RUBENS MARTINS CUNHA JUNIOR

Otimização das propriedades estruturais de filmes de nitreto de alumínio
visando sua aplicação como material piezoelétrico

São Paulo
2015

RUBENS MARTINS CUNHA JUNIOR

Otimização das propriedades estruturais de filmes de nitreto de alumínio
visando sua aplicação como material piezoelétrico

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

São Paulo
2015

RUBENS MARTINS CUNHA JUNIOR

Otimização das propriedades estruturais de filmes de nitreto de alumínio
visando sua aplicação como material piezoelétrico

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

Área de Concentração:
Microeletrônica

Orientadora: Prof^a Doutora Inés Pereyra

São Paulo
2015

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

São Paulo, de _____ de _____

Assinatura
do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Martins, Rubens

Otimização das propriedades estruturais de filmes de nitreto de alumínio visando sua aplicação como material piezoelétrico / R. Martins -- versão corr. -- São Paulo, 2015.

73 p.

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

1. Engenharia Elétrica 2. Microeletrônica 3. Filmes piezoelétricos
I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II. t.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Sandra Maria Rossi
e Rubens Martins Cunha e à minha
família.

AGRADECIMENTOS

À professora Inés Pereyra pela orientação, ajuda e conversas, relacionadas tanto ao profissional quanto ao pessoal durante este trabalho de mestrado.

Aos meus pais Sandra Maria Rossi e Rubens Martins Cunha, às minhas tias Gracia e Luiza e à minha prima Amanda.

Aos professores Dr. Marcelo Nelson Páez Carreño, Dr. Gustavo Pamplona Rehder, Dr. Marco Isaías Alayo Chávez, Dra. Kátia Franklin Albertin e Dra. Márcia Carvalho de Abreu Fantini e aos amigos do grupo de Novos Materiais e Dispositivos Me. Marcus Vinicius Pelegrini, Me. Maria Elisia Armas Alvarado, Me. Igor Yamamoto Abe, Me. Alexandre Tavares Lopes, Me. Thiago Scremin Bonelli, Me. Diego Edison Lopes Silva, Me. Emerson Gonçalves de Melo, Me. Fábio Belotti Colombo, Me. Pâmella Marques de Arruda e Me. Robert Aleksander Gavidia Bovadilla pelas conversas, discussões e sugestões.

Ao pessoal da sala limpa do Laboratório de Microeletrônica: Cristina, João, Rita e Tereza, pela ajuda nos procedimentos em sala limpa e aos técnicos do laboratório de cristalografia do Instituto de Física: Antônio Carlos Franco da Silveira e Társis Mendes Germano, pela ajuda nas medidas, conversas e discussões.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho é apresentado um estudo sobre a produção e caracterização do nitreto de alumínio (AlN) obtido pela técnica de r.f. *Magnetron Sputtering* reativo. Aqui reportamos o efeito dos parâmetros de deposição, como densidade de potência de r.f., temperatura e pressão de processo nas propriedades estruturais, morfológicas e elétricas dos filmes de AlN obtidos.

Foram realizados estudos sobre os modos vibracionais, pela técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), das orientações cristalográficas por difração de raios X e da morfologia da superfície pela técnica de microscopia de força atômica (AFM). Estes estudos nos permitiram produzir filmes finos de AlN com uma alta orientação na direção cristalográfica [002] com uma potência de r.f. de $1,23 \text{ W/cm}^2$, uma temperatura de deposição de 200°C e uma pressão de processo de 2 mTorr. Este estudo nos permitiu fabricar filmes de AlN com alta orientação [002] à temperatura ambiente a partir de um alvo de Al. O coeficiente piezoelétrico d_{33} variou de aproximadamente 4 a 6 pm/V e o d_{31} 2 a 3 pm/V para filmes cristalinos e d_{33} 3 pm/V e d_{31} 1,5 pm/V para filmes amorfos.

Os coeficientes piezoelétricos d_{33} and d_{31} foram estimados pelo método capacitivo proposto por Mahmoud Al Ahmad and Robert Plana, através da variação das dimensões geométricas induzidas pelo campo elétrico aplicado.

Palavras-chave: Nitreto de alumínio. *Magnetron Sputtering* reativo. Estrutura cristalina [002]. Propriedades piezoelétricas. Coeficientes piezoelétricos d_{33} e d_{31} .

ABSTRACT

In this work we present a study about the production and characterization of aluminum nitride (AlN) obtained by r.f. Reactive Magnetron Sputtering. Here we report the effect of the deposition parameters, such as r.f. power density, and deposition temperature and pressure, on the morphological, structural and electrical properties of the obtained AlN thin films.

In this work we have performed studies concerning the vibrational modes by Fourier Transform Infrared Absorption technique (FTIR), the crystallographic orientations by X-ray diffraction and the surface morphology by Atomic Force Microscopy (AFM). This study allowed us to produce high oriented [002] AlN thin films with a r.f. power density of 1.23 W/cm^2 , a deposition temperature of 200°C and a process pressure of 2 mTorr. This study allowed us to produce high oriented [002] AlN thin films at room temperature from a pure Al target. The piezoelectric coefficient d_{33} was around 4 to 6 pm/V and d_{31} 2 to 3 pm/V to crystalline films and d_{33} 3 pm/V and d_{31} 1.5 pm/V amorphous ones.

d_{33} and d_{31} piezoelectric coefficients were estimated by the capacitive method proposed by Mahmoud Al Ahmad and Robert Plana, through its geometrical dimensions variation.

Keywords: Aluminum nitride. Reactive Magnetron Sputtering. High oriented [002]. Piezoelectric properties. Piezoelectric coefficients d_{33} d_{31} .

LISTA DE ABREVIATURAS

AlN	Nitreto de alumínio
FTIR	<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> (Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier)
AFM	<i>Atomic force microscopy</i> (Microscopia de força atômica)
Al	Alumínio
r.f.	<i>Radio frequency</i> (radiofrequência)
GNMD	Grupo de novos materiais e dispositivos
LME	Laboratório de microeletrônica
PSI	Departamento de sistemas eletrônicos
MEMS	Microelectromechanical systems
CMOS	<i>Complementary metal oxide semiconductor</i> (metal-óxido Semicondutor complementar)
PZT	Titanato zirconato de chumbo
Si	Silício
SiO ₂	Óxido de silício
Pt	Prata

ZNO	Óxido de zinco
Ti	Titânio
DC bias	Potencial de auto-polarização do plasma
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Ilustração do efeito piezoelétrico em um cristal, onde não há centro de simetria [9].....	17
Figura 2 – Ilustração de um material não piezoelétrico, possuindo centro de simetria [2].....	18
Figura 3 – Ilustração do efeito piezoelétrico em um material.....	19
Figura 4 – Ligações Al-N.....	25
Figura 5 – Estrutura hexagonal cristalina do AlN.....	26
Figura 6 – Diagrama da câmara de deposição.....	27
Figura 7 – R.f. <i>Magnetron Sputtering reativo</i> utilizado neste trabalho.	29
Figura 8 – Representação do degrau definido para a medida de espessura.	30
Figura 9 – Diagrama de um interferômetro de Michelson.....	32
Figura 10 – Espectro de infravermelho do nitreto de alumínio obtido neste trabalho.	33
Figura 11 – Difração de Raios X por um cristal.	35
Figura 12 – Difratoograma do filme de nitreto de alumínio fabricado neste trabalho.	36
Figura 13 – Ajuste de uma lorentziana para determinação da largura a meia altura.	38
Figura 14 – Análise de AFM.....	39

Figura 15 – Gráfico da força de Van der Waals em dependência da distância ponta-amostra.	40
Figura 16 – Resposta piezoelétrica em função de um campo elétrico. (a) sem polarização e (b) com polarização.	44
Figura 17 – Capacitância em função da frequência de um capacitor com dielétrico de AlN, onde C_0 é a capacitância sem tensão e C_v , a capacitância com 2V [15].	46
Figura 18 – Esquema das etapas de processo para fabricação dos capacitores.	51
Figura 19 – Máscara inversa dos capacitores utilizada neste trabalho.	51
Figura 20 - Variação da taxa de deposição em função da temperatura de deposição.	52
Figura 21 - Variação da taxa de deposição com a potência de rf.	53
Figura 22 - Variação da taxa de deposição com a pressão.	54
Figura 23 – Espectro de FTIR para variação da temperatura.	55
Figura 24 – Espectro de FTIR para variação da potência de r.f.	55
Figura 25 – Espectro de FTIR para variação da pressão de processo.	56
Figura 26 – Difratoograma para variação da temperatura.	57
Figura 27 – Difratoograma para variação da potência de r.f.	58
Figura 28 – Difratoograma para a variação da pressão de processo.	58
Figura 29 – Imagens da superfície de nitreto de alumínio para variação da temperatura. (a) 200°C, (b) 250°C, (c) 300°C.	62

Figura 30 - Imagens da superfície de nitreto de alumínio para variação da pressão de processo. (d) 0,5 mTorr, (e) 2 mTorr, (f) 5 mTorr.	63
Figura 31 - Imagens da superfície de nitreto de alumínio para variação da potência de r.f. (g) 0,86 W/cm ² , (h) 1,23 W/cm ² , (i) 1,60 W/cm ²	64
Figura 32 – Difratoograma dos capacitores fabricados.	66
Figura 33 – Variação da capacitância em função da tensão para C03.	67
Figura 34 - Variação da capacitância em função da tensão para C05.....	67
Figura 35 - Variação da capacitância em função da tensão para C09.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo dos materiais piezoelétricos mais utilizados em MEMS [11].....	23
Tabela 2 – Comparação entre alguns materiais piezoelétricos,	24
Tabela 3 – Diversas formas de se medir o coeficiente piezoelétrico.	42
Tabela 4 – Parâmetros de deposição com alvo de alumínio.	47
Tabela 5 – Parâmetros para fabricação dos dielétricos dos capacitores.	49
Tabela 6 – Texturização e tamanho de grão das amostras.	59
Tabela 7 – Parâmetros e espessura dos filmes dos capacitores fabricados.....	65

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO TEÓRICA E JUSTIFICATIVA.....	16
1.1. Piezoeletricidade	17
1.2. Materiais Piezoelétricos	20
1.3. Nitreto de Alumínio	25
CAPÍTULO 2 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	27
2.1. Magnetron Sputtering reativo.....	27
2.2. Perfilometria	30
2.3. Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	31
2.4. Difração de Raios X.....	34
2.5. Microscopia de Força Atômica.....	38
2.6. Determinação do coeficiente piezoelétrico.....	42
CAPÍTULO 3 - DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL E METODOLOGIA.....	47
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1. Taxa de deposição	52
4.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	54
4.3. Difração de Raios X.....	56
4.4. Microscopia de Força Atômica (AFM)	61

4.5.	Determinação dos coeficientes piezoelétricos dos filmes de AlN	64
------	--	----

CAPÍTULO 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS	69
--	-----------

5.1.	Conclusões.....	69
------	-----------------	----

5.2.	Trabalhos futuros.....	70
------	------------------------	----

5.3.	Publicações	70
------	-------------------	----

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO TEÓRICA E JUSTIFICATIVA

Este trabalho visa determinar as características morfológicas e estruturais de filmes de nitreto de alumínio obtidos pela técnica de *Magnetron Sputtering* reativo, visando à otimização de suas propriedades estruturais para sua aplicação como material piezoelétrico. A caracterização das amostras foi realizada pelas técnicas de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), perfilometria, difração de raios X e microscopia de força atômica (AFM).

Este estudo foi realizado junto ao Grupo de Novos Materiais e Dispositivos (GNMD), do laboratório de Microeletrônica (LME) do Departamento de Sistemas Eletrônicos (PSI) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP).

O GNMD realiza trabalhos com nitreto de alumínio desde 2008, onde foram estudadas características dos materiais piezoelétricos da família III-V, onde o principal objetivo era definir parâmetros de deposição que resultassem em um material com propriedades adequadas para utilização como sensor ou atuador em MEMS [1]. Os filmes fabricados apresentaram orientação cristalográfica (002), a qual é a que apresenta maior coeficiente piezoelétrico. Os filmes foram medidos pela técnica capacitiva, onde apresentaram um coeficiente piezoelétrico d_{33} em torno de 0,5 pm/V [1].

Portanto este trabalho tem como objetivo a otimização das propriedades estruturais através da variação de parâmetros de processo e a medição do coeficiente piezoelétrico através da técnica capacitiva.

1.1. Piezoelectricidade

O efeito piezoelétrico consiste na geração de tensão quando certos materiais sofrem uma deformação mecânica, isto é conhecido como efeito direto da piezoelectricidade. O inverso também é real, ou seja, ao se aplicar um campo elétrico, esse material produzirá uma deformação mecânica, o qual é chamado de efeito inverso da piezoelectricidade. O material piezoelétrico pode ser configurado tanto como um sensor, quando o dispositivo é configurado para geração de um sinal elétrico, usando o efeito direto da piezoelectricidade para uma resposta mecânica, ou como um atuador, quando é configurado para gerar uma deformação utilizando o efeito inverso da piezoelectricidade.

A origem física para um material possuir a propriedade piezoelétrica é que este não possua centro de simetria como pode ser visto na Figura 1, como acontece no caso do nitreto de alumínio. O silício, por exemplo, não é piezoelétrico, porque sua estrutura é cúbica, possuindo um centro de simetria, como pode ser visto na Figura 2.

Figura 1 - Ilustração do efeito piezoelétrico em um cristal, onde não há centro de simetria [9].

Figura 2 – Ilustração de um material não piezoelétrico, possuindo centro de simetria [2].

O efeito da piezoeletricidade pode ser descrito em termos de seus coeficientes, d_{ij} , que relacionam a tensão aplicada ou o campo elétrico na direção i com a deformação gerada na direção j . A convenção para materiais piezoelétricos é que a direção de polarização “3” é a direção z do eixo do cristal, enquanto a direção perpendicular a esta é a “1” ou direção x ou y . Portanto coeficientes como d_{33} significa que a tensão está sendo aplicada ao longo da direção z e que a medida do deslocamento também está sendo realizada nesta direção. Coeficientes como d_{31} significa que a tensão está sendo aplicada ao longo do eixo z e a medida do deslocamento é realizada em x ou y .

Figura 3 – Ilustração do efeito piezoelétrico em um material.

Supondo que uma tensão (V) é aplicada a um filme com determinada espessura (t), largura (W) e comprimento (L) de acordo com a Figura 3, os seus deslocamentos em cada direção, respectivamente, são dados por:

$$\Delta L = \frac{d_{31} \cdot V \cdot L}{t} \quad (1.1)$$

$$\Delta W = \frac{d_{31} \cdot V \cdot W}{t} \quad (1.2)$$

$$\Delta t = d_{33} \cdot V \quad (1.3)$$

No caso das equações (1.1), (1.2) e (1.3), a unidade dos coeficientes piezoelétricos é dada em m/V. Porém, se ao invés de relacionarmos a tensão com o deslocamento, relacionássemos com uma força (F), que fosse aplicada ao longo de qualquer uma das três direções, a tensão (V) (ao longo da direção z), seria dada pelas equações (1.4), (1.5) e (1.6) e a unidade dos coeficientes piezoelétricos é dada em C/N, onde ϵ é a permissividade elétrica do material.

$$V = \frac{d_{31} \cdot F}{(\varepsilon \cdot W)} \quad (1.4)$$

$$V = \frac{d_{31} \cdot F}{(\varepsilon \cdot L)} \quad (1.5)$$

$$V = \frac{d_{33} \cdot F \cdot t}{(\varepsilon \cdot L \cdot W)} \quad (1.6)$$

1.2. Materiais Piezoelétricos

Os materiais piezoelétricos podem ser divididos como ferroelétricos ou não ferroelétricos. Nos materiais ferroelétricos, os domínios cristalográficos apresentam uma direção de polarização própria, resultante da presença de dipolos elétricos, que podem ser reorientados de acordo com um campo elétrico, mesmo após a fabricação [3]. Porém filmes como nitreto de alumínio, um material não-ferroelétrico, este processo não ocorre, portanto devem ser orientados durante sua fabricação, pois não há como reorientar após esta etapa.

As propriedades dos materiais piezoelétricos dependem de sua estequiometria, da morfologia do filme e do alto grau de alinhamento do eixo piezoelétrico, principalmente este, para se obter grandes respostas a deformações mecânicas. É preciso, também, um controle nas condições de processo utilizadas, da orientação e da qualidade do substrato, que mostra uma grande influência no crescimento do filme.

Diante das diversas aplicações dos materiais piezoelétricos, uma grande parte pode ser desenvolvida em MEMS (sistemas microeletromecânicos), materiais piezoelétricos possuem propriedades eletromecânicas bastante atrativas para aplicação em MEMS, tais como, baixa histerese, altas densidades de energia disponível, alta sensibilidade e baixos requisitos de energia [3].

MEMS são sistemas mecânicos com dimensões reduzidas que associados a componentes eletrônicos de controle podem desenvolver determinadas funções. MEMS vem sendo desenvolvidos ao longo dos anos e adquirindo importantes aplicações em diversas áreas [4], como por exemplo, acelerômetros, sensores de pressão e inerciais na área automotiva [5], cabeçotes injetores para impressoras de jato de tinta [6], bioMEMS nas áreas biológica e médica [7], matrizes de espelhos na área eletrônica [8], entre outros.

Estruturas MEMS podem ser divididas em sensores e atuadores. Os sensores são dispositivos que tipicamente convertem um sinal mecânico em elétrico, estes são projetados para apresentar mudanças na resistência elétrica (piezoresistividade), ou capacitância ou carga (piezoeletricidade), quando é aplicada uma deformação. Há diversos exemplos de sensores, tais como, sensores de pressão, temperatura, fluxo, entre outros. Os atuadores são dispositivos que produzem movimento controlado por sinais elétricos ou mecânicos. Eles podem ser baseados em eletrostática, piezoeletricidade, forças térmicas ou magnéticas. São exemplos de atuadores micro-bombas, *cantilevers*, micro-chaves, entre outros.

A maioria dos materiais piezoelétricos ferroelétricos são feitos de óxidos e nitretos de metais e semicondutores. A maioria destes materiais possui elementos que são incompatíveis com a tecnologia CMOS e sua deposição e cristalização envolvem altas temperaturas. O nitreto de alumínio (AlN) não apresenta estes problemas e consequentemente vem sendo bastante utilizado em diversas aplicações eletrônicas no mercado. A aplicação, comercialmente disponível, que obteve maior sucesso foi a de ressonadores acústicos (FBARs) [9].

Alguns materiais piezoelétricos importantes utilizados em MEMS serão brevemente discutidos a seguir.

Quartzo: Abaixo da temperatura de Curie de 573°C, o quartzo tem uma estrutura trigonal enquanto que acima desse valor possui uma estrutura hexagonal. O quartzo é útil na forma monocristalina e para alcançar um valor de altas frequências de ressonância, a espessura do cristal de quartzo tem que ser minimizada. Com espessuras reduzidas, o quartzo pode ser aplicado em microbalanças e sensores químicos [10].

Niobato de lítio e tântalo: estes materiais são cristais ferroelétricos bem conhecidos, são crescidos monocristalinos pela técnica de Czochralski. Ambos são

importantes em dispositivos de *surface acoustic wave* (SAW) e aplicações de filtros de alta frequência. Tanto estes materiais, quanto o quartzo são monocristalinos na forma em volume (*bulk*) e atualmente não há nenhum processo efetivo para depositá-los em forma de filme fino [11].

Óxido de zinco e nitreto de alumínio: Ambos são materiais piezoelétricos com estrutura *wurtzite*. Apesar de possuir um coeficiente piezoelétrico bem menor que o PZT, filmes finos de óxido de zinco e nitreto de alumínio estão sendo usados em aplicações em *bulk acoustic wave* (BAW), devido à sua baixa temperatura de fabricação. As primeiras aplicações de integração de materiais piezoelétricos em sensores destes materiais foram feitas com óxido de zinco, pois era fácil produzir estes filmes, partindo do *sputtering reativo* de zinco em ambiente de oxigênio, seguido por um recozimento em alta temperatura [12]. O nitreto de alumínio tem sido uma boa alternativa para os filmes de ZnO, pois possui um maior *bandgap* (6,1 eV), enquanto o ZnO possui 3 eV, dentre os materiais da família dos III-nitreto possui o maior coeficiente piezoelético e pode ser depositado a temperaturas mais baixas que os outros materiais piezoelétricos (200-400°C) [11].

Titanato zirconato de chumbo (PZT): Na forma de filme fino, o PZT é dos materiais ferroelétricos mais utilizados. Os altos coeficientes eletromecânico e piezoelétrico o tornam muito atrativo para aplicação em microsensores e microatuadores [13]. O PZT pode ser depositado por vários métodos como, *sputtering*, sol-gel, MOCVD e deposição a laser, como pode ser visto na Tabela 1, porém estas técnicas requerem altas temperaturas (600-1200°C) [14].

Portanto, o AlN exibe um coeficiente piezoelétrico relativamente pequeno para determinadas aplicações e melhorias de alguns dispositivos. Por comparação, alguns filmes ferroelétricos como, por exemplo, PZT ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3)$), possuem coeficientes piezoelétricos 5-30 vezes maior do que o nitreto de alumínio, como observado na Tabela 1, porém a grande vantagem do nitreto de alumínio, além de algumas de suas propriedades, está no fato da temperatura de deposição variar de 200 a 400°C, tornando compatível com processos CMOS.

Tabela 1 – Resumo dos materiais piezoelétricos mais utilizados em MEMS [11].

Material	Método de Deposição	Temperatura de deposição	Coeficiente piezoelétrico
AlN/Pt (111)	dc magnetron sputtering	400	d ₃₃ ,f = 3,4 pC/N d ₃₃ = 5,7 pm/V [15] e ₃₁ ,f = 1,0 pC/m ²
AlN	sputtering reativo	300	d ₃₃ ,f = 3,56 pC/N d ₃₃ = 5,5 pC/N [16] d ₃₁ = 1,9 pm/V [17] 2,4 pm/V [18] e ₃₁ ,f = -0,58 pc/m ²
ZnO/Pt	Sol-gel	650,700	d ₃₃ = 17,11 pm/V
ZnO/Si(001)	Rf magnetron sputtering	Temperatura ambiente	—
PZT/Pt(111)/ Ti/SiO ₂ /Si	Solução química	700	d ₃₃ ,f = 150 pC/N e ₃₁ ,f = -7 pc/m ²
PZT/Ti/SiO ₂ /Si (100)	Deposição a laser	700	—
PZT	—	—	d ₃₃ = 71-590 pC/N

Algumas vantagens do AlN que podemos citar são apresentadas na Tabela 2, como por exemplo, baixa perda dielétrica, boa estabilidade química alta estabilidade térmica, e baixas perdas de transmissão, tornando-o apropriado para ressonadores que operam em alta frequência, além da alta resistividade elétrica (10^{11} - 10^{13} Ω .cm) [19] e ser um material favorável para o meio ambiente, o que não acontece no caso do PZT, por exemplo, que possui chumbo.

Tabela 2 – Comparação entre alguns materiais piezoelétricos,

Propriedade	PZT	ZnO	AlN
d_{33}	Alto	Médio	Baixo
d_{31}	Alto	Médio	Baixo
resistência	Alta	Alta	Alta
Perdas RF	Altas	Médias	Baixas
Perdas acústicas	Altas	Médias	Baixas
Capacidade GHz	Fraco	Fraco	Bom
Ferroeletricidade	Sim	Sim	Não
Meio ambiente	Não amigável		Amigável
Densidade	Alta		Baixa
Compatibilidade CMOS	Não	Não completamente	Completamente
Perda dielétrica	Alta	Alta	Baixa

1.3. Nitreto de Alumínio

O cristal de nitreto de alumínio pode apresentar uma estrutura cúbica ou uma estrutura hexagonal (*Wurtzite*). Como pode ser observado na Figura 4, há três ligações $Al_0-N_{(x)}$ ($x= 1, 2$ e 3), outras três $Al_{(x)}-N_0$ ($x= 1, 2$ e 3), que são as ligações B_1 com distância de 0,1885 nm, e a outra ligação Al_0-N_0 , que é a ligação B_2 com 0,197 nm [20], a qual está na direção *c-axis* ou na orientação (002). O ângulo $N_0-Al_0-N_{(x)}$ é de $107,7^\circ$ e o entre $N_{(x)}-Al_{(0)}-N_{(x)}$ é de $110,5^\circ$ [20].

Figura 4 – Ligações Al-N.

A estrutura Wurtzite hexagonal do nitreto de alumínio possui constantes de rede $a = 0,3110$ nm e $c = 0,4980$ nm como pode ser visto na Figura 5. As ligações B_1 e B_2 formam dois tetraedros distorcidos, um com um átomo de nitrogênio no centro e outro com um átomo de alumínio. Estes dois tetraedros formam um prisma triangular. Nesta estrutura cristalina do AlN, os átomos de Al e N formam quatro orbitais de hibridização sp^3 , o átomo de Al possuindo três orbitais quase completos e um vazio e o átomo de nitrogênio com três orbitais quase completos e um completo. A ligação B_2 se forma a partir da

união do orbital vazio do Al com o orbital completo do N, gerando um caráter mais iônico para esta ligação, tornando a energia de ligação menor do que a ligação B_1 , sendo mais fácil de quebrá-la.

Figura 5 – Estrutura hexagonal cristalina do AlN.

Filmes de nitreto de alumínio cristalinos podem ser preparados por vários métodos, tais como, epitaxia de feixe molecular (MBE), deposição química a vapor (CVD) e sputtering reativo. Dentre estas técnicas, o sputtering reativo produz filmes de AlN com boa qualidade cristalina a baixas temperaturas, enquanto o MBE tem suas limitações de baixa taxa de crescimento e alta temperatura de processo (1000°C), mesmo problema encontrado nos equipamentos CVD e como já foi dito, impossibilitando a compatibilidade com CMOS.

CAPÍTULO 2 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo primeiramente é apresentado o funcionamento do r.f. *Magnetron Sputtering reativo* como sistema utilizado para deposição dos filmes deste trabalho, em seguida são apresentadas as técnicas de caracterização, seus princípios de funcionamento e o objetivo de utilizá-las.

2.1. Magnetron Sputtering reativo

A técnica de r.f. *magnetron sputtering* é muito utilizada para deposição de filmes finos, pois esta possibilita obter filmes finos com propriedades variadas em função dos seus parâmetros, além de apresentar boa uniformidade, boa adesão do filme e gerar menos resíduos do que outras técnicas de deposição, como, por exemplo, a evaporação [21]. Outra vantagem desta técnica está no fato de depositar óxidos metálicos, nitretos metálicos, carbetos metálicos com alto controle da estequiometria [21].

Figura 6 – Diagrama da câmara de deposição.

Como pode ser visto na Figura 6, o *sputtering* é baseado no choque de átomos ionizados altamente energéticos de um gás contra um alvo. Como a energia do choque é elevada, as ligações dos átomos do alvo são rompidas e, conseqüentemente, eles são ejetados para todas as direções, inclusive a do substrato, que fica oposto ao alvo. Estes átomos, ao encontrarem uma superfície, perdem parte da sua energia, se condensam e formam o filme desejado.

Geralmente os gases utilizados nesta técnica são inertes e pesados, para não reagir com o alvo, aumentar a energia da colisão e conseqüentemente ejetar mais átomos do alvo, aumentando a taxa de deposição. Em geral o gás mais utilizado é o argônio.

O alvo pode ser de diversos materiais, tais como alumínio, ligas de alumínio, platina, ouro, titânio, tungstênio, ligas de tungstênio, molibdênio, silício, óxido de silício e silicetos.

No caso da deposição de AlN, é utilizado um alvo de Alumínio em ambiente de argônio e nitrogênio, este último é inserido para reagir com os átomos de Al ejetados do alvo, formando o filme de AlN. Posteriormente, serão feitas novas séries de nitreto de alumínio, porém a partir de um alvo de nitreto de alumínio, onde não é necessária a temperatura para formação do filme.

Na técnica de r.f. *magnetron sputtering* são utilizados ímãs logo abaixo do alvo, que tem como objetivo gerar um campo magnético que faz com que os elétrons que orbitam perto do alvo apresentem uma trajetória espiralada, elevando a taxa de ionização do gás e conseqüentemente, aumentando a densidade do plasma.

Os principais parâmetros do processo são: pressão de processo (mTorr), densidade de potência de r.f (W/cm^2), fluxo de gases (sccm) e temperatura do substrato ($^{\circ}\text{C}$).

Figura 7 – R.f. *Magnetron Sputtering* reativo utilizado neste trabalho.

Na Figura 7 é observado o arranjo do equipamento de *sputtering*, o qual possui um sistema de bombas de vácuo, válvulas para controle de pressão, gerador de RF, casador de impedância, um carrossel controlado por computador para o posicionamento da amostra sobre o alvo e uma câmara de carregamento. O sistema de vácuo é composto por uma bomba mecânica em série com uma turbo molecular, o que possibilita uma pressão de alto vácuo de 5×10^{-7} Torr. No sistema de *sputtering* também temos uma pré-câmara de carregamento/descarregamento (*load-lock*), para que não haja contato direto da câmara de deposição com o ambiente externo a cada deposição.

A inserção dos gases é controlada por controladores de fluxo de massa, e a pressão do sistema é controlada por uma válvula VAT.

O aquecimento é feito por uma lâmpada halógena, e a temperatura é controlada de modo indireto por um termopar colocado no suporte do porta amostra (carrossel). O termopar não pode ser colocado direto na amostra, pois esta é móvel, ou seja, entra e sai do equipamento.

2.2. Perfilometria

A perfilometria é uma técnica utilizada para determinar a espessura de filmes finos. Essa técnica é caracterizada por uma agulha que percorre horizontalmente a amostra, como visto na Figura 8. Para poder medir a espessura de um filme é necessário que haja um degrau entre este e a camada abaixo. As variações verticais sofridas pela agulha são detectadas por um transformador diferencial linearmente variável (*Linear Variable Differential Transformer*, LVDT), que as transforma em um sinal elétrico proporcional ao deslocamento da agulha. Essa é uma técnica de alta precisão, portanto não podem ocorrer vibrações [22].

Figura 8 – Representação do degrau definido para a medida de espessura.

Os parâmetros mais importantes na medida são: a força aplicada pela agulha contra a amostra e a velocidade de varredura, se a velocidade for muito alta com uma força muito pequena, podemos não obter todos os contornos da amostra, por outro lado se a força for muito grande, podemos danificar a amostra.

O equipamento utilizado foi um Tencor, modelo Alpha Step 500, localizado no Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, o qual possui uma mesa de isolamento vibratório, para não haver erros na medida.

O degrau para a medição das espessuras das amostras neste trabalho foi obtido através de uma máscara mecânica, a qual impede a deposição do filme sobre uma determinada área do substrato, deixando o restante livre para ser

depositado. Através da espessura medida no perfilometro, podemos calcular a taxa de deposição que é a relação entre a espessura depositada pelo tempo de processo.

2.3. Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica muito importante em termos de determinação estrutural. A região do infravermelho de maior utilidade está compreendida entre comprimentos de onda entre 2,5 μm e 25 μm [23]. Em termos de número de onda está entre 400 a 4000 cm^{-1} .

Praticamente qualquer composto que tenha ligações covalentes, orgânico ou inorgânico, absorve na região do infravermelho em frequências que dependem dos estados vibracionais das ligações atômicas presentes no material, isto é para cada tipo de ligação temos uma diferente frequência de vibração. Ao incidir radiação infravermelha em um material, quando a frequência da radiação coincidir com uma das frequências características do material haverá absorção da radiação. Assim teremos absorção diferenciada, característica de cada material, em função da frequência da radiação incidente. A absorção em função da frequência ou número de onda da radiação incidente constitui o espectro de infravermelho [23]. Com isto podemos identificar não somente a ligação, mas também o tipo de vibração da mesma. Portanto a análise de infravermelho nos permite obter informações não só do tipo de ligação presente no material, mas também da quantidade relativa destas ligações de acordo com a intensidade do pico no espectro. Quanto mais espesso o filme, maior será a absorção, portanto para comparação, neste trabalho, os espectros estão normalizados pela espessura.

Na técnica de caracterização por infravermelho comum, um monocromador é utilizado para selecionar o comprimento de onda incidente na amostra. Já na espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), a luz é modulada por um interferômetro de Michelson, como visto na Figura 9. Nesse interferômetro a radiação infravermelha proveniente da fonte passa por um espelho

semitransparente que reflete a metade da intensidade a um espelho fixo e a outra metade passa para um espelho móvel, em seguida este feixe é recombinado construtiva ou destrutivamente e direcionado para a amostra. Isto resulta em um interferograma, que é um sinal que contém todas as frequências que constituem o espectro de infravermelho, este é registrado pela intensidade em função do tempo. A transformação de Fourier é utilizada para separar estas frequências de absorção, convertendo o interferograma, que está no domínio do tempo, para uma forma mais familiar, que é intensidade em função da frequência, assim como é dado o espectro em um aparelho de infravermelho comum. Em ambas as técnicas, a radiação transmitida (ou absorvida) na amostra é comparada com aquela transmitida sem a presença da amostra.

Figura 9 – Diagrama de um interferômetro de Michelson.

A intensidade da banda pode ser expressa tanto pela transmitância quanto pela absorbância. A transmitância é definida pela razão entre a intensidade transmitida e a intensidade incidente na amostra e a absorbância pode ser dada pelo logaritmo do inverso da transmitância.

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (2.1)$$

$$A = -\log T \quad (2.2)$$

Para obter um espectro de infravermelho, primeiro é realizada a medida da amostra referência (*background*), neste caso, silício com os gases atmosféricos ativos no infravermelho. Em seguida, a amostra é medida. Subtraindo este espectro ao *background*, obtemos o espectro da amostra. Na Figura 10 pode ser visto um espectro típico de infravermelho para nitreto de alumínio já normalizado pela espessura, os espectros serão apresentados em função da intensidade de absorção pelo número de onda.

Figura 10 – Espectro de infravermelho do nitreto de alumínio obtido neste trabalho.

A grande vantagem de um equipamento FTIR é o tempo de aquisição. Devido às diversas frequências que passam na amostra simultaneamente, ao invés de utilizar um monocromador, obtém-se um interferograma em menos de um segundo [23]. Além de possuir alta resolução e maior sensibilidade. Este tipo de equipamento também possui a vantagem de coletar diversos interferogramas da mesma amostra e acumular na memória de um computador, isto permite melhorar a relação sinal ruído, já que o ruído é aleatório.

2.4. Difração de Raios X

A difração de raios X é uma das principais técnicas de caracterização estrutural de materiais cristalinos, através desta podemos obter informações como, por exemplo, a orientação cristalográfica e o tamanho de grão do filme depositado [24].

Os raios X podem ser gerados a partir de uma partícula altamente carregada que é rapidamente desacelerada, como por exemplo, fazer com que um elétron de alta energia colida com um alvo metálico a partir de uma diferença de potencial. A emissão de raios X está baseada no fato de quando este elétron atinge o alvo, um elétron da camada mais interna do material é liberado na forma de fotoelétron fazendo com que haja uma lacuna nesta camada. Para ocupar esta lacuna, outro elétron de uma camada mais externa passa a esta camada, liberando energia na forma de um fóton de raios X.

Analizando um corte de um cristal, cujos átomos estão arranjados em planos paralelos A, B e C, e espaçados com uma distância d' , como pode ser visto na Figura 11. Assumindo que um feixe paralelo e monocromático de comprimento de onda λ incida neste cristal com ângulo θ , medido entre o raio incidente e o plano cristalino, a diferença de caminho entre os raios incidentes 1 e 1a e os raios espalhados 1' e 1a' é dada por:

$$QK - PR = PK \cos \theta - PK \cos \theta = 0 \quad (2.3)$$

Isto significa que os raios incidentes em um plano cristalino estão em fase, portanto os raios espalhados também estarão em fase. A diferença de caminho entre os raios incidentes 1 e 2 e os raios espalhados 1' e 2' é dada por:

$$ML + LN = d' \sin \theta + d' \sin \theta = 2d' \sin \theta \quad (2.4)$$

Para que a diferença de fase entre estes raios seja nula, a diferença de caminho dada por (2.4) deve ser igual a um múltiplo inteiro de comprimento de

onda. Ou seja, nesse caso haverá interferência construtiva, e em caso contrário a interferência será destrutiva e teremos intensidade mínima:

$$n\lambda = 2d' \sin\theta \quad (2.5)$$

A equação (2.5) é conhecida como a lei de Bragg, que também pode ser escrita por:

$$\lambda = 2 \frac{d'}{n} \sin\theta \quad (2.6)$$

Considerando a difração de qualquer ordem como difração de primeira ordem de um conjunto de planos espaçados de $1/n$ do espaçamento original. Fazendo $d = d'/n$ podemos escrever a lei de Bragg como:

$$\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.7)$$

Onde:

λ = Comprimento de onda incidente;

θ = Ângulo de incidência dos raios X.

d = distância interplanar.

Figura 11 – Difração de Raios X por um cristal.

Ao analisar os difratogramas de raios X, foram obtidos picos (maiores contagens), que foram analisados conforme a Lei de Bragg. Como a quantidade de átomos e as distâncias interplanares são características para cada plano cristalino, através da equação (2.7), onde são conhecidos o ângulo de incidência e o comprimento de onda incidente, podemos determinar a distância interplanar e identificar o tipo de material presente no difratograma de raios X e a sua orientação cristalográfica.

O experimento foi realizado utilizando a geometria $\theta - \theta$, ou seja, tanto o feixe incidente quanto o detector se movem em θ , e a amostra se mantém fixa. Quando este feixe é difratado e coletado pelo detector, gera um pulso elétrico que é convertido em uma contagem, resultando em um difratograma, que é um gráfico das contagens coletadas por este detector em função do ângulo de incidência 2θ [24].

Um exemplo de um difratograma apresentado neste trabalho pode ser visto na Figura 12, na qual se observa principalmente dois picos referentes ao plano (002) do AlN e o pico menos intenso que pode ser atribuído tanto ao substrato de silício utilizado (100) como ao plano (100) do AlN.

Figura 12 – Difratograma do filme de nitreto de alumínio fabricado neste trabalho.

Para determinar se um material apresenta crescimento preferencial em uma determinada orientação, temos que calcular seu grau de texturização e comparar os resultados com um material totalmente aleatório, ou seja, que não apresente crescimento preferencial em nenhuma orientação. Para realizar esta comparação devemos obter todas as áreas dos picos referentes ao material e somá-las, que será chamada de A_T (área total) e então cada área referente a cada pico é dividida por esta área total. A área e a largura a meia altura (*FWHM – Full Width Half Maximum*) foram obtidas ajustando o pico a uma lorentziana de acordo com a Figura 13. Já para um filme totalmente aleatório, utilizamos a intensidade de cada pico do padrão fornecido pelo Centro Internacional de Dados de Difração (ICCD – *International Centre for Diffraction Data*). Portanto, se um material possui uma orientação preferencial, seu grau de texturização deve ser maior do que o de um material totalmente aleatório. Outra característica retirada dos difratogramas foi o tamanho do grão cristalino, que pode ser calculado utilizando a fórmula de Scherrer [25]:

$$D_{hkl} = \frac{50,99 \cdot \lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos \theta_{hkl}}$$

onde

$$50,99 = \frac{0,89.180}{\pi}$$
(2.8)

Onde:

D_{hkl} = tamanho de grão cristalino [Å];

λ = comprimento de onda utilizado [Å];

B_{hkl} = largura a meia altura (FWHM) (°);

β_{hkl} = alargamento devido ao tamanho finito do grão cristalino (°);

b = alargamento instrumental (0,1°).

Com o ajuste dos picos a uma lorentziana [25], devemos considerar:

$$B_{hkl} = \beta_{hkl} + b$$
(2.9)

Figura 13 – Ajuste de uma lorentziana para determinação da largura a meia altura.

2.5. Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica é muito utilizada para visualizar a topografia das amostras, possuindo alto poder de resolução [26]. Na técnica de microscopia de força atômica, a imagem é dada nas três dimensões (x,y,z), além de ser realizada em pressão ambiente. Devido ao fato de realizar imagens de qualquer tipo de superfície, não é necessário nenhum tipo de preparação da amostra.

Esta microscopia utiliza uma ponta muito fina como sonda para varrer a amostra, como pode ser visto na Figura 14. Esta ponta fica na extremidade livre de um cantilever que irá vibrar sobre a superfície da amostra ou simplesmente tocá-la. Em ambos os casos haverá interação entre a ponta e a amostra gerando informações topográficas da superfície.

Figura 14 – Análise de AFM.

A técnica de AFM se divide em três modos: AFM de contato, AFM de contato intermitente (*Tapping mode*) e AFM de não contato.

A força agente entre a ponta e a amostra do AFM é a de Van der Waals. A dependência da força de Van der Waals em termos da distância entre a ponta e a amostra é mostrada no gráfico da Figura 15. Os valores positivos de força correspondem à interação repulsiva e os negativos à interação atrativa. Para grandes distâncias entre a ponta e a amostra esta força tende a zero. Para pequenas distâncias ela é repulsiva e aumenta rapidamente com a diminuição da distância. Para valores intermediários ela é atrativa, possuindo módulo máximo em distâncias da ordem de poucos nanômetros.

No modo AFM de contato a ponta é mantida muito próxima da superfície da amostra e a força entre a ponta e a amostra é repulsiva. No modo de AFM de não contato a ponta é mantida a distâncias de unidades ou dezenas de nanômetros da superfície da amostra e a força é atrativa. No modo AFM de contato intermitente o cantiléver oscila mantendo distâncias entre a ponta e amostra. Assim, a ponta oscila, tocando gentilmente a superfície da amostra a cada ciclo.

A diferença do modo AFM de não contato para o AFM de contato intermitente é que no primeiro a ponta não toca a amostra, no segundo, ela toca gentilmente a cada ciclo.

A ordem de grandeza da força total agente no modo AFM de contato é de 10^{-6} ou 10^{-7} N [27], para o modo de não contato é de 10^{-12} N e no modo de contato intermitente fica entre estes dois valores.

Figura 15 – Gráfico da força de Van der Waals em dependência da distância ponta-amostra.

Neste trabalho foram realizadas imagens no modo de AFM de contato, onde a sonda consiste de uma ponta presa em um cantiléver, que mantém em contato com a amostra durante toda a análise. Como já foi dito, ponta e amostra são consideradas em contato quando a força de Van der Waals se torna positiva, isto é, a força de interação é repulsiva. Como a inclinação da curva nessa região do gráfico é bastante acentuada, quando aumentamos a força entre a ponta e a amostra não temos uma aproximação maior entre elas, mas sim obtemos uma deformação do cantiléver.

Além desta força repulsiva de Van der Waals, duas outras forças estão presentes na interação ponta/amostra, a primeira é a força exercida pelo cantiléver, que pode ser expressa pela equação (2.10), onde F é o módulo da força entre a ponta e a amostra, k e x são respectivamente, a constante elástica e a deflexão do cantiléver. A segunda força é a de capilaridade que pode ocorrer devido à fina

camada de água que frequentemente aparece na superfície da amostra. Esta força de capilaridade é atrativa ($\sim 10^{-8}$ N), ocorrendo devido à tensão superficial da água, presente na superfície da amostra, envolvendo a ponta. Enquanto a ponta está em contato com a amostra, esta força é constante, pois depende da distância ponta/amostra, que deve ser basicamente constante durante a varredura. Assim a única força que varia no modo AFM de contato é a força exercida pelo cantiléver.

$$F = -kx \quad (2.10)$$

O princípio de funcionamento desta técnica é relativamente simples, à medida que a ponta varre a amostra, passa por diferentes alturas, gerando variações na deflexão do cantilever, que são medidas através de um laser refletido na ponta do cantilever, chegando até um fotodiodo. A deflexão do cantilever é mantida constante durante a varredura, movendo a amostra na direção z a cada variação de altura. A correção em z junto com a posição (x,y) é guardada, gerando a imagem topográfica da superfície da amostra.

Outra possibilidade de obtenção de imagem neste modo é registrar ponto a ponto a deflexão do cantiléver, sem realizações de correção em altura. No modo onde se mantém a força constante, isto é, onde se faz correções na altura do cantiléver para que sua deflexão seja mantida constante. O modo de força constante é geralmente o mais utilizado. O modo onde não se realizam correções em altura é frequentemente utilizado para obtenção de imagens em resolução atômica, pois as variações na deflexão do cantiléver são pequenas e, portanto, as variações na força da ponta sobre a amostra são também pequenas. Esse modo, onde não se realizam correções em altura, é especialmente interessante para registro de imagens em tempo real de superfícies em formação, pois nesse caso é desejável uma alta velocidade de varredura.

2.6. Determinação do coeficiente piezoelétrico

Muitas técnicas são apresentadas na literatura para determinação do coeficiente piezoelétrico, tanto diretamente quanto indiretamente. Na Tabela 3 é apresentado um resumo dos principais métodos utilizados para medir o coeficiente piezoelétrico d_{ij} , bem como a causa e o efeito de cada um.

Porém, com exceção do método capacitivo, estas técnicas são de difícil implementação, ou por conta do custo do equipamento, ou pelo fato de algum detalhe da medida. Como por exemplo, para utilizar a técnica de Microscopia de força atômica, seria necessária a aplicação de uma alta tensão para poder medir alguns nanômetros, já que o coeficiente piezoelétrico do nitreto de alumínio está na faixa de pm/V. No caso da técnica de *cantilevers*, é necessário o domínio tecnológico para a fabricação de estruturas auto sustentadas com o nitreto de alumínio. Portanto neste trabalho será utilizada a técnica capacitiva, que apesar de fornecer o coeficiente piezoelétrico indiretamente, é de fácil implementação como será mostrado a seguir.

Tabela 3 – Diversas formas de se medir o coeficiente piezoelétrico.

Método	Causa-Efeito
Laser [28]	Potencial-Deslocamento
Microscopia de Força atômica [29]	Potencial-Deslocamento
Cantilever [30]	Pressão-Carga
Carga [31]	Pressão-Carga Elétrica
Capacitivo [32][15]	Potencial-Variação da capacitância

Neste método, o coeficiente piezoelétrico é obtido através de um capacitor de placas paralelas com a camada dielétrica feita com o material piezoelétrico que se deseja caracterizar. O coeficiente é extraído através da variação da capacitância deste capacitor com e sem polarização DC.

Como é conhecido o comportamento de um capacitor com placas paralelas pode ser descrito pela equação [32]:

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{t} \quad (2.11)$$

onde

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (2.12)$$

Onde:

ε_0 = Permissividade do vácuo;

ε_r = Permissividade relativa ou constante do dielétrico;

ε = Permissividade absoluta;

A = Área do capacitor;

t = Espessura do dielétrico.

A partir do valor da capacitância obtida C_0 , através da equação (2.11), podemos calcular a permissividade do dielétrico, no caso do AlN, que em temperatura ambiente não apresenta variação da permissividade dielétrica quando exposto a um potencial DC [32]. Analisando a estrutura de um material, quando este é submetido a um campo elétrico, sofrerá variações em suas dimensões, como pode ser visto na Figura 16. Quando este campo elétrico é aplicado a esta estrutura, sua espessura aumenta em δt sua área diminui em δA [32].

Figura 16 – Resposta piezoelétrica em função de um campo elétrico. (a) sem polarização e (b) com polarização.

Essas modificações nas dimensões do dielétrico resultam na mudança da capacitância, que pode ser calculada usando a seguinte equação:

$$C_v = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r (A - \delta A)}{t + \delta t} \quad (2.13)$$

Assumindo a notação já mencionada dos coeficientes piezoelétricos, onde os índices 1, 2 e 3 representam os eixos cartesianos x, y e z respectivamente e que é assumido que o eixo definido por 3 é paralelo ao campo elétrico aplicado, conseguimos relacionar a variação da área (δA) e a variação da espessura (δt) com os coeficientes longitudinal (d_{33}) e transversal (d_{31}) pelas equações (2.14) e (2.15), onde o sinal negativo é devido à diminuição da área como representado na Figura 16.

$$\delta t = V |d_{33}| \quad (2.14)$$

$$\delta A = \frac{-V|d_{31}|A}{t} \quad (2.15)$$

Levando em consideração que há conservação do volume do material, podemos chegar à relação estabelecida em (2.16), a qual é válida para cerâmicas PZT e uma boa aproximação para o AlN [32]. Em casos que não seja feita essa suposição, para valores mais precisos, utilizamos a relação em (2.17), onde x varia entre 2 e 2,5 [32].

$$|d_{33}| = 2|d_{31}| \quad (2.16)$$

$$|d_{33}| = x|d_{31}| \quad (2.17)$$

Ou seja:

$$\frac{\delta t}{t} = 2 \frac{\delta A}{A} \quad (2.18)$$

$$\frac{\delta t}{t} = x \frac{\delta A}{A} \quad (2.19)$$

Reescrevendo a equação (2.13):

$$C_v = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A \left(1 - \frac{\delta A}{A}\right)}{t \left(1 + \frac{\delta t}{t}\right)} \quad (2.20)$$

$$C_v = C_0 \frac{\left(1 - \frac{\delta A}{A}\right)}{\left(1 + \frac{\delta t}{t}\right)} \quad (2.21)$$

Sendo:

$$C_r = \frac{\left(1 - \frac{\delta A}{A}\right)}{\left(1 + \frac{\delta t}{t}\right)} \quad (2.22)$$

Onde C_r é a razão entre C_v e C_0 .

Inserindo a equação (2.19) na equação (2.22) se obtém:

$$\delta t = t \frac{(1 - C_r)}{(x^{-1} + C_r)} \quad (2.23)$$

$$\delta A = A \frac{(C_r - 1)}{(C_r + x)} \quad (2.24)$$

Portanto conhecendo a relação C_r (C_v/C_0), que pode ser obtida experimentalmente, o valor da área do capacitor e a espessura, é possível calcular δt (equação (2.23)) e δA (equação (2.24)) e a partir destes calcular os coeficientes piezoelétricos d_{33} (equação (2.14)) e d_{31} (equação (2.15)).

Na Figura 17 é observado a curva experimental da capacitância em função da frequência de um capacitor com dielétrico de AlN, podemos notar que há uma variação entre a capacitância sem aplicação de tensão (C_0) com a com aplicação de 2V ao longo da frequência.

Figura 17 – Capacitância em função da frequência de um capacitor com dielétrico de AlN, onde C_0 é a capacitância sem tensão e C_v , a capacitância com 2V [15].

CAPÍTULO 3 - DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL E METODOLOGIA

Os filmes de AlN foram produzidos pela técnica de r.f. *Magnetron Sputtering* reativo, utilizando um alvo de alumínio (99,99%) em atmosfera de argônio e nitrogênio. Uma relação de 70 sccm de argônio e 30 sccm de nitrogênio foi usada como mistura de gás. A distância do alvo para a amostra foi 53 mm. Três séries de deposições foram produzidas, variando em cada uma delas os seguintes parâmetros: a temperatura de deposição, a pressão de processo e a densidade potência de r.f., como é indicado na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros de deposição com alvo de alumínio.

<i>Amostras</i>	<i>Potência de r.f. (W/cm²)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Pressão (mTorr)</i>	
IC1	1,23 (100W)	250	2	Série de Temperatura
IC2	1,23	200	2	
IC3	1,23	300	2	
IC1	1,23	250	2	Série de pressão de processo
IC4	1,23	250	0,5	
IC5	1,23	250	5	
IC1	1,23	250	2	Série de potência de r.f.
IC6	0,86 (70W)	250	2	
R1	1,60 (130W)	250	2	

Os filmes foram depositados em substratos de silício (100) tipo P. Para remover qualquer contaminação orgânica e inorgânica da superfície, os substratos de silício passaram pelo processo de limpeza padrão RCA. Primeiramente, foram realizadas medidas em um perfilômetro Tencor, modelo Alpha Step 500, localizado no Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, para determinar as espessuras dos filmes, a partir das quais, foram obtidas as taxas de deposição do filme. Posteriormente foi utilizado um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) da BIO RAD modelo QS 300,

pertencente ao Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, com o objetivo de avaliar quais ligações químicas presentes no filme. Depois foram estudadas as orientações cristalográficas por difração de raios X em um difratômetro de Raios X Rigaku, modelo Ultima+ com radiação do Cu K α (1,5418Å), pertencente ao Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da Universidade de São Paulo. E por fim foram realizadas medidas de AFM em um SPM, pertencente ao laboratório de filmes finos do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, com o objetivo de estudar a morfologia da superfície do nitreto de alumínio.

Depois de determinar os parâmetros para o crescimento de um filme de AlN com orientação 002, foram realizadas medidas elétricas do coeficiente piezoelétrico, através da fabricação de capacitores de placas paralelas com diversas áreas, onde o dielétrico é o nitreto de alumínio. O coeficiente piezoelétrico foi extraído de forma indireta, com a aplicação de um campo elétrico, a espessura do dielétrico varia, variando assim a sua capacitância. Para isto foi utilizado um analisador CV, modelo 590 com fonte interna, que variou de 0 a 15 V a uma frequência de 1MHz, pertencente ao departamento de sistemas eletrônicos da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Os capacitores de placas paralelas utilizados para obtenção do coeficiente piezoelétrico foram fabricados sobre substrato de Si (100), utilizando as seguintes etapas de processo:

1. Deposição da primeira camada de molibdênio sobre com espessura de aproximadamente 150 nm pela técnica de *sputtering*, utilizando um fluxo de argônio de 10 sccm a uma pressão de 2 mTorr e uma densidade de potência de r.f. de 1,23 W/cm²;
2. Foram fabricados três tipos de dielétricos de nitreto de alumínio, como pode ser visto na Tabela 5, todos com uma distância do alvo para a amostra de 53 mm, fluxo de 70 sccm de argônio com 30 sccm de nitrogênio e pressão de processo de 2 mTorr. Foi utilizada máscara mecânica para que ficasse exposto o primeiro contato do molibdênio.

Tabela 5 – Parâmetros para fabricação dos dielétricos dos capacitores.

<i>Amostras</i>	<i>Potência de r.f. (W/cm²)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>DC bias (V)</i>
C03	1,23 (100W)	-	-178
C05	1,23 (100W)	-	-114
C09	2,16 (176W)	-	-180

3. Nesta etapa foi utilizada a técnica de litografia lift-off, onde foi depositado fotoresiste, neste foi utilizada máscara inversa para fotolitografia, definindo as regiões onde seria depositado o molibdênio, logo após depositado molibdênio e por fim o fotoresiste foi retirado, ficando assim molibdênio somente nas regiões de contato. Na Figura 18 é apresentado um esquema com estas etapas de processo.

Deposição de Mo

Deposição do AlN.

Deposição de fotoresiste.

Fotogravação do fotoresiste.

Deposição de Mo.

Remoção do fotoresiste.

Figura 18 – Esquema das etapas de processo para fabricação dos capacitores.

Na Figura 19 é apresentada a máscara inversa utilizada para a definição dos capacitores.

Figura 19 – Máscara inversa dos capacitores utilizada neste trabalho.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Taxa de deposição

Como mencionado anteriormente, a taxa de deposição foi obtida determinando a espessura dos filmes por meio das medidas de perfilômetria e dividindo estas pelo tempo de processo de deposição.

Nas figuras Figura 20, Figura 21 e Figura 22 são apresentados os resultados da variação da taxa de deposição em função dos parâmetros de deposição estudados.

Na Figura 20 é apresentada uma curva da variação da taxa de deposição dos filmes em função da temperatura de deposição. Pode-se observar que ao aumentar a temperatura de 200°C a 250°C há um aumento na taxa de deposição, seguido de uma diminuição ao se depositar o filme a 300°C. A partir destes resultados foi concluído que a 300°C há uma provável maior compactação do filme depositado.

Figura 20 - Variação da taxa de deposição em função da temperatura de deposição.

Na Figura 21 é apresentada uma curva da variação da taxa de deposição em função da potência de rf. Podemos observar que com o aumento da potência de r.f, há um aumento da taxa de deposição, o que é coerente, pois ao aumentar a potência, aumenta a energia com o que os íons do plasma incidem contra o alvo, aumentando a quantidade de material que é ejetado do alvo e consequentemente que se deposita sobre o substrato.

Figura 21 - Variação da taxa de deposição com a potência de rf.

Na Figura 22 é mostrada a variação da taxa de deposição em função da pressão de processo. Nessa figura é observada a diminuição da taxa de deposição com o aumento da pressão, o que é atribuído ao fato de que com o aumento da pressão o livre caminho médio (λ) dos átomos de Al ejetados do alvo diminui. Um λ menor leva a uma menor direcionalidade dos átomos de Al, e, portanto, uma menor taxa de deposição sobre a amostra que se encontra acima do alvo.

Figura 22 - Variação da taxa de deposição com a pressão.

4.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 23 são mostrados os espectros de FTIR correspondentes às amostras da série de variação de temperatura. Duas bandas principais de absorção podem ser observadas, uma em 676 cm^{-1} e outra em 885 cm^{-1} . Todos os espectros do FTIR apresentados neste trabalho foram normalizados pela espessura dos filmes. Como explicado no Capítulo 2, as bandas do espectro de infravermelho estão relacionadas com os modos vibracionais das ligações atômicas presentes no material. É reportado na literatura que o AlN cristalino exibe modos ativos no infravermelho centrados nos comprimentos de onda : 610 , 670 , 890 e 910 cm^{-1} que correspondem aos modos vibracionais A1 (TO), E1 (TO), A1 (LO) e E1 (LO) respectivamente [33]. Assim as bandas observadas são atribuídas aos modos E1 (TO) e A1 (LO) da ligação Al-N respectivamente. Também se observa um pequeno ombro em 607 cm^{-1} para a amostra obtida a 250°C , que é relacionado ao modo A1 (TO). Observa-se que a amostra produzida a 250°C apresenta menor largura a meia altura e maior intensidade relativa do pico em 676 cm^{-1} . O pico negativo em 1107 cm^{-1} .

cm^{-1} é devido à diferença de espessura do óxido nativo presente na amostra de referência e a analisada.

Figura 23 – Espectro de FTIR para variação da temperatura.

Nas Figura 24 e Figura 25 são apresentados os espectros de FTIR para as séries de potência de r.f. e de pressão de processo. É observado nestas duas figuras um comportamento muito similar com o da série de temperatura, aparecem as mesmas bandas e há uma maior absorção para a potência de r.f de 1,23 W/cm² e a pressão de 2 mTorr respectivamente.

Figura 24 – Espectro de FTIR para variação da potência de r.f.

Figura 25 – Espectro de FTIR para variação da pressão de processo.

Analizando os resultados de FTIR das três séries de deposição foi verificado que os filmes de AlN produzidos com 250°C, 1,23 W/cm² e 2 mTorr apresentaram uma maior absorção E1 (TO).

4.3. Difração de Raios X

A difração de raios X foi utilizada neste trabalho para identificar as orientações cristalinas presentes no filme, característica muito importante, porque está diretamente correlacionada com o coeficiente piezoelétrico do material.

Os difratogramas foram obtidos com radiação Cu K α de 1,5418Å e os resultados são apresentados de acordo com as séries de deposição.

Os principais picos de difração de AlN para $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$,ocorrem em 33,2°, 36,0°, 37,9°, 49,8°, 59,3°, 66,0°, 71,4°, relacionados às orientações [100], [002], [101], [102], [110], [113] e [112] respectivamente [34] . O difratograma do alumínio puro pode apresentar picos em 38,4°, 44,7°, 65,1° e 78,2°, relacionados às orientações [111], [200], [220] e [311] respectivamente . Os picos de difração para ângulos (2θ) maiores que 60° tem baixa intensidade e não foram detectados, assim

neste trabalho os difratogramas são mostrados até 60°. Analisando a posição dos picos de AlN e Al, é observado que não há sobreposição dos picos.

Na Figura 26 são apresentados os difratogramas para a série de variação de temperatura. São observados picos em 36°, 37,9°, 49,8°, relacionados às orientações [002], [101] e [102] do AlN respectivamente. Embora em 33,2° ocorra a difração (100) do AlN, o pico observado também pode estar relacionado à segunda ordem de reflexão do substrato de silício (100).

Figura 26 – Difratograma para variação da temperatura.

Como se sabe que a energia de formação do plano (002) para a estrutura *Wurtzite* do AlN é maior do que as dos planos (101) ou (100) [20], temos que maiores energia irão produzir orientação preferencial [002]. Isto pode explicar o porquê não há orientação [002] para uma potência de r.f. de $0,86 \text{ W/cm}^2$ e filmes com alta orientação [002] são obtidos para maiores potências de r.f., como observado na Figura 27.

A estrutura *Wurtzite* hexagonal do AlN tem dois tipos de ligações Al-N, chamadas B1 e B2, com a energia da ligação B2 relativamente menor. Nesta estrutura o plano (100) é composto por ligações B1, enquanto os planos (002) e (101) consistem em uma mistura de ligações B1 e B2. Acredita-se que energia excessiva no sistema da deposição quebre a ligação mais fraca, como a B2 [20].

Isto explica a redução do pico de difração (002) para temperaturas de deposição mais elevadas e para potência de r.f. maiores que $1,23\text{W/cm}^2$.

Figura 27 – Difratoograma para variação da potência de r.f.

Na Figura 28 são apresentados os difratogramas para filmes produzidos com potência de r.f. de $1,23\text{ W/cm}^2$ e temperatura de 250°C , de acordo com a variação da pressão de processo. Analisando os difratogramas, observa-se o aparecimento dos mesmos picos que nos difratogramas anteriores.

Figura 28 – Difratoograma para a variação da pressão de processo.

A partir destes dados foi calculado para todas as amostras, o grau de texturização, que pode ser obtido comparando os difratogramas obtidos com os resultados com um material totalmente aleatório, ou seja, que não apresente crescimento preferencial em nenhuma orientação. Para realizar esta comparação devemos obter todas as áreas dos picos referentes ao material e somá-las, que será chamada de A_T (área total) e então cada área referente a cada pico é dividida por esta área total. A área e a largura a meia altura (*FWHM – Full Width Half Maximum*) foram obtidas ajustando o pico a uma lorentziana. Já para um filme totalmente aleatório, utilizamos a intensidade de cada pico do padrão fornecido pelo Centro Internacional de Dados de Difração (ICCD – *International Centre for Diffraction Data*). Portanto, se um material possui uma orientação preferencial, seu grau de texturização deve ser maior do que o de um material totalmente aleatório. E também, o tamanho do grão cristalográfico para a orientação [002], que pode ser obtido através da equação (2.8). Estes valores são apresentados na Tabela 6, onde se observa que o tamanho de grão cristalográfico variou de aproximadamente 10 nm a 50 nm.

Tabela 6 – Texturização e tamanho de grão das amostras.

Orientação	Padrão aleatório policristalino	Amostra 300°C	Amostra 250°C	Amostra 200°C
(100)	0,33	--	--	--
(002)	0,20	1	0,98	1
(101)	0,26	--	0,007	--
(102)	0,08	--	0,013	--
(110)	0,13	--	--	--
Tamanho de grão		334	421	307

orientação (002) [Å]				
Orientação	Padrão aleatório policristalino	Amostra 1,6W/cm ²	Amostra 1,23W/cm ²	Amostra 0,86W/cm ²
(100)	0,33	--	--	--
(002)	0,20	1	0,98	--
(101)	0,26	--	0,007	--
(102)	0,08	--	0,013	--
(110)	0,13	--	--	--
Tamanho de grão orientação (002) [Å]		314	421	--
Orientação	Padrão aleatório policristalino	Amostra 5 mTorr	Amostra 2 mTorr	Amostra 0,5 mTorr
(100)	0,33	--	--	--
(002)	0,20	1	0,98	--
(101)	0,26	--	0,007	1
(102)	0,08	--	0,013	--
(110)	0,13	--	--	--
Tamanho de grão orientação (002) [Å]		489	421	99

As amostras a 200°C e 300°C possuem alto grau de texturização para a orientação [002], porém analisando a intensidade, podemos inferir que a amostra a 200°C apresenta uma maior quantidade de material nesta direção.

Do mesmo modo, podemos observar que para uma variação de densidade de potência de r.f. as amostras de 1,60 W/cm² e 1,23 W/cm² possuem alto grau de

texturização para a orientação [002], com a amostra de $1,60 \text{ W/cm}^2$ sendo mais preferencial nesta direção, apesar da amostra de $1,23 \text{ W/cm}^2$ apresentar uma maior intensidade. E a amostra de $0,86 \text{ W/cm}^2$ não apresenta nenhuma orientação, ou seja, o material é amorfo.

Com relação ao grau de texturização da variação de pressão de processo, a pressão de 5 mTorr apresenta um maior grau de texturização para a orientação [002], apesar da amostra de 2 mTorr apresentar uma maior intensidade.

Por fim, podemos concluir que todas as amostras possuem orientação preferencial [002], com exceção da amostra a $0,86 \text{ W/cm}^2$, que é amorfa e da de $0,5 \text{ mTorr}$, que possui orientação preferencial [101], porém a amostra a 200°C , 2 mTorr e $1,23 \text{ W/cm}^2$ é a amostra que possui uma intensidade maior do pico, havendo mais material texturizado, conforme análise dos dados de intensidade normalizados pelas espessuras das amostras.

4.4. Microscopia de Força Atômica (AFM)

A técnica de AFM foi utilizada neste trabalho para avaliar a morfologia da superfície dos filmes de nitreto de alumínio produzidos.

O modo utilizado foi o AFM de contato, onde a análise é baseada na correção das alturas, movendo a amostra a cada valor de z, onde a deflexão do cantilever é mantida constante durante a varredura. A correção em z junto com a posição (x,y) é guardada, gerando a imagem topográfica da superfície da amostra.

As imagens aqui apresentadas possuem $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, estas em sua maioria possuem grãos com formato arredondado. As imagens 3D foram feitas pelo programa WSxM 5.0 [36]. As amostras ainda apresentam áreas onde provavelmente ocorreram aglomerações dos grãos e formaram regiões com um formato mais pontiagudo.

Na Figura 29 são mostradas as imagens topográficas da superfície de nitreto de alumínio para a série de variação da temperatura. Pode ser observado que a amostra obtida a 200°C , que obteve uma maior orientação [002] de acordo com a

análise de raios X, apresenta uma melhor distribuição dos grãos, quase não possuindo regiões pontiagudas, como as presentes na amostra obtida a 250°C.

Figura 29 – Imagens da superfície de nitreto de alumínio para variação da temperatura. (a) 200°C, (b) 250°C, (c) 300°C.

Na Figura 30 são observadas as imagens topográficas da superfície de nitreto de alumínio para a série de variação da pressão de processo, comparando com os resultados obtidos por difração de raios X, é observado que há uma queda da orientação [002] e da qualidade cristalina dos filmes com o aumento das regiões mais pontiagudas. Analisando a amostra (d) 0,5 mTorr, a qual apresenta estas regiões em toda sua superfície, vemos que no difratograma da Figura 28 não há a orientação [002].

Figura 30 - Imagens da superfície de nitreto de alumínio para variação da pressão de processo.
(d) 0,5 mTorr, (e) 2 mTorr, (f) 5 mTorr.

O mesmo comportamento é observado na Figura 31, onde são mostradas as imagens topográficas da superfície de nitreto de alumínio para a série de variação da potência de r.f., a amostra que possui maior orientação [002] é a que possui menos regiões pontiagudas.

Figura 31 - Imagens da superfície de nitreto de alumínio para variação da potência de r.f. (g) 0,86 W/cm², (h) 1,23 W/cm², (i) 1,60 W/cm².

4.5. Determinação dos coeficientes piezoelétricos dos filmes de AlN

Como citado no item 2.6, a piezoelectricidade foi obtida por um método indireto, o qual é estimado analisando a variação da capacitância pela aplicação de um campo elétrico num capacitor com dielétrico de nitreto de alumínio. Com a aplicação deste campo elétrico, se o material for piezoelétrico, sofrerá uma mudança na sua espessura, variando consequentemente a capacitância. Para isto foi utilizado um analisador CV, modelo 590 com fonte interna, que variou de 0 a 15 V a uma frequência de 1MHz, pertencente ao departamento de sistemas eletrônicos da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Na Tabela 7 são apresentados os parâmetros de deposição e a espessura dos filmes dos capacitores fabricados, lembrando que para todos eles foram mantidos

constantes a distância do alvo para a amostra de 53 mm, os fluxos de 70 sccm de argônio e 30 sccm de nitrogênio e a pressão de processo de 2 mTorr.

Tabela 7 – Parâmetros e espessura dos filmes dos capacitores fabricados.

<i>Amostras</i>	<i>Potência de r.f. (W/cm²)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>DC bias (V)</i>	<i>Espessura dos contatos (nm)</i>	<i>Espessura do dielétrico (nm) Experimental Medidas no MEV</i>	<i>Espessura do dielétrico (nm) teórica</i>
C03	1,23 (100W)	-	-178	150	259,8	264,5
C05	1,23 (100W)	-	-114	150	176,6	181,8
C09	2,16 (176W)	-	-180	150	212,8*	238,7

*A espessura do C09 não foi medida no MEV, foi estimada pela taxa de deposição, por isto o erro do valor teórico comparado ao valor experimental foi maior.

Na Figura 32 são apresentados os difratogramas dos filmes dielétricos dos capacitores fabricados, é observado que o dielétrico depositado com menor DC bias (C05) é amorfo, entanto que para maiores DC bias, temos o aumento da cristalinidade com orientação [002], como pode ser visto para os dielétricos correspondentes aos capacitores C03 e C09. Outro fator muito importante a ser mencionado é que dependendo da energia fornecida só pela densidade de potência de r.f. (DC bias), conseguimos obter filmes com alta orientação [002] sem precisar de temperatura.

Figura 32 – Difratoograma dos capacitores fabricados.

Na Figura 33 é apresentada a curva de capacitância em função da tensão aplicada para os capacitores fabricados com o filme C03. Neste caso, foram medidos oito capacitores, cinco para área de $(450 \times 450) \mu\text{m}^2$ e três para $(200 \times 100) \mu\text{m}^2$, portanto os valores estão normalizados pela área. Na Figura 34, é observada a variação da capacitância para os capacitores fabricados com o filme C05 e na Figura 35 para os fabricados com o filme C09. Foram medidos cinco capacitores de mesma área para o C05 e sete para o C09. A curva apresentada é a média destes pontos, onde foi realizado um ajuste linear, a partir do qual o valor do coeficiente piezoelétrico é estimado. É possível observar um erro considerável na medida, principalmente para o C09. Foi observado também que para áreas maiores que $(450 \times 450) \mu\text{m}^2$ os capacitores apresentam furos no dielétrico, impossibilitando a medida. Para valores menores que este, um fator a ser observado é que não há grande variação do coeficiente piezoelétrico para as diversas áreas.

Figura 33 – Variação da capacitância em função da tensão para C03.

Figura 34 - Variação da capacitância em função da tensão para C05.

Figura 35 - Variação da capacitância em função da tensão para C09.

Aplicando a teoria descrita em 2.6 para estimar o coeficiente piezoelétrico d_{33} e d_{31} , foram obtidos os seguintes valores:

C03	$d_{33} = 4,76 \pm 0,70 \text{ pm/V.}$	$d_{31} = 2,38 \pm 0,35 \text{ pm/V.}$
C05	$d_{33} = 2,88 \pm 0,44 \text{ pm/V.}$	$d_{31} = 1,44 \pm 0,22 \text{ pm/V.}$
C09	$d_{33} = 5,88 \pm 2,37 \text{ pm/V.}$	$d_{31} = 2,94 \pm 1,19 \text{ pm/V.}$

É reportado na literatura que o AlN *bulk* apresenta um d_{33} de 5,7 pm/V [15] e d_{31} de 2,4 pm/V [18], como é observado, neste trabalho foram obtidos valores muito próximos a estes, principalmente para os filmes que apresentaram orientação [002] e podemos notar também uma dependência da cristalinidade nos coeficientes piezoelétricos, ou seja, o capacitor com dielétrico amorfo apresentou valor menor do que os capacitores com alta orientação [002]. Outro cálculo realizado foi o da constante dielétrica experimental do nitreto de alumínio, a qual foi obtida através da equação (4.1), na literatura esse valor é reportado como aproximadamente 8, ou seja, o erro nesta medida foi de 2,25%.

$$\varepsilon_r = \frac{tC_0}{\varepsilon_0 A} \quad (4.1)$$

$$\varepsilon_r = 7,82 \pm 0,06$$

CAPÍTULO 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões deste trabalho, assim como questões que ficaram em aberto e que poderiam ser a base para o início de novos trabalhos de pesquisa.

5.1. Conclusões

Filmes de AlN foram caracterizados por FTIR, difração de raios X e microscopia de força atômica. Estas técnicas nos permitiram identificar os parâmetros de deposição que nos levam a filmes finos com a orientação cristalográfica apropriada para maximizar as propriedades piezoelétricas.

A análise de FTIR indica que os parâmetros de deposição que produzem um material com maior densidade de ligações químicas do tipo E1 (TO) são: 250°C, 1,23 W/cm² e 2 mTorr.

Os resultados da difração de raios X mostraram que os filmes depositados a 200°C, 1,23 W/cm² e 2 mTorr tem uma maior orientação [002]. Esta orientação apresenta o maior coeficiente piezoelétrico. Podemos concluir que estes são os melhores parâmetros para a produção de filmes com maior coeficiente piezoelétrico.

Os resultados de AFM mostraram correlação com os resultados de difração de raios X, pelo fato de que há uma queda da orientação [002] e da qualidade cristalina dos filmes com o aumento das regiões mais pontiagudas nos filmes.

Foram obtidos os coeficientes piezoelétricos d_{33} e d_{31} que apresentaram correlação com a cristalinidade do filme. Este estudo nos permitiu fabricar filmes de AlN com alta orientação [002] a temperatura ambiente a partir de um alvo de Al.

5.2. Trabalhos futuros

Um aspecto que pode ser estudado é fabricar capacitores a partir de um alvo de nitreto de alumínio e comparar o coeficiente piezoelétrico com os de alvo de alumínio.

Outro aspecto que fica em aberto é medir este coeficiente através de outras técnicas, como por exemplo, a de *cantilevers*, onde esse material poderia ser aplicado na fabricação de estruturas suspensas simples.

Por último, a partir da caracterização estrutural, morfológica e elétrica aqui realizada, poder construir um dispositivo MEMS com este material, como por exemplo, ressonadores acústicos.

5.3. Publicações

- Rubens Martins, Marcus Vinicius Pelegrini, Inés Pereyra. “Deposição e caracterização de nitreto de alumínio obtido por magnetron Sputtering reativo visando sua aplicação em MEMS”, VIII Workshop de Pós-Graduação e Pesquisa do Centro Paula Souza (2013).

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] M. Pelegrini, “Estudo de materiais piezoelétricos da família iii-v obtidos por sputtering reativo visando sua aplicação em sensores e mems,” 2010.
- [2] P. Muralt, “Recent Progress in Materials Issues for Piezoelectric MEMS,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 5, pp. 1385–1396, May 2008.
- [3] S. Trolier-McKinstry and P. Muralt, “Thin Film Piezoelectrics for MEMS,” *J. Electroceramics*, vol. 12, no. 1/2, pp. 7–17, Jan. 2004.
- [4] J. . Eloy, “Status of the MEMS Industry: Evolution of MEMS Markets and of Industrial Infrastructure,” *S e n s o r s T r a n s d u c e r s*, vol. 86, no. 12, pp. 1771–1777, 2007.
- [5] W. J. Fleming, “Overview of automotive sensors,” *IEEE Sens. J.*, vol. 1, no. 4, pp. 296–308, 2001.
- [6] S. B. Fuller, E. J. Wilhelm, and J. M. Jacobson, “Ink-jet printed nanoparticle microelectromechanical systems,” *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 11, no. 1, pp. 54–60, 2002.
- [7] R. Bashir, “BioMEMS: state-of-the-art in detection, opportunities and prospects.,” *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 56, no. 11, pp. 1565–86, Sep. 2004.
- [8] P. F. Van Kessel, L. J. Hornbeck, R. E. Meier, and M. R. Douglass, “A MEMS-based projection display,” *Proc. IEEE*, vol. 86, no. 8, pp. 1687–1704, 1998.
- [9] R. C. Ruby, P. B. Sm, Y. Oshmyansky, A. Chien, A. Technologies, and C. St, “Thin Film Bulk Wave Acoustic Resonators (FBAR) for Wireless Applications,” pp. 813–821, 2001.
- [10] J. Rabe, S. Büttgenbach, J. Schröder, and P. Hauptmann, “Monolithic miniaturized quartz microbalance array and its application to chemical sensor systems for liquids,” *IEEE Sens. J.*, vol. 3, no. 4, pp. 361–368, 2003.
- [11] S. Tadigadapa and K. Mateti, “Piezoelectric MEMS sensors: state-of-the-art and perspectives,” *Meas. Sci. Technol.*, vol. 20, no. 9, p. 092001, Sep. 2009.
- [12] J. Molarius, J. Kaitila, T. Pensala, and M. Ylilammi, “Piezoelectric ZnO films by r.f. sputtering,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 14, pp. 431–435, 2003.
- [13] N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N. Y. Park, G. B. Stephenson, I. Stolitchnov, a. K. TagansteV, D.

- V. Taylor, T. Yamada, and S. Streiffer, "Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, 2006.
- [14] C.-C. L. Chung-Cheng Chang, Jung-Hua Wang, Mu-Der Jeng, "The Fabrication and Characterization of PZT Thin Film Acoustic Devices for Application in Underwater Robotic Systems," *Proc. Natl. Sci. Counc. ROC(A)*, vol. 24, no. 4, pp. 287–292, 2000.
- [15] M. Al Ahmad and R. Plana, "Vertical displacement detection of an aluminum nitride piezoelectric thin film using capacitance measurements," *Int. J. Microw. Wirel. Technol.*, vol. 1, pp. 5–9, Mar. 2009.
- [16] B. R. Tittmann and B. Reinhardt, "Nuclear Radiation Tolerance of Single Crystal Aluminum Nitride Ultrasonic Transducer," pp. 507–510, 2014.
- [17] J. C. Doll, B. C. Petzold, B. Ninan, R. Mullanpudi, and B. L. Pruitt, "Aluminum nitride on titanium for CMOS compatible piezoelectric transducers," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 20, p. 025008, 2009.
- [18] R. B. Karabalin, M. H. Matheny, X. L. Feng, E. Defa, G. Le Rhun, C. Marcoux, S. Hentz, P. Andreucci, and M. L. Roukes, "Piezoelectric nanoelectromechanical resonators based on aluminum nitride thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 2009, 2009.
- [19] M. Akiyama, K. Nagao, N. Ueno, H. Tateyama, and T. Yamada, "Influence of metal electrodes on crystal orientation of aluminum nitride thin films," *Vacuum*, vol. 74, no. 3–4, pp. 699–703, Jun. 2004.
- [20] X.-H. Xu, H.-S. Wu, C.-J. Zhang, and Z.-H. Jin, "Morphological properties of AlN piezoelectric thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 388, no. 1–2, pp. 62–67, Jun. 2001.
- [21] R. Kukla, "Magnetron sputtering on large scale substrates: an overview on the state of the art," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 93, no. 1, pp. 1–6, Aug. 1997.
- [22] "Manual do perfilometro Tencor modelo Alpha step 500." .
- [23] Pavia, Lampman, and Kriz, *Introduction to Spectroscopy*. pp. 13–23.
- [24] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*. 1956.
- [25] A. L. Patterson, "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination," vol. 56, pp. 978–982, 1939.
- [26] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, "Atomic Force Microscope," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no. 9, pp. 930–933, 1986.

- [27] H. Heinzelmann, "Atomic force microscopy: General aspects and application to insulators," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 6, no. 2, p. 275, Mar. 1988.
- [28] Z. Zhao, H. Chan, and C. Choy, "Determination of the piezoelectric coefficient d_{33} at high frequency by laser interferometry," *Ferroelectrics*, no. April 2013, pp. 37–41, 1997.
- [29] A. G. Agronin, Y. Rosenwaks, and G. I. Rosenman, "Piezoelectric Coefficient Measurements in Ferroelectric Single Crystals Using High Voltage Atomic Force Microscopy," *Nano Lett.*, vol. 3, no. 2, pp. 169–171, Feb. 2003.
- [30] M. Dubois and P. Muralt, "Measurement of the effective transverse piezoelectric coefficient e_{31} of AlN and Pb (Zr x , Ti $1-x$) / O₃ thin films," pp. 106–112, 1999.
- [31] D.-G. K. D.-G. Kim and H.-G. K. H.-G. Kim, "A new characterization of piezoelectric thin films," *ISAF 1998. Proc. Elev. IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelectr. (Cat. No.98CH36245)*, pp. 2–5, 1998.
- [32] M. Al Ahmad and R. Plana, "Piezoelectric coefficients of thin film aluminum nitride characterizations using capacitance measurements," *IEEE Microw. Wirel. Components Lett.*, vol. 19, no. 3, pp. 140–142, 2009.
- [33] T. Prokofyeva, M. Seon, J. Vanbuskirk, M. Holtz, S. Nikishin, N. Faleev, H. Temkin, and S. Zollner, "Vibrational properties of AlN grown on (111)-oriented silicon," *Phys. Rev. B*, vol. 63, no. 12, pp. 1–7, Mar. 2001.
- [34] "Base de dados JCPDS – ICDD, 25-1133." .
- [35] "Base de dados JCPDS – ICDD, 4-787." .
- [36] I. Horcas, "WSxM Nanotec," *Rev.Sci.Instrum.*78, 2007.