AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Caracterização óptica de filmes finos de NbOx obtidos por sputtering reativo

Guilherme Scheidt

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Marina Fuser Pillis**

**São Paulo
2014**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Caracterização óptica de filmes finos de NbOx obtidos por sputtering reativo

Guilherme Scheidt

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Marina Fuser Pillis**

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2014

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Dra. Marina Fuser Pillis, minha orientadora, pela orientação segura, simpatia e confiança.

Ao Mestre Sri Chinmoy, pela companhia no caminho.

À minha família, amigos e em especial ao meu filho Juan Francisco de Azevedo Scheidt pelo apoio e motivação.

À empresa Prest Vácuo Ltda e ao engenheiro Oswaldo Pereira Vilela da Silva Jr. pela deposição dos filmes de nióbio.

À CBMM pelo fornecimento do alvo de nióbio.

Ao técnico de laboratório Marcos Rodrigues Antonio e ao especialista de laboratório Dr. Tiago Fiorini da Silva do LAMFI (Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos) do Instituto de Física da USP, pela contribuição neste trabalho.

A Dra. Roseli F. Gennari do LACIFID (Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação) do Instituto de Física da USP pelo auxílio no uso dos equipamentos.

Ao Dr. Marcus Paulo Raele do Centro de Lasers e Aplicações do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), pela ajuda e colaboração neste trabalho.

Aos técnicos do LSI da Escola Politécnica da USP, Nelson Ordonez e Ricardo Rangel pelo auxílio no uso dos equipamentos.

A todos os professores do programa que não mediram esforços para transmitir e ensinar os seus conhecimentos ao longo desses anos de jornada. Aos assistentes do programa que sempre se mostraram presentes e prestativos, meu reconhecimento e agradecimento.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) que introduziu este programa de pós-graduação, inovando no ensino acadêmico.

Obrigado a todos.

Caracterização óptica de filmes finos de NbO_x obtidos por sputtering reativo

Guilherme Scheidt

Resumo

Filmes finos de óxido de nióbio têm sido usados em muitas aplicações tecnológicas. Existem pelo menos três óxidos estáveis de nióbio: NbO, NbO₂ e Nb₂O₅ e cada um deles tem propriedades específicas. O Nb₂O₅ é a forma termodinamicamente mais estável e apresenta propriedades físicas e químicas únicas, como alto índice de refração, band gap largo, excelente estabilidade química e resistência à corrosão, baixa absorção óptica no campo da luz visível até regiões próximas ao infra-vermelho, sendo amplamente utilizados como filtros de interferência óptica de alta qualidade. Neste trabalho foram depositados filmes de óxido de nióbio por meio da técnica de sputtering reativo sobre substratos de silício e borossilicato. Os filmes finos foram obtidos com vazão de oxigênio variando entre 15 e zero sccm. O objetivo deste trabalho foi a caracterização das propriedades ópticas dos filmes. Foram avaliados o índice de refração e a espessura pela técnica de elipsometria, o band gap pelo método de Tauc e a razão atômica e a densidade superficial por meio de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS). Foram obtidos espectros de transmitância e refletância por Espectrofotometria UV/Vis/NIR e o coeficiente de extinção foi calculado pelo método de Hong. Todos estes parâmetros são importantes para aplicação em dispositivos ópticos. Nos filmes depositados com vazão de oxigênio de 15 sccm foi observado que o índice de refração aumenta com o aumento da espessura dos filmes e que o composto formado foi Nb₂O₅. Para uma vazão de 2,0 sccm foi encontrado o composto NbO₂ e o filme apresentou alta absorção óptica. Os resultados sugerem que outros óxidos de nióbio ou nióbio metálico foram incorporados nos filmes conforme o fluxo de oxigênio foi diminuído. Foi observada uma relação direta entre a diminuição da vazão de oxigênio durante a deposição e um aumento da quantidade de nióbio nos filmes, acompanhados de um aumento do índice de refração e da densidade superficial.

Optical characterization of NbO_x thin films obtained by reactive sputtering

Guilherme Scheidt

Abstract

Niobium oxide thin films have been used in many technological applications. There are at least three stable niobium oxides: NbO, NbO₂ and Nb₂O₅ and each one has specific properties. The Nb₂O₅ is the most stable thermodynamically form having unique physical and chemical properties such as high refractive index, wide band gap, excellent chemical stability and corrosion resistance, low optical absorption in the field of visible light to near the infrared regions, being widely used as high quality optical interference filters. In this work niobium oxide thin films were deposited by reactive sputtering technique on silicon and borosilicate substrates. The films were obtained by using oxygen flow rates varying from 15 up to zero sccm. The objective of this work was the optical characterization of niobium oxide films. The refractive index and the thickness were evaluated by ellipsometry technique, the band gap by TAUC method and the atomic ratio and the surface density by means of Rutherford backscattering spectrometry (RBS). Spectral transmittance and reflectance spectrophotometry by UV / Vis / NIR curves were obtained and the extinction coefficient was calculated by the method of Hong. All of these parameters are important for application in optical devices. In the films deposited with oxygen flow of 15 sccm it was observed that the refractive index increases with increasing thickness of the films and analyzes indicated that Nb₂O₅ forms for when a flow rate of 15 sccm is used. For a flow rate of 2.0 sccm it was found NbO₂ and a high optical absorption. As the flow of oxygen used in the deposition of the films was decreased, there were signs that were incorporated in the films other oxides of niobium or niobium metal itself. A direct relationship between decreased of oxygen flow during deposition and a increase in niobium quantity in the films, accompanied by an increase in the refractive index and surface density was observed.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Uma representação esquemática de não estequiometria em sólidos iônicos. Em (a) um Ti^{2+} está ausente e a neutralidade elétrica é mantida pela presença de dois Ti^{3+} . Em (b) um átomo de zinco neutro ocupa uma posição intersticial na estrutura cristalina (1).	16
Figura 2 - Esquema do processo experimental de Sputtering DC.	17
Figura 3 - Propagação de onda segundo o princípio de Huygens (30).	21
Figura 4 - (a) Fotografia mostrando a reflexão e a refração de um feixe de luz incidindo em uma superfície horizontal de vidro. (b) Uma representação de (a) usando raios. Os ângulos de incidência θ_1 , de reflexão θ_1' e de refração θ_2 estão indicados (30).	22
Figura 5 - Exemplo de uma curva de dispersão retirada da referência (28) e adaptada, do índice de refração variando com o comprimento de onda de uma amostra de Nb_2O_5 com espessura de 126.9 nm e 6,0 sccm de vazão de oxigênio depositada sob pressão de 0.3Pa.	23
Figura 6 - (a) Dois átomos de cobre separados por uma grande distância. (b) Cada átomo de cobre possui 29 elétrons, distribuídos em várias subcamadas (30).	26
Figura 7 - Bandas de energia em um sólido cristalino típico. Como mostra a ampliação, cada banda é formada por níveis de energia muito próximos (30).	26
Figura 8 - Exemplo de bandas de energia num isolante. As partes pautadas denotam bandas preenchidas. O nível mais alto preenchido está separado do nível mais baixo da camada seguinte por um intervalo proibido de largura E_g que recebe o nome de band gap. (36).	27
Figura 9 - Equipamento para deposição de filmes finos por sputtering.	29
Figura 10 - Esquema do arranjo experimental de RBS (40).	31
Figura 11 - Fotografia da esfera integrado acoplada ao espectrofotômetro com a amostra do filme de óxido de nióbio com vazão de 15 sccm de oxigênio sobre substrato de borossilicato colocada no porta amostras e o feixe de luz incidindo.	36
Figura 12 - Filmes de óxido de nióbio depositados sobre silício com 15 sccm de vazão de oxigênio. (a) secção transversal do filme obtido após 15 minutos de deposição; (b) secção transversal do filme obtido após 30 minutos de deposição; (c) análise por EDS do filme.	38

Figura 13 - Difração de raios-X de 20 a 80° para amostras de filmes finos de óxido de nióbio sobre substrato de silício (100).	38
Figura 14 - Espectro de RBS de óxido de nióbio sobre substrato de silício com tempo de deposição de 15 minutos e vazão de oxigênio de 15 sccm.	39
Figura 15 - Espectro de RBS de óxido de nióbio sobre substrato de borossilicato com tempo de deposição de 60 minutos e vazão de oxigênio de 7,5 sccm. .	42
Figura 16 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal do filme.....	47
Figura 17 - Filme de óxido de nióbio obtido com 15,0 sccm de oxigênio, dividido em seis regiões para análise de espessura.	48
Figura 18 - Aumento do índice de refração com a diminuição da vazão de oxigênio (em sccm) obtido pela técnica de deposição química de vapor assistida por plasma (PECVD), adaptado da referencia (54).....	51
Figura 19 - Gráfico da taxa de deposição pela vazão de oxigênio para as amostras da segunda etapa de deposição com suas vazões de oxigênio variando de 2,0 sccm até 15,0 sccm e potência do equipamento de sputtering em 100W.....	53
Figura 20 - Gráfico da taxa de deposição pela vazão de oxigênio obtidos da referência (12) com a vazão de oxigênio variando de 0 sccm até 15 sccm e potência de deposição em 300 W.....	54
Figura 21 - Porcentagem da transmitância em função do comprimento de onda obtidos do equipamento espectrofotômetro modelo CARY 500 Scan UV-Vis-NIR.....	55
Figura 22 - A parte referente à borda de absorção do gráfico de transmitância pelo comprimento de onda da Figura 21 foi destacada e ampliada.....	57
Figura 23 - Gráfico usado para obtenção do valor do band gap para amostra de óxido de nióbio sobre substrato de borossilicato com vazão de 7,5 sccm de oxigênio.....	58
Figura 24 - Gráfico usado para obtenção do valor do band gap para amostra de óxido de nióbio sobre substrato de borossilicato com vazão de 2,0 sccm de oxigênio. As duas retas indicam um valor para o dióxido de nióbio assim como a outra para o pentóxido de nióbio.	59
Figura 25 - Exemplo de um gráfico utilizado para a obtenção da energia de Urbach. Um ajuste da parte linear da curva nos fornece através da Eq. 9 o valor da energia de Urbach.....	61
Figura 26 - Porcentagem da refletância em função do comprimento de onda obtidos do equipamento espectrofotômetro modelo CARY 5000 Scan UV-Vis-NIR.....	62
Figura 27 - Gráfico do coeficiente de extinção “k” para os filmes de óxido de nióbio.	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de deposição e amostras utilizadas nas duas etapas de deposição, pressão de deposição: 0,084 Pa.	29
Tabela 2 - Resultados das espessuras e índices de refração médios para os filmes de óxido de nióbio em substrato de silício, com vazão de oxigênio de 15 sccm e comprimento de onda do feixe laser do elipsometro em $\lambda = 632,8$ nm.	40
Tabela 3 - Resultados da razão atômica e densidade superficial obtidos por RBS para as amostras de borossilicato referentes à segunda etapa de deposição e densidade atômica de nióbio presente nos filmes de óxido de nióbio.	43
Tabela 4 - Valores das densidades superficiais dos elementos constituintes dos filmes de óxido de nióbio fornecidas diretamente da análise do programa SIMNRA dos espectros de RBS.	45
Tabela 5 - Tabela feita a partir do modelo da seção 4.2.3.1 com os valores da densidade superficial de Nb, O e Ar que podem reagir para formar Nb_2O_5 estequiométrico. Neste modelo, considera-se os átomos que sobram como contaminações.	46
Tabela 6 - Tabela com as densidades dos filmes de nióbio e impurezas calculadas a partir do modelo da seção 4.2.3.1, que considera que todo o nióbio foi oxidado em Nb_2O_5	46
Tabela 7 - Tabela com as distâncias dos pontos medidos em relação à borda esquerda do filme. Os pontos foram representados em ordem crescente, o ponto mais a esquerda representando a região 1.	48
Tabela 8 - Medidas das espessuras em (nm) e índice de refração para o filme de 15 sccm de vazão de oxigênio em função da região conforme a Figura 17. A média total foi calculada a partir da medida de espessura de todas as regiões.	49
Tabela 9 - Tabela com três medidas do índice de refração do substrato “ns” e coeficiente de extinção “ks” do substrato de borossilicato e seus respectivos valores médios e desvios padrões. As medidas obtidas por elipsometria com feixe incidente de $\lambda = 405,0$ nm.	50
Tabela 10 - Resultados das espessuras médias e índices de refração médios para filmes de óxido de nióbio em substrato de borossilicato, com tempo de deposição de 60 minutos e vazão de oxigênio variando de 15 sccm até 2 sccm. Comprimento de onda do feixe laser do elipsômetro em $\lambda = 405,0$ nm.	50

Tabela 11 - Comparação entre os valores obtidos pela técnica de elipsometria do índice de refração com os resultados da densidade superficial obtidos por RBS.	52
Tabela 12 - Valores calculados da taxa de deposição para as amostras da segunda etapa de deposição.	53
Tabela 13 - Valores da porcentagem de transmitância em relação à vazão de oxigênio utilizada na deposição para um comprimento de onda $\lambda = 550$ nm retirados do gráfico da Figura 21	56
Tabela 14 - Resultados dos cálculos do band gap para filmes de óxido de nióbio em substrato de borossilicato, com tempo de deposição de 60 minutos e vazão de oxigênio variando de 15 sccm até 2 sccm.	60
Tabela 15 - Resultados obtidos da energia de Urbach para as amostras de vazão de oxigênio de 15 à 2,0 sccm.	61
Tabela 16 - Valores do coeficiente de extinção extraídos do gráfico da Figura 26 para o comprimento de onda de $\lambda = 405$ nm. O valor do filme de 2,0 sccm foi obtido por elipsometria e para o filme de 3,5 sccm o comprimento de onda utilizado foi de 457 nm (não foi possível obter o valor para $\lambda = 405$ nm por restrição do método).	65

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVO	14
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	15
3.1 O nióbio, seus óxidos e compostos não-estequiométricos.....	15
3.2 Método de deposição por sputtering reativo	16
3.2.1 Parâmetros de deposição por sputtering para filmes de óxido de nióbio ...	18
3.2.2. Parâmetros de deposição: pressão de deposição e vazão de oxigênio	19
3.3.1 Índice de refração	21
3.3.2 Dispersão	23
3.3.3 Coeficiente de extinção e coeficiente de absorção	23
3.3.4 Reflexão	25
3.4 Bandas de energia e o band gap	25
4 MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1 Parâmetros do processo de deposição para as amostras das duas etapas de deposição.....	28
4.2 Caracterização dos filmes.....	30
4.2.1 Análises por microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS).	30
4.2.2 Análises por DRX.....	30
4.2.3 Análises por Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS).....	31
4.2.3.1 Cálculo da densidade por análises de RBS	32
4.2.4 Elipsometria	34
4.2.5 Espectrofotometria UV/Vis/NIR.....	34
4.2.5.1 Transmitância.....	34
4.2.5.2 Energia de Urbach	35

4.2.5.3 Refletância	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 Resultados referentes aos filmes depositados na primeira etapa	37
5.1.1 Caracterização química e estrutural.....	37
5.1.2 Caracterização por Difração de Raios-X.....	38
5.1.3 Determinação da estequiometria dos filmes	39
5.1.4 Determinação da espessura dos filmes e dos índices de refração	40
5.2 Resultados referentes aos filmes depositados na segunda etapa	41
5.2.1 Determinação da razão Nb/O e da densidade superficial dos filmes	42
5.2.2 Cálculo da densidade do filme de Nb ₂ O ₅ com vazão de oxigênio de 15 sccm.....	44
5.2.3 Cálculo da espessura do filme de Nb-NbO com vazão de oxigênio de 0 sccm.....	47
5.2.4 Avaliação da homogeneidade da espessura e índice de refração do filme	48
5.2.5 Medidas do índice de refração e coeficiente de extinção do substrato	49
5.2.6 Medidas de espessura e índice de refração dos filmes	50
5.2.7 Taxa de deposição da segunda etapa.	52
5.2.8 Análise da transmitância	54
5.2.9 Mudanças na borda de absorção.....	57
5.2.10 Cálculo do band gap	58
5.2.11 Cálculo da energia de Urbach.....	60
5.2.12 Análise da refletância.....	62
5.2.13 Cálculo do coeficiente de extinção.....	64
6. CONCLUSÕES	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68

1 INTRODUÇÃO

O nióbio é um metal de transição de número atômico 41, pertencente ao grupo 5 e 5º período da tabela periódica (1). Às vezes considerado um elemento raro, é de fato mais abundante que o estanho. As maiores reservas de nióbio estão no Brasil, seguido pelo Canadá. Em combinação com o oxigênio é um material-chave para inúmeras aplicações (2).

Filmes de óxidos de nióbio têm sido usados em muitas aplicações tecnológicas como em sensores (3), processos catalíticos (4), revestimentos biocompatíveis (5-7), na indústria de semicondutores (8) e como filtros de interferência óptica de alta qualidade (9). Apesar do grande número de aplicações e das propriedades interessantes, somente um pequeno número de trabalhos sobre preparação e propriedades dos filmes de óxido de nióbio está disponível (10). Uma das dificuldades em se trabalhar com o óxido de nióbio é a complexidade do sistema cristalino, que apresenta grande variedade de formas polimórficas. Existem pelo menos três óxidos estáveis de nióbio: NbO , NbO_2 e Nb_2O_5 e cada um desses óxidos tem propriedades específicas (10).

Pesquisas mais recentes no diagrama de equilíbrio Nb-O revelaram a existência de várias outras fases, pelo menos 12 distinguíveis até agora (11). O composto NbO apresenta supercondutividade a 1,38 K e vem sendo utilizado como resistor em circuitos supercondutores (12). O dióxido de nióbio é um semicondutor e tem se mostrado promissor como suporte para platina na oxidação do metanol e um agente redutor na tecnologia de células a combustível (12). O pentóxido de nióbio tem sido aplicado em várias tecnologias modernas como consequência de suas propriedades físicas e químicas únicas como alto índice de refração, band gap largo, excelente estabilidade química e resistência à corrosão (13) e baixa absorção óptica no campo da luz visível até regiões próximas ao infravermelho (14), sendo amplamente utilizados como uma camada de alto índice de refração em filtros de interferência óptica de alta qualidade (15).

Além disso, filmes de óxido de nióbio exibem comportamento eletrocromico similar ao de outros óxidos de metais de transição como óxidos de tungstênio (WO_3), vanádio (V_2O_5) e irídio (IrO_2) (16).

Artigos recentes descrevem a preparação de filmes de óxido de nióbio utilizando técnicas como anodização (3), sputtering (6,10,11,17,18) e processos sol-gel (7). A deposição do óxido de nióbio a baixas temperaturas conduz à formação de uma estrutura amorfa para espessuras abaixo de um valor crítico (13). Foi mostrado que em filmes obtidos por magnetron sputtering, a razão O/Nb aumenta com a quantidade de oxigênio na câmara de deposição. Entretanto, o teor de oxigênio na fase gasosa necessário para obter uma determinada composição química é difícil de ser extrapolado de um sistema para outro, sendo que o efeito da pressão de deposição e da potência foi ainda menos estudado (10).

De acordo com Jacob et al. (11), Nb_2O_5 é a forma termodinamicamente mais estável, apresentando menor energia livre de formação. Dessa forma, o pentóxido de nióbio deve formar-se sempre que houver oxigênio suficiente durante o processo de sputtering reativo. Entretanto, quando se almeja a formação de outros óxidos, a quantidade de oxigênio fornecida deve ser limitada, para prevenir a formação de Nb_2O_5 . O desafio é encontrar o fluxo de oxigênio necessário para atingir a estequiometria desejada.

Segundo Stenzel et al. (19), o desempenho de revestimentos ópticos depende da acuidade da produção e da reprodutibilidade de parâmetros geométricos dos revestimentos como espessura, rugosidade da superfície e defeitos de concentração (pinholes). Valores de constantes ópticas excelentes, estáveis e reprodutivos de filmes finos, como alto índice de refração e baixo coeficiente de extinção são igualmente necessários. Altos índices de refração são normalmente acompanhados de alto coeficiente de extinção, de forma que o material com o maior índice de refração não necessariamente apresentará o melhor desempenho frente a determinadas aplicações modernas.

Bach (2) expõe a complexidade do sistema nióbio-oxigênio, mostrando a necessidade de novas investigações ao relatar as contradições nos estudos existentes quanto à formação e aos comportamentos físicos e químicos do nióbio e seus óxidos.

Este trabalho está dividido em 5 capítulos. No capítulo 2 é apresentada a revisão da literatura onde é dada ênfase no processo de deposição, seus parâmetros de processo, bem como na complexidade do sistema nióbio-oxigênio. Posteriormente são explicados conceitos da área da física Óptica, que são

relevantes para a compreensão do trabalho. No capítulo 3 são descritos os materiais utilizados para a deposição bem como alguns métodos de caracterização utilizados. No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos, visando analisar a influência do parâmetro de deposição da vazão de oxigênio na composição estequiométrica e propriedades ópticas dos filmes. No capítulo 5 são feitas as conclusões finais do trabalho.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi a caracterização óptica de filmes finos de óxidos de nióbio, depositados sobre silício e borossilicato, obtidos por meio da técnica de 'sputtering' reativo. Foram avaliados o índice de refração, a espessura, o band gap, os espectros de transmitância e refletância, a razão atômica, a densidade superficial, o coeficiente de extinção e a densidade, parâmetros importantes para aplicação em dispositivos ópticos.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 O nióbio, seus óxidos e compostos não-estequiométricos

O metal de transição nióbio, em combinação com o oxigênio, é um material chave para um amplo sistema de aplicações. O sistema nióbio-oxigênio é particularmente complexo e vem sendo amplamente estudado desde o trabalho fundamental de Brauer (20). Contudo muitas questões continuam em aberto e a formação e o comportamento físico e químico dos óxidos de nióbio requerem continuamente novas investigações devido a resultados em parte contraditórios, nos estudos existentes e as suas numerosas aplicações tecnológicas (2).

Acrescentados aos três óxidos estáveis, que são monóxido de nióbio (NbO , condutor), dióxido de nióbio (NbO_2 , semicondutor), e pentóxido de nióbio (Nb_2O_5 , isolante), o sistema Nb-O é complicado pela presença de numerosos estados metaestáveis de óxidos NbO_x com $0 < x < 1$ e $2,0 < x < 2,5$ assim como pela existência de múltiplas formas polimórficas do Nb_2O_5 (2).

Materiais que apresentam composição atômica variável são denominados compostos não estequiométricos e as variações mais extremas ocorrem para sulfetos e óxidos de metais de transição. Por exemplo, é possível preparar cristais de TiO com uma razão atômica de 1 para 1, mas variando as condições de preparação pode-se obter cristais de composição que variam de $\text{Ti}_{0,75}\text{O}$ a $\text{Ti}_{1,44}\text{O}$. Dependendo do método de preparação do cristal, observa-se a ausência de frações variáveis dos íons titânio e óxido em sítios do retículo cristalino que poderiam estar ocupados. Estas variações na composição atômica podem ocorrer sem afetar as propriedades químicas do TiO . Por outro lado, as propriedades ópticas e elétricas do cristal são muito sensíveis à composição atômica do mesmo (1). A Figura 1 mostra esquematicamente que a não estequiometria pode ocorrer em virtude de lacunas no retículo (como no TiO) ou da presença de átomos intersticiais extras (como no ZnO).

Figura 1 - Uma representação esquemática de não estequiometria em sólidos iônicos. Em (a) um Ti^{2+} está ausente e a neutralidade elétrica é mantida pela presença de dois Ti^{3+} . Em (b) um átomo de zinco neutro ocupa uma posição intersticial na estrutura cristalina (1).

Muitos trabalhos mencionam ainda a formação de uma camada de óxido na superfície de filmes de nióbio. Wu relata que é bem conhecido que a superfície do metal Nb é sempre coberta por uma camada do isolante Nb_2O_5 , usualmente com o valor de 6 nm (21). Zhang et al. (22) observam por XPS a formação NbO e NbO_2 na superfície de filmes após exposição ao ar, mas a camada mais externa é de Nb_2O_5 .

3.2 Método de deposição por sputtering reativo

“Sputtering” é um processo de deposição física em fase vapor (PVD), classificado como uma técnica de deposição em condições de não-equilíbrio, onde a estrutura do filme e suas propriedades dependem dos parâmetros de deposição como potencial do catodo, pressão parcial de oxigênio, distância entre o alvo e o substrato (10). Assim, para determinar as condições ótimas para obtenção de determinada composição e microestrutura, é necessário desenvolver um estudo completo da influência das variáveis de processo sobre as propriedades do filme.

O processo envolve a vaporização física (não térmica) de átomos de uma superfície através da transferência energética pelo bombardeamento com partículas de dimensões atômicas. As partículas de alta energia que bombardeiam o alvo, normalmente íons de argônio, são geradas em plasmas de

descarga luminosa (23-25). A descarga luminosa se auto sustenta, e é produzida pela aplicação de um campo elétrico DC (com tensão em torno de 2 a 5 kV) entre dois eletrodos (o alvo negativo, catodo, e o suporte da amostra positivo, anodo) dispostos em oposição dentro de uma câmara, como mostra a Figura 2.

Figura 2 - Esquema do processo experimental de Sputtering DC.

Esta técnica permite a deposição de uma grande variedade de materiais, incluindo alumínio, ligas de alumínio, platina, ouro, titânio, tungstênio, ligas de tungstênio, molibdênio, silício, nióbio. Suas principais características são:

- permite uma deposição uniforme sobre grandes áreas pela utilização de alvos de diâmetro grande;
- controle preciso da espessura pelo controle dos parâmetros de processo;
- controle das propriedades dos filmes como estrutura de grão;
- limpeza da superfície da amostra por sputtering antes da deposição, sem exposição ao ambiente;
- permite a deposição de filmes compostos por multi-camadas, com a utilização de alvos múltiplos.
- proporciona boa adesão entre o filme e o substrato.

A ionização dos átomos de argônio no plasma se processa pelas colisões com elétrons. Para se aumentar a eficiência desta ionização, pode-se confinar os elétrons perto da superfície do alvo por meio de um campo magnético. Neste caso, a técnica é denominada “magnetron sputtering”.

Há ainda o magnetron sputtering reativo, no qual os filmes finos de compostos são depositados a partir de alvos metálicos na presença de um gás reativo, normalmente misturado com o gás inerte de trabalho (geralmente argônio). Óxido de silício, óxidos de nióbio, nitretos, e oxi-nitretos podem ser produzidos assim.

3.2.1 Parâmetros de deposição por sputtering para filmes de óxido de nióbio

As propriedades físicas de filmes isolantes dependem do método de crescimento e dos parâmetros de processo utilizados (26). Os parâmetros de deposição como o potencial no catodo, pressão de oxigênio, distância do alvo ao substrato entre outras, tem uma grande influência na microestrutura e propriedades dos filmes (27)

Serényi et al (28) prepararam filmes de óxido de nióbio via sputtering variando parâmetros de processo como fluxo de oxigênio, pressão na câmara, potencial do catodo e tempo de deposição. Amostras selecionadas foram recozidas ao ar para estudar o efeito do tratamento térmico sobre as propriedades ópticas dos filmes. Os índices de refração obtidos variaram entre 2,26 e 2,30 (medidos para um comprimento de onda de 550 nm). Valores de band gap situaram-se entre 3,29 e 3,46 eV, dependendo das condições do processo de deposição. Os autores consideraram que as diferenças nas propriedades ópticas devem-se à diferença no nível de porosidade, heterogeneidades, rugosidade e estequiometria dos filmes, inclusive os amorfos.

Ramírez et al. (10) estudaram o efeito da pressão na câmara e da voltagem de deposição sobre as propriedades ópticas e elétricas de filmes finos de Nb_2O_5 , obtidos por meio de 'magnetron sputtering' reativo, depositados sobre Si (111). Foram ainda avaliadas propriedades de resistência à corrosão de filmes depositados sobre aço inoxidável. A velocidade de deposição diminuiu com o aumento da pressão de trabalho, e com o aumento do teor de oxigênio. Os filmes obtidos eram amorfos com composição próxima ao Nb_2O_5 e, dentro das condições de deposição estudadas, não foram observadas variações significativas nas propriedades avaliadas. Os resultados apontaram pequeno incremento no índice de refração à medida que a pressão diminuiu, sugerindo

densificação dos filmes em pressões mais baixas. Nos testes de corrosão observaram que todos os filmes tiveram comportamento mais nobre que o aço inoxidável.

Lai et al. (13) estudaram a influência da espessura dos filmes de Nb_2O_5 sobre as propriedades estruturais e ópticas, e concluíram que existe uma espessura crítica, de 2010 nm, abaixo da qual o filme cresce amorfo. Acima dessa espessura apresenta-se cristalino. Quando a espessura é maior que a espessura crítica, o coeficiente de extinção aumenta com o aumento da espessura. A temperatura do substrato aumenta com o aumento da espessura do filme, fato este que pode ser responsável pela cristalinidade dos filmes com espessura superior à espessura crítica.

3.2.2. Parâmetros de deposição: pressão de deposição e vazão de oxigênio

Venkataraj et al. (27) usando uma pressão de trabalho de 0,8 Pa, mostraram através de cálculos de RBS que filmes depositados com baixa vazão de oxigênio são sub-estequiométricos, enquanto filmes estequiométricos de Nb_2O_5 podem ser formados quando uma razão acima de 7,5 sccm é utilizada. Análises por espectroscopia óptica apontaram a formação de filmes a partir de 7,5 sccm como sendo completamente transparentes.

Foroughi-Abari et al. (12) depositaram filmes de óxidos de nióbio por magnetron sputtering usando uma potência de 300 W, sob várias pressões de deposição e fluxos de oxigênio. Determinaram que os fluxos de oxigênio para obter NbO , NbO_2 e Nb_2O_5 a uma pressão total constante de 0,93 Pa são aproximadamente 2, 4 e maiores que 6 sccm, respectivamente. Os resultados mostraram que as propriedades dos filmes, especialmente a composição química, pode ser alterada significativamente pela variação da pressão total e pelo fluxo de oxigênio. Mostraram através de análises por XPS, para filmes depositados sob variadas pressões que mais metal que não reagiu foi encontrado nos filmes conforme a pressão diminui. Observaram que uma pequena variação na pressão de deposição, de 0,47 para 0,93 causa uma grande diferença na composição. Os autores atribuem o limite de 6 sccm para se obter Nb_2O_5 como tendo uma pequena discrepância em relação ao valor de Venkataraj et al. (27), que

obtiveram o limite a 7,5 sccm, possivelmente devido à variação do diâmetro do alvo e do volume da câmara.

Na literatura são encontrados vários trabalhos como o de Serényi et al. (28), que variou a pressão de 0.3 a 1.2 Pa. (radio frequency sputtering). Krishna e A. K. Bhattachary (29) variaram a pressão de oxigênio de 0,133 até 0,533 Pa e Ramírez et al. (10) usaram pressão de 2 a 4 Pa. (ambos reactive magnetron sputtering). No presente trabalho foi utilizada a vazão de oxigênio de 15 a 2 sccm e a pressão de deposição foi mantida constante no valor de 0,084 Pa, o menor valor encontrado na literatura até agora, para o método de deposição por sputtering.

3.3 Óptica ondulatória versus óptica corpuscular

Contribuições relevantes para a óptica foram feitas por Isaac Newton (1642-1727). Newton inclinou-se para a teoria corpuscular, provavelmente pela dificuldade de se explicar a propagação retilínea da luz através de ondas que se estendiam em todas as direções. Na óptica geométrica, trata-se da luz como raios que se propagam em linha reta em meios homogêneos e não se leva em conta o caráter ondulatório da luz, nem sua polarização. Efeitos como difração e interferência, não se evidenciam, o que corresponde ao caso que o comprimento de onda tende a zero (30).

Por outro lado, Christiaan Huygens (1629-1695), contemporâneo de Newton, inclinava-se para a interpretação ondulatória da natureza da luz. Esta concepção explicava certos fenômenos, como por exemplo, a interferência e a difração da luz. Ele estendeu a teoria ondulatória com a introdução do conceito das ondas secundárias (princípio de Huygens), com as quais deduziu as leis da reflexão e refração (30).

O princípio de Huygens utiliza uma construção geométrica que permite prever onde estará uma dada frente de onda em qualquer instante futuro conhecendo-se a posição atual. O princípio de Huygens diz que todos os pontos de uma frente de onda se comportam como fontes pontuais para ondas secundárias. Depois de um intervalo de tempo t , a nova posição da frente de onda é dada por uma superfície tangente a estas ondas secundárias, conforme mostra a Figura 3 (30).

Figura 3 - Propagação de onda segundo o princípio de Huygens (30).

3.3.1 Índice de refração

Um feixe de luz, incidindo na superfície de separação entre dois meios, sofrerá o fenômeno da dispersão, devido à descontinuidade causada pelos átomos, acarretando em uma onda refletida e outra transmitida. Newton se referiu ao desvio angular do feixe transmitido como refração (31).

A Figura 4a mostra uma fotografia como exemplo do fenômeno da refração, onde um feixe de luz que se propaga no ar encontra uma superfície de vidro plana. Na Figura 4b é apresentada uma representação da Figura 4a usando raios. Os ângulos de incidência θ_1 , de reflexão θ_1' e de refração θ_2 estão indicados na figura.

Figura 4 - (a) Fotografia mostrando a reflexão e a refração de um feixe de luz incidindo em uma superfície horizontal de vidro. (b) Uma representação de (a) usando raios. Os ângulos de incidência θ_1 , de reflexão θ_1' e de refração θ_2 estão indicados (30).

A lei da refração, descoberta por Willebrord Snell em 1621 e reencontrada por Descartes em 1637 é expressa pela Eq.1 (32).

$$n_2 \sin \theta_2 = n_1 \sin \theta_1 \quad \text{Eq.1}$$

Onde n_2 e n_1 são constantes adimensionais denominadas índices de refração que dependem do meio em que a luz está se propagando.

3.3.2 Dispersão

A dependência de n com o comprimento de onda (ou frequência) é um efeito que leva o nome de dispersão. Os processos de transmissão, reflexão e refração são manifestações macroscópicas dos processos de dispersão que ocorrem a nível submicroscópico (31). A Figura 5 retirada da literatura (28) mostra a dependência do índice de refração em relação ao comprimento de onda para um filme fino de pentóxido de nióbio.

Figura 5 - Exemplo de uma curva de dispersão retirada da referência (28) e adaptada, do índice de refração variando com o comprimento de onda de uma amostra de Nb_2O_5 com espessura de 126.9 nm e 6,0 sccm de vazão de oxigênio depositada sob pressão de 0.3Pa.

3.3.3 Coeficiente de extinção e coeficiente de absorção

As propriedades ópticas de um material mudam ou afetam as características da luz que passa através deste, modificando sua direção e ou

intensidade. O índice de refração “n” e o coeficiente de extinção “k” são duas das mais importantes propriedades ópticas. Em um material onde uma onda eletromagnética pode perder energia durante sua propagação, o índice de refração se torna um número complexo. O índice de refração é a parte real e o coeficiente de extinção a parte imaginária. O último está relacionado com o coeficiente de absorção (33).

O coeficiente de absorção “ α ” descreve o quanto a intensidade de um feixe de energia, em determinado comprimento de onda, é reduzido ao passar por um material. A escolha do parâmetro “k” ou “ α ” depende da informação desejada. Por exemplo, prefere-se α para determinação do band gap (34).

Um dos mais convenientes e populares métodos de medidas ópticas envolve passar luz monocromática por uma amostra fina e medir a intensidade da luz transmitida em função do comprimento de onda usando um espectrofotômetro.

Existe uma relação simples dada por Hong (35) para determinação do coeficiente de extinção de filmes finos pouco absorventes depositados em substrato de vidro, dado pela Eq.2.

$$(1 - R)/T = \exp(4\pi kd/\lambda) \quad \text{Eq.2}$$

Onde:

T = espectro de transmitância em função do comprimento de onda

R = espectro de refletância em função do comprimento de onda

d = espessura do filme

λ = comprimento de onda

Ainda é sugerido para a utilização da Eq.2, as seguintes restrições:

$$1,35 < n < 2,5;$$

$$1,50 < n_s < 1,7;$$

$$4\pi kd/\lambda < 0.05.$$

Onde:

n_s = índice de refração do substrato

3.3.4 Reflexão

Quando um feixe luminoso incide em um meio transparente, como uma placa de vidro, a onda confronta-se com um enorme número de átomos densamente distribuídos que irão dispersá-la. Em meios densos, as ondas dispersas anulam-se em todas as direções, menos na direção de propagação, única direção que se propaga o feixe luminoso. Está é a situação em todos os casos em que não existe descontinuidade, o que não é o caso na superfície de separação entre meios transparentes, como ar e vidro. Quando um feixe luminoso incide em tais interfaces, uma parte da energia é sempre retro dispersa, fenômeno que recebe o nome de reflexão (31).

3.4 Bandas de energia e o band gap

Elétrons em átomos isolados ocupam níveis de energia quantizados. Como exemplo temos na Figura 6a dois átomos de cobre separados por uma distância muito maior que 0,260 nm que é a distância entre dois átomos vizinhos no cobre sólido. Na Figura 6b observa-se que cada átomo de cobre possui 29 elétrons distribuídos em várias subcamadas. Quando estes átomos se aproximam, “sentem” a presença um do outro e já não se pode mais falar de átomos isolados. O sistema está sujeito ao princípio de exclusão de Pauli, e assim serão 58 elétrons ocupando estados quânticos diferentes. Como consequência, cada nível de energia se desdobrará em dois níveis (30).

Figura 6 - (a) Dois átomos de cobre separados por uma grande distância. (b) Cada átomo de cobre possui 29 elétrons, distribuídos em várias subcamadas (30).

Se em vez de apenas dois átomos existir um número muito maior de átomos, formando um arranjo periódico, tem-se uma rede cristalina no cobre sólido. Se a rede cristalina contiver N átomos, cada nível do átomo isolado do cobre se desdobrará em N níveis. Logo, em uma rede cristalina, os níveis de energia de um átomo isolado se desdobram para formar bandas de energia, separadas por bandas proibidas, isto é, níveis de energia que os elétrons não podem ocupar, como está ilustrado na Figura 7 (30).

Figura 7 - Bandas de energia em um sólido cristalino típico. Como mostra a ampliação, cada banda é formada por níveis de energia muito próximos (30).

Figura 8 - Exemplo de bandas de energia num isolante. As partes pautadas denotam bandas preenchidas. O nível mais alto preenchido está separado do nível mais baixo da camada seguinte por um intervalo proibido de largura E_g que recebe o nome de band gap. (36).

A Figura 8 mostra esquematicamente um exemplo de bandas de energia num isolante. As partes pautadas denotam bandas preenchidas. O nível mais alto preenchido está separado do nível mais baixo da camada seguinte por um intervalo proibido de largura E_g que recebe o nome de band gap. (36)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a deposição dos óxidos de nióbio foram utilizados substratos de silício (100) e borossilicato. O substrato de silício é conveniente para análises de RBS em deposições de filmes finos contendo nióbio, enquanto o substrato de borossilicato, devido a sua transparência, foi selecionado para a obtenção dos espectros de transmitância e cálculo do band gap.

O desenvolvimento deste trabalho foi feito em duas etapas.

Na primeira etapa de deposição procurou-se utilizar uma vazão de oxigênio suficientemente alta para obtenção de filmes de Nb_2O_5 . Assim, foi utilizado um fluxo de oxigênio de 15 sccm. Os filmes foram caracterizados utilizando-se as técnicas RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy), elipsometria, espectrofotometria, difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), acoplada a análise química de micro-regiões por energia dispersiva (EDS).

Na segunda etapa procurou-se produzir filmes finos de NbO_x utilizando diferentes vazões de oxigênio e observar a variação de suas propriedades ópticas em relação à quantidade de oxigênio depositada. O primeiro filme foi obtido com o valor de 15 sccm, baixando-se a vazão em cada deposição posterior. Este procedimento foi feito até um limite mínimo onde a vazão utilizada foi baixa o suficiente para se obter um filme onde foi possível detectar a presença de outro óxido além do Nb_2O_5 , no caso, o NbO_2 .

4.1 Parâmetros do processo de deposição para as amostras das duas etapas de deposição.

Na Tabela 1 estão relacionadas todas as amostras obtidas nas duas etapas de deposição, assim como os parâmetros de processo utilizados.

Tabela 1 -. Parâmetros de deposição e amostras utilizadas nas duas etapas de deposição, pressão de deposição: 0,084 Pa.

Etapa	Substrato	Pot. (W)	Tempo de deposição (min)	Vazão Oxigênio (sccm)	Vazão Argônio (sccm)
1	Silício	400	15	15,0	100
1	Silício	400	30	15,0	100
2	Borossilicato	100	60	15,0	100
2	Borossilicato	100	60	7,5	100
2	Borossilicato	100	60	5,0	100
2	Borossilicato	100	60	4,5	100
2	Borossilicato	100	60	3,5	100
2	Borossilicato	100	60	3,0	100
2	Borossilicato	100	60	2,0	100
2	Borossilicato	400	60	0,0	100

A Figura 9 mostra o aparelho de sputtering utilizado para a deposição com um dos substratos usados de borossilicato.

Figura 9 - Equipamento para deposição de filmes finos por sputtering.

4.2 Caracterização dos filmes

4.2.1 Análises por microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS).

As amostras de filmes crescidos sobre Si foram analisadas em um MEV-FEG FEI Quanta 600 acoplado a um equipamento de análise química por EDS. Foi observada a secção transversal dos filmes.

4.2.2 Análises por DRX

Raios-X são uma forma de radiação eletromagnética que possui altas energias e curto comprimento de onda, da ordem do espaçamento atômico dos sólidos. Quando uma onda encontra obstáculos capazes de provocar espalhamento, providos de regularidade e que tenham um espaçamento que seja comparável em magnitude ao comprimento de onda, pode ocorrer o fenômeno da difração. Um feixe de raios-X incidindo em um material cristalino pode acarretar difração e interferência construtiva como resultado de sua interação com uma série de planos atômicos paralelos de acordo com a lei de Bragg dada pela equação Eq.3. Quando a relação de Bragg não é satisfeita, a interferência será não construtiva de forma a ter um feixe difratado de baixa intensidade (37).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Eq.3}$$

Onde:

n = número correspondente a um harmônico do comprimento (λ) do raio-X onde ocorre um dos máximos de intensidade (interferência construtiva)

d = distância interplanar

θ = ângulo do feixe

A análise de raios-X é feita por um difratômetro que gera raios-X que incidem na amostra com um ângulo que varia com o tempo. Os raios-X difratados

são detectados e convertidos em um sinal elétrico. O software que opera no difratômetro gera automaticamente o gráfico de intensidade em função do ângulo 2θ .

A técnica de difração de raios-X pode ser usada para determinar a estrutura cristalina e a distância interplanar. A equação de Bragg é uma condição necessária, mas não suficiente para difração em cristais.

As análises por difração de raios-X foram executadas num equipamento Philips X'Pert usando radiação $\text{CuK}\alpha$ com geometria rasante e ângulo de incidência de 5° . As medidas foram tomadas no intervalo de 2θ variando entre 20 e 80° , com passo de $0,02^\circ$.

4.2.3 Análises por Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS)

A técnica RBS consiste em um método não destrutivo para investigação de regiões próximas à superfície em sólidos. A técnica é utilizada para medidas quantitativas da concentração atômica e sua variação com a espessura, obtenção da espessura de uma camada de múltiplos elementos ou de filmes com múltiplas camadas (38), sendo que o programa de análise de espectros de RBS, SIMNRA (39) utilizado nesta dissertação, só fornece diretamente a espessura para camadas de um único elemento.

Figura 10 - Esquema do arranjo experimental de RBS (40).

O processo físico da análise de RBS baseia-se na aceleração de ions leves rotineiramente na ordem de MeV que são retro-espalhados pela amostra e detectados em ângulo traseiro (38) , conforme esquematizado na Figura 10.

Neste experimento foram usadas partículas alfa (He^+) aceleradas por um acelerador tipo Pelletron-Tandem. Levando-se em conta uma colisão elástica, a massa atômica do centro espalhador determina a energia da partícula espalhada, enquanto que a perda de energia através da amostra fornece informações de espessura e perfil em profundidade (41).

Foi utilizado um equipamento pertencente ao LAMFI (Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos) do Instituto de Física da USP onde se obteve espectros de número de partículas pela energia das mesmas para determinação da estequiometria, densidade superficial e composição dos filmes finos e substratos através de análise feita pelo programa computacional SIMNRA (39).

4.2.3.1 Cálculo da densidade por análises de RBS

Programas bem conhecidos de análises de espectros de RBS como SIMNRA (39), podem ser usados para dar diretamente a concentração de área (N em unidades de átomos/ cm^{-2}). Assim pode ser obtida a densidade (ρ) se for conhecida a espessura (d) e (N) independentemente: $\rho = \frac{N}{d}$ (42).

A Eq.4 foi obtida tomando-se como base o trabalho de Wang et al. (42), que calcularam a densidade para filmes de tungstênio obtidos por sputtering com 20% de contaminação de oxigênio, argônio e carbono. Chegaram através da densidade superficial obtida pelo programa SIMNRA, e espessura obtida por MEV, a um erro na densidade de 0,5 a 2% (levando em conta as contaminações).

$$\rho = \frac{\text{densidade superficial} \times \text{massa atômica do elemento}}{(\text{espessura do filme} \times 6,023 \times 10^{23})} \quad \text{Eq.4}$$

A diferença do modelo que será usado no presente trabalho, é que ao invés de um metal, será avaliado um óxido.

O modelo proposto no presente trabalho pretende avaliar um óxido de Nb_2O_5 com contaminações de argônio e oxigênio em vez de um filme de um metal (W) com contaminação de oxigênio, argônio e carbono. Para isso, leva em conta a regra de Bragg's para o cálculo do poder de freamento em compostos, apresentado no manual do programa SIMNRA (39). Esta é uma regra simples de adição linear do poder de freamento dos elementos do composto. A regra considerada leva em conta que a interação do íon incidente com um átomo do alvo é independente dos átomos do alvo que estão a sua volta. A regra de Bragg's assume que a interação do íon com o átomo do alvo independe do meio. Contudo, os estados químicos e físicos do meio causarão um desvio da regra de Bragg's principalmente para compostos sólidos como óxidos, nitretos e hidrocarbonetos. Para compostos pesados como: Fe_2O_3 , NbC , NbN , Ta_2O_5 e WO_3 , o desvio da regra de Bragg's desaparece (39).

Assim, através da densidade superficial dos filmes, obtida das análises dos espectros de RBS com o programa SIMNRA e com os dados da espessura, obtidos pela técnica de elipsometria, foi possível calcular através da Eq.5, a densidade dos filmes depositados.

$$\rho = \frac{\text{densidade superficial} \times \text{massa atômica do composto}}{(\text{espessura do filme} \times 6,023 \times 10^{23})} \quad \text{Eq.5}$$

Modelo similar ao da equação Eq.4 é proposto por Benkahoul (43) para os compostos a base de nióbio: NbN , NbSiN e NbAlN e é expresso pela Eq.6.

$$\rho = \frac{\text{densidade superficial} \times \langle M_z \rangle}{(\text{espessura do filme} \times 6,023 \times 10^{23})} \quad \text{Eq.6}$$

Onde:

$\langle M_z \rangle = \sum f_z M_z$ é a média da massa atômica (com f_z e M_z a fração atômica e a massa atômica do elemento Z respectivamente).

4.2.4 Elipsometria

A elipsometria é um método óptico não destrutivo usado para medidas de espessura, índice de refração e coeficiente de extinção, que consiste em avaliar as mudanças no estado de polarização da luz, causadas pela reflexão num substrato ou sistema substrato/filme (40).

Foi utilizado o elipsômetro modelo AUTO EL IV NIR-3/4D/SS1 da Rudolph Research pertencente ao LSI-EPUSP (Laboratório de Sistemas Integráveis - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo) onde foram obtidas medidas de espessura e índice de refração. O equipamento é automático operando com três comprimentos de onda diferentes (405,0; 632,8 e 830,0 nm). Permite a determinação da espessura de um ou dois filmes finos com a seguinte estrutura geral: Filme superior transparente ou absorvente e filme inferior transparente ou absorvente, com substrato. Este modelo está regulado preferivelmente para substratos de silício, mas possui um programa para substratos transparentes.

4.2.5 Espectrofotometria UV/Vis/NIR

4.2.5.1 Transmitância

Para medidas de transmitância foi utilizado o espectrofotômetro modelo CARY 500 Scan UV-Vis-NIR da marca Varian pertencente ao LACIFID (Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação) do Instituto de Física da USP. Foram obtidos espectros de transmitância em função do comprimento de onda no intervalo de 300-2000 nm para os filmes depositados sobre substrato de borossilicato.

Com estas medidas foram obtidos os coeficientes de absorção (α), dados pela Eq.7, onde (T) é a transmitância e (d) a espessura (44).

O band gap pode ser calculado utilizando-se o método de Tauc (40). Neste método utiliza-se o coeficiente de absorção segundo a Eq.8, onde B é uma constante e r é um índice que pode ter diferentes valores: 2, 3, 1/2 e 1/3 correspondendo a transições indiretas permitidas, indiretas proibidas, diretas permitidas e diretas proibidas, respectivamente. Segundo Tauc, para materiais amorfos, transições indiretas são válidas.

O valor do band gap foi obtido usando-se a Eq.8, e extrapolando a parte linear da curva (borda de absorção próximo ao UV) do gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$ até a absorção ser zero (45).

$$\alpha = \ln \left(\frac{1}{T} \right) / d \quad \text{Eq.7}$$

$$\alpha(\nu) = \frac{B(h\nu - E_g)^r}{h\nu} \quad \text{Eq.8}$$

Onde:

ν = frequência

h = constante de Planck

E_g = band gap

T = transmitância

d = espessura

α = coeficiente de absorção

B = constante

r = índice que pode ter diferentes valores: 2, 3, 1/2 e 1/3 correspondendo a transições indiretas permitidas, indiretas proibidas, diretas permitidas e diretas proibidas, respectivamente

.....

4.2.5.2 Energia de Urbach

A chamada Urbach Tail (cauda) pode aparecer em extensões de baixas energias ($h\nu < E_g$), se o coeficiente de absorção “ α ” variar exponencialmente com a energia do fóton segundo a regra empírica de Urbach expressa pela Eq.9. (46-48). O cálculo do coeficiente de absorção é dado pela Eq.7. A plotagem de $\ln(\alpha)$ pela energia do fóton fornece, através do ajuste da parte linear da curva, a energia de Urbach (48). O valor da energia de Urbach “ E_e ” está associado ao crescimento da desordem estrutural, sendo assim maior em filmes amorfos que cristalinos (46,47).

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \exp \left[-\frac{h\nu}{E_e} \right] \quad \text{Eq.9}$$

Onde:

E_e = energia de Urbach

E_g = energia do band gap

α_0 = é uma constante

$\alpha(\nu)$ = coeficiente de absorção em função da frequência

4.2.5.3 Refletância

Para medidas de refletância foi utilizado o espectrofotômetro modelo CARY 5000 Scan UV-Vis-NIR da marca Varian pertencente ao IPEN. Foram obtidos espectros de refletância em função do comprimento de onda no intervalo de 350-2000 nm para as amostras sobre substrato de borossilicato.

Tradicionalmente, um acessório utilizado para se medir refletância difusa é uma esfera integradora. A esfera integradora utilizada nas medidas tinha diâmetro de 110 mm, revestida pelo material politetrafluoretileno (PTFE). A reflexibilidade do PTFE é por volta de 96% entre 200 e 2500 nm e maior que 99% entre 350 e 1800 nm. A esfera integradora foi facilmente instalada no compartimento do porta amostras, conforme Figura 11.

Figura 11 - Fotografia da esfera integrado acoplada ao espectrofotômetro com a amostra do filme de óxido de nióbio com vazão de 15 sccm de oxigênio sobre substrato de borossilicato colocada no porta amostras e o feixe de luz incidindo.

Através das medidas de transmitância e refletância foram obtidos os coeficientes de extinção (35) conforme método apresentado na secção 3.3.3.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados os resultados das caracterizações para os filmes finos de óxido de nióbio.

5.1 Resultados referentes aos filmes depositados na primeira etapa

Durante esta etapa procurou-se determinar um valor de vazão de oxigênio a ser utilizado durante a deposição para se obter filmes de Nb_2O_5 .

5.1.1 Caracterização química e estrutural

Nas Figura 12a e b está apresentada à secção transversal dos filmes de óxido de nióbio depositados sobre substrato de silício, obtida por microscopia eletrônica de varredura. Observa-se a espessura uniforme dos filmes. A Figura 12c é o espectro de EDS da amostra e confirma a presença de nióbio e oxigênio.

Figura 12 - Filmes de óxido de nióbio depositados sobre silício com 15 sccm de vazão de oxigênio. (a) secção transversal do filme obtido após 15 minutos de deposição; (b) secção transversal do filme obtido após 30 minutos de deposição; (c) análise por EDS do filme.

5.1.2 Caracterização por Difração de Raios-X

Procurou-se avaliar, através da análise por DRX, se a estrutura do filme de óxido de nióbio era amorfa ou cristalina. Na Figura 13 estão apresentados os difratogramas dos filmes de óxido de nióbio.

Figura 13 – Difração de raios-X de 20 a 80° para amostras de filmes finos de óxido de nióbio sobre substrato de silício (100).

O pico de difração encontrado refere-se ao substrato de silício. Não aparecem reflexões referentes ao filme, o que sugere que este seja amorfo. Evidências semelhantes foram encontradas por Ramírez et al. (10) e Serényi et al. (28) para filmes de Nb_2O_5 .

5.1.3 Determinação da estequiometria dos filmes

Por meio de análises por RBS foi possível determinar as razões atômicas dos filmes finos de óxido de nióbio.

O gráfico apresentado na Figura 14 representa um exemplo do espectro obtido pela técnica RBS, assim como os espectros simulados pelo programa SIMNRA (39) com tempo de deposição de 15 minutos sobre substrato de silício. Esta análise foi efetuada nos filmes obtidos com 15 e 30 min de deposição e os espectros são semelhantes.

Figura 14 - Espectro de RBS de óxido de nióbio sobre substrato de silício com tempo de deposição de 15 minutos e vazão de oxigênio de 15 sccm.

A estequiometria com maior quantidade de oxigênio encontrada neste trabalho foi de $\text{Nb}_2\text{O}_{5,35}$ para uma vazão de oxigênio de 15 sccm, o que resulta em uma razão Nb/O de 0,3738 tanto para o filme depositado por 15 minutos quanto para o filme depositado por 30 minutos.

Venkataraj et al. (49) encontraram o valor 0,3704 para 20 sccm de oxigênio e pressão de 0,8 Pa resultando em $\text{Nb}_2\text{O}_{5,40}$ muito próximo ao valor apresentado no presente trabalho. O fato de os dados de estequiometria obtidos excederem a razão estequiométrica do Nb_2O_5 pode ser explicado por Chuen-Lin Tien (15). No processo de IBSD (ion-beam sputtering deposition) onde os filmes não estão completamente livres de absorção, algum oxigênio fica aprisionado na estrutura do filme e não reage com os átomos de nióbio no processo de crescimento do filme de óxido de nióbio. Assim, para que sejam obtidos revestimentos ópticos de qualidade, a quantidade de oxigênio não deve ser tão alta de modo que excesso dos gases oxigênio e argônio resultem em aprisionamento das espécies no filme. Por outro lado, a quantidade de oxigênio não pode ser muito baixa, pois a deficiência de oxigênio faz com que a absorção óptica aumente (15).

Serényi et al. (28) encontraram valores de $\text{Nb}_2\text{O}_{5,14}$ (Nb/O de 0,3891) onde também foi detectada uma porcentagem de argônio de 2%, gás usado no método de sputtering. Neste trabalho também foi encontrado argônio, mas com uma porcentagem de 1,5%. O argônio pode ficar aprisionado no filme durante o processo de deposição (15).

5.1.4 Determinação da espessura dos filmes e dos índices de refração

Foram feitas quatro medidas de espessura (d) e quatro medidas do índice de refração (n) para cada filme, e calculados os respectivos valores médios e desvios-padrão. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados das espessuras e índices de refração médios para os filmes de óxido de nióbio em substrato de silício, com vazão de oxigênio de 15 sccm e comprimento de onda do feixe laser do elipsômetro em $\lambda = 632,8 \text{ nm}$.

	NbO_x 15 minutos	NbO_x 30 minutos
d (nm)	$35,6 \pm 4,2$	$67,0 \pm 5,4$
n	$2,222 \pm 0,008$	$2,284 \pm 0,004$

Na Tabela 2 observa-se o aumento do índice de refração médio da amostra de tempo de deposição 30 minutos (mais espessa) em relação à de 15 minutos (menos espessa). Estes resultados indicam que o índice de refração aumenta

com a espessura para filmes amorfos de Nb_2O_5 . Estes resultados são consistentes com os obtidos por Fachun et al. (13). No trabalho de M. G. Krishna e A. K. Bhattachary (29), o valor do índice de refração também aumenta com o aumento da espessura. Os valores encontrados ficaram entre 2,39 e 2,44 ($\lambda = 633$ nm) para filmes de 120 e 200 nm e pressão de 0,133 e 0,533 Pa.

Os resultados do índice de refração apresentados na Tabela 2 são compatíveis com os obtidos por outras técnicas como o de $n = 2,227$ para um comprimento de onda $\lambda = 663$ nm encontrado por Chuen-Lin Tien (15) para técnica de ion-beam sputtering deposition (IBSD), assim como o valor de $n = 2,35$ ($\lambda = 633$ nm), apresentado por Chow et al. (50) para filmes de 100 nm de espessura depositados por HDPS (high density plasma source).

Resultado muito similar ao deste trabalho foi obtido por Serenyi et al. (28), onde um filme de 126,9 nm, depositado usando vazão de 6 sccm de oxigênio, apresenta valor de $n = 2,24$ para $\lambda = 633$ nm e pressão de 0,3 Pa, maior que a usada aqui.

A comparação efetuada dos resultados obtidos do índice de refração e razões atômicas da primeira etapa com os resultados da literatura nos fornece o valor de 15 sccm de vazão de oxigênio como sendo suficientemente alta para obter o composto Nb_2O_5 que é a fase mais estável. A partir destes resultados foram escolhidos os parâmetro para a segunda etapa de deposição.

5.2 Resultados referentes aos filmes depositados na segunda etapa

Esta etapa de deposição teve como objetivo determinar a vazão mínima de oxigênio capaz de formar o Nb_2O_5 sem o aparecimento de outros óxidos como o NbO_2 (semicondutor). Também foram analisadas as variações das propriedades ópticas do Nb_2O_5 (isolante transparente) que ocorrem devido à variação da vazão de oxigênio durante a deposição.

Resultados de espessura, índice de refração, coeficiente de extinção, band gap, razão atômica, densidade superficial, densidade, transmitância e refletância serão apresentados, procurando sempre comparar os valores obtidos com os da literatura.

5.2.1 Determinação da razão Nb/O e da densidade superficial dos filmes

Através dos espectros de RBS foi possível calcular a razão atômica e a densidade superficial dos filmes.

O gráfico da Figura 15 representa um exemplo de um espectro obtido pela técnica de RBS, assim como o espectro simulado pelo programa SIMNRA (39) da amostra de vazão de oxigênio de 7,5 sccm sobre borossilicato com tempo de deposição de 60 minutos. Espectros semelhantes foram gerados para todas as amostras estudadas.

Figura 15 - Espectro de RBS de óxido de nióbio sobre substrato de borossilicato com tempo de deposição de 60 minutos e vazão de oxigênio de 7,5 sccm.

O espectro em substrato de borossilicato apresentado na Figura 15 é mais complicado e trabalhoso para se analisar do que o de silício. Isso se deve a superposição do espectro de vários elementos no substrato.

Os resultados obtidos a partir de espectros similares para filmes depositados sobre substrato de borossilicato na segunda etapa de deposição estão apresentados na Tabela 3 junto com os valores da densidade atômica do elemento nióbio presente nos filmes de óxido de nióbio que foram calculados pela equação $\rho = \frac{N}{d}$ (42), onde N é a densidade de área (em átomos por cm^{-2}) obtida diretamente do programa SIMNRA (39). A espessura d foi obtida por elipsometria e está apresentada na Tabela 10.

Tabela 3 - Resultados da razão atômica e densidade superficial obtidos por RBS para as amostras de borossilicato referentes à segunda etapa de deposição e densidade atômica de nióbio presente nos filmes de óxido de nióbio.

Vazão de oxigênio (sccm)	Razão Nb/O	Densidade superficial nióbio (10^{15}at/cm^2)	Densidade atômica do nióbio (10^{21}at/cm^3)	Densidade superficial do filme de óxido de nióbio (10^{15}at/cm^2)
15,0	0,3738	38,860	2,9	145
7,5	0,3893	50,508	3,7	183
5,0	0,3971	56,560	4,2	202
4,5	0,3932	65,330	4,8	235
4,0	0,4172	70,470	5,2	243
3,5	0,4092	90,948	6,5	318
3,0	0,3991	87,110	6,3	310
2,0	0,4316	131,274	9,9	442
0,0	7,57	1416,360	-	1628

A observação na Tabela 3 da densidade atômica do elemento nióbio presente nos filmes de óxido de nióbio mostra que a quantidade de nióbio nos filmes depositados cresce à medida que a vazão de oxigênio usada na deposição diminui. Já a razão nióbio/oxigênio nos filmes depositados, apesar de mostrar uma tendência de crescimento com a diminuição da vazão de oxigênio, apresenta exceções como no filme de 3,0 sccm que tem uma razão Nb/O menor que nos filmes de 3,5; 4,0 e 4,5 sccm.

A observação da amostra com vazão de oxigênio de 2,0 sccm da Tabela 3 corrobora a indicação de este filme ter composição heterogênea contendo outros óxidos além do Nb_2O_5 , uma vez que a razão Nb/O é bem maior que a razão de 0,4 teórica para o Nb_2O_5 . A presença de outros óxidos quando a vazão de oxigênio é diminuída está de acordo com o trabalho de Foroughi et al. (12) que para melhor entender o efeito da vazão de oxigênio na estequiometria, fez um filme de multicamadas partindo de uma vazão de 0 sccm de oxigênio, chegando-se até uma vazão de 20 sccm. O valor de $\text{Nb}_2\text{O}_{4,9}$ (0,408 de O/Nb) foi obtido para a vazão de 15 sccm, e conclui-se através de análises de XPS, que vazões acima de 6 sccm são necessárias para se depositar Nb_2O_5 onde NbO e NbO_2 podem ser obtidos com valores de 2 sccm e 4 sccm, respectivamente.

Por outro lado, Ramirez et al. (10) não detectaram mudanças significativas na composição dos filmes, estrutura e propriedades físicas nem em função da

pressão do gás ou da porcentagem de oxigênio considerando a possibilidade deste fato ter ocorrido devido à quantidade de oxigênio ter sido suficientemente alta para oxidar totalmente o nióbio a Nb_2O_5 . Já neste trabalho, tanto a razão atômica quanto a densidade superficial obtidas por RBS e apresentadas na Tabela 3 indicam uma densificação do filme com a diminuição da vazão de oxigênio.

O filme com vazão de 0 sccm de oxigênio apresenta uma densidade superficial muito maior que os demais filmes, porque foi depositado com potência de 400 W. A taxa de deposição aumenta porque oxigênio não é utilizado neste caso, e não ocorre o envenenamento do alvo (24). O fato de não ter sido usado o oxigênio no processo de deposição (nos demais filmes depositados foi utilizado), e mesmo assim ter sido detectado esse elemento na composição do filme, pode ser explicado pela presença de contaminações existentes na parede da câmara do equipamento de sputtering, ou pela oxidação do filme ao ar durante a armazenagem, ou ainda da superfície do substrato ou do alvo, conforme mencionado por Wang (42).

A composição do filme de 0 sccm de vazão de oxigênio é de 87% de nióbio, 11,5% de oxigênio e 1,5 % de argônio. Assim os 87,0 % de nióbio dividido por 11,5% de oxigênio, resulta na razão 7,57 da Tabela 3, ou resulta no valor 0,13 da razão O/Nb ($1 \div 7,57$), valor próximo ao encontrado por Foroughi et al. (12) que obtiveram para 0 sccm de vazão de oxigênio a razão O/Nb de 0,2. Foroughi et al. (12), obtiveram através de análise de XPS filmes de Nb_2O_5 , NbO_2 , NbO que foram depositados com vazão de 6 sccm, 4,0 sccm e 2,0 sccm respectivamente, assim levando-se em conta a formação de NbO para baixas vazões de oxigênio assumiu-se no presente trabalho que o filme de 0 sccm deve ter sua constituição de nióbio metálico, mas com NbO formado dos 11,5 % oxigênio do filme.

5.2.2 Cálculo da densidade do filme de Nb_2O_5 obtido com vazão de oxigênio de 15 sccm.

Os valores apresentados na Tabela 4, que mostra as densidades superficiais do Nb, O e Ar são fornecidos diretamente pelo programa SIMNRA.

Tabela 4 – Valores das densidades superficiais dos elementos constituintes dos filmes de óxido de nióbio fornecidas diretamente da análise do programa SIMNRA dos espectros de RBS.

Vazão de Oxigênio (sccm)	Densidade sup. Nb (10^{15} at./ cm ²)	Densidade sup. O (10^{15} at./ cm ²)	Densidade sup. Ar (10^{15} at./ cm ²)	Densidade total (10^{15} at./ cm ²)
15	38,860	103,965	2,175	145
7,5	50,508	129,747	2,745	183
5,0	56,560	142,410	3,030	202
4,5	65,330	166,145	3,525	235
4,0	70,470	168,885	3,645	243
3,5	90,948	222,282	4,770	318
3,0	87,110	218,240	4,650	310
2,0	131,274	304,096	6,630	442
0,0	1416,360	187,220	24,420	1628

Usando os dados da Tabela 4 foi possível calcular a densidade do filme para vazão de oxigênio de 15 sccm, pois neste caso o filme está totalmente oxidado na fase mais estável, o Nb₂O₅. Isto porque, no modelo apresentado neste trabalho, assume-se filmes de composição estequiométrica homogênea de pentóxido de nióbio, já que a Eq. 5 considera a massa atômica de apenas um composto, vide secção 4.2.3.1. Para filmes de vazão de oxigênio de 7,5 sccm e abaixo disto, não foi possível garantir que nos filmes, não houvesse a presença de outros óxidos além do Nb₂O₅. Venkataraj et al. (27) sugerem que a densidade para fluxos de oxigênio baixos, onde o filme não está totalmente oxidado, é governada pela estequiometria do filme, sendo estes filmes subestequiométricos.

Na Tabela 5 estão apresentados os valores da densidade superficial do Nb, O e Ar que podem reagir para formar Nb₂O₅ estequiométrico. Neste modelo, considera-se os átomos que sobram como contaminações.

Tabela 5 - Tabela feita a partir do modelo da secção 4.2.3.1 com os valores da densidade superficial de Nb, O e Ar que podem reagir para formar Nb_2O_5 estequiométrico. Neste modelo, considera-se os átomos que sobram como contaminações.

Vazão de Oxigênio (sccm)	Quantidade de Nb que reage (at./ cm^2)	Quantidade de O que reage (at./ cm^2)	Quantidade de contaminação Oxigênio (at./ cm^2)	Quantidade de contaminação Ar (at./ cm^2)
15	38,860	97,15	6,815	2,175

Com o valor da Tabela 5 foi possível calcular a densidade segundo o modelo da secção 4.2.3.1. O valor da densidade está apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 – Tabela com as densidades dos filmes de nióbio e impurezas calculadas a partir do modelo da secção 4.2.3.1, que considera que todo o nióbio foi oxidado em Nb_2O_5 .

Vazão de oxigênio (sccm)	Densidade do Nb_2O_5 (g/cm^3)	Densidade das impurezas Ar + O (g/cm^3)	Densidade total do filme (g/cm^3)
15	4,51	0,24	4,75

O valor encontrado para a densidade usando-se o modelo apresentado neste trabalho é consistente com os valores encontrados na literatura para o Nb_2O_5 totalmente oxidado, como por Bach (2) de aproximadamente 4,5 com valores de até 5,3 g/cm^3 . Venkataraj et al. (27) obtiveram valores de 4,36; 4,53 e 4,55 g/cm^3 para filmes de Nb_2O_5 depositados em substrato de vidro para as vazões de oxigênio respectivamente de 15; 12,5 e 10 sccm e apresentaram o valor bulk de 4,99 g/cm^3 . Janicki et al. (51) obtiveram o valor de 4,5 g/cm^3 para o pentóxido de nióbio amorfo.

5.2.3 Cálculo da espessura do filme de Nb-NbO com vazão de oxigênio de 0 sccm.

O modelo da seção 4.2.3.1 da qual foi obtida a densidade, foi agora utilizado para o cálculo da espessura, através da mesma Eq. 4 mas com o valor da densidade obtida da literatura de: $8,57 \text{ g/cm}^3$ (2) para densidade do nióbio e $7,3 \text{ g/cm}^3$ (2) para a densidade do NbO. Burducea et al. (52) calcularam a espessura de filmes InN e ZnO por RBS dividindo a concentração de área, obtida do programa de análises SIMNRA (39), pela densidade volumétrica assumindo-se valores de densidade “bulk” da literatura. No presente trabalho, foi possível calcular a espessura do filme com vazão de oxigênio de 0 sccm assumindo-se que na sua composição além do Nb temos NbO conforme discutido na seção 5.2.1. Da densidade superficial do nióbio $1416,360 \times 10^{15} \text{ at./cm}^2$ obtida da Tabela 4 foi subtraído o valor de $187,220 \times 10^{15} \text{ at./cm}^2$ para reagir com a mesma quantidade de oxigênio e formar o NbO. A espessura calculada referente ao Nb foi de 221,35 nm e para o NbO foi de 92,80, resultando numa espessura de 314,15 nm para o filme depositado com 0 sccm de vazão de oxigênio.

Figura 16 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal do filme de nióbio depositado sobre Si(100). A espessura média do filme é de 297 nm.

A Figura 16 é uma imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal de um filme de nióbio depositado sobre Si(100) nas mesmas condições de deposição do filme depositado sobre borossilicato de 0 sccm de vazão de oxigênio. O substrato de silício foi utilizado por conveniência. A

espessura média do filme no substrato de silício é de 297 nm, valor compatível com o obtido por RBS em substrato de borossilicato, de 314,15 nm.

5.2.4 Avaliação da homogeneidade da espessura e índice de refração do filme

Para análise da homogeneidade da espessura e índice de refração nos filmes depositados, foi escolhido o filme obtido com vazão de oxigênio de 15 sccm. Este filme foi dividido em 6 regiões, o ponto mais a esquerda representando a região 1 e em ordem crescente indo até a região 6 na extrema direita, conforme a Figura 17.

Figura 17 – Filme de óxido de nióbio obtido com 15,0 sccm de oxigênio, dividido em seis regiões para análise de espessura.

A Tabela 7 apresenta as distâncias entre os pontos da Figura 17. O tamanho da amostra medido apresentou 1,8 cm de largura e 5,0 cm de comprimento.

Tabela 7 - Tabela com as distâncias dos pontos medidos em relação à borda esquerda do filme. Os pontos foram representados em ordem crescente, o ponto mais a esquerda representando a região 1.

Região	Distância dos pontos em relação à borda esquerda
1	2 mm
2	13 mm
3	20 mm
4	27 mm
5	37 mm
6	44 mm

Foram feitas medidas de espessura das regiões representadas na Figura 17 e seus valores estão apresentados na Tabela 8. A média total foi calculada a partir da medida de espessura de todas as regiões.

Tabela 8 - Medidas das espessuras em (nm) e índice de refração para o filme de 15 sccm de vazão de oxigênio em função da região conforme a Figura 17. A média total foi calculada a partir da medida de espessura de todas as regiões.

Espessura (nm)	
Região 1	136,0
Região 2	134,6
Região 3	132,4
Região 4	134,3
Região 5	131,8
Região 6	129,8
Média total	$133,2 \pm 2,2$

A observação da Tabela 8 mostra os valores da espessura no filme de 15 sccm variando em até 6,2 nm entre regiões, valor quase três vezes maior que o desvio padrão da média total (2,2 nm). Como a medida da espessura da região central (a região 4) é próxima da média total de espessuras calculada e por razões de simetria, optou-se por tomar sempre a região central para as medidas em todos os filmes.

5.2.5 Medidas do índice de refração e coeficiente de extinção do substrato

Foram tomadas três medidas do índice de refração do substrato por elipsometria e utilizado o valor médio para comparação com as restrições apresentadas na seção 3.3.3 para cálculo do coeficiente de extinção. Os valores de três medidas do índice de refração do substrato “ n_s ” e coeficiente de extinção “ k_s ” do substrato e seus respectivos valores médios e desvios padrões estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Tabela com três medidas do índice de refração do substrato “ns” e coeficiente de extinção “ks” do substrato de borossilicato e seus respectivos valores médios e desvios padrões. As medidas obtidas por elipsometria com feixe incidente de $\lambda = 405,0$ nm.

	n_s	k_s
Medida 1	1,510	0,002
Medida 2	1,511	0,003
Medida 3	1,511	0,005
Média	$1,511 \pm 0,001$	$0,003 \pm 0,002$

5.2.6 Medidas de espessura e índice de refração dos filmes

Levando em conta a análise de homogeneidade mostrado no item 5.2.4, foi escolhida a região central para as medidas subseqüentes.

Foram feitas quatro medidas de espessura (d) e quatro medidas do índice de refração (n) e foram calculados os respectivos valores médios e desvios-padrão. Os resultados estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados das espessuras médias e índices de refração médios para filmes de óxido de nióbio em substrato de borossilicato, com tempo de deposição de 60 minutos e vazão de oxigênio variando de 15 sccm até 2 sccm. Comprimento de onda do feixe laser do elipsômetro em $\lambda = 405,0$ nm.

	Vazão (sccm)							
	15	7,5	5,0	4,5	4,0	3,5	3,0	2,0
d	133,2	135,5	135,5	135,9	136,5	140,1	136,6	132,1
(nm)	$\pm 0,8$	$\pm 0,3$	$\pm 1,3$	$\pm 0,8$	$\pm 0,4$	$\pm 0,4$	$\pm 0,6$	$\pm 0,8$
	2,289	2,401	2,400	2,436	2,442	2,514	2,447	2,946
	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$
n	0,006	0,003	0,005	0,004	0,001	0,007	0,003	0,019

Observa-se que os resultados dos índices de refração apresentados na Tabela 10, (com exceção do filme de 2 sccm que tem NbO_2 em sua composição), são compatíveis com os obtidos por Serényi et al. (28), de $n = 2,44$ para $\lambda = 405,0$ nm. Ghanashyam et al. (29) obtiveram o valor de $n = 2,53$ ($\lambda = 405,0$ nm), maior

que o encontrado aqui, com pressão de oxigênio pouco maior e espessuras próximas às usadas neste trabalho.

Vinnichenko et al. (53) encontraram para filmes de Nb_2O_5 valores de $n = 2,54$ ($\lambda = 400$ nm) ou ($n = 2,36$ para $\lambda = 550$ nm) e relataram que estão entre os maiores valores de índice de refração conseguidos até o momento usando-se magnetron sputtering, apenas um pouco abaixo do valor de $n = 2,40$ (para $\lambda = 550$ nm) obtido pela técnica de íon plating.

O alto valor do índice de refração encontrado neste trabalho de $n = 2,946$ ($\lambda = 405$ nm) para a vazão de oxigênio de 2 sccm, pode ser devido à formação de NbO_2 ou outros óxidos, além do Nb_2O_5 no filme. O padrão de aumento do índice de refração com a diminuição da vazão de oxigênio, assim como um alto valor para baixas vazões de oxigênio, correspondem ao que foi encontrado por Szymanowski et al. (54) pela técnica de deposição química de vapor assistida por plasma (PECVD) apresentado na Figura 18.

Figura 18 - Aumento do índice de refração com a diminuição da vazão de oxigênio (em sccm) obtido pela técnica de deposição química de vapor assistida por plasma (PECVD), adaptado da referencia (54).

Na Tabela 11 está apresentada a correlação entre o aumento do índice de refração e a diminuição da vazão de oxigênio. Isso pode ser explicado pelos dados obtidos por RBS, que mostram o aumento da densidade superficial do filme com a diminuição da vazão de oxigênio.

Tabela 11 - Comparação entre os valores obtidos pela técnica de elipsometria do índice de refração com os resultados da densidade superficial obtidos por RBS.

Vazão de oxigênio (sccm)	Densidade superficial (10^{15} átomos/cm ²)	Índice de refração
15,0	145	$2,289 \pm 0,006$
7,5	183	$2,401 \pm 0,003$
5,0	202	$2,400 \pm 0,005$
4,5	235	$2,436 \pm 0,004$
4,0	243	$2,442 \pm 0,001$
3,5	318	$2,514 \pm 0,007$
3,0	310	$2,447 \pm 0,003$
2,0	442	$2,946 \pm 0,019$

Segundo Hunsche et al. (55), desde que o índice de refração de um material está relacionado com a sua densidade, pode-se assumir que um aumento do bombardeamento de partículas, provenientes do alvo, causado pela diminuição da quantidade de partículas de oxigênio (vazão de oxigênio), está associado com a densificação do processo, o que acarreta um aumento no índice de refração. Isto é desejável para aplicações ópticas.

A pressão de argônio é outro fator de forte influência nos valores dos índices de refração. Isso se deve ao fato de que quando a pressão do argônio é relativamente alta, a probabilidade de colisão entre átomos é alta, resultando em átomos decorrentes do processo de sputtering e provenientes do alvo, com mais baixa energia que não podem facilmente se difundir. Isso deixa a estrutura do filme menos densa, de forma que o índice de refração se torna relativamente mais baixo (56).

No estudo de Özlem D. Coskun e Selen Demirel (56) foi mostrado que filmes de Nb₂O₅ possuem características de alto índice de refração e baixa absorção quando as condições de deposição são otimizadas.

5.2.7 Taxa de deposição da segunda etapa.

Com os dados da espessura mostrados na Tabela 10, foi possível calcular indiretamente a taxa de deposição, dividindo a espessura dos filmes, medidos por

elipsometria, pelo tempo total de deposição (27). Os resultados estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Valores calculados da taxa de deposição para as amostras da segunda etapa de deposição.

Vazão de oxigênio (sccm)	Espessura (nm)	Taxa de deposição (nm/s)
15,0	133,2	0,03700
7,5	135,5	0,03764
5,0	135,5	0,03764
4,5	135,9	0,03775
4,0	136,5	0,03792
3,5	140,1	0,03892
3,0	136,6	0,03803
2,0	132,1	0,03669

Na Figura 19 é apresentado o gráfico da taxa de deposição pela vazão de oxigênio obtidas neste trabalho. A Figura 20 apresenta o gráfico da taxa de deposição pela vazão de oxigênio obtida da referência (12).

Figura 19 – Gráfico da taxa de deposição pela vazão de oxigênio para as amostras da segunda etapa de deposição com suas vazões de oxigênio variando de 2,0 sccm até 15,0 sccm e potência do equipamento de sputtering em 100W.

Figura 20 - Gráfico da taxa de deposição pela vazão de oxigênio obtidos da referência (12) com a vazão de oxigênio variando de 0 sccm até 15 sccm e potência de deposição em 300 W.

A comparação dos gráficos da Figura 19 com o da Figura 20 mostra o mesmo perfil de curva de crescimento obtidos neste trabalho com o obtido por Ali et al. (12). Apesar da taxa de deposição da referência ser maior, uma vez que a potência de deposição foi de 300 W enquanto aqui foi de 100 W. A referência (27) também apresenta uma curva similar à Figura 19.

5.2.8 Análise da transmitância

Foram obtidos os espectros de transmitância em função do comprimento de onda nas amostras de óxido de nióbio sobre substrato de borossilicato que estão apresentados na Figura 21.

Figura 21 – Porcentagem da transmitância em função do comprimento de onda obtidos do equipamento espectrofotômetro modelo CARY 500 Scan UV-Vis-NIR.

O filme com vazão de 0 sccm não está representado na Figura 21 pois apresentou transmitância zero para todos os comprimentos de onda medidos (de 300 a 2000 nm). A curva para o filme com vazão de 2 sccm mostra claramente uma maior absorção que os demais filmes. Sua aparência a olho nu, também é levemente metálica, em contraste com os outros filmes de vazão superior, que são transparentes. Chow et al. (50) citou que quando a presença de sub-óxidos é notada, a cor do revestimento é cinza ou refletora, garantindo que sempre se detecta NbO e NbO₂. Contudo, o NbO tem uma razão menor de O:Nb que o NbO₂ e assim vai ter uma aparência mais metálica. Este fato é de extrema importância em relação aos objetivos deste trabalho, pois sugere que o filme depositado com vazão de 2 sccm de oxigênio apresenta outros óxidos além do Nb₂O₅. Outro indicativo desta presença será apresentado com os cálculos do band gap.

Pehlivan et al. (57) obtiveram valores de transmitância para filmes de pentóxido de nióbio entre 80 e 92% na região do visível, depositados em substrato de ITO pela técnica de sol-gel. Valores de transmitância altos são importantes para áreas de aplicações como janelas inteligentes (smart windows), células solares e monitores.

Amita Verma e P K Singh (58) relatam que filmes com transmitância maior que 75% (para $\lambda = 550$ nm) na região do visível são altamente transparentes e por isso tem aplicações eletrocrômicas. Na Tabela 13 são apresentados valores da porcentagem da transmitância em relação à vazão de oxigênio utilizada na deposição para um comprimento de onda $\lambda = 550$ nm retirados do gráfico da Figura 21.

Tabela 13 - Valores da porcentagem de transmitância em relação à vazão de oxigênio utilizada na deposição para um comprimento de onda $\lambda = 550$ nm retirados do gráfico da Figura 21

Vazão de oxigênio (sccm)	% de transmitância (para $\lambda = 550$ nm)
Substrato	88,4
15,0	74,4
7,5	68,9
5,0	71,1
4,5	68,8
4,0	67,7
3,5	64,7
3,0	67,3
2,0	42,5

Pela observação da Tabela 13, apenas o filme depositado com vazão de 15 sccm, totalmente oxidado, apresenta possibilidade de aplicação eletrocrômica. Os demais filmes tem uma transmitância relativamente baixa, devido a maior razão de Nb/O e provavelmente decorrente de metais que não oxidaram devido à baixa pressão e vazão de oxigênio no processo de Sputtering (12).

5.2.9 Mudanças na borda de absorção

A parte referente às bordas de absorção (absortion edge) do gráfico de transmitância pelo comprimento de onda da Figura 21 foi destacada e ampliada e está apresentada na Figura 22.

Figura 22 - A parte referente à borda de absorção do gráfico de transmitância pelo comprimento de onda da Figura 21 foi destacada e ampliada.

Propriedades de filmes relativamente espessos, podem ser obtidas de espectros de transmissão pelos métodos chamados de envelopes. A limitação destes métodos decorre do fato deles não poderem ser utilizados em filmes muito finos porque no caso a transmitância não apresenta padrões de interferência (59). No presente trabalho o fato dos filmes serem relativamente finos e não apresentarem o padrão de franjas de interferência mostrou-se conveniente para a observação da presença de duas bordas de absorção.

Shadia et al. (48) observaram a presença de duas bordas de absorção em filmes finos de CdS:In e interpretaram como uma provável existência de duas

fases (cúbica e hexagonal). Na Figura 22 o filme de 15 sccm não apresenta duas bordas (filme totalmente oxidado, na fase termodinamicamente mais estável o Nb_2O_5), mas conforme a vazão de oxigênio vai caindo as duas bordas vão ficando mais nítidas, provavelmente devido à presença de NbO_2 nos filmes.

5.2.10 Cálculo do band gap

O gráfico da Figura 21 foi convertido através do método de Tauc (45), no gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$ da Figura 23. O band gap foi obtido extrapolando a parte linear da curva (borda de absorção próximo ao UV).

Na Figura 23 está apresentado o exemplo de um gráfico usado para a determinação do band gap pelo método de Tauc contendo Nb_2O_5 .

Figura 23 - Gráfico usado para obtenção do valor do band gap para amostra de óxido de nióbio sobre substrato de borossilicato com vazão de 7,5 sccm de oxigênio.

Na Figura 24 está apresentado o gráfico obtido para o filme depositado com 2 sccm de vazão de oxigênio que contém tanto Nb_2O_5 como NbO_2 .

Figura 24 - Gráfico usado para obtenção do valor do band gap para amostra de óxido de nióbio sobre substrato de borossilicato com vazão de 2,0 sccm de oxigênio. As duas retas indicam um valor para o dióxido de nióbio assim como a outra para o pentóxido de nióbio.

A observação das Figura 23 e Figura 24 logo acima indicam novamente a existência do Nb_2O_5 nos filmes de vazão até 4,5 sccm. Contudo, apesar do filme de 2,0 sccm também possuir Nb_2O_5 de acordo com os resultados deste trabalho, observamos no mesmo filme a existência de um band gap referente ao semicondutor NbO_2 . Este fato está de acordo com a suposição da referência (12) sobre a existência de duas fases em um filme depositado a uma vazão de oxigênio de 4 sccm, onde os autores obtiveram por XPS a comprovação da existência de NbO_2 . Ainda nesta mesma referência, foi obtida uma curva pelo mesmo método usado aqui e de formato similar, onde também duas inclinações podem ser vistas, sendo que a menor foi associada ao NbO_2 e seu valor calculado em 1,1 eV. Este valor alto pode ser associado à espessura do filme de 400 nm. No mesmo trabalho a amostra de 7 sccm, foi confirmada também por XPS como sendo de Nb_2O_5 e seu valor calculado em 3,65 eV.

Na literatura é citado para o semicondutor NbO_2 o valor do band gap de aproximadamente 0,1 eV (60) e cálculos teóricos são apresentados por Weibin et al. (22) onde era esperado o valor de 0,25 eV, mas obtido o valor experimental de 0,7 eV. No presente trabalho o valor do band gap encontrado no filme de vazão de 2 sccm foi de 0,13 eV.

Na Tabela 14 estão representados os valores obtidos neste trabalho para o band gap das amostras de óxido de nióbio sobre borossilicato.

Tabela 14 - Resultados dos cálculos do band gap para filmes de óxido de nióbio em substrato de borossilicato, com tempo de deposição de 60 minutos e vazão de oxigênio variando de 15 sccm até 2 sccm.

Tempo de deposição (min)	Vazão de oxigênio (sccm)	Band gap (eV)
60	15,0	3,73
60	7,5	3,66
60	5,0	3,69
60	4,5	3,74
60	4,0	3,62
60	3,5	3,67
60	3,0	3,69
60	2,0	3,61 (Nb ₂ O ₅) 0,13 (NbO ₂)

Os valores de band gap apresentados na Tabela 14 são compatíveis aos encontrados por Krishna e Bhattacharya para o Nb₂O₅ (29) que variaram de 3,3 até 3,6 eV. Os autores observaram que os filmes mais espessos possuem band gap maior. Ramírez et al. (10) obtiveram, variando a pressão e vazão de oxigênio, valores entre 3,35 e 3,46 eV para filmes de pentóxido de nióbio amorfo. Venkataraj et al. (49) obtiveram os valores de 3,51 e 3,58 eV para espessura de 52,46 nm e 304,2 nm ,respectivamente, no caso de filmes amorfos e 3,86 eV com 46,15 nm de espessura para um filme cristalizado após aquecimento a 600 °C. Outros valores da literatura encontrados são 3,41 e 3,45 eV para amostras cristalizadas e amorfas, respectivamente (61), 3,7 eV (22) e 3,65 (12) com parâmetros de deposição similares aos aplicados neste trabalho.

5.2.11 Cálculo da energia de Urbach

Através da Eq.7 e dos dados de transmitância da Figura 21 foi possível calcular o coeficiente de absorção α . Um exemplo para três amostras dos gráficos utilizados para a obtenção da energia de Urbach (E_e) está apresentado na Figura

25. A plotagem de $\ln(\alpha)$ pela energia do fóton e um ajuste da parte linear da curva fornece de acordo com a Eq. 9 a energia de Urbach (48).

Figura 25 - Exemplo de um gráfico utilizado para a obtenção da energia de Urbach. Um ajuste da parte linear da curva nos fornece através da Eq. 9 o valor da energia de Urbach.

As linhas de cor preta da Figura 25 são ajustes lineares da Eq.9. O Urbach tail é aproximadamente exponencial o que concorda com a Eq.9. A “tail” exponencial aparece em matérias com certo grau de desordem e amorfos e o valor da energia de Urbach, pode ser associado com o grau de desordem do sistema, (47,48).

Na Tabela 15 estão apresentados os resultados obtidos da energia de Urbach.

Tabela 15 - Resultados obtidos da energia de Urbach para as amostras de vazão de oxigênio de 15 à 2,0 sccm.

Vazão de oxigênio (sccm)	E_e (eV)
15	0,456
7,5	0,585
5,0	0,392
4,5	0,389
4,0	0,380
3,5	0,307
3,0	0,366
2,0	0,451

Os valores obtidos da energia de Urbach na Tabela 15 são maiores que os valores encontrados para vidros dopados com Nb_2O_5 de 0,16 a 0,22 eV (45). Contudo são menores que os apresentados por Rodrigues et al. (47) para óxidos de titânio, variando de 0,63 a 0,75 eV para filmes cristalinos e 1,1 a 1,69 eV para filmes amorfos. Os valores da energia de Urbach encontrados no presente trabalho podem estar associados ao oxigênio em excesso no filme de 15 sccm e a incorporação de outros óxidos além do Nb_2O_5 nos demais filmes.

5.2.12 Análise da refletância

Foram obtidos os espectros de refletância pelo comprimento de onda nas amostras de óxido de nióbio sobre substrato de borossilicato que estão apresentados na Figura 26.

Figura 26 - Porcentagem da refletância em função do comprimento de onda obtidos do equipamento espectrofotômetro modelo CARY 5000 Scan UV-Vis-NIR.

A alta refletância da curva na região do espectro visível para o filme de 0 sccm de vazão de oxigênio apresentada na Figura 26 já era esperada, uma vez

que o aspecto do filme é metálico a olho nú e ele não apresentou transmitância, conforme mencionado na secção 5.2.8 para os comprimentos de onda utilizados neste trabalho (de 300 a 2000nm). Além disto, a análise de RBS mostra um filme metálico, com 87% de sua constituição de nióbio, 11,5% de oxigênio e 1,5% de contaminação de argônio. O aspecto muito diferente da curva para 0 sccm, indica uma constituição diferente dos demais filmes. Deve-se ter NbO e Nb, considerando as análises de RBS da secção 5.2.1. Contudo por volta do comprimento de onda de 410 nm (violeta), a refletância do filme com 0 sccm chega a ficar menor que a dos filmes com Nb₂O₅, porém ainda, maior do que a do filme de vazão de 2 sccm, que sabemos ter NbO₂. A diminuição da refletância com a diminuição do comprimento de onda observado na curva de vazão de oxigênio de 0 sccm indica que o nióbio metálico e o NbO refletem menos para comprimentos de onda menores. Já os filmes com pentóxido de nióbio tem um pico de refletância, e o primeiro pico começa próximo ao 410 nm. Os filmes de Nb₂O₅ aumentam o valor da refletância com a diminuição do comprimento de onda, tendo assim um comportamento oposto ao filme com NbO e Nb.

A observação da Figura 26 mostra também a curva de vazão de 2 sccm se destacando das demais curvas ao apresentar maior refletância na maior parte da região do espectro visível, mas começa a apresentar uma queda na refletância que forma nitidamente uma borda. O alto valor da refletância deste filme já era esperado, uma vez que nele foi detectada a presença do semicondutor NbO₂. Por outro lado, o filme de 15 sccm que está totalmente oxidado em Nb₂O₅, que é transparente no visível e apresenta a menor refletância na região do espectro visível, também apresenta uma borda de refletância, porém esta ocorre no menor comprimento de onda em relação aos demais filmes, entrando na região do ultravioleta. Assim uma comparação entre as curvas parece indicar que o pentóxido de nióbio reflete mais perto da região do violeta e começo do ultravioleta que o NbO₂ e o NbO. Os filmes com NbO₂ tem uma queda de refletância antes do violeta, mas tem uma refletância maior na maior parte da região do visível e infravermelho. Essa discussão mostra a possibilidade de uma análise mesmo que qualitativa em relação ao espectro da refletância, da presença de diferentes óxidos de nióbio na composição de filmes obtidos por sputtering com diferentes vazões de oxigênio.

5.2.13 Cálculo do coeficiente de extinção

Os gráficos do coeficiente de extinção “k” para os filmes de óxido de nióbio estão apresentados na Figura 27 e foram obtidos a partir do modelo apresentado na secção 3.3.3. As restrições do modelo já foram consideradas, e o intervalo mostrado nas curvas é o que obedeceu estas restrições.

Figura 27 - Gráfico do coeficiente de extinção “k” para os filmes de óxido de nióbio.

No gráfico da Figura 27 não foi apresentado o coeficiente de extinção para o filme com vazão de oxigênio de 2,0 sccm, pois ele não atendeu as restrições quanto ao método de Hong (35), conforme apresentado na secção 3.3.3, o que já era esperado, pois este método é adequado para filmes de baixa absorção. Entretanto, foi possível determinar o valor do coeficiente de extinção para o filme de 2,0 sccm pelo método de elipsometria e o valor encontrado foi de $k = 0,05$ (para $\lambda = 405$ nm), usando um programa para filmes absorventes. Observa-se também que o gráfico para vazão de 3,5 sccm está numa faixa de comprimento de onda mais restrita que os demais filmes, porque as restrições só foram atendidas neste curto intervalo espectral, provavelmente porque o filme tem alta absorção, além de ser o mais espesso.

É relevante notar que os filmes de vazão de oxigênio de 5,0 e 3,0 sccm possuem um baixo coeficiente de extinção em parte da região do espectro visível (no caso de 500 a 620 nm), até menor que o valor encontrado para o filme de 15 sccm, mas por outro lado possuem elevado valor de índice de refração. Assim filmes com boas propriedades ópticas podem ser produzidos a baixas pressões e baixas vazões de oxigênio, para intervalos de comprimento de onda restritos.

Na Tabela 16 -estão apresentados alguns valores do coeficiente de extinção extraídos do gráfico da Figura 27 para o comprimento de onda de $\lambda = 405$ nm, para permitir comparação com dados da literatura. O valor do filme de 2,0 sccm foi obtido por elipsometria e para o filme de 3,5 sccm o comprimento de onda utilizado foi de 457 nm (não foi possível obter o valor para $\lambda = 405$ nm por restrição do método).

Tabela 16 - Valores do coeficiente de extinção extraídos do gráfico da Figura 27 para o comprimento de onda de $\lambda = 405$ nm. O valor do filme de 2,0 sccm foi obtido por elipsometria e para o filme de 3,5 sccm o comprimento de onda utilizado foi de 457 nm (não foi possível obter o valor para $\lambda = 405$ nm por restrição do método).

Vazão de oxigênio (sccm)	Valor do coeficiente de extinção	comprimento de onda (nm)
2,0	0,050	405
3,0	0,0035	405
3,5	0,0130	457
4,0	0,0035	405
4,5	0,0066	405
5,0	0,0039	405
7,5	0,0087	405
15,0	0,0022	405

Os valores do coeficiente de extinção encontrados na literatura variam muito.

Ghanashyam et al. (29) obtiveram valores de $k = 0,02$ para pressão de 0,266 Pa e $k = 0,007$ para pressão de 0,4 Pa ($\lambda = 400,0$ nm) e espessuras de 120nm, parâmetros próximos aos usados neste trabalho. Özer et al. (62) relatam valores do coeficiente de extinção (comprimento de onda de $\lambda = 530$ nm) para as

técnicas de sol-gel e sputtering, de 3×10^{-3} e 4×10^{-3} respectivamente. Outros valores encontrados na literatura variam de $1,0 \times 10^{-4}$ ($\lambda = 492$ nm) (63), até $6,0 \times 10^{-4}$ ($\lambda = 400$ nm) (53), ambos obtidos por sputtering.

No processo de deposição ion-beam sputtering deposition (IBSD) Chuen (15) obteve valores de $k = 3 \times 10^{-5}$ até $3,3 \times 10^{-4}$ variando os ângulos de bombardeamento de 0° a 30° . Houve um incremento de k de 0,00158 até 0,03503 com o ângulo de ejeção aumentando de 45° para 75° (valores obtidos para $\lambda = 633$ nm).

Vinnichenko et al. (53) relatam que valores de $k > 0,002$ ($\lambda = 400$) levam a um desempenho inferior em dispositivos ópticos.

6. CONCLUSÕES

Os filmes depositados com vazão de 15 sccm apresentaram exclusivamente formação do composto Nb_2O_5 . Essa vazão mostrou-se elevada, pois a razão O/Nb excede a estequiometria do Nb_2O_5 . Nessa condição, foi observado que o índice de refração aumenta com o aumento da espessura dos filmes.

Foi observada uma relação direta entre a diminuição da vazão de oxigênio durante a deposição e um aumento da quantidade de nióbio nos filmes, acompanhados de um aumento do índice de refração e da densidade superficial.

A análise do espectro de refletância mostrou que filmes contendo pentóxido de nióbio, no intervalo do espectro visível, apresentam um aumento da refletância com a diminuição do comprimento de onda, e os filmes com vazão de oxigênio de 0 sccm apresentam uma tendência contrária, ou seja, a refletância diminui com a diminuição do comprimento de onda.

Os resultados das análises efetuadas nos filmes depositados com vazão de oxigênio inferior a 15 sccm sugerem a presença nos filmes de outros óxidos de nióbio e/ou nióbio metálico, além do Nb_2O_5 , acarretando um aumento no índice de refração, mas acompanhado, na maioria dos casos, de um aumento do coeficiente de extinção. No filme depositado com vazão de 2,0 sccm de oxigênio foram identificados os compostos NbO_2 e Nb_2O_5 . Este filme apresentou alta absorção ótica.

Os filmes depositados com vazão de oxigênio de 5,0 e 3,0 sccm apresentaram um baixo coeficiente de extinção em parte da região do espectro visível (de 500 a 620 nm), inclusive menor que o encontrado para o filme de 15 sccm, porém apresentaram elevado valor de índice de refração. Assim, filmes com boas propriedades ópticas em intervalos de comprimento de onda restritos podem ser produzidos usando baixa pressão e baixa vazão de oxigênio durante a deposição.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MAHAN, MYERS. Química um curso universitário. Editora Edgard Blücher LTDA. tradução da quarta edição americana. p. 353-354, 2000.
2. BACH, DAVID. EELS investigations of stoichiometric niobium oxides and niobium-based capacitors. Universidade de Karlsruhe (Universität Karlsruhe), Karlsruhe (Alemanha): Tese (Doutorado), 2009.
3. S. RHO, D. JAHNG, J.H. LIM, J. CHOI, J.H. CHANG, S.C. LEE, K.J. KIM. Electrochemical DNA biosensors based on thin gold films sputtered on capacitive nanoporous niobium oxide. Biosensors and Bioelectronics, 23, p. 852-856, 2008
4. T. TAMAI, M. HANEDA, T. FUJITANI, H. HAMADA,. Promotive effect of Nb₂O₅ on the catalytic activity of Ir/SiO₂ for NO reduction with CO under oxygen-rich conditions. Catalysis Communications., p. 885-888, 2007.
5. C. MARQUES, L.H.L LOURO, M.H.P DA SILVA. Bioactive ceramics based on Nb₂O₅ and Ta₂O₅. Key Engineering Materials, 396-398, p. 641-644, 2009.
6. G. RAMIREZ, S.E RODIL, H. ARZATE, S. MUHL, J.J OLAYA. Niobium based coatings for dental implants. Applied Surface Science, 257, p. 2555-2559, 2011.
7. S. NAGARAJAN, V. RAMAN, N. RAJENDRAN. Synthesis and electrochemical characterization of porous niobium oxide coated 316L SS for orthopedic applications. Material Chemistry and Physics, 119, p. 363-366, 2010.
8. KYOOHO JUNG, YONGMIN YIM, YOUNG S PARK, WOONG JUNG, JUNGAE CHOI, BAECHE PARK, HYUNGSANG KIM, WONDONG KIM, JINPYO HONG, HYUNSIK IM. Unipolar resistive switching in insulating niobium oxide film and probing electroforming induced metallic components. s.l. : J. Appl. Phys., 109, 2011.
9. YUE HUANG, YAN XU, SHI-JIN DING, HONG-LIANG LU, QING-QING SUN, DAVID WEI ZHANG, ZHENYI CHEN. Thermal stability of atomic-layer-deposited ultra-thin niobium oxide film on Si. Applied Surface Science, 257, p. 7305-7309, 2011.
10. G. RAMÍREZ, S.E RODIL, S. MUHL, D. TURCIO-ORTEGA, J.J OLAYA, M. RIVERA, E. CAMPS, L. ESCOBAR-ALARCÓN. Amorphous niobium oxide thin films. Journal of Non-Crystalline Solids, 356, p. 2714-2721, 2010.
11. K.T JACOB, C. SHEKHAR, M. VINAY. Thermodynamic properties of niobium oxides. J. Chem. Eng. Data, 55, p. 4854-4863, 2010.
12. A. FOROUGHI-ABARI, K.C CADIEN. Growth, structure and properties of sputtered niobium oxide thin films. Thin Solid Films, 519, p. 3068-3073, 2011.

13. FACHUN LAI, LIMEI LIN, ZHIGAO HUANG, RONGQUAN.GAI, YAN. QU. Effect of thickness on the structure, morphology and optical properties of sputter deposited Nb₂O₅ films. *Applied Surface Science*, 253, p. 1801-1805, 2006.
14. AL., F. LAI ET. Optical scattering characteristic of annealed niobium oxide films. *Thin Solid Films*, 488, p. 314-320, 2005.
15. TIEN, CHUEN-LIN. Effect of sputtering anisotropic ejection on the optical properties and residual stress of Nb₂O₅ thin films. *Applied Surface Science*, 257, p. 481-486, 2010.
16. GRANQVIST, C.G. Electrochromism and smart window design. *Solid State Ionics*, 53-56, p. 479-489, 1992.
17. P.N ROJAS, S.E RODIL. Corrosion behavior of amorphous niobium oxide coating. *International Journal of the Electrochemical Society*, 7, p. 1443-1458, 2012.
18. R. OLIVARES-NAVARRETE, J.J OLAYA, C. RAMÍREZ, S.RODIL. Biocompatibility of niobium coatings. *Coating 1*, p. 72-87, 2011.
19. . O. STENZEL, S. WILBRANDT, N. KAISER, M. VINNICHENKO, F. MUNNIK, A. KOLITSCH, A. CHUVILIN, U. KAISER, J. EBERT, S. JAKOBS, A. KALESS, S. WÜTHRICH, O. TREICHEL, B. WUNDERLICH, M. BITZER, M. GRÖSSL The correlation between mechanical stress, thermal shift and refractive index in HfO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅ and SiO₂ layers and its relation to the layer porosity. *Thin Solid Films* 517, p. 6058–6068, 2009.
20. BRAUER, G Über die Oxyde des Niobs.. *Naturwiss.*, 28, p. 30, 1940.
21. Wu, A Investigation of oxide layer structure on niobium surface using a secondary ion mass spectrometry. *T. s.l. : Phycica C* 441, p. 79-82, 2006.
22. ZHANG WEIBIN, WU WEIDONG, WANG XUEMING, CHENG XINLU, YAN DAWEI, SHEN CHANGLE, PENG LIPING, WANG YUYING, BAI LI. The investigation of NbO₂ and Nb₂O₅ electronic structure by XPS, UPS and first principles methods. *Surface and Interface Analysis*, 45, p. 1206-1210, 2013.
23. S. GLOCKER, S.I SHAH. *Handbook of thin film process technology*. Bristol, U.K : Institute, p. 932, 2002.
24. MATTOX, DONALD M. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. [ed.] William Andrew. Norwich, N.Y : Oxford:Elsevier Science, 2010.
25. *Handbook of thin-film deposition processes and techniques: principles, methods, equipments and applications*. 2.ed. Norwich, N.Y : Noyes Puplicaton, p. 629, 2002.

26. O. D. VOL'PYAN, YU. A. OBOD, P. P. YAKOVLEV Influence of bias potential on the optical properties of Nb₂O₅ films obtained by magnetron sputtering, J. Opt. Technol., 67 (10), p. 889-891, 2000.
27. S. VENKATARAJ, R. DRESE, O. KAPPERTZ, R. JAYAVEL, M. WUTTIG. Characterization of Niobium Oxide Films Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering, phys. stat. sol. (a), 188 No. 3, p. 1047–1058, 2001.
28. M. SERÉNYI, T. LOHNER, P. PETRIK, Z.ZOLNAI, Z.E HORVÁTH, N.Q. KHÁNH. Characterization of sputtered and annealed niobium oxide films using spectroscopic ellipsometry, Rutherford backscattering spectrometry and X-ray diffraction. Thin Solid Films, 516, p. 8096-8100, 2008.
29. M. GHANASHYAM KRISHNA, A. K. BHATTACHARYA. Thickness and oxygen pressure dependent optical properties of niobium oxide thin films. International Journal of Modern Physics B. 4, 13, p. 411-418, 1999.
30. HALLIDAY, RESNICK, WALKER. Fundamentos de Física 4 - Óptica e Física Moderna. [ed.] LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 6.ed., p. 193 e 199, 2003.
31. HECHT, EUGENE. Óptica. [ed.] Fundação Calouste Gulbenkian. 2.ed. p. 132, 2002.
32. NUSSENZVEIG, H.MOYSÉS. Curso de Física Básica 4 - Ótica Relatividade Física Quântica. s.l. : Editora Edgard Blücher, p.7, 1998.
33. K. KOUGHIA, J. SINGH, S. O. KASAP W.C. TAN Fundamental Optical Properties of Material I. [A. do livro]. [ed.] Ltd John Wiley & Sons. Optical Properties of Condensed Matter and Applicatios, 2006.
34. DAMIANI, LARISSA RODRIGUES. Filmes de Óxido de Índio Dopado com Estanho Depositados por Magnetron Sputtering. - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo (Brasil): Tese (Doutorado), 2010.
35. HONG, WU QI. Hangzhou Extraction of extinction coefficient of weak absorbing thin films from special absortion. (China) : s.n., J. Phys. D: Appl. Phys., 22, p. 1384-1385, 1989.
36. NUSSENZVEIG, H. MOYSÉS. Curso de Física Básica 3 Eletromagnetismo. [ed.] Editora Edgard Blücher LTDA. 1.ed. p. 117, 1997.
37. WILLIAM D. CALLISTER, JR. Materials Science and Engineering - An Introduction. s.l. : John Wiley & Sons, Inc., 2007.
38. KÓTAI, E. Computer methods for analysis and simulation of RBS and ERDA spectra. Nuclear Instruments and Methods in Physics research. B 85, p. 588-596, 1994.

39. MAYER, MATEJ. SIMNRA User's Guide, Report IPP 9/113. Garching, Germany : Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, www.simnra.com ,1997.
40. GELAMO, ROGÉRIO VALENTIM. Modificações Induzidas por Íons de Alta Energia em Filmes Finos de Organosilicones Sintetizados por PECVD. Instituto de Física Gleb Wataghin - UNICAMP. Campinas (Brasil), 2007.
41. http://www2.if.usp.br/~lamfi/metodos_doc.html. [Online] [Acesso em: 02 de 27 de 2014.]
42. C. WANG, P. BRAULT, T. SAUVAGE. Density measurement of W thin films coating by combination of ion beam analysis and scanning electron microscopy, The European Physical Journal Applied Physics, 31, p. 17-22, 2005.
43. BENKAHOUL, MOUSHAB. NIOBIUM NITRIDE BASED THIN FILMS DEPOSITED BY DC REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING: NbN, NbSiN AND NbAlN. Escola Politécnica Federal de Lausanne (École Polytechnique Fédérale de Lausanne) ,Lausanne : Tese (Doutorado), 2005.
44. R. K. GUPTA, K GHOSH, R. PATEL, P.K. KAHOL. Effect of substrate temperature on opto-eletrical properties of Nb-doped In₂O₃ thin film. Journal of Crystal Growth, 310, p. 4336-4339 2008.
45. SONAM RANI, SUJATA SANGHI, ASHISH AGARWAL, SATISH KHASA. Influence of Nb₂O₅ on the optical band gap and eletrical conductivity of Nb₂O₅.BaO.B₂O₃. [ed.] IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 2 (2009) 012041. s.l. : IOP Publishing, International Seminar on Science and Technology of Glass Materials (ISSTGM-2009), 2009.
46. K LOVCHINOV, O ANGELOV , D DIMOVA-MALINOVSKA Electrical and optical properties of ZnO thin films doped with Nb deposited by rf magnetron sputtering.. [ed.] Journal of Physics: ConferenceSeries 356 012026. s.l. : IOP Publishing,.17thInternationalSummerSchoolonVacuum,Electron,andIonTechnologies(VEIT2011). p. 1-4, 2012.
47. J.RODRÍGUEZ, M. GÓMEZ, J. EDERTH, G.A NIKLASSON, C.G. GRANQVIST Thickness dependence of the optical properties of sputter deposited Ti oxide films.. Uppsala (Suécia) : s.n., Thin Solid Films 365, p. 119-125, 2000.
48. SHADIA JAMIL IKHMAYIES, RIYAD N. AHMAD-BITAR. A study of the optical bandgap energy and Urbach tail of spray-deposited CdS:In thin films. Journal of Materials Research and Technology, 2 (3), p. 221-227, 2013.
49. S. VENKATARAJ, R. DRESE, CH. LIESCH, O.KAPPERTZ, R. JAYAVEL ET AL. Temperature stability of sputtered niobium-oxide films. Journal of Applied Physics, 91, p. 4863-4871, 2002.
50. R. CHOW, A. D. ELLIS, G. E. LOOMIS, S. I. RANA. Characterization of Niobium Oxide Films Deposited by High Target Utilization Sputter Sources. San

Diego, CA, United States : s.n., International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF), 2007.

51. VESNA JANICKI, JORDI SANCHO-PARRAMON, SERGIY YULIN, MARCEL FLEMMING, ANDREY CHUVILIN. Optical and structural properties of Nb₂O₅–SiO₂ mixtures in thin films. *Surface & Coatings Technology*, 206, p. 3650-3657, 2012.

52. I. BURDUCEA, C. IONESCU, M. STRATICIUC, L. S. CRACIUN, P. M. RACOLTA, AL. JIPA. CHARACTERIZATION OF INDIUM NITRIDE AND ZINC OXIDE THIN FILMS BY AFM AND RBS. *Rom. Journ. Phys.*, 58, Nos. 3–4, p. 345–353, Bucharest, 2013.

53. M. VINNICHENKO, A. ROGOZIN, D. GRAMBOLE, F. MUNNIK, A. KOLITSCH, W. MÖLLER, O. STENZEL, S. WILBRANDT, A. CHUVILIN, U. KAISER. Highly dense amorphous Nb₂O₅ films with closed nanosized pores. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 95, p. 081904-1-3, 2009.

54. H. SZYMANOWSKI, O. ZABEIDA, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, L. MARTINU. Optical properties and microstructure of plasma deposited Ta₂O₅ and Nb₂O₅ films, *J. Vac. Sci. Technol., A* 23, p. 241-247, 2005.

55. B. HUNCHE, M. VERGÖHL, H. NEUHÄUSER, F. KLOSE, B. SZYSZKA, T. MATTHÉE. Effect of deposition parameters on optical and mechanical properties of MF- and DC- sputtered Nb₂O₅ films. *Thin Solid Films*, 392, p. 184-190, 2001.

56. ÖZLEM DUYAR COSKUN, SELEN DEMIREL. The optical and structural properties of amorphous Nb₂O₅ thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 277, p. 35-39, 2013.

57. ESAT PEHLIVAN, FATMA Z. TEPEHAN, GALIP G. TEPEHAN. Comparison of optical, structural and electrochromic properties of undoped and WO₃-doped Nb₂O₅ thin films. *s.l. : Solid State Ionics*, 165, p. 105-110, 2003.

58. AMITA VERMA, P K SINGH. Sol-gel derived nanostructured niobium pentoxide thin films for electrochromic applications. *Indian Journal of Chemistry*, 52A, p. 593-598, 2013.

59. I. CHAMBOULEYRON, S. D. VENTURA, E. G. BIRGIN, J. M. MARTÍNEZ. Optical constants and thickness determination of very thin amorphous semiconductor films. *Journal of Applied Physics*, 92, p. 3093-3102, 2002.

60. T. RUFF, R. HAHN, M. S. KILLIAN, H. ASOH, S. ONO, P. SCHMUKI. Visible light photo response from N-doped anodic niobium oxide after annealing in ammonia atmosphere. *Electrochimica Acta*, 62, p. 402-407, 2012.

61. KAZUKI YOSHIMURA, TAKESHI MIKI, SABURO IWAMA, SAKAE TANEMURA. Characterization of niobium oxide electrochromic thin films prepared by reactive d.c. magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, p. 235-238, 1996.

62. NILGÜN ÖZER, MICHAEL D. RUBIN, CARL M. LAMPERT. Optical and electrochemical characteristics of niobium oxide films prepared by sol-gel process and magnetron sputtering A comparison. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 40, p. 285-296, 1996.
63. F. RICHTER, H. KUPFER, P. SCHLOTT, T. GESSNER, C. KAUFMANN. Optical properties and mechanical stress in $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ multilayers. *Thin Solid Films*, 389, p. 278-283, 2001.