

MATERIAIS PARA SENSORES DE INFRAVERMELHO¹

Marcelo Silva Bortolini de Castro²
Carlos Luiz Ferreira³
Roberto Ribeiro de Avillez⁴

Resumo

Foram produzidos, por pulverização catódica, filmes finos de diferentes óxidos de vanádio para aplicação em bolômetros. O processamento dos filmes foi a partir de um alvo de V_2O_5 de alta pureza (99,9%). Variando-se a atmosfera de deposição e a temperatura dos substratos, foi possível obter V_2O_3 , V_5O_9 , VO_2 e V_2O_5 . Do ponto de vista de sua aplicação tecnológica, o filme de melhor resultado apresentou um TCR de $-1,8\%.K^{-1}$. Objetivando facilitar a compreensão do leitor, este trabalho apresenta uma breve explanação sobre sensores de infravermelho, com ênfase nos bolômetros.

Palavras-chave: Sensor de infravermelho; Bolômetro; Óxido de vanádio; TCR

INFRARED SENSORS MATERIALS

Abstract

Vanadium oxide thin films for application in bolometers were deposited by magnetron sputtering. The source was used a 99,9% pure V_2O_5 target. The deposition atmosphere and substrate temperature were varied to provide different oxides formation: V_2O_3 , V_5O_9 , VO_2 and V_2O_5 . The best result for bolometer application provided a $-1,8\%.K^{-1}$ TCR. A short explanation about infrared sensors, especially bolometers, is presented to help the reader understand this technology.

Key words: Infravermelho; Detector; Bolômetro; Óxido de vanádio; Nanoestrutura.

¹ Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil

² Engenheiro Metalúrgico, Mestre, Aluno de Doutorado do Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro - RJ

³ Físico, Doutor, Professor do Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro - RJ

⁴ Membro da ABM, Engenheiro Metalúrgico, PhD, Professor da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rio de Janeiro-RJ

1 INTRODUÇÃO

Os avanços tecnológicos na área dos sensores de infravermelho vêm ampliando a sua gama de aplicações e propiciando a expansão do seu mercado. Embora ainda hoje esta tecnologia seja dominada por poucos países no mundo, como EUA, Inglaterra, França, Rússia, Japão e China, alguns outros como Israel, Espanha e Brasil, vêm realizando suas pesquisas buscando sua inserção neste seletivo grupo.

Todo sensor é em essência um transdutor, ou seja, transforma um sinal físico (mecânico, térmico, magnético, elétrico, óptico ou químico) em um outro, de características diferentes, que sejam mais adequadas à percepção humana ou ao processamento da informação. No caso dos sensores de infravermelho, a sua finalidade é transformar a radiação eletromagnética incidente sobre o sensor, em faixas de comprimento de onda que variam de 0,8 μm à 14 μm , em um sinal elétrico de saída. Este sinal elétrico pode ser utilizado para acionar a abertura de uma porta, soar uma campainha de alarme ou até mesmo, numa aplicação mais nobre, formar uma imagem de vídeo.

Além disto, todo corpo emite radiação térmica em função de sua temperatura, sendo esta relação idealmente descrita pela Lei de Planck. Uma lâmpada incandescente comum acesa, por exemplo, mantém seu filamento de tungstênio na temperatura de aproximadamente 2.500 $^{\circ}\text{C}$, correspondendo a um pico de emissão em aproximadamente 1 μm , perceptível tanto na faixa de radiação visível quanto no infravermelho. Entretanto, o corpo humano, com um pico de emissão em 9,3 μm , ou o pneu de um caminhão em deslocamento, por exemplo, emitem diferentes espectros de radiação, que são perceptíveis apenas na faixa do infravermelho, devido às suas baixas temperaturas.

As aplicações dos sensores de infravermelho abrangem várias áreas de interesse. Na medicina e veterinária, a Termometria Cutânea Infravermelha, ou Termografia Infravermelha, por exemplo, é um dos métodos mais avançados de diagnóstico por imagem digital da atualidade. Com o seu auxílio, os médicos são capazes de localizar inúmeras doenças e distúrbios, muitas vezes não detectadas por outros métodos, de forma precoce, não invasiva e sem nenhum contato físico. Além disto, o equipamento é passivo (não emite qualquer tipo de radiação) e o exame é totalmente indolor, podendo ser empregado em crianças e gestantes sem risco algum.

Na área de manutenção, a inspeção termográfica infravermelha permite a visualização de problemas imperceptíveis à visão humana e em locais de difícil acesso, indicando, por exemplo, superaquecimentos devidos a atrito excessivo de peças móveis, mau contato elétrico, falta de lubrificação, rolamentos defeituosos ou gastos, refrigeração insuficiente etc. De modo análogo, regiões indevidamente frias também são facilmente localizadas. Equipamentos de visão termal têm sido muito utilizados também no controle de qualidade, permitindo o monitoramento constante de processos produtivos ou na aplicação de testes de conformidade.

Recentemente, câmeras infravermelhas começaram a ser adaptadas a veículos comerciais, proporcionando melhores condições de visibilidade à noite e sob neblina. Elas aumentam a profundidade do campo visual, em relação ao espectro visível, facilitam a percepção de pedestres, eliminam o ofuscamento da visão pelos faróis dos veículos transitando em sentido contrário e permitem a visualização em condições de neblina ou nevasca. Equipamentos semelhantes vêm sendo instalados em embarcações para semelhantes finalidades.

No ambiente militar, estes sensores ganham maior importância, dado utilizarem uma faixa do espectro eletromagnético não perceptível para os olhos humanos. São utilizados para vigilância, detecção, perseguição de alvos, guiamento de mísseis, identificação de assinatura térmica, telemetria e observação em condições de baixa visibilidade (visão noturna ou diurna, sob nuvem de fumaça, camuflagem ou neblina). A vantagem tática dada por estes equipamentos é tão grande, que pode dizer-se serem os detectores infravermelhos tão importantes no combate atual quanto o próprio armamento. Alguns destes equipamentos, conectados a circuitos internos de televisão, permitem o monitoramento da área externa de aeroportos ou qualquer tipo de instalação, seja ela residencial, industrial ou militar.

A classificação mais comum divide os sensores de infravermelho em Fotodetectores, ou Detectores Quânticos, e Termodetectores, ou Detectores Térmicos.^[1] Os fotodetectores baseiam-se na possibilidade de, num semicondutor, um elétron saltar de um nível de valência para um nível de condução, através da absorção da energia de um fóton, deixando um “buraco” na banda de valência. Sendo assim, estes detectores respondem à incidência de radiação no nível eletrônico, com elevada detectividade e uma resposta muito rápida. Entretanto, nesta classe de detectores, a temperatura é um problema, pois a geração térmica de portadores (pares elétron-buraco) ocasiona um ruído que diminui a sua sensibilidade. Todos os sensores desta classe trabalham resfriados a temperaturas criogênicas, o que, por sua vez, eleva em muito os seus custos. Os materiais mais comumente empregados neste tipo de sensor são InSb e HgCdTe.

Diferentemente, o princípio de funcionamento dos termodetectores baseia-se na alteração de alguma propriedade física do sensor quando o mesmo é aquecido pela radiação incidente. Os termodetectores são, em geral, menos sensíveis (menor responsividade) e mais lentos (maior tempo de resposta), mas apresentam, em contrapartida, maiores faixas espectrais e menores custos. Dentre estes, os mais empregados são os Bolômetros, os quais têm como característica e princípio de funcionamento uma grande variação de resistividade em função da sua temperatura. Os materiais mais empregados para a fabricação destes sensores são o Si e o VO_x (óxido de vanádio com composição estequiométrica variável).

Os bolômetros, sensores diretamente relacionados a este trabalho, constituem-se basicamente de um material termossensível, na forma de filme fino, com elevada variação da resistividade em função da temperatura, fabricado numa estrutura autossustentada ou depositado sobre uma ponte de Si₃N₄^[2] ou outro material que apresente baixa condutividade térmica e alto isolamento elétrico. Toda esta estrutura deve ter uma espessura de apenas algumas centenas de nanômetros^[3] para reduzir a inércia térmica do sistema e atingir um tempo de resposta da ordem de alguns milissegundos, necessário para a geração de uma imagem de vídeo.

Sobre este filme é comum depositar-se uma camada absorvedora de radiação infravermelha do tipo ouro negro, exatamente para aumentar a absorbância do conjunto. Além disto, em estruturas matriciais, é necessário um circuito integrado de leitura para fazer a varredura de cada elemento sensor da matriz, liberando um sinal de saída que, após o devido processamento, forma uma imagem térmica de um objeto. A Figura 1 apresenta uma representação esquemática de um bolômetro.



Figura 1 - Configuração básica de um microbolômetro, elemento de uma matriz de termodetectores.

O material termossensível atualmente mais utilizado nos bolômetros comerciais é o óxido de vanádio (VO_x). Seu coeficiente de variação da resistividade, ou TCR (Temperature Coefficient of Resistance) é da ordem de $-2 \text{ \%} \cdot \text{K}^{-1}$, o que é cerca de 5 a 10 vezes maior que dos metais^[4]. Além disto, quando comparado aos demais materiais, os filmes de óxido de vanádio apresentam menor ruído $1/f$.^[5] A equação 1 define o TCR.

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

Existem mais de 10 diferentes óxidos de vanádio, variando desde VO (V^{+2}) até V_2O_5 (V^{+5}).^[6] Embora o dióxido de vanádio (VO_2) apresente elevado TCR ($-3\% \cdot \text{K}^{-1}$), em temperaturas próximas à ambiente, o mesmo apresenta uma transição metal-semicondutor a 68°C , o que não é desejável para um sensor bolométrico,^[7] pois limita sua faixa de trabalho. Além disto, existe grande dificuldade na obtenção de uma única fase, pois, na maioria das vezes, o filme fino obtido é uma mistura de fases, ou seja, uma mistura de vários óxidos de vanádio, sendo então denominado VO_x .^[8]

Os filmes de VO_x podem ser obtidos por processos químicos sol-gel,^[9-12] evaporação por feixe de elétrons,^[13] evaporação resistiva,^[14] ablação por pulsos de laser^[15-16] e pulverização catódica,^[17-24] sendo esta última a técnica de melhor reprodutibilidade e mais comumente utilizada.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram produzidos filmes finos de VO_x utilizando a técnica de pulverização catódica com radiofreqüência, assistida por um campo magnético permanente (RF magnetron sputtering). O equipamento foi desenvolvido no próprio Instituto Militar de Engenharia (IME), utilizando um conjunto de bomba mecânica selada a óleo modelo E2M12, fabricada pela Edwards, e uma bomba turbomolecular modelo TPH330 da Pfeiffer. A rádio freqüência adotada no sistema é de 13,56 MHz (padrão), gerada por uma fonte de RF fabricada pela Advanced Energy, modelo RFX 600, conectada a um casador automático de impedância, modelo ATX, do mesmo fabricante, e ao catodo MAK III, desenvolvido pela US GUN. A entrada de oxigênio e argônio foi ajustada através de controladores de fluxo de massa modelos MFC 2179A de 10 e de 100 sccm, respectivamente. A pressão do sistema foi monitorada por um medidor de pressão capacitivo (Baratron), modelo 626A01TDE, todos da MKS.

Os filmes, depositados sobre substratos de vidro, foram produzidos utilizando-se um alvo de 3 polegadas de diâmetro por 1/8 de polegada de espessura de pentóxido de divanádio (V_2O_5) com 99,9% de pureza, fabricado pela Kurt J. Lesker

Company. O argônio utilizado para o plasma era puro (99,999%), produzido pela White Martins.

Foram mantidos constantes: a distância alvo substrato de 55mm; a pressão total de deposição, em 1×10^{-2} Torr; e a potência aplicada sobre o catodo, de 125 W. Variaram-se os parâmetros atmosfera de deposição e a temperatura do substrato. Foram feitas deposições em atmosfera de argônio com 0, 3, 5 e 20% de oxigênio. Os substratos foram aquecidos às temperaturas de 27 (ambiente) e 300 °C.

Os filmes foram analisados posteriormente por: difração de raios X, utilizando-se um difratômetro SIEMENS, modelo D 5000; espectroscopia por fotoelétron excitado por raios X (XPS), utilizando-se um espectromicroscópio de superfícies da Kratos Analytical, modelo XSAM HS; e microscopia de força atômica, utilizando-se um microscópio modelo NanoWizard 1M Plus da JPK Instruments. A variação da resistência do filme em função da temperatura foi avaliada em condições de baixo vácuo, empregando-se um sistema projetado e montado no IME. O aquecimento do filme sob análise era obtido empregando-se uma placa Peltier, ligada a uma fonte variável de tensão modelo MPL-3303 da Minipa. A variação da resistência do filme em função da temperatura era coletada, processada e digitalizada por um processador de sinais XPLOER GLX da Pasco Scientific's.

3 RESULTADOS

Foram obtidos diferentes óxidos de vanádio. Os filmes depositados em uma atmosfera de argônio, com 0% de O₂, e à temperatura ambiente foram classificados, no ensaio de difração de raios X, como V₅O₉. Nas mesmas condições atmosféricas, mas a 300°C, geraram-se filmes finos de V₂O₃. Em atmosferas com 80% de Ar e 20% O₂, tanto na temperatura ambiente como a 300°C, foram produzidos filmes de V₂O₅. Filmes finos produzidos com 5%, 3% e 1% de O₂, tanto à temperatura ambiente como a 300°C, mostraram-se instáveis, sendo possível perceber visualmente a transformação de fase dos mesmos pela mudança na sua coloração, em um período de tempo inferior a cinco semanas. A existência de fases metaestáveis em óxidos de vanádio já foi citada em outros trabalhos^[25-26]. Esta instabilidade ainda é objeto de estudo e foge ao escopo deste trabalho.

Os filmes caracterizados como V₂O₅ apresentaram alta resistência, da ordem de MΩ, e ruído elevado. Os filmes caracterizados como V₂O₃ eram condutores, com resistência de apenas alguns ohms e quase não variaram em função da temperatura.

Do ponto de vista tecnológico, o material termossensível mais adequado para um bolômetro deve ter uma variação de resistividade em função da variação de sua temperatura (TCR) elevada, linear e com o mínimo de ruído. Sendo assim, o filme de melhor resultado para aplicação em bolômetros foi a amostra produzida em atmosfera de argônio com 0% de O₂ e sem aquecimento do substrato (mantido à temperatura ambiente de aproximadamente 27°C). Estes filmes apresentaram TCR de $-1,8\% \cdot K^{-1}$, cuja curva de caracterização é apresentada na Figura 2.

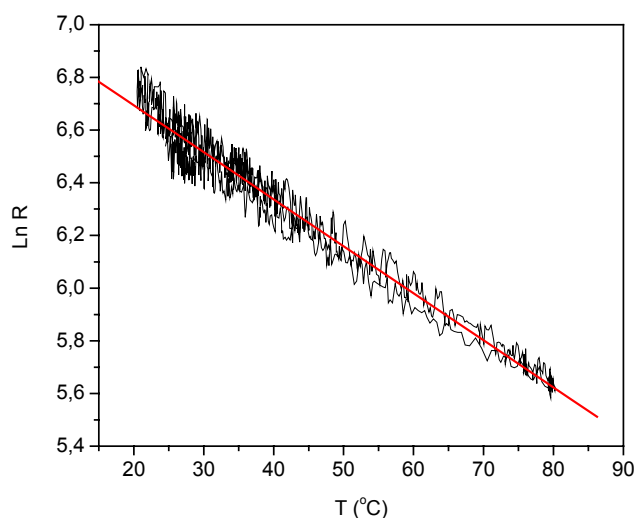


Figura 2 – Caracterização elétrica da amostra produzida em atmosfera de argônio, à temperatura ambiente. O gráfico apresenta a variação da resistência do filme em função da sua temperatura.

A caracterização por difração de raios X desta mesma amostra, utilizando-se a técnica de incidência rasante, demonstrou que o filme era muito pouco cristalino. O difratograma (Figura 3) mostra apenas um pico de baixa intensidade, centrado em 29,55 graus, correspondente à difração dos planos $(\bar{2}20)$ da fase V_5O_9 .

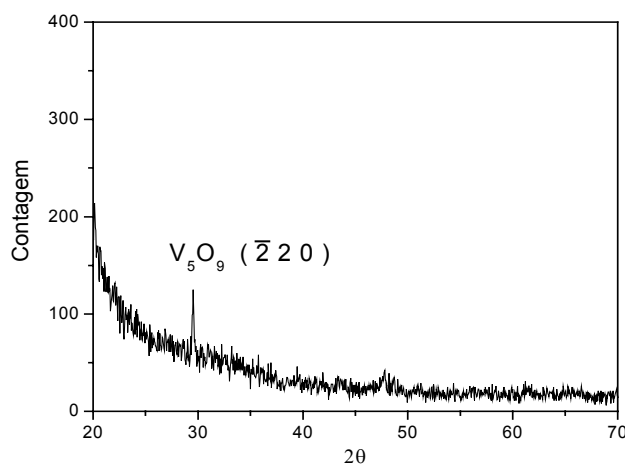


Figura 3 – Difratograma da amostra produzida em atmosfera de argônio, à temperatura ambiente.

Medidas de XPS foram realizadas em ambiente de ultra-alto vácuo, empregando-se a radiação $K\alpha$ do magnésio como fonte excitadora, com energia de 1253,6 eV e potência de 65W. Como referência de energia de ligação, foi utilizado o valor 284,8 eV para o componente principal do pico 1s do carbono, associado à hidrocarbonetos comumente adsorvidos na superfície. O ensaio revelou, através da deconvolução dos picos, a presença pelo menos duas dentre as fases V_2O_3 , VO_2 e V_2O_5 , em todas as amostra analisadas. A figura 4 apresenta o resultado da amostra produzida em atmosfera de argônio, com 0% de O_2 , e à temperatura ambiente. Conforme pode ser observado, esta amostra apresenta picos em 515,17 e 516,8 eV,

correspondente às energias de ligação do V_2O_3 e do V_2O_5 , respectivamente. Esta mesma amostra foi classificada como V_5O_9 no ensaio de difração de raios X.

A aparente discordância entre os resultados dos ensaios de difração de raios X e XPS neste caso pode ser explicada tendo em vista que os ensaios têm fundamentações físicas diferentes. A difração de raios X é uma análise da estrutura cristalina do material, estando, portanto, relacionada ao posicionamento atômico, enquanto que o ensaio de XPS analisa a energia de ligação entre os átomos (neste caso entre V e O). Além disto, não foi encontrada qualquer referência bibliográfica para a energia de ligação associada à fase V_5O_9 que permitisse alguma comparação.

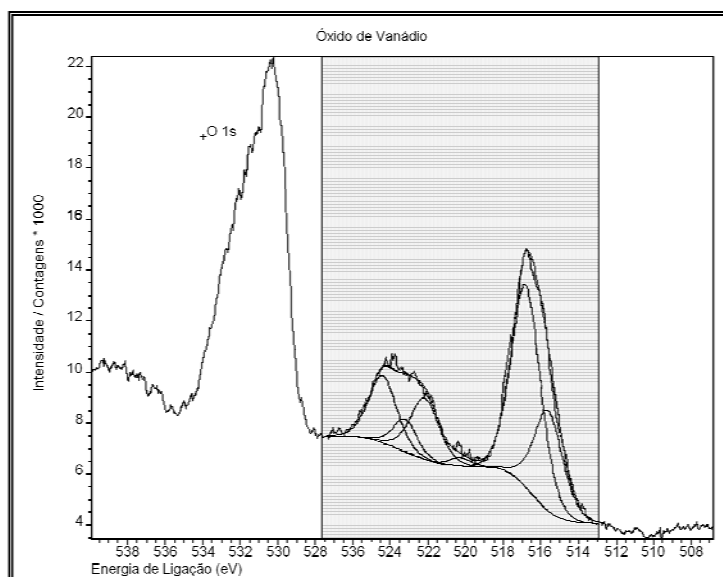


Figura 4 – Espectro de XPS da amostra produzida em atmosfera de argônio, à temperatura ambiente.

Através da microscopia de força atômica (Figura 5) da amostra produzida em atmosfera de argônio, com 0% de O_2 e à temperatura ambiente, foi possível observar que a rugosidade média da superfície dos filmes era de 2,6 nm, compatível com filmes finos de óxido de vanádio depositados à temperatura ambiente.^[6] Os grãos apresentaram formato regular com tamanho médio de 57 nm.

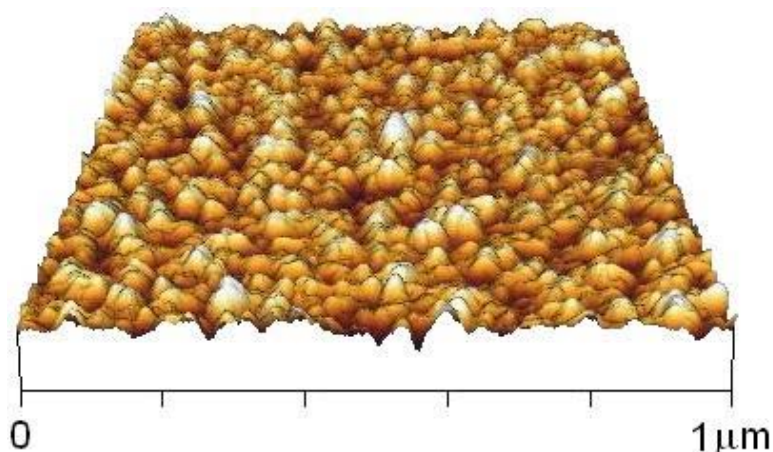


Figura 5 – Imagem de microscopia de força atômica da amostra produzida em atmosfera de argônio, à temperatura ambiente.

4 CONCLUSÃO

Variando-se a atmosfera de deposição e a temperatura dos substratos é possível obter diferentes óxidos de vanádio. Foram produzidos filmes finos de óxido de vanádio, pela técnica de pulverização catódica, utilizando-se um alvo de V_2O_5 , que apresentaram TCR igual a $-1,8\%.K^{-1}$ e baixo ruído. Embora este valor seja inferior aos parâmetros de equipamentos comerciais, o resultado pode ser considerado satisfatório para aplicação em sensores de infravermelho tipo bolômetro.

Agradecimentos

Agradecemos ao Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE - RJ, na pessoa da Prof. Renata Antoun Simão, pela utilização do microscópio de força atômica; ao Prof. Pedro Nascente, da UFSCar, pelas análises de XPS; e à FINEP, pelo suporte financeiro ao projeto.

REFERÊNCIAS

- 1 VINCENT, J. D.. Fundamentals of Infrared Detector Operation and Testing. New York. Wiley-Interscience Publication. Pág. 25-40 (1989).
- 2 WANG, H., YI, X. & LI, Y. Fabrication of VO_2 films with low transition temperature for optical switching applications. Optic Communications 256, pp 305-309 (2005).
- 3 LI, G. et al. Thermal simulation of micromachined bridge and self-heating for uncooled VO_2 infrared microbolometer. Sensor and Actuators A 126, pp. 430-435 (2006).
- 4 CHEN, S. et al. Smart VO_2 tin film for protection of sensitive infrared detectors from strong laser radiation. Sensor and Actuators A 115, pp. 28-31 (2005).
- 5 WANG, H. Fabricating microbolometer array on unplanar readout integrated circuit. International Journal of Infrared and Millimeter Waves, vol. 26, Nr 5, pp.751-762 (2005).
- 6 CHO, C. et al. Current-induced metal-insulator transition in Vox thin film prepared by rapid-thermal-annealing. Thin Solid Films 495, pp. 375-379 (2006).
- 7 RAJENDRA KUMAR, R. T. et al. Pulsed laser deposited vanadium oxide thin films for uncooled infrared detectors. Sensors and Actuators A 107, pp. 62-67 (2003).
- 8 WANG S. B. et al. VO_x thin films obtained by ion beam sputtering and oxidation process. Surface & Coatings Technology 191, pp. 330-334 (2005).
- 9 BÉTEILLE, F., MAZEROLLES L. & LIVAGE, J.. Microstructure and metal-insulating transition of VO_2 thin films. Materials Research Bulletin 34, pp. 2177-2184 (1999).
- 10 LU, S., HOU, L. & GAN, F.. Surface analysis and phase transition of gel-derived VO_2 thin films. Thin Solid Films 353, pp. 40-44 (1999).
- 11 DACHUAN, Y. et al. High quality vanadium dioxide films prepared by an inorganic sol-gel method. Materials Research Bulletin 31, pp. 335-340 (1996).
- 12 TAKAHASHI, I., HIBINO, M. & KUDO T.. Thermochromic $V_{1-x}W_xO_2$ thin films prepared by wet coating. Japanese Journal of Applied Physics 35, pp L438-L440 (1996).
- 13 MADHURI K. V. et al. Physical investigations on electron beam evaporated V_2O_5 - MoO_3 thin films. Materials Science and Engineering B86, pp. 165-171 (2001).

- 14 CHIARELLO, G. et al. XPS and AFM characterization of a vanadium oxide film on TiO_2 (100) surface. *Applied Surface Science* 99, pp. 15-19 (1996).
- 15 MAAZA, M. et al. Direct production of thermochromic VO_2 thin film coatings by pulsed laser ablation. *Optical Materials* 15, pp. 41-45 (2000).
- 16 SOLTANI, M.. Thermochromic vanadium dioxide smart coatings grown on Kapton substrates by reactive pulsed laser deposition. *J. Vac. Sci. Technol. A* 24(3), May/Jun (2006).
- 17 CHEN, C. et al. Linear uncooled microbolometer array based on VO_x thin films. *Infrared Physics & Technology* 42, pp. 87-90 (2001).
- 18 SCHLAG, H. J. & SCHERBER, W.. New sputter process for VO_2 thin films and examination with MIS-elements and C-V measurements. *Thin Solid Films* 366, pp. 28-31 (2000).
- 19 CUI, J., DA, D. & JIANG, W.. Structure characterization of vanadium oxide thin films prepared by magnetron sputtering methods. *Applied Surface Science* 133, pp. 225-229 (1998).
- 20 WANG, X. J., et al. XRD and Raman study of vanadium oxide thin films deposited on fused silica substrates by RF magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, Vol.177, pp. 8-14 (2001).
- 21 WANG, S. B., ZHOU, S. B. & Yi, X.J.. Preparation of Homogeneous VO_x thin films by ion beam sputtering and annealing process. *Vacuum* 75, pp. 85–90 (2004).
- 22 WANG, H., YI, X. & CHEN, S.. Low temperature fabrication of vanadium oxide films for uncooled bolometric detectors. *Infrared Physics & Technology* 47, pp. 273–277 (2006).
- 23 SHISHKIN, N.Y. et al. Doped vanadium oxides phase transitions vapors influence. *Sensors and Actuators B* 108, pp. 113–118 (2005).
- 24 CHEN, S. et al. Vanadium oxide thin films deposited on silicon dioxide buffer layers by magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 497, pp. 267 – 269 (2006).
- 25 KRISHNA, M. G., DEBAUGE, Y. & BHATTACHARVA, A. K. X-ray photoelectron spectroscopy and spectral transmittance study of stoichiometry in sputtered vanadium oxide films. *Thin Solid Films* 312, pp. 116-122 (1998).
- 26 HAN, Y. et al. Enhanced characteristics of an uncooled microbolometer using vanadium-tungsten oxide as a thermometric material. *Applied Physics Letters* 86, 254101 (2005).