdênio metálico e sem transição de fase. Constatou-se ainda que a adição do molibdênio modificou as propriedades elétricas dos filmes de forma não-monotônica e que a percentagem de Mo adicionada ultrapassou o limite de solubilidade nas redes VO_x dos filmes. O melhor resultado para aplicação em microbolômetros foi obtido com o filme produzido com 5% at. Mo, o qual exibiu um TCR de 2,1 %K⁻¹ e uma resistência de folha da ordem de 1,2 kΩ.

PALAVRAS-CHAVE: óxidos de vanádio, pulverização catódica, molibdênio, codeposição, sensores de infravermelho.

ABSTRACT: In this work, VO_x thin films with molybdenum addition were produced and characterized for the application in IR detection, by codeposition, using the RF magnetron sputtering technique, from a V₂O₃ target and a molybdenum target, in an inert atmosphere of argon, at room temperature and without annealing treatment. This condition set allowed to produce films suitable for the application in question by single step and easy control. The samples were characterized by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), X-Ray Grazing Incidence Diffraction (GIDRX) and the measure of Coefficient of variation of electrical Resistance with Temperature (TCR) and sheet resistance. It was found that the films were multiphasic, without vanadium or molybdenum metallic species and without phase transition. It was also observed that the addition of molybdenum modified the electrical properties of the films in a non-monotonic way and the percentage of Mo added exceeded the solubility limit in the VO_x networks. The best result for application in microbolometers was obtained with the film produced with 5% at. Mo, which exhibited a TCR of 2.1% K⁻¹ and a sheet resistance of the order of 1.2 kΩ.

KEYWORDS: vanadium oxides, sputtering, molybdenum, codeposition, IR sensors. Template.

1. INTRODUÇÃO

A maioria das indústrias que produzem sensores não refrigerados, tipo microbolômetro, utilizam como material termossensível o óxido de vanádio (VO_x) [1]. O VO_x apresenta as seguintes propriedades: elevado coeficiente de variação de resistência elétrica com a temperatura (TCR), quando comparado a outros materiais; ruído (1/f) menor que outros materiais semicondutores; e possibilidade de ser obtido por pulverização catódica – técnica simples, segura e compatível com as técnicas de fabricação de circuitos integrados (CI).

A adição de metais, sobretudo os de transição, vem sendo explorada na melhoria das propriedades elétricas desses filmes, que para a aplicação em microbolômetros devem ter um TCR com módulo acima de 2 %K⁻¹ e resistência de folha da ordem de kΩ [2]. A maioria dos estudos sobre adição de metais a filmes de VO_x são direcionados a temperatura de transição [3, 4]. Porém, mais recentemente, essa técnica vem sendo empregada na busca de filmes com TCR e resistência de folha melhores à aplicação desses filmes em detectores de radiação infravermelha [2, 5].

Assim, o presente trabalho visa contribuir com o aprimoramento da fabricação de termossensores, por meio da obtenção de camadas sensoras constituídas de VO_x com adição de molibdênio, por meio de pulverização catódica assistida por campo magnético, de forma compatível com a tecnologia de fabricação de circuitos integrados.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Fabricação dos filmes

Os filmes finos foram fabricados a partir de um alvo de

V₂O₃ e um alvo de molibdênio, ambos em formato de disco e com 3” de diâmetro e 99,9% de pureza, por codeposição desses alvos em substratos de vidro *sodalime* e silício monocristalino (100), sendo este último usado na caracterização por XPS e GIDRX e o de vidro na caracterização elétrica. As deposições foram realizadas atmosfera não reativa, em temperatura ambiente e não foi realizado tratamento térmico dos filmes produzidos. As deposições foram realizadas a uma pressão de $1,33 \cdot 10^{-3} \pm 0,03$ mbar, com a distância alvo-substrato fixada em 75 mm, sendo o alvo de V₂O₃, pulverizado a uma potência de 220 W e o de molibdênio em potências de 0, 30, 40 e 50 W, a fim de se obter amostras com diferentes percentagens atômicas de Mo.

Assim, obteve-se um conjunto formado pelas amostras da Tabela 1.

Tab 1: Amostras produzidas.

Amostra	Mo (% at.)	Espessura (nm)	Taxa de deposição (Å/s)
A	0	194 ± 10	1,1
B	5	207 ± 9	1,3
C	7	196 ± 12	1,6
D	15	195 ± 14	2,1

2.2 Caracterização das amostras

As amostras foram caracterizadas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) para, além de verificar a percentagem atômica de Mo em cada amostra, avaliar os estados de oxidação dos átomos de vanádio e molibdênio presentes. Foi utilizado um sistema SPECS 100, com dupla radiação, Al-Kα e Al-Kβ, com energia de fóton de 1,5 keV e detector *Phoibos* 150, no modo *Fixed Analyzer Transmission*. A ampla varredura foi realizada em um intervalo de

energia entre 10 e 1300 eV, a um passo de 0,5 eV. Para os picos selecionados (O1s + V2p e Mo3d), utilizou-se o passo de 0,05 eV e a calibração do espectro de energias foi feita a partir da posição 284,6 eV (C1s). As análises dos picos foram realizadas com o auxílio do programa CASA-XPS.

Para identificar fases cristalinas, foi utilizada a técnica de difração de raios X por incidência rasante (GIDRX), realizada em um equipamento PANalytical X'PERT PRO, com fonte de Cu K α ($\lambda=1,54$ Å), tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, com fendas de 0,5 e 2 mm na fonte emissora. Foi realizada uma varredura 2 θ de 15° a 75°, com ângulo de incidência de 1°, a um passo de 0,05° e com tempo de aquisição de dados de 10 s por passo. Os experimentos foram realizados com auxílio do software *Data Collector* e as análises foram feitas por meio do software *X'PERT HighScore Plus*.

A caracterização elétrica foi realizada pelo método de quatro pontas, em um equipamento construído no Laboratório de Filmes Finos do Instituto Militar de Engenharia (LFF/IME) [6]. Foram medidas as resistências de folha dos filmes em vácuo, em um intervalo de temperatura de 18 a 65° C, com taxa de aquecimento de 7° C/min. A partir dessas medidas, foram calculados graficamente os seus coeficientes de variação de resistência elétrica com a temperatura (TCR), na temperatura de 27° C (300 K).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da análise por XPS, ilustrada nas FIG. 1 e 2, foram encontrados filmes com diferentes espécies químicas de vanádio e de molibdênio, constituintes de diferentes óxidos. Porém, não foram encontradas espécies puramente metálicas – V⁰ ou Mo⁰.

Na TAB. 2, estão indicadas as percentagens das espécies químicas de vanádio das amostras.

Tab 2: Espécies químicas de vanádio [8,9].

Amostras	Estados de oxidação do V	Energia de ligação V _{2p3/2} (eV)	Área(%)
A	V ²⁺	513,9	20
	V ³⁺	-	-
	V ⁴⁺	515,8	51
	V ⁵⁺	517,5	29
B	V ²⁺	514,9	32
	V ³⁺	-	-
	V ⁴⁺	516,5	68
	V ⁵⁺	-	-
C	V ²⁺	514,8	23
	V ³⁺	-	-
	V ⁴⁺	516,5	57
	V ⁵⁺	517,4	20
D	V ²⁺	-	-
	V ³⁺	-	-
	V ⁴⁺	515,8	100
	V ⁵⁺	-	-

Observa-se que, à exceção da amostra **D**, as outras amostras dessa série apresentaram o vanádio em mais de um estado de oxidação, porém, nenhuma amostra apresentou o vanádio metálico – V⁰.

Na amostra **A**, predominaram as espécies V⁴⁺ (515,8 eV), sendo também identificadas as espécies V²⁺ (513,9 eV) e V⁵⁺ (517,5 eV). Na amostra **B**, foram observadas as espécies V²⁺ (514,9 eV) e V⁴⁺ (516,5 eV), enquanto, na amostra **C**, foram encontradas, além des-

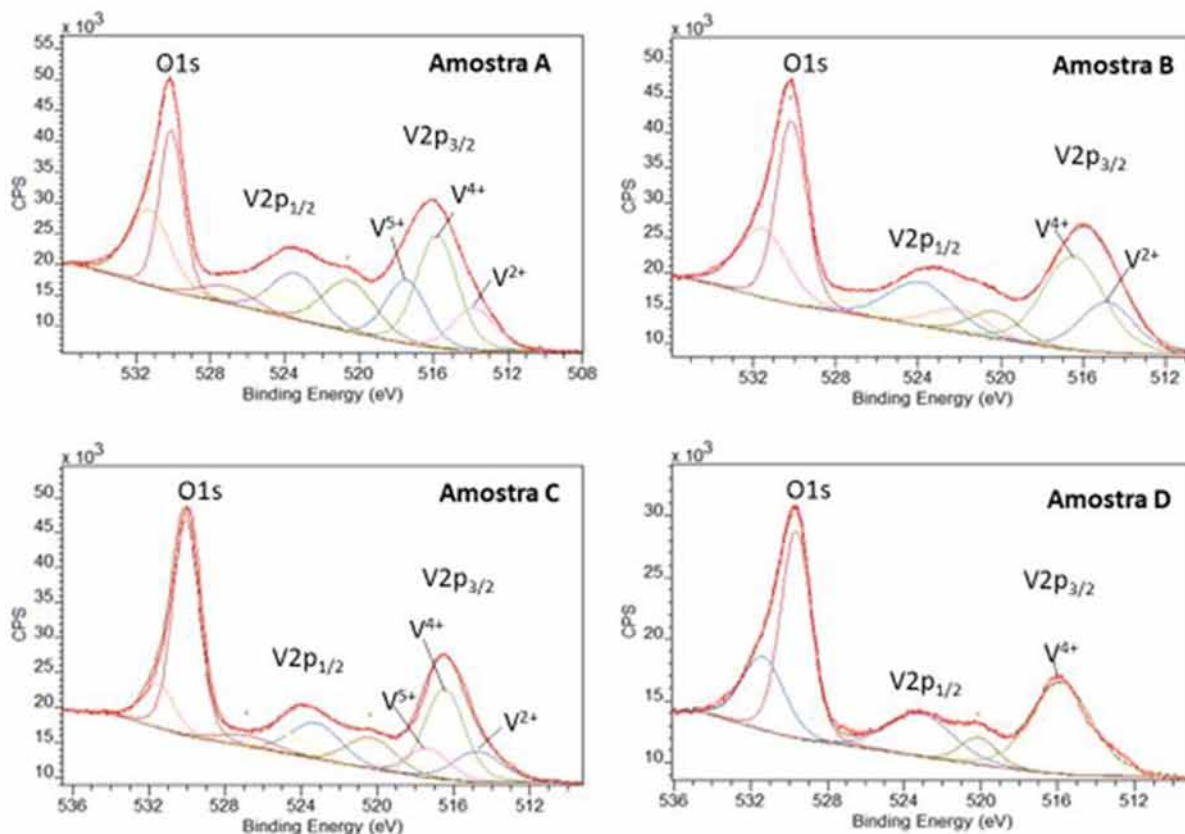


Fig. 1 – Espectros V_{2p_{3/2}} + O1s das amostras produzidas.

sas espécies, as espécies V^{5+} (517,4 eV). As amostras **D** exibiram apenas V^{4+} (515,8 eV).

Na FIG. 2, encontram-se os estados de oxidação do molibdênio, identificados por meio do pico $Mo3d_{5/2}$. Foi observada em todas as amostras a presença de duas espécies de molibdênio: Mo^{6+} e Mo^{4+} . A TAB. 3 indica a percentagem dessas fases. A espécie majoritária em todas as amostras foi o Mo^{6+} , porém, o Mo^{4+} aparece em quantidades expressivas – cerca de 30% -, dando ao espectro $Mo3d$ um formato peculiar, com picos mais largos, onde o pico $Mo3d_{5/2}$ começa a formar um outro duplete [7].

Tab 3: Espécies químicas de Molibdênio [10,11].

Amostras	Espécies Mo	Energia de ligação $Mo3d_{5/2}$ (eV)	% área
B	Mo^{4+}	232,4	67
	Mo^{6+}	229,3	33
C	Mo^{4+}	232,5	66
	Mo^{6+}	229,8	34
D	Mo^{4+}	232,5	70
	Mo^{6+}	229,2	30

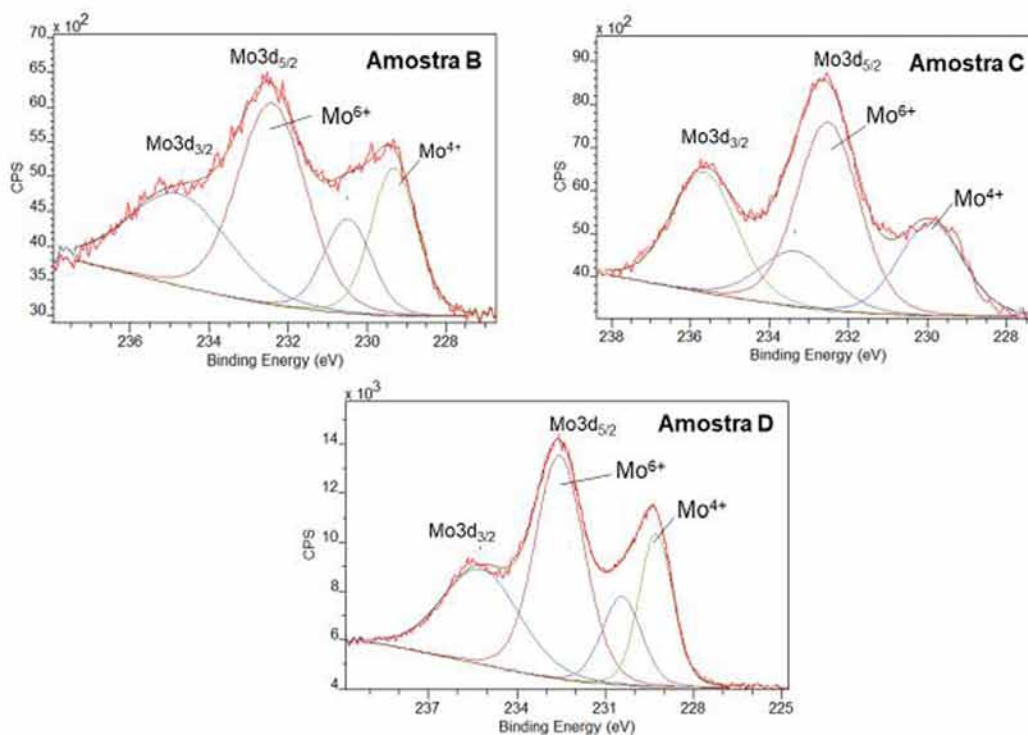


Fig. 2 – Espectros $Mod_{5/2}$ das amostras produzidas.

As principais fases identificadas no conjunto de difratogramas foram: VO (ICSD: 01-077-2173 e 03-065-4054); VO_2 (ICSD: 01-076-0677 e 01-01-2393); V_3O_7 (ICSD: 01-071-0454) Mo_8O_{23} (ICSD: 03-065-1289); MoO_2 (ICSD: 00-032-0671); e MoO_3 (ICSD: 00-021-0569).

A amostra **A** apresentou três picos correspondentes aos planos cristalinos (111), (200) e (220) da fase VO de estrutura cúbica, em $38,3^\circ$, $44,6^\circ$ e $65,0^\circ$, respectivamente. Foi identificado, ainda, um pico em $35,5^\circ$, correspondente ao plano cristalino (802) da fase V_3O_7 de estrutura monoclinica.

Na amostra **B**, foram observados, além dos picos correspondentes à fase VO, presentes na amostra **A**, outros três picos: o pico em $24,6^\circ$, correspondente ao plano (001) da fase Mo_5O_{14} de estrutura monoclinica (ICSD: 01-081-1264); o pico em $35,3^\circ$, correspondente ao plano (310) da fase MoO_3 de estrutura hexagonal; e o pico em $36,9^\circ$, correspondente ao plano cristalino (-211) da fase MoO_2 , de estrutura monoclinica (ICSD: 00-032-0671). Há ainda um pico próximo a 31° , que pode ser associado ao plano (022) da fase V_5O_9 , de estrutura triclinica.

A amostra **C** apresenta também os três picos correspondentes aos planos da fase VO, identificados nas amostras **A** e **B**. Foram identificados também os mesmos planos das fases

Mo_5O_{14} , e MoO_2 presentes na amostra **B**. A região entre $18,0^\circ$ e $35,0^\circ$ apresenta picos ínfimos, nos quais a contagem de fótons foi muito baixa, impossibilitando a identificação precisa dos mesmos.

Na amostra **D**, foram identificados seis picos principais: o pico em $26,0^\circ$, correspondente ao plano cristalino (11) da fase MoO_2 , de estrutura monoclinica; o pico em $29,7^\circ$, correspondente ao plano cristalino (11) da fase Mo_8O_{23} , de estrutura monoclinica; o pico em $36,9^\circ$, correspondente ao plano cristalino da fase MoO_2 de estrutura monoclinica; e mais três picos. Estes situam-se nas posições $38,7^\circ$, $44,9^\circ$ e $65,3^\circ$ e correspondem, respectivamente, aos planos cristalinos (401) e (003) da fase VO_2 de estrutura monoclinica; e ao plano (301) da fase VO_2 de estrutura ortorrômbica.

A TAB. 4 mostra o resultado da caracterização elétrica das amostras. Nota-se que a amostra sem adição de Mo, amostra **A**, já possuía baixa resistência de folha, que pode ser explicada por uma expressiva presença de fases VO, de caráter condutor. Nas demais amostras, a adição de Mo formou espécies Mo^{4+} , implicando os baixíssimos valores de resistência de folha alcançados pelas amostras **C** e **D**.

A amostra **B** apresentou os maiores valores de TCR e de resistência de folha. Houve um aumento de 45% no módulo do TCR e de uma ordem de grandeza na resistência de folha

dessa amostra, em relação à amostra original A. Esse aumento no valor da resistência de folha deve estar relacionado às fases amorfas presentes, provavelmente MoO_3 , a qual também está presente na forma cristalina, como ilustrado nos difratogramas da FIG. 3.

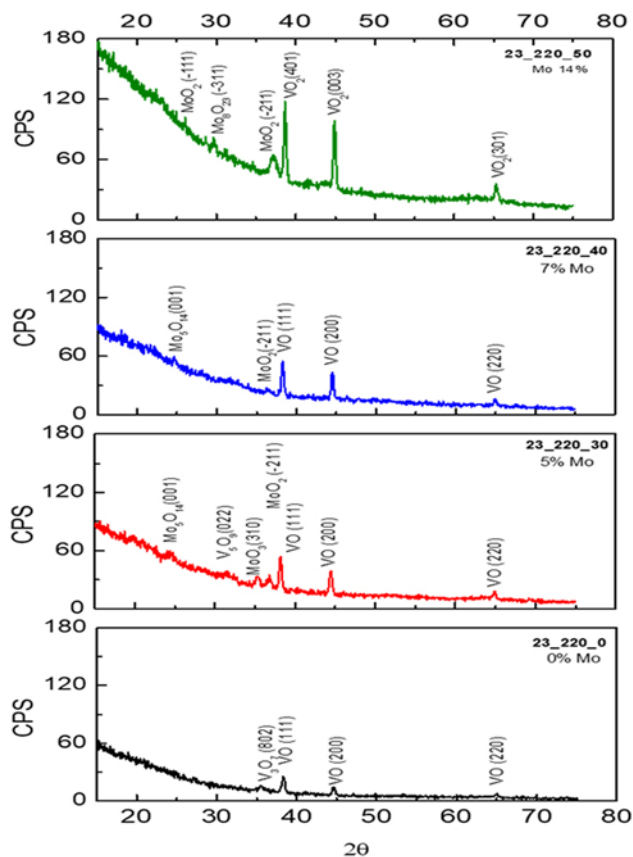


Fig. 3 – Difratogramas das amostras produzidas

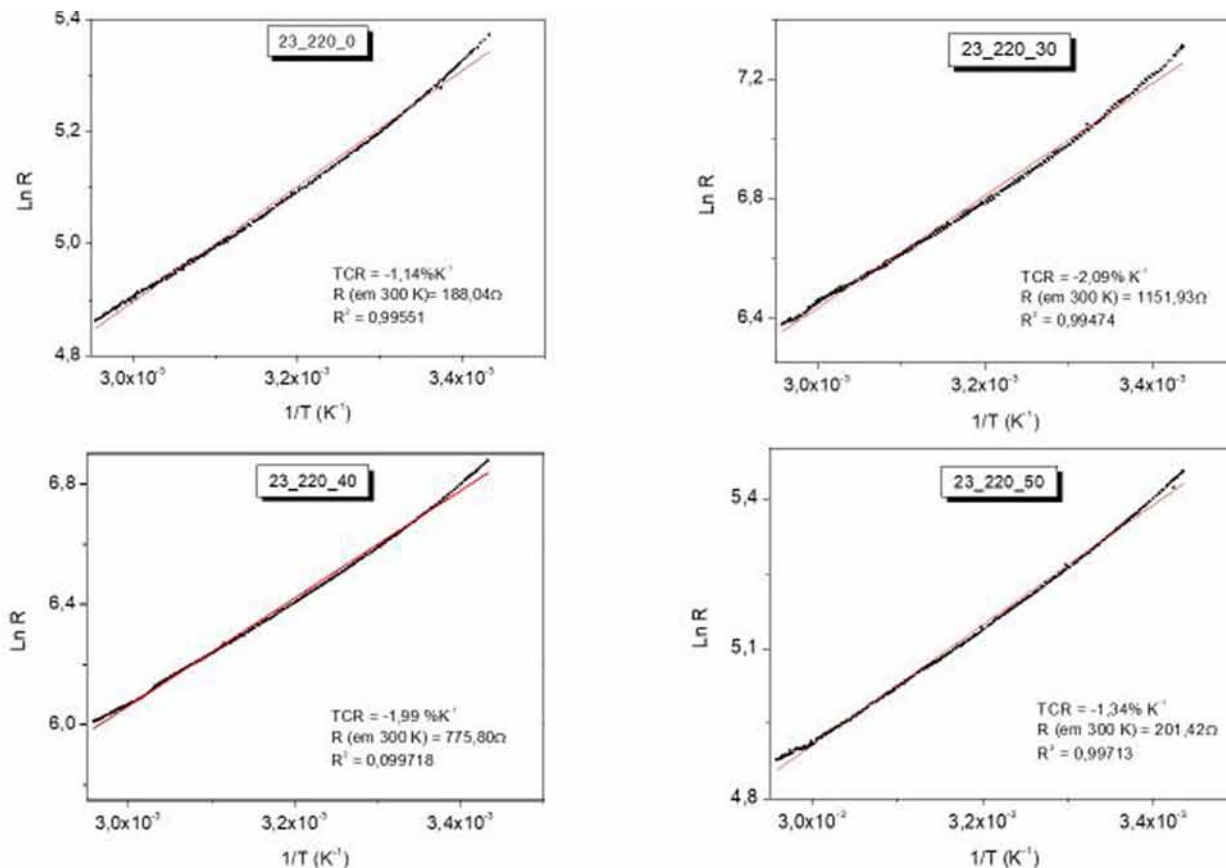


Fig. 4 – Logaritmo da resistência de folha x inverso da temperatura.

Tab 4: Caracterização elétrica das amostras.

Amostra	Mo (% at.)	Resistência (Ω)	TCR ($\% \cdot \text{K}^{-1}$)
A	0	188,0	1,1
B	5	1151,9	2,1
C	7	516,4	1,8
D	15	201,4	1,3

A FIG. 4 apresenta as curvas de $\text{Ln}R$ em função do inverso da temperatura.

Como se pode observar pela linearidade dessas curvas, no intervalo de temperatura analisado, exibiram as amostras apresentaram filmes sem transição de fase, TCR contínuo e exibem comportamento semicondutor.

4. CONCLUSÕES

A introdução de Mo na matriz VO_x provocou uma variação não-monotônica do TCR e da resistência de folha das amostras em questão.

Os resultados obtidos a partir dos espectros de XPS mostraram que os filmes de todas as amostras são multifásicos. A amostra **D** apresentou apenas as espécies V^{4+} (515,8 eV). A FIG. 2 exibiu espectros Mo3d que sugerem múltiplas fases de Mo presentes nos filmes, incluindo fases de valência mista, devido ao formato das curvas e a presença de espécies Mo^{4+} em quantidades expressivas em relação às espécies Mo^{6+} . Tal hipótese é confirmada pelas fases cristalinas de valência mista, Mo_5O_{14} e Mo_8O_{23} , encontradas nas amostras **C** e **D**, respectivamente – FIG. 3. Fases cristalinas de molibdênio foram observadas a partir de 5% at. Mo. Tal fato indica que

o limite de solubilidade do molibdênio nesses filmes de VO_x , para essas condições experimentais, é inferior a 5 % at.

Observa-se, ainda, que as amostras **A** e **D** apresentaram as menores resistências de folha. A maior resistência de folha, exibida pela amostra **B**, pode ser atribuída, inicialmente, a formação de fases amorfas de MoO_3 , que funcionam como centro de espalhamento de elétrons. Porém, como espécies Mo^{4+} também são formadas em concentrações expressivas, com o aumento da percentagem de adição de Mo, fases MoO_2 e MoO_x , de caráter metálico, foram obtidas, implicando à formação de uma estrutura equivalente a um circuito com resistências em paralelo no filme de VO_x e, consequentemente, reduzindo a resistência de folha das amostras **C** e **D**. Corroborando com essa hipótese, pode-se observar que apenas a amostra **B** apresentou a fase MoO_3 em seu difratograma, enquanto as amostras **C** e **D**, exibiram fases MoO_2 e outras que são formadas, também, pelas espécies Mo^{4+} .

O melhor resultado para aplicação em detectores de infravermelho foi obtido com o filme da amostra **B**, que apresentaram resistência de folha da ordem de $1\text{ k } \Omega/\text{sq}$ e TCR igual a $-2,1\text{ \%K}^{-1}$.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) pelo uso dos equipamentos para a realização das caracterizações de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e de difração de raios X por incidência

rasante (GIDRX).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Rogalski, A. Recent progress in infrared detector technologies. *Infrared Physics & Technology* 54 (2011) 136–154.
- [2] Gu, D., et al., The microstructures and electrical properties of Y-Doped amorphous vanadium oxide thin films, *Infrared Physics & Technology* 81 (2017) 64-68.
- [3] Ozcelik, A. et al, Vanadium oxide thin films alloyed with Ti, Zr, Nb and Mo for uncooled infrared imaging applications, *Journal of Electronic Materials*, vol 42, No 5, 2013
- [4] Li, Y. et al., Effects of zirconium ions doping on the structural and thermochromic properties of VO_2 thin films, *Journal of Electronic Materials*, v. 46 (2017), n. 11.
- [5] Karthikeyan, M. e Um, S., Structural and low temperature electrical transport properties of Mo-doped vanadium oxide NTC ceramic thin films, *Journal of Alloys and Compounds*, n. 695 (2017) pp. 1770-1777.
- [6] Medeiro, R. A., Produção de filmes finos de VO_x por pulverização catódica, 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências), Instituto Militar de Engenharia (IME).
- [7] Nayak, M. K. et al., Sputter-deposited low reflectance vanadium oxide-molybdenum oxide thin films on silicon, *Infrared Physics and Technology* v. 85 (2017) p. 273-279.
- [8] Dey, A., et al, Nanocolumnar crystalline vanadium oxide-molybdenum oxide antireflective smart thin films with superior nanomechanical properties, *Sci Rep.* 6, 36811; doi: 10.1038/srep 36811 (2016).
- [9] Hryha, et al, Stoichiometric vanadium oxides studied by XPS, *Surface and Interface Analysis*, ECASIA, Special Issue Paper, 2011
- [10] Spevac, P.A. e McIntyre, Thermal Reduction of MoO_3 , *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 9029-9035.
- [11] Inzani, K. et al., Electronic properties of reduced molybdenum oxides, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017, 19, 9232-9245.