

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

ENGENHARIA FÍSICA

**Preparação e Caracterização de Oxinitretos para
Aplicações em Sensores de Temperatura
Criogênicos**

Fernando Lahude Ritter

Porto Alegre

Dezembro/2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

ENGENHARIA FÍSICA

**Preparação e Caracterização de Oxinitretos para
Aplicações em Sensores de Temperatura
Criogênicos**

Fernando Lahude Ritter

Trabalho de Diplomação em Engenharia Física II orientado pelo **Prof. Dr. Milton Andre Tumelero** e apresentado ao Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Física.

Porto Alegre

Dezembro/2019

RESUMO

Cada vez mais dispositivos que operam em temperaturas criogênicas (< 100 K) como aeroespaciais, médicas e supercondutoras tem apresentado relevância tecnológica. Neste contexto, os sensores de temperatura tornam-se instrumentos fundamentais para controle e monitoramento destas tecnologias. Principalmente quando estas tecnologias estão sujeitas a campos magnéticos intensos e altas doses de radiação. Neste trabalho, serão produzidos e estudados dispositivos sensíveis à temperatura baseados em filmes finos de ZrN/ZrO_2 crescidos com a técnica *magnetron sputtering* reativo. Serão realizadas análises estruturais e química dos filmes finos a também das propriedades elétricas em diferentes temperatura. A Difração de raios X mostrou a presença de mais de uma fase cristalinas nas amostras produzidas, sendo identificada a presença do nitreto cúbico ZrN . Microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicou a presença de filmes altamente compactos e com baixa rugosidade. As medidas elétricas mostraram um comportamento com coeficiente de temperatura negativo, e altamente dependente das condições de deposição. A amostra depositada em atmosfera contendo cerca de 17 % de gás nitrogênio apresentou um coeficiente de temperatura de $-0,05$ K^{-1} , bastante próximo dos valores de sensores comerciais.

ABSTRACT

More and more devices operating at cryogenic temperatures (<100 K) such as aerospace, medical and superconducting have been of technological relevance. In this context, temperature sensors become fundamental instruments for control and monitoring of these technologies. Especially when these technologies are subject to intense magnetic fields and high radiation doses. In this work, will be produced and studied temperature sensitive devices based on thin ZrN / ZrO₂ films grown with the reactive magnetron sputtering technique. Structural and chemical analysis of these thin films and electrical properties at different temperatures will be performed. X-ray diffraction showed the presence of more than one crystalline phase in the produced samples, and the presence of cubic nitride ZrN was identified. Scanning electron microscopy (SEM) indicated the presence of highly compact films with low roughness. The electrical measurements showed a behavior with negative temperature coefficient, and highly dependent on the conditions of depositions. The sample deposited in an atmosphere containing about 17% nitrogen gas had a temperature coefficient of -0.05K^{-1} , very close to the values of commercial sensors.

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 6 |
| 2 | OBJETIVOS | 10 |
| 4 | METODOLOGIA | 11 |
| 5 | TÉCNICAS DE ANÁLISE E PREPARAÇÃO | 12 |
| 5.1 | MAGNETRON SPUTTERING..... | 12 |
| 5.2 | MEDIDAS ELÉTRICAS..... | 13 |
| 5.3 | MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA (MEV) ESPECTROCOPIA DE DISPERSÃO ENERGÉTICA (EDS)..... | 14 |
| 5.4 | DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)..... | 15 |
| 5.5 | PERFILOMETRIA..... | 16 |
| 5.6 | FOTOLUMINESCÊNCIA..... | 17 |
| 6 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 19 |
| 6.1 | MATERIAIS SEMICONDUTORES..... | 19 |
| 6.1.1 | Ativação Térmica dos Portadores | 20 |
| 6.1.2 | Resistividade vs. Temperatura | 22 |
| 6.2 | NITRETO DE ZIRCÔNIO (ZrN) E ÓXIDO DE ZIRCÔNIO (ZrO ₂) | 23 |
| 7 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 25 |
| 7.1 | MONTAGEM DO SISTEMA..... | 25 |
| 7.2 | PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS..... | 26 |
| 7.3 | RESULTADO DAS ANÁLISES E MEDIDAS ELÉTRICAS..... | 29 |
| 7.3.1 | MEV e EDS | 29 |
| 7.3.2 | DRX | 30 |
| 7.3.3 | Fotoluminescência | 31 |
| 7.3.4 | Medidas Elétricas | 32 |
| 8 | CONCLUSÕES E PROPOSTAS FUTURAS | 36 |
| 8.1 | MONTAGEM DO SISTEMA..... | 36 |
| 8.2 | PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS..... | 36 |
| 8.3 | ANÁLISES E MEDIDAS ELÉTRICAS..... | 36 |
| | BIBLIOGRAFIA | 38 |

1 INTRODUÇÃO

Sensores de temperatura, ou termômetros, são indispensáveis nos mais diversos setores produtivos, como indústria, agronegócio e pecuária, geração de energia, setor aeroespacial, em áreas acadêmicas como em criogenia e pesquisas em altas e baixas temperaturas e no cotidiano das pessoas. Para o controle e monitoramento de processos físicos e químicos são necessários termômetros que possuam alta sensibilidade, adaptabilidade para diferentes aplicações e que trabalhem em distintos e grandes intervalos de temperaturas. Entretanto, medir ou controlar temperaturas muito baixas (muito menores que a ambiente) ou em aplicações sujeitas a altos campos magnéticos e radiação ionizantes, algumas complexidades podem surgir. O desenvolvimento de sensores térmicos que possam operar sob estas condições é desejável para fomentar e possibilitar avanços tecnológicos nas áreas citadas acima.

Existem diversos tipos de sensores térmicos que operam por diferentes princípios físicos e que podem ser aplicados a dispositivos e processos dependendo das suas especificações. Nas aplicações mais simples, como medida da temperatura ambiente são utilizados termômetros de dilatação térmica, onde o volume de um material é proporcional a temperatura. Disjuntores elétricos usam elementos bimetálicos que devido a dilatação térmica, podem abrir ou fechar uma válvula elétrica. Em processos industriais, onde é necessário mais precisão e controle remoto da temperatura, termômetros analógicos como os supracitados são inviáveis. Sensores que convertem temperatura em outra forma de sinal (usualmente elétrico) são utilizados nesses casos. Termopares, diodos e dispositivos resistivos de temperatura (RTDs) são bons exemplos desses tipos de sensores.

Os termopares operam pelo princípio termoelétrico (efeito Seebeck) onde uma diferença de potencial é gerada ao longo de um par de elementos termoelétricos e que depende da diferença de temperatura entre a extremidade onde ocorre a junção dos dois elementos e a outra extremidade onde os elementos ficam separados. Os RTDs, ou termoresistores são construídos a partir de materiais nos quais a resistência elétrica depende “fortemente” da temperatura. Usualmente, o elemento sensor para os RTDs é platina de alta pureza que possui um coeficiente de temperatura positivo (PTC), ou seja, quanto maior a temperatura maior a resistência elétrica do elemento. Semicondutores, óxidos e cerâmicas por outro lado, possuem um coeficiente negativo de temperatura (NTC), sendo mais indicados para baixas temperaturas (menores que a ambiente). Diodos

semicondutores podem também ser usados como sensores de temperatura já que a corrente reversa através do diodo é dependente da temperatura.

Na medição de temperaturas criogênicas (< 100 K), a escolha de sensores térmicos adequados é desafiadora, pois frequentemente opera-se em temperaturas menores que 4,2 K (⁴He líquido), temperaturas estas que tornam a maioria dos sensores inoperantes, ou até mesmo, perturbativos ao sistema, gerando calor por exemplo. Além disso, campos magnéticos intensos ou radiação gama, raios X e alfa, podem afetar as curvas de calibração da grande maioria dos sensores, deixando-os contraindicados para tais aplicações. Um bom sensor criogênico deve ser capaz de operar até estas temperaturas suficientemente baixas, possuindo alta resolução para pequenas variações de temperatura e alta estabilidade. Além do mais, para sensores resistivos, uma resposta de alta impedância para baixas temperaturas (NTC) é preferível para que, o sensor não doe calor ao sistema por efeito Joule. Pouca ou nenhuma sensibilidade à campos magnéticos e radiação também são requeridos.

Em temperaturas de nitrogênio líquido (~77K), RTDs são bons sensores com resposta linear acurada e insensíveis à baixos campos magnéticos. São também muito estáveis, porém sua baixa sensibilidade a baixas temperatura limita a utilização para aplicações em criogenia (³He e ⁴He líquidos por exemplo). Diodos semicondutores podem operar em tais temperaturas, porém são extremamente sensíveis a campos magnéticos e radiação. Apesar de significativamente mais baratos, termopares não apresentam boa performance em baixas temperaturas e não são indicados para aplicações na área de criogenia. Para uma maior comparação entre os distintos tipos de termômetros ver Tabela 1:

Tabela 1: Comparativo de sensores térmicos. * Usados em criogenia.

| Sensor | RTD Pt100(PTC)* | Termopar | Termistor (NTC)* | Sensor IC | Diodo* |
|---------------------------------------|--------------------|--------------|---------------------|------------|------------|
| Alcance | 70 – 900K | 1.5 – 1800 K | 0.05K – 600K | 218 – 423K | 1.4 – 300K |
| Linearidade | Alta | Média | Baixa | Alta | Média |
| Acurácia | ±0.1K@70K | ±1 K@300K | ±0.005 – ±1.5K | ±0.5K | ±0.1K@4.2K |
| Preço | Alto | Alto | Médio | Baixo | Alto |
| Aplicações com campo magnético | Sim | Não | Sim | Não | Não |

Um tipo de sensor RTD interessante são os baseados em oxinitreto de zircônio, em que o elemento sensível à temperatura é um filme fino fabricado através do *sputtering* reativo em atmosfera de nitrogênio-oxigênio, sobre substrato monocristalino de safira. Esses sensores vêm sendo empregado mais recentemente para monitoramento de temperaturas muito baixas, como as criogênicas. Conhecidos como Cernox, tais termoresistores (Figura 1) começaram a ser comercializados em 1993 (1) pela Lake Shore Cryotronics, Inc. com uma gama de modelos diferentes para diferentes alcances de temperatura e sensibilidade. Os Cernox's apresentam uma resposta térmica rápida, alta estabilidade, são pouco sensíveis a campos magnéticos intensos e radiação ionizante (1). Faixas de temperaturas (1 a 300 K) que antes eram somente possíveis de se monitorar utilizando a combinação de dois ou mais sensores (usualmente termômetros de óxido de rutênio em conjunto com termômetros capacitivos), passaram a ser mensuradas com apenas um tipo de sensor. A sensibilidade e a faixa de operação dos Cernox podem ser controladas via a proporção entre as fases nitreto e óxido. As características necessárias para aplicações laboratoriais bem, como em aplicações industriais são, principalmente, um rápido tempo de resposta e longas estabilidade sobre consecutivos ciclos térmicos. Outros óxidos também podem ser utilizados com sensores de temperaturas criogênicas, como por exemplo o óxido de cobre. Neste sistema, a sensibilidade, ou relação entre resistência elétrica e temperatura, pode ser ajustada controlando a proporção entre óxido de cobre e o próprio metal cobre.

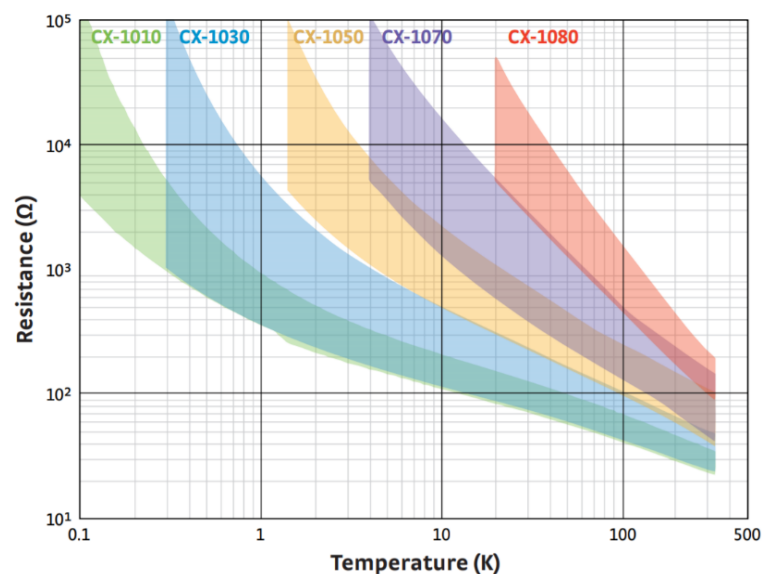


Figura 1: Tabela mostrando resposta à temperatura de diversos tipos de sensores Cernox (2) .

Nos últimos 25 anos, os sensores a base de Cernox tem sido utilizados e também estudados devido sua resposta térmica, estabilidade e calibração sob altos campos magnéticos (2). Sensores Cernox calibrados podem ter custo de aquisição na ordem de 2 mil dólares. Adicionando custos de importação e de instrumentação extra necessária, a utilização do Cernox para sensoriamento de baixas temperaturas pode se tornar custosa. Por se tratar de uma patente, não há muitos detalhes sobre os processos de fabricação e materiais utilizados. Este trabalho, visa estudar a da fabricação de elementos sensíveis à temperatura baseados em filmes finos de ZrN/ZrO para aplicações em laboratórios na área de criogenia e supercondutividade e para possíveis aplicações na indústria. Nos próximos capítulos, uma maior discussão acerca do comportamento resistência versus temperatura para semicondutores será discutido.

2 OBJETIVOS

Esse projeto propõe a fabricação de um sensor de temperatura criogênica baseado em filmes de oxinitretos de zircônio, através da técnica de *sputtering* reativo DC.

Outros objetivos mais específicos deste trabalho são:

- i. Implementar uma instrumentação para realizar o *sputtering* reativo, adaptada e capaz de depositar filmes em atmosferas com diferentes quantidades de nitrogênio;
- ii. Estabelecer uma relação potência/tempo de deposição com espessura dos filmes em diferentes condições de deposição;
- iii. Determinar a espessura, estequiometria, estrutura cristalina e composição do material por diversas técnicas de análise;
- iv. Obter curvas de resposta Resistência vs. Temperatura para as diferentes amostras em baixas temperaturas para discutir possíveis funções de calibração.

3 METODOLOGIA

Abaixo serão descritas as metodologias que serão empregadas neste projeto tanto na etapa de montagem e preparação do sistema de *sputtering* (i), a fabricação do sensor (ii) e sua caracterização (iii).

- i. Inicialmente, será utilizado um sistema de *sputtering* capaz de realizar a deposição de forma controlada e limpa. Para isso, a instalação de um sistema de vácuo apropriado em uma câmara de deposição será necessária. Para o controle da atmosfera de deposição, válvulas agulhas e sensores de pressões precisam ser instalados. Um suporte para amostra e um *shutter* (máscara mecânica de deposição) são necessários para garantir as espessuras dos depósitos. A elaboração de um periférico digital para coleta dos dados de pressão nos sensores, baseado em microcontroladores Arduino, garantindo o controle e realimentação da pressão. O alvo de zircônio utilizado no *magnetron sputtering* precisará ser adaptado ao tamanho adequado do canhão de deposição;
- ii. A deposição dos filmes finos de ZrN/ZrO_2 sob diversos regimes de atmosfera e potência de trabalho. Seguindo com a preparação dos contatos metálicos para a realização de medidas elétricas. A deposição vai ocorrer em modo DC com potências entre 15 e 50 W e pressão de trabalho entre 10 e 20 mTorr. O fluxo de argônio para a câmara será ajustado utilizando um medidor de fluxo, serão utilizados fluxos entre 10 e 50 sccm, de modo a garantir a pressão desejada na câmara. A pressão de base do sistema de vácuo desejada é de $2 \cdot 10^{-6}$ Torr;
- iii. Utilizar técnicas de análise diversas para determinar aspectos: topográficos dos filmes com Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), estrutura cristalina com difração de raios-X (DRX), composição atômica e espessura dos filmes com perfilometria de ponta e Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS);
- iv. Medidas elétricas e calibrações de resistência vs. temperatura. Com os dados obtidos, analisar o comportamento da resistência em função da temperatura para as diferentes amostras e realizar uma possível calibração da curva de resposta dos sensores.

5 TÉCNICAS DE ANÁLISE E PREPARAÇÃO

5.1 MAGNETRON SPUTTERING

Foi utilizado para a deposição de filmes finos uma técnica de deposição por vapor físico chamada de *magnetron sputtering*. Sendo esta implementada em uma câmara de deposição em alto vácuo montada no Laboratório de Resistividade Magnetismo e Supercondutividade do IF-UFRGS, mostrado na Figura abaixo:

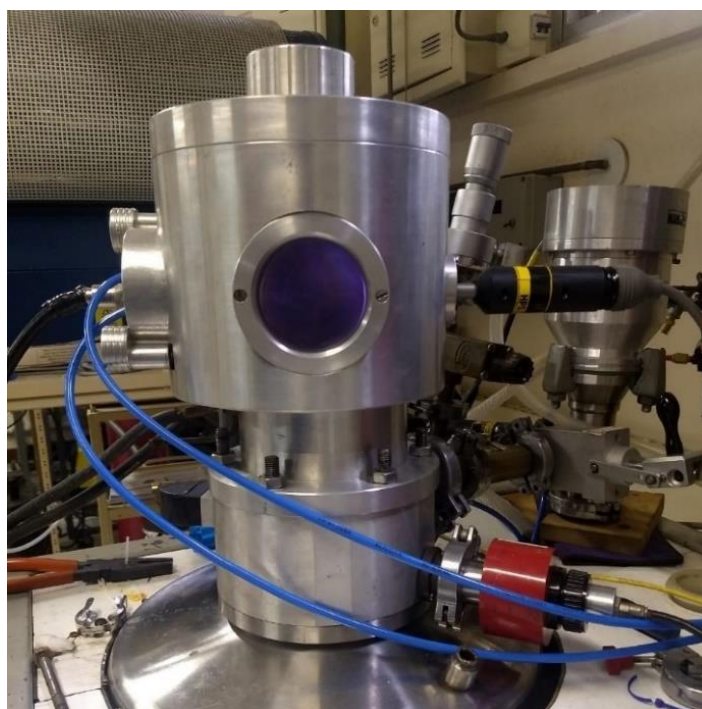


Figura 2: Câmara de *magnetron sputtering* utilizada na deposição dos filmes.

Na técnica de *sputtering*, partículas de um material alvo (cátodo) são ejetadas de sua superfície após sofrerem colisões de íons de Argônio e são depositadas em um substrato (ânodo) adequado, tudo isso em um ambiente de baixa pressão (ordem de 10^{-3} Torr). A alta tensão negativa aplicada no cátodo ioniza o gás argônio e inicia uma descarga luminescente (*glow discharge*, em inglês) criando assim um plasma. Os íons de Ar^+ são acelerados em direção do cátodo (carregado negativamente) causando *sputtering* de superfície.

A ionização do gás inerte de argônio é potencializada pela colisão de elétrons livres com os próprios átomos de argônio, o que gera mais elétrons e que sustentam o plasma em um processo cíclico. Como a taxa de *sputtering* depende diretamente da

densidade de íons no plasma, pode-se aumentar a eficiência de deposição confinando os elétrons próximos do alvo, por meio da utilização de ímãs permanentes. Esta técnica, conhecida como *magnetron sputtering*, é ideal para aumentar a densidade de plasma permitindo que processo possa ocorrer em baixas pressões e menor potência de trabalho, garantindo menor nível de contaminação e maior controle das espessuras desejadas.

Para a deposição de óxidos e nitretos, é utilizada a técnica de *magnetron sputtering reativo*. Em conjunto com argônio, utilizando um gás reativo, como nitrogênio ou oxigênio, podemos fazer com que as partículas pulverizadas passem por uma reação química antes de serem depositadas na amostra. A composição do filme pode então ser controlada pela variação das pressões relativas dos gases dentro da câmara como na Figura 3.

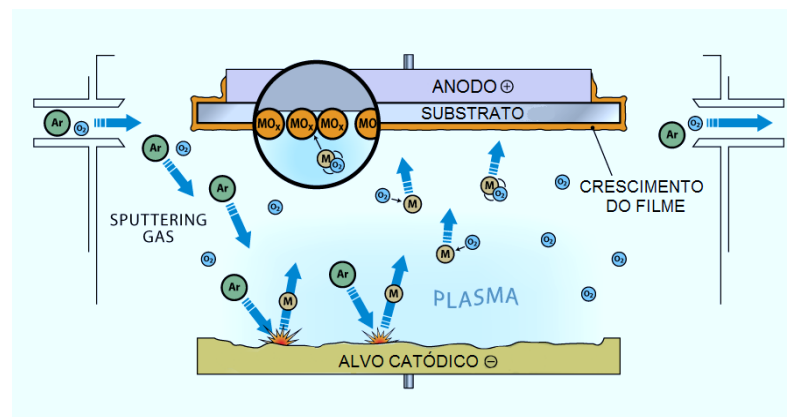


Figura 3: Deposição de filme fino de óxido por *sputtering* reativo (3).

5.2 MEDIDAS ELÉTRICAS

Para a realização das medidas elétricas duas configurações serão utilizadas. (i) Quatro ponta: onde quatro eletrodos serão dispostos sobre os filmes finos, 2 para aplicação de corrente elétrica e dois para medida de potencial elétricos. A razão entre o potencial medido e a corrente aplicada é a resistência elétrica da amostra. (ii) a segunda metodologia consiste em utilizar apenas dois eletrodos em uma geometria interdigitada (2), garantindo que a resistência elétrica das amostras possa ser mensurada, como na Figura 4. As amostras serão inseridas em um criostato, no qual a temperatura será varrida desde 20 até 300 K.

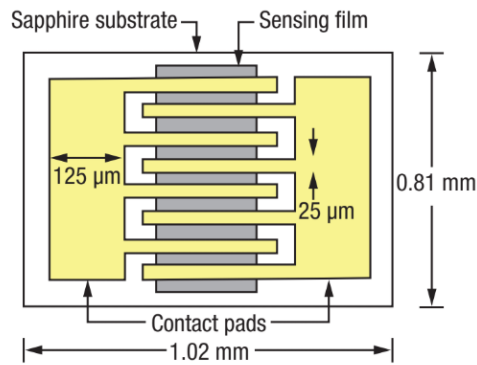


Figura 4: Dois eletrodos de ouro em geometria interdigitada sobre filme sensível de ZrN/ZrO (2).

5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROCOPIA DE DISPERSÃO ENERGÉTICA (EDS)

Para a análise morfológica da amostra, utilizaremos a microscopia eletrônica de varredura em conjunto com um detector EDS para identificação dos elementos químicos presentes na amostra. Os modos de operação do MEV podem ser diferentes dependendo da origem dos elétrons detectados, formando diferentes tipos de imagens com informações distintas sobre a amostra, ver Figura 5.

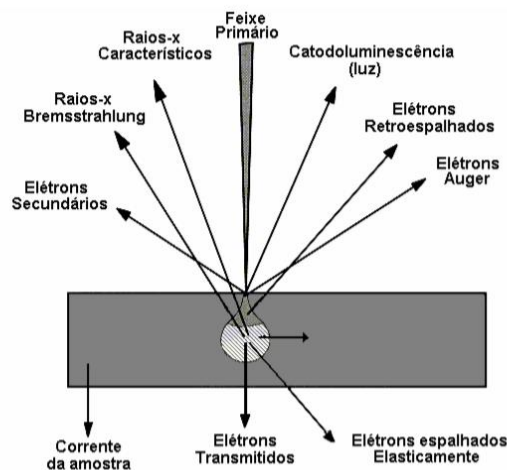


Figura 5: Sinais passíveis de detecção emitidos pela amostra (4).

A análise topográfica da amostra se dá pela detecção de elétrons de baixa energia emitidos na superfície da amostra e conhecidos como elétrons secundários. Os elétrons do feixe que incidem na amostra e que são retroespalhados também podem ser detectados.

Neste modo de análise, as regiões da amostra com baixo número atômico aparecem escuras na imagem enquanto as regiões contendo elementos mais pesado apresentam-se mais claras. Podemos assim, inferir sobre a composição atômica da superfície, porém sem muita precisão.

Além de emitir elétrons secundários, a amostra também emite raios X característicos decorrente das transições eletrônicas induzidas pelo feixe de elétrons incidente de alta energia. Esta radiação pode ser medida com um sistema de detecção e análise de raios X. A energia dos raios X pode ser comparada com padrões permitindo que a composição química da amostra seja identificada. A concentração dos elementos pode ser quantificada pela intensidade e largura dos picos de raios X característicos.

Neste trabalho será utilizando um Microscópio Eletrônico de varredura Jeol SM 6060, localizado no Laboratório de Conformação Nanométrica do IF/UFRGS. O feixe de elétrons é gerado por um filamento de tungstênio e acelerado contra a amostra por um potencial de 10 KV.

5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Talvez a técnica de análise de matérias mais utilizada no meio científico para o estudo de estruturas cristalinas. Em cristais, as distâncias interatômicas estão no mesmo intervalo do comprimento de onda de raios X fazendo com que as mesmas causem a difração dos raios incidentes.

A interferência das ondas espalhadas por dois ou mais planos cristalinos, dependendo da distância entre os dois planos, pode ser construtiva (gerando um sinal) ou destrutivas (sem sinal). Quando há um pico (onda construtiva), sabe-se que a diferença de caminho óptico entre duas ondas idênticas é um múltiplo inteiro do comprimento de onda. Sabe-se também, que a diferença de caminho óptico de dois feixes refletidos por dois planos subsequentes é dada pela relação entre a distância entre planos e o ângulo de incidência dos raios X, ver Figura 6. Essa igualdade é expressa pela Lei de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Onde **d** é a distância entre os planos, **θ** o ângulo de incidência dos raios X e **$n\lambda$** múltiplo inteiro do comprimento de onda dos raios x incidente. Com estas relações é

possível determinar a estrutura cristalina da amostra e sua composição através de uma comparação com valores já conhecidos na literatura ou processo de refinamento dos dados com simulações das simetrias cristalinas.

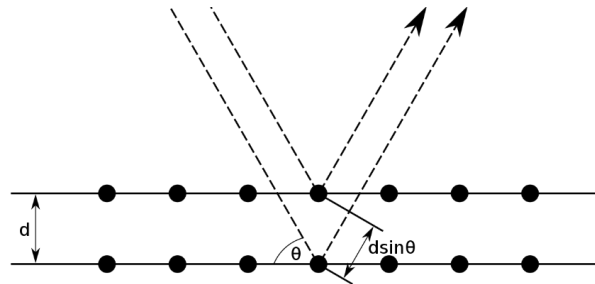


Figura 6: Diferença de caminho ótico de dois feixes de raios X idênticos espalhados por dois planos cristalinos adjacentes (5).

Neste trabalho foi utilizando um difratômetro de raios X Bruker D8, como radiação criada por um anodo de Cu e com comprimento de onda de $1,5404 \text{ \AA}$. As medidas de difração foram realizadas na configuração Bragg-Brentano, também conhecida como Θ - 2Θ . As medidas foram submetidas a comparação direta com padrões teóricos para as fases cristalinas mais usuais esperadas para as amostras. Técnicas mais sofisticadas de refinamento foram evitadas devido a possível presença de textura cristalinas.

5.5 PERFILOMETRIA

A técnica de perfilometria é utilizada para medir o perfil superficial e obter características como rugosidade, espessura e curvatura. Utilizada no trabalho para determinar a espessura dos filmes depositados, a ponta do perfilômetro, chamada de estilete, entre em contato com a amostra e é movida lateralmente e as diferentes alturas do estilete provocadas pelas saliências da amostra geram um sinal elétrico mostrando as nuances superficiais (Figura 7).

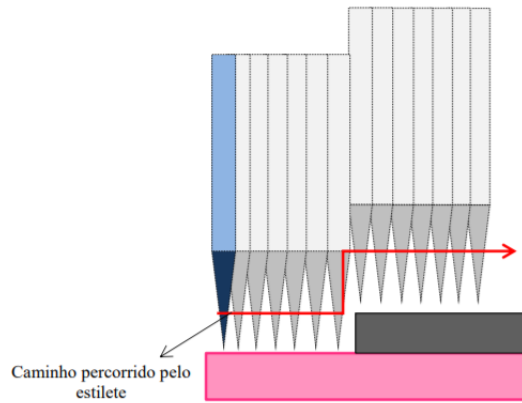


Figura 7: Ilustração da técnica de perfilometria de contato mostrando o estilete passando por um degrau (6).

Por se tratar de um perfilômetro de contato é necessário que haja um degrau entre o filme depositado e o substrato. Fita térmica Kapton é adicionado na borda dos substratos e removida após a deposição para formar o degrau, o estilete então é movido lateralmente atravessando o degrau e medindo a espessura do filme. O perfilômetro consegue medir deslocamentos verticais na ordem de nanômetros e a técnica pode ser utilizada para determinar uma taxa de deposição para as amostras. Um exemplo de perfil de amostra obtido por perfilometria pode ser observado na Figura 8

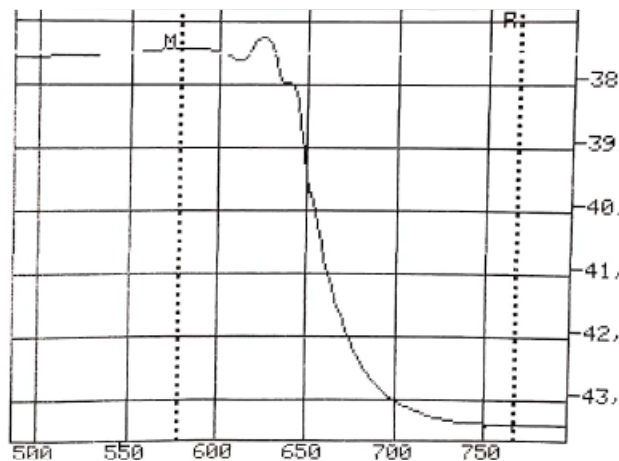


Figura 8: Exemplo de perfil gerado pelo perfilômetro quando o estilete encontra um degrau e saliências em geral.

5.6 FOTOLUMINESCÊNCIA

De forma simplificada, a técnica de fotoluminescência é uma forma de caracterização ótica e eletrônicas de sistemas físicos e que permite medir a energia da radiação emitida por um sistema, cristal ou molécula, quando excitado por uma radiação de maior energia.

Um cristal quando excitado por um feixe de radiação de alta energia monocromática, como laser por exemplo, tem seus elétrons promovidos para bandas ou níveis de energia mais elevados. No processo de relaxação e decaimento dos elétrons, é possível que a energia absorvida na excitação seja reemitida com radiação, chamado decaimento radiativo ou dissipada como calor, chamada de decaimento não radiativo (7). Em geral nos decaimentos radiativos, a energia da radiação emitida é igual a diferença de energia entre níveis e bandas de energia do cristal estudado, permitindo uma inspeção da estrutura eletrônica do material. A Figura 9 abaixo mostra um exemplo de como isso pode acontecer em um sistema ligeiramente mais simples, uma molécula.

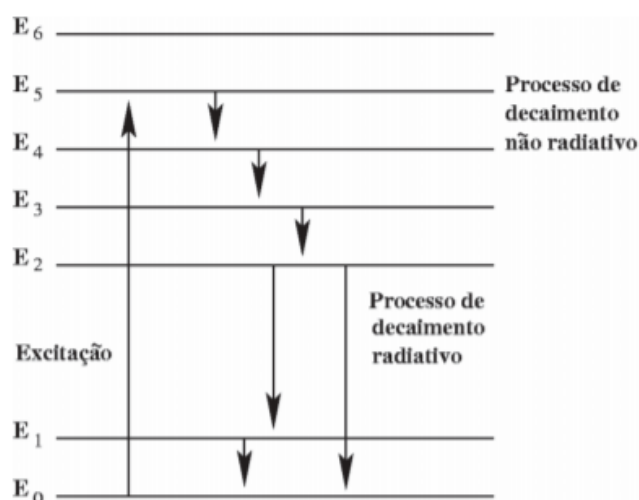


Figura 9: Processo de excitação de elétrons e consequente decaimentos radiativos e não-radiativo (7).

Para a realização da técnica foi utilizando um laser de estado sólido de 1064 nm com dois multiplicadores de frequência permitindo a geração de um feixe de laser com 266 nm ou 4,66 eV de energia. A separação do espectro de luminescência das amostras foi realizada por um monocromador de 30 cm da empresa SpectraSense e a intensidade da luminescência detectadas por uma câmera CCD de 128 canais. O instrumento utilizando pertence ao Laboratório de Implantação Iônica.

6 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Essa seção tem como objetivo discorrer sobre os materiais semicondutores e os filmes de oxinitretos usados no projeto. Será explicada de forma concisa as propriedades físicas das amostras e como podemos aproveitar as propriedades elétricas especialmente a forte dependência entre condutividade e temperatura para a fabricação de sensores térmicos.

6.1 MATERIAIS SEMICONDUTORES

Os materiais semicondutores, ao contrário dos metais, apresentam uma separação das bandas de valência e condutora tornando-o menos condutor que um metal, porém dando a ele propriedades elétricas singulares. A separação das bandas é chamada de gap de energia (E_g) e por definição, um semicondutor possui um $E_g < 2eV$. A partir de valores maiores o material começa a ter características isolantes diminuindo ainda mais sua condução e perdendo propriedades elétricas interessantes para algumas aplicações específicas (8). Na Figura 10, ilustra-se a separação de bandas energéticas de um semicondutor:

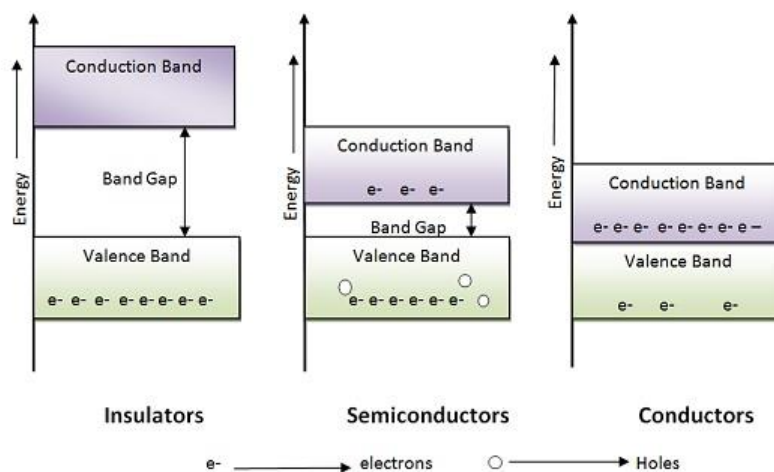


Figura 10: Diferença das bandas energéticas entre condutores, isolantes e semicondutores (9);

Um semicondutor apresenta à temperatura de 0K uma banda de valência completamente preenchida por elétrons e a banda de condução vazia, nessas condições o material se torna completamente isolante. Para temperaturas maiores, os elétrons da

banda de valência passam a ter energia para saltarem para a banda de condução deixando uma lacuna na banda de valência e aumentando a condutividade do material. Podemos dizer que a concentração de elétrons na banda de valência varia diretamente com a temperatura. A presença de impurezas, radiação e temperatura são alguns dos fatores que podem alterar a condutividade do semiconductor, propriedade esta que pode ser explorada para a fabricação de dispositivos sensores.

6.1.1 Ativação Térmica dos Portadores

As propriedades elétricas dos semicondutores, como a condutividade elétrica, dependem diretamente da concentração de elétrons e lacunas nas bandas de condução e valência, respectivamente. Para um semiconductor intrínseco, que não possui nenhum dopante, a concentração de portadores é fortemente dependente da temperatura T . Para os semicondutores intrínsecos a concentração de elétrons livres (n_i) e lacunas livres (n_p) é aproximadamente a mesma já que uma lacuna é gerada para cada elétron que deixa a banda de valência e ocupa a banda de condução. A relação que expressa o número de portadores em um semiconductor intrínseco é (8):

$$n_i = n_p = \sqrt{n_i n_p} = (N_c N_v)^{1/2} e^{-E_g/2k_B T}$$

Eq.1

Onde,

N_c é a densidade efetiva de estados na banda de condução;

N_v é densidade efetiva de estados na banda de valência;

k_B constante de Boltzmann;

E_g gap de energia.

As constantes N_c e N_v são inerentes ao material e dependem da estrutura eletrônica, principalmente da densidade de estados nas bordas das duas bandas de condução e valência, respectivamente. Podemos simplificar a equação acima para evidenciar a dependência de portadores com a temperatura da seguinte maneira (10):

$$n_i = CT^{3/2}e^{-E_g/2k_B T}$$

Eq.2

Onde,

C é uma constante dependente do material.

Estes resultados mostram a dependência exponencial $E_g/k_B T$ com a temperatura e a contribuição $T^{3/2}$ que é proveniente do termo $(N_c N_v)^{1/2}$.

Antes de continuar, para melhor ilustrar a relação concentração de portadores vs. temperatura, para o caso de um semiconductor intrínseco, um gráfico para diversos semicondutores (Figura 11) é mostrado:

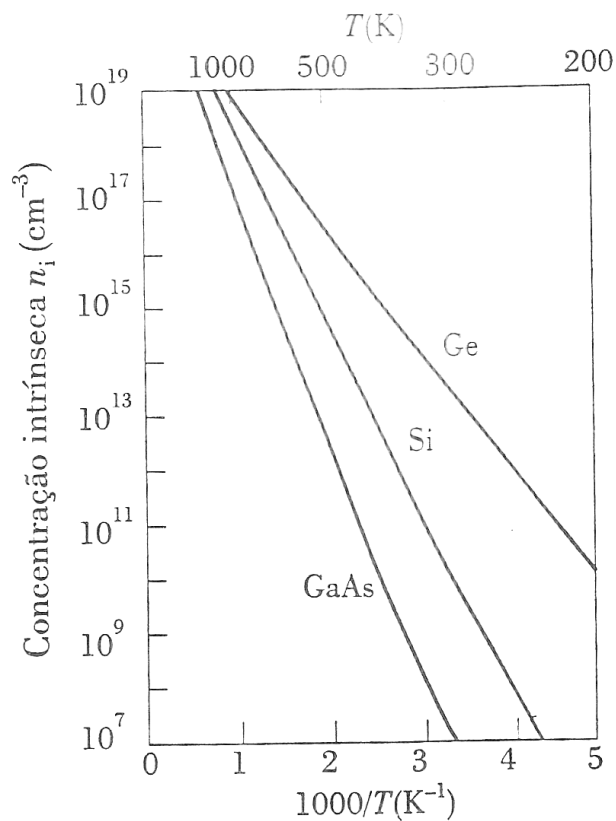


Figura 11: Dependência das concentrações de portadores intrínsecos em Ge, Si e GaAs para diferentes temperaturas (8).

No caso de semicondutores extrínsecos, onde a presença de dopantes e/ou defeitos cristalinos altera a densidade de estados, criando níveis de energia próximos a uma das

bandas, de valência ou condução, a expressão na Eq. 2 continua válida. No entanto, a energia do gap que passa a ter um novo significado, sendo a energia de ativação dos portadores de carga, E_a (11).

6.1.2 Resistividade vs. Temperatura

Para definir a resistividade de um semiconductor precisamos saber com que facilidade os portadores de carga se movem dentro do material. A mobilidade é a grandeza que define o quão rapidamente o elétron se movimenta dentro dos metais. No caso dos semicondutores, essa grandeza se estende tanto para os elétrons (μ_n) quanto para as lacunas (μ_b). A mobilidade envolve diretamente parâmetros intrínsecos do material como massa efetiva e tempo de colisão e é indiretamente proporcional a temperatura. A mobilidade dos elétrons (μ_n) é dada por:

$$\mu_n = \frac{e \tau}{m_e^*}$$

Eq. 3

Onde,

e é a carga do elétron;

τ é o tempo de colisão;

m_e^* é a massa efetiva do elétron

Com o aumento da temperatura por exemplo a concentração de fônons no semiconductor aumenta resultando no aumento das flutuações na rede e conseqüentemente diminuindo o tempo de colisão e reduzindo a mobilidade dos transportadores. Por outro lado, em temperaturas maiores a interação com as impurezas da rede é reduzida aumentando a mobilidade dos portadores. Diferentes mecanismos podem contribuir para a mobilidade dos portadores em diferentes temperaturas.

Em um semiconductor, a condutividade (σ) é calculada relacionando o número de portadores de carga com a mobilidade de elétrons (μ_n) e a mobilidade de lacunas (μ_b) sendo expressa pela equação abaixo:

$$\sigma = e n(\mu_n + \mu_b)$$

Eq.4

A resistividade (ρ) é o inverso da condutividade, logo:

$$\rho = \frac{1}{e n(\mu_n + \mu_b)}$$

Eq.5

O comportamento NTC do semiconductor fica evidente e é fortemente dominado pelo caráter exponencial da concentração de portadores com a temperatura.

$$\rho \cong \rho_0 e^{E_a/k_B T}$$

Eq.6

6.2 NITRETO DE ZIRCÔNIO (ZrN) E ÓXIDO DE ZIRCÔNIO (ZrO₂)

Nitreto de zircônio (ZrN) possui uma gama de aplicações e propriedades interessantes como seu alto ponto de fusão, dureza e resistência a corrosão. Por ser biocompatível pode ser usado na área de próteses e, devido suas propriedades mecânicas e tribológicas, é utilizado como revestimento de peças e ferramentas sujeitas à abrasão constante. Este material possui um estrutura cúbica de face centrada (tipo Rocksalt) como o NaCl, com grupo espacial Fm-3m e parâmetro de rede 4,567 Å (12). A estrutura eletrônica é não magnética e com uma banda de energia que cruza o nível de Fermi, dando a este sistema um caráter metálico.

A resistividade elétrica encontrada na literatura varia entre 10-15 $\mu\Omega$.cm (13). As propriedades elétricas dos filmes finos nitreto de zircônio mostraram-se promissoras para a fabricação de termômetros de escala criogênica, pois possuem alta sensibilidade e uma magnetorresistência irrisória permitindo seu uso em campos magnéticos. Em sua forma cristalina (Figura 11), possui uma coloração dourada e elevada condutividade elétrica. Filmes finos de ZrN nessa forma, possuem um coeficiente de temperatura positivo (PTC) e não são adequados para termômetros criogênicos (14). A medida em que a razão de nitrogênio aumenta a estrutura do filme começa a ficar desordenada e apresentar maior resistividade. O filme começa a apresentar características de um semiconductor com um

coeficiente de temperatura negativo (NTC). É nessa faixa que são fabricados os sensores (14).

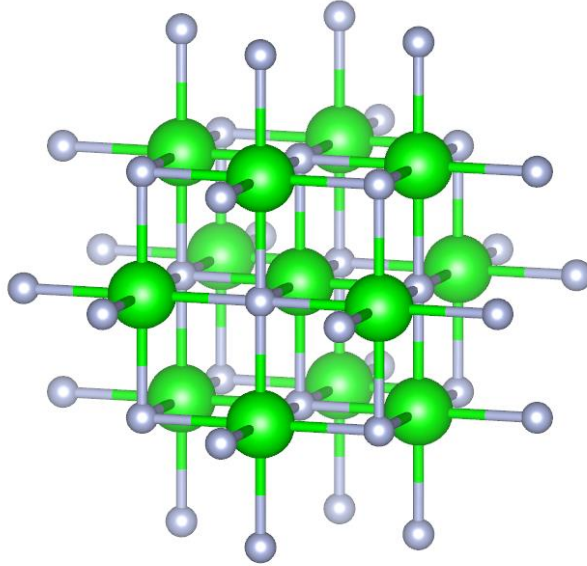


Figura 12: Estrutura cristalina de ZrN cúbico renderizado pelo software VESTA.

O dióxido de zircônio (ZrO_2), também conhecida por zircônia é comumente lembrado por sua similaridade com o diamante em sua forma cúbica. Apresenta comportamento isolante possuindo um gap de energia entre 5 e 7 eV (15), por existir em diferentes fases cristalinas, embora a com maior aplicação é uma fase cúbica, geralmente estabilizada pela mistura com óxido de Ítrio. É utilizado como um modulador de resposta do termômetro Cernox. Por ser mais isolante, o ZrO_2 aumenta a resistividade do filme e altera a resposta do sensor frente a variações de temperatura. O coeficiente de temperatura pode ser ajustado pela razão entre ZrN e ZrO_2 no filme, compostos estes conhecidos com Oxinitretos ZrN_xO_y .

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 MONTAGEM DO SISTEMA

O sistema de deposição de filmes finos montado no Laboratório de Resistividade Magnetismo e Supercondutividade do IF-UFRGS foi idealizado para realizar metalizações com ouro, prata e cobre e não possuía a capacidade de realizar deposições reativas. O processo de melhoria e adaptação do equipamento de deposição incluiu: (i) a adaptação para dois controladores de fluxo de gás, um para argônio e outro para gás nitrogênio ou oxigênio, para as deposições reativas de ZrN e ZrO₂. (ii) Adaptação de uma bomba de vácuo turbomolecular, substituindo uma bomba difusora, com objetivo de aumentar o poder de bombeamento do sistema. (iii) Adaptações gerais para facilitar o processo de deposição. Por final foram desenvolvidos protocolos de operação do equipamento (Figura 13).

Na etapa (i) não foi possível implementar os dois controladores separados, para o nitrogênio e para oxigênio, fazendo com que apenas houvesse controle da pressão parcial de argônio e de nitrogênio. Entretanto, isso não prejudicou o projeto já que sensores térmicos baseados em deposição reativa contendo apenas nitrogênio são descritos na literatura (14), ainda que limite o controle da quantidade de oxigênio nas amostras.

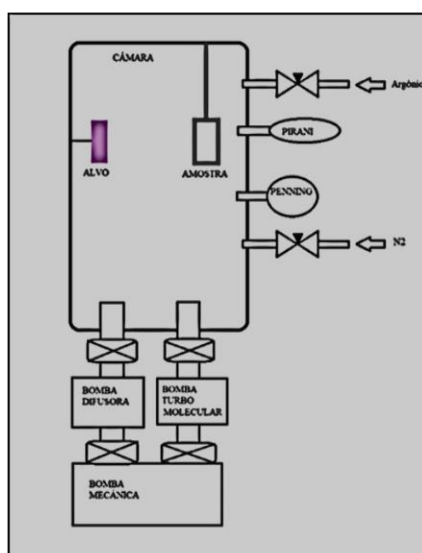


Figura 13: Esquemático do sistema de *magnetron sputtering* adaptado e utilizado no projeto.

A instalação da bomba de vácuo turbomolecular foi de suma importância para a adaptação efetiva do sistema de deposição. É importante ressaltar que para a deposição das amostras desejadas, um controle fino em pressões nas faixas de 1 mTorr a 20 mTorr é necessário. Com a bomba difusora previamente instalada, devido à baixa eficiência de evacuação, era impossível obter pressões menores que 40 mTorr com a válvula agulha em abertura mínima. A bomba difusora, entretanto, não foi removida do sistema e foi em alguns momentos utilizada como sistema de bombeamento auxiliar para obter a menor pressão base possível da câmara de deposição. Utilizando a bomba difusora a pressão base obtida foi aproximadamente 0,01 mTorr. A bomba turbomolecular é ativada no regime das deposições, quando a pressões da câmara está próxima a 10mTorr, mediante a injeção de argônio no sistema. A pressão na câmara é registrada por um sensor de pressão tipo Pirani. Para o controle dos gases, duas válvulas agulha micrométricas foram instaladas e a razão de nitrogênio/argônio foi feita por pressões parciais.

O alvo de Zr utilizando no processo de deposição foi obtido com a empresa Alfa-Aesar, em formato retangular, com 3 mm de espessura e cortado no formato desejado utilizando (disco com 1,5 polegadas de diâmetro) a técnica de eletroerosão a fio. Diversos testes foram realizados a fim de encontrar a condições razoáveis de deposição para este alvo, com e sem atmosfera reativas, com o porta amostra posicionado em diversas distâncias do alvo, diferentes pressões de operação, diferentes substratos e diferentes potências de plasma. Os critérios utilizados para determinar as condições razoáveis de deposição foram: Inspeção visual dos depósitos avaliando cor, uniformidade e refletividade da superfície e resistência elétrica mensurada com um ohmímetro portátil.

7.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Inicialmente as amostras foram depositadas sobre de vidro (espessura de 1 mm e 0,1 mm). Após diversas deposições, com diferentes parâmetros conclui-se que o vidro não poderia ser utilizando neste trabalho. Filmes pouco espessos apresentavam boa aderência, entretanto, filmes mais espessos provenientes de deposições mais longas ou com maior potência facilmente se destacavam do vidro. Adicionalmente, análises posteriores das amostras sobre vidro, como Difração de Raios X, se mostraram de difícil realização. 300 nm de óxido de silício crescido sobre *wafers* de silício por CVD foi utilizado como substituto e mostrou melhoria em termos de aderência e manipulação

(corte, instalação dos contatos e análise). O substrato foi previamente limpo com detergente e água e posteriormente com acetona seguida de álcool etílico e água e seco com gás nitrogênio.

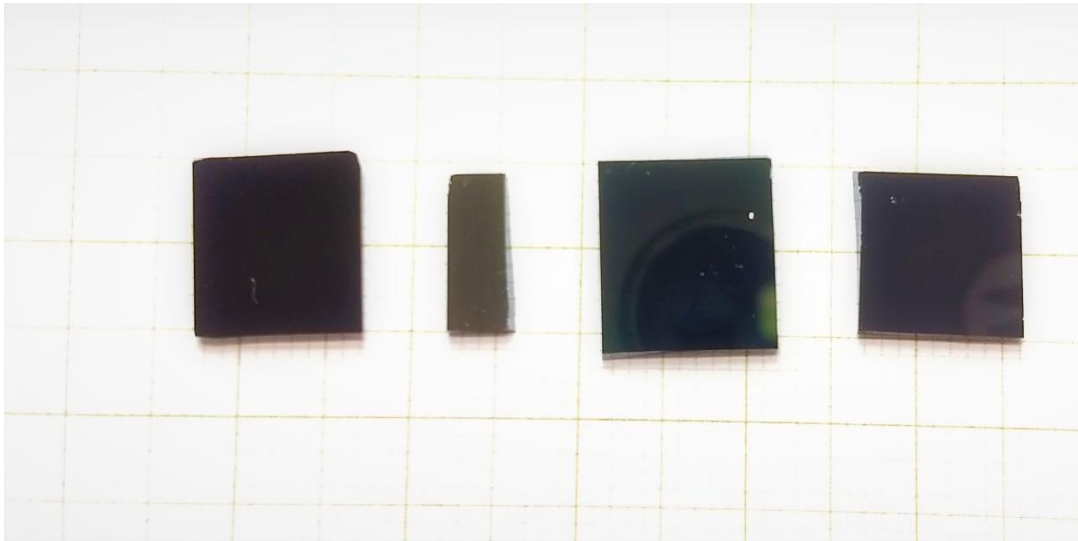


Figura 14: Foto das amostras preparadas (da esquerda para a direita, S1, S2, S3 e S4).

Entre as diversas amostras produzidas, foram escolhidas quatro para análise e medidas elétricas (Tabela 2).

Tabela 2: Amostra produzidas que foram escolhidas para análise e medidas elétricas.

| AMOSTRA | pN ₂ (mTorr) | pAr(mTorr) | pTotal(mTorr) | % | Espessura(nm) |
|---------|-------------------------|------------|---------------|----|---------------|
| S1 | 1,0 | 10,0 | 11,0 | 10 | 600 |
| S2 | 0 | 11,0 | 11,0 | 0 | 1200 |
| S3 | 2,0 | 10,0 | 12,0 | 17 | 400 |
| S4 | 0,5 | 10,5 | 11,0 | 5 | 550 |

A câmara foi evacuada até a pressão base, aproximadamente 0,01 mTorr, em seguida um *etching* de argônio foi feito no alvo com o *shutter* fechado para a limpeza de possíveis óxidos e contaminantes presentes no alvo de zircônio. Todas as deposições foram realizadas com uma potência de 45W durante 45 min a uma distância de 10 cm do alvo. A Figura 14 mostra uma foto das amostras preparadas, onde é possível ver

claramente cores distintas para as diferentes amostras. As amostras, depois de preparadas, foram cortadas e divididas em pequenos pedaços para as diferentes técnicas de análise. Os contatos elétricos foram feitos utilizando cola prata em uma geometria de quatro pontas (Figura 15). Devido à dificuldade da fabricação de contatos interdigitados, as medidas elétricas de duas pontas foram descartadas já que a resistência de contato do filme era muito elevada em comparação a resistência do filme. As amostras foram mantidas em vácuo para evitar oxidações indesejadas e acúmulo de sujeira.

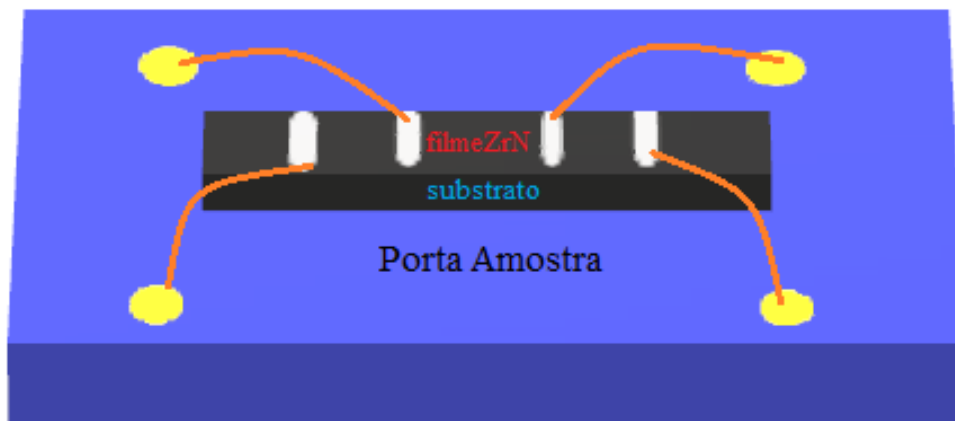


Figura 15: Esquemático do aparato para as medidas elétricas em configuração de quatro pontas.

Para as medidas elétricas, a amostra foi acoplada em cima de um suporte e linhas de cola prata foram adicionadas em cima do filme de onde se estenderam os quatro eletrodos conectados a fios de cobre para aplicação de corrente e medida de tensão. O porta amostra não apresentava um acoplamento térmico ideal, e junto com os contatos de cola prata feitas à mão, está sujeito à melhorias em projetos futuros.

7.3 RESULTADO DAS ANÁLISES E MEDIDAS ELÉTRICAS

7.3.1 MEV e EDS

As amostras foram submetidas a análise por microscopia eletrônica de varredura no modo de elétrons secundários. Também foi realizada a análise de EDS com detecção dos raios X característicos emitidos pela amostra, permitindo analisar os elementos presentes (Figura 16).

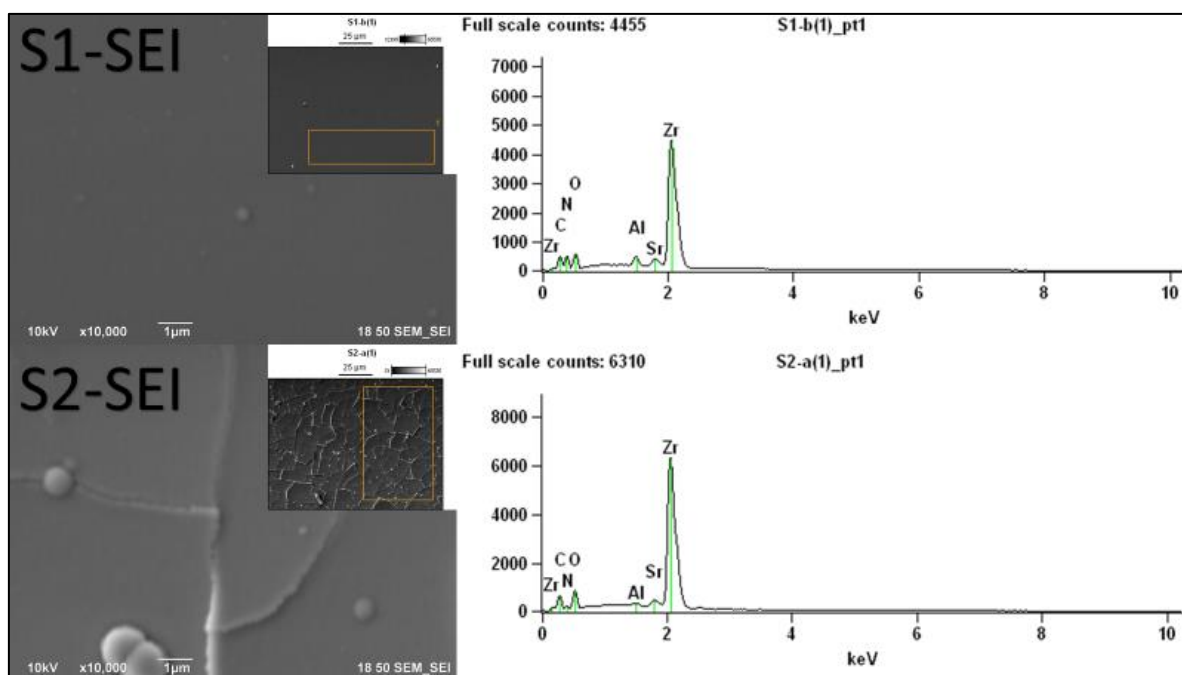


Figura 16: Imagens no modo de elétrons secundário e análise EDS das amostras S1 e S2.

As imagens no modo de elétrons secundário (SEI) mostram uma topografia bastante compacta e pouco rugosa para a amostra S1, padrão que se repete para as amostras S3 e S4. A amostra S2 que por sua vez foi produzida em atmosfera não-reativa e apresenta uma topografia mais rugosa e de aspecto metálico, com rachaduras possivelmente causadas pelo excesso de tensão induzida pela espessura elevada do depósito.

O EDS mostra picos de zircônio em todas as amostras com presença de nitrogênio e oxigênio. Alumínio contaminante em baixa concentração (~1%) foi encontrado em todas as amostras. Possivelmente proveniente do anel de contenção do alvo de zircônio desbastado também pelo plasma. A presença de oxigênio é um possível indício de que

ocorreu a oxidação das amostras devido a uma capacidade de bombeamento baixa da câmara ou por oxidação natural da amostra enquanto manipulada.

7.3.2 DRX

Para determinar a estrutura e fase cristalina dos depósitos foi realizada análise de difração de raios X. Todas as amostras em atmosfera parcial de nitrogênio apresentaram formação do pico em $2\theta = 33,83^\circ$ correspondente do plano de reflexão (111) do ZrN mostrado no difratograma (Figura 17). Os picos (200) e (220) apareceram discretamente nas amostras S1, S3 e S4. Zircônio metálico não foi observado em nenhuma das amostras analisadas, assim como óxido de zircônio. A possibilidade de formação do composto isolante Zr_3N_4 é possível, entretanto o único indicativo é o pico encontrado em $2\theta = 38.04^\circ$.

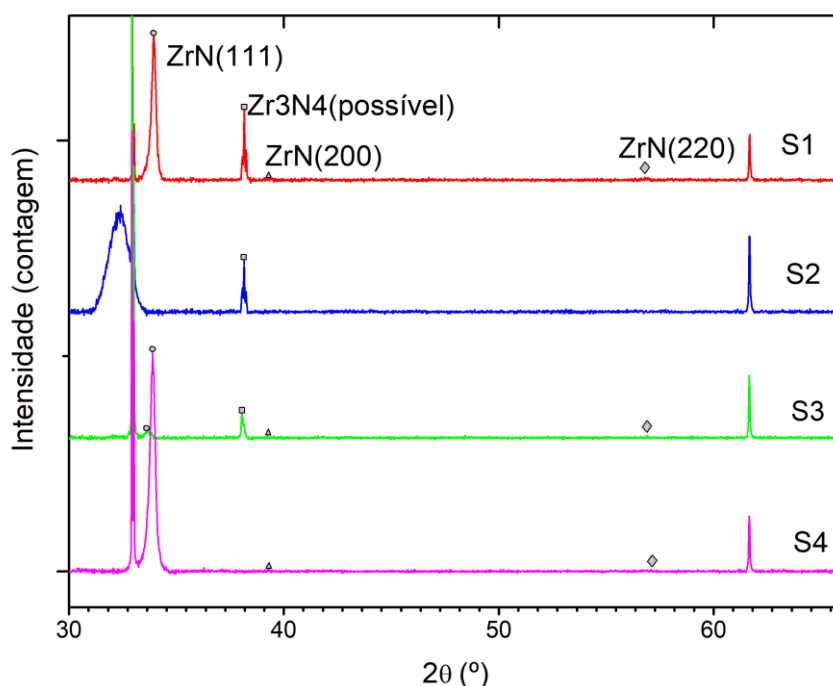


Figura 17: Difratograma mostrando formação ZrN em todas as amostras feitas sob atmosfera reativa.

As amostras S1 e S4 apresentaram picos mais intensos de ZrN. Já a amostra S4, de maior pressão parcial de N_2 , apresentou um pico de intensidade uma ordem de

grandeza abaixo. Possivelmente, a proporção de N_2 excedeu muito da relação estequiométrica para deposição formando uma filmes ZrN_x ($x > 1$) desordenados [12]. Devido a maior formação de $ZrN_{(x>1)}$, essa amostra apresentará maior resistividade, mas também maior resposta à temperatura. Na amostra S2 não foi observado pico para o ZrN.

7.3.3 Fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência (PL) mostraram duas emissões radioativas distintas em todas as amostras. A primeira, de menor intensidade, apareceu por volta de 500 nm e equivalente à 2,5 eV. Um pico mais intenso ficou surge em 535 nm representando uma emissão em 2,3 eV (Figura 18).

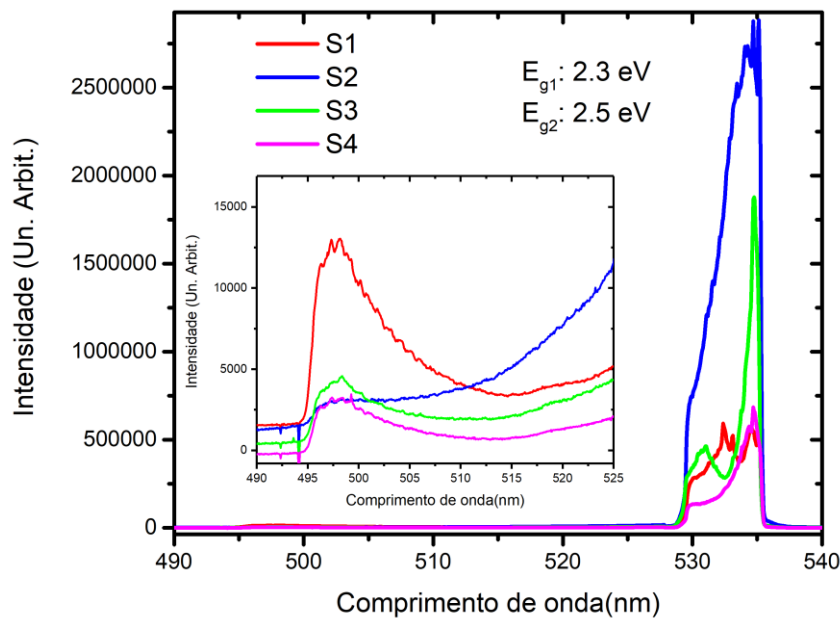


Figura 18: Espectro de PL mostrando decaimento radioativo das amostras em 500 e 535nm.

A origem de cada um dos picos ainda é incerta. Devido a presença de mais de uma fase cristalina não foi possível atribuir os picos de fotoluminescência as suas respectivas fases. Entretanto, uma especulação é que o pico em 2,3 eV poderia ser decorrente de uma fase Zr_3N_4 ou ZrN_xO_y , enquanto o pico em 2,5 eV seria devido o próprio ZrN. Esta especulação é baseada em uma comparação relativa entre os picos das diferentes amostras e os resultados de XRD.

7.3.4 Medidas Eléctricas

As amostras foram inseridas em um criostato e foram submetidas a um ciclo de temperatura desde 300 K a 20K. As medidas de resistência eléctrica foram coletadas em passos de 5 K utilizando como padrão de calibração um sensor diodo de silício, com um tempo de espera para termalização de 5 minutos. Na Figura 19 temos as medidas de resistência x temperatura para as quatro amostras:

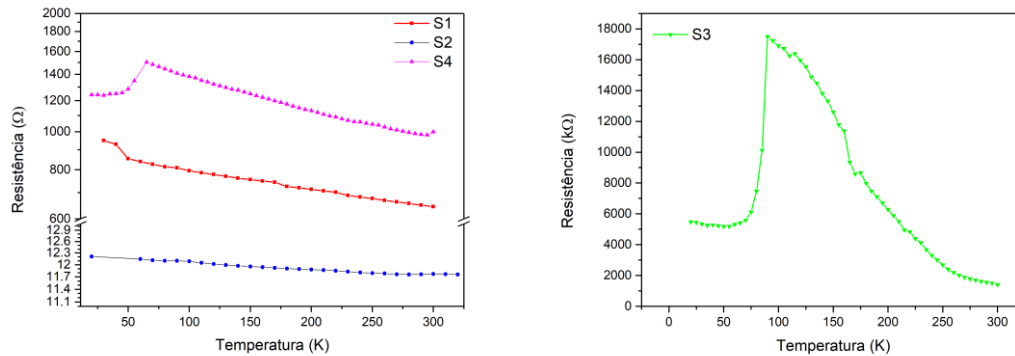


Figura 19: Resposta resistiva frente a temperatura das amostras (a) para amostras S1, S2 e S4, e em (b) S3.

Em geral, todas as amostras apresentaram um comportamento NTC, isto é uma redução da resistência eléctrica com o aumento da temperatura. A amostra S2, que foi depositada sem atmosfera reativa também apresentou um comportamento NTC, contrário do comportamento PTC esperado de um metal. Adicionalmente, não foram encontrados picos nos padrões de raios X que indiquem fase metálica de zircônio. Possivelmente, a ausência de zircônio metálico nestas amostras deve estar relacionado com contaminantes intrínsecos da câmara de deposição que propiciam a formação de uma fase óxido de zircônio de baixa resistência eléctrica.

As resistividades eléctricas calculadas para cada uma das amostras medidas é mostrada na Tabela 3 abaixo. Como pode-se observar, os valores obtidos de resistividade eléctrica claramente indicam um comportamento semicondutor. Na tabela também estão presentes estimativas das energias de ativação para cada amostras.

Tabela 3: Resistividade elétrica das amostras.

| Amostra | Relação N2/Ar | Resistividade (Ωcm) | Energia de Ativação (meV) |
|---------|---------------|-------------------------------------|---------------------------|
| S1 | 0,1 | 0,11 | 4,2 |
| S2 | 0 | 0,0045 | 0,6 |
| S3 | 0,2 | 168 | 50 |
| S4 | 0,05 | 0,16 | 6,9 |

Para fins de comparação, realizou-se a calibração de um sensor Cernox não calibrado de fábrica, abrangendo um escala de temperatura de 315 á 1,8K (Figura 21):

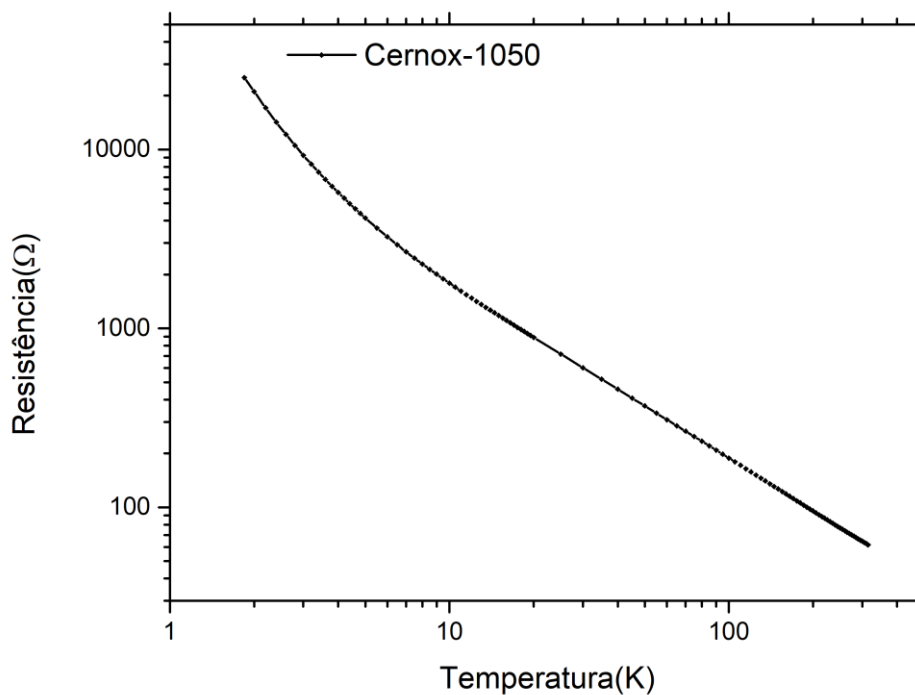


Figura 21: Curva de calibração do sensor comercial Cernox usado em criogenia.

Fazendo a curva R/R_0 vs. temperatura, obtêm-se uma razão de resistência que pode ser diretamente ligada a sensibilidade desse sensor. Quanto maior for essa razão mais sensível ele é à mudanças de temperatura (Figura 22).

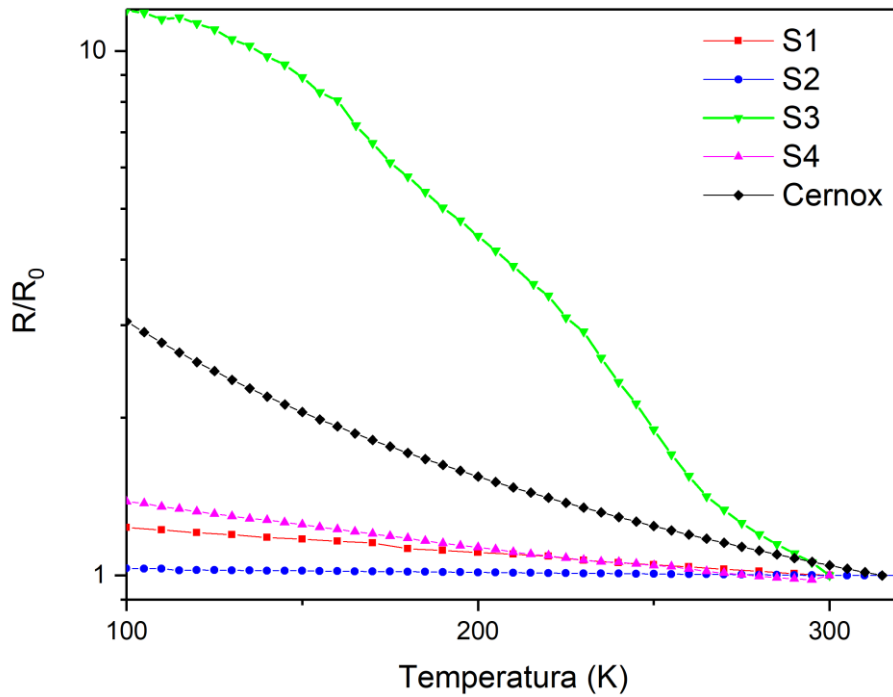


Figura 22: Gráfico R/R_0 vs. temperatura evidenciando a variação da resistência pela temperatura de todas as amostras em comparação com o Cernox até 100K.

Pode-se calcular o coeficiente de temperatura $\alpha(T)$ (Tabela 4) das amostras a partir da seguinte expressão:

$$\alpha(T) = \frac{1}{R_0} \cdot \frac{\partial R(T)}{\partial T}$$

Eq.7

Tabela 4: Coeficiente de temperatura para as diferentes amostras em 300 e 77K.

| Amostra | $\alpha(300K)$ | $\alpha(\sim 77K)$ | $\alpha_{médio}^*$ |
|---------|----------------|--------------------|--------------------|
| Cernox | -0,0032 | -0,05 | -0,006 |
| S1 | -8,8E-4 | -0,0013 | -0,001 |
| S2 | -2E-7 | -6,2E-4 | -00001 |
| S3 | -0,012 | -0,04 | -0,0363 |
| S4 | -8E-4 | -0,004 | -0,002 |

*Valor para o intervalo de 100 a 300K. O cernox, para temperaturas criogênicas diminui consideravelmente chegando à -31,0 em 4,2K.

A amostra S3 mostrou-se mais sensível que o cernox em temperaturas altas, já as amostras S1 e S4 mostraram menor dependência com a temperatura ao não apresentarem grande variação de sua resistência com a diminuição da temperatura. A amostra S2 possui uma resposta quase que constante mostrando-se a menos sensível à temperatura, característica não desejável em um sensor .

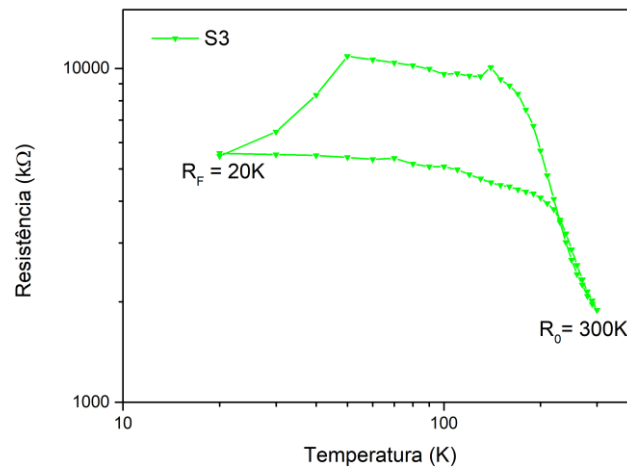


Figura 23: Gráfico resistência vs. temperatura mostrando resposta de 20 a 300K da amostra S3.

Para as amostras S1, S3 e S4 um comportamento interessante foi observado em temperaturas menores que 60 K, que é uma redução brusca na resistência, característica de alguma mudança de fase do material. Entretanto, essa quebra se mostrou reversível retornando para a resistência inicial (R_0) quando a temperatura retornava para 300K (Figura 23). Este ciclo foi repetido diversas vezes mostrando sempre comportamento similar ao primeiro.

8 CONCLUSÕES

8.1 MONTAGEM DO SISTEMA

O sistema de *magnetron sputtering* adaptado não apresentou um poder de bombeamento ideal, porém a deposição reativa de filmes mostrou-se possível com a instalação das duas válvulas micrométricas e o controle da proporção de nitrogênio/argônio por pressões parciais. A instalação de controladores de fluxo e um melhor acoplamento da bomba turbomolecular na câmara poderia melhorar o controle e a pureza dos filmes depositados.

8.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A utilização de vidro como substrato não se mostrou eficiente para o regime de deposição realizado. As amostras em SiO₂/Silício mostraram-se robustas e facilitaram o processo de análise e medidas elétricas. O substrato escolhido não é o mais adequado para um sensor térmico por não ser um bom condutor de calor. Safira monocristalina pode ser implementada em um projeto futuro. O acoplamento do plasma era afetado após um ciclo de deposição necessitando de uma limpeza do porta amostra e dos anéis de contenção do alvo utilizando lixas d'água. Os ímãs permanentes do canhão em conjunto com a grande espessura do alvo de Zr também podem ter sido motivo do mal acoplamento observado. A remagnetização dos ímãs e um alvo menos espesso de Zr poderiam facilitar deposições futuras.

8.3 ANÁLISES E MEDIDAS ELÉTRICAS

As análises de MEV por elétrons secundários mostram topografias compactas e pouco rugosas para as amostras S1, S3 e S4 indicando homogeneidade na deposição. A amostra S2 apresentou maior rugosidade possivelmente causadas pelo excesso de tensão induzida pela espessura elevada do depósito. O EDS comprovou a presença de Zr, N, O e Al em todas as amostras. A contaminação por Al ainda é tópico de investigação. A presença de oxigênio nas amostras necessita maior esclarecimento no futuro. A análise por DRX mostrou picos característicos de ZrN em todas as amostras em atmosfera reativa. O não aparecimento de picos de Zr pode indicar formação de oxinitretos devido a presença de contaminantes na câmara de deposição. Uma análise mais aprofundada da

intensidade e largura dos picos em relação a pressão parcial de N_2 é sugerida para melhor entendimento da formação dos filmes e da sua resposta elétrica.

Todos os filmes apresentaram comportamento NTC durante as medidas elétricas e a fotoluminescência mostrou a presença de gaps energéticos em todas as amostras. O comportamento NTC para a amostra S2 não era o esperado por se tratar de um filme depositado em atmosfera inerte, entretanto está coerente com os resultados obtidos na análise de difração. A alta pressão de base durante a deposição, o armazenamento e manipulação prolongados da amostra podem ser considerados com as principais fontes de contaminantes nas amostras. A diferença abrupta de resistência das amostras S1, S2 e S4 com a amostra S3 mostra a necessidade da fabricação de filmes com pressões parciais de N_2 intermediárias entre 10 e 17%. A amostra S3 apresentou a maior sensibilidade à temperatura sendo equiparável ao Cernox em temperatura mais elevadas ($> 100K$). As demais apresentaram baixa sensibilidade frente à variação térmica. Melhores contatos elétricos, com a utilização da geometria interdigitada e encapsulamento dos filmes podem ser implementados em projetos futuros. Análises de ciclabilidade devem ser conduzidas e a resposta elétrica na presença de campos magnéticos deve ser também avaliada. A quebra da resposta dos sensores em baixas temperaturas ainda é alvo de discussão.

BIBLIOGRAFIA

1. *New type cryogenic thermometer using sputtered Zr-N films.* **Yotsuya, Tsutom, Yoshitake, Masaaki e Yamamoto, Junya.** 4, 1987, Applied Physics Letters, Vol. 51, pp. 235-237. 10.1063/1.98459.
2. *Review of Cernox™ (Zirconium Oxy-Nitride) Thin-Film Resistance Temperature Sensors.* **COURTS, Scott e SWINEHART, Philip.** 2003. 7.10.1063/1.1627157.
3. **Contributors, Wikimedia Commons.** File:Sputtering reativo.png. *Wikipedia.* [Online] 16 de Dezembro de 2019. [Citado em: 16 de Dezembro de 2019.] https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Sputtering_reativo.png&oldid=362582264.
4. **Maria Maliska, Ana.** *MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.* UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA. p. 97.
5. **CONTRIBUTORS, Wikimedia Commons.** File:BraggPlaneDiffraction.svg. [Online] [Citado em: 26 de Setembro de 2019.] <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:BraggPlaneDiffraction.svg&oldid=125895513>.
6. **Alexandre, Jéssica.** *DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS METÁLICO.* UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL. Porto Alegre : s.n., 2012. p. 43.
7. *Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural.* **P. R. de Lucena e F. M. Pontes.** 2004, Cerâmica 50.
8. **Rezende, Sergio M.** *Materiais e Dispositivos Eletrônicos.* 2. s.l. : Livraria de Física, 2004. p. 547. 85-88325-27-6.
9. **Electricalvoice.** Material Classification based on Energy Band Diagram. [Online] 17 de Abril de 2018. [Citado em: 16 de Dezembro de 2019.] <https://electricalvoice.com/material-classification-based-energy-band-diagram/>.
10. **Fruett, Fabiano.** Introdução aos semicondutores. [Online] <http://www.dsif.fee.unicamp.br/~fabiano/EE530/PDF/Texto%20-%20F%EDsica%20dos%20Semicondutores.pdf>.
11. **Grundmann, Marius.** *The physics of semiconductors : an introduction including devices and nanophysics.* s.l. : Springer, 2006. p. 689. 9783540253709.
12. *FP-LAPW investigation of electronic, magnetic, elastic and thermal properties of Fe-doped zirconium nitride.* **Banu, I B Shameem.** 12 de 2014, AIP Advances, Vol. 4, p. 57121. 10.1063/1.4879798.

13. **Contributors, Wikipedia Commons.** Zirconium nitride. *Wikipedia*. [Online] 14 de Dezembro de 2019. [Citado em: 16 de Dezembro de 2019.] https://en.wikipedia.org/wiki/Zirconium_nitride.
14. **Yotsuya, Tsutom, Yoshitake, Masaaki e Kodamat, Takao.** *Low-Temperature thermometer using sputtered ZrN, thin film*. 1998. p. 817.
15. **Contributors, Wikipedia Commons.** Zirconium dioxide. *Wikipedia*. [Online] 21 de Novembro de 2019. [Citado em: 16 de Dezembro de 2019.] https://en.wikipedia.org/wiki/Zirconium_dioxide.