



Serviço Público Federal  
Ministério da Educação  
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE  
TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES DE  
FILMES DE  $WO_3$  DEPOSITADOS POR DC SPUTTERING**

Andrea Alves Boaventura

**Orientador:** Prof. Dr. André Luis de Jesus Pereira - ITA

**Co-orientador:** Prof. Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho - ITA

Exame de Defesa apresentada à Universidade Federal de Mato Grosso do Sul - UFMS – Instituto de Física - INFI, para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Campo Grande – MS

Janeiro/2023

**INSTITUTO DE FÍSICA- INFI**  
Cidade Universitária | Unidade 5 |  
Fone 67 3345 7485  
79070-900 | Campo Grande | MS

## AGRADECIMENTOS

À minha avó, Maria Lindaura Santos (in memoriam) por toda dedicação e por acreditar nos meus sonhos.

A todos os amigos que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, em especial ao meu amigo Gilney Vareiro Lescano por ter me ajudado e incentivado durante o curso de mestrado.

Ao corpo docente e funcionários do Programa de Pós Graduação em Ciências dos Materiais (PPGCM) da Fundação Universidade Federal do Mato Grosso do Sul (UFMS), campus Campo Grande que contribuíram para o meu desenvolvimento intelectual.

Aos alunos de iniciação científica do Instituto Tecnológico da Aeronáutica (ITA): Giovana Fazenda, Rafael da Silva Leal, Helen Caroline de Souza Barros, Cauana Moraes Carvalho, pela contribuição na realização desse trabalho.

Ao meu orientador prof. Dr. André Luis de Jesus Pereira e ao meu co-orientador prof. Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho pela oportunidade, amizade, críticas, sugestões e incentivos que contribuíram para a realização deste trabalho e principalmente para o meu desenvolvimento pessoal e profissional.

À professora Dra Marcilene Cristina Gomes pela paciência, atenção e disponibilidade.

Ao Instituto Tecnológico da Aeronáutica (ITA) por permitir a utilização do Laboratório de Plasma e Processos (LPP) e demais instalações e equipamentos para a realização deste trabalho.

A CAPES (Proc. N<sup>o</sup>. 88887.609355/2021-00) e ao CNPQ (Proc. N<sup>o</sup>. 310778/2021-2 ) pelo suporte financeiro deste trabalho.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Um dos principais problemas que atingem a sociedade moderna residem na emissão descontrolada de gases tóxicos no meio ambiente. Desta forma, o desenvolvimento da tecnologia de sensores resistivos, visando torná-los mais eficientes e baratos, tem sido o foco de diversos grupos de pesquisa e da indústria nos últimos anos. O desenvolvimento desta tecnologia é essencial para, entre outras aplicações, monitorar a qualidade do ar. Dentre os materiais mais promissores a serem aplicados neste tipo de sensor, o trióxido de tungstênio ( $WO_3$ ) se destaca por possuir diversas propriedades interessantes como excelente seletividade, resposta rápida, fácil construção, flexibilidade e propriedades físico-químicas estáveis. Apesar de ser possível encontrar diversos trabalhos envolvendo  $WO_3$  aplicado a sensores de gás resistivos, ainda são necessários mais estudos para viabilizar sua aplicação prática. Os principais obstáculos relacionados à aplicação do  $WO_3$  em sensores de gás resistivos estão relacionados à seletividade e estabilidade química. Neste contexto, o objetivo principal deste trabalho foi avaliar como diferentes parâmetros de tratamento térmico influenciam nas propriedades de filmes de  $WO_3$  depositados pela técnica de *DC Magnetron Sputtering*. Os filmes foram crescidos a temperatura ambiente em substrato de vidro, em atmosfera de oxigênio e argônio. Após a deposição, os filmes foram tratados termicamente a 300 °C, 400°C, 500°C e 600°C, tanto em pressão atmosférica, quanto a baixa pressão (10 mtorr). Serão apresentados resultados das caracterizações estruturais, vibracionais, ópticas e elétricas dos filmes, obtidos por meio de medidas de espectroscopia Raman, difração de raios x e espectroscopia ultravioleta visível.

Palavras-chave: Óxido de Tungstênio, *DC Magnetron Sputtering*, Tratamento Térmico, Sensores de Gás.

## ABSTRACT

One of the main problems afflict modern society is the uncontrolled emission of toxic gases into the environment. In this way, the development of resistive sensor technology, aiming to make them more efficient and cheaper, has been the focus of several research groups and industry in recent years. The development of this technology is essential for, among other applications, monitoring air quality. Among the most promising materials to be applied in this type of sensor, tungsten trioxide ( $\text{WO}_3$ ) stands out for having several interesting properties such as excellent selectivity, fast response, easy construction, flexibility and stable physical-chemical properties. Although it is possible to find several works involving  $\text{WO}_3$  applied to resistive gas sensors, further studies are still needed to enable its practical application. The main obstacles related to the application of  $\text{WO}_3$  in resistive gas sensors are related to selectivity and chemical stability. In this context, the main objective of this work was to evaluate how different thermal treatment parameters influence the properties of  $\text{WO}_3$  films deposited by the DC Magnetron Sputtering technique. The films were grown at room temperature on a glass substrate, in an atmosphere of oxygen and argon. After deposition, the films were thermally treated at 300°C, 400°C, 500°C and 600°C, both at atmospheric pressure and at low pressure (10 mtorr). Results of the structural, vibrational, optical and electrical characterizations of the films, obtained through Raman spectroscopy, x-ray diffraction and visible ultraviolet spectroscopy measurements will be presented.

Keywords: Tungsten Oxide, DC Magnetron Sputtering, Thermal Treatment, Gas Sensors.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura Cristalina do $WO_3$ na fase monoclínica.....	13
Figura 2 - Células unitárias de diferentes fases do $WO_3$ . As esferas cinzas representam os átomos de $WO_3$ e as vermelhas representam os átomos de oxigênio.....	14
Figura_3 - Fases do mecanismo da resposta do sensor: a) Adsorção de oxigênio ( $O_2$ ) na superfície, formação de $O_2$ aniônico e aprisionamento de elétrons e b) Remoção do $O_2$ aniônico pelo CO e liberação do elétron para a condução.....	15
Figura_4 - Modelo estrutural e de bandas do mecanismo de condução sensora quando não exposto(a) e exposto (b) ao CO.....	16
Figura 5 - Gráfico dupla-barreira de Schottky, contato entre duas partículas (eVs representa o dobramento da banda de condução (EC), $\phi$ representa a altura da barreira em relação ao nível de Fermi (EF), I (mecanismo termiônico) e II (tunelamento).....	17
Figura 6 - Descarga de plasma de diodo DC mostrando a ionização causada por elétrons acelerados entre dois eletrodos.....	19
Figura 7- Curva de Paschen de tensão de ruptura entre dois eletrodos separados pela distância $x$ e a uma pressão $P$ .....	20
Figura_8 - Relações corrente-tensão para vários tipos de descargas de plasma entre dois eletrodos. ....	21
Figura 9 -Equipamento utilizado por Grove.....	22
Figura 10 -Eventos que acontecem junto ao alvo devido a interação com o plasma.....	23
Figura 11- Crescimento e nucleação de filmes durante a condensação heterogênea.....	24
Figura 12. Diagrama esquemático da estrutura de filme depositado: (a) o modelo proposto por Mochchan e Demchishin. (b) modelo proposto por Thornton .....	28
Figura_13- Seções transversais de crescimento colunar de filmes depositados (A) modelo proposto por Messier, (B) micrografias de seções transversais de filmes fraturados da liga Al-95Mo.....	29
Figura_14- Modelo revisado que leva em consideração os efeitos combinados do potencial e temperatura do substrato.....	30
Figura_15- Porta substratos com amostras fixadas em sua superfície .....	31
Figura 16- (a) Visão geral do equipamento de deposição <i>DC magnetron sputtering</i> desenvolvido no LPP-ITA. (b) foto do interior da câmara de deposição com alvo metálico de tungstênio.....	32
Figura 17- Forno tubular bipartido que permite controlar a atmosfera sobre o qual as amostras foram tratadas termicamente.....	33
Figura 18- Difractogramas dos filmes de $WO_3$ calcinados a (a) pressão ambiente e (b) 10 mtorr, em diferentes temperaturas.....	35
Figura 19- Resultado dos refinamentos Rietveld realizado nos filmes de $WO_3$ calcinadas a pressão ambiente a (a) 400 °C e (b) 500 °C e a pressão de 1mtorr a (c) 400 °C e (d) 500 °C. Os inserts mostram a porcentagem de fase monoclínica e hexagonal em cada amostra.....	36

Figura 20- Medidas de espectroscopia Raman dos filmes de WO <sub>3</sub> calcinados a (a) pressão ambiente e (b) 10mtorr, em diferentes temperaturas.....	38
Figura 21- Espectros de transmitância dos filmes de WO <sub>3</sub> calcinados a (a) pressão ambiente e (b) 10 mtorr, em diferentes temperaturas. No <i>insert</i> é apresentado a foto dos filmes após o tratamentotérmico.....	40
Figura 22. Variação da (a) razão das espessuras e (b) do índice de refração $n_0$ dos filmes de WO <sub>3</sub> em função da temperatura do tratamento térmico. Os resultados foram obtidos por meio das medidas de transmitância. As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos.....	41
Figura 23 - Variação do coeficiente de absorção $\alpha$ dos filmes de WO <sub>3</sub> calcinados a (a)pressão ambiente e (b) 10 mtorr, em diferentes temperaturas. As linhas tracejadas indicam a posição em que $\alpha$ vale 10000 cm <sup>-1</sup> . Os <i>inserts</i> mostras a variação do bandgap $E_{04}$ em função da temperatura de tratamento térmico.....	43
Figura 24- Mapas da rugosidade superficial dos filmes de WO <sub>3</sub> (a) não tratado termicamente e tratados a 400 °C e 600 °C a pressão ambiente (b e c, respectivamente) e 10 mtorr (d e e, respectivamente). Em cada mapa estão apresentados os valores da rugosidade superficial $S_a$ .....	44

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Valores de referência para a qualidade do ar .....	9
Tabela 2- Parâmetros fixos empregados na deposição pela técnica de sputtering.....	32
Tabela 3- Caracterização empregadas nos filmes de WO <sub>3</sub> .....	34
Tabela 4- Modo de operação dos equipamentos utilizados para a caracterização dos filmes..	34
Tabela 5- Dados estruturais dos filmes de WO <sub>3</sub> obtidos por meio do refinamento de Rietveld .....	37

## Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	9
2. OBJETIVOS.....	12
2.1Objetivos Específicos .....	12
3. REVISÃO BILIOGRÁFICA.....	13
3.1. Trióxido de Tungstênio ( $WO_3$ ).....	13
3.2. Sensores resistivos de gás à base de $WO_3$ .....	14
3.3. Introdução ao Plasma e <i>Sputtering</i> .....	17
3.3.1.Sputtering.....	17
3.3.2. Plasma.....	18
3.3.3. Desenvolvimento de Estrutura e Morfologia dos Filmes.....	23
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
4.1. Deposição de Filmes Finos por DC <i>Magnetron Sputtering</i> .....	30
4.2. Tratamento térmico.....	33
4.3. Caracterização das Amostras .....	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	35
6. CONCLUSÕES .....	46
7. TRABALHOS FUTUROS .....	46
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS: .....	48

# 1. INTRODUÇÃO

O ar atmosférico que respiramos contém diferentes tipos de substâncias químicas, provenientes de produtos naturais ou artificiais. Alguns deles são vitais, enquanto outros são prejudiciais para a saúde humana, e estes precisam ser monitorados, como por exemplo, NO<sub>2</sub>, NO, CO, NH<sub>3</sub> e O<sub>3</sub> (MILLER, ET. AL., 2014; SILVA, ET. AL., 2021). A maioria dessas substâncias estão presentes na atmosfera na forma gasosa, principalmente em decorrência das atividades industriais, agrícolas e da queima de combustíveis fósseis. A presença de tais substâncias em excesso pode prejudicar a saúde e até mesmo levar a morte. Portanto, se torna cada vez mais necessário o desenvolvimento de sensores de gás com alto desempenho (sensibilidade, seletividade) e uso próximo da temperatura ambiente (MILLER, ET. AL., 2014; SILVA, ET. AL., 2021). Alguns desses gases possuem valores de referência para a qualidade do ar definido pela Organização mundial da Saúde (OMS) e estabelecida pela Resolução nº 491, publicada no Diário Oficial da União em 19 de novembro de 2018, apresentados na Tabela 1 juntamente com o tempo de exposição recomendado diariamente.

Tabela 1- Valores de referência para a qualidade do ar

<b>Poluente</b>	<b>Período de Referência</b>	<b>PI-1 mg/m<sup>3</sup></b>	<b>PI-2 mg/m<sup>3</sup></b>	<b>PI-3 mg/m<sup>3</sup></b>	<b>PF mg/m<sup>3</sup></b>
<b>NO<sub>2</sub></b>	1 hora <sup>2</sup>	260	240	220	200
	Anual <sup>1</sup>	60	50	45	40
<b>O<sub>3</sub></b>	8 horas <sup>3</sup>	140	130	120	100
<b>Fumaça</b>	24 horas	120	100	75	50
	Anual	40	35	30	20

Fonte: [https://www.in.gov.br/materia/-/asset\\_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/51058895](https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/51058895). Acesso em: junho de 2022.

<sup>1</sup> Média aritmética anual; <sup>2</sup> média horária; <sup>3</sup> máxima média móvel obtida no dia; <sup>4</sup> média geométrica anual

PI são padrões de qualidade intermediários (são valores de padrão de qualidade para cada poluente em diferentes períodos de frequência).

PF padrão final adotado pela OMS.

É importante ressaltar que esses dispositivos sensores não se limitam a detectar e quantificar gases nocivos. Pode haver vários tipos de sensores de gás, usados para monitorar, por exemplo, a qualidade do ar, os níveis de umidade ou até mesmo como detectores de fumaça (GUTMACHER, D. et al., 2012). Na agricultura, os sensores de gases desempenham um papel importante, devido ao uso de grandes quantidades de fertilizantes nitrogenados, o

que significa que a volatilização de parte do nitrogênio contribui para a produção de  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$ ) (AFZAL, A. et al., 2012).

Em sensores resistivos de gás, a interação das moléculas do analito com a superfície alteram a condutividade do  $\text{MO}_x$  (do inglês - metal semiconducting oxides). De acordo com a literatura, a temperatura de operação ( $T_{\text{opt}}$ ) da camada do sensor  $\text{MO}_x$  pode variar entre 200 a 500°C. No caso de sensores ativados termicamente, a temperatura ( $T_{\text{opt}}$ ) deve ser relativamente alta para que a reação com o gás possa ocorrer dentro de um intervalo de tempo na ordem da resposta desejada, e baixa o suficiente para evitar mudanças permanentes nas características microestruturais do sensor (BEJAOUI, et. al., 2014; KIM et. al., 2014; ZHOU et. al., 2015).

Com relação ao tipo de resposta do sensor (aumento ou diminuição) da condutividade a um determinado gás (oxidante ou redutor), isso pode ser feito através de uma classificação simples dos materiais do sensor: tipo p ou tipo n. Os óxidos do tipo n (os elétrons são os principais transportadores) apresentam uma diminuição da condutividade elétrica na presença de gases oxidantes e comportamento oposto aos gases redutores. E os óxidos do tipo p (os buracos são responsáveis pelo transporte) apresenta atividade oposta ao tipo n (BARSAN, et. al., 2007; MILLER, et. al., 2014; ZHOU, et. al., 2015).

Além disso, a principal diferença entre os sensores de gás comerciais e os instrumentos analíticos clássicos é o custo e a precisão da análise. Equipamentos analíticos como cromatógrafos e espectrômetros são complexos e caros, além de exigirem manutenção e calibrações frequentes. Nesse sentido, o dispositivo sensor é compacto, controlado remotamente e de baixo custo. No entanto, apesar dos avanços recentes, questões como consistência, durabilidade, confiabilidade e pós-processamento dos dados coletados ainda precisam ser investigados (KUMAR, P. et al., 2015).

Neste trabalho foi utilizada a técnica *sputtering*, trata-se de um método de deposição física que envolve a remoção do material (átomos) de um alvo metálico ou cerâmico por meio de íons argônio (Ar) acelerados em um campo elétrico. Inicialmente, o gás Ar é confinado em uma câmara de vácuo, e o processo induzido por corrente contínua (DC), técnica que permite a obtenção de filmes finos uniformes com boas propriedades ópticas e elétricas, que dependem muito dos parâmetros de deposição utilizados. Assim, dependendo das condições de deposição empregadas, podem ser obtidos filmes com diferentes características estruturais.

Desta forma, a modificação de parâmetros, tem o potencial de induzir mudanças estruturais e morfológicas no material desejado. Essas modificações são acompanhadas por

alterações nas propriedades desses materiais, que tem impacto direto em suas propriedades funcionais.

Estudos mostraram que nanoestruturas de óxidos podem apresentar propriedades diferentes em comparação ao mesmo material sintetizado de tamanho não estruturado. Além disso, propriedades como tamanho, forma e estrutura cristalina são muito importantes e dependem fortemente do método do crescimento, afetando assim as futuras aplicações do material.

Para alguns metais, a presença de defeitos na rede produz diferentes tipos de óxidos. Especificamente, o tungstênio tem a fórmula geral  $WO_3$  podem existir como:  $WO_3$ ,  $W_4O_{11-x}$ ,  $WO_2$ ,  $W_{20}O_{58}$  entre outros. A estrutura cristalina do  $WO_3$  pode ser descrita como uma cadeia tridimensional de octaedros conectados por vértices e existem várias formas alotrópicas que são caracterizadas pelas distorções estruturais dependentes da temperatura de síntese (LI, N. et al., 2012).

Uma das aplicações do  $WO_3$  nanoestruturado é como sensor de gás, e a deposição deste óxido como um filme na superfície de um substrato é uma forma de alterar as propriedades funcionais e estruturais do material cerâmico. Um dos motivos para o crescente estudo do  $WO_3$  é a necessidade de monitorar gases do processo de combustão e detectar vazamentos ou contaminações em aplicações industriais (LIU, Z. et al., 2009).

Neste contexto, o objetivo principal deste trabalho foi avaliar como diferentes condições de tratamento térmico influenciam nas propriedades de filmes de  $WO_3$  depositados pela técnica de DC *magnetron sputtering*. Os filmes foram crescidos a temperatura ambiente em substrato de vidro, em atmosfera de oxigênio e argônio. Após a deposição, os filmes foram tratados termicamente a 300 °C, 400°C, 500°C e 600°C, tanto em pressão atmosférica, quanto a baixa pressão (10 mtorr). Serão apresentados resultados das caracterizações estruturais, vibracionais, ópticas e elétricas dos filmes, obtidos por meio de medidas de espectroscopia Raman, difração de raios x e espectroscopia ultravioleta visível.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho tem o objetivo estudar filmes finos e espessos de  $\text{WO}_3$  depositados em substratos de vidro via DC Magnetron *Sputtering* e investigar como diferentes condições de tratamento térmico afetam suas propriedades físicas, morfológicas, ópticas e estruturais, visando aplicação em sensores de gás.

### 2.1. Objetivos Específicos

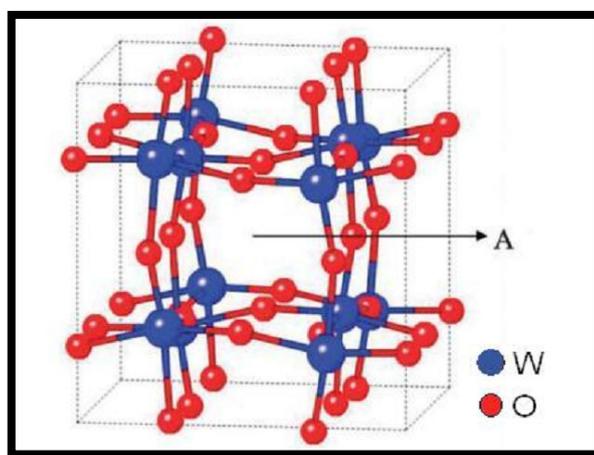
Alguns objetivos são necessários para plena realização deste trabalho, quais sejam:

- Deposição de filmes finos de  $\text{WO}_3$  pela técnica de DC magnetron *sputtering*;
- Realizar tratamentos térmicos a 300 °C, 400 °C, 500 °C e 600 °C tanto a baixas pressões (10 mtorr) quanto a pressão ambiente;
- Realizar caracterizações básicas dos filmes;
- Analisar e entender como as diferentes condições de tratamento térmico afetam as propriedades dos filmes.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

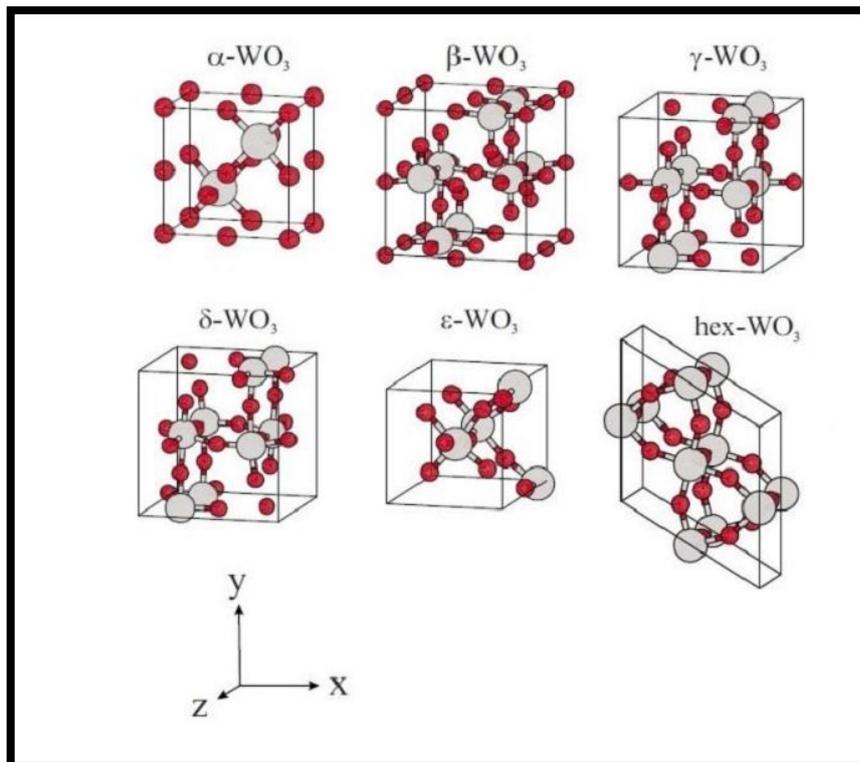
#### 3.1. Trióxido de Tungstênio ( $\text{WO}_3$ )

A estequiometria do óxido de tungstênio está entre  $\text{WO}_2$  e  $\text{WO}_3$ , sendo o  $\text{WO}_3$  o material mais estudado devido a sua capacidade de absorver fótons no espectro visível, bem como sua boa estabilidade química, ampla disponibilidade e boas propriedades de transporte de elétrons (IPCC, 2015). Os cristais de  $\text{WO}_3$  geralmente consistem em cadeias tridimensionais de octaedros de  $\text{WO}_6$  conectados pelos ápices, ou seja, cada íon de tungstênio é cercado por seis íons de oxigênio e cada oxigênio está ligado a dois íons de tungstênio, como mostrado na **Figura 1** (BIGNOZZI et al, 2013).



**Figura 1**- Estrutura Cristalina do  $\text{WO}_3$  na fase monoclinica (BIGNOZZI ET AL., 2013)

A estrutura  $\text{WO}_3$  mostrada na **Figura 1** pode ser considerada uma perovskita aberta do tipo  $\text{ABO}_3$ , onde A é um íon ausente da estrutura e B é W. Esta vaga pode ser ocupada por outro elemento e alterar propriedades importantes, facilitando sua aplicação em diferentes campos. Um parâmetro muito importante da estabilidade do  $\text{WO}_3$  é sua temperatura de processamento. A maioria das fases depende da temperatura de síntese. As fases mais comuns são  $\epsilon$ -monoclinica I (menor que  $-43^\circ\text{C}$ ),  $\delta$ -triclínica ( $-43$  a  $17^\circ\text{C}$ ) e  $\gamma$ -monoclinica II ( $17$  -  $330^\circ\text{C}$ ),  $\beta$ -ortorrômbica ( $330$  -  $740^\circ\text{C}$ ),  $\alpha$ -tetragonal (maior que  $740^\circ\text{C}$ ) e h-hexagonal podendo ser obtida a temperatura ambiente. A **Figura 2** mostra as diferentes fases em que o  $\text{WO}_3$  pode ser obtido (MARDARE et al., 2019).



**Figura 2-** Células unitárias de diferentes fases do  $\text{WO}_3$ . As esferas cinzas representam os átomos de  $\text{WO}_3$  e as vermelhas representam os átomos de oxigênio.(MARDARE et al., 2019).

O  $\text{WO}_3$  é um material amplamente utilizado devido às suas propriedades químicas e ópticas. É um semicondutor do tipo n, com elétrons livres, com um amplo band gap óptico de 2,6 a 3,5 eV. Este material apresenta vantagens sobre outros semicondutores do tipo n, devido à absorção na região do visível do espectro magnético (WASHIZU, et al., 2003).

A concentração de elétrons é determinada principalmente pelo número de defeitos estequiométricos, como vacâncias de oxigênio. Dependendo do método de síntese e da atmosfera utilizada, as amostras de  $\text{WO}_3$  podem apresentar altas vacâncias de oxigênio que afetam principalmente a condutividade das amostras e podem ser sintetizados por diferentes técnicas experimentais, como evaporação térmica, pulverização catódica (*sputtering*), solvo térmico e sol-gel (YANG et al, 1999).

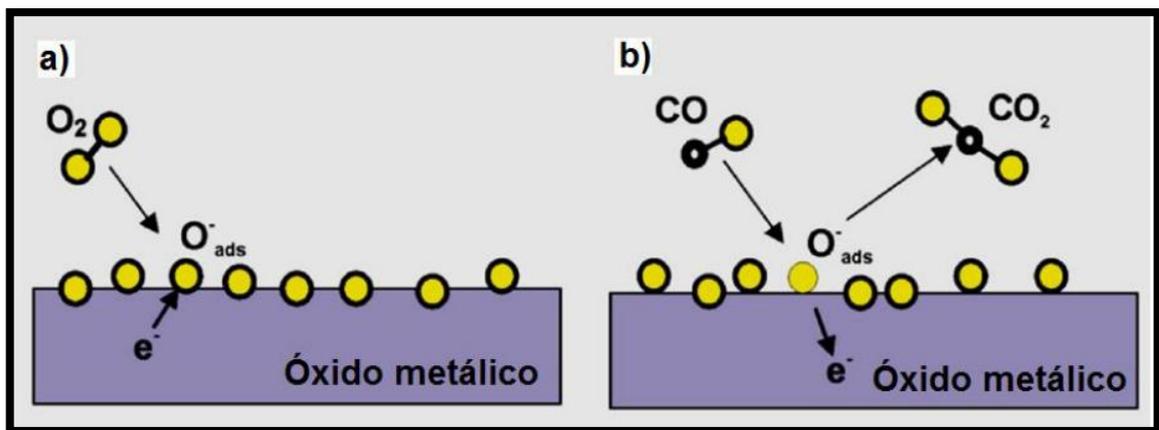
### 3.2. Sensores resistivos de gás à base de $\text{WO}_3$

A detecção de gás é crítica em muitos campos, como controle de processos industriais, controle de emissão de poluentes, segurança doméstica, monitoramento de poluição ambiental e muito mais. Dentre as tecnologias disponíveis para a detecção de gás atualmente, os sensores de estado sólido baseados em óxidos metálicos semicondutores são os mais promissores. Por definição, esses sensores são dispositivos projetados para monitorar a

concentração de determinados gases no ambiente ao qual estão expostos. Atualmente esses dispositivos são populares em fábricas, laboratórios, hospitais e residências (MIRZAEI; NERI, 2016).

Os sensores de detecção devem ter propriedades como alta sensibilidade, estabilidade, seletividade e reversibilidade, além de serem energeticamente eficientes, baratos e fáceis de usar (FLEISCHER; LEHMANN, 2012). Os óxidos metálicos semicondutores, especialmente os óxidos metálicos do tipo-n, têm atraído ampla atenção porque possuem outras vantagens além das propriedades acima mencionadas (MIRZAEI et al, 2016).

O mecanismo responsável pela resposta do sensor está relacionado às reações que ocorrem quando a superfície do semicondutor é exposta a determinados gases. Nesses materiais, a exposição ao ar faz com que o oxigênio seja adsorvido na superfície e forme oxigênio aniônico ao aprisionar elétrons da banda de condução (**Figura 3a**). Esses elétrons ficam presos ao oxigênio, criando uma região de depleção (região onde as cargas espaciais estão presentes) na superfície que aumenta a resistência do sensor.

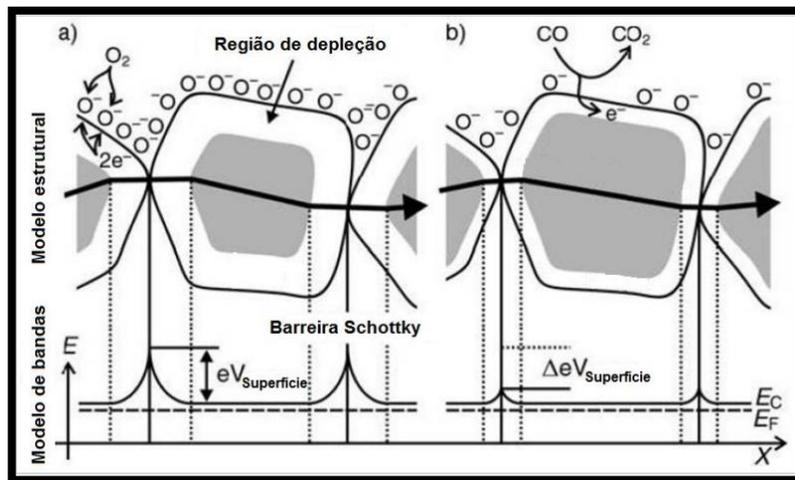


**Figura 3-** Fases do mecanismo da resposta do sensor: a) Adsorção de oxigênio ( $O_2$ ) na superfície, formação de  $O_2$  aniônico e aprisionamento de elétrons e b) Remoção do  $O_2$  aniônico pelo CO e liberação do elétron para a condução. (Adaptado de Mirzaei; Neri, 2016)

Quando em contato com um gás redutor, como o monóxido de carbono (CO), o oxigênio aniônico interage com o CO para formar dióxido de carbono ( $CO_2$ ). Como resultado, os elétrons são aprisionados de volta na banda de condução e a resistência do sensor diminui subsequentemente, aumentando assim a condutividade (**Figura 3b**). Logo, a mudança na resistência (condutividade) é o parâmetro responsável pela detecção gasosa (MIRZAEI et al, 2016; WANG et al, 2010; ZHU; ZENG, 2017).

O  $WO_3$  é um semicondutor com vacâncias de oxigênio como principal defeito, que se comporta como doador de elétrons. Há muito se pensa que a resistência desse tipo de sensor

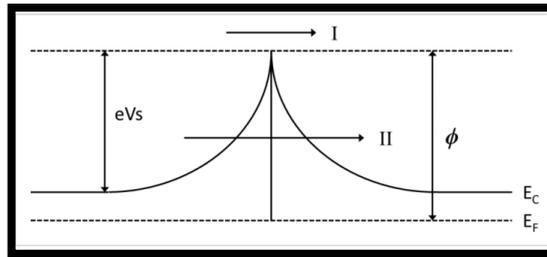
de gás é controlada pela barreira Schottky (a barreira potencial ao movimento dos elétrons) na partícula ou na superfície da partícula. Portanto, a formação de barreiras intergranulares e o transporte de elétrons entre as partículas são processos fundamentais para a compreensão do mecanismo de condução de elétrons. A adsorção de diferentes gases é acompanhada por mudanças na altura dessas barreiras com as mudanças no transporte de elétrons e na resistência do material (ALDAO et al, 2014). A **Figura 4** mostra a estrutura geralmente aceita e o mecanismo de condução de banda de óxidos semicondutores do tipo-n durante a exposição a atmosferas redutoras e oxidantes. A maior área de depleção está representada na **Figura 4a** se deve a presença de oxigênio adsorvido pela superfície do sensor e ao aprisionamento de elétrons nesta área. Isso torna a barreira de Schottky no contato entre as partículas maior, ou seja, resulta em maior dobramento da banda de condução ( $E_c$ ), com uma diferença de energia dada por  $eV_{\text{superfície}}$ , o que reduz a condutividade. O contato com o CO produz a oxidação em  $\text{CO}_2$  pelo oxigênio adsorvido na superfície, resultando na diminuição da quantidade de espécies adsorvidas de  $\text{O}^-$  (**Figura 4b**). Conseqüentemente, o tamanho da região de depleção é reduzido, a altura e a largura da barreira Schottky são reduzidas (a diferença é dada por  $\Delta eV$ ), facilitando a condução eletrônica por partículas diferentes e aumentando a condutividade (WANG et al, 2010).



**Figura 4-** Modelo estrutural e de bandas do mecanismo de condução sensora quando não exposto (a) e exposto (b) ao CO. (Adaptado de WANG et al., 2010).

A **Figura 5** detalha o diagrama de dupla barreira de Schottky da região onde ocorre o contato entre as duas partículas. A variação do dobramento (band bending) da banda de condução altera o mecanismo de condução dominante, que poderá ser: termiônico, isto é, os elétrons ganham energia suficiente para ultrapassar a barreira de potencial (mecanismo I), ou

por tunelamento, ou seja, quando o elétron cruza a barreira, sendo afetado por sua altura e largura (mecanismo II). A interação da atmosfera (oxidante ou redutora) com a superfície do material sensor altera a posição do nível de Fermi ( $E_f$ ), que por sua vez altera a densidade eletrônica da superfície e, portanto, a resistência (YAMAZOE; SHIMANOE, 2011).



**Figura 5-** Gráfico dupla-barreira de Schottky, contato entre duas partículas ( $eVs$  representa o dobramento da banda de condução ( $E_C$ ),  $\phi$  representa a altura da barreira em relação ao nível de Fermi ( $E_F$ ), I (mecanismo termiônico) e II (tunelamento). (Adaptado de ALDAO et al., 2014).

Assim como os elétrons podem ser excitados termicamente através do *bandgap* para gerar portadores de carga, os elétrons podem ser movidos entre estados localizados por meio da excitação térmica. Para isso, os elétrons devem fazer saltos discretos para superar a barreira de energia que separa esses estados. Os elétrons podem saltar sobre essa barreira ou fazer um túnel através dela, dependendo do formato da barreira, da distância e da quantidade de energia térmica envolvida. Em cristais com alta qualidade, a densidade de defeitos é muito pequena para passar por hopping (um mecanismo de tunelamento quântico assistido por fônons que envolve a transição de elétrons de um estado localizado para outro através da absorção ou emissão de fônons para conduzir, a fim de compensar a diferença de energia entre esses dois estados) devido a grande distância que separa os estados. Mas a medida que a concentração de defeitos aumenta (dopagem, por exemplo) o nível de Fermi e a densidade de estados são alterados tornando possíveis as conduções por hopping ou por tunelamento (BLYTHE; BLYTHE; BLOOR, 2005).

### 3.3. Introdução ao Plasma e *Sputtering*

#### 3.3.1. *Sputtering*

*Sputtering* é um método de deposição a vácuo que pode revestir qualquer superfície sólida com uma variedade de materiais. É classificado como um método de deposição física de vapor (PVD). Durante este processo, os átomos do material são ejetados da superfície do alvo por íons energéticos gerados pelo plasma na câmara de vácuo.

### 3.3.2. Plasma

O plasma é um gás ionizado. No caso da deposição por *sputtering*, os íons positivos do plasma atingem a superfície do cátodo com energia suficiente sob a aceleração de um campo elétrico, de modo que ocorrem os seguintes fenômenos:

- Aquecimento da superfície do cátodo;
- Ejeção de átomos, fótons e elétrons;
- Implantação de íons, entre outros.

Além disso, esses fenômenos são projetados para uma variedade de aplicações no desenvolvimento de novos processos e produtos. O plasma usado na maioria das técnicas de engenharia tem apenas uma pequena fração de átomos ionizados, deixando a grande maioria dos átomos em estado neutro, com aproximadamente um íon para cada 10.000 átomos de gás (Rickerby, 1991). Na física, esse tipo de plasma é chamado de plasma frio.

No plasma, os elétrons são acelerados na direção oposta ao cátodo. Nesse cruzamento, quanto menor a pressão do gás, maior o ganho de energia cinética, pois há menos colisões com os átomos restantes do gás. Essa energia geralmente é mais do que suficiente, então ao colidir com um átomo neutro, um elétron de alta energia arranca outro elétron desse átomo e forma um íon positivo.

Íons positivos e elétrons são acelerados em direções opostas pelo campo elétrico. Portanto, mais íons são formados entre as colisões e o plasma. Em um plasma coexistem íons, elétrons e átomos neutros.

Devido a presença de diferentes massas de cargas no plasma, ele se comporta de maneira peculiar em relação a distribuição de cargas, polaridade e temperatura. O volume do plasma é eletricamente neutro. A massa do íon é maior do que os elétrons que são mais leves, respondem rapidamente a mudanças nos campos elétricos e são considerados portadores de carga eficientes. Como resultado, o plasma é capaz de responder muito rapidamente as mudanças de potencial locais e é quase externamente neutro, embora tenha capacidade de conduzir energia elétrica.

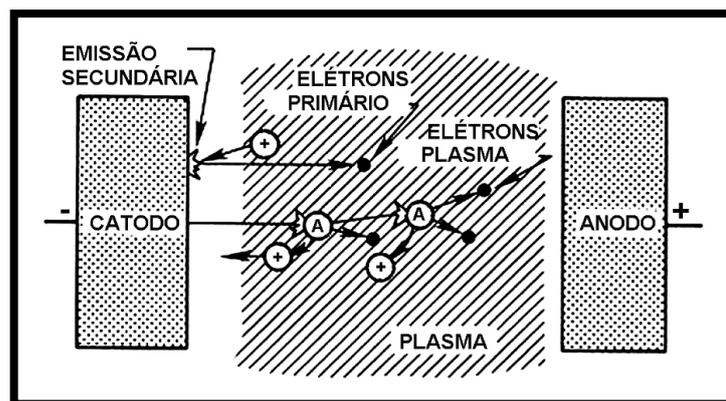
As cargas presentes tendem a rearranjar o potencial existente no plasma. Desta forma, a região positiva próxima ao cátodo fica concentrada na região negativa. Os elétrons se acumulam nesta área para neutralizar o campo elétrico. No resto do espaço, a diferença de potencial do plasma é muito próxima de zero (Muzart, 2002).

Para aplicações de engenharia, a temperatura do plasma é considerada uma média das temperaturas de cada espécie. A energia pode ser considerada a velocidade média. Quanto

mais rápida a partícula, maior a energia cinética e, portanto, maior a sua temperatura. As espécies podem perder energia cinética através de colisões. Portanto, a probabilidade de os íons colidirem com átomos neutros e perderem energia cinética é muito maior do que os elétrons. Após algumas colisões, a energia cai muito tornando os íons mais lentos.

Na região emissora de luz, por meio de colisões, a energia cinética dos íons é igual a das espécies neutras. Portanto, a medida que a energia cinética dos íons cai, a temperatura geral do plasma atinge apenas algumas centenas de Kelvin. Uma descarga incandescente DC pode ser obtida aplicando uma diferença de potencial entre dois eletrodos na presença de um gás nobre, a tensão é gerada por uma fonte contínua de 200 a 5000V. A obtenção de um gás rarefeito para este fim requer que a câmara de vácuo opere a uma pressão de  $10^{-2}$  a  $10^2$  Torr (1,3 a 13,3 KPa), conforme mostrado na **Figura 6**.

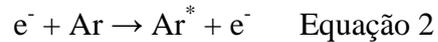
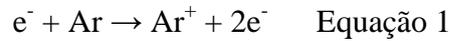
Em uma descarga contínua, um campo elétrico de tensão V deve ser estabelecido entre eletrodos separados por uma distância x. Uma vez que a tensão é aplicada, uma pequena corrente flui. Há uma pequena quantidade de elétrons e íons no gás rarefeito gerados por vários processos, como ionização por radiação cósmica, colisão de partículas de gás e emissão de íons térmicos. Portanto, não atinge energia suficiente para formar íons ou pelo menos espécies excitadas pelas colisões. A pressão do gás não deve ser muito baixa, pois os elétrons colidam com algum átomo antes de atingir o anodo. Entretanto, se a pressão do gás for muito alta os elétrons não serão suficientemente acelerados para o campo antes da colisão (Bunshah,1982).



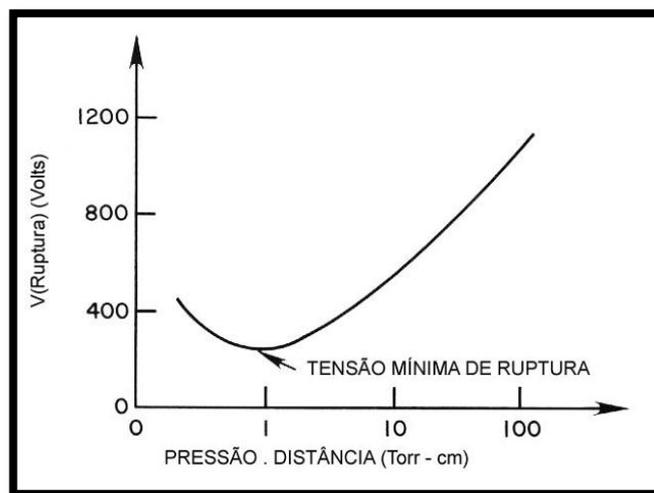
**Figura 6-** Descarga de plasma de diodo DC mostrando a ionização causada por elétrons acelerados entre dois eletrodos.( Adaptado de BUNSHAH ,1982)

Em uma reação de ionização, um elétron colide com um átomo para criar um íon e um novo elétron. Na presença do campo elétrico, os íons são acelerados em direção ao cátodo e os dois elétrons são acelerados em direção ao ânodo. Da mesma forma, para o elétron percorrer uma distância suficiente antes da colisão para ganhar energia cinética através da

aceleração no campo, pode ocorrer uma ionização adicional. Os tipos de reações que formam íons  $\text{Ar}^+$  e formam átomos de argônio excitados por  $\text{Ar}^*$  são as seguintes:

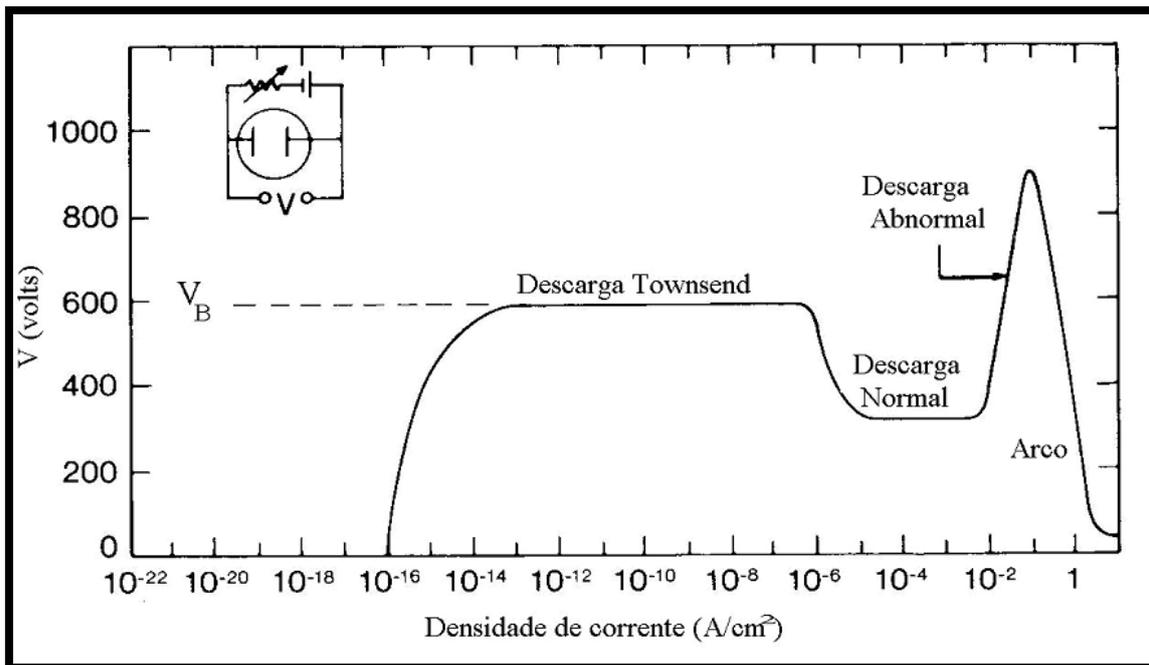


Além disso, ao serem acelerados no campo, os íons podem atingir o catodo com energia alta o suficiente para emitir elétrons secundários. Estes podem ser acelerados em direção ao anodo e gerar novas reações. Esses fenômenos causam um efeito em cascata, estabelecendo uma descarga estável e sustentando o plasma. A tensão de ruptura é a tensão mínima necessária para estabelecer uma descarga. A pressão e a distância entre os eletrodos podem afetar a tensão de ruptura. Para distâncias muito curtas ou pressões muito altas, a aceleração de elétrons e íons não é suficiente para causar ionização. A tensão de ruptura em função da pressão e da distância entre os eletrodos é dada pela Lei de Paschen (Chapman, 1980), conforme mostra a **Figura 7**.



**Figura 7**- Curva de Paschen da tensão de ruptura entre dois eletrodos separados pela distância  $x$  e a uma pressão  $P$  (CHAPMAN, 1980)

Estabelecida a descarga em corrente contínua (CC) devido aos diferentes estados em função da tensão e da corrente, conforme mostrado na **Figura 8**. Após a tensão de ruptura, a corrente aumenta linearmente devido a um ligeiro aumento na tensão, conhecido como descarga de Townsend (Berry, 1968).

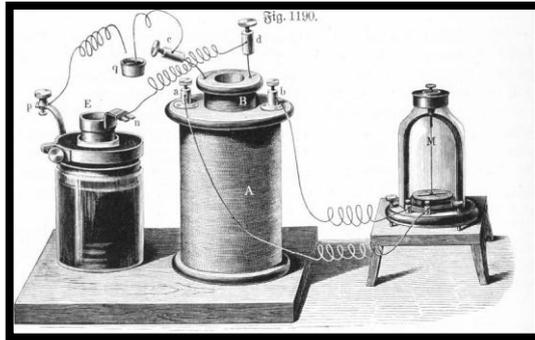


**Figura 8-** Relações corrente-tensão para vários tipos de descargas de plasma entre dois eletrodos. (RICKERBY, 1991)

A tensão cai até que o limite mínimo seja alcançado. Nesse nível, ocorre uma pequena região de tensão constante, chamada de região de descarga normal. Neste caso, a tensão permanece quase constante à medida que a intensidade da corrente aumenta. Um aumento na corrente leva a um aumento na luminosidade da descarga e preenchimento completo dos eletrodos de descarga. Inicialmente, é uma área próxima a borda do catodo ou um efeito na superfície que é iluminada. A área de luz aumenta e cobre cada vez mais a superfície do catodo até ser completamente preenchida pela descarga. O catodo está totalmente aceso. A partir deste ponto, esta descarga é chamada de descarga abnormal. Em uma descarga abnormal, qualquer aumento na potência resulta em um aumento proporcional na tensão e na corrente. O plasma tem comportamento ôhmico nesta região. Este tipo de descarga é utilizado para operar o dispositivo via *Sputtering* (Rickerby, 1991).

O efeito *sputtering* foi relatado pela primeira vez há cerca de dois séculos, e um diagrama esquemático do primeiro dispositivo é mostrado na **Figura 9**. Em 1852, Grove descreveu que uma superfície poderia ser erodida por um fluxo acelerado de íons positivos. Na década de 1930, a pulverização catódica (*sputtering*) era usada para depositar filmes de metal sobre discos de cera para reprodução de discos fonográficos. Na década de 1950, foram depositados filmes finos de Tântalo, TaN e  $\beta$ -Ta, época em que começaram a surgir empresas com equipamentos de deposição contínua de filmes finos.

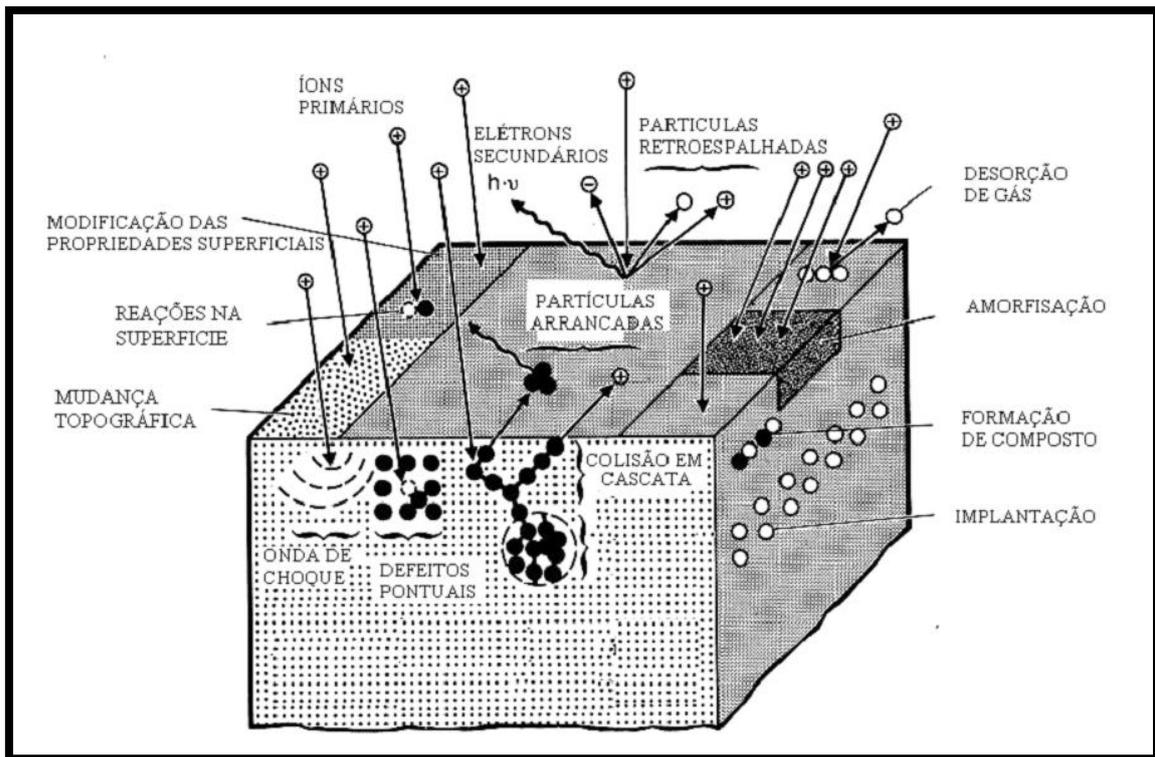
No início da década de 1970, foi aplicado o *magnetron sputtering*, que utiliza um campo magnético para confinar o plasma à superfície do alvo. Na década de 1980, pesquisadores de Campinas começaram a desenvolver equipamentos de *sputtering* para melhorar a eficiência do aprisionamento de elétrons com modificações no *magnetron* planar.



**Figura 9-** Equipamento utilizado por Grove (RICKERBY, 1991)

Para entender melhor as razões do uso de *sputtering* para formar filmes finos, é necessário entender melhor a interação entre o plasma e a superfície do catodo. As espécies e os fenômenos resultantes fazem com que o material seja removido do alvo. Portanto a interação resultante do plasma com a superfície do substrato também afeta a estrutura do filme fino.

A **Figura 10** mostra o esquema das possíveis interações entre o plasma e a superfície do alvo. Na pulverização catódica, o efeito é principalmente resultado dos íons positivos energéticos. Onde atingem a superfície, os íons juntamente com a remoção de átomos neutros e íons, causam fenômenos como retroespalhamento de elétrons, emissão de raios x, geração de fótons, emissão de elétrons secundários e desadsorção de átomos da superfície do alvo.



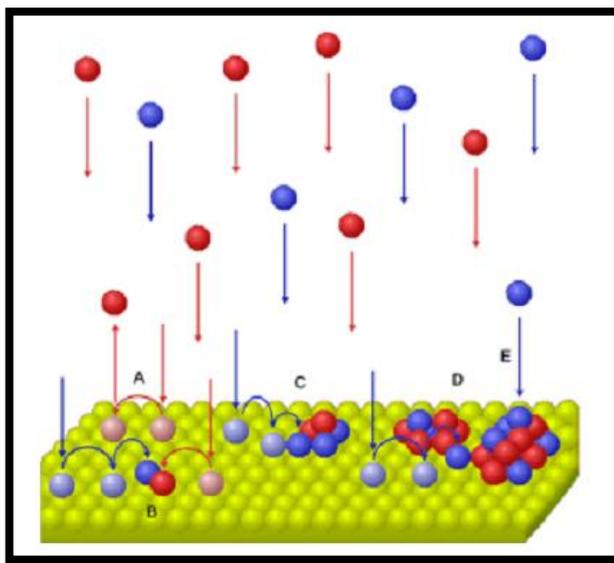
**Figura 10-** Eventos que acontecem junto ao alvo devido a interação com o plasma.( RICKERBY, 1991

Alguns fenômenos que podem acontecer no alvo são implantação, amorfização, formação de compostos, colisões em cascata, aquecimento localizado e a criação de defeitos pontuais. No plasma os elétrons secundários.

### 3.3.3. Desenvolvimento de Estrutura e Morfologia de Filmes Finos

Devido aos parâmetros de estrutura e deposição, as propriedades do filme fino diferem daquelas do substrato. Quando depositados, os filmes finos são formados átomo por átomo. Os átomos se condensam no substrato. Termodinamicamente, a condensação ocorre quando a pressão parcial do material do filme na fase gasosa é igual ou maior que sua pressão de vapor na fase condensada na temperatura do substrato. No entanto, como a química do material do filme fino é quase sempre diferente da química do substrato, a formação de uma terceira fase, a fase de adsorção, é considerada no início da deposição. Os átomos vaporizados no material ejetado do alvo são adsorvidos no substrato, mas sem combinarem com outros átomos adsorvidos ainda. A condensação é iniciada por pequenos aglomerados (clusters) formados pela combinação de vários átomos. Esses aglomerados são chamados de nucleídeos e o processo de formação é chamado de nucleação.

O processo do aumento dos núcleos para formar um filme coerente é chamado de crescimento. A nucleação e o crescimento geralmente ocorrem simultaneamente durante a formação do filme. A **Figura 11** mostra como o filme é formado a partir da ligação de átomos que atingem a superfície do substrato (B, C) para formar nucleotídeos (D). Estes são formados quando a superfície do alvo é bombardeada por átomos do alvo ou do gás (Anton, 2004).



**Figura 11**- Crescimento e nucleação de filmes durante a condensação heterogênea.( ANTON, 2004)

Átomos incidentes têm a capacidade de dividir ou quebrar nucleotídeos (E). No entanto, o nucleotídeo ou suas regiões mais estáveis permaneceram no substrato. A medida que novas partículas atingem a superfície, os nucleotídeos se ligam a outros nucleotídeos, conforme mostrado na **Figura 11**. Após algumas monocamadas, os nucleotídeos crescem até o ponto em que um filme contínuo começa a se formar. A continuidade do bombardeamento fornece energia ao filme, eliminando assim átomos ou aglomerados que não possuem muita coesão com o filme e substrato (E). Assim, os defeitos são eliminados, densificando e planarizando a camada formada. Os nucleotídeos podem ser amorfos, monocristalinos ou policristalinos. Depois de atingir um certo tamanho, eles se aglomeram para formar uma matriz amorfa com pequenos monocristais ou policristais. O número e o tamanho dos cristais formados dependem dos parâmetros de deposição.

Ao ocorrer a deposição, o substrato pode ser colocado perto ou longe do alvo. A taxa de deposição é maximizada quando a amostra está próxima do alvo, e a eficiência do aproveitamento do alvo é maior, aumentando o potencial para filmes mais compactos. No entanto, isso é inconveniente, pois os filmes finos não apresentam boa uniformidade e

espessura, sendo maior nas proximidades as trajetórias do plasma e menor longe delas. Para melhorar a uniformidade do filme, o substrato pode ser afastado do alvo. Desta forma a interação entre a deposição das duas trajetórias e o espalhamento de átomos retirados do catodo contribui para a uniformidade da espessura. Por outro lado, o aumento do espalhamento leva a formação de filmes porosos, reduzindo o uso de materiais alvo. Alguns átomos removidos do alvo não atingem o substrato. A dispersão e a perda de átomos reduzem a eficiência de deposição do alvo. Esses dois fatores associados a uma maior distância do alvo-substrato ajudam na diminuição da taxa de deposição.

Durante a deposição pelo processo de *sputtering*, o filme fino é bombardeado por: íons refletidos e neutralizados na superfície do alvo, íons energéticos, elétrons do plasma, íons negativos gerados no plasma, íons negativos gerados na superfície do alvo durante o *sputtering* e os átomos de alta energia ejetados do alvo.

O bombardeio de alta energia durante a deposição pode induzir mudanças físicas e químicas em filmes finos. As mudanças físicas são listadas como:

- Mudança no tamanho do cristal;
- Orientação preferencial cristalina;
- Aumento ou diminuição na densidade do filme;
- Expansão ou contração na estrutura;
- Efeitos da topografia da superfície;
- Aumento na difusão e/ou volume;
- Mudança na densidade de nucleação.

Em plasmas quimicamente reativos, o bombardeio afeta a formação de fases e a cinética de crescimento do filme, especialmente quando a energia de ativação é necessária para a reação. Uma das características mais importantes que o bombardeio pode alterar é a tensão residual do filme. Como os átomos não estão em suas posições de energia mais baixa de rede, o efeito acumulativo das forças atômicas cria uma tensão intrínseca dentro do filme.

O bombardeio aumenta o estado vibracional da rede e a mobilidade dos átomos superficiais, conseqüentemente aumenta a probabilidade destes átomos encontrarem suas posições de menor energia. Os átomos criam tensão intrínseca ocupando posições fora do equilíbrio da rede. Portanto, gradientes de tensão podem aparecer em regiões interfaciais. Para condições de deposições estáveis, o gradiente ao longo da espessura do filme é geralmente constante. Portanto, a tensão geralmente aumenta com a espessura do filme, o que pode levar a trincas interfaciais, o que afeta a adesão das camadas.

A mudança induzida pelo bombardeio no estado de tensão do filme pode ser atribuída aos seguintes fatores: injeção de partículas energéticas, indução de alta temperatura localizada, alteração nos níveis de impureza no filme e aumento da mobilidade superficial atômica.

Dependendo da energia incidente da partícula, o filme poderá estar tensionado ou comprimido, os átomos dos gases de trabalho (argônio e oxigênios) e impurezas. Em geral, os filmes tornam-se mais compressíveis à medida que a energia das partículas aumenta. As espécies energéticas que bombardeiam o filme podem ser os átomos que formam o filme, os átomos dos gases de trabalho (argônio e oxigênio) e impurezas.

Os átomos de argônio podem ficar presos no filme, aumentando a tensão residual. Essa implantação do argônio dependerá da energia incidente, temperatura do substrato e grau de ordem cristalina. À temperatura ambiente, uma alta porcentagem desse gás poderá ser retida no filme.

No caso da deposição de filmes por *Magnetron Sputtering*, o principal mecanismo natural do bombardeio de filmes finos durante a deposição é a reflexão e neutralização Auger dos íons energéticos incidentes superficialmente no catodo, alguns dos quais podem apresentar energia cinética de até algumas centenas de eV, ocasionando mudanças significativas nas propriedades dos filmes. Outro mecanismo de bombardeio que pode ocorrer durante esse processo de deposição é a formação de íons negativos, que podem se originar na superfície do catodo ou do gás durante a pulverização de alguns componentes.

O íon negativo é acelerado através da bainha do catodo para a região luminescente, onde perde rapidamente o excesso de elétron e continua a bombardear o filme. O oxigênio é um elemento que facilmente retém elétrons quando atinge o catodo e se torna um íon negativo.

A taxa de bombardeamento do filme é fortemente dependente da pressão da câmara de deposição. A camada depositada a baixa pressão é bombardeada intensamente e exibe um estado de tensão compressiva. Átomos com elevada massa molecular são favoráveis para o estado de tensão compressiva do filme. Enquanto massas atômicas maiores têm momento maiores, portanto menor quantidade de energia é perdida devido as colisões com átomos de gás na câmara, atingindo o alvo com mais energia.

No caso de substratos condutores, outro método para aumentar o bombardeio de filmes é a polarização do substrato. Portanto, o substrato pode ser polarizado quando uma

diferença de potencial é colocada sobre ele em comparação com o terra, podendo ser positivo ou negativo, deste modo a atrair os íons positivos ou negativos.

A temperatura do substrato é aumentada devido sua polarização e acentua as mudanças induzidas no filme. Os íons atraídos são os que escapam da região de descarga devido ao *Magnetron* ou são formados pela ionização do gás.

A medida que a tensão de polarização aumenta, mais íons são atraídos para o substrato, fazendo com que a corrente de polarização atinja a região de saturação. Neste ponto, quase todos os íons disponíveis são atraídos para o substrato. O valor desta corrente de saturação dependerá dos parâmetros e da geometria da descarga, sendo na ordem de mA/cm<sup>2</sup>.

A principal diferença entre os filmes depositados por *sputtering* é o efeito do bombardeio da camada formada por partículas energéticas. Filmes bombardeados podem ser distinguidos significativamente, desenvolvendo propriedades diferenciais modificando os parâmetros de deposição.

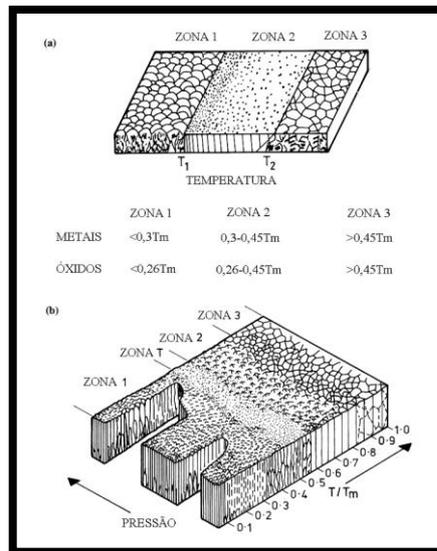
Na pulverização catódica, os átomos são emitidos com uma energia média de 5 a 25 eV. Este é um valor importante se comparado ao apresentado pela evaporação a vácuo, onde os átomos evaporam com uma energia média de 0,1 eV (Rickerby, 1991). A energia dos átomos emitidos do catodo pode ser diminuída por colisão com o gás no caminho para o substrato. Após cinco colisões, os átomos podem atingir a temperatura do gás da câmara, e a distância percorrida pelos átomos ou íons do gás antes da colisão é chamada de livre caminho médio. A temperatura ambiente e pressão de 10<sup>-3</sup> Torr (0,13 Pa), seu valor é de cerca de 5 cm (Rickerby, 1991).

Quanto maior o número de colisões, menor a energia do material para atingir a superfície do substrato. Essas colisões causam o chamado resultando mudanças significativas na energia cinética na chegada dos átomos arrancados. Quando a pressão na câmara for elevada, os átomos que atingem o filme poderão ter uma energia cinética muito baixa e o filme resultante terá uma qualidade próxima ao obtido por evaporação.

Em baixas pressões onde o espalhamento não é significativo, o fluxo de deposição é mais dinâmico e os filmes formados possuem maior densidade e adesão.

Movchan e Demchishin mostraram a estrutura dos filmes depositados por evaporação, em função da temperatura do substrato, conforme mostrado na **Figura 12 a**. Neste modelo, o filme não é bombardeado, e sua densidade aumenta com a temperatura do substrato e depende de sua temperatura de fusão (T<sub>m</sub>). O aparecimento de diferentes estruturas entre as zonas um, dois e três, são favorecidas pelo aquecimento do substrato (Freund, 2003).

Na deposição física via vapor, a estrutura do filme depende da temperatura e pressão. No modelo de zona Thornton considerando o bombardeio induzido por vaporização catódica aparecerão não apenas as três zonas morfológicas anteriores, mas também outros tipos de morfologias que existem apenas em filmes submetidos ao bombardeio, conforme a **Figura 12 b**.

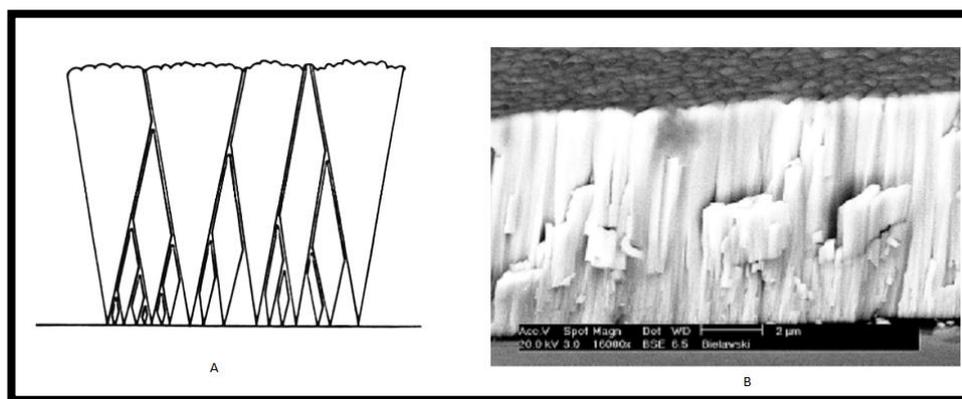


**Figura 12.** Diagrama esquemático da estrutura de filme depositado: (a) o modelo proposto por Mochchan e Demchishin. (b) modelo proposto por Thornton. (FIGUEIRA e BILAC, 1995 apud HULTMAN, 1989)

O diagrama Thornton (1974) é uma representação clássica da relação entre o grau de espalhamento dos átomos emitidos de um alvo e a morfologia do filme. Aumentando o espalhamento, menor será a energia das espécies formadoras do filme que atingirá o substrato. Este gráfico é uma junção de vários resultados obtidos usando filmes refratários em função da temperatura da amostra e da pressão da câmara. Abaixo está uma descrição breve de cada morfologia de filme encontrada em filmes obtidos via *sputtering*:

- Zona 1 – em alta pressão e baixa temperatura, o filme tem estrutura porosa e colunar, a maioria dos poros são obtidos por *sputtering* semelhante a filmes evaporados;
- Zona T (transição) – Em temperatura de substrato mais alta ou pressão de pulverização mais baixa, o filme tem uma estrutura de granulação fina, empacotamento denso e alta densidade de discordâncias;
- Zona 2 – em temperatura mais baixa, uma estrutura colunar pode ser percebida, mas o filme não é muito denso;
- Zona 3 – Em temperaturas mais altas, o filme recristaliza em três dimensões, formando grãos equiaxiais.

O crescimento de filmes finos pode ser descrito como competição entre grãos adjacentes. Nos estágios iniciais, os grãos são pequenos, como mostrado na seção transversal do filme na **Figura 13** (Rickerby,1991). À medida que a espessura do filme aumenta, os pilares crescem e formam estruturas mais longas. Essas estruturas formam uma nova estrutura do filme fino. Quando visto de cima, o filme exibe inicialmente um grande número de partículas pequenas e depois um pequeno número de partículas grandes, conforme mostrado na parte superior da **Figura 13b** (BIELAWSKI, 2004).

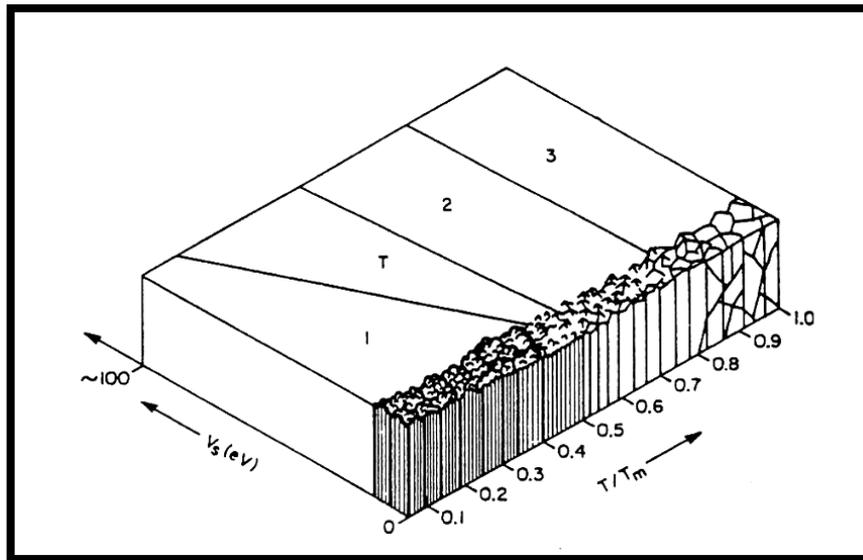


**Figura 13.** Seções transversais de crescimento colunar de filmes depositados (A) modelo proposto por Messier, (B) micrografias de seções transversais de filmes fraturados da liga Al-95Mo.( BIELAWSKI, 2004).

A dependência da densidade do filme na temperatura da amostra é semelhante à dependência da polarização aplicada ao substrato durante a deposição. Na região T, a densidade aumenta com a polarização (**Figura 14**). A aplicação da polarização a um substrato condutor faz com que mais cargas colidam com a superfície, aumentando a mobilidade dos nucleotídeos, aquecendo o substrato e criando mais defeitos. O bombardeio por polarização leva a um maior aumento na densidade do filme e planifica sua superfície.

Uma variedade de estruturas pode ser produzida pela técnica de deposição de filmes finos por pulverização catódica. O tamanho e a orientação dos cristalitos estão intimamente relacionados às condições de deposição, e o *sputtering* de baixa pressão é um processo de deposição de alta energia que normalmente resulta em alta densidade de filme, tamanho de cristal pequeno e alta resistência à compressão.

Por outro lado, pressões mais altas resultam em filmes porosos, semelhantes aos obtidos por evaporação. Portanto, a replicação e qualidade de filmes finos requer o controle de diversos parâmetros de processo, como pressão, tensão, temperatura, etc.



**Figura 14.** Modelo revisado que leva em consideração os efeitos combinados do potencial e temperatura do substrato. (RICKERBY, 1991)

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será apresentada a técnica experimental utilizada para síntese de filmes finos de  $\text{WO}_3$  e o processo de tratamento térmico, ao qual foram submetidas as amostras.

### 4.1. Deposição de Filmes Finos por DC *Magnetron Sputtering*

Os substratos de vidro foram partidos em dimensões de até 2cm x 2cm e então realizado a limpeza destes de acordo com a metodologia proposta pelo grupo LPP-ITA. O processo de limpeza seguem as descrições abaixo:

Passo 1: Limpeza com esponja e extran; lavado com água deionizada; Lavagem ultrassônica com água deionizada (coluna) por 10 minutos.

Passo 2: segunda lavagem ultrassônica por 10 minutos; seguida por lavagem com álcool isopropílico por 10 minutos e posterior com acetona por 10 minutos, realizado a secagem com o soprador.

Logo após a limpeza, os substratos foram encaminhados para a sala limpa, onde está localizado o reator utilizado para a realização das deposições. Todo o processo (transporte e manipulação) foi realizado com o uso de luvas e recipientes higienizados a fim de minimizar a contaminação dos substratos. O procedimento realizado para deposição inicia-se com o posicionamento do substrato no porta-substrato (**Figura 15**).



**Figura 15.** Porta substratos com amostras fixadas em sua superfície. (A autora).

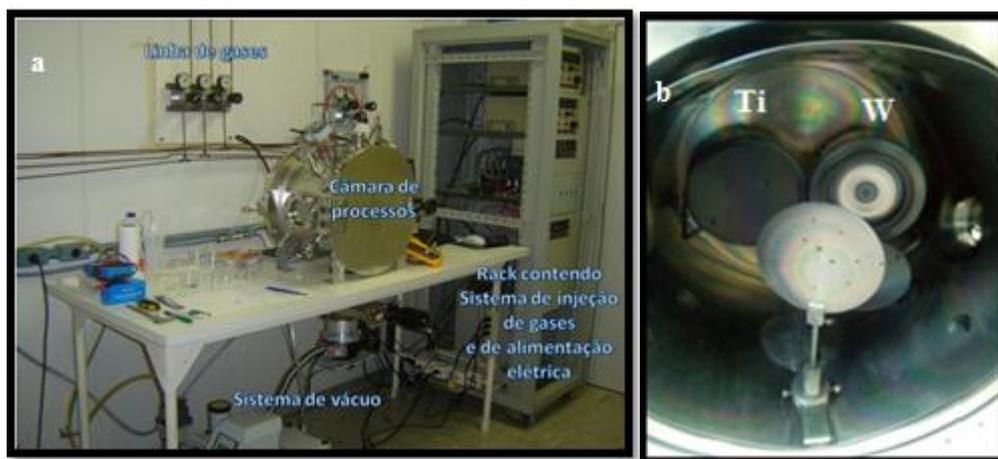
Os filmes de  $\text{WO}_3$  foram crescidos utilizando um sistema de *sputtering* tipo dual, ou seja, com dois alvos independentes. O aparato experimental montado no LPP-ITA para deposição dos filmes está mostrado na (**Figura 16**). A câmara de processos possui forma cilíndrica com diâmetro interno de 55 cm e profundidade de 30 cm e é constituída por aço inoxidável. No interior da câmara foram instalados dois catodos *magnetron* (**Figura 20**), fabricados pela Edwards Vacuum, que são refrigerados a água. Cada catodo *magnetron* possui em seu interior um conjunto de ímãs permanentes alojados que geram um campo magnético máximo de aproximadamente 500 G. O porta-substrato foi montado sobre um trilho que percorre todo comprimento interno do reator, permitindo assim a variação de seu posicionamento axial. Adicionalmente é possível variar o ângulo com relação aos alvos. Entretanto, durante a deposição dos filmes apresentados neste trabalho, a posição foi mantida fixa em 15 cm do alvo de W metálico.

O sistema de vácuo consiste em uma bomba primária de pré-vácuo (E2M, Edwards) e de uma bomba secundária turbo-molecular (EXT351 Edwards) de velocidade de bombeamento nominal de 250 L/s. A pressão de fundo atingida com este sistema foi de  $2 \times 10^{-6}$  torr após 2 horas de bombeamento. A pressão de trabalho na câmara de processos é medida por um medidor tipo Widerange (Edwards) e um medidor tipo Catodo Frio – “Ion gauge” (APGX – Edwards).

Um conjunto de 4 controladores de fluxo de massa (modelo 1159B-MKS), com vazões máximas de 10 e 50 sccm, é utilizado para o controle de injeção, respectivamente, de

argônio e oxigênio na câmara de processos. Este conjunto é comandado através de uma central de controle provida de quatro canais (modelo 247C-MKS). Cada controlador de fluxo é separado do reator por meio de uma válvula *shut-off* pneumática da marca Nupro. Este cuidado é tomado para obtenção de uma pressão de fundo adequada antes da inserção dos gases de processo. A conexão elétrica do reator para geração do plasma é feita através de um cabo tipo BNC. Este acopla cada catodo *magnetron* a uma fonte de corrente contínua (MDX-1K da Advanced Energy) o qual permite aplicar potências entre 1-1000 W.

Antes da deposição foi realizado um *pré-sputtering* por 10 min utilizando uma potência de 100 W e apenas Ar (10 sccm). Este procedimento foi realizado com um obturador fechado (não houve deposição de W metálico nos substratos) e foi adotado a fim de remover eventuais impurezas e/ou camada de óxido da superfície do alvo de W. Foram realizadas duas deposições, cada uma contendo cinco substratos de vidro dispostas no porta substrato. Os principais parâmetros de deposição utilizados neste trabalho estão apresentados na Tabela 2.



**Figura 16.** (a) Visão geral do equipamento de deposição *DC magnetron sputtering* desenvolvido no LPP-ITA. (b) foto do interior da câmara de deposição com alvo metálico de tungstênio. (A autora)

Tabela 2 - Parâmetros fixos de deposição de filmes de  $WO_3$ . (A autora)

PARÂMETROS	VALOR
Pressão	3,0 mTorr
Potência DC	150 W
Fluxo $O_2$	10,0 SCCM
Fluxo Ar	10,0 SCCM
Tempo de deposição	60 min
Temperatura do substrato	ambiente

## 4.2. Tratamento térmico

Após a obtenção dos filmes de  $\text{WO}_3$ , as amostras foram colocadas individualmente em um forno, dentro do tubo de quartzo (**Figura 17**) e tratadas termicamente por duas horas variando a temperatura de 300°C, 400 °C, 500 °C e 600°C, utilizando uma taxa de aquecimento de 5 °C/min e utilizado o resfriamento natural. Os tratamentos foram realizados em duas condições distintas: uma a pressão de 10 mtorr sob fluxo constante de argônio (10,0 sccm) e uma a pressão ambiente sem o fluxo de argônio. Este procedimento foi realizado a fim de avaliar a influência da temperatura e da pressão em suas propriedades cristalinas.



**Figura 17** - Forno tubular bipartido que permite controlar a atmosfera sobre o qual as amostras foram tratadas termicamente. (A autora)

## 4.3. Caracterização das Amostras

As propriedades microestruturais foram analisadas utilizando as técnicas de difração de raios-X (DRX) e espectroscopia Raman. As propriedades ópticas foram analisadas medidas de transmitância no UV-VIS. A rugosidade superficial dos filmes foi estimada por meio de mapeamentos superficiais realizados por meio de perfilometria mecânica. Por fim, a avaliação da resistência elétrica dos filmes foi realizada por medida de resistência de folha por quatro pontas.

A **Tabela 3** apresenta resumidamente as técnicas, a marca e o modelo dos equipamentos utilizados no laboratório LPP-ITA, as características investigadas por cada técnica. Na **Tabela 4** são apresentados os parâmetros/metodologia para a operação dos equipamentos, e os substratos utilizados para a produção das amostras.

**Tabela 3** - Descrição das técnicas de caracterização dos filmes de WO<sub>3</sub>.(A autora).

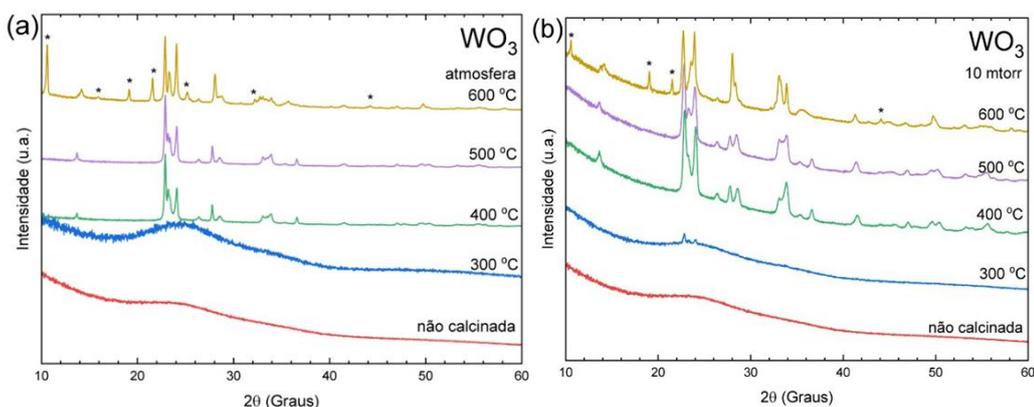
<b>Técnica de caracterização</b>	<b>Equipamento utilizado</b>	<b>Objetivo da análise</b>
DRX	PANalytical Empyrean	Análise microestrutural
Espectroscopia Raman	Horiba Evolution	Análise microestrutural
Transmitância	Evolution 220 UV Visable	Propriedades ópticas
Perfilometria	KLA Tencor	Rugosidade superficial
Quatro pontas	JANDEL modelo RM3000	Resistência elétrica

**Tabela 4** - Modo de operação dos equipamentos utilizados para a caracterização dos filmes. (A autora)

<b>Técnica de caracterização</b>	<b>Modo de operação</b>	<b>Substrato utilizado</b>
DRX	Fonte de raios-X de cobre e monocromador para difração Cu K <sub>α</sub> . Ângulo rasante com incidência fixa em 1°.	Vidro
Espectroscopia Raman	Laser: 532 nm. Grade de difração: 600 linhas/mm. Tempo de aquisição: 30 segs. Acumulações: 2.	Vidro
Transmitância	Faixa de análise: 190 - 1100 nm em incidência normal.	Vidro
Perfilometria	Área de 1000 x 990 μm, 100 scans 50 μm/s, força aplicada: 2N.	Vidro
Quatro pontas	Foi ajustada a função “ <i>auto current</i> ” no equipamento. Dessa forma, o equipamento escolhia um valor de corrente apropriado para o filme analisado.	Vidro

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Um dos fatores que influenciam diretamente a performance do  $\text{WO}_3$  quando aplicado em sensores, é sua estrutura cristalina. Desta forma, para avaliar a influência tanto da temperatura quanto da pressão de tratamento térmico nas propriedades cristalinas dos filmes de  $\text{WO}_3$ , foram realizadas medidas de difração de raios X em amostras crescidas sobre os substratos de vidro. Os difratogramas estão apresentados na **Figura 18** e, como pode ser observado, os filmes não tratados e os tratados a 300 °C, em ambas as condições de pressão, não apresentam picos de difração significativos, indicando uma estrutura amorfa. Entretanto, para os filmes tratados a 400 °C, 500 °C e 600 °C, observamos picos de difração, indicando que estas temperaturas foram suficientes para produzir a cristalização das amostras.



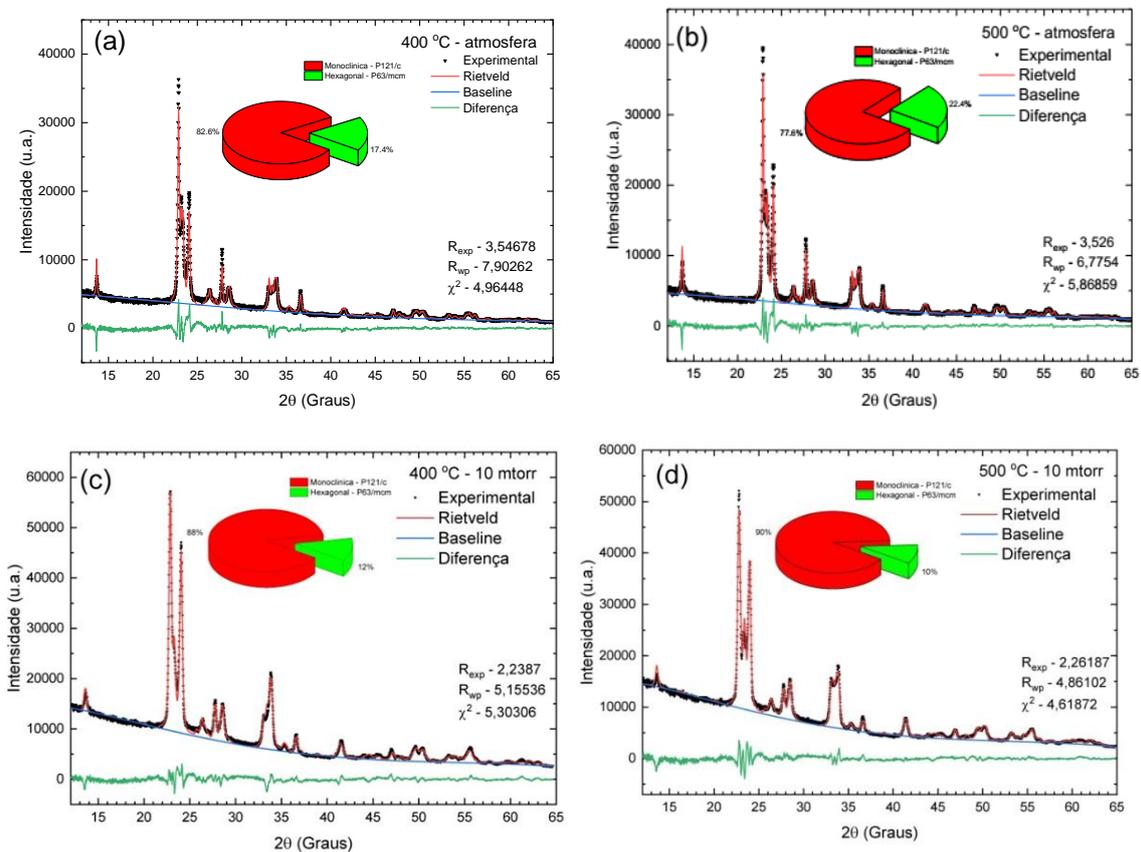
**Figura 18.** Difratogramas dos filmes de  $\text{WO}_3$  calcinados a (a) pressão ambiente e (b) 10mtorr, em diferentes temperaturas. (A autora)

\*Picos novos que não foram identificados

Afim de identificar as estruturas cristalinas presentes nos filmes, foi realizado o refinamento Rietveld (RIETVELD, 2014) nos filmes tratados termicamente a 400 °C e 500 °C, em ambas as pressões, utilizando o software HighScore (DEGEN *et al.*, 2014). Até o momento não foi possível realizar o refinamento das amostras calcinadas a 600 °C de maneira satisfatória, uma vez que não foi possível identificar a origem dos novos picos observados. Desta forma, uma das metas dos trabalhos futuros será testar novas estruturas cristalinas relacionadas ao  $\text{WO}_3$  e identificar os novos picos encontrados nos filmes tratados termicamente a 600 °C.

Na **Figura 19**, são apresentados os difratogramas juntamente com os resultados dos refinamentos Rietveld realizados. Como pode ser observado pelos respectivos fatores de concordância ( $\chi^2$ ), foram obtidos bons refinamentos considerando duas fases cristalinas do

WO<sub>3</sub>: Monoclínica ( $\gamma$ -WO<sub>3</sub> - P121/c) e Hexagonal (h-WO<sub>3</sub> - P63/mcm). Estas duas fases são as mais comumente encontradas em amostras de WO<sub>3</sub> preparadas entre 17-320 °C (STAERZ; WEIMAR; BARSAN, 2016). Nas temperaturas entre 330 °C até 740 °C seria esperada a estrutura Ortorrômbica ( $\beta$ -WO<sub>3</sub> – Pmcb) (ZHENG *et al.*, 2011). Uma vez que a estrutura do  $\beta$ -WO<sub>3</sub> apresenta os picos principais próximos aos do  $\gamma$ -WO<sub>3</sub> foi feita a tentativa de refinamento com ambas as estruturas. Entretanto, quando adicionamos o  $\beta$ -WO<sub>3</sub> o refinamento apresentou uma concordância relativamente inferior em comparação com a utilização do  $\gamma$ -WO<sub>3</sub>. Desta forma (e suportado pelos resultados das medidas de espalhamento Raman que serão apresentadas em seguida), optamos por utilizar apenas as estruturas das fases  $\gamma$  e h.



**Figura 19.** Resultado dos refinamentos Rietveld realizado nos filmes de WO<sub>3</sub> calcinadas a pressão ambiente a (a) 400 °C e (b) 500 °C e a pressão de 1mtorr a (c) 400 °C e (d) 500 °C. Os inserts mostram a porcentagem de fase monoclínica e hexagonal em cada amostra. (A autora).

Ao analisarmos a **Figura 19**, a primeira observação interessante é que, os filmes tratados termicamente a pressão ambiente (**Figura 19a** e **19b**) apresentam uma fração relativamente maior de fase hexagonal que os filmes calcinados a 10 mtorr (**Figura 19c** e

**19d).** Esse é um indicativo de que o ambiente em que o tratamento térmico é realizado afeta significativamente na recristalização dos filmes de WO<sub>3</sub>. Este fato pode estar relacionado a tendência a formação de vacâncias de O<sub>2</sub> (V<sub>o</sub>) e isto poderá desfavorecer a formação da fase hexagonal observada. Esta hipótese precisa ser melhor investigada e será o foco de trabalhos futuros.

Na **Tabela 5** são apresentados os principais resultados estruturais tanto da fase monoclinica quanto hexagonal obtidos por meio dos refinamentos Rietveld. A primeira observação relevante a ser feita é que, comparando os filmes tratados termicamente com a mesma pressão, não é possível observar variações significativas nos parâmetros de rede de ambas as fases e, conseqüentemente, no volume da célula unitária com a variação da temperatura. Entretanto, ao comparar os parâmetros das amostras tratadas termicamente em diferentes pressões, verificamos que o volume das células unitárias dos filmes tratados termicamente a pressão atmosférica apresenta volumes relativamente maiores em relação aos tratados a 10 mtorr. Este resultado também pode estar relacionado à formação de V<sub>O</sub> nos filmes tratados termicamente a 10 mtorr, e será investigado em maiores detalhes em trabalhos futuros.

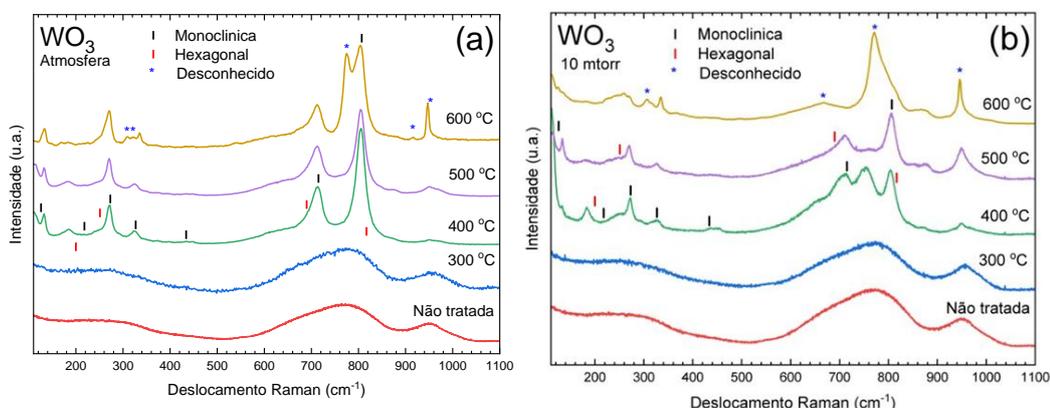
**Tabela 5** - Dados estruturais dos filmes de WO<sub>3</sub> obtidos por meio do refinamento Rietveld.(A autora).

Parâmetros	Condição de Tratamento Térmico			
	Atmosfera		1 mtorr	
	400 °C	500 °C	400 °C	500 °C
	<b>Monoclinica – P121/c</b>			
a (Å)	7,31366(8)	7,3170(7)	7,2868(9)	7,3214(8)
b (Å)	7,52643(8)	7,5265(7)	7,5088(9)	7,4942(7)
c (Å)	10,559(1)	10,5653(1)	10,515(1)	10,569(1)
β (°)	133,290(5)	133,307(4)	133,279(4)	133,312(4)
Volume (Å <sup>3</sup> )	423,07(2)	423,41(5)	418,85(8)	421,96(1)
Tamanho Médio dos Cristalitos (nm)	52(2)	56(4)	30(1)	28(2)
	<b>Hexagonal – P63/mcm</b>			
a (Å)	7,3471(8)	7,3467(7)	7,323(1)	7,332(1)
c (Å)	7,5847(8)	7,5973(9)	7,587(3)	7,565(3)
Volume (Å <sup>3</sup> )	354,56(9)	355,12(7)	352,44(8)	352,17(7)
Tamanho Médio dos Cristalitos (nm)	101(7)	91(3)	26(3)	27(5)

Utilizando a equação de Scherrer (PATTERSON, 1939), foi possível estimar o tamanho médio dos cristalitos presentes nos filmes. Como pode ser observado na Tabela 5, ao compararmos as amostras tratadas termicamente na mesma pressão, constatamos que a temperatura não afeta significativamente no tamanho dos cristalitos. Entretanto, ao compararmos as amostras tratadas termicamente em diferentes pressões, verificamos que as que foram tratados a 10 mtorr apresentam cristalitos significativamente menores para ambas as fases do que os que foram calcinados em pressão ambiente. A ocorrência de cristalitos

menores pode estar relacionada a uma maior quantidade de defeitos que impedem o crescimento das regiões cristalinas com a temperatura. Esta hipótese seria outra evidência de que o tratamento térmico realizado a baixas pressões poderia estar favorecendo a formação de  $V_O$  nos filmes de  $WO_3$ .

Para complementar a caracterização estrutural dos filmes de  $WO_3$  tratados a diferentes temperaturas e pressões, foram realizadas medidas de espalhamento Raman cujos espectros estão apresentados na **Figura 20**. Como pode ser observado tanto na **Figura 20a** quanto **20b**, os filmes não tratados termicamente e os tratados termicamente a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  não apresentam picos definidos, indicando uma estrutura amorfa. Este resultado corrobora com o que foi observado por DRX. As amostras não tratadas e as tratadas termicamente a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  apresentam duas bandas relativamente largas centradas em  $\sim 760\text{ cm}^{-1}$  e  $950\text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas podem estar relacionadas a modos *stretching* da tungstita ( $WO_3 \cdot H_2O$ ), uma estrutura baseado em óxido de tungstênio intercalada com moléculas de água (DANIEL *et al.*, 1987). Para comprovar a existência desta estrutura, será necessário refazer as medidas de Raman em frequências acima de  $1000\text{ cm}^{-1}$ , onde é possível encontrar mais modos vibracionais do  $WO_3 \cdot H_2O$  (DANIEL *et al.*, 1987).



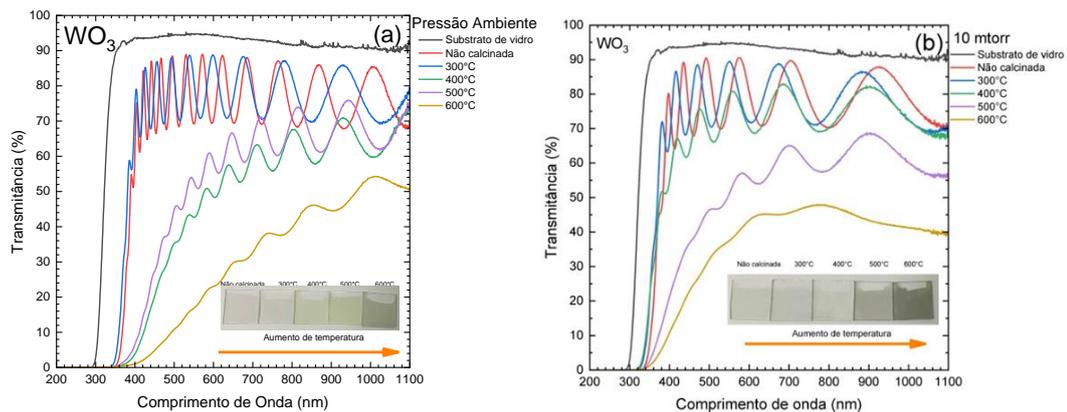
**Figura 20.** Medidas de espectroscopia Raman dos filmes de  $WO_3$  calcinados a (a) pressão ambiente e (b) 10mtorr, em diferentes temperaturas. (A autora).

Ao realizarmos tratamentos térmicos acima de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , os espectros Raman apresentam picos intensos e bem definidos, indicando que, a partir desta temperatura, há a recristalização destes filmes (**Figura 20**). Comparando as amostras tratadas termicamente a pressão ambiente (**Figura 20a**), podemos observar que os espectros relacionados às amostras tratadas termicamente a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  e  $500\text{ }^\circ\text{C}$  apresentam poucas diferenças. Os picos observados podem ser atribuídos a modos vibracionais tanto da fase monoclinica e hexagonal, como identificado pelos símbolos pretos e vermelhos, respectivamente, na **Figura 20a**. Para a fase monoclinica, é possível dividir em três regiões principais:  $900\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ ,  $400\text{-}200\text{ cm}^{-1}$  e abaixo de  $200\text{ cm}^{-1}$

que correspondem, respetivamente, a modos *stretching*, modos de deformação e modos de rede (DANIEL *et al.*, 1987). Já para a fase hexagonal, os modos acima de 200  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a vibrações do tipo *stretching* das ligações O-W-O, enquanto que os modos abaixo de 200  $\text{cm}^{-1}$  são modos de rede (DANIEL *et al.*, 1987). Nas amostras tratadas termicamente a 10 mtorr (**Figura 20b**) também é possível observar os mesmos picos, indicando a presença das mesmas fases. Entretanto, na amostra tratada termicamente a 400 °C e 10 mtorr, observamos um pico em  $\sim 752 \text{ cm}^{-1}$ , que, em princípio, não está relacionado a nenhuma das duas fases. Até o momento, não encontramos referências que nos indiquem de qual estrutura este pico poderia estar relacionado. O fato das medidas de DRX não indicarem a presença de fases diferentes da monoclinica e hexagonal, é um dos pontos que dificultam a identificação da origem deste pico. De qualquer forma, em trabalhos futuros, a investigação da origem deste pico será um dos focos de estudo.

Ainda analisando a **Figura 20**, observamos que as amostras tratadas termicamente a 600 °C apresentam novos picos Raman centrados em  $\sim 307 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 771 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 916 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 945 \text{ cm}^{-1}$ , indicando a presença de uma nova fase cristalina, da mesma forma que foi observado por DRX (**Figura 18**). Entretanto, dependendo da pressão que foi realizada o tratamento térmico, há diferenças significativas entre os espectros Raman. Na **Figura 20a** é possível observar que os novos picos possuem a mesma razão de intensidade com os picos da fase monoclinica, enquanto que os picos relacionados à fase hexagonal, que nas temperaturas mais baixas de tratamento já possuía pouca intensidade, não podem mais ser claramente observados. Já quando o tratamento é realizado a 10 mtorr, tanto os picos relacionados à fase hexagonal quanto monoclinica, perdem intensidade, sendo possível identificar claramente apenas os novos picos. Além disso, também observamos uma banda larga centrada em  $\sim 666 \text{ cm}^{-1}$  que não é claramente observada quando o tratamento foi feito a pressão ambiente (**Figura 20b**). Outro comportamento distinto das amostras tratadas termicamente a 10 mtorr é que, o pico em  $\sim 945 \text{ cm}^{-1}$  pode ser detectado já no espectro da amostra tratada termicamente a 400 °C. Um comportamento semelhante também foi observado nas medidas de DRX realizadas nas amostras tratadas a 600 °C (**Figura 18**), indicando que a presença desta nova fase pode ser favorecida pelo tratamento a baixas pressões. Para ajudar no esclarecimento destas complexas mudanças de fase observadas nos filmes de  $\text{WO}_3$ , em trabalhos futuros, serão realizadas medidas de DRX com variação de temperatura *in situ*, permitindo uma análise detalhada de como se dá a recristalização deste material. Estas medidas poderão ser realizadas no equipamento do Labmat do LPP.

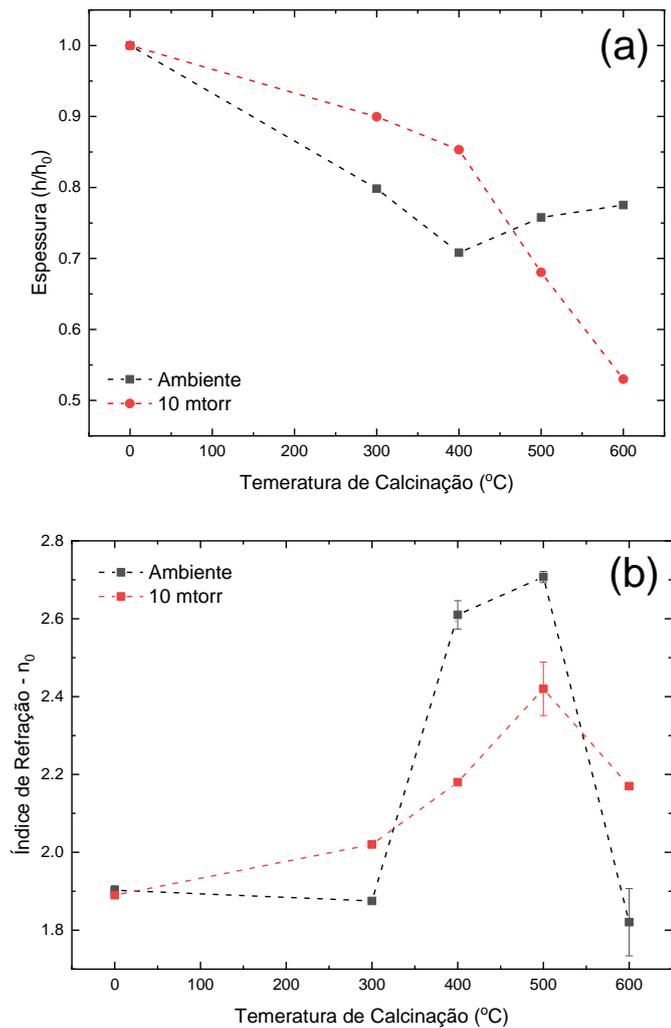
A caracterização óptica básica das amostras foi realizada por intermédio de medidas de transmitância no espectro do ultravioleta-visível ( $\lambda = 190 - 1100 \text{ nm}$ ) à temperatura ambiente sobre os filmes crescidos sobre vidro. Como pode ser observado na **Figura 20**, as medidas de transmitância dos filmes antes do tratamento térmico e as tratadas a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  apresentam uma boa regularidade das franjas de interferência, cujos máximos são próximos ao espectro do substrato de vidro, indicando que a espessura e o índice de refração destes filmes possuem alto grau de homogeneidade. Já para os filmes calcinados a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , apesar de ainda ser possível observar as franjas de interferência, também detectamos uma diminuição da transmitância na região do visível-IR próximo ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ). Este resultado pode estar relacionado a um aumento na absorção óptica sub-gap provocado por um aumento de defeitos nos filmes que, consequentemente, aumenta a densidade de estados eletrônicos no interior do bandgap do material. Além disso, este resultado está em conformidade com a variação de coloração dos filmes a medida que aumentamos a temperatura de calcinação (*insert* da **Figura 21**).



**Figura 21.** Espectros de transmitância dos filmes de  $\text{WO}_3$  calcinados a (a) pressão ambiente e (b) 10mtorr, em diferentes temperaturas. No *insert* é apresentado a foto dos filmes após o tratamento térmico.(A autora).

Por intermédio dos espectros de transmitância e de uma rotina computacional desenvolvida pelo Prof. Dr. Douglas M. G. Leite (ITA) a partir do modelo New Amorphous (HORIBA JOBIN YVON, [s. d.]), foi possível estimar a espessura (**Figura 22a**), índice de refração extrapolado para energia zero ( $n_0$ ) (**Figura 22b**) e coeficiente de absorção  $\alpha$  (**Figura 23**) dos filmes. Antes de realizar a análise destes resultados, é importante salientar que o conjunto de amostras calcinadas a pressão ambiente e 10 mtorr correspondem a duas deposições distintas que foram realizadas com os mesmos parâmetros. Entretanto, os filmes que foram tratados termicamente a pressão ambiente inicialmente (antes do tratamento) possuíam espessura da ordem a 1300 nm enquanto que os tratados a 10 mtorr possuíam

espessura da ordem de 700 nm. Até o momento não encontramos uma razão para esta diminuição de espessura de uma deposição para outra, e tampouco é possível assegurar que esta diferença não afeta tanto as propriedades ópticas quanto as estruturais estudadas anteriormente. Desta forma, um dos objetivos de trabalho futuros será realizar os mesmos tratamentos em um conjunto de amostras depositadas juntas, a fim de minimizar variações da espessura inicial.



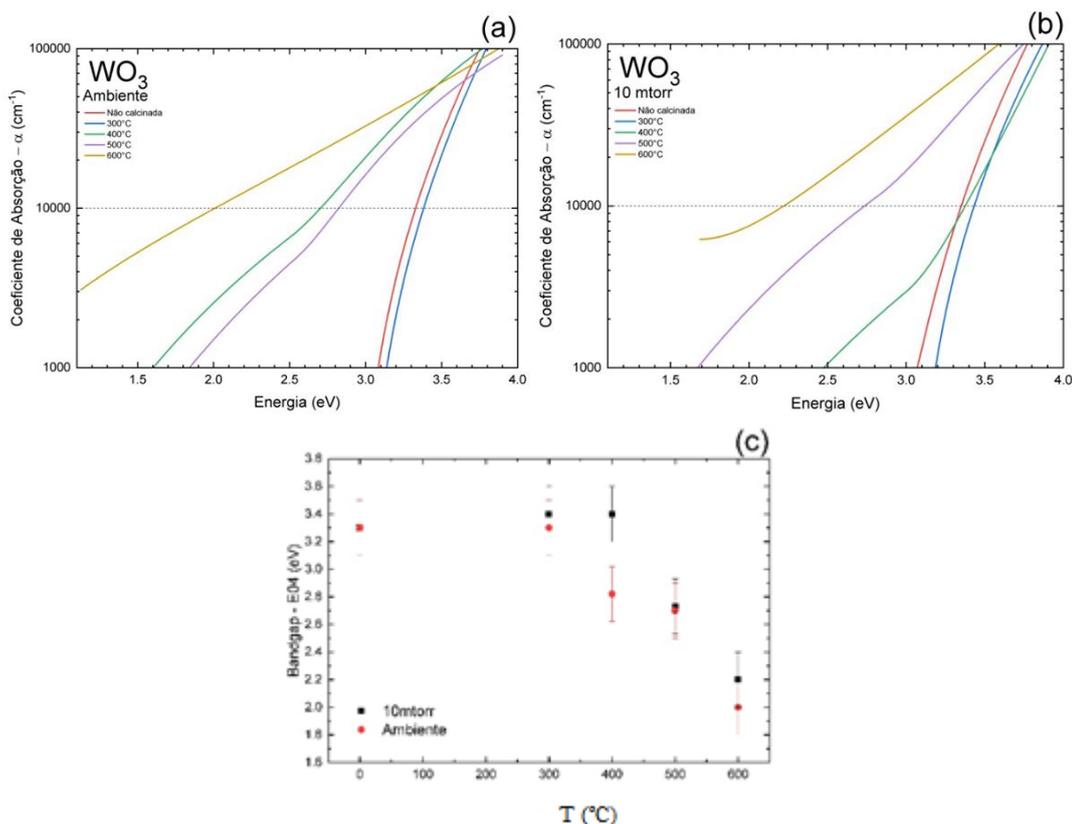
**Figura 22.** Variação da (a) razão das espessuras e (b) do índice de refração  $n_0$  dos filmes de WO<sub>3</sub> em função da temperatura do tratamento térmico. Os resultados foram obtidos por meio das medidas de transmitância. As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos. (A autora).

Na **Figura 22a** é apresentado a variação da razão entre a espessura do filme tratado termicamente em relação a espessura do filme não tratado. Como pode ser observado, a medida que aumentamos a temperatura do tratamento, a espessura do filme tratado a 10 mtorr tende a diminuir, chegando a uma perda de ~50% da espessura inicial. Já o filme tratado a pressão ambiente apresenta uma queda que se mantém em ~20 % em todas as temperaturas.

Isto pode ser uma tendência de que o tratamento térmico a baixas pressões poderá provocar uma perda do material depositado a medida que a temperatura for aumentando, o que pode corroborar com a hipótese de uma maior quantidade de  $V_O$  nestes filmes. Apesar disso, é importante ressaltar que, como pode ser observado na **Figura 21**, os filmes tratados termicamente acima de 400 °C apresentam uma forte absorção na região das franjas de interferência, o que pode influenciar no cálculo das espessuras. Desta forma, para comprovar este resultado, se faz necessário a realização de medidas de perfilometria mecânica.

Na **Figura 22b** são apresentados os valores do  $n_0$  para os filmes tratados a diferentes temperaturas e pressões. Antes do tratamento os filmes apresentam um valor de  $n_0 \sim 1,9$ . Entretanto, a medida que aumentamos a temperatura do tratamento térmico, os filmes apresentam uma tendência de aumento de  $n_0$ , chegando a  $\sim 2,4$  e  $\sim 2,7$  para os filmes tratados a pressão de 10 mtorr e pressão ambiente, respectivamente. Este resultado já era esperado pois o tratamento térmico tende a produzir uma densificação dos filmes e que filmes mais densos possuem maior índice de refração (WASHIZU *et al.*, 2003). Neste sentido, também é possível estimar que os filmes tratados a pressão ambiente são mais densos que os filmes tratados a 10 mtorr. Este resultado é outro indicativo de que a presença de  $V_O$  nos filmes calcinados a 10 mtorr também podem estar afetando suas propriedades ópticas. Já quando os filmes são tratados a 600 °C, há uma diminuição do valor de  $n_0$ , principalmente do filme tratado em pressão ambiente (**Figura 22b**). Esta diminuição pode estar relacionada tanto à perda de material dos filmes (**Figura 22a**) quanto à formação da nova fase cristalina observada por DRX e espalhamento Raman.

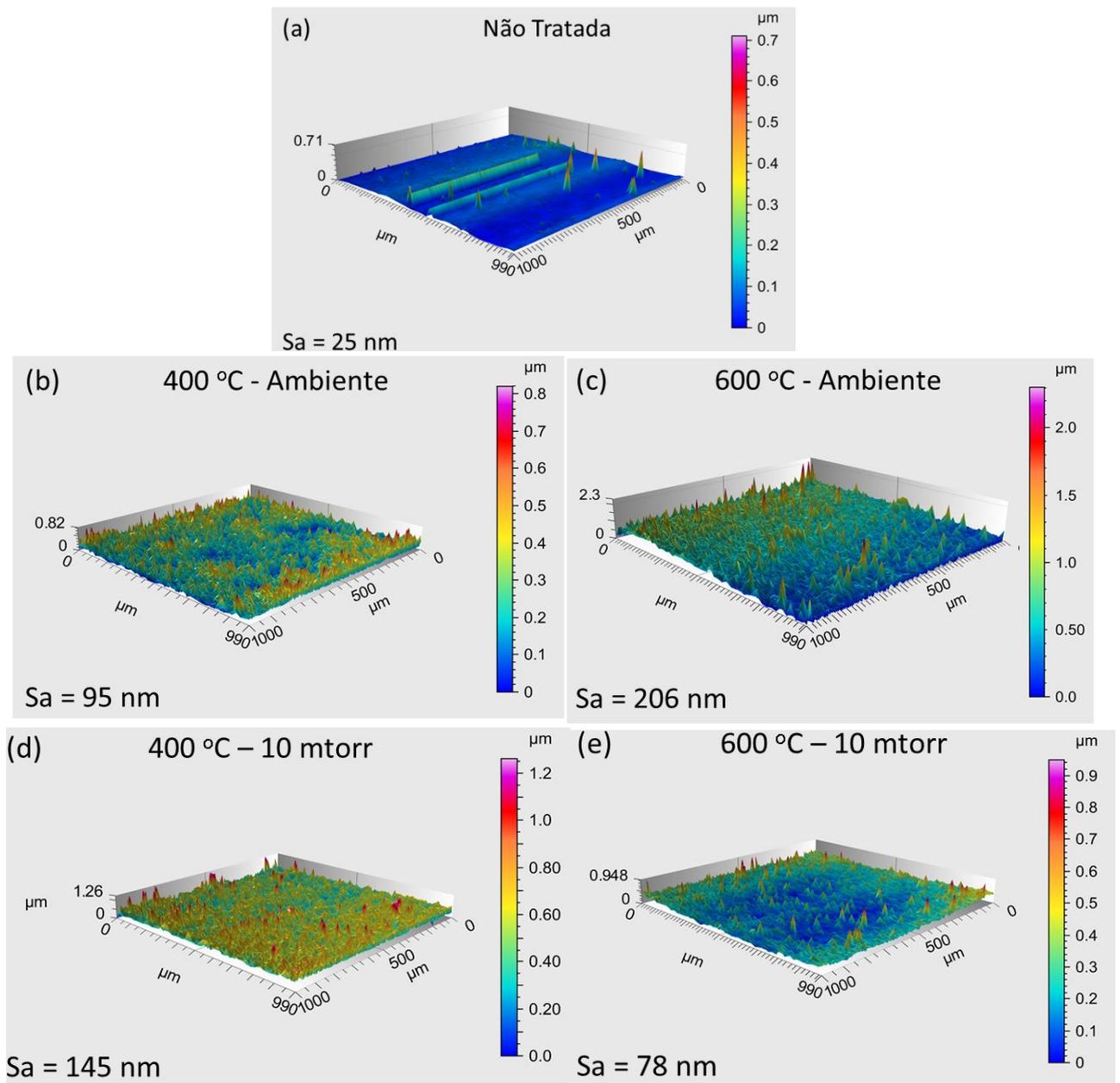
A **Figura 23** apresenta os valores de  $\alpha$  em função da energia para os filmes de  $WO_3$  tratados a diferentes temperaturas e pressões. Como pode ser observado, em ambas as condições de tratamento térmico, há uma tendência de aumento dos valores de  $\alpha$  para baixas energias a medida que aumentamos a temperatura de tratamento térmico. Este é uma confirmação do aumento dos estados de defeito no interior do *bandgap* que discutimos anteriormente.



**Figura 23.** Variação do coeficiente de absorção  $\alpha$  dos filmes de WO<sub>3</sub> calcinados a (a) pressão ambiente e (b) 10 mtorr, em diferentes temperaturas. As linhas tracejadas indicam a posição em que  $\alpha$  vale 10000 cm<sup>-1</sup>. (c) variação do bandgap  $E_{04}$  em função da temperatura de tratamento térmico. (A autora).

Utilizando os dados de  $\alpha$  em função da energia, foi possível estimar o *bandgap*  $E_{04}$  dos filmes (FREEMAN; PAUL, 1979; STREET, 1991). Este valor estimado do *bandgap* está relacionado à energia em que o valor de  $\alpha$  corresponde a 10000 cm<sup>-1</sup> (linha tracejada na **Figura 23**). Como pode ser observado na **Figura 23c**, antes do tratamento térmico, os filmes apresentam um valor de *bandgap* de 3,3(2) eV. Uma vez que o valor de *bandgap* esperado para o WO<sub>3</sub> *bulk* é de 2,62 eV (transição indireta) (KOFFYBERG; DWIGHT; WOLD, 1979), o maior valor encontrado pode estar relacionado a efeitos quânticos devido ao pequeno tamanho dos clusters de WO<sub>3</sub> (WASHIZU *et al.*, 2003). Entretanto, a medida que aumentamos a temperatura de tratamento, há uma diminuição deste valor. As amostras tratadas termicamente a 500 °C apresentam valores de  $E_{04}$  de 2,7(1) eV, valor esperado para o WO<sub>3</sub>. Já o filme tratado a 600 °C apresenta um valor  $E_{04}$  de 2,2(2) eV o que pode estar relacionada à presença da nova fase cristalina e será melhor investigado no futuro. Vale ressaltar que a diminuição do *bandgap* ocorre de forma semelhante tanto para os filmes tratados termicamente a pressão ambiente quanto a 10 mtorr, com exceção da amostra tratada termicamente a 400 °C.

Outra observação importante é que o aumento da temperatura e as diferentes condições de pressão de tratamento térmico podem afetar diretamente a rugosidade superficial dos filmes, o que implicaria em um maior espalhamento da luz incidente e, conseqüentemente, uma diminuição na confiabilidade dos valores de *bandgap* encontrados. Desta forma, com o intuito de sanar esta dúvida, foram realizados mapeamentos da superfície utilizando um perfilômetro mecânico. Na **Figura 24** são apresentados os mapas superficiais de alguns dos filmes de  $\text{WO}_3$  tratados termicamente a pressão ambiente e 10 mtorr.



**Figura 24** . Mapas da rugosidade superficial dos filmes de  $\text{WO}_3$  (a) não tratado termicamente e tratados a 400 °C e 600 °C a pressão ambiente (b e c, respectivamente) e 10 mtorr (d e e, respectivamente). Em cada mapa estão apresentados os valores da rugosidade superficial  $S_a$ . (A autora).

Por meio dos mapas superficiais apresentados na **Figura 24**, foi possível estimar o valor de rugosidade superficial média ( $S_a$  – Altura Média Aritmética) que expressa, em valor absoluto, a diferença de altura de cada ponto em relação à média aritmética da superfície, valor este que normalmente é usado para avaliar a rugosidade de superfícies (ZHU; LOU; MAJEWSKI, 2020). Como pode ser observado, a amostra não tratada termicamente (**Figura 24a**) apresenta um valor de  $S_a$  de ~25 nm. O aumento da temperatura de tratamento térmico faz com que este valor aumente significativamente. Entretanto, a variação na rugosidade apresenta uma dependência significativa da atmosfera em que o tratamento foi realizado. Para os filmes tratados a pressão atmosférica, primeiro observamos um aumento para ~95 nm (**Figura 24b**) e ~206 nm (**Figura 24c**) para o filme tratado a 400 °C e 600 °C, respectivamente. Já para os filmes tratados a 10 mtorr, primeiro observamos um aumento para ~145 nm (**Figura 24d**) no filme tratado a 400 °C e uma diminuição para ~78 nm (**Figura 24e**) para o filme tratado a 600 °C. Estes resultados precisam ser melhor explorados a fim de entender a origem deste comportamento. Para isso, serão realizadas novas medidas mais detalhadas em mais de uma região da mesma amostra para obtermos um valor mais confiável de rugosidade. Além disso, também serão realizadas medidas de perfilometria nas amostras calcinadas a 300 °C e 500 °C, obtendo assim um panorama geral da influência do tratamento térmico e da pressão na rugosidade das amostras. Além disso, medidas de transmitância utilizando uma esfera integradora serão fundamentais para sanar quaisquer dúvidas relacionadas ao comportamento das propriedades ópticas dos filmes.

## 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizado um estudo sobre a influência da pressão e da temperatura de tratamento térmico em filmes de  $\text{WO}_3$  crescidos pela técnica de *DC Magnetron Sputtering*. Apesar de este ser apenas os primeiros passos desta linha de pesquisa e dado o caráter investigativo de estudo, foi possível chegar a algumas conclusões preliminares:

- Os filmes crescidos a temperatura ambiente têm estrutura amorfa, com indícios de formação de  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;
- O tratamento térmico realizado com temperatura maior ou igual a  $400^\circ\text{C}$  induz a cristalização dos filmes em estruturas monoclinica (P121/c) e hexagonal (P63/mcm);
- Os tratamentos térmicos realizados a  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$  e 10 mtorr induzem a um aumento na concentração de vacâncias de oxigênio dos filmes de  $\text{WO}_3$ ;
- O aumento da temperatura de tratamento térmico provoca um aumento na absorção óptica dos filmes na região da luz visível, juntamente com uma diminuição do *bandgap* e um aumento do índice de refração.

## 7. TRABALHOS FUTUROS

Como foi possível constatar no texto desta dissertação, ainda há muitas dúvidas e pontos a serem explorados no que tange a produção de filmes de  $\text{WO}_3$  visando sua aplicação como sensores de gás resistivos. Desta forma, a seguir, estabelecemos alguns passos a serem desenvolvidos nas próximas etapas deste trabalho:

- Realizar medidas de DRX e espalhamento Raman mais detalhadas e testar novas estruturas cristalinas do  $\text{WO}_3$  no refinamento Rietveld das amostras tratadas a  $600^\circ\text{C}$ , a fim de identificar a nova fase cristalina;
- Realizar medidas de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) para quantificar a evolução da quantidade de  $\text{V}_\text{O}$  com a temperatura e pressão de tratamento térmico;
- Realizar medidas de DRX variando a temperatura *in situ*, e acompanhar a evolução da cristalinidade dos filmes de  $\text{WO}_3$ ;
- Avaliar o efeito da temperatura e pressão de tratamento térmico na rugosidade dos filmes utilizando medidas de AFM e novas medidas de perfilometria;
- Realizar medidas de transmitância e refletância utilizando um espectrômetro acoplado a uma esfera integradora;

- Caracterização e estudo das propriedades dos filmes depositados em silício;
- Deposição de novos filmes sobre substratos de Si(100) com máscaras específicas para realizar testes de detecção de gás em colaboração com o Prof. Dr. Luis Fernando da Silva da UFSCar.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- AFZAL, A. et al. NO<sub>x</sub> sensors based on semiconducting metal oxide nanostructures: progress and perspectives. *Sensors Actuators B: Chemical*, v. 171, p. 25-42, 2012.
- ANTON, R. Thin films and surfaces: heterogeneous nucleation and growth. Disponível em: <[http://www.physnet.uni-hamburg.de/iap/group\\_ds/research/nucleation.html](http://www.physnet.uni-hamburg.de/iap/group_ds/research/nucleation.html)>, acesso em: 20/07/2022.
- ASHBY, M.F. A first report on sintering diagrams. *Acta Metallurgica*, v.22, p.275-289, 1974.
- BARSAN, N., KOZIEJ, D., WEIMAR, U., Metal oxide-based gas sensor research: How to? *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, 121, 1, 18-35. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.09.047>
- BARSOUM, M.W. Fundamentals of ceramics. New York: McGraw-Hill International, 1997. Cap.10, p.331-390: Sintering and grain growth.
- BEJAOU, A., et. al., Theoretical and experimental study of the response of the CuO 85 gas sensor under ozone. *Sensors and Actuators B*, 2014, 190, 8. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.06.084>
- BIELAWSKI, M. Development of unbalanced magnetron sputtered Al–Mo coatings for cadmium replacement *Surface and Coatings Technology* 179 (2004) 10-17.
- Bignozzi. A.C, Caramori. S., Cristino. C. , Argazzi. R., Medac L. and Tacca. A. Nanostructured photoelectrodes based on WO<sub>3</sub>: applications to photooxidation of aqueous electrolytes. *Chemical Soc. Rev.*, v. 42, p. 2228-2246, 2013.
- BUNSHAH, Rointan F. Deposition Technologies for films and coatings, developments cadmium replacement. *Surface and Coatings Technology* 179 (2004) .
- CHIANG, Y.-M.; BIRNIE III, D.P.; KINGERY, W.D. Physical ceramics: Principles for ceramics science and engineering. New York: John Wiley & Sons, 1997. Cap.5, p.371-420: Microstructure.
- COBLE, R.L. Sintering crystalline solids. I. Intermediate and final stage diffusion models. *Journal of Applied Physics*, v.32, n.5, p.787-792, 1961.
- COBLE, R.L. Sintering crystalline solids. II. Experimental test of diffusion models in powder compacts. *Journal of Applied Physics*, v.32, n.5, p.793-799, 1961.
- DANIEL, M. F.; DESBAT, B.; LASSEGUES, J. C.; GERAND, B.; FIGLARZ, M. Infrared and Raman study of WO<sub>3</sub> tungsten trioxides and WO<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O tungsten trioxide hydrates. **Journal of Solid State Chemistry**, vol. 67, no. 2, p. 235–247, 1987. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(87\)90359-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90359-8).
- DEGEN, T.; SADKI, M.; BRON, E.; KÖNIG, U.; NÉNERT, G. The HighScore suite. **Powder Diffraction**, vol. 29, no. S2, p. S13–S18, 30 Dec. 2014. DOI 10.1017/S0885715614000840. Available at: [https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0885715614000840/type/journal\\_article](https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0885715614000840/type/journal_article).
- Deposição Magnetron Sputtering para resistência à corrosão. Florianópolis, 1995. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina. Rio Grande do sul, cap. 10, p.145-157, 2014.

FIGUEIRA, Daniel Sampaio, BILAC, Sérgio Artur Bianchini. Aplicação de um sistema de deposição Magnetron Sputtering resistência à corrosão. Florianópolis, 1995. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina.

FLEISCHER, M.; LEHMANN, M. Solid State Gas Sensors – Industrial Application, Springer, 2012.

FREEMAN, E. C.; PAUL, W. Optical constants of rf sputtered hydrogenated amorphous Si. **Physical Review B**, vol. 20, no. 2, p. 716–728, 1979. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.20.716>.

FREUND, L. B, SURESH, S. Thin film materials Stress, defect formation and surface evolution. Cambridge University Press: Cambridge. 2003.

GERMAN, R.M. Sintering theory and practice. New York: John Wiley & Sons, 1996. Cap. 6, p.225-306: liquid-phase sintering.

GUTMACHER, D. et al. Gas sensor technologies for fire detection. *Sensors Actuators B: Chemical*. v.175, p.40, 2012. <http://preview.britannica.co.kr/spotlights/nobel/photo/obraggl001a4.gif>, consultado em 15-09-2022.

HORIBA JOBIN YVON. New Amorphous Dispersion Formula. [s. d.]. Available at: <https://pdf4pro.com/amp/view/new-amorphous-dispersion-formula-horiba-22f70f.html>. Accessed on: 11 Dec. 2022.

IPCC. Intergovernmental Panel on Climate Change Climate Change 2014 Synthesis Report, Disponível em (<http://www.ipcc.ch/index.htm>) acessado em 18 de jun 2022.

JOHNSON, D.L. A general model for the intermediate stage of sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, v.53, n.10, p.574-577, 1970.

KOFFYBERG, F. P.; DWIGHT, K.; WOLD, A. Interband transitions of semiconducting oxides determined from photoelectrolysis spectra. **Solid State Communications**, vol. 30, no. 7, p. 433–437, 1979. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(79\)91182-7](https://doi.org/10.1016/0038-1098(79)91182-7).

KUMAR, P.; MORAWSKA, L.; MARTANI, C.; BISKOS, G.; NEOPHYTOU, M.; SABATINO, S.; BELL, M.; NORFORD, L.; BRITTER, R. The rise of low -cost sensing for managing air pollution in cities. *Environment International*, v. 75, p. 199-205, 2015.

LI, N.; STUBHAN, T.; LUECHINGER, N. A.; HALIM, S. C.; MATT, G. J.; AMERI, T.; BRABEC, C. J. Inverted structure organic photovoltaic devices employing a low temperature solution processed WO<sub>3</sub> anode buffer layer. *Organic Electronics*, v. 13, n. 11, p. 2479-2484, 2012.

LIU, Z.; MIYAUCHI, M.; YAMAZAKI, T.; SHEN, Y. Facile synthesis and NO<sub>2</sub> gas sensing of tungsten oxide nanorods assembled microspheres. *Sensors and Actuators B : Chemical*, v. 140, n. 2, p. 514-519, 2009.

MARDARE, C. C., HASEEL, A. W., Review on the versatility of tungsten oxide coatings. *Phys Status Solidi.*, 2019, A 216:190004-7. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.201900047>

MILLER, D. R., et. al., Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing: A review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 204, 250-272. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.07.074>

- MIRZAEI, A.; NERI, G. Microwave-assisted synthesis of metal oxide nanostructures for gas sensing application: A review. *Sensors and Actuators B*, v. 237, p. 749–775, 2016.
- MIRZAEI, A.; PARK, S.; KHEEL, H.J.; SUN, G.J.; LEE, S.; LEE, C. ZnO-capped nanorod gas sensors, *Ceramics International*, v. 42, p. 6187–6197, 2016.
- PATTERSON, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. **Physical Review**, vol. 56, no. 10, p. 978–982, 15 Nov. 1939. DOI 10.1103/PhysRev.56.978. Available at: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.56.978>.
- RAHAMAN, M.N. Ceramic processing and sintering. New York: Marcel Dekker, 1995. Cap.11, p.583-595: Problems of sintering.
- RICKERBY, D.S, MATTHEWS, A. Advanced surface coatings: A handbook of surface engineering. Glasgow: Blackie & Son, 1991. 368p.
- RIETVELD, H. M. The Rietveld method. **Physica Scripta**, 2014. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/89/9/098002>.
- Ruth Hinrichs e Marcos Vasconcelos. Espectroscopia Micro-Raman. Técnicas instrumentais não-destrutivas aplicadas a gemas no Rio Grande do Sul, Universidade Federal de Santa Catarina, Ser DKG, 44 (1996).
- SILVA, L. F., et. al., BTEX gas sensor based on hematite microrhombuses. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 326, 128817. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128817>
- SMITH. D. L. Thin-Film Deposition: Principles and Practice. EUA: R. R. Donnelley & Sons Company, 1995. 615p.
- STAERZ, A.; WEIMAR, U.; BARSAN, N. Understanding the potential of WO<sub>3</sub> based sensors for breath analysis. **Sensors (Switzerland)**, vol. 16, no. 11, 2016. <https://doi.org/10.3390/s16111815>.
- STREET, R. A. **Hydrogenated Amorphous Silicon**. [S. l.]: Cambridge Solid State Science Series, 1991.
- WASHIZU, E. YAMAMOTO, A. Y.ABE, M.KAWAMURA, K.SASAKI. Optical and electrochromic properties of RF reactively sputtering WO<sub>3</sub> films. *Solid State Ionics*, v. 165, p. 175-180, 2003.
- YAMAZOE, N.; SHIMANOE, K. Basic approach to the transducer function of oxide semiconductor gas sensors. *Sensors and Actuators B*, v. 160, p. 1352–1362, 2011.
- YANG, J., LIM, H., HAN, S. Influence of binders on the sensing and electrical characteristics of WO<sub>3</sub>-based gas sensors. *Sensors and Actuators B*, v. 60, p. 71-77, 1999.
- ZAININGER K. H AND REVEZS A. G. Ellipsometry: a valuable tool in surface research. *RCA Review*, v. 25, n. 1, p. 85-115, 1964.
- ZHENG, H.; OU, J. Z.; STRANO, M. S.; KANER, R. B.; MITCHELL, A.; KALANTAR-ZADEH, K. Nanostructured tungsten oxide - Properties, synthesis, and applications. **Advanced Functional Materials**, vol. 21, no. 12, p. 2175–2196, 2011. <https://doi.org/10.1002/adfm.201002477>.
- ZHU, Z.; LOU, S.; MAJEWSKI, C. Characterisation and correlation of areal surface texture with processing parameters and porosity of High Speed Sintered parts. **Additive Manufacturing**, vol. 36, p. 101402, Dec. 2020. DOI 10.1016/j.addma.2020.101402. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214860420307740>.