ARY ADILSON MORALES ALVARADO

ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$
OBTIDOS POR PECVD VISANDO SUA APLICAÇÃO EM
MEMS E DISPOSITIVOS ÓPTICOS

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Engenharia Elétrica

São Paulo

2008

ARY ADILSON MORALES ALVARADO

ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$
OBTIDOS POR PECVD VISANDO SUA APLICAÇÃO EM
MEMS E DISPOSITIVOS ÓPTICOS

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Engenharia Elétrica

Área de Concentração:
Microeletrônica

Orientadora:
Prof^a. Titular Inés Pereyra

São Paulo

2008

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de dezembro de 2008.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Alvarado, Ary Adilson Morales

**Estudo e caracterização de filmes de a-SiC:H obtidos por PECVD visando sua aplicação em MEMS e dispositivos ópticos/ A.A.M. Alvarado. -- ed.rev.--São Paulo, 2008.
115 p.**

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1. Processos de microeletrônica 2. Filmes finos 3.Sistemas microeletromecânicos 4. Dispositivos ópticos I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

DEDICATÓRIA

Aos meus amados pais, Victor e Vilma,
pelo apoio, carinho, amor e por tudo o que
as palavras não podem descrever.

As minhas queridas avós, Consuelo e
Magdalena, pelo carinho que sempre me
deram.

À memória dos meus queridos avôs,
Christian e Segundo.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Inés Pereyra, pela ótima oportunidade, dedicação, paciência, ensinamentos e apoio ao longo deste mestrado.

Aos meus queridos pais, pelas palavras de alento e carinho nos momentos mais difíceis, para poder seguir adiante. Aos meus queridos irmãos, Jair e Christiam, pelo carinho e apoio.

A meu amigo, John Esquiagola Aranda, quem me abriu as portas deste longo caminho que hoje termina.

Ao Prof. Dr. Marco Alayo Chávez, pela oportunidade de me apresentar ao grupo, pelo apoio, conselhos e ajuda em todo momento.

Ao Prof. Dr. Marcelo Carreño, pelos conselhos e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho de mestrado.

Ao Prof. Dr. Carlos Mauricio Lepienski do Laboratório de Propriedades Nanomecânicas de Superfícies e Filmes Finos do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná, pelas medidas de nanoindentação.

Ao Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) do Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos; Laboratório de Fenômenos de Superfícies (LFS) do Departamento de Engenharia Mecânica; Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos (LAMFI) e Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação (LACIFID) do Instituto de Física e ao Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM) do Instituto de Química, pertencentes à Universidade de São Paulo, que permitiram a utilização dos seus equipamentos na caracterização das amostras.

Aos meus amigos do grupo GNMD, que me receberam da melhor maneira e fizeram me sentir em casa durante este tempo, Alexandre Mina, Hector Báez, Daniel Baraldi, Daniel Orquiza, Gustavo Martins, Marcus Pelegrini, Gustavo Rehder, Alessandro Oliveira, Alexandre Lopes, Kátia Franklin, Denise Criado, Márcia Ribeiro, Juliana Schianti, Thiago Paiva, Mirele Stochero, Jose Pinto e Murilo Zubioli. Obrigado pelo carinho, paciência e ajuda durante a realização deste trabalho.

A Tereza, Rita, Christina, João e Marcos pelo apoio durante os processos realizados na sala limpa do LME.

Aos meus amigos Guillermo Diaz, Mauro Santos, Edson Mota, Gino Lozada, e a todos os que eu conheci no Brasil, obrigado pelos bons momentos que compartilharam comigo.

Aos meus amigos Alexandre Martin Mina e Alessandro Ricardo de Oliveira, pela ajuda nas correções deste trabalho.

Aos meus queridos amigos Aldo Cordova, Ary Morales Ortiz, José Lora, Robert Gavidia, Judith Amaya, Sheyla Callupe, Edgar Cabanillas, Jorge Reyna, Erick Rodríguez, Miguel Rojas, William Ulloa, Denisse Santander, Kalun Lau, José Villajulca, José Durán, Zener Torres, Ray Carrera, e a todos meus grandes amigos que apesar da distância sempre os tenho presente. Obrigado por estar comigo nos momentos felizes e principalmente nos difíceis.

A CAPES pelo financiamento desse trabalho através de uma bolsa de mestrado.

Há uma força motriz mais poderosa que o vapor, a eletricidade e a energia atômica: a VONTADE.

(Albert Einstein)

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um estudo sistemático das propriedades estruturais, mecânicas e ópticas de filmes de carbetto de silício amorfo hidrogenado ($a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$) produzidos pela técnica de deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD) a baixas temperaturas (320°C), utilizando silana (SiH_4) e metano (CH_4) como gases precursores do silício e carbono, com a finalidade de avaliar sua aplicabilidade em processos de microfabricação. Foram depositadas duas séries de filmes de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$, com e sem diluição de hidrogênio da mistura gasosa, variando alguns parâmetros, como potência de RF, concentração de metano e fluxo de silana.

Os filmes depositados com a mistura gasosa diluída em hidrogênio apresentaram valores maiores de módulo de elasticidade, dureza, *gap* óptico e índice de refração, comparados com os filmes depositados sem a adição de hidrogênio; no entanto esses filmes apresentaram também valores maiores de *stress* residual, ocasionando deformações e em alguns casos a quebra das microestruturas fabricadas.

No caso das amostras depositados sem a adição de hidrogênio na mistura gasosa, os filmes com conteúdo de carbono maior que 45% depositados com baixa densidade de potência (50 mW.cm^{-2}) apresentaram baixos valores de *stress* residual compressivo (menores que 60 MPa) e, as microestruturas fabricadas com eles mostraram que o material possui uma superfície livre de defeitos e uma excelente aderência ao substrato, mostrando a viabilidade de poder utilizá-lo como material estrutural e de mascaramento em processos de microfabricação. Além disso, esses filmes são transparentes para comprimentos de onda acima de 600 nm na região visível do espectro eletromagnético, apresentando-o como um material promissório para a fabricação de guias de onda.

Finalmente, com o incremento da potência de RF para 100 W na deposição do filme quase estequiométrico com a mistura gasosa não diluída em hidrogênio, conseguiu-se duplicar a taxa de deposição para aproximadamente 12 nm/min, incorporando uma maior quantidade de carbono ($\sim 57\%$), porém também aumento o valor do *stress* residual compressivo para ~ 267 MPa. No entanto, as estruturas suspensas fabricadas com este material não apresentaram deformações notáveis.

ABSTRACT

In this work a study of structural, mechanical and optical properties of hydrogenated amorphous silicon carbide ($a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$) films, obtained by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) at low temperatures (320°C), using silane (SiH_4) and methane (CH_4) as a gaseous precursors of silicon and carbon, respectively is performed, intending to assess their suitability in microfabrication processes. Two series of $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ films were deposited, with and without hydrogen dilution of the gaseous mixture, varying parameters, such as RF power, methane concentration and silane flow.

The films deposited with hydrogen diluted gaseous mixture showed higher values of elastic modulus, hardness, optical gap and refractive index, compared with films produced without hydrogen dilution; however these films present higher values of compressive residual stress, causing deformations and in some cases cracks in the microstructures utilizing these films as structural material.

In the case of the films deposited without hydrogen dilution of the gaseous mixture, those with carbon contents higher than 45% deposited at low power densities (50 mW.cm^{-2}) presented lower values of compressive residual stress (lower than 60 MPa), and the microstructures fabricated with these materials do not show defects in the surface and have a good adherence to the substrate, demonstrating the feasibility of using these materials as structural and masking materials in microfabrication processes. Moreover, these samples are transparent to wavelengths larger than 600 nm in the visible range of the spectrum, making it suitable to the fabrication of waveguides.

Finally, with the increase in the RF power to 100 W in the deposition process without hydrogen dilution a sample close to stoichiometry presented an increase in the deposition rate to approximately 12 nm/min and in the carbon content ($\sim 57\%$); however the compressive residual stress also increased. In spite of that, the microstructures fabricated with this material do not show notable deformations.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – Esquema geral da metodologia da pesquisa proposta para o desenvolvimento deste trabalho.....	9
Figura 2.1 – Diagrama esquemático do sistema PECVD utilizado para depositar as amostras.	14
Figura 2.2 – Padrão adotado para denominação das amostras.....	20
Figura 3.1 – Degrau definido para medir a espessura dos filmes.	22
Figura 3.2 – Ilustração da incidência e reflexão de um raio de luz.....	23
Figura 3.3 – Reflexões e transmissões múltiplas em duas interfaces.....	24
Figura 3.4 – Deformação do substrato devido ao <i>stress</i> residual compressivo e tensivo.....	26
Figura 3.5 – Ilustração do sistema utilizado para medir o raio de curvatura do substrato.	28
Figura 3.6 – Curva típica de carga e descarga obtida nos ensaios de indentação.	31
Figura 3.7 – Representação da geometria da superfície da amostra nas situações de carga máxima e após a retirada do indentador.	32
Figura 3.8 – Espectro de transmitância típico de uma amostra de a-Si _{1-x} C _x :H.....	35
Figura 3.9 – Representação do método de extrapolação de Tauc para calcular o <i>gap</i> óptico.....	40
Figura 3.10 – Espectro típico de absorção na região do infravermelho de uma amostra de a-Si _{1-x} C _x :H.	42
Figura 3.11 – Diagrama esquemático do Interferômetro de Michelson.....	44
Figura 3.12 – Espectro típico de RBS de uma amostra de a-Si _{1-x} C _x :H	45
Figura 4.1 – Etapas de fabricação das microestruturas.	52
Figura 4.2 – <i>Layout</i> da máscara utilizada para definir a geometria do cromo utilizado como material de mascaramento em corrosão por plasma [82].....	54
Figura 4.3 – <i>Layout</i> da máscara utilizada para definir a geometria do cromo utilizado para fabricar estruturas bilaminares [82].	56
Figura 5.1 – Taxa de deposição dos filmes depositados sem diluição em hidrogênio. .	58
Figura 5.2 – Taxa de deposição dos filmes depositados com diluição em hidrogênio. .	59

Figura 5.3 – Concentração atômica dos elementos presentes nos filmes depositados sem diluição em hidrogênio.....	60
Figura 5.4 – Concentração atômica dos elementos presentes nos filmes depositados com diluição em hidrogênio.....	61
Figura 5.5 – Espectros de absorção na região do infravermelho dos filmes depositados sem diluição em hidrogênio.	63
Figura 5.6 – Bandas de absorção na região do infravermelho da ligação C-H _n dos filmes depositados sem diluição em hidrogênio.	64
Figura 5.7 – Espectros de absorção na região do infravermelho dos filmes depositados com diluição em hidrogênio.	65
Figura 5.8 – Banda de absorção na região do infravermelho da ligação C-H _n dos filmes depositados com diluição em hidrogênio.	66
Figura 5.9 – Comparação dos espectros da absorção na região do infravermelho das amostras C6092H e C6092P.	67
Figura 5.10 – Espectros de Raman das amostras depositadas sem diluição em hidrogênio.	68
Figura 5.11 – Espectros de Raman das amostras depositadas com diluição em hidrogênio.	69
Figura 5.12 – Coeficiente de absorção dos filmes depositados sem diluição em hidrogênio em função da energia incidente.....	70
Figura 5.13 – Coeficiente de absorção dos filmes depositados com diluição em hidrogênio em função da energia incidente.....	71
Figura 5.14 – Coeficiente de absorção para 405 nm dos filmes depositados sem diluição em hidrogênio em função da concentração de carbono.	72
Figura 5.15 – Coeficiente de absorção para 405 nm dos filmes depositados com diluição em hidrogênio em função da concentração de carbono.	73
Figura 5.16 – <i>Gap</i> óptico dos filmes depositados sem diluição em hidrogênio em função da concentração de carbono.	74
Figura 5.17 – <i>Gap</i> óptico dos filmes depositados com diluição em hidrogênio em função da concentração de carbono.	75
Figura 5.18 – Índice de refração dos filmes depositados sem diluição em hidrogênio em função dos comprimentos de onda incidentes.	76

Figura 5.19 – Índice de refração dos filmes depositados com diluição em hidrogênio em função dos comprimentos de onda incidentes.	77
Figura 5.20 – Índice de refração para 1000 nm dos filmes depositados sem diluição em hidrogênio em função da concentração de silício.	78
Figura 5.21 – Índice de refração para 1000 nm dos filmes depositados com diluição em hidrogênio em função da concentração de silício.	79
Figura 5.22 – PSI para diferentes índices de refração para filmes transparentes a 633 nm em função da espessura.	80
Figura 5.23 – <i>Stress</i> residual dos filmes depositados sem diluição em hidrogênio em função da concentração de carbono.	81
Figura 5.24 – <i>Stress</i> residual dos filmes depositados com diluição em hidrogênio em função da concentração de carbono.	82
Figura 5.25 – Módulo de Young e dureza dos filmes depositados sem diluição em hidrogênio em função da concentração de carbono.	84
Figura 5.26 – Módulo de Young e dureza dos filmes depositados com diluição em hidrogênio em função da concentração de carbono.	85
Figura 5.27 – Desenho do aspecto final da fabricação de um conjunto de cantilevers de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ (a), e vista de perfil de uma região da estrutura com filme suspenso utilizada para fazer as análises do efeito do <i>stress</i> (b).	87
Figura 5.28 – Imagem capturada pelo microscópio óptico de parte do filme de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ rico em silício suspenso mostrando as diferenças de cores devido à corrosão do filme e as ondulações devido ao <i>stress</i> residual....	88
Figura 5.29 – Imagem capturada pelo microscópio óptico mostrando um <i>cantilever</i> fabricado com o filme de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ rico em silício corroído pelo KOH (a), imagem capturada pelo MEV de um <i>cantilever</i> corroído pelo KOH...	89
Figura 5.30 – Imagem capturada pelo MEV da superfície do filme $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ rico em silício após sua passagem pelo processo de microfabricação, indicando os defeitos produzidos pelo KOH.	90
Figura 5.31 – Imagem capturada pelo microscópio óptico do filme de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ quase estequiométrico suspenso sem ondulações (devido ao <i>stress</i> residual) e sem variações de cores (devido ao ataque do KOH) (a), imagem capturada pelo MEV da superfície do filme de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ quase estequiométrico totalmente livre de defeitos.	91

Figura 5.32 – Imagem capturada pelo microscópio óptico do filme suspenso de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ rico em carbono depositado com 100 w (a), imagem capturada pelo microscópio óptico do filme suspenso de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ rico em carbono depositado com 3,6 sccm de SiH_4 (b).	92
Figura 5.33 – Imagem capturada pelo microscópio óptico do filme suspenso de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ rico em silício depositado com diluição em hidrogênio (a), imagem capturada pelo MEV da superfície do filme de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ rico em silício depositado com diluição em hidrogênio, totalmente livre de defeitos.	93
Figura 5.34 – Imagem capturada pelo microscópio óptico do filme suspenso de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ quase estequiométrico depositado com diluição em hidrogênio.	94
Figura 5.35 – Imagem capturada pelo microscópio óptico do filme suspenso de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ rico em carbono depositado com diluição em hidrogênio.	94
Figura 5.36 – Fotos tiradas no MEV dos <i>cantilevers</i> fabricados usando os filmes de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ com 45% de carbono (a), 57% de carbono (b), e 58% de carbono (c), depositados sem diluição em hidrogênio da mistura gasosa.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1 – Condições de deposição dos filmes de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$	19
Tabela 4-1 – Condições de deposição do cromo pela técnica de <i>Sputtering</i>	53
Tabela 4-2 – Condições utilizadas na corrosão dos filmes de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$	55
Tabela 5-1 – Módulo de Young e dureza obtidos utilizando um nanoindentador.....	86

SUMÁRIO

Capítulo 1 - Aspectos Introdutórios..... 1

1.1.	Introdução	1
1.2.	Estado da Arte	5
1.3.	Objetivo	8
1.4.	Metodologia.....	8
1.5.	Organização da Dissertação	11

Capítulo 2 - Produção das Amostras..... 12

2.1.	Deposição Química a Vapor Assistida por Plasma (PECVD)	12
2.2.	Sistema de PECVD	13
2.2.1.	Câmara de deposição	14
2.2.2.	Sistema de vácuo.....	15
2.2.3.	Sistema de controle da pressão.....	16
2.2.4.	Sistema de controle da temperatura	17
2.2.5.	Sistema de injeção de gases	17
2.2.6.	Fonte de potência para geração da descarga.....	18
2.3.	Amostras depositadas.....	18

Capítulo 3 - Caracterização das Amostras..... 21

3.1	Perfilometria	21
3.2	Elipsometria	22

3.3	Sistema de Medida do Raio de Curvatura do substrato	25
3.4	Ensaio de Indentação Instrumentada	29
3.5	Espectroscopia de Absorção na Região do Visível	34
3.6	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	41
3.7	Espectroscopia por Retroespalhamento de Rutherford	44
3.8	Espectroscopia Raman	47
3.9	Microscopia óptica	49
3.10	Microscopia eletrônica de varredura	49

Capítulo 4 - Fabricação das Microestruturas 51

4.1.	Etapas de Fabricação	51
a)	Deposição do carbeto de silício amorfo hidrogenado	53
b)	Deposição de cromo	53
c)	Fotogravação e corrosão do cromo	54
d)	Corrosão do carbeto de silício amorfo hidrogenado	55
e)	Fotogravação e corrosão do cromo	55
f)	Corrosão do substrato de silício	56

Capítulo 5 - Resultados e Discussões 57

5.1	Taxa de deposição dos filmes de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$	57
5.2	Composição química e estrutural dos filmes de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$	60
5.3	Propriedades ópticas dos filmes de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$	70
5.4	Propriedades mecânicas dos filmes de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$	80

5.5	Fabricação das microestruturas	86
Capítulo 6 - Considerações Finais		97
6.1	Conclusões	97
6.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	100
Trabalhos Decorrentes		101
Anexo A.....		102
Anexo B.....		103
Referências Bibliográficas		109

Capítulo 1

Aspectos Introdutórios

Neste capítulo serão apresentados os aspectos introdutórios deste trabalho para situar o enfoque da pesquisa desenvolvida nesta dissertação. Um histórico na introdução, seguido do estado da arte do tema abordado, servirá para dar uma visão da importância das pesquisas sobre esse tema, o qual sustentará as nossas motivações pelo interesse no desenvolvimento deste trabalho. Finalmente, a metodologia aplicada apresentará as etapas desenvolvidas cronologicamente neste trabalho.

1.1. Introdução

No ano de 1824 o químico sueco Jöns Jacob Berzelius [1] apresentou o primeiro relatório sobre o carvão de silício, onde relata a presença de ligações entre átomos de silício e carbono no seu material quando se encontrava na tentativa de sintetizar diamantes. Anos depois, em 1891, Edward Goodrich Acheson [2] descobriu uma substância com propriedades abrasivas a partir da redução carbotérmica da sílica, quando se encontrava trabalhando na produção de materiais que pudessem substituir o diamante como material abrasivo e de corte, utilizando um forno elétrico de fundição com algumas adaptações. Acheson chamou e formulou essa substância como “*carborundum* - SiC”.

Henry Joseph Round fabricou o primeiro diodo emissor de luz (LED) de SiC no ano de 1907. Após aplicar uma tensão de 10 V nos contatos colocados em um cristal de SiC, Round observou luminescências amarela, verde e laranja no catodo [3]. Cinco anos depois, Baumhauer [4] utilizou a palavra “poli-tipo” para descrever a habilidade do SiC para se cristalizar em diferentes formas, variando sua ordem de empilhamento. Entre os poli-tipos mais conhecidos temos o 6H, 4H e 3C.

O seguinte passo foi dado por Jan Anthony Lely, que em 1955 desenvolveu um processo para crescer pequenos cristais de SiC de alta qualidade para aplicações em dispositivos semicondutores [5]. No entanto, este processo tinha um rendimento baixo, os tamanhos dos cristais produzidos foram irregulares com formas comumente hexagonais e, não se tinha um controle do poli-tipo obtido. Em 1978 a técnica de Lely foi modificada por Tairov e Tsvetkov [6], usando um processo de sublimação por semente, onde um gradiente de temperatura transporta o material até a semente, produzindo um SiC de alta pureza, mas com uma qualidade cristalina consideravelmente menor.

Como resultado desses avanços tecnológicos desenvolvidos na obtenção de c-SiC, a *Cree Research Inc.* foi fundada em 1989. A companhia americana fabricou o primeiro LED azul de SiC e, iniciou a venda de substratos de c-SiC.

Todavia, além dos substratos, podem ser obtidos filmes de SiC mono e policristalino sobre substratos de silício mediante o crescimento epitaxial, utilizando técnicas como: Deposição Química a Vapor (CVD) [7], Epitaxia de Feixe Molecular (MBE) [8] e Ressonância Cíclotron de Elétron (ECR) [9]. Por outro lado, a desvantagem destas técnicas são as altas temperaturas requeridas (maiores que 800°C), o que pode se tornar um problema quando usadas conjuntamente com processos convencionais de microeletrônica, pois se em um processo anterior foi utilizado alumínio na metalização (comum em processos de fabricação de circuitos integrados), tem que se garantir que a temperatura não ultrapasse os 400°C. Além disso, os processos que trabalham com temperaturas elevadas têm uma duração e custo de equipamentos maior.

Todo este esforço para obter c-SiC foi devido à suas excelentes propriedades para aplicações na indústria eletrônica, principalmente na fabricação de dispositivos que possam operar em ambientes agressivos, como altas temperaturas, altas potências, altas frequências e radiativos. Como exemplo podemos citar a fabricação de sensores de gás, baseados em transistores de efeito de campo MOSFET utilizando o 4H-SiC [10], os quais podem trabalhar sobre altas temperaturas (até 1000°C) e em ambientes quimicamente agressivos.

As excelentes propriedades mecânicas do c-SiC, como alta dureza, elevado módulo de elasticidade, elevada condutividade térmica e resistência ao desgaste, o fazem ideal para a fabricação de sistemas micro-eleto-mecânicos (MEMS) [11]. Assim, ele é aplicado principalmente no desenvolvimento de sensores que operam em condições extremas de temperatura, pressão, radiação e, em ambientes quimicamente agressivos [12], [13], [14].

Paralelamente aos avanços e pesquisas com c-SiC, no ano de 1977, Anderson e Spear [15] reportaram pela primeira vez a obtenção de filmes de SiC utilizando processos de descarga luminosa (plasma) por rádio frequência a baixas temperaturas (130°C - 530°C). Estudaram suas propriedades elétricas e ópticas em função da temperatura de deposição e da concentração dos gases precursores. A principal atenção foi dada ao largo *gap* (banda proibida) deste material e, à possibilidade de variá-lo em função da quantidade de carbono incorporado nos filmes.

Filmes de SiC obtidos por Deposição Química a Vapor Assistida por Plasma (PECVD) são estruturalmente ligas ternárias amorfas de silício, carbono e hidrogênio, conhecido como carbeto de silício amorfo hidrogenado ($a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$). Este material não necessariamente tem as mesmas características do c-SiC, porém pode apresentar algumas propriedades desde que sejam utilizadas condições de deposição adequadas para obtê-lo. É importante ressaltar que as propriedades destes filmes são fortemente dependentes das condições de deposição, podendo ser moduladas em função das variáveis do processo. Estudos posteriores mostraram a possibilidade de dopar o $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$, onde foi utilizado diborana (B_2H_6) como dopante tipo P, e fosfina (PH_3) como dopante tipo N [16], [17], [18]; fazendo possível sua aplicação na fabricação de dispositivos eletrônicos.

Pelo fato de ser um semicondutor de larga banda proibida com a possibilidade de ser variada, o $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ foi amplamente estudado e aplicado na fabricação de dispositivos eletrônicos e fotônicos, como células solares com estrutura P-I-N, onde o $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ dopado com B_2H_6 foi utilizado como camada tipo P, também chamada janela, aproveitando seu alto *gap* óptico para melhorar a eficiência destes dispositivos [19]; em fotodiodos com estrutura P-I-N, utilizando o $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ dopado com B_2H_6 e PH_3 como camadas tipo P e N [20]; em diodos de junção P-N, visando

aplicações em transistores bipolares de heterojunção, dopando o $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ com PH_3 [21]; no emissor em transistores de base metálica para aplicações de alta frequência [22]; como semicondutor em transistores de filme fino [23]; em diodos emissores de luz de filme fino (TFLEDs) com estrutura P-I-N [24]; em sensores de cores baseados em fototransistores com estrutura P-I-N [25], [26]; em dispositivos eletroluminescentes [27]; entre outros.

Por outro lado, devido à alta dureza e grande resistência a corrosões químicas apresentadas pelo $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$, ele também é um material utilizado no recobrimento e proteção de superfícies, como material de mascaramento para processos de microfabricação e como material passivante [28], [29], [30].

Nesse contexto, no presente trabalho apresentamos a produção e caracterização de filmes de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ obtidos por PECVD a baixas temperaturas (320°C). Foram estudadas e correlacionadas as propriedades estruturais com as propriedades mecânicas e ópticas, a saber: o *stress* residual, a dureza, o módulo de elasticidade, o índice de refração, o *gap* óptico e o coeficiente de absorção dos filmes. Além disso, foram fabricadas microestruturas auto-sustentadas para avaliar a viabilidade de utilizar os filmes produzidos em processos de microfabricação, como material estrutural ou de mascaramento, já que estes processos são comumente utilizados na fabricação de MEMS e dispositivos ópticos.

Este trabalho foi desenvolvido junto ao Grupo de Novos Materiais e Dispositivos (GNMD) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), dando continuidade às pesquisas referentes ao $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$. Para isto, tomamos como ponto de partida trabalhos anteriores onde foram melhoradas notavelmente as propriedades estruturais e morfológicas deste material [31], [32], [33], [34], [35], [36]; mas com foco nas propriedades mecânicas e ópticas de filmes com diferentes composições, as quais ainda não foram exploradas.

1.2. Estado da Arte

Diversos trabalhos têm sido desenvolvidos visando ter um melhor entendimento e controle das propriedades do $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ em função das condições de deposição [37], [38], [39], [40].

Por exemplo, foi relatado que com o aumento da potência a desordem estrutural dos filmes aumenta e, com o aumento da temperatura o conteúdo de hidrogênio nos filmes diminui e, se tem uma redução na taxa de deposição, devido ao incremento da densidade do filme, favorecido pela mobilidade das espécies atômicas. Para baixas potências e altas temperaturas observou-se o aparecimento de ligações C-C sp^3 tipo diamante e, para altas potências e baixas temperaturas observou-se ligações C-C sp^2 tipo grafite [38].

Foram também comparadas as características estruturais de filmes depositados utilizando diferentes gases precursores além da silana, onde gases que já tem ligações Si-C (disililmetano, trisililmetano e tetrasililmetano) apresentaram melhor ordem estrutural [41]. Mas, a vantagem de utilizar o metano como gás precursor do carbono é a possibilidade de criar dois regimes de deposição em função da potência aplicada, de alta e baixa densidade de potência [42], [43], [44], [45], [46], já que para quebrar as moléculas de metano precisa-se de uma energia maior comparada à de silana, o que não acontece com os gases acima mencionados e com outros hidrocarbonetos, porque a energia necessária para quebrar suas moléculas é similar à da silana. Assim, no regime de alta densidade de potência, a potência de rádio frequência fornecida é suficiente para quebrar os átomos de silana e metano. Por outro lado, no regime de baixa densidade de potência, só ocorre a quebra das moléculas de silana [47], [48]. Nesse regime o carbono será incorporado só por meio das reações das moléculas de metano com as espécies ativas geradas pela decomposição das moléculas de silana (SiH , SiH_2 , SiH_3 , H , entre outras), podendo-se obter filmes com melhores propriedades estruturais e morfológicas [45].

Foi também relatado que a diluição da mistura gasosa precursora (SiH_4 e CH_4) em hidrogênio melhora as propriedades elétricas, incrementa as ligações Si-C

e, diminui as CH_n e os aglomerados de C-C [49]. Outrossim, foi reportado que a diluição da mistura gasosa com altos fluxos de hidrogênio acompanhado de altas densidades de potência favorecem ao crescimento de um material microcristalino ($\mu\text{c-SiC:H}$) [50].

As propriedades mecânicas mostradas pelos filmes de $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ possibilitaram sua utilização na fabricação de microestruturas, por exemplo, como material de mascaramento na fabricação de microcanais [51], visto que os filmes apresentaram resistência à corrosão em HF e KOH e, como material estrutural na fabricação de máscaras para litografia de raios X, devido a seu elevado módulo de elasticidade [52], [53]. Porém, para estas aplicações foi necessário tratar termicamente o material, já que os filmes depositados por PECVD apresentam comumente valores altos de *stress* residual compressivo, o qual é formado durante o processo de crescimento, e que podem causar a quebra de microestruturas auto-sustentadas, as quais são comumente utilizadas na fabricação de MEMS [54], [55]. Assim, após a aplicação destes processos térmicos, consegue-se relaxar (diminuir) o *stress* residual, melhorar a ordem estrutural e a aderência dos filmes.

Recentemente, o SiC obtido por PECVD está sendo aplicado na fabricação de dispositivos ópticos que trabalham como guias de luz na região do visível e do infravermelho próximo. Filmes de $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ foram utilizados como núcleo em guias de onda tipo rib [56], as quais estão sendo aplicadas principalmente na área de sensoramento [57], [58]; utilizando também outros dispositivos ópticos como interferômetros Mach-Zender [59]. Uma de suas vantagens é que seu elevado índice de refração permite o desenho de estruturas com seções curvas de raio pequeno [60].

Dentro do Grupo de Novos Materiais e Dispositivos (GNMD), onde foi desenvolvido este trabalho, diversos estudos foram realizados relacionados a filmes de $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ depositados pela técnica de PECVD. Principalmente, identificou-se uma condição de deposição a baixas densidades de potência para conseguir depositar filmes que sejam estruturalmente a contrapartida amorfa do c-SiC, conhecida como “plasma faminto por silana” [31]. Assim, filmes com alto *gap* óptico (até 4 eV) foram obtidos, observando ligações C-C do tipo diamante [32], chegando a ter uma incorporação de carbono de até 70% [33].

Posteriormente os gases precursores foram diluídos em hidrogênio com o intuito de seguir aperfeiçoando suas propriedades estruturais. O plasma gerado pela adição de hidrogênio teve um efeito corrosivo sobre a superfície em crescimento, eliminando as ligações mais fracas (C-H_n e Si-H), aumentando a quantidade de ligações mais estáveis (Si-Si e Si-C) e a densidade do material, tendo como resultado materiais com menor quantidade de hidrogênio na fase sólida [35]. Um aspecto importante observado foi em relação à potência utilizada, a qual deve ser maior comparada com os filmes obtidos sem diluição em hidrogênio, mas o suficientemente baixa para não quebrar as moléculas de metano, caso contrario, se terá formação de ligações C-C tipo grafite [34], [35]. Também, filmes depositados com diluição em hidrogênio apresentaram melhores características para serem dopados, tanto com dopagem *in situ* (durante o crescimento do filme), como com implantação iônica [36], [61].

Assim, foram identificados dois tipos de filmes de a-Si_{0,5}C_{0,5}H estequiométricos, estruturalmente ordenados, similares ao c-SiC, obtidos com e sem diluição em hidrogênio na mistura gasosa precursora. Estes materiais foram utilizados no GNMD para fabricação de microestruturas, apresentando uma alta resistência ao KOH [62], [63], Contudo, esses materiais possuem uma baixa taxa de deposição (~3 nm/min) e um elevado *stress* residual (~1000 MPa e ~500MPa para as amostra depositadas com e sem diluição em hidrogênio).

Desta forma, neste trabalho foram depositados duas séries de filmes de a-Si_{1-x}C_xH, com e sem diluição em hidrogênio, com composições variando desde ricos em silício até ricos em carbono, com a finalidade de desenvolver um estudo sistemático de suas propriedades mecânicas e ópticas em função da sua composição e analisando o efeito da diluição em hidrogênio. Para produzir os filmes nos baseamos nas condições de deposição aperfeiçoadas no nosso grupo de pesquisa (GNMD), mas agora incrementando o fluxo de silana (SiH₄) com o intuito de conseguir incrementar a taxa de deposição dos filmes, procurando permanecer em condições próximas às do regime de deposição de plasma faminto por silana.

1.3. Objetivo

Este trabalho tem por objetivo estudar e caracterizar as propriedades estruturais, mecânicas e ópticas de filmes de carbeto de silício amorfo hidrogenado ($a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$) produzidos a baixas temperaturas (320°C) utilizando a técnica de deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD) com a finalidade de avaliar as potencialidades deste importante material na fabricação de MEMS e dispositivos ópticos.

1.4. Metodologia

Para atingir o objetivo traçado neste trabalho, seguimos a metodologia da pesquisa exposta na Figura 1.1, a qual apresenta três elementos metodológicos: o Estado da Arte, que vai nos dar um alcance dos avanços nas pesquisas realizadas em relação ao $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$; a Caracterização das Amostras e das Microestruturas, as quais estão intimamente ligadas, sendo que a caracterização vai permitir avaliar se as condições nas quais foram obtidas as amostras produziram filmes com propriedades mecânicas e ópticas adequadas para uma determinada aplicação.

Figura 1.1 – Esquema geral da metodologia da pesquisa proposta para o desenvolvimento deste trabalho.

O estado da arte serviu para nos situar no andamento das pesquisas em relação ao $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$, dando as bases necessárias e servindo como ponto de referência para nossa pesquisa. Foram pesquisados trabalhos relacionados com as propriedades estruturais, mecânicas e ópticas do carbeto de silício; para podermos ter uma visão do comportamento destas propriedades em função das condições de deposição. Além disso, foram também pesquisados trabalhos onde foram reportados desenvolvimentos de microestruturas e dispositivos ópticos, que tenham utilizado o $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ em qualquer uma das etapas de fabricação. Isto com a finalidade de ter um conhecimento de quais são as variáveis do processo de deposição mais críticas na obtenção das amostras, como se comportam as propriedades ante esta variação e, quais são as características específicas do material para que este possa ser aplicado na fabricação de MEMS e dispositivos ópticos.

Para a obtenção das amostras foi tomado como ponto de partida a condição de deposição em regime de baixa densidade de potência e fluxo de silana muito baixo, conhecido como “plasma faminto por silana”, que garante a quebra das moléculas de metano só pelos radicais de silana, conseqüentemente o material

crece preferencialmente com ligações Si-C resultando assim estruturalmente mais ordenado, similar ao c-SiC.

Com a finalidade de avaliar a viabilidade de poder aplicar os materiais estudados no desenvolvimento de dispositivos mecânicos ou ópticos, foram fabricadas microestruturas auto-sustentadas para observar sua resistência aos processos de microfabricação.

A caracterização foi dividida em duas etapas: caracterização dos filmes e caracterização das microestruturas. Na caracterização dos filmes foram utilizadas técnicas para obter suas propriedades estruturais, mecânicas e ópticas, como a espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), para determinar as ligações químicas presentes nas amostras; espectroscopia por retroespalhamento de Rutherford (RBS), para determinar as concentrações atômicas de silício, carbono e oxigênio; espectroscopia Raman, para identificar as ligações entre átomos iguais no material; perfilometria, para determinar a espessura; elipsometria, para determinar o índice de refração e a espessura; absorção óptica no visível, para determinar o *gap* óptico, índice de refração e coeficiente de absorção; ensaios de indentação instrumentada, para determinar a dureza e o módulo de elasticidade; e medidas do raio de curvatura do substrato para calcular o *stress* residual dos filmes. Todas estas técnicas foram utilizadas com a finalidade de correlacionar as propriedades com as condições de deposição e com a composição dos filmes.

Por outro lado, no caso das microestruturas foi observado o aspecto final dos materiais após sua passagem pelos processos de microfabricação, caracterizando principalmente sua resistência à corrosão úmida em KOH e, o efeito do *stress* residual nas estruturas suspensas. Para isto utilizamos as técnicas de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (SEM).

1.5. Organização da Dissertação

Para uma melhor organização o conteúdo do presente trabalho foi dividido em seis capítulos:

- No primeiro capítulo foi dada uma breve introdução sobre o histórico do tema deste trabalho. Apresentamos o estado da arte referente aos estudos de filmes de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ obtidos por PECVD e, de suas aplicações na fabricação de dispositivos ópticos e mecânicos. Foi definido também o objetivo proposto para nossa pesquisa e a metodologia utilizada para poder atingi-lo.
- No capítulo 2 apresenta-se a etapa de produção das amostras e as condições nas quais foram obtidas, fazendo uma breve descrição da técnica PECVD e dos equipamentos utilizados.
- No capítulo 3 são apresentadas e descritas as técnicas de caracterização que foram utilizadas para obter as propriedades estruturais, mecânicas e ópticas das amostras.
- No capítulo 4 apresentamos a fabricação das microestruturas, dando uma breve descrição das etapas utilizadas.
- No capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados obtidos das caracterizações dos filmes e das microestruturas fabricadas.
- Finalmente, no capítulo 6 apresentam-se as conclusões deste trabalho de mestrado e algumas sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Produção das Amostras

Este capítulo apresenta uma breve descrição da técnica e dos equipamentos do sistema de deposição de PECVD, assim como descreve as condições de deposição utilizadas para a obtenção das amostras estudadas neste trabalho.

2.1. Deposição Química a Vapor Assistida por Plasma (PECVD)

A técnica de deposição química a vapor (CVD) é um processo químico usado para produzir materiais sólidos de alta pureza. Este processo consiste na deposição de películas sólidas não voláteis sobre um substrato através da reação de vapores químicos (reagentes) que contêm os constituintes requeridos para a formação de um determinado material. A energia necessária para quebrar as moléculas dos gases precursores é fornecida pelas altas temperaturas no processamento.

Dentre as diversas variações de processos CVD para síntese de filmes finos, a deposição através de precursores na fase gasosa ativados por descarga luminosa (plasma), se destaca devido a algumas de suas particularidades. O processo é seco, limpo e permite a deposição de materiais a baixas temperaturas (menores que 400°C), já que a energia térmica é substituída parcialmente pela energia do plasma. Com isso é possível obter materiais uniformes, homogêneos, livres de defeitos e com propriedades fortemente dependentes das condições de deposição [64].

Plasmas são gerados pela aplicação de campos elétricos contínuos ou alternados a um gás a baixa pressão (10^{-3} torr a 10 torr), onde os elétrons livres do gás adquirem energia do campo elétrico e são acelerados, resultando em contínuas colisões inelásticas entre os elétrons energéticos e as moléculas, os quais dão origem a uma série de espécies tais como, outros elétrons, íons, radicais livres,

átomos e moléculas em estados excitados. As espécies ativadas pela descarga interagem com a superfície formando um filme.

Materiais depositados por PECVD podem ser orgânicos ou inorgânicos, dependendo da composição química do plasma, ou seja, dos gases precursores utilizados. Entretanto, partindo-se de um mesmo composto, pode-se obter, por exemplo, filmes poliméricos (amorfo de baixa densidade e moles), carbono-amorfo hidrogenados (moderadamente denso e tão duros quanto 40 GPa) e carbono tipo grafite (com estrutura altamente ordenada, elevada proporção de estados sp^2 e com baixas durezas).

Tais resultados dependem dos mecanismos de deposição do processo de PECVD, que pode dividir-se em quatro etapas principais: as reações primárias entre os elétrons e os gases reagentes no plasma para formar uma mistura de íons e radicais livres das espécies reativas; transporte das espécies reativas desde o plasma até a superfície do substrato, simultaneamente com diferentes reações secundárias inelásticas e elásticas; reação e absorção das espécies reativas (absorção de radicais e incorporação de íons) na superfície do substrato; processo de deposição, onde as espécies reativas ou seus produtos de reação se incorporam no filme que está crescendo, ou reemissão desde a superfície até a fase gasosa. Estes mecanismos podem ser variados em função dos parâmetros do processo de deposição, como potência de rádio frequência, pressão da câmara, fluxo dos gases, temperatura do substrato, entre outros. Variações nestes parâmetros afetam diretamente as características “intrínsecas” do plasma, isto é, a densidade eletrônica e iônica, a função distribuição de energia dos elétrons, o potencial do plasma, entre outros [65]. Portanto, a técnica de PECVD permite a obtenção de uma ampla gama de materiais com propriedades ajustáveis com os parâmetros de deposição.

2.2. Sistema de PECVD

Neste trabalho foi utilizado um sistema de deposição química a vapor assistido por plasma (PECVD) com configuração do tipo triodo e acoplamento

capacitivo, localizado no Laboratório de Microeletrônica (LME) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Figura 2.1 – Diagrama esquemático do sistema PECVD utilizado para depositar as amostras.

A Figura 2.1 mostra um diagrama esquemático do reator PECVD utilizado para depositar as amostras, o qual consiste principalmente de sete subsistemas: câmara de deposição, sistema de vácuo, sistema de controle da pressão, sistema de controle da temperatura, sistema de injeção de gases e fonte de potência para geração da descarga. Estes subsistemas serão descritos a seguir.

2.2.1. Câmara de deposição

A câmara de deposição do reator é constituída por um recipiente de forma cilíndrica de aço inoxidável com duas entradas para os gases precursores, os quais ingressam de forma controlada, como será explicado posteriormente na etapa de injeção dos gases.

Na parte superior, no interior da câmara encontra-se colocado o porta-substratos em forma invertida para evitar o acúmulo de partículas sólidas nas amostras durante a deposição, formando uma configuração do tipo triodo em conjunto com os eletrodos. Este tipo de configuração permite ao porta-substratos funcionar como um terceiro eletrodo, podendo ser polarizado positiva ou negativamente em relação ao eletrodo ativo da fonte de RF. Neste sistema o porta-substratos encontra-se aterrado.

A geração da descarga luminosa vai ocorrer majoritariamente entre os eletrodos, de modo que esta configuração afasta o plasma gerado dos substratos, diminuindo portanto o bombardeamento de íons e elétrons sobre o filme que está sendo depositado.

2.2.2. Sistema de vácuo

O sistema de vácuo conta com dois subsistemas de bombeamento, um para limpar a câmara de deposição antes de injetar os gases precursores, e outro para retirar os restos dos gases que não participaram da formação do filme durante a deposição. Isto é importante, pois a contaminação de um experimento é dada basicamente em função da pureza do gás injetado, da pressão de trabalho e da composição da atmosfera residual na deposição.

No processo de limpeza, primeiramente são utilizadas as bombas mecânicas de processo, para alcançar pressões na ordem de 10^{-3} torr, a seguir é ativada a etapa de alto-vácuo (com uma bomba difusora), logrando atingir pressões menores ($\sim 10^{-5}$ torr).

Durante o processo de deposição são utilizadas as bombas mecânicas de processo para evacuar os resíduos dos gases não consumidos, diluindo-os em argônio, que, por ser um gás nobre, não vai reagir com os resíduos.

No processo de deposição é utilizada uma bomba mecânica rotatória de duplo estágio modelo E2M80 em série com outra do tipo *Booster* modelo EH-250, ambas

fabricadas pela Edwards, e a etapa de alto-vácuo está composta por uma bomba difusora de óleo CVC modelo PMC-6B assistida por uma bomba rotatória.

2.2.3. Sistema de controle da pressão

A pressão dentro da câmara do reator durante o processo de limpeza vai depender da capacidade de bombeamento do sistema de alto-vácuo. Por outro lado, durante a deposição, a pressão do processo vai depender fundamentalmente dos fluxos dos gases utilizados e da velocidade de bombeamento das bombas mecânicas de processo.

O sistema de controle da pressão está constituído por uma etapa de sensoramento e outra de regulação. Para o sensoramento da pressão no processo de deposição contamos com um medidor do tipo pressão absoluta, Baratron 122A-MKS, que permite medir pressões entre 10 torr e 10^{-3} torr. O funcionamento deste medidor independe da espécie gasosa, realizando a medida utilizando o efeito capacitivo, através da variação da capacitância devida à influencia da pressão sobre uma das placas do capacitor. No caso da etapa de limpeza da câmara em alto-vácuo, a monitoração é realizada através de um sensor de catodo frio AIM-S (*Active Inverted Magnetron Gauge*) da Edwards, capaz de medir pressões na faixa de 10^{-2} torr e 10^{-7} torr.

O controle da pressão na câmara pode ser feito manualmente, através de uma válvula tipo borboleta, ou eletronicamente com uma válvula de exaustão automática (*throttle valve*) controlada por um equipamento fabricado pela MKS tipo 252.

2.2.4. Sistema de controle da temperatura

O aquecimento do porta-substratos é feito utilizando resistências elétricas. Estas resistências estão isoladas do plasma, aumentando seu tempo de vida e evitando a geração de contaminantes pelo ataque iônico do plasma.

Para regular a temperatura utilizou-se um sistema de controle de laço fechado, onde o sensoriamento da temperatura é feito por um termopar tipo *K* colocado em contato direto com o porta-substratos, levando o sinal até um controlador de temperatura Eurotherm 2116 que tem implementado um controle PID (proporcional-integral-derivativo) para regular a temperatura segundo o *set point* requerido. Quando o sensor (termopar) indica ao controlador que a temperatura ainda não é a requerida, este envia um sinal para o circuito eletrônico de disparo (atuador), que vai fornecer corrente às resistências e, portanto aquecer o porta-substratos.

2.2.5. Sistema de injeção de gases

Para a armazenagem dos cilindros que contêm os gases utiliza-se uma sala especial com sistema de exaustão. Desta sala, os gases precursores são encaminhados até a câmara do reator através de linhas de aço inoxidável eletropolidas de 1/4" de diâmetro.

Antes de alcançarem a câmara esses gases passam por um controlador de fluxo de massa (MFC) e por uma válvula pneumática de corte instantâneo tipo 2258, ambas fabricadas pela MKS.

Para o controle dos MFC é usado um sistema controlador multi-gás 647B da MKS, e como o MFC não é capaz de obstruir totalmente a passagem do gás utilizamos as válvulas pneumáticas, as quais executam um controle *on/off* manual.

2.2.6. Fonte de potência para geração da descarga

Para a geração da descarga elétrica utilizamos um campo elétrico alternado gerado por um sistema de rádio frequência composto por uma fonte modelo RFX-600 fabricado pela Advanced Energy Corp., operando a 13,56 MHz, com uma potência máxima de saída de 600 W, acoplado aos eletrodos da câmara de deposição mediante um casador de impedâncias. O fornecimento deste sinal de rádio frequência à mistura gasosa é feito através de um acoplamento capacitivo composto pelos eletrodos de 400 cm² de área (20 cm x 20 cm).

2.3. Amostras depositadas

No presente trabalho foram depositados filmes de a-Si_{1-x}C_x:H com e sem diluição em hidrogênio utilizando um fluxo baixo de silana (comparado com o fluxo de metano) acompanhado por uma baixa densidade de potência (potência total fornecida aos eletrodos dividida pela área dos mesmos).

Como mencionado no Capítulo 1, neste trabalho vamos incrementar o fluxo de silana com o intuito de elevar a taxa de deposição dos filmes. Assim, foram depositadas duas séries de amostras, com e sem diluição em hidrogênio da mistura gasosa, utilizando 6 sccm de SiH₄ (quase o dobro do fluxo de silana utilizado em trabalhos anteriores). A concentração de metano foi variada desde 53% até 92%, com o intuito de conseguir filmes com composições diferentes, desde ricos em silício até ricos em carbono.

Além disso, outras duas amostras foram depositadas na série não diluída em hidrogênio, uma com maior potência (100 W), e outra com o fluxo de silana antigo (3,6 sccm), por motivos que serão explicados no Capítulo 5.

Os valores dos parâmetros de deposição utilizados na obtenção dos filmes são apresentados na Tabela 2-1.

A concentração de metano foi calculada tendo em consideração o fluxo total de silana e metano utilizado, de acordo com a equação (2.1).

$$\text{CH}_4 [\%] = \frac{\text{CH}_4 (\text{sccm})}{\text{SiH}_4 (\text{sccm}) + \text{CH}_4 (\text{sccm})} * 100 \quad (2.1)$$

Tabela 2-1 – Condições de deposição dos filmes de a-Si_{1-x}C_x:H.

	Amostra	Potência (W)	Fluxo CH ₄ (sccm)	Fluxo SiH ₄ (sccm)	Fluxo H ₂ (sccm)	Temperatura (°C)
Serie não diluída em H₂	C6053	20	6,7	6,0	0	320
	C6058	20	8,4			
	C6071	20	14,4			
	C6084	20	32,4			
	C6092	20	68,4			
	C6092P	100	68,4			
	C3695	20	68,4	3,6		
Serie diluída em H₂	C6053H	100	6,7	6,0	100	320
	C6058H		8,4			
	C6071H		14,4			
	C6084H		32,4			
	C6092H		68,4			

As amostras foram denominadas conforme a concentração de silana, concentração de metano, variação da potência e pela diluição ou não de hidrogênio, como mostrado na Figura 2.2.

Por exemplo, temos a amostra C6092HP.

60

→ Indica que o fluxo de silana utilizado foi 6 sccm.

92

→ Indica que a concentração de metano foi de 92%.

H

→ Indica que os gases precursores foram diluídos em hidrogênio.

P

→ Indica que a potência de deposição foi variada.

Figura 2.2 – Padrão adotado para denominação das amostras.

Capítulo 3

Caracterização das Amostras

Nesse capítulo serão apresentadas e descritas as técnicas de caracterização utilizadas para determinar as propriedades estruturais, mecânicas e ópticas dos filmes produzidos, e as usadas para avaliar o aspecto final das microestruturas fabricadas. Entre as quais temos: a perfilometria, elipsometria, medida óptica da curvatura do substrato, indentação instrumentada, espectroscopia na região do visível, espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia por retroespalhamento de Rutherford, espectroscopia Raman, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

3.1 Perfilometria

Com esta técnica é possível detectar as variações da topografia nas superfícies de materiais sólidos. O equipamento utilizado foi um perfilômetro modelo Alpha Step 500, marca Tencor, localizado no Laboratório de Microeletrônica (LME), o qual está constituído principalmente por uma ponta de diamante acoplada ao núcleo de um transformador diferencial linearmente variável (LVDT). Quando a ponta é deslocada verticalmente devido aos desníveis que possa ter a superfície, se tem uma mudança na posição do núcleo do LVDT, produzindo um sinal elétrico proporcional a esse deslocamento.

Para conseguir medir a espessura dos filmes tivemos que definir um degrau na deposição como mostrado na Figura 3.1. Para isso utilizou-se uma máscara mecânica (pedaço de silício), com a qual cobrimos parte do substrato onde vai ser depositado o filme. Assim, o degrau formado vai produzir um deslocamento da ponta do perfilômetro, conseguindo medir a altura desse degrau (espessura do filme).

Figura 3.1 – Degrau definido para medir a espessura dos filmes.

3.2 Elipsometria

Esta técnica permite calcular dois parâmetros importantes, Delta ou Del (Δ) e PSI (Ψ). Para defini-los vamos utilizar o conceito da reflexão de um raio de luz ilustrado na Figura 3.2, onde se observa uma onda plana incidente e refletida em uma superfície. E_p e E_s são respectivamente as componentes paralela e perpendicular do campo elétrico dessa onda.

A diferença de fase entre as componentes paralela e perpendicular do raio incidente é representado por δ_1 , e do raio refletido por δ_2 . O valor do Δ é calculado conforme apresentado na equação (3.1) e definido como a mudança na diferença de fase após a reflexão de uma onda em uma superfície.

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2 \quad (3.1)$$

O outro parâmetro, mostrado na equação (3.2) relaciona a amplitude dos coeficientes de reflexão das componentes paralela e perpendicular da onda.

$$\tan \psi = \frac{|R^p|}{|R^s|} \quad (3.2)$$

Estes dois parâmetros são relacionados na equação (3.3), conhecida como a equação fundamental da elipsometria, a qual é utilizada para traçar as trajetórias Del/PSI [66] segundo o índice de refração e a espessura dos filmes.

$$\tan \psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{R^p}{R^s} \quad (3.3)$$

Figura 3.2 – Ilustração da incidência e reflexão de um raio de luz.

Para relacionar o índice de refração do filme com a equação fundamental da elipsometria vamos utilizar a teoria eletromagnética para modelar a Figura 3.2.

Os coeficientes de Fresnel da equação (3.4) para a componente perpendicular e paralela vão nos fornecer a razão das amplitudes do raio refletido e do raio incidente.

$$r_{12}^p = \frac{\tilde{N}_2 \cdot \cos \phi_1 - \tilde{N}_1 \cdot \cos \phi_2}{\tilde{N}_2 \cdot \cos \phi_1 + \tilde{N}_1 \cdot \cos \phi_2} \quad r_{12}^s = \frac{\tilde{N}_1 \cdot \cos \phi_1 - \tilde{N}_2 \cdot \cos \phi_2}{\tilde{N}_1 \cdot \cos \phi_1 + \tilde{N}_2 \cdot \cos \phi_2} \quad (3.4)$$

Sendo $\tilde{N}_1$ e $\tilde{N}_2$ os índices de refração complexos dos meios 1 e 2, ϕ_1 o ângulo de incidência e ϕ_2 o ângulo refratado no meio 2.

No caso anterior analisamos a reflexão só em uma interface, no entanto nas medidas no elipsômetro utilizamos comumente um sistema com duas interfaces (ar-filme-substrato) representado na Figura 3.3.

Figura 3.3 – Reflexões e transmissões múltiplas em duas interfaces.

Nesse caso temos reflexões múltiplas nas interfaces entre os meios 1 e 2, e entre os meios 2 e 3. Dessa maneira os coeficientes de reflexão total estão dados pela equação (3.5).

$$R^p = \frac{r_{12}^p + r_{23}^p \cdot \exp(-j2\beta)}{1 + r_{12}^p \cdot r_{23}^p \cdot \exp(-j2\beta)} \quad R^s = \frac{r_{12}^s + r_{23}^s \cdot \exp(-j2\beta)}{1 + r_{12}^s \cdot r_{23}^s \cdot \exp(-j2\beta)} \quad (3.5)$$

Sendo r_{12} e r_{23} os coeficientes de reflexão de Fresnel para as interfaces entre os meios 1-2 e 2-3 respectivamente, e β é a diferença de fase introduzida pelo caminho óptico percorrido no meio 2, e esta dada pela equação (3.6).

$$\beta = 2\pi \left(\frac{d}{\lambda} \right) \cdot \tilde{N}_2 \cdot \cos \phi_2 \quad (3.6)$$

Assim, com estas equações consegue-se relacionar a equação fundamental da elipsometria com o índice de refração e a espessura do filme para poder traçar as trajetórias Del/PSI. Com isto, os valores do índice de refração e da espessura podem ser extraídos utilizando os valores de Δ e Ψ obtidos pelo elipsômetro.

Utilizamos para este experimento um elipsômetro de extinção Rudolph Research-Auto modelo EL NIR-3/4D/SS1, localizado no Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) da Escola Politécnica da USP, que tem uma fonte luminosa e filtros para comprimentos de onda de 405 nm, 632,8 nm e 830 nm. Em cada amostra foram feitas três medidas, para poder avaliar a precisão dos resultados. Também, é

importante mencionar que foram utilizadas as três fontes luminosas, com o intuito de observar o comportamento do índice de refração em função do comprimento de onda.

Este equipamento mede a mudança no estado de polarização do feixe de luz após a interação (reflexão) com a amostra. O feixe de luz inicialmente é polarizado elipticamente, e após sua reflexão na amostra é coletado por um prisma analisador rotativo, que vai determinar o estado para uma condição nula de saída, proporcional ao ângulo das fases das componentes de polarização do feixe. Com esta informação são obtidos os ângulos elipsométricos Δ e Ψ , denominados ângulo de diferença de fase e ângulo azimutal respectivamente.

Uma limitação do equipamento utilizado é que pode-se somente extrair os valores do índice de refração e da espessura de maneira confiável para valores de Ψ maiores que 25° , já que para valores menores não é possível distinguir a trajetória elipsométrica para um determinado índice de refração [85].

3.3 Sistema de Medida do Raio de Curvatura do substrato

A maioria dos materiais crescidos artificialmente apresenta algum tipo de *stress* residual independentemente da técnica utilizada para obtê-los. No caso de filmes finos, o *stress* residual tem a ver com fatores ligados à estrutura interna do filme e com fatores externos aos quais o filme é submetido [64].

O *stress* residual é a soma de um *stress* intrínseco e de um *stress* extrínseco. O *stress* intrínseco é formado durante o processo de crescimento do filme, e depende da taxa, da temperatura, da pressão e da técnica de deposição, além da espessura do filme, do tipo de substrato, da incorporação de impurezas durante o crescimento, entre outros fatores [64]. Por outro lado, o *stress* extrínseco deve-se aos fatores externos não desejados, sendo o mais comum o *stress* térmico, o qual é formado pelas diferenças no coeficiente de expansão térmica em uma estrutura não homogênea submetida a uma temperatura uniforme, ou devido a uma gradiente de temperatura aplicado a uma estrutura homogênea.

Quando um filme fino é depositado sobre um substrato pode-se provocar uma curvatura no substrato, que vai depender do tipo de *stress* residual do filme, como observado na Figura 3.4. Quando compressivo, o filme tende a se expandir paralelamente à superfície do substrato, provocando uma deformação convexa, podendo causar deformações como envergamento, bolhas e separação em camadas. Por outro lado, quando tensivo, o filme tende a contrair produzindo uma deformação côncava do substrato, o que pode gerar trincas.

Figura 3.4 – Deformação do substrato devido ao *stress* residual compressivo e tensivo.

Estas deformações podem ser quantificadas medindo o raio de curvatura do substrato. Neste trabalho a curvatura do substrato foi medida por meio de um sistema óptico formado por um laser He-Ne, e um conjunto de espelhos (Figura 3.5). A medida consiste em direcionar o feixe do laser através de um espelho até a amostra (Y_1), em seguida o feixe refletido na superfície da amostra vai ser redirecionado por dois espelhos (isto com a finalidade de aumentar a resolução da medida) até um anteparo paralelo ao substrato. O procedimento vai ser repetido para outro ponto extremo na amostra (Y_2) para obter a distância entre os dois pontos no anteparo (ΔX), e com esse valor calcular o raio de curvatura da amostra utilizando a equação (3.7). O caminho óptico é a distância total percorrida pelo feixe do laser, que no nosso sistema é de 15,81 m.

$$R = 2.L \frac{\Delta Y}{\Delta X} \quad (3.7)$$

Sendo:

R	=	Raio de curvatura
L	=	Caminho óptico
ΔY	=	Distância percorrida no substrato
ΔX	=	Distância percorrida no anteparo

Supondo que a distribuição de tensões é isotrópica ao longo da superfície da amostra, o *stress* residual pode ser calculado utilizando a equação de Stoney [67], sempre que a espessura do substrato for muito maior que a espessura do filme.

Dessa forma, já tendo calculado o raio de curvatura do substrato antes e depois da deposição do filme (para assim descontar a curvatura nominal do substrato), é finalmente aplicada a equação de Stoney (3.8).

$$\sigma = \left(\frac{1}{R_{cf}} - \frac{1}{R_{sf}} \right) \cdot \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \cdot \frac{d_s^2}{d_f} \quad (3.8)$$

Sendo:

σ	=	Stress residual do filme
E_s	=	Módulo de elasticidade do substrato
ν_s	=	Número de Poisson do substrato
d_s	=	Espessura do substrato
d_f	=	Espessura do filme
R_{cf}	=	Raio curvatura do substrato com filme
R_{sf}	=	Raio curvatura do substrato sem filme

A constante elástica biaxial $\frac{E_s}{(1-\nu_s)}$ para o silício com orientação <100> é 180,5 GPa [68]. Este valor é constante para qualquer direção dentro do plano <100>.

Figura 3.5 – Ilustração do sistema utilizado para medir o raio de curvatura do substrato.

3.4 Ensaio de Indentação Instrumentada

A indentação instrumentada é uma técnica muito versátil, pois pode ser utilizada para medir propriedades elásticas e plásticas de materiais em geral. É uma ferramenta útil para medir propriedades mecânicas de materiais com superfícies modificadas, filmes finos ou revestimentos. A técnica consiste em fazer penetrar uma ponta de diamante no material (carregamento), controlando e registrando os valores da carga aplicada e da profundidade de penetração, por meio de sensores e atuadores. A carga máxima é mantida constante por alguns segundos e depois retirada. O tempo é controlado nos três estágios: no carregamento, em carga máxima e no descarregamento.

A capacidade de resistência por parte da amostra à penetração da ponta está relacionada com sua dureza e módulo de elasticidade, desde que não seja ultrapassado o limite elástico do material.

A dureza é amplamente utilizada na especificação de materiais, nos estudos e pesquisas mecânicas e metalúrgicas, e na comparação de diversos materiais. Entretanto, o conceito físico de dureza não tem um mesmo significado para todas as pessoas que tratam com essa propriedade [69], [70].

Para um metalurgista, dureza significa uma medida do material quanto à sua resistência à deformação plástica. Um engenheiro mecânico define a dureza como a medida da resistência à penetração de um material duro em outro mais mole e para um mineralogista, a dureza é a resistência ao risco que um material pode fazer em outro [70], [71].

O módulo de elasticidade ou módulo de Young é definido como sendo a medida da rigidez do material e depende fundamentalmente das forças das ligações interatômicas, da composição química e da estrutura cristalográfica [71]. Portanto, quanto maior o módulo, menor será a deformação elástica resultante da aplicação de uma tensão, e mais rígido será o material [71].

Os ensaios para este trabalho foram realizados em um microdurômetro Fischerscope modelo H100V, localizado no Laboratório de Fenômenos de

Superfícies (LFS) do Departamento de Engenharia Mecânica da EPUSP. Esse equipamento permite a aplicação de cargas variando de 5 mN a 1 N, e registra a profundidade de penetração de uma ponta de diamante tipo Vickers em função da carga aplicada.

Também, foram realizados alguns ensaios usando um nanoindentador XP da MTS Systems Corporation, localizado no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas de Superfícies e Filmes Finos do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná. As cargas que podem ser aplicadas com este equipamento variam de 10 μ N a 500 mN, as quais são bem menores comparadas com o microindentador da EPUSP.

Um ensaio de indentação é realizado em três etapas. Primeiramente a carga é aplicada na ponta com uma taxa pré-determinada até atingir um valor máximo P_{max} , (penetrando na amostra), seguidamente a força é mantida constante por um determinado intervalo de tempo (*creep time*) para permitir a acomodação do material e, finalmente a carga diminui de forma controlada e a ponta é removida da amostra. Durante todo este processo a profundidade de penetração da ponta é registrada em função da carga P , obtendo curvas como a mostrada na Figura 3.6.

Figura 3.6 – Curva típica de carga e descarga obtida nos ensaios de indentação.

Quando a carga é removida da ponta o material tende a retornar à sua forma original pela relaxação das tensões elásticas no material. No entanto, às vezes é impedido de fazê-lo devido às deformações plásticas sofridas durante o processo de carregamento.

A análise desta recuperação elástica após a retirada da carga e das curvas de carregamento e descarregamento fornece a dureza e o módulo de elasticidade do material.

Figura 3.7 – Representação da geometria da superfície da amostra nas situações de carga máxima e após a retirada do indentador.

O método utilizado para calcular a dureza e o módulo de Young é o proposto por Oliver e Pharr [72]. Nesse método a curva de descarregamento é descrita pela equação (3.9).

$$P = A(h - h_r)^m \quad (3.9)$$

Ajustando essa equação com a curva experimental do descarregamento, pode-se obter os valores de m e A . Rearranjando a equação (3.9), temos:

$$h_r = h_{\max} - \left(\frac{P}{A} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (3.10)$$

A rigidez de contato S é obtida derivando-se P em relação a h , como mostrado na equação (3.11).

$$S = \frac{dP}{dh} = m \cdot A \cdot (h_{\max} - h_r)^{m-1} \quad (3.11)$$

Utilizando a solução de Sneddon (3.12), é possível calcular a profundidade h_c correspondente ao contato penetrador/amostra.

$$h_c = h_{\max} - \kappa \frac{P_{\max}}{S} \quad (3.12)$$

Sendo κ o valor do fator de forma para o penetrador Vickers. O valor obtido de h_c pode ser substituído na função de área de penetrador (3.13) para obter a área de contato penetrador/amostra A_c [73].

$$A_c(h_c) \approx 24,5h_c^2 + 6300h_c + 3150h_c^{\frac{1}{2}} + \dots + 3150h_c^{\frac{1}{16}} + 3150h_c^{\frac{1}{32}} \quad (3.13)$$

O módulo reduzido do conjunto penetrador/amostra pode ser calculado com a equação (3.14), adotando o valor de $\beta = 1,0124$ para penetradores Vickers [74].

$$E_r = \beta \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad (3.14)$$

O módulo de elasticidade da amostra pode ser calculado pela equação de Hertz, representada na equação (3.15).

$$\frac{(1-\nu^2)}{E} = \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} - \frac{1}{E_r} \quad (3.15)$$

Onde E_i e ν_i são o módulo de elasticidade e o coeficiente de Poisson do penetrador, respectivamente. Finalmente, o valor da dureza pode ser calculado usando a equação (3.16).

$$H = \frac{P_{\max}}{A_c} \quad (3.16)$$

3.5 Espectroscopia de Absorção na Região do Visível

Para esta análise foi utilizado um espectrofotômetro modelo CARY 500 UV-VIS NIR marca Varian pertencente ao Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação (LACIFID) do Instituto de Física da USP.

Este espectrofotômetro permite trabalhar com comprimentos de onda na faixa de 200 nm até 3300 nm. As medidas foram feitas em amostras depositadas sobre substrato de vidro Corning 7059, por ter melhores características ópticas comparadas com outros vidros (mais transparentes com uma superfície menos rugosa, entre outras).

Com este equipamento pode-se obter os espectros da transmitância e absorbância dos filmes. Para isto, a radiação emitida pela lâmpada (fonte) atravessa a amostra e logo é focalizada na entrada de um dispersor para selecionar os comprimentos de onda. Assim, a intensidade de luz transmitida pela amostra é medida para cada comprimento de onda.

Com essa informação, o equipamento pode calcular o espectro da absorbância utilizando a equação (3.17).

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.17)$$

Sendo:

A = Absorbância

T = Transmitância

Essa equação relaciona a transmitância com a absorbância do material, onde a transmitância é a relação entre a intensidade de luz que passa pela amostra (intensidade transmitida) e a intensidade da fonte luminosa (intensidade incidente).

Por meio do espectro da transmitância podem ser calculados os parâmetros ópticos do material, já que as oscilações presentes no espectro (Figura 3.8) estão

relacionadas com as reflexões múltiplas que ocorrem nas interfaces do filme com o ar e com o substrato e, dependendo do comprimento de onda da luz incidente, da espessura, do índice de refração e do coeficiente de absorção do filme, o feixe incidente interferirá construtiva ou destrutivamente com o feixe refletido [75], [76].

Figura 3.8 – Espectro de transmitância típico de uma amostra de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$.

Assim, utilizamos o modelo proposto em [75] para calcular os parâmetros ópticos acima mencionados, já que este modelo tem em consideração as múltiplas reflexões em ambas interfaces do filme e do substrato, e permite calcular o coeficiente de absorção diretamente da teoria eletromagnética através de um processo numérico iterativo. Este modelo descreve as múltiplas reflexões e transmissões que ocorrem em um sistema filme-substrato, no caso de filmes absorventes e transparentes, como será mostrado a seguir.

No caso de filmes transparentes ($\kappa = 0$), não há absorção de energia, portanto os coeficientes de Fresnel e o ângulo de fase ($\phi = m\pi$) são grandezas reais. A transmissão de luz em função do comprimento de onda é modulada pela interferência entre os diversos feixes transmitidos, como mostrado na Figura 3.8. As posições dos extremos (máximos e mínimos) de $T(\lambda)$ (transmitância do filme) encontram-se nos comprimentos de onda λ_m definidos pela equação (3.19).

$$\phi = \frac{4\pi n_2 d}{\lambda_m} = m\pi \quad (3.19)$$

Sendo:

- ϕ = Diferença de fase da onda entre as duas interfaces
- n_2 = Índice de refração do filme
- d = Espessura do filme
- λ_m = Comprimento de onda dos máximos ou mínimos
- m = Números inteiros que representam a ordem de cada extremo
(máximo ou mínimo)

Nos extremos máximos (onde m é um número par), $T(\lambda)$ tangencia a curva de transmitância do substrato, tendo seus valores determinados unicamente pelos índices n_1 (índice do ar) e n_3 (índice do substrato), como se mostra em (3.20).

$$T_{\text{par}} = \frac{2n_1 n_3}{n_1^2 + n_3^2} \quad (3.20)$$

Nos extremos mínimos (onde m é ímpar) o afastamento de $T(\lambda)$ à transmitância do substrato é máximo. A amplitude da modulação de $T(\lambda)$ depende da relação entre n_2 e n_3 , sendo pequena quando estes índices são similares. No caso particular $n_2 = n_3$ não há modulação nenhuma. Os valores da transmitância nos extremos ímpares estão determinados pela equação (3.21).

$$T_{\text{ímpar}} = \frac{4n_1 n_2^2 n_3}{(n_1^2 + n_2^2) \cdot (n_2^2 + n_3^2)} \quad (3.21)$$

Nas equações (3.20) e (3.21) considera-se que o substrato é transparente. $T_{\text{ímpar}}$ depende de n_2 e seus valores experimentais serão usados para determinar o valor deste índice. Se $n_2 > n_3$ os extremos pares são máximos de $T(\lambda)$, caso contrário os extremos são os mínimos da curva.

Os valores de λ_m podem ser determinados experimentalmente com bastante precisão, o que permite obter, a partir da equação (3.22), o valor da ordem de interferência.

$$m \cong \frac{\lambda_{m-1}}{\lambda_{m-1} - \lambda_m} \quad (3.22)$$

Pode-se calcular o índice de refração para os extremos ímpares utilizando a equação (3.23) e os valores experimentais da $T_{\text{ímpar}}$.

$$n_2 = \sqrt{\beta \pm (\beta^2 - n_1^2 n_3^2)^{1/2}} \quad (3.23)$$

$$\beta = \frac{2n_1 n_3}{T_{\text{ímpar}}} - \frac{n_1^2 + n_3^2}{2} \quad (3.24)$$

$$n_3 = n_1 \left[\frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2} - 1 \right)^{1/2} \right] \quad (3.25)$$

Sendo:

T_s = Transmitância do substrato

n_1 = Índice de refração do ar

n_3 = Índice de refração do substrato

Com os valores do índice de refração dos extremos ímpares podemos calcular a espessura do filme utilizando o caminho óptico da equação (3.26).

$$s(\lambda_m) = dn_2(\lambda_m) = \frac{m\lambda_m}{4} \quad (3.26)$$

Finalmente, os valores do índice de refração para os extremos pares podem ser calculados utilizando o valor da espessura e o caminho óptico da equação (3.26).

Por outro lado, no caso de filmes absorventes ($\kappa \neq 0$) o coeficiente de absorção pode ser obtido utilizando um valor arbitrário de k_2 iterativamente na equação (3.27).

$$\exp(\alpha d) = \frac{1}{2B} \left\{ \left(\frac{A}{T_{\text{exp}}} - C \right) + \left[\left(\frac{A}{T_{\text{exp}}} - C \right)^2 - 4BD \right]^{1/2} \right\} \quad (3.27)$$

Sendo:

$$\begin{aligned} \alpha &= \text{Coeficiente de absorção} \\ T_{\text{exp}} &= \text{Transmitância do sistema filme-substrato} \end{aligned}$$

Os valores das variáveis A, B, C e D são definidos no Anexo A. Com o valor do coeficiente de absorção obtido, podemos calcular o índice de refração resolvendo numericamente a equação (3.28).

$$T(n_2, k_2, \lambda, d, n_1, n_3) - T_{\text{exp}} = 0 \quad (3.28)$$

Onde, T_{exp} é a transmitância do sistema filme-substrato obtida experimentalmente e, a expressão teórica da transmitância é definida na equação (3.29).

$$T(n_2, k_2, \lambda, d, n_1, n_3) = \frac{A \exp(\alpha d)}{B \exp(2\alpha d) + C \exp(\alpha d) + D} \quad (3.29)$$

Desta forma conseguimos obter os valores do índice de refração e espessura dos filmes para as regiões transparentes e absorventes (o valor da espessura vai ser a média dos valores obtidos). Com esses valores de índice de refração calculados pode-se utilizar o modelo do oscilador simples proposto por Wemple e Didomenico mostrado na equação (3.30), para obter a dispersão do índice de refração em função das energias incidentes. Para isto, representamos graficamente $(n^2 - 1)^{-1}$ em função da energia, e fazemos um ajuste linear dos pontos. Com a equação da reta obtida

podemos extrair os valores do índice de refração para cada comprimento de onda incidente.

$$n^2(E) = 1 + \frac{E_m E_d}{E_m^2 - E^2} \quad (3.30)$$

Onde, E_m é a energia relacionada à frequência de absorção óptica, E_d é a energia de dispersão, e E é a energia da onda incidente.

Com este resultado podemos agora obter os valores do coeficiente de absorção para todos os comprimentos de onda, utilizando a equação (3.27). Assim, com os valores do coeficiente de absorção na borda de absorção podemos calcular o *gap* óptico utilizando o método de extrapolação de Tauc, mostrada na equação (3.31).

$$\sqrt{\alpha \hbar \nu} = \beta (\hbar \nu - E_G) \quad (3.31)$$

Sendo:

α	=	Coeficiente de absorção
$\hbar \nu$	=	Energia dos fótons
β	=	Constante relacionada à estrutura eletrônica do material
E_G	=	<i>Gap</i> óptico

A equação (3.31) utiliza o fato de que em bons semicondutores a densidade de estados se distribui de forma exponencial na banda proibida e de forma quadrática nas bandas de valência e de condução. A representação gráfica da equação (3.31) é mostrada na Figura 3.9. Na região onde o gráfico tem um comportamento linear corresponde à distribuição quadrática da densidade de estados, portanto às bandas de valência e condução. Nessa região o material absorveu energia suficiente para que seus elétrons tenham energia para ultrapassar o *gap* óptico, passando da banda de valência para a banda de condução.

Figura 3.9 – Representação do método de extrapolação de Tauc para calcular o *gap* óptico.

No entanto, este método para calcular o *gap* óptico é sensível a erros devido à extrapolação da reta, já que pequenas mudanças na inclinação podem causar erros de até 5% no valor do *gap*.

Por estes motivos, foi também calculado o *gap* óptico E04, o qual é obtido na região de alta absorção ($\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$), que, por ser um valor obtido diretamente será menos sensível a erros. Os valores calculados por este método serão comparados com os obtidos pelo método de Tauc, para validar o cálculo feito.

O modelo descrito nessa seção para calcular os parâmetros ópticos dos filmes foi implementado no software numérico Mathematica, como mostrado no Anexo B.

3.6 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Esta técnica é utilizada para determinar a quantidade relativa ou absoluta de cada uma das diferentes ligações químicas presentes em um determinado material. Basicamente consiste na incidência de um feixe de radiação infravermelha sobre uma amostra, produzindo mudanças vibracionais nas moléculas que a compõem.

Sabe-se que a energia de uma molécula é a soma de sua energia rotacional, vibracional e eletrônica. No entanto, enquanto transições entre níveis de energia eletrônicos são responsáveis pela absorção ou emissão na região do visível ou ultravioleta, as vibrações moleculares são responsáveis pelo aparecimento de bandas de absorção na região do infravermelho.

Quando a frequência da radiação infravermelha incidente sobre uma molécula coincide com sua frequência de ressonância natural, ocorrerá uma mudança no estado vibracional, que se for acompanhada por uma mudança no momento dipolar, e, portanto na energia da molécula, uma banda de absorção associada com este estado vibracional será observada no espectro de absorção (Figura 3.10). A intensidade desta absorção dependerá da magnitude da transição do momento dipolar, enquanto que a frequência de absorção dependerá das massas dos átomos envolvidos e suas posições relativas para determinada ligação [77].

Assim, as bandas no espectro de infravermelho podem ser relacionadas a vibrações longitudinais (*stretching*) ou vibrações angulares (*bending*) de uma ligação química particular. As vibrações *stretching* são originadas por movimentos periódicos de esticamento e relaxamento. Por outro lado, no caso das vibrações *bending*, o movimento vibracional ocorre na direção perpendicular à ligação entre os átomos. Este tipo de vibração está dividido em quatro subtipos: *bending* (ou *scissor*), onde os movimentos dos átomos estão na direção da mudança do ângulo entre os átomos; *wagging*, na qual não há mudança no ângulo entre as ligações dos átomos vibrando, isto porque a vibração toma lugar para cima e para baixo do plano, e seus movimentos estão em fase; *rocking*, onde o ângulo entre os átomos muda em relação ao movimento no plano dos átomos extremos em fase; e *twisting*, onde os átomos movimentam-se no mesmo plano, mas em direções opostas.

Na Figura 3.10 é apresentado um espectro de absorção na região do infravermelho característico das amostras de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$, onde são observadas as bandas de absorção relacionadas ao modo de vibração para cada ligação do material. Assim, temos uma banda principal entre 560 cm^{-1} e 1090 cm^{-1} , na qual se encontram três bandas superpostas, uma delas tem seu máximo aproximadamente em 644 cm^{-1} e está relacionada com o modo de vibração *wagging* da ligação Si-H_n ; a outra banda, com máximo em $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ está relacionada ao modo de vibração *wagging* da ligação Si-CH_2 ; e a terceira banda, a qual apresenta a maior intensidade em $\sim 780\text{ cm}^{-1}$, representa o modo de vibração *stretching* da ligação Si-C ; sendo esta última a mais importante, porque indica qualitativamente a quantidade de átomos de silício ligados a átomos de carbono.

Bandas de menor intensidade são observadas em números de onda maiores; a banda entre 1100 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} está relacionada ao modo de vibração *bending* da ligação Si-CH_3 ; a banda na faixa de 1930 cm^{-1} e 2230 cm^{-1} ao modo de vibração *stretching* da ligação Si-H ; e finalmente à banda relacionada ao modo de vibração *stretching* da ligação C-H_n localizada entre 2800 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} . É importante mencionar que as localizações dos máximos das bandas de absorção dos espectros de FTIR vão variar de um filme para outro, dependendo da composição dos filmes e de sua estrutura.

Figura 3.10 – Espectro típico de absorção na região do infravermelho de uma amostra de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$.

Dentro do espectro eletromagnético, a região do infravermelho se encontra aproximadamente entre $3,8 \times 10^{14}$ Hz e $3,0 \times 10^{11}$ Hz, sendo que em geral utilizamos o número de onda (k) e não o comprimento de onda (λ), para especificar a radiação utilizada. A relação entre o número de onda e o comprimento de onda é mostrada na equação (3.32).

$$k = \frac{1}{\lambda} \quad (3.32)$$

Sendo expresso geralmente em cm^{-1} , o qual indica o número de períodos da onda incidente contidos em 1 cm.

Utilizamos para esta análise o espectrofotômetro modelo FTS-40, marca BIO-RAD localizado no Laboratório de Microeletrônica (LME) da EPUSP. A técnica de FTIR (Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier) é baseada no interferômetro de Michelson, como ilustrado na Figura 3.11, onde a radiação proveniente da fonte passa através de um espelho semitransparente aos raios infravermelhos, que transmite metade do feixe a um espelho móvel e reflete a outra metade a um espelho fixo. A seguir, estes dois feixes são recombinados interferindo construtivamente ou destrutivamente dependendo da posição do espelho móvel, e direcionados até a amostra.

Finalmente o detector vai coletar o sinal transmitido pela amostra, obtendo-se um interferograma da intensidade em função da posição do espelho, cuja transformada inversa de Fourier é o espectro de absorção no infravermelho. Este cálculo é feito por um computador associado ao equipamento.

Os filmes utilizados para esta medida foram depositados em substratos de silício monocristalino tipo P, de orientação cristalográfica $\langle 100 \rangle$ e de 1 a $10 \, \Omega \cdot \text{cm}$ de resistividade. Cada espectro foi normalizado por uma linha de base (para eliminar os efeitos das reflexões múltiplas nas interfaces) e pela espessura dos filmes, para poder compará-los.

Figura 3.11 – Diagrama esquemático do Interferômetro de Michelson.

3.7 Espectroscopia por Retroespalhamento de Rutherford

Com esta técnica podemos determinar a composição química de filmes finos. A medição consiste na detecção da energia de partículas alfa $^4\text{He}^+$ originárias de um feixe monoenergético que foram retroespalhadas ao sofrer colisões com os átomos do alvo (amostra). O detector emite um sinal elétrico proporcional a energia dos íons coletados, gerando um espectro de contagem (Figura 3.12) em faixas de energia, que terão uma correspondência linear com o que denominaremos de número de canal.

Figura 3.12 – Espectro típico de RBS de uma amostra de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$

Durante a interação com a amostra os íons incidentes perderão energia por colisões com os átomos do material, a taxa de redução de energia da partícula espalhada (ou retroespalhada) depende da razão entre a massa das partículas incidentes e dos átomos da amostra. Isto permite identificar a massa dos átomos e, portanto a qual elemento químico corresponde. Identificando qual é o átomo da amostra, a sua densidade em átomos/cm² pode ser determinada pela probabilidade de colisão entre as partículas incidentes e os átomos da amostra, medindo-se o número total de partículas detectadas para um certo número de partículas incidentes utilizando a corrente do feixe. A conexão entre o número total de partículas detectadas e o número de partículas incidentes é dada pela seção de choque de espalhamento [78].

A distância relativa à superfície onde ocorreu a colisão pode ser inferida a partir da perda de energia da partícula durante seu trajeto dentro da amostra. Quando um íon se move dentro da matéria, ele perde energia por colisões com os elétrons do material, portanto a perda de energia no percurso é diretamente

proporcional à distância percorrida no interior da amostra. Desta maneira é possível estabelecer uma escala de profundidade com a energia das partículas espalhadas (as partículas que foram espalhadas na superfície têm maior energia que as espalhadas no interior do filme). Então, a energia da partícula espalhada depende:

- Da energia do feixe incidente.
- Da razão das massas da partícula incidente e da amostra (fator cinemático).
- Do local onde ocorreu a colisão.

As medidas foram feitas em uma estação multi-uso localizada no Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos (LAMFI) do Instituto de Física da USP. A estação consta de uma câmara de espalhamento com 43 cm de diâmetro interno e 15 cm de altura que permite realizar análises por espalhamento elástico. As amostras são montadas em um porta-amostras móvel fixado em um goniômetro com cinco graus de liberdade e, a troca de amostras pode ser realizada sem quebra de vácuo da câmara. A aquisição dos dados é feita por um *buffer* multicanal acoplado a um computador.

Para se obter os valores da concentração atômica de cada elemento presente nos filmes utilizamos o software SIMNRA [79]. Primeiramente, carregamos o espectro obtido pelo equipamento no software e na continuação introduzimos os parâmetros usados para realizar o experimento, como tipo de íon incidente, energia do feixe, ângulo incidente, entre outros. Depois, indicamos ao software o número de camadas que contém a amostra analisada (o substrato também é considerado como camada) e que átomos estão presentes em cada uma delas. Finalmente, com estes dados inseridos no programa, é possível simular e reconstruir o espectro experimental obtido pelo equipamento e extrair a concentração atômica dos elementos presentes no filme.

Usamos carbono amorfo ultra denso (UDAC) como substrato por ser um material mais leve comparado com os elementos presentes no filme.

3.8 Espectroscopia Raman

A espectroscopia de Raman é uma técnica fotônica de alta resolução que permite obter informação química e estrutural de diferentes materiais ou compostos orgânicos e inorgânicos, possibilitando, assim, a sua identificação. Esta técnica consiste na incidência de um feixe de luz monocromática sobre o material a ser analisado. Durante esse processo alguns fótons (partículas de luz) que atingem as moléculas do material são espalhados inelasticamente, onde a maior parte da luz espalhada mantém a mesma frequência da luz incidente. No entanto uma pequena fração apresenta uma mudança de frequência, como resultado da interação da luz com o material. A luz espalhada que mantém a mesma frequência da luz incidente é conhecida como espalhamento de Rayleigh e não aporta nenhuma informação sobre a composição da amostra analisada. Por outro lado, a luz espalhada com frequências diferentes à da radiação incidente proporciona informação sobre a composição molecular da amostra e é conhecida como espalhamento Raman [80].

As novas frequências da luz espalhada são características da natureza química e do estado físico da amostra, e independentes da radiação incidente. As variações de frequência observadas no fenômeno de espalhamento Raman são equivalentes a variações de energia. Os íons e os átomos ligados quimicamente para formar moléculas e redes cristalinas estão submetidos a constantes movimentos vibracionais e rotacionais; estas oscilações acontecem a frequências bem definidas em função das massas das partículas e do comportamento dinâmico das ligações existentes. A cada um dos movimentos vibracionais e rotacionais da molécula corresponde um valor determinado de energia molecular.

Quando se produz a interação entre a molécula e os fótons do feixe incidente (com energia muito maior comparada com a energia entre dois níveis vibracionais ou rotacionais da molécula), a maior parte dos fótons atravessam a molécula, todavia uma pequena fração é espalhada (aproximadamente da ordem de 1 fóton espalhado para cada 10^{11} fótons incidentes). Este espalhamento pode ser interpretado da seguinte forma: o fóton incidente leva à molécula transitoriamente a um nível de energia vibracional ou rotacional instável, o qual abandona rapidamente para passar a um dos níveis de energia permitidos emitindo um fóton; a frequência à qual é liberado esse fóton vai depender do pulso energético realizado pela molécula.

Se o resultado da interação fóton-molécula é um fóton espalhado na mesma frequência que o fóton incidente, se diz que o choque é elástico, já que não se tem mudanças no estado energético da molécula e do fóton. A molécula volta ao mesmo nível de energia que tinha antes da colisão e o fóton espalhado tem a mesma frequência que o incidente (ν_0), tendo um espalhamento Rayleigh.

Por outro lado, se o resultado da interação fóton-molécula é um fóton espalhado a uma frequência diferente da incidente, se diz que o choque é inelástico (existe transferência de energia entre a molécula e o fóton). Neste caso podem acontecer dois fenômenos conhecidos como espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes. No espalhamento Raman Stokes a molécula no estado fundamental sofre colisão com o fóton de energia $h\nu_0$, passa para um estado intermediário (instável) que não precisa ser um estado estacionário da molécula, este estado existe até quando houver interação entre radiação e matéria, e decai em seguida para um estado excitado, de energia $h\nu_0 - e_v$, portanto, esse fóton espalhado, terá energia menor do que o incidente. No espalhamento Raman anti-Stokes o fóton interage com a molécula já em um estado excitado e após a interação a molécula decai para o estado fundamental. Esta diferença é cedida ao fóton, que é espalhado com energia $h\nu_0 + e_v$.

Cada material terá um conjunto de valores ν_r característicos de sua estrutura poliatômica e da natureza das ligações químicas que a conformam. O espectro de Raman representa estes fenômenos graficamente com a intensidade óptica espalhada em função do número de onda.

O espectro Raman está formado por uma banda principal ou Rayleigh e duas séries de bandas secundárias correspondentes às bandas Raman Stokes e anti-Stokes, localizadas simetricamente à banda Rayleigh. Contudo, é comumente medido só o efeito Raman-Stokes, já que à temperatura ambiente segundo a lei de distribuição de energia de Maxwell-Boltzman, o 99% das moléculas encontram-se em estado vibracional de menor energia, e, portanto, a probabilidade de acontecer transferências de energia que produzam espalhamento Raman Stokes é muito maior que à do espalhamento Raman anti-Stokes (até 100 vezes maior) [81].

Estas medidas foram feitas em um equipamento Micro-Raman RENISHAW System 3000, localizado no Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM) do Instituto de Química da USP. Os filmes analisados foram depositados sobre substratos de vidro *Corning 7059* utilizando o laser verde (514 nm) com uma potência de 35 mW.

3.9 Microscopia óptica

Para avaliar o aspecto final das microestruturas fabricadas utilizamos esta técnica de caracterização. Para esta análise foi utilizado um microscópio Micro-Zoom da WentWorth Labs ligado a um computador e uma câmera de vídeo RGB Javelin de estado sólido. Este equipamento está localizado no Laboratório de Microeletrônica da EPUSP. As imagens são capturadas no computador utilizando o software de captura MoTV.

Foram obtidas imagens com uma ampliação de 250x para a visualização das microestruturas, e de 500x para observar a superfície e detalhes do filme após o processo de microfabricação.

3.10 Microscopia eletrônica de varredura

A técnica consiste na incidência de um feixe de elétrons na amostra a ser observada, diferentes fenômenos ocorrem após essa interação, como o retroespalhamento de elétrons, fluorescência, emissão de elétrons secundários e de elétrons de Auger, entre outros. A imagem é formada a partir dos elétrons gerados (secundários e retroespalhados).

No caso de amostras não condutoras é necessário depositar uma camada fina de ouro (ou algum outro material condutor) antes de realizar o experimento, a fim de evitar o carregamento da amostra.

O equipamento utilizado foi um NanoSEM 400 da família Nova, fabricado pela companhia FEI, localizado no Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) da EPUSP.

Esta técnica será utilizada para obter imagens de alta resolução das microestruturas fabricadas, permitindo avaliar a morfologia das microestruturas com um detalhe maior e com uma visualização em três dimensões.

Capítulo 4

Fabricação das Microestruturas

Este capítulo apresenta e descreve a seqüência de processos utilizada para fabricar microestruturas auto-sustentadas usando os filmes de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ como material estrutural. Podemos considerar esta etapa do trabalho como uma forma de avaliar a viabilidade de utilizar estes filmes em processos de microfabricação observando características como, resistência à corrosão úmida em KOH e o efeito do *stress* residual nas microestruturas suspensas.

4.1. Etapas de Fabricação

As microestruturas foram fabricadas sobre substratos de silício monocristalino tipo P, de orientação cristalográfica $\langle 100 \rangle$, com uma espessura de aproximadamente 540 μm e com uma resistividade de 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ a 10 $\Omega\cdot\text{cm}$. Foi utilizado um processo de microusinagem do substrato usando a infraestrutura do Laboratório de Microeletrônica (LME) da EPUSP.

Como nosso objetivo não é fabricar algum tipo de microestrutura em particular, mas sim avaliar o aspecto final do material, utilizaram-se máscaras desenvolvidas em outro trabalho no GNMD [82].

Na Figura 4.1 observam-se as diferentes etapas pelas quais passaram as amostras para obtenção das microestruturas, que serão descritas na continuação.

Figura 4.1 – Etapas de fabricação das microestruturas.

a) Deposição do carbeto de silício amorfo hidrogenado

Antes de depositar os filmes de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$, as lâminas de silício cristalino foram clivadas em tamanhos de 2,5 cm x 1,3 cm e, seguidamente passaram por um processo de limpeza RCA [83] para eliminar qualquer tipo de impureza dos substratos. Após esse processo, foram depositados os filmes pela técnica de PECVD com as condições de deposição mostradas na Tabela 2-1. As espessuras dos filmes foram de aproximadamente 600 nm.

b) Deposição de cromo

Um filme de cromo de aproximadamente 360 nm foi depositado por pulverização catódica utilizando um sistema de *Sputtering* por radio frequência com as condições da Tabela 4-1. A técnica de *Sputtering* é uma técnica de deposição física de materiais que utiliza os íons de um gás ionizado (plasma) para remover os átomos de um alvo sólido (material que se quer depositar). Esses átomos são direcionados até o substrato para formar o filme.

Este filme de cromo é usado como material de mascaramento na corrosão por plasma e, para fabricar *cantilevers* bilaminares (de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ e cromo), com a finalidade que em trabalhos futuros as estruturas possam ser atuadas termicamente injetando corrente elétrica através do filme metálico.

Tabela 4-1 – Condições de deposição do cromo pela técnica de *Sputtering*.

Material	Fluxo	Pressão (mtorr)	Potência
	Ar (sccm)		RF (W)
Cromo	15	2	100

c) Fotogravação e corrosão do cromo

Um processo de fotolitografia convencional foi usado, onde é aplicado o fotorresiste positivo AZ 1518, seguidamente é realizada a exposição à luz UV (ultravioleta) para transferir as geometrias da máscara mostradas na Figura 4.2 e, finalmente o fotorresiste é revelado.

Esse fotorresiste vai ser utilizado como material de mascaramento na corrosão úmida do cromo utilizando nitrato de cério IV com amônia, diluído em água e ácido acético, com o qual conseguimos finalmente a definição do filme de cromo com as geometrias da Figura 4.2.

Figura 4.2 – *Layout* da máscara utilizada para definir a geometria do cromo utilizado como material de mascaramento em corrosão por plasma [82].

d) Corrosão do carbetto de silício amorfo hidrogenado

As áreas expostas do filme de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ foram removidas utilizando um processo de corrosão por plasma reativo (RIE) com os parâmetros da Tabela 4-2, os quais foram estudados anteriormente no nosso grupo de pesquisa (GNMD) [84].

O processo de corrosão utilizado não foi seletivo entre o filme de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ e o substrato de silício, chegando a corroer parte do substrato (~50 nm) em alguns casos. No entanto, não foi necessário ter um controle acurado da taxa de corrosão dos filmes, já que nosso objetivo é retirar o filme e chegar até o silício. Como não existem camadas intermediárias, não temos problemas em corroer parte do substrato, já que este vai ser removido na ultima etapa. Para assegurarmos que a corrosão atingiu o silício, as amostras foram observadas no microscópio óptico e, os degraus formados no $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ medidos com o perfilômetro.

Tabela 4-2 – Condições utilizadas na corrosão dos filmes de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$.

Material	Fluxo CHF_3 (sccm)	Fluxo O_2 (sccm)	Pressão (mtorr)	Potência RF (W)
$a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$	40	40	100	100

e) Fotogravação e corrosão do cromo

Um segundo processo de fotolitografia, igual ao anterior (c), foi utilizado para definir as geometrias do cromo nas microestruturas bilaminares, mostradas na máscara da Figura 4.3. Para isto foi reutilizado o mesmo filme de cromo que foi usado como material de mascaramento na corrosão por plasma.

Figura 4.3 – *Layout* da máscara utilizada para definir a geometria do cromo utilizado para fabricar estruturas bilaminares [82].

f) Corrosão do substrato de silício

Finalmente, as áreas expostas do substrato de silício foram corroídas com a finalidade de liberar as microestruturas, isto foi feito através de um processo de corrosão úmida em solução com 28,7% de KOH (hidróxido de potássio) a uma temperatura de 80°C. A corrosão foi feita durante 3,5 horas com agitação suave e constante utilizando um motor de corrente alternada. As amostras foram colocadas na solução de KOH utilizando um porta-amostras de Teflon (que não é afetado pela solução). Após a corrosão, a amostra é lavada em água deionizada corrente por 5 minutos para retirar os resíduos de KOH e, finalmente é seca naturalmente à temperatura ambiente.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

Nesse capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nas caracterizações dos filmes de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$, referentes à taxa de deposição, composição química e estrutural, propriedades ópticas e mecânicas. Além disso, é feita uma comparação das propriedades dos filmes em função de sua composição e analisado o efeito da diluição em hidrogênio na deposição. Finalmente, é realizada uma análise da viabilidade para aplicar os materiais produzidos em processos de microfabricação.

5.1 Taxa de deposição dos filmes de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$

Nesta seção serão analisados os resultados das taxas de deposição dos filmes, os quais foram calculados tendo em consideração a espessura medida no perfilômetro e o tempo do processo de deposição. Esta informação é importante, já que em todo processo precisa-se de filmes com espessuras bem definidas, principalmente para fabricação de dispositivos.

Na Figura 5.1 são mostradas as taxas de deposição em função da concentração de CH_4 dos filmes produzidos com a mistura gasosa não diluída em hidrogênio. Nesse gráfico tem-se uma amostra que foi obtida com uma potência maior e, outra com um fluxo de SiH_4 menor, em relação aos filmes depositados com 6 sccm de SiH_4 e 20 W de potência.

Figura 5.1 – Taxa de deposição dos filmes depositados sem diluição em hidrogênio.

Pode-se observar uma taxa de deposição quase constante de ~6 nm/min nas amostras depositadas com 6 sccm de SiH₄ e 20 W de potência, salvo nas produzidas com baixa (53%) e alta (92%) concentração de CH₄, onde teve-se uma diminuição para ~4 nm/min. Além disso, é observado que a redução do fluxo de SiH₄ diminui a taxa de deposição, segundo os resultados das amostras depositadas com 92% e 95% de CH₄. Este resultado é esperado, já que as amostras foram depositadas em regime de baixa densidade potência, onde a taxa de deposição é governada principalmente pelo fluxo de SiH₄.

Contudo, visto que as taxas de deposição são baixas para viabilizar a deposição de filmes espessos (espessuras maiores que 1 µm), decidimos depositar a amostra crescida com 92% de CH₄ incrementando a potência cinco vezes (o motivo da escolha será explicada nas próximas seções). Com isso, os resultados mostram um incremento de três vezes na taxa de deposição. Este incremento deve-se à quebra de uma maior quantidade de moléculas, obtendo-se mais espécies reagentes que favorecem a formação do filme.

No caso das amostras depositadas com a mistura gasosa diluída em hidrogênio, os resultados das taxas de deposição em função da concentração de CH_4 são mostrados na Figura 5.2. Estes resultados indicam um pequeno e contínuo incremento da taxa de deposição conforme a concentração de CH_4 na mistura gasosa aumenta.

Figura 5.2 – Taxa de deposição dos filmes depositados com diluição em hidrogênio.

Comparando os resultados das duas séries, as amostras depositadas com diluição em hidrogênio possuem uma taxa de deposição maior, porém essas amostras foram depositadas com uma potência maior (100 W) além da adição de hidrogênio. Para analisar só o efeito da diluição em hidrogênio, vamos observar os resultados das amostras C6092P e C6092H, as quais foram depositadas nas mesmas condições, exceto pela diluição em hidrogênio na obtenção da amostra C6092H. Segundo os resultados mostrados na Figura 5.1 e Figura 5.2, a amostra C6092P tem uma taxa de deposição de $\sim 11,8$ nm/min, e a amostra C6092H de $\sim 9,2$ nm/min. O fato da amostra depositada com diluição em hidrogênio ter uma taxa de

deposição menor, pode ser atribuído ao efeito corrosivo que tem os íons de hidrogênio sobre a superfície do filme durante a deposição.

5.2 Composição química e estrutural dos filmes de $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$

Nesta seção serão apresentados e analisados os resultados da composição química e estrutural dos filmes produzidos, fornecidos pelas técnicas de caracterização de RBS, FTIR e Raman.

Na Figura 5.3 são mostrados os resultados da concentração atômica do silício, carbono e oxigênio presente nos filmes depositados com a mistura gasosa não diluída em hidrogênio. Além da série depositada com 6 sccm de SiH_4 e 20 W, foram medidos os filmes depositados com aumento da potência (100 W) e diminuição do fluxo de SiH_4 (3,6 sccm).

Figura 5.3 – Concentração atômica dos elementos presentes nos filmes depositados sem diluição em hidrogênio.

Dos resultados observamos que, os filmes produzidos com 6 sccm de SiH_4 e 20 W variam sua composição em função da concentração de CH_4 desde ricos em silício até quase estequiométricos, não sendo possível atingir nem passar a estequiometria.

Dado que é importante para nosso estudo ter filmes com composições que variem desde ricas em silício até ricas em carbono, decidimos diminuir o fluxo de SiH_4 para 3,6 sccm, com o qual conseguimos uma incorporação de carbono de ~58%, logrando assim ultrapassar a composição estequiométrica.

No caso da amostra depositada com uma potência de 100 W, conseguimos também ultrapassar $x > 0,5$ obtendo-se um filme com conteúdo de carbono na fase sólida de ~57%.

Na Figura 5.4 são mostrados os resultados da composição atômica dos filmes depositados com diluição em hidrogênio, em função da concentração de CH_4 , que foi a única variável na deposição desses filmes.

Figura 5.4 – Concentração atômica dos elementos presentes nos filmes depositados com diluição em hidrogênio.

Como podemos observar no gráfico obtido, neste caso conseguimos ultrapassar $x > 0,5$ obtendo-se filmes com composições que variam desde ricos em silício até ricos em carbono.

Comparando os resultados composicionais nas duas séries, observamos que os filmes depositados com diluição em hidrogênio conseguem incorporar uma maior quantidade de carbono, porém a potência utilizada nessa série foi maior.

Filmes depositados com diluição em hidrogênio apresentam uma quantidade menor de oxigênio (contaminante), o qual pode ser atribuído ao efeito corrosivo dos íons de hidrogênio, e ao fato de ter uma quantidade de gases maior dentro da câmara do reator, tornando desprezível o conteúdo de oxigênio que poderia estar ingressando à câmara por falhas na vedação.

Com estes resultados podemos indicar que as amostras quase estequiométricas são as depositadas com 84% e 92% de CH_4 nas séries com e sem adição de hidrogênio, respectivamente.

Em seguida apresentamos o estudo das ligações dos átomos incorporados nos filmes. Esta análise é feita utilizando os espectros de absorção na região de infravermelho por transformada rápida de Fourier (FTIR).

Na Figura 5.5 são mostrados os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras depositadas sem diluição em hidrogênio, indicando-se em cada um o conteúdo de carbono na sua composição.

Figura 5.5 – Espectros de absorção na região do infravermelho dos filmes depositados sem diluição em hidrogênio.

Pode-se observar a presença das bandas de absorção referentes às ligações Si-C, Si-H_n, Si-CH_n, Si-H e C-H_n. Nas amostras com um conteúdo de carbono menor que 40% as bandas das ligações silício-hidrogênio apresentam área maior, no entanto, essas bandas diminuem conforme incrementa-se o conteúdo de carbono nos filmes. A banda de absorção da ligação Si-C incrementa continuamente e alcança seu máximo valor na amostra com 45% de carbono, para amostras com conteúdo de carbono maior a banda diminui novamente. Este resultado indica que os átomos de carbono estão se ligando majoritariamente com átomos de silício, incrementando a amplitude da banda de absorção da ligação Si-C, que quando atinge a estequiometria alcança seu máximo valor, já que tem a mesma quantidade de carbono e silício nos filmes. Conforme a composição dos filmes passa a estequiometria, incorporando mais carbono, o conteúdo de silício vai diminuindo e, o carbono não tem átomos de silício disponíveis para se ligar, formando ligações C-C, e diminuindo as ligações Si-C. Essas ligações C-C não são detectadas pelo FTIR.

Estes resultados corroboram a afirmação feita anteriormente, indicando a amostra com conteúdo de carbono de 45% como a quase estequiométrica, por ter uma maior amplitude da banda da ligação Si-C, e uma maior incorporação de carbono nos filmes.

Na Figura 5.6 são apresentadas as bandas de absorção na região do infravermelho da ligação C-H_n dos filmes depositados sem diluição em hidrogênio. Pode-se observar que a amplitude da banda incrementa com o aumento do conteúdo de carbono nos filme. É interessante observar o aparecimento da banda da ligação C-H₃ no caso das amostras ricas em carbono.

Figura 5.6 – Bandas de absorção na região do infravermelho da ligação C-H_n dos filmes depositados sem diluição em hidrogênio.

Na Figura 5.7 apresentamos os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras depositadas com diluição em hidrogênio. Indicamos para cada espectro o conteúdo de carbono.

Figura 5.7 – Espectros de absorção na região do infravermelho dos filmes depositados com diluição em hidrogênio.

Como podemos observar, as amostras possuem bandas de absorção das ligações Si-C, Si-H_n, Si-CH_n, Si-H e C-H_n. Conforme os filmes incorporam carbono na sua composição, a amplitude das bandas de absorção das ligações silício-hidrogênio diminui e, a banda C-H_n aumenta. No caso da banda de absorção da ligação Si-C, se produz um incremento na sua amplitude até a amostra quase estequiométrica (~52% de C), depois disso, a amplitude da banda diminui conforme foi explicado anteriormente, no caso das amostras depositadas sem adição de hidrogênio.

Na Figura 5.8 são apresentadas as bandas de absorção na região do infravermelho da ligação C-H_n dos filmes depositados com diluição em hidrogênio. Pode-se observar que a amplitude da banda incrementa com o aumento do conteúdo de carbono nos filme.

Figura 5.8 – Banda de absorção na região do infravermelho da ligação C-H_n dos filmes depositados com diluição em hidrogênio.

Analisando os resultados de FTIR para as duas séries depositadas, observamos que as amostras produzidas com diluição em hidrogênio apresentam uma melhor ordem estrutural, já que têm as bandas de absorção das ligações silício-hidrogênio menores, e as de Si-C maiores. Além disso, essas amostras não apresentam a banda da ligação C-H₃, mostrando um material com menor quantidade de hidrogênio.

No entanto, além da adição de hidrogênio na mistura gasosa, essas amostras foram depositadas com uma potência maior. Assim, para comparar somente o efeito da diluição em hidrogênio na estrutura dos filmes, vamos analisar as amostras C6092P e C6092H, as quais foram depositadas nas mesmas condições, salvo pelo uso de hidrogênio.

Na Figura 5.9 são mostrados os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras C6092H e C6092P, com os quais vamos analisar o efeito da diluição em hidrogênio da mistura gasosa na estrutura dos filmes.

Figura 5.9 – Comparação dos espectros da absorção na região do infravermelho das amostras C6092H e C6092P.

Como podemos observar a amostra depositada com adição de hidrogênio tem uma menor quantidade de hidrogênio na fase sólida, visto pela menor amplitude da banda de absorção da ligação C-H_n. Também podemos observar que a amostra depositada com diluição em hidrogênio é estruturalmente mais ordenada, já que a maior parte do carbono ligou-se com os átomos de silício segundo a banda de absorção Si-C (podemos fazer esta comparação porque segundo os dados de RBS as duas amostras têm aproximadamente a mesma composição).

A última técnica de caracterização utilizada para se obter as propriedades estruturais dos filmes foi a de espalhamento Raman, a qual vai nos permitir observar e analisar as ligações silício-silício dos materiais. É importante mencionar que não conseguimos observar as bandas das ligações carbono-carbono devido à fluorescência dos materiais. Os espectros mostrados estão corrigidos por uma linha

de base, tirando o efeito da fluorescência, com a finalidade de poder apresentar melhor os resultados.

Na Figura 5.10 são mostrados os espectros Raman da série depositada sem adição de hidrogênio, mostrando para cada amostra o conteúdo de carbono incorporado na sua composição e o valor da largura a meia altura (FWHM) da banda da ligação Si-Si.

Figura 5.10 – Espectros de Raman das amostras depositadas sem diluição em hidrogênio.

Pode-se observar que todas as amostras com conteúdo de carbono menor que 50% apresentam ligações Si-Si, as quais vão diminuindo com o incremento do carbono e, desaparecem a partir do material estequiométrico. Neste caso nossa amostra quase estequiométrica (45% de C) apresenta a banda das ligações Si-Si, isto devido ao fato de não ter atingido a estequiometria.

Na Figura 5.11 são mostrados os espectros Raman das amostras depositadas com adição de hidrogênio, indicando a largura a meia altura da banda referente à ligação Si-Si e o conteúdo de carbono nos filmes.

Figura 5.11 – Espectros de Raman das amostras depositadas com diluição em hidrogênio.

Pode-se observar que da mesma forma que na série não diluída em hidrogênio as amostras com conteúdo de carbono menor que 50% apresentam a banda referente à ligação Si-Si, a qual diminui com o incremento da concentração de carbono. Para este caso temos que a amostra quase estequiométrica não apresenta ligações Si-Si, pois $x > 0,5$.

Estes resultados mostram que tanto os filmes depositados com e sem diluição em hidrogênio apresentam uma certa ordem de crescimento dentro do seu estado amorfo, já que podemos controlar a formação das ligações Si-Si em função do conteúdo de carbono incorporado aos filmes.

5.3 Propriedades ópticas dos filmes de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$

Nesta seção são apresentados os resultados das propriedades ópticas dos filmes, como coeficiente de absorção, *gap* óptico e índice de refração, os quais foram obtidos utilizando o espectro da transmitância dos filmes e aplicando o modelo descrito na seção 3.5. Não foi possível utilizar a técnica de elipsometria para calcular o índice de refração e o coeficiente de absorção destes materiais, por motivos que serão detalhados nesta seção.

Na Figura 5.12 é mostrado o coeficiente de absorção para cada amostra depositada sem diluição em hidrogênio, em função da energia incidente. Para cada amostra é indicado o conteúdo de carbono nos filmes. Pode-se observar que conforme incrementa o conteúdo de carbono nos filmes o coeficiente de absorção diminui, indicando que os filmes ficam mais transparentes. O mesmo comportamento é observado para os filmes depositados com adição de hidrogênio, na Figura 5.13.

Figura 5.12 – Coeficiente de absorção dos filmes depositados sem diluição em hidrogênio em função da energia incidente.

Figura 5.13 – Coeficiente de absorção dos filmes depositados com diluição em hidrogênio em função da energia incidente.

Analisando estes resultados temos que para 633 nm as amostras depositadas com adição de hidrogênio são 10% mais transparentes (sem ter em consideração as amostras depositadas sem diluição em hidrogênio com potência maior e fluxo de silana menor).

Também, é importante mencionar que para ambas as séries observamos que só as amostras ricas em silício conseguiram atingir a região de alta absorção, o resto das amostras apresentam curvas crescentes inclinadas, indicando que ainda não atingiram esta região.

Para poder apresentar e correlacionar melhor os resultados com a composição dos filmes, graficamos o coeficiente de absorção para um determinado comprimento de onda (405 nm) em função da concentração de carbono. Este comprimento de onda foi escolhido por encontrar-se na região de absorção dos filmes.

Na Figura 5.14 e Figura 5.15 observamos que para as duas séries de filmes depositados o coeficiente de absorção diminui conforme aumenta o conteúdo de carbono nos filmes.

Os filmes estudados neste trabalho são transparentes para comprimentos de onda maiores que 633 nm quando sua concentração de carbono é maior que 45%.

Figura 5.14 – Coeficiente de absorção para 405 nm dos filmes depositados sem diluição em hidrogênio em função da concentração de carbono.

Figura 5.15 – Coeficiente de absorção para 405 nm dos filmes depositados com diluição em hidrogênio em função da concentração de carbono.

Em seguida apresentaremos os resultados do *gap* óptico para os filmes depositados com e sem diluição em hidrogênio, obtidos pelo método de extrapolação de Tauc e E04.

Na Figura 5.16 são mostrados os resultados de *gap* óptico em função da concentração de carbono, obtidos para as amostras depositadas sem adição de hidrogênio.

Figura 5.16 – *Gap* óptico dos filmes depositados sem diluição em hidrogênio em função da concentração de carbono.

Como podemos observar, o *gap* óptico de Tauc e E04 têm o mesmo comportamento. Os erros no cálculo do *gap* óptico de Tauc foram obtidos tendo em consideração o erro no cálculo do coeficiente de absorção e o erro pela imprecisão na definição da reta na extrapolação. No caso do *gap* óptico E04, foi calculado tendo em conta somente o erro no cálculo do coeficiente de absorção.

Na Figura 5.17 são mostrados os resultados do *gap* óptico calculado pelo método de Tauc e E04 em função da concentração de carbono incorporada nos filmes, das amostras depositadas com diluição de hidrogênio.

Figura 5.17 – *Gap* óptico dos filmes depositados com diluição em hidrogênio em função da concentração de carbono.

Pode-se observar que tanto o *gap* óptico E04 como de Tauc aumentam com o conteúdo de carbono tendo um comportamento similar, na mesma forma que no caso das amostras depositadas com a mistura gasosa não diluída em hidrogênio.

Para comparar os resultados das séries depositadas com e sem diluição em hidrogênio vamos utilizar os valores obtidos pelo método de E04. Pode-se observar que as amostras depositadas com diluição em hidrogênio têm um *gap* óptico maior. Observando o espectro de absorção na região do infravermelho da Figura 5.9, podemos atribuir este incremento do *gap* ao aumento da banda da ligação Si-C.

Na sequência serão mostrados os resultados do índice de refração dos filmes depositados com e sem diluição em hidrogênio em função do comprimento de onda incidente.

Na Figura 5.18 e Figura 5.19 são mostrados os resultados do cálculo do índice de refração das duas séries de filmes produzidos, em função do comprimento de onda. Para cada amostra é indicado seu conteúdo de carbono na sua composição.

Figura 5.18 – Índice de refração dos filmes depositados sem diluição em hidrogênio em função dos comprimentos de onda incidentes.

Como podemos observar, o índice de refração diminui com aumento do comprimento de onda incidente e do conteúdo de carbono nos filmes.

Figura 5.19 – Índice de refração dos filmes depositados com diluição em hidrogênio em função dos comprimentos de onda incidentes.

Para uma melhor análise comparativa dos resultados com a composição dos filmes, os índices de refração para um determinado comprimento de onda na região transparente (1000 nm) foram colocados em função da concentração de silício. Como podemos observar as amostras depositadas com e sem diluição em hidrogênio, o índice de refração aumenta com o aumento do conteúdo de silício nos filmes (Figura 5.20 e Figura 5.21).

Comparando as duas séries depositadas, observamos que os filmes produzidos com adição de hidrogênio têm um índice de refração maior, indicando que são mais densos. Este resultado se mostra condizente com os resultados de FTIR, os quais mostraram que os filmes depositados com diluição em hidrogênio têm um menor conteúdo de hidrogênio na fase sólida, produzindo materiais mais compactos, e portanto mais densos.

Figura 5.20 – Índice de refração para 1000 nm dos filmes depositados sem diluição em hidrogênio em função da concentração de silício.

Pode-se também observar que é possível modular os valores do índice de refração com a incorporação de silício (ou carbono) nos filmes, os quais podem ser utilizados na fabricação de guias de onda.

Figura 5.21 – Índice de refração para 1000 nm dos filmes depositados com diluição em hidrogênio em função da concentração de silício.

Finalmente, não conseguimos calcular o índice de refração e o coeficiente de absorção utilizando a técnica de elipsometria. Na região absorvente, obtivemos mais de 100% de erro nos cálculos da espessura, pelo qual descartamos os valores de índice de refração e coeficiente de absorção obtidos por esta técnica.

Na região transparente, os valores de índice de refração e espessura obtidas foram descartados devido à que o parâmetro PSI (Ψ) foi menor que 25° para todas as medidas, não cumprindo uma das condições do equipamento para obter dados confiáveis [85]. Observando estes resultados procuramos uma forma de corrigir este erro. Assim, utilizando a teoria da elipsometria descrita na seção 3.2 conseguimos representar graficamente o PSI em função da espessura para diferentes índices de refração, como visto na Figura 5.22. Com esta informação podemos saber que espessura os filmes devem ter para se obter valores de PSI maiores que 25° . Os valores dos índices de refração podem ser obtidos dos cálculos feitos utilizando o espectro da transmitância. A espessura pode ser controlada utilizando os dados das

taxas de deposição dos filmes. No entanto, como podemos observar no gráfico o índice de refração limite para conseguir um PSI maior que 25° a 633 nm é de 2,45. Para filmes com índices de refração maiores, o mais recomendável é utilizar o espectro da transmitância para calcular os parâmetros ópticos.

Figura 5.22 – PSI para diferentes índices de refração para filmes transparentes a 633 nm em função da espessura.

5.4 Propriedades mecânicas dos filmes de $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$

Nesta seção serão analisadas algumas propriedades mecânicas dos filmes produzidos, como *stress* residual, dureza e módulo de elasticidade.

Na Figura 5.23 apresentamos os resultados do *stress* residual obtidos para os filmes depositados sem adição de hidrogênio, em função da concentração de carbono. Além das amostras depositadas com 6 sccm de SiH_4 e 20 W de potência, foram analisadas as amostras produzidas com menor fluxo de silana (3,6 sccm) e maior potência (20 W).

Figura 5.23 – *Stress* residual dos filmes depositados sem diluição em hidrogênio em função da concentração de carbono.

Pode-se observar que todas as amostras apresentam valores de *stress* residual compressivo e, que a amostra x ~0,5 e a rica em carbono, depositadas com baixa potência (20 W) apresentam valores menores que 60 MPa.

Também, observamos que o *stress* residual aumenta com a potência de RF, como visto na deposição da amostra com 6 sccm de SiH₄ e 92% de CH₄, onde incrementando a potência cinco vezes, obtemos um incremento do *stress* residual compressivo de ~33 MPa para ~267 MPa. Por outro lado, com a diminuição do fluxo de silana observamos um ligeiro incremento (de ~33 MPa para ~59 MPa).

Contudo, todos os valores obtidos são menores comparados com outros trabalhos reportados na literatura, os quais variam de ~600 MPa a ~1 GPa (compressivos) [54], [55].

A Figura 5.24 mostra os resultados do *stress* residual em função da concentração de carbono para as amostras produzidas com diluição em hidrogênio.

Figura 5.24 – *Stress* residual dos filmes depositados com diluição em hidrogênio em função da concentração de carbono.

Observamos que todas as amostras apresentam também valores de *stress* residual compressivo e, que a amostra com maior conteúdo de carbono (~58%) apresenta o menor valor de *stress* residual (~440 MPa).

Comparando os resultados das duas séries observa-se que os filmes diluídos em hidrogênio possuem valores de *stress* residual compressivo maiores, isto pode ser devido a três fatores, ao menor conteúdo de hidrogênio nesses filmes (segundo os resultados de FTIR), à maior potência de RF utilizada, ou ao ataque iônico produzido devido à adição do hidrogênio na mistura gasosa.

Para analisar somente o efeito do hidrogênio na deposição, vamos observar as amostras C6092P e C6092H (depositadas com a mesma potência de RF). Temos que a amostra depositada sem diluição em hidrogênio tem um valor de *stress* residual compressivo de ~267 MPa, e a diluída de ~440 MPa, observando assim que a diluição em hidrogênio na deposição dos filmes incrementa o *stress* residual compressivo. Este incremento do *stress* residual pode estar relacionado ao menor

conteúdo de hidrogênio nos filmes (visto na Figura 5.9) e ao ataque iônico sofrido pelo filme em crescimento devido ao plasma de hidrogênio.

Em seguida são mostrados os resultados da dureza e do módulo de elasticidade dos filmes, obtidos pela técnica de indentação instrumentada. Estes ensaios foram primeiramente realizados utilizando um microindentador, como mencionado na seção 3.4.

Para isto, em cada amostra foram feitas 10 indentações em posições diferentes com uma carga de 10 mN, tendo uma penetração de aproximadamente 30% da espessura dos filmes, não sendo possível diminuí-la devido a limitações do equipamento utilizado. Dado que a profundidade de penetração foi maior que a recomendada pela literatura (10%), provavelmente todas as medidas foram influenciadas pelo substrato de silício [86]. No entanto, como todos os filmes têm aproximadamente a mesma espessura (entre 600 nm e 700 nm), e a profundidade indentada foi também similar, a influência do substrato seria a mesma para todos os filmes. Desta forma podemos fazer uma comparação qualitativa entre os filmes depositados com e sem diluição em hidrogênio, embora os valores absolutos não sejam exatos.

Comparando os dados obtidos pelo microindentador para as duas séries de filmes depositados da Figura 5.25 e Figura 5.26, pode-se observar que os filmes produzidos com a mistura gasosa diluída em hidrogênio têm maior dureza e módulo de elasticidade.

Figura 5.25 – Módulo de Young e dureza dos filmes depositados sem diluição em hidrogênio em função da concentração de carbono.

Estes resultados são condizentes com os resultados do índice de refração, onde os filmes depositados com adição de hidrogênio mostraram valores de índice de refração maiores, indicando a formação de filmes mais densos, portanto mais duros. Além disso, esses filmes apresentaram maiores valores de *stress* residual, o que indica que os filmes são mais rígidos, ou seja, que tem um módulo de elasticidade maior.

Figura 5.26 – Módulo de Young e dureza dos filmes depositados com diluição em hidrogênio em função da concentração de carbono.

Com o intuito de diminuir a profundidade de penetração nos ensaios de indentação para eliminar o efeito do substrato nas medidas, foi utilizado um nanoindentador, o qual é descrito na seção 3.4. Inicialmente o objetivo era medir todas as amostras, porém somente se contava com uma ponta tipo Berkovich funcional que permitia medidas confiáveis só para filmes espessos (maiores que 1 μm), devido ao desgaste da ponta. Para isto, depositamos três amostras espessas ($\sim 2 \mu\text{m}$), as quais se apresentaram mais interessantes para nosso estudo (devido a seu baixo *stress* residual e alta taxa de deposição no caso da depositada com 100 W). Os resultados são apresentados na Tabela 5-1.

Foram feitas 9 indentações em cada amostra. Em cada indentação os 10 ciclos de carregamento-descarregamento começaram com a carga de aproximadamente 0,8 mN e foram até 400 mN, em cada descarregamento a dureza e o módulo de elasticidade era medido, podendo-se obter a variação da dureza naquele ponto em função da penetração.

Assim, as medidas foram feitas com cargas de 400 mN, 200 mN, 100 mN, 50 mN, 25 mN, 12,5 mN, 6,4 mN, 3,2 mN, 1,6 mN e 0,8 mN. Os resultados mostraram

que as medidas com a carga de 1,6 mN não apresentavam influência do substrato e, portanto foi a que utilizamos.

Tabela 5-1 – Módulo de Young e dureza obtidos utilizando um nanoindentador.

Amostra	C (%)	Profundidade	Dureza (GPa)	Módulo de
		indentada (nm)		Young (GPa)
C6092	45,21	47,7	$7,20 \pm 1,19$	$69,46 \pm 8,48$
C6092P	57,13	42,24	$8,91 \pm 1,43$	$85,41 \pm 7,42$
C3695	58,12	41,91	$8,83 \pm 0,84$	$86,79 \pm 8,21$
c-SiC*	-	-	21	433
Si*	-	-	12	150

*CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1997-1998.

Os resultados obtidos da nanoindentação mostram um incremento da dureza e do módulo de elasticidade com o conteúdo de carbono. As amostras C6092P e C3695 têm valores de dureza e módulo de elasticidade similar, embora não tenham sido utilizadas as mesmas condições de deposição para obtê-los, demonstrando a dependência destas propriedades mecânicas com a composição dos filmes.

5.5 Fabricação das microestruturas

Nessa seção são mostrados os resultados da fabricação das microestruturas utilizando os filmes de $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ como material estrutural. Serão analisados principalmente dois aspectos: a resistência dos materiais ao ataque químico do KOH durante a corrosão do substrato de silício e os efeitos do *stress* residual nas partes suspensas dos filmes. Esta análise vai permitir avaliar a viabilidade da aplicação dos filmes em processos de microfabricação, seja como material estrutural ou de mascaramento. Para isto, foram escolhidos três tipos de amostras, uma rica em silício, uma quase estequiométrica e uma rica em carbono. Para cada série

depositada (com e sem diluição em hidrogênio). Para desenvolver esta análise foi utilizado um microscópio óptico e um microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Em seguida serão mostrados os resultados da aplicação do processo de microfabricação aos filmes depositados sem hidrogênio na mistura gasosa.

Na Figura 5.27 é mostrado um desenho representativo do aspecto final de um conjunto de *cantilevers* e, o detalhe do perfil de uma região selecionada. Essas estruturas foram fabricadas com a amostra rica em silício (~81%).

Observamos no desenho da Figura (b) que parte do filme está suspenso e, apresenta uma variação de espessura. Isto pode ser explicado devido a que o plano cristalino $\langle 111 \rangle$, tem uma baixa taxa de corrosão em KOH (aproximadamente 400 vezes menor que a do plano $\langle 110 \rangle$), desta forma uma corrosão lenta acontece, trazendo como consequência a exposição da parte posterior do filme ao KOH durante tempos diferentes, sendo a parte do filme que esta mais perto do plano $\langle 111 \rangle$ a que fica exposta por mais tempo e conseqüentemente é mais atacada.

Figura 5.27 – Desenho do aspecto final da fabricação de um conjunto de cantilevers de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ (a), e vista de perfil de uma região da estrutura com filme suspenso utilizada para fazer as análises do efeito do *stress* (b).

Na Figura 5.28 é mostrada uma foto do microscópio óptico tirada da parte superior da estrutura mostrada na Figura 5.27 (b).

Nessa imagem são observadas linhas de diferentes cores ao longo do filme suspenso (na direção x). Essa variação de cores é devida ao ataque do KOH à estrutura em tempos diferentes. No momento de incidir luz nessa estrutura (para poder observá-la no microscópio óptico) o efeito de mudança de cores aparece devido a fenômenos de interferência.

Também são observadas ondulações no filme suspenso, as quais são atribuídas ao *stress* residual do filme [51].

Figura 5.28 – Imagem capturada pelo microscópio óptico de parte do filme de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ rico em silício suspenso mostrando as diferenças de cores devido à corrosão do filme e as ondulações devido ao *stress* residual.

Na Figura 5.29 são mostradas as fotos de *cantilevers* fabricados com o filme rico em silício. Essas imagens foram obtidas por um microscópio óptico (a) e um microscópio eletrônico de varredura (b).

Em ambas imagens observa-se o ataque do KOH sofrido pelas estruturas. No caso da Figura (a) esse ataque é observado nas mudanças de cores do *cantilever*, devido ao efeito descrito anteriormente. Na Figura (b) uma imagem de alta resolução mostra o filme suspenso totalmente poroso, em uma microestrutura.

(a)

(b)

Figura 5.29 – Imagem capturada pelo microscópio óptico mostrando um *cantilever* fabricado com o filme de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ rico em silício corroído pelo KOH (a), imagem capturada pelo MEV de um *cantilever* corroído pelo KOH.

Na Figura 5.30 é mostrada uma foto tirada no MEV da superfície do filme após sua passagem pelo processo de microfabricação. Podem-se observar defeitos localizados na superfície do filme, os quais provavelmente tenham sido ocasionados pela corrosão em KOH atribuídos aos aglomerados de silício formados durante a deposição do filme, segundo os resultados observados por espalhamento Raman.

Figura 5.30 – Imagem capturada pelo MEV da superfície do filme $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ rico em silício após sua passagem pelo processo de microfabricação, indicando os defeitos produzidos pelo KOH.

A seguir serão analisados os resultados da fabricação das microestruturas utilizando o filme quase estequiométrico, o qual tem um conteúdo de carbono de ~45%.

Na Figura 5.31 é mostrada uma foto obtida no microscópio óptico (a) da região onde o filme fica suspenso devido à corrosão do plano $\langle 111 \rangle$ discutido anteriormente, e uma foto do microscópio eletrônico de varredura (b) mostrando a superfície do filme.

Pode-se observar na Figura (a) que o filme suspenso é plano, totalmente aderido ao substrato. Isto pode ser atribuído ao baixo valor de *stress* residual do filme (~33 MPa). Além disso, não são observadas mudanças de cores, indicando que o filme não foi atacado pelo KOH. Também, a superfície não apresenta defeitos, como observado na Figura (b), o que se atribui à ausência de aglomerados de silício.

Figura 5.31 – Imagem capturada pelo microscópio óptico do filme de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ quase estequiométrico suspenso sem ondulações (devido ao *stress* residual) e sem variações de cores (devido ao ataque do KOH) (a), imagem capturada pelo MEV da superfície do filme de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ quase estequiométrico totalmente livre de defeitos.

No caso do material rico em carbono, vamos analisar duas amostras que apresentaram um conteúdo de carbono maior que 50%, a crescida com 6 sccm de SiH_4 e 100 W de potência (~57%) e outra com 3,6 sccm de SiH_4 e 20 W de potência (~58%).

Na Figura 5.32 são mostradas as imagens capturadas pelo microscópio óptico dos filmes ricos em carbono suspensos. No caso da Figura (a), temos que o filme depositado com 100 W de potência, não apresenta ondulações na parte suspensa, embora o valor de *stress* residual seja de ~267 MPa. Além disso, não são observadas mudanças de cores, indicando que o filme não foi corroído pelo KOH.

Na Figura (b), observamos que o filme depositado com 3,6 sccm de SiH_4 não apresenta ondulações, devido ao seu baixo *stress* residual (~59,2 MPa). Neste caso o filme suspenso também não apresenta mudanças de cores, mostrando sua resistência à corrosão em KOH.

(a)

(b)

Figura 5.32 – Imagem capturada pelo microscópio óptico do filme suspenso de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ rico em carbono depositado com 100 w (a), imagem capturada pelo microscópio óptico do filme suspenso de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ rico em carbono depositado com 3,6 sccm de SiH_4 (b).

Em síntese, temos que os filmes depositados sem diluição da mistura gasosa em hidrogênio com conteúdo de carbono maior que 45% são promissores para aplicações em processos de microfabricação, como materiais estruturais e de mascaramento. É importante ressaltar o resultado obtido no caso do filme depositado com 100 W, com conteúdo de carbono de ~57%, onde a parte suspensa do filme está totalmente plana, o qual é interessante, já que o filme tem uma taxa de deposição três vezes maior comparada com a dos outros materiais, viabilizando a obtenção de camadas espessas.

Em seguida serão apresentados os resultados obtidos da fabricação de microestruturas utilizando os filmes depositados com diluição da mistura gasosa em hidrogênio.

Na Figura 5.33 são mostrados os resultados obtidos da microfabricação utilizando o filme rico em silício (~78%), depositado com a mistura gasosa diluída em hidrogênio. Uma imagem capturada pelo microscópio óptico é mostrada na Figura (a), a qual mostra ondulações na parte suspensa do filme, devido ao *stress* residual (~840 MPa), no entanto, não são observadas mudanças de cores, indicando que o filme não foi atacado pelo KOH. Na Figura (b) é mostrada uma imagem capturada

pelo MEV da superfície do filme, onde se pode observar que o filme não apresenta defeitos, mesmo sendo rico em silício.

(a)

(b)

Figura 5.33 – Imagem capturada pelo microscópio óptico do filme suspenso de a-Si_{1-x}C_x:H rico em silício depositado com diluição em hidrogênio (a), imagem capturada pelo MEV da superfície do filme de a-Si_{1-x}C_x:H rico em silício depositado com diluição em hidrogênio, totalmente livre de defeitos.

Na Figura 5.34 é mostrada uma imagem capturada pelo microscópio óptico da superfície suspensa do filme quase estequiométrico (~52% de carbono). Podem-se observar ondulações na parte suspensa do filme, devido ao elevado *stress* residual (~1087 MPa). Por outro lado, não são observadas mudanças de cores, mostrando a resistência do material ao ataque do KOH.

Figura 5.34 – Imagem capturada pelo microscópio óptico do filme suspenso de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ quase estequiométrico depositado com diluição em hidrogênio.

Finalmente, na Figura 5.35 mostramos uma imagem do microscópio óptico do filme suspenso rico em carbono (~58%), depositado com diluição em hidrogênio da mistura gasosa. Como podemos observar, o filme suspenso apresenta ligeiras ondulações, isto devido ao baixo *stress* residual (~441 MPa) comparado com as outras amostras, no caso desta série. Além disso, este material também apresenta resistência ao ataque corrosivo do KOH.

Figura 5.35 – Imagem capturada pelo microscópio óptico do filme suspenso de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ rico em carbono depositado com diluição em hidrogênio.

Em resumo, observamos que a composição e o *stress* residual dos filmes influem nos processos de microfabricação. No caso da composição, foi visto que os filmes depositados sem diluição em hidrogênio ricos em silício são atacados pelo KOH. Por outro lado, os depositados com diluição em hidrogênio ricos em silício, não foram atacados pelo KOH, mas seu elevado *stress* residual não possibilitou a fabricação de estruturas suspensas.

Nossos resultados indicaram que filmes depositados sem diluição em hidrogênio com conteúdos de carbono maiores que 45% como promissores candidatos para aplicações em processos de microfabricação. Estes filmes apresentaram resistência à corrosão em KOH e estruturas suspensas com pequenas deformações devido aos baixos valores de *stress* residual. Destas amostras a mais interessante é a depositada com 100 W, a qual tem uma taxa de deposição de ~12 nm/min.

Desta forma, conseguimos fabricar *cantilevers* com os materiais que melhores características apresentaram, segundo o estudo acima descrito. Estas estruturas são mostradas nas imagens capturadas pelo MEV da Figura 5.36.

Na Figura (a) tem-se um conjunto de *cantilevers* simples (somente de carbeto de silício) e bilaminares (com cromo). Os *cantilevers* de camada simples têm uma ligeira curvatura para baixo do substrato de aproximadamente 3 μm para estruturas com 100 μm de comprimento, e de ~99 μm para estruturas com 650 μm de comprimento. Esta curvatura das estruturas é atribuída ao gradiente de *stress* ao longo da espessura do filme [87]. No caso da Figura (b) os *cantilevers* simples também apresentam ligeiras curvaturas para baixo do substrato, por exemplo temos que uma estrutura de 450 μm de comprimento tem um deslocamento de ~5,5 μm . Na Figura (c) temos que as curvaturas dos *cantilevers* de camada simples têm um deslocamento de ~20 μm para uma estrutura de 300 μm de comprimento, também para baixo do substrato. Assim, temos que estes filmes apresentam baixos valores de gradiente de *stress*.

(a)

(b)

(c)

Figura 5.36 – Fotos tiradas no MEV dos *cantilevers* fabricados usando os filmes de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ com 45% de carbono (a), 57% de carbono (b), e 58% de carbono (c), depositados sem diluição em hidrogênio da mistura gasosa.

Capítulo 6

Considerações Finais

Depois de ter analisado e discutido os resultados obtidos nas caracterizações dos filmes depositados e das microestruturas fabricadas, nesse capítulo serão formuladas as conclusões às quais chegamos depois do desenvolvimento deste trabalho de mestrado. Também serão feitas algumas sugestões para trabalhos futuros nesta linha de pesquisa.

6.1 Conclusões

O incremento do fluxo de silana na deposição dos filmes não contribuiu de maneira notável ao incremento da taxa de deposição, já que foi observado apenas um incremento de 1nm/min. Este incremento muda as condições para se obter amostras quase estequiométricas. Por exemplo, no caso de amostras depositadas sem adição de hidrogênio na mistura gasosa a concentração de CH_4 passou de 80% para 92%, comparando-se com trabalhos anteriores no GNMD. Uma característica interessante destes filmes é que amostras ricas em silício não mostraram ligações C-C indicando que todo o carbono incorporado está se ligando preferencialmente com átomos de silício. Além disso, a partir da amostra com $x \sim 0,5$ não aparecem ligações Si-Si, indicando a formação de uma maior quantidade de ligações Si-C.

O contínuo incremento do *gap* óptico (E04) inclusive para as amostras com um conteúdo de carbono maior que 50%, indica que as amostras foram depositadas no regime de plasma faminto por silana.

Os resultados das propriedades ópticas mostraram que o *gap* óptico obtido pelo método da extrapolação de Tauc tem um erro maior para as amostras ricas em carbono, devido às variações do coeficiente de absorção na região de alta absorção, ocasionando erros na hora de extrapolar a reta. Assim, decidimos adotar o *gap*

óptico E04 para fazer as comparações. Desta forma observamos um contínuo aumento do *gap* óptico com o carbono incorporado nos filmes, inclusive para amostras ricas em carbono, indicando a formação de ligações C-C sp^3 tipo diamante.

Conseguimos variar o índice de refração nos filmes em função do conteúdo de carbono incorporado, desde 2 até 2,9 para 633 nm. Para que as amostras sejam transparentes neste comprimento de onda, devem ter incorporado mais de 45% de carbono. Além disso, observamos nos resultados do coeficiente de absorção que os filmes são mais transparentes quanto mais carbono incorporam.

Foi observado que a técnica de elipsometria tem limitações para calcular os parâmetros ópticos de filmes finos com índices de refração acima de 2,45. Neste caso, é recomendável utilizar o espectro da transmitância para obter as constantes ópticas dos filmes.

No caso das propriedades mecânicas, os filmes depositados sem diluição em hidrogênio com conteúdos de carbono maior que 45% com baixas densidades de potência (50 mW.cm^{-2}) apresentam valores baixos de *stress* residual compressivo (menores que $\sim 60 \text{ MPa}$). Nas amostras depositadas com adição de hidrogênio, o menor valor de *stress* residual obtido foi de $\sim 440 \text{ MPa}$ para uma concentração de carbono de $\sim 58\%$. As comparações destas duas séries de amostras mostram que as que foram depositadas com diluição em hidrogênio têm maior *stress* residual compressivo, devido ao menor conteúdo de hidrogênio na fase sólida dos filmes e, ao ataque iônico do plasma de hidrogênio.

À análise comparativa dos resultados de indentação utilizando o microindentador mostraram que as amostras da série diluída em hidrogênio têm valores maiores de dureza e módulo de elasticidade. Este resultado se mostra condizente com os resultados obtidos do índice de refração, os quais mostram valores maiores para as amostras depositadas com diluição em hidrogênio, indicando que são mais densas e, portanto mais duras. No caso do módulo de elasticidade, estes resultados podem ser correlacionados com os valores de *stress* residual, que foram maiores para as amostras depositadas com adição de hidrogênio, mostrando que são mais rígidas.

Também, nos ensaios feitos com o nanoindentador foi observado que a dureza e o módulo de elasticidade aumentam com o conteúdo de carbono na fase sólida dos filmes.

A análise qualitativa feita nas microestruturas fabricadas mostrou que os filmes depositados sem diluição em hidrogênio com conteúdos de carbono maior que 45% são promissores candidatos para fabricação de MEMS, seja como material estrutural ou de mascaramento. Estes materiais apresentaram uma superfície sem defeitos, as partes suspensas dos filmes não apresentaram ondulações (tendo melhor aderência ao substrato) e, os *cantilevers* mostraram ligeiros deslocamentos (devido ao *stress* residual e ao gradiente de *stress*), sendo o máximo valor encontrado de 20 μm para um *cantilever* de 300 μm de comprimento, no caso da amostra depositada com 3,6 sccm de SiH_4 .

As amostras depositadas com diluição em hidrogênio apresentaram uma maior ordem estrutural, maior dureza e módulo de elasticidade, são mais transparentes e, não são atacados pelo KOH (nem as amostras ricas em silício). No entanto, possuem valores elevados de *stress* residual (~ 1 GPa para a amostra quase estequiométrica). Contudo, estes materiais poderiam ser aplicados utilizando processos de recozimento térmico para relaxar (diminuir) o *stress* residual compressivo dos filmes.

6.2 Sugestões para trabalhos futuros

Estudar filmes de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ depositados sem adição de hidrogênio com potência maiores que 100 W, para fluxos de SiH_4 de 3,6 sccm e 6 sccm, com o intuito de continuar elevando a taxa de deposição.

Estudar as propriedades mecânicas e ópticas de filmes depositados sem diluição em hidrogênio com conteúdos de carbono maiores que 60%, por apresentar baixos valores de *stress* residual compressivo e ser mais transparentes na região visível do espectro eletromagnético.

Aplicar processos de recozimento térmico nas amostras depositadas com adição de hidrogênio, para observar seu efeito na redução do *stress* residual compressivo, já que estas amostras apresentaram maiores valores de dureza e módulo de elasticidade, comparadas com as não diluídas.

Trabalhos Decorrentes

- A. Morales e I. Pereyra. ***Mechanical properties of amorphous hydrogenated silicon carbide films prepared by PECVD for MEMS applications***, foi apresentado no 6th Brazilian Material Research Society Meeting – SBPMat, realizado em Natal – RN, de 28 de Outubro a 1 de Novembro de 2007.
- A. Morales, G. Rehder e I. Pereyra. ***Amorphous hydrogenated silicon carbide films prepared by PECVD for MEMS fabrication***, foi apresentado no 15th International Congress of Electrical, Electronics and Systems Engineering – INTERCON, realizado em Trujillo – Perú, de 04 a 08 de Agosto de 2008.
- A. Morales, G. Rehder e I. Pereyra. ***Study of residual stress in PECVD a-Si_{1-x}C_x:H films for MEMS applications***, foi apresentado no 6th Ibero-American Congress on Sensors – IBERSENSOR, realizado em São Paulo – SP, de 24 a 26 de Novembro de 2008.

Anexo A

Variáveis da equação teórica da transmitância

$$A = 16n_3(1-\rho)(n_2^2 + k_2^2)U \quad (A1)$$

$$B = st - Usv\rho \quad (A2)$$

$$C = \left[2(4n_3k_2^2 - ZY)\cos\varphi + 4k_2(n_3Y + Z)\sin\varphi \right] \\ - \rho U^2 \left[4k_2(Z - n_3Y)\sin\varphi - 2(ZY + 4n_3k_2^2)\cos\varphi \right] \quad (A3)$$

$$D = uv - U^2t\rho \quad (A4)$$

$$u = (n_1 - n_2)^2 + k_2^2 \quad (A5)$$

$$v = (n_2 - n_3)^2 + k_2^2 \quad (A6)$$

$$s = (n_1 + n_2)^2 + k_2^2 \quad (A7)$$

$$t = (n_2 + n_3)^2 + k_2^2 \quad (A8)$$

$$Y = n_2^2 - n_1^2 + k_2^2 \quad (A9)$$

$$Z = n_2^2 - n_3^2 + k_2^2 \quad (A10)$$

Anexo B

Simulação implementada no software Mathematica para calcular os parâmetros ópticos de filme finos

```
Remove["Global`*"];
Off[General::spell];

(*Importamos o arquivo da transmitância*)
trans =
  Import["C:\Users\Ary\Documents\Ary\Mestrado\Calculo indice refração\Simulação amostras ARY\C3670\C3670.xls"];
λFS = Part[trans, All, 1];
TFS = Part[trans, All, 2];
ListPlot[trans, AxesLabel → {"Comprimento de onda (nm)", "Transmitância(%)"},
  PlotStyle → {Thickness[0.001], RGBColor[0, 0, 1]}, PlotLabel → "Transmitância filmes-substrato",
  ImageSize → {800, 800}, PlotJoined → True];

(*Importamos os máximos e mínimos da transmitância*)

Mx = Import["C:\Users\Ary\Documents\Ary\Mestrado\Calculo indice refração\Simulação amostras ARY\C3670\C3670Mx.xls"];
mn = Import["C:\Users\Ary\Documents\Ary\Mestrado\Calculo indice refração\Simulação amostras ARY\C3670\C3670mn.xls"];

(*Cálculo da ordem de interferência*)
λm+1 = mn[[2, 1]];
λm = Mx[[1, 1]];
a = λm+1;
b = λm - λm+1;
m = Round[a/b]; Print[StringForm["Ordem de interferência do primer máximo = ``", m]]

m2 = m - 1

coming = Import["C:\Users\Ary\Documents\Ary\Mestrado\Calculo indice refração\Calibração\Coming.xls"];
ListPlot[coming, AxesLabel → {"Comprimento de onda (nm)", "Transmitância(%)"},
  PlotStyle → {Thickness[0.001], RGBColor[0, 0, 1]}, PlotLabel → "Transmitância do Corning Glass",
  ImageSize → {800, 800}];

(*Cálculo do índice de refração do Corning *)
Tcoming = Part[coming, All, 2];
n1 = 1;

$$n_3 = n_1 * \left( \frac{1}{T_{coming}} + \sqrt{\left( \frac{1}{T_{coming}^2} - 1 \right)} \right);$$

ncoming = Thread[{199 + Range[Length[n3]], n3]];
ListPlot[ncoming, AxesLabel → {"Comprimento de onda (nm)", "Índice de refração"}, PlotStyle → {Thickness[0.001], RGBColor[0, 1, 0]},
  PlotLabel → "Índice de refração do Corning Glass", ImageSize → {800, 800}];

(*Gráfico da transmitância do filme-substrato e do coming*)
StringForm["Transmitância do filme-substrato e do coming glass"]
Needs["Graphics`"];
MultipleListPlot[trans, coming, PlotJoined → True];
```


(*Cálculo filme transparente*)

(*Para transmitâncias ímpares – mínimos*)

```
 $\lambda_{\text{mínimos}} = \text{Part}[\text{mn}, \text{All}, 1]$   
 $p = \text{Length}[\lambda_{\text{mínimos}}];$ 
```

```
(*Extração das transmitâncias ímpares*)  
For[i = 1, i < p + 1, Print[Toddi = mn[[i, 2]]; i++];
```

```
(*Extração do índice dos mínimos do corning*)  
For[i = 1, i < p + 1, j =  $\lambda_{\text{mínimos}}[[i]] - 199$ ; n3oddi = n3[[j]]; i++];
```

```
(*Cálculo do  $\beta$ *)  
For[i = 1, i < p + 1, If[Toddi == 0,  $\beta_i = 0$ ,  $\beta_i = \frac{2 * n_1 * n3odd_i}{Todd_i} - \frac{n_1^2 + n3odd_i^2}{2}$ ]; i++];
```

(*Índice de refração*)

```
For[i = 1, i < p + 1, If[ $\beta_i = 0$ , n2oddi = 0,  $n2odd_i = \sqrt{\beta_i + \sqrt{\beta_i^2 - (n_1^2 + n3odd_i^2)}}$ ]; Print[StringForm["Índice_filme_mínimos(transparente) = ``", n2oddi]]; i++];
```

```
(*Extração dos comprimentos de onda dos mínimos*)  
For[i = 1, i < p + 1,  $\lambda odd_i = \lambda_{\text{mínimos}}[[i]]$ ; i++];
```

```
(*Caminho Óptico*)  
For[i = 1, i < p + 1,  $sodd_i = \frac{(m2 + (2 * i - 2)) * \lambda odd_i}{4}$ ; i++];
```

(*Espessura*)

```
For[i = 1, i < p + 1, If[n2oddi == 0, doddi = 0,  $dodd_i = \frac{sodd_i}{n2odd_i}$ ]; Print[StringForm["Espessura_filme_mínimos(transparente) = ``", doddi]]; i++];
```

```
dod = Table[doddi, {i, p - 1}];  
dodd = Mean[dod];  
Print[StringForm["Espessura_filme_transparente = ``", dodd]];
```

(*Para transmitâncias pares – máximos*)

```
 $\lambda_{\text{máximos}} = \text{Part}[\text{Mx}, \text{All}, 1];$   
 $q = \text{Length}[\lambda_{\text{máximos}}];$ 
```

```
(*Extração dos comprimentos de onda dos máximos*)  
For[i = 1, i < q + 1,  $\lambda even_i = \lambda_{\text{máximos}}[[i]]$ ; i++];
```

(*Índice de refração*)

```
For[i = 1, i < q + 1,  $n2even_i = \frac{(m + (2 * i - 2)) * \lambda even_i}{dodd * 4}$ ; Print[StringForm["Índice_filme_máximos(transparente) = ``", n2eveni]]; i++];
```

(*Calculo filme absorvente*)

(*Para transmitâncias pares - máximos *)

(*Extração das transmitâncias dos máximos*)

For[i = 1, i < q + 1, Teven_i = Mx[[i, 2]]; i++];

(*Extração do índice do substrato para T_{pares}*)

For[i = 1, i < q + 1, j = λ_{máximos}[[i]] - 199; n3even_i = n3[[j]]; i++];

(*Extração das transmitâncias do coming - máximos*)

For[i = 1, i < q + 1, h = λeven_i - 199; Tcoming_i = Tcoming[[h]]; i++];

(*Cálculo da refletibilidade*)

For[i = 1, i < q + 1, ρeven_i = $\frac{(n_1 - n3even_i)^2}{(n_1 + n3even_i)^2}$; i++];

(*Fator de absorção do substrato*)

For[i = 1, i < q + 1, Ueven_i = $\left(\frac{(1 - \rho even_i)^2}{2 * Tceven_i} + \left(\frac{(1 - \rho even_i)^4}{4 * Tceven_i^2} + \rho even_i^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right)^{-1}$; i++];

(*Condição inicial*)

For[i = 1, i < q + 1, k2even_i = 0; i++];

(*Fazendo as iterações*)

z = 0;

While[(z = z + 1) < 5,

 (*Definição das constantes*)

 For[i = 1, i < q + 1, ueven_i = (n₁ - n2even_i)² + k2even_i²; i++];

 For[i = 1, i < q + 1, veven_i = (n2even_i - n3even_i)² + k2even_i²; i++];

 For[i = 1, i < q + 1, seven_i = (n₁ + n2even_i)² + k2even_i²; i++];

 For[i = 1, i < q + 1, teven_i = (n2even_i + n3even_i)² + k2even_i²; i++];

 For[i = 1, i < q + 1, Yeven_i = n2even_i² - n₁² + k2even_i²; i++];

 For[i = 1, i < q + 1, Zeven_i = n2even_i² - n3even_i² + k2even_i²; i++];

 (*Fase*)

 For[i = 1, i < q + 1, φeven_i = (m + (2 * i - 2)) * π; i++];

 (*Definição das constantes*)

 For[i = 1, i < q + 1, Aeven_i = 16 * n3even_i * (1 - ρeven_i) * (n2even_i² + k2even_i²) * Ueven_i; i++];

 For[i = 1, i < q + 1, Beven_i = (seven_i * teven_i) - Ueven_i * seven_i * veven_i * ρeven_i; i++];

 For[i = 1, i < q + 1, Ceven_i = (2 * (4 * n3even_i * k2even_i² - Zeven_i * Yeven_i) * Cos[φeven_i] + 4 * k2even_i * (n3even_i * Yeven_i + Zeven_i) * Sin[φeven_i]) - ρeven_i * Ueven_i² * (4 * k2even_i * (Zeven_i - n3even_i * Yeven_i) * Sin[φeven_i] - 2 * (Zeven_i * Yeven_i + 4 * n3even_i * k2even_i²) * Cos[φeven_i]); i++];

 For[i = 1, i < q + 1, Deven_i = (ueven_i * veven_i) - (Ueven_i² * teven_i * ueven_i * ρeven_i); i++];

 (*Calculando o coeficiente de extinção*)

 For[i = 1, i < q + 1, ad_i = $\frac{1}{2 * Beven_i} * \left(\left(\frac{Aeven_i}{Teven_i} - Ceven_i \right) + \sqrt{\left(\left(\frac{Aeven_i}{Teven_i} - Ceven_i \right)^2 - 4 * Beven_i * Deven_i \right)} \right)$; i++];

 For[i = 1, i < q + 1, k2even_i = $\frac{\lambda even_i * \text{Log}[ad_i]}{4 * \pi * dodd}$; Print[StringForm["Coeficiente_de_extinção(máximos) = ``", k2even_i]]; i++];

];

(*Calculo do coeficiente de absorção - máximos*)

For[i = 1, i < q + 1, αeven_i = $\frac{\text{Log}[ad_i]}{dodd}$; Print[StringForm["Coeficiente_de_absorção(máximos) = ``", αeven_i]]; i++];

(*Calculo do indice de refração para transmitâncias impares*)

(*Extração da transmitância do corning - minimos*)

For[i = 1, i < p + 1, j = $\lambda_{\text{odd}_i} - 199$; Print[Tcodd_i]; Print[Tcodd_i = T_{corning}[[j]]; i++];

(*Calculo da refletibilidade*)

For[i = 1, i < p + 1, $\rho_{\text{odd}_i} = \frac{(n_1 - n_{3\text{odd}_i})^2}{(n_1 + n_{3\text{odd}_i})^2}$; i++];

(*Fator de absorção do substrato*)

For[i = 1, i < p + 1, $U_{\text{odd}_i} = \left(\left(\frac{(1 - \rho_{\text{odd}_i})^2}{2 * T_{\text{codd}_i}} \right) + \left(\frac{(1 - \rho_{\text{odd}_i})^4}{4 * T_{\text{codd}_i}^2} + \rho_{\text{odd}_i}^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right)^{-1}$; i++];

(*Definição das constantes*)

For[i = 1, i < p + 1, $u_{\text{odd}_i} = (n_1 - n_{22\text{odd}_i})^2 + k_{2\text{odd}_i}^2$; i++];

For[i = 1, i < p + 1, $v_{\text{odd}_i} = (n_{22\text{odd}_i} - n_{3\text{odd}_i})^2 + k_{2\text{odd}_i}^2$; i++];

For[i = 1, i < p + 1, $s_{\text{odd}_i} = (n_1 + n_{22\text{odd}_i})^2 + k_{2\text{odd}_i}^2$; i++];

For[i = 1, i < p + 1, $t_{\text{odd}_i} = (n_{22\text{odd}_i} + n_{3\text{odd}_i})^2 + k_{2\text{odd}_i}^2$; i++];

For[i = 1, i < p + 1, $Y_{\text{odd}_i} = n_{22\text{odd}_i}^2 - n_1^2 + k_{2\text{odd}_i}^2$; i++];

For[i = 1, i < p + 1, $Z_{\text{odd}_i} = n_{22\text{odd}_i}^2 - n_{3\text{odd}_i}^2 + k_{2\text{odd}_i}^2$; i++];

(*Fase*)

For[i = 1, i < p + 1, $\varphi_{\text{odd}_i} = (m2 + (2 * i - 2)) * \pi$; i++];

(*Definição das constantes*)

For[i = 1, i < p + 1, $A_{\text{odd}_i} = 16 * n_{3\text{odd}_i} * (1 - \rho_{\text{odd}_i}) * (n_{22\text{odd}_i}^2 + k_{2\text{odd}_i}^2) * U_{\text{odd}_i}$; i++];

For[i = 1, i < p + 1, $B_{\text{odd}_i} = (s_{\text{odd}_i} * t_{\text{odd}_i}) - U_{\text{odd}_i} * s_{\text{odd}_i} * v_{\text{odd}_i} * \rho_{\text{odd}_i}$; i++];

For[i = 1, i < p + 1,

$C_{\text{odd}_i} = (2 * (4 * n_{3\text{odd}_i} * k_{2\text{odd}_i}^2 - Z_{\text{odd}_i} * Y_{\text{odd}_i}) * \cos[\varphi_{\text{odd}_i}] + 4 * k_{2\text{odd}_i} * (n_{3\text{odd}_i} * Y_{\text{odd}_i} + Z_{\text{odd}_i}) * \sin[\varphi_{\text{odd}_i}] -$

$\rho_{\text{odd}_i} * U_{\text{odd}_i}^2 * (4 * k_{2\text{odd}_i} * (Z_{\text{odd}_i} - n_{3\text{odd}_i} * Y_{\text{odd}_i}) * \sin[\varphi_{\text{odd}_i}] - 2 * (Z_{\text{odd}_i} * Y_{\text{odd}_i} + 4 * n_{3\text{odd}_i} * k_{2\text{odd}_i}^2) * \cos[\varphi_{\text{odd}_i}])$; i++];

For[i = 1, i < p + 1, $D_{\text{odd}_i} = (u_{\text{odd}_i} * v_{\text{odd}_i}) - (U_{\text{odd}_i}^2 * t_{\text{odd}_i} * u_{\text{odd}_i} * \rho_{\text{odd}_i})$; i++];

(*Interpolando os valores do coeficiente de absorção das T pares*)

ta = Table[aeven_i, {i, q}];

tc = Table[λ_{even_i} , {i, q}];

Thread[{tc, ta}];

$\alpha = \text{Interpolation}[\%]$

(*Extração dos coeficientes de absorção para T impares*)

For[i = 1, i < p + 1, $\alpha_{\text{odd}_i} = \alpha[\lambda_{\text{odd}_i}]$; Print[StringForm["Coeficiente_de_absorção(minimos) = ``", α_{odd_i}]]; i++];

(*Calculando o coeficiente de extinção para T impares*)

For[i = 1, i < p + 1, $k_{2\text{odd}_i} = \frac{\alpha_{\text{odd}_i} * \lambda_{\text{odd}_i}}{4 * \pi}$; Print[StringForm["Coeficiente_de_extinção(minimos) = ``", $k_{2\text{odd}_i}$]]; i++];

For[i = 1, i < p + 1, $n_{22\text{odd}_i} = n_{2\text{odd}_i} /. \text{FindRoot}\left[\frac{A_{\text{odd}_i} * \text{Exp}\left[\frac{4 * \pi * k_{2\text{odd}_i} * d_{\text{odd}_i}}{\lambda_{\text{odd}_i}}\right]}{B_{\text{odd}_i} * \text{Exp}\left[2 * \frac{4 * \pi * k_{2\text{odd}_i} * d_{\text{odd}_i}}{\lambda_{\text{odd}_i}}\right]} + C_{\text{odd}_i} * \text{Exp}\left[\frac{4 * \pi * k_{2\text{odd}_i} * d_{\text{odd}_i}}{\lambda_{\text{odd}_i}}\right] + D_{\text{odd}_i} - T_{\text{odd}_i} == 0, \{n_{22\text{odd}_i}, 2\}\right];$

Print[StringForm["Indice_de_refração_melhorado(minimos) = ``", $n_{22\text{odd}_i}$]]; i++];

(*Calculando a espessura com os dados na região de absorção*)

For[i = 1, i < p + 1, $d_i = \frac{(m + (2 * i - 2)) * \lambda_{\text{odd}_i}}{4 * n_{22\text{odd}_i}}$; Print[StringForm["Espessura_melhorada = ``", d_i]]; i++];

esp = Table[d_i, {i, 3, p}];

thick = Mean[esp];

Print[StringForm["Espessura_filme_melhorada = ``", thick]];

(*Calculo do índice de refração para T pares*)

For[i = 1, i < q + 1, $n_{22\text{even}_i} = \frac{(m + (2 * i - 2)) * \lambda_{\text{even}_i}}{4 * \text{thick}}$; Print[StringForm["Indice_de_refração_melhorado(máximos) = ``", $n_{22\text{even}_i}$]]; i++];

(*Dispersão do Índice de Refração utilizando o modelo de Wemple–Didomenico*)

```

energ =  $\frac{4.135 * 10^{-15} * 2.998 * 10^8}{\lambda_{fs} * 10^{-9}}$ ;
energ2 = energ^2;
ind =  $\sqrt{\left(\frac{1}{0.18642 - 0.0102 * \text{energ2}}\right) + 1}$ ;
indice = Thread[{ $\lambda_{fs}$ , ind}];
Export["C:\Users\Ary\Documents\Ary\Mestrado\Calculo indice refração\Simulação amostras ARY\C3670\indiceC3670.xls", indice];
Export["C:\Users\Ary\Documents\Ary\Mestrado\Calculo indice refração\Simulação amostras ARY\C3670\indices.xls", ind];

```

(*Cálculo do coeficiente de absorção na borda de absorção*)

```

indcomp = Import["C:\Users\Ary\Documents\Ary\Mestrado\Calculo indice refração\Simulação amostras ARY\C3670\indices.xls"];
r = Length[Tcoming];

```

```

For[i = 1, i < r + 1, n2i = indcomp[[i, 1]]; i++];
For[i = 1, i < r + 1, n3i = n3[[i]]; i++];
For[i = 1, i < r + 1, Tcori = Tcoming[[i]]; i++];
For[i = 1, i < r + 1,  $\lambda_i = \lambda_{fs}[[i]]$ ; i++];
For[i = 1, i < r + 1, Tfsi = Tfs[[i]]; i++];

```

(*Cálculo da refletibilidade*)

```

For[i = 1, i < r + 1,  $\rho_i = \frac{(n_1 - n3_i)^2}{(n_1 + n3_i)^2}$ ; i++];

```

(*Fator de absorção do substrato*)

```

For[i = 1, i < r + 1,  $U_i = \left(\frac{(1 - \rho_i)^2}{2 * Tcor_i} + \left(\frac{(1 - \rho_i)^4}{4 * Tcor_i^2} + \rho_i^2\right)^{\frac{1}{2}}\right)^{-1}$ ; i++];

```

(*Condição inicial*)

```

For[i = 1, i < r + 1, k2i = 0.01257; i++];

```

(*Fazendo as iterações*)

```

g = 0;

```

```

While[(g = g + 1) < 21,

```

(*Definição das constantes*)

```

For[i = 1, i < r + 1, ui =  $(n_1 - n2_i)^2 + k2_i^2$ ; i++];
For[i = 1, i < r + 1, vi =  $(n2_i - n3_i)^2 + k2_i^2$ ; i++];
For[i = 1, i < r + 1, si =  $(n_1 + n2_i)^2 + k2_i^2$ ; i++];
For[i = 1, i < r + 1, ti =  $(n2_i + n3_i)^2 + k2_i^2$ ; i++];
For[i = 1, i < r + 1, Yi =  $n2_i^2 - n_1^2 + k2_i^2$ ; i++];
For[i = 1, i < r + 1, Zi =  $n2_i^2 - n3_i^2 + k2_i^2$ ; i++];

```

(*Fase*)

```

For[i = 1, i < r + 1,  $\varphi_i = \frac{4 * \pi * n2_i * \text{thick}}{\lambda_i}$ ; i++];

```

```

(*Definição das constantes*)
For[i = 1, i < r + 1, Ai = 16 * n3i * (1 - ρi) * (n2i2 + k2i2) * Ui; i++];
For[i = 1, i < r + 1, Bi = (si * ti) - Ui * si * vi * ρi; i++];
For[i = 1, i < r + 1, Ci = (2 * (4 * n3i * k2i2 - Zi * Yi) * Cos[φi] + 4 * k2i * (n3i * Yi + Zi) * Sin[φi]) -
    ρi * Ui2 * (4 * k2i * (Zi - n3i * Yi) * Sin[φi] - 2 * (Zi * Yi + 4 * n3i * k2i2) * Cos[φi]); i++];
For[i = 1, i < r + 1, Di = (ui * vi) - (Ui2 * ti * ui * ρi); i++];

(*Calculando o coeficiente de extinção*)
For[i = 1, i < r + 1, adi =  $\frac{1}{2 * B_i} * \left( \left( \frac{A_i}{Tfs_i} - C_i \right) + \sqrt{\left( \left( \frac{A_i}{Tfs_i} - C_i \right)^2 - 4 * B_i * D_i \right)}$ ; i++];

For[i = 1, i < r + 1, k2i =  $\frac{\lambda_i * Log[ad_i]}{4 * \pi * thick}$ ; i++];

];

(*Calculo do coeficiente de absorção - máximos*)
For[i = 1, i < r + 1, αi =  $\frac{Log[ad_i]}{thick}$ ; i++];

abs = Table[αi, {i, r}];

absorção = Thread[{λfs, abs}];
Export["C:\Users\Ary\Documents\Ary\Mestrado\Calculo indice refração\Simulação amostras ARY\C3670\coefabs.xls", absorção];

```

Referências Bibliográficas

-
- ¹ Berzelius, J. J., Ann. Phys. , Lpz., Vol. 1, 1824, p. 169.
- ² Acheson, A. G., Engl. Patent 17911, 1892.
- ³ Round, H. J., Electrical World, Vol. 19, 1907, p. 309.
- ⁴ Baumhauer H. Über die Kristalle des Carborundums, Z. Krist. 50, 33, (1912).
- ⁵ Lely, J. A., Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft e. V, Vol. 32, 1955, p. 229.
- ⁶ Tairov, Y. M., and V. F. Tsvetkov, J. Cryst. Growth, Vol. 43, 1978, p. 209.
- ⁷ Conrad R. Stoldt, Carlo Carraro, W. Robert Ashurst, Di Gao, Roger T. Howe, Roya Maboudian. A low-temperature CVD process for silicon carbide MEMS, Sensors and Actuators A 97-98, (2002), 410-415.
- ⁸ A. Fissela, U. Kaiser, B. Schröter, W. Richter, F. Bechstedt. MBE growth and properties of SiC multi-quantum well structures, Applied Surface Science, 184, 37-42, (2001).
- ⁹ P. Mandracci, A. Chiodoni, G. Cicero, S. Ferrero, F. Giorgis, C. F. Pirri, G. Barucca, P. Musumeci, R. Reitano. Heteroepitaxy of 3C-SiC by electron cyclotron resonance-CVD technique, Applied Surface Science, 184, 43-49, (2001).
- ¹⁰ A. Lloyd Spetz, L. Unéus, H. Svenningstorp, P. Tobias, L. -G. Ekedahl, O. Larsson, A. Göras, S. Savage, C. Harris, P. Mårtensson, R. Wigren, P. Salomonsson, B. Häggendahl, P. Ljung, M. Mattsson, I. Lundström. SiC Based Field Effect Gas Sensors for Industrial Applications, Phys. Stat. Sol. (a) 185, No. 1, 15-25 (2001).
- ¹¹ K. J. Gabriel. Microelectromechanical Systems (MEMS) tutorial, Proceedings of the IEEE, International Test Conference, 432-441, (1998).
- ¹² Mehran Mehregany, Christian A. Zorman, Narayanan Rajan, Chien Hung Wu. Silicon Carbide MEMS for Harsh Environments, Invited Paper, Proceedings of the IEEE, Vol. 86, No. 8, (1998).
- ¹³ Pasqualina M. Sarro. Silicon carbide as a new MEMS technology, Sensors and Actuators 82, (2000), 210-218.

-
- ¹⁴ Mehran Mehregany, Christian A. Zorman. SiC MEMS: opportunities and challenges for applications in harsh environments, *Thin Solid Films* 355-356, (1999), 518-524.
- ¹⁵ Anderson D. A., Spear W. E. Electrical and optical properties of amorphous silicon carbide, silicon nitride, and germanium carbide prepared by the glow discharge technique, *Philosophical Magazine*, Vol. 35, No. 1, pp. 1-16, (1977).
- ¹⁶ P. Chaudhuri, Swati Ray, A. K. Batabyal, A. K. Barua. Properties of Undoped and p-Type Hydrogenated Amorphous Silicon Carbide Films, *Thin Solid Films* 121, (1984), 233-246.
- ¹⁷ M. Vetter, C. Voz, R. Ferre, I. Martín, A. Orpella, J. Puigdollers, J. Andreu, R. Alcubilla. Electronic properties of intrinsic and doped amorphous silicon carbide films, *Thin Solid Films* 511-512, (2006), 290-294.
- ¹⁸ F. Demichelis, C. F. Pirri, E. Tresso, G. Della Mea, V. Rigato, P. Rava. Physical properties of undoped and doped hydrogenated amorphous silicon carbide, *Semicond. Sci. Technol.* 6, (1991), 1141-1146.
- ¹⁹ Yoshihisa Tawada, Masataka Kondo, Hiroaki Okamoto, Yoshihiro Hamakawa. Hydrogenated amorphous silicon carbide as a window material for high efficiency a-Si solar cells, *Solar Energy Materials* 6, 299-315, (1982).
- ²⁰ G. de Cesare, F. Irrera, F. Palma, M. Tucci, E. Jannitti, G. Naletto, P. Nicolosi. Amorphous silicon/silicon carbide photodiodes with excellent sensitivity and selectivity in the vacuum ultraviolet spectrum, *Appl. Phys. Lett.* 67 (3), 335, (1995).
- ²¹ M. M. Rahman, C. Y. Yang, D. Sugiarto, A. S. Byrne, M. Ju, K. Tran, K. H. Lui, T. Asano, W. F. Stickle. Properties and device applications of hydrogenated amorphous silicon carbide films, *J. Appl. Phys.* 67 (11), 7065, (1990).
- ²² Shin-Cherng Jwo. Hydrogenated Amorphous Silicon Carbide/Silicon Metal-Base Transistor, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 29, No. 5, L746-L748, (1990).
- ²³ M. Estrada, A. Cerdeira, L. Resendiz, R. García, B. Iñiguez, L. F. Marsal, J. Pallares. Amorphous silicon carbide TFTs, *Solid-State Electronics* 50, 460-467, (2006).
- ²⁴ Jyh-Wong Hong, Nerng-Fu Shin, Tean-Sen Jen, Sui-Liang Ning, Chun-Yen Chang. Graded-Gap a-SiC:H p-i-n Thin Film Light-Emitting Diodes, *IEEE Electron Device Letters*, Vol. 13, No. 7, 375, (1992).
- ²⁵ K. C. Chang, Chun-Yen Chang Y. K. Fang, S. C. Jwo. The Amorphous Si/SiC Heterojunction Color-Sensitive Phototransistor, *IEEE Electron Device Letters*, Vol. EDL-8, No. 2, 64, (1987).
- ²⁶ Hsiung-Kuang Tsai, Si-Chen Lee, Wei-Liang Lin. An Amorphous SiC/Si Two-Color Detector, *IEEE Electron Device Letters*, Vol. EDL-8, No. 8, 365, (1987).

-
- ²⁷ Hiro Munekata, Shigetaka Murasato, Hiroshi Kukimoto. White photoluminescence of amorphous silicon-carbon alloy prepared by glow-discharge decomposition of tetramethylsilane, *Appl. Phys. Lett.* 37 (6), 536, (1980).
- ²⁸ Lijun Tong, Mehran Mehregany, William C. Tang. Amorphous Silicon Carbide Films by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, *Proceedings 'An Investigation of Micro Structures, Sensors, Actuators, Machines and Systems'*, IEEE, 242-247, (1993).
- ²⁹ Anthony F. Flannery, Nicholas J. Mours, Christopher W. Stormont, Stan Tsai, Samantha H. Tan, John Heck, Dave Monk, Thomas Kim, Bishnu Gogoi, Gregory T. A. Kovacs. PECVD silicon carbide as a chemically resistant material for micromachined transducers, *Sensors and Actuators A* 70, (1998), 48-55.
- ³⁰ O. K. Porada, V. I. Ivashchenko, L. A. Ivashchenko, G. V. Rusakov, S. N. Dub, A. I. Stegnij. a-SiC:H films as perspective wear-resistant coatings, *Surface and Coatings Technology* 180-181, (2004), 122-126.
- ³¹ V. Mastelaro, A. M. Flank, M. C. A. Fantini, D. R. S. Bittencourt, M. N. P. Carreño, I. Pereyra. On the structural properties of a-Si_{1-x}C_x:H thin films, *J. Appl. Phys.* 79 (3), 1324, (1996).
- ³² I. Pereyra, M. N. P. Carreño. Wide gap a-Si_{1-x}C_x:H thin films obtained under silane starving plasma deposition conditions, *Journal of Non-Crystalline Solids* 201, 110-118, (1996).
- ³³ I. Pereyra, M. N. P. Carreño, M. H. Tabacniks, R. J. Prado, M. C. A. Fantini. The influence of "starving plasma" regime on carbon content and bonds in a-Si_{1-x}C_x:H thin films, *Journal of Applied Physics*, Vol. 4, No. 5, 2371, (1998).
- ³⁴ R. J. Prado, M. C. A. Fantini, I. Pereyra, G. Y. Odo, C. M. Lepienski. Structural and morphological investigation of amorphous hydrogenated silicon carbide, *J. Appl. Cryst.* 34, 465-472, (2001).
- ³⁵ R. J. Prado, M. C. A. Fantini, M. H. Tabacniks, C. A. Villacorta Cardoso, I. Pereyra, A. M. Flank. Improvements on the local order of amorphous hydrogenated silicon carbide films, *Journal of Non-Crystalline Solids* 283, 1-10, (2001).
- ³⁶ Zhenrui Yu, Inés Pereyra, M. N. P. Carreno. Wide optical band gap window layers for solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 66, 155-162, (2001).
- ³⁷ J. Huran, I. Hotový, J. Pezoldt, N. I. Balalykin, A. P. Kobzev. Effect of deposition temperature on the properties of amorphous silicon carbide thin films, *Thin Solid Films* 515, 651-653, (2006).
- ³⁸ D. M. Bhusari, S. T. Kshirsagar. Effect of radio-frequency power and substrate temperature on properties of hot-plasma-box glow-discharge-deposited hydrogenated amorphous silicon carbon alloys, *J. Appl. Phys.* 73 (4), 1743, (1993).

-
- ³⁹ J. Huran, J. Safránková, A. P. Kobzev. Preparation of hydrogenated amorphous silicon carbide thin films by plasma enhanced chemical vapour deposition, *Vacuum*, Vol. 50, No. 1-2, 103-105, (1998).
- ⁴⁰ E. Pascual, J. L. Andújar, J. L. Fernández, E. Bertran. Optical and structural characterization of hydrogenated amorphous silicon carbide thin films prepared by r.f. plasma chemical vapour deposition, *Diamond and Related Materials* 4, (1995), 1205-1209.
- ⁴¹ J. Fölsch, H. Rübel, H. Schade. Change in bonding properties of amorphous hydrogenated silicon-carbide layers prepared with different gases as carbon sources, *Appl. Phys. Lett.* 61 (25), 3029, (1992).
- ⁴² Martin P. Schmidt, Ionel Solomon, Hai Tran-Quoc, Jacques Bullot. Physics of Low Density-of-States a-Si_{1-x}C_x:H Films, *Journal of Non-Crystalline Solids* 77 & 78 (1985), 849-852.
- ⁴³ Y. Catherine, G. Turban. Reactive Plasma Deposited Si_xC_yH_z Films, *Thin Solid Films* 60, (1979), 193-200.
- ⁴⁴ Y. Catherine, G. Turban, B. Grolleau. Reaction Mechanisms in Plasma Deposition of Si_xC_{1-x}:H Films, *Thin Solid Films* 76, (1981), 23-33.
- ⁴⁵ I. Solomon, M. P. Schmidt, H. Tran-Quoc. Selective low-power plasma decomposition of silane-methane mixtures for the preparation of methylated amorphous silicon, *Physical Review B*, Vol. 38, No. 14, 9895, (1988).
- ⁴⁶ I. Solomon, M. P. Schmidt, C. Sénémaud, M. Driss Khodja. Band structure of carbonated amorphous silicon studied by optical, photoelectron and x-ray spectroscopy, *Physical Review B*, Vol. 38, No. 18, 13263, (1988).
- ⁴⁷ Harold F. Winters. Dissociation of methane by electron impact, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 63, No. 8, 3462, (1975).
- ⁴⁸ J. P. M. Schmitt. Fundamental Mechanisms in Silane Plasma Decompositions and Amorphous Silicon Deposition, *Journal of Non-Crystalline Solids* 59 & 60, (1983), 649-658.
- ⁴⁹ F. Demichelis, F. Giorgis, C. F. Pirri. Effects of Hydrogen Dilution of Silane/Methane Gas Mixtures on Growth and Structure of a-Si_{1-x}C_x:H Alloys, *Solid State Communications*, Vol. 96, No. 1, 17-21, (1995).
- ⁵⁰ C. Wang, G. Lucovski, R. J. Nemanich. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 219, (1991).
- ⁵¹ Haixia Zhang, Hui Guo, Zhe Chen, Guobing Zhang, Zhihong Li. Application of PECVD SiC in glass micromachining, *J. Micromech. Microeng.* 17, (2007), 775-780.
- ⁵² A. Jean, M. Chaker, Y. Diawara, P. K. Leung, E. Gat, P. P. Mercier, H. Pépin, S. Gujrathi, G. G. Ross, J. C. Kieffer. Characterization of a-SiC:H films produced in a

standard plasma enhanced chemical vapor deposition system for x-ray mask application, *J. Appl. Phys.* 72 (7), 3110, (1992).

⁵³ M. Chaker, S. Boily, Y. Diawara, M. A. El Khakani, E. Gat, A. Jean, H. Lafontaine, A. M. Haghir-Gosnet, F. R. Ladan, M. F. Ravet, Y. Chen, F. Rousseaux. X-ray mask development based on SiC membrane and W absorber, *J. Vac. Sci. Technol. B* 10 (6), 3191, (1992).

⁵⁴ A. Klumpp, U. Schaber, H. L. Offerems, K. Kuhl, H. Sandmaier. Amorphous silicon carbide and its application in silicon micromachining, *Sensors and Actuators A*, 41-42, (1994), 310-316.

⁵⁵ M. A. El Khakani, M. Chaker, A. Jean, S. Boily, H. Pépin, J. C. Kieffer, S. C. Gujrathi. Effect of rapid thermal annealing on both the stress and the bonding states of a-SiC:H films, *J. Appl. Phys.* 74 (4), 2834, (1993).

⁵⁶ G. Pandraud, H. T. M. Pham, P. J. French, P. M. Sarro. PECVD SiC optical waveguide loss and mode characteristics, *Optics & Laser Technology* 39 (2007), 532-536.

⁵⁷ G. Pandraud, H. T. M. Pham, P. J. French, P. M. Sarro. Polarization-insensitive PECVD SiC waveguides for sensor platform, *Optical Materials* 28, (2006), 380-384.

⁵⁸ G. Pandraud, P. M. Sarro, P. J. French. PDL free plasma enhanced chemical vapor deposition SiC optical waveguides and devices, *Optics Communications* 269, (2007), 338-345.

⁵⁹ G. Pandraud, P. J. French, P. M. Sarro. PECVD Silicon Carbide Waveguides for Multichannel Sensors, *IEEE Sensors* 2007, 395-398, (2008).

⁶⁰ G. Pandraud, P. J. French, P. M. Sarro. Experimental study of bent SiC optical waveguides, *Microwave and optical technology letters*, 47, pp. 219-220, (2005)

⁶¹ A. R. Oliveira, M. N. P. Carreño. N and p-type doping of PECVD a-SiC:H obtained under "silane starving plasma" condition with and without hydrogen dilution, *Materials Science and Engineering B* 128, (2006), 44-49.

⁶² M. N. P. Carreño, A. T. Lopes. Self-sustained bridges of a-SiC:H films obtained by PECVD at low temperatures for MEMS applications, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volumes 338-340, pp. 490-495, (2004).

⁶³ G. Rehder, M. N. P. Carreño. Thermally actuated a-SiC:H MEMS fabricated by a PECVD process, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 32, Issues 9-20, 1822-1828, (2006).

⁶⁴ Marc J. Madou. *Fundamentals of Microfabrication*, Second Edition, CRC Press, (2002).

⁶⁵ Chapman B. *Glow discharge process*, Wiley-Interscience, New York, (1980).

-
- ⁶⁶ Tompkins H. G. A user's guide to ellipsometry, Academic Press, (1993).
- ⁶⁷ G. Gerald Stoney. The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis, Proceedings of the Royal Society of London, Vol. 82, No. 553, (1909).
- ⁶⁸ W. A. Brantley. Calculated elastic constants for stress problems associated with semiconductor devices, J. Appl. Phys., Vol. 44, No. 1, (1973).
- ⁶⁹ Souza A. A. Ensaios Mecânicos de Materiais Metálicos, 5^a ed. São Paulo, Edgar Blucher, 1982, pp. 59-164.
- ⁷⁰ Garcia A., Spim J. A., dos Santos C. A. Ensaios dos Materiais, Rio de Janeiro, LTC – Livros Técnicos e Científicos S. A., Capítulo 4, pp. 65-89, (2000).
- ⁷¹ Meyers M. A., Chawla K. K. Princípios de Metalurgia Mecânica, 1^a ed. São Paulo, Edgard Blucher, Capítulo 1, pp. 1-57, (1982).
- ⁷² Oliver W. C., Pharr G. M. A new improve technique for determining hardness and elastic modulus using load and sensing indentation experiments, Journal of Materials Research, Vol. 7, No. 6, 1564-1582, (1992).
- ⁷³ Franco Jr, A. R. Pintaude G., Sinarota A., Pinedo C. E., Tschiptschin A. P. Measuring Vickers Hardness and elastic moduli using depth sensing indentation, Journal of Materials Research Vol. 7, No. 3, (2004).
- ⁷⁴ Pharr G. M., Oliver W. C., Brotzen F. R. On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation, Journal of Materials Research Society, Vol. 7, No. 3, 613-617, (1992).
- ⁷⁵ Jorge I. Cisneros. Optical Characterizations of dielectric and semiconductor thin films by use of transmission data, Applied Optics, Vol. 37, No. 22, (1998).
- ⁷⁶ Swanepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, J. Phys. E: Sci. Instrum., Vol. 16, (1983).
- ⁷⁷ E. B. Wilson, Jr. J. C. Decius, P. C. Cross. Molecular Vibrations, Dover Publications Inc., New York, (1955).
- ⁷⁸ W. K. Chu, J. W. Mayer, M. A. Nicolet. Backscattering Spectrometry, Academic Press, New York, (1978).
- ⁷⁹ M. Mayer. SIMNRA User's Guide, Report IPP 9/113, Max Planck Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany, (1997).
- ⁸⁰ Raman C. V., Krishnan K. S. A new type of Secondary Radiation, Nature, 121, 619, (1928).
- ⁸¹ Turrell G. Raman microscopy developments and applications, London Academic Press, 1, (1996).

⁸² Gustavo P. Rehder. Propriedades Termo-Mecânicas de Filmes Finos de a-SiC:H e SiO_xN_y e Desenvolvimento de MEMS, Tese de Doutorado, Escola Politécnica da USP, (2008).

⁸³ W. Kern, J. Vossen. Thin Film Processes, Academic Press, New York, (1978).

⁸⁴ A.R. Oliveira, M. N. P. Carreño. Post thermal annealing crystallization and reactive ion etching of SiC films produced by PECVD, Journal of Non-Crystalline Solids 352, 1392-1397, (2006).

⁸⁵ Rudolph Research Electro-Optical Instrumentation for measurements – analysis – control. Manual, (1989).

⁸⁶ T. Y. Tsui, G. M. Pharr. Substrate effects on nanoindentation mechanical property measurement of soft films on hard substrates, Journal of Material Research, Vol. 14, No. 1, (1999).

⁸⁷ W. Fang, J. A. Wickert. Determining mean and gradient residual stresses in thin films using micromachined cantilevers, J. Micromech. Microeng. 6, 301-309, (1996).