

MARCUS VINÍCIUS PELEGRINI

ESTUDO DE MATERIAIS PIEZOELÉTRICOS DA FAMÍLIA III-V
OBTIDOS POR *SPUTTERING* REATIVO VISANDO SUA APLICAÇÃO
EM SENSORES E MEMS

São Paulo
2010

MARCUS VINÍCIUS PELEGRINI

ESTUDO DE MATERIAIS PIEZOELÉTRICOS DA FAMÍLIA III-V
OBTIDOS POR *SPUTTERING* REATIVO VISANDO SUA APLICAÇÃO
EM SENSORES E MEMS

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

São Paulo
2010

MARCUS VINÍCIUS PELEGRINI

ESTUDO DE MATERIAIS PIEZOELÉTRICOS DA FAMÍLIA III-V
OBTIDOS POR *SPUTTERING* REATIVO VISANDO SUA APLICAÇÃO
EM SENSORES E MEMS

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

Área de concentração: Microeletrônica

Orientadora: Prof^a. Titular
Inés Pereyra

São Paulo
2010

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 agosto de 2010.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Pelegri, Marcus Vinícius

Estudo de materiais piezoelétricos da família III-V obtidos por sputtering reativo visando sua aplicação em sensores e mems /

**M.V. Pelegri. -- ed.rev. --São Paulo, 2010.
127 p.**

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

1. Engenharia elétrica 2. Microeletrônica 3. Processos de microeletrônica 4. Atuadores piezoelétricos I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II. t.

DEDICATÓRIA

Aos meus amados pais Reynaldo Pelegrini e Solidea Ap. Pelegrini por todo o amor e carinho a mim dedicados ao longo de minha vida.

AGRADECIMENTOS

À professora Inés Pereyra pela orientação, estímulo e principalmente pelas inúmeras conversas, tanto ligadas a assuntos profissionais quanto pessoais, que muito me auxiliaram no crescimento profissional e pessoal obtido durante esses dois anos de trabalho de mestrado.

Aos meus pais que tanto amo Reynaldo Pelegrini e Solidea Ap. Pelegrini, aos meus irmãos Marcelo e Eduardo, aos meus sobrinhos Natalia, Paulo Henrique, Luis Gustavo, Valentina e Giovana, e a minha namorada Lígia Fernandes por serem parte tão importante a minha vida.

Aos professores Dr. Marcelo Carreño, Dr. Marco Alayo e Dra. Marcia Fantini pela ajuda na interpretação dos resultados.

Aos amigos do grupo de Novos Materiais e Dispositivos Dra. Katia Franklin, Dra. Marcia Ribeiro, Dr. Alessandro Oliveira, Dr. Gustavo Rehder, Me. Hector Baez, Me. Alexandre Lopes, Me. Daniel Orquiza, Maria Armas, Murilo Mielli e Alexandre Gollub pela ajuda nas tarefas laborais principalmente pelos diversos momentos de descontração.

Ao chefe da manutenção do laboratório Pedro Cruz pelas diversas idéias que muito me ajudaram a desenvolver esse trabalho de mestrado.

Ao pessoal da sala limpa do Laboratório de Microeletrônica: Cristina, João, Marco, Rita e Tereza, pelo precioso apoio no processamento em sala limpa.

Aos meus amigos Sérgio Marques, Leice Amurin, André Solci, Ricardo Marques e Camila Previatti que mesmo sem poder me ajudar tecnicamente, me escutaram, e muito, nos momentos de dificuldade deste projeto.

À FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro.

*“Nenhum homem é uma ilha isolada;
cada homem é uma partícula do
continente, uma parte da terra... E por
isso não pergunte por quem os sinos
dobram; eles dobram por ti”*

John Donne

RESUMO

Neste trabalho, apresento um estudo sobre a fabricação e caracterização físico-química de filmes finos de nitreto de alumínio (AlN) obtidos pela técnica de pulverização catódica reativa por rádio frequência (*r.f sputtering*) utilizando um alvo de alumínio puro. Visto que o AlN é um material que apresenta piezoelectricidade e compatibilidade com a tecnologia MOS, o objetivo principal desse trabalho é definir os parâmetros de processo de deposição que resultem em um material com propriedades adequadas para sua utilização como elemento atuador e/ou sensor em sistemas micro eletromecânicos (MEMS).

O estudo da influência dos parâmetros de processo foi realizado em três etapas. Na primeira realizei um estudo preliminar sobre a influência da pressão de processo e potência de r.f. Na segunda etapa realizei um estudo sobre a influência da relação entre o gás reativo (N₂) e o pulverizante (Ar) nas características físico-químicas do material. Na 3ª etapa estudei o efeito da temperatura de deposição nas características do filme que apresentou as propriedades mais propícias para aplicações em MEMS.

Propriedades como índice de refração, composição química e *stress* residual não apresentaram grandes variações com a mudança da composição gasosa da atmosfera de deposição, no entanto, os resultados de difração de raios-X mostraram que os filmes obtidos com 30% de N₂ possuem maior cristalização na direção que apresenta maior piezoelectricidade, sendo assim, mais favorável para ser utilizado como sensor/atuador na fabricação de MEMS. No estudo sobre o efeito da

temperatura de deposição verificamos que o filme crescido a 250°C apresentou as melhores propriedades para as aplicações em MEMS desejadas.

Para finalizar o trabalho a constante piezoelétrica de carga foi obtida utilizando capacitores de placas paralelas de molibdênio e o AlN como dielétrico, obtendo um coeficiente piezoelétrico de carga d_{33} de 0,5 pm/V.

Palavras chave: Nitreto de alumínio. *Sputtering* reativo. Piezoeletricidade e MEMS

ABSTRACT

I present a study on the production and physicochemical characterization of aluminum nitride thin films (AlN) obtained by r.f. reactive magnetron sputtering, using a target of pure aluminum. Since AlN is a material that presents piezoelectricity and compatibility with MOS technology, the main objective of this work is to define the process parameters that will result in a material with properties suitable for its use as an actuator / sensor in micro electromechanical systems (MEMS).

The process parameters influence study was performed in three steps. First I conducted a preliminary study on pressure process and rf power influence. In the second step was studied the influence of the reactive (N_2) and sputtering (Ar) gas ratio on the material physical and chemical properties. Last but not least, I studied the temperature deposition effects in the AlN thin film obtained in the gas ratio which presented the most favorable properties for MEMS applications.

Properties such as refractive index, chemical composition and residual stress did not show considerable variations with changing in the atmosphere deposition, however X-ray diffraction results showed films obtained with 30% N_2 have higher crystallization in (002) direction, which is the one with greater piezoelectricity response and thus, more favorable to be used as sensor / actuator in MEMS fabrication. The study on deposition temperature effects has shown maximum (002) crystallization direction is achieved in films grown at 250 °C.

Piezoelectric coefficient was defined using parallel plate capacitors method using AlN as dielectric resulted in a d_{33} piezoelectric coefficient of 0,5 pm/V.

Keywords: Aluminum nitride, Reactive sputtering, Piezoelectricity and MEMS.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1-1 – Diagrama esquemático de uma micro-bomba (esquerda) e a fotografia de uma micro-bomba utilizando esse sistema de atuação.	20
Figura 1-2 – Representação de um cristal piezoelétrico em seu estado de equilíbrio (a), ao ser tracionado (b) e comprimido (c).....	22
Figura 1-3 – Representação cartesiana dos índices piezoelétricos.	24
Figura 1-4 – Material ferroelétrico antes (a), durante (b) e após (c) a polarização por uma fonte externa de tensão.....	24
Figura 1-5 – Representação das ligações entre os átomos de alumínio e nitrogênio (a) e da estrutura cristalina Wurtzite de sua célula unitária (b).....	28
Figura 2-1 – Diagrama da câmara de deposição utilizada na fabricação dos filmes de AlN deste trabalho.....	33
Figura 2-2 – Foto do equipamento de <i>sputtering</i> reativo utilizado na deposição dos filmes deste trabalho.....	34
Figura 2-3 – Representação do degrau definido para a medida de espessura.....	37
Figura 2-4 – Espectro típico de FTIR de um filme de nitreto de alumínio fabricado nesse trabalho.	39
Figura 2-5 – Representação ilustrativa dos modos vibracionais moleculares.	39
Figura 2-6 – Diagrama esquemático de um interferômetro de Michelson.....	40
Figura 2-7 – Diagrama esquemático de um Elipsômetro.	43

Figura 2-8 – Espectro ideal de RBS que leva em consideração somente os fatores físicos(a). Espectro real que leva em consideração as flutuações estatísticas e os fatores aleatórios(b).....	46
Figura 2-9 – Representação de um feixe de luz incidente, refletido e transmitido em uma amostra de espessura d	47
Figura 2-10 – Representação esquemática da transição entre a banda de condução e de valência de forma direta e indireta.	50
Figura 2-11 – Espectro da emissão de raios-X por um alvo de Molibdênio em função da tensão de aceleração aplicada ao alvo.....	55
Figura 2-12 – Ilustração da emissão de raios-X contínuo (a), e do decaimento eletrônico para emissão de raios-X característico (b).....	55
Figura 2-13– Difração de raios-X entre dois planos cristalográficos de um cristal com parâmetro de rede d	57
Figura 2-14 – Difratoograma de raios-X de uma amostra de nitreto de alumínio.....	58
Figura 2-15 – Exemplo da curva ajustada ao pico de difração referente a orientação (002).	59
Figura 2-16 – Deformação do substrato devido ao <i>stress</i> residual compressivo ou tensivo.	63
Figura 2-17 – Diagrama esquemático do sistema de alavanca óptica utilizada nas medidas de raio de curvatura do substrato.....	66
Figura 2-18 – Resposta piezoelétrica em função de um campo elétrico E (a) sem e (b) com aplicação de campo elétrico externo.	69

Figura 2-19 – Capacitância em função da frequência de um capacitor fabricado com dielétrico de AlN. C_0 é sua resposta sem aplicar potencial elétrico dc externo e C_V sua capacitância aplicado um potencial elétrico externo dc de 2 V.....	70
Figura 3-1 – Ilustração da máscara utilizada na litografia para definição dos capacitores utilizados na determinação do coeficiente piezoelétrico de carga, e da configuração final dos dispositivos.	76
Figura 4-1 – Taxa de deposição em função do fluxo de N_2 da 2ª série de deposições obtida por perfilometria e por elipsometria.	83
Figura 4-2 – Concentração percentual dos átomos de Al e N em função do fluxo de N_2	84
Figura 4-3 – Espectros de FTIR em função da composição gasosa da atmosfera de deposição.	86
Figura 4-4 – Representação da estrutura cristalográfica do nitreto de alumínio e dos planos cristalográficos (100) e (002).....	88
Figura 4-5 – Difractogramas dos filmes de AlN em função da composição da mistura gasosa da atmosfera de deposição.	89
Figura 4-6– Exemplo do ajuste de uma curva lorentziana a um pico de difração de modo a determinar o tamanho de grão cristalográfico e o grau de cristalização do filme.	91
Figura 4-7 – Fotos de HRTEM de secção transversal dos filmes 30/70 (a) e 70/30 (b).....	93

Figura 4-8 – Índice de refração em função da composição gasosa da atmosfera de deposição obtido por elipsometria.....	95
Figura 4-9– Índice de refração obtido através dos dados de transmitância para o filme fabricado em uma atmosfera de deposição composta por 20 % de N ₂ em função do comprimento de onda.....	96
Figura 4-10 – Coeficiente de absorção em função da energia do feixe incidente para a amostra 70/30	97
Figura 4-11 – <i>Stress</i> residual em função do fluxo de N ₂ na mistura gasosa.....	99
Figura 4-12 – Pontos experimentais da evolução da espessura corroída de AlN em função do tempo, e reta ajustada aos pontos para determinar sua taxa de corrosão para TMAH(10%wt) a 80°C.....	103
Figura 4-13 – MEV das linhas definidas em AlN por corrosão úmida em TMAH.....	104
Figura 4-14 – Espectros de FTIR do AlN depositados a 150°, 250° e 350°C para substrato de Si(100) (a), Si(111) (b).....	106
Figura 4-15 – Comparação entre os espectros de FTIR do filme depositado a 250°C sobre Si (100) e Si (111).	107
Figura 4-16 – Taxa de deposição em função da temperatura de deposição para os filmes fabricados com 70sccm de argônio e 30 sccm de nitrogênio.....	109
Figura 4-17 – Difratomogramas das amostras depositadas sobre (a) Si (100) e (b) Si (111) a 150°, 250° e 350°C.....	111
Figura 4-18 – Comparação entre os difratogramas de AlN depositado sobre Si (100) e Si (111).....	112

Figura 4-19 – Variação da capacitância em função da tensão aplicada entre as placas de um capacitor de placas paralelas utilizando o SiO ₂ como dielétrico.....	115
Figura 4-20 – Variação da capacitância em função da tensão aplicada entre as placas de um capacitor de placas paralelas utilizando o AlN como dielétrico.....	115
Figura 4-21 – Vista superior do capacitor fabricado para o estudo da piezoelectricidade do AlN. Os círculos destacam a presença de defeitos em sua superfície.....	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Diversos conceitos associados a medida do coeficiente piezoelétrico d_{xy}	67
Tabela 3.1 – Séries de deposição e seus parâmetros de processo.....	74
Tabela 3.2 – Relação dos tipos de substratos utilizados nas deposições.....	75
Tabela 4.1 – Parâmetros de deposição da primeira série de deposições e suas respectivas taxas de deposição.....	79
Tabela 4.2 – Grau de texturização na direção, e tamanho de grão na direção (002) dos filmes fabricados.	92
Tabela 4.3 – Largura a meia altura (FWHM) do pico de absorção referente a ligação Al-N.....	108
Tabela 4.4 – Grau de texturização e tamanho de grão cristalográfico na direção (002) dos filmes fabricados sobre Si (100) e Si (111).....	113

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO TEÓRICA E JUSTIFICATIVA.....	18
1.1. O nitreto de alumínio	26
CAPÍTULO 2 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	30
2.1. A técnica de deposição por <i>Sputtering</i>	30
2.2. Técnicas de caracterização	34
2.2.1. Perfilometria.....	35
2.2.2. Espectroscopia de absorção na região de infravermelho (FTIR)	37
2.2.3. Elipsometria	41
2.2.4. Espectroscopia por retro espalhamento Rutherford (RBS)	43
2.2.5. Absorção óptica na região do visível.....	47
2.2.6. Difração de raios-X (XRD)	53
2.2.7. Medida do <i>stress</i> residual	61
2.2.8. Determinação do coeficiente piezoelétrico.....	67
CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA	73
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	77
4.1. Estudo preliminar sobre as condições de deposição do AlN (1ª série de deposições)	77
4.2. Estudo sobre a influência da composição gasosa entre Ar e N ₂ nas propriedades físico/químicas do AlN (2ª série de deposições).....	81

4.2.1. Taxa de deposição.....	82
4.2.2. RBS.....	83
4.2.3. FTIR.....	85
4.2.4. Difração de raios X.....	87
4.2.5. Índice de refração	93
4.2.6. Espectroscopia na região do visível (Uv-Vis).....	96
4.2.7. <i>Stress</i> residual	98
4.2.8. Testes de Corrosão.....	101
4.3. Estudo da influência da temperatura de deposição nas características do AIN (3ª Série de deposições).....	104
4.3.1. FTIR	105
4.3.2. Taxa de deposição.....	108
4.3.3. Difração de raios-X	109
4.4. Determinação do coeficiente piezoelétrico de carga dos Filmes de AIN 113	
CAPÍTULO 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS	118
5.1. Conclusões.....	118
5.2. Sugestões para trabalhos futuros	120

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO TEÓRICA E JUSTIFICATIVA

O presente trabalho visa obter e determinar algumas das propriedades físico-químicas de filmes da família III-V obtidos pela técnica de pulverização catódica reativa, doravante denominada *sputtering* reativo, visando o desenvolvimento de sistemas micro eletromecânicos (MEMS) como sensores e atuadores. As propriedades físico-químicas dos filmes fabricados foram estudadas pelas técnicas de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), elipsometria, perfilometria, espectroscopia por retro espalhamento de Rutherford (RBS), difração de raios-X (XRD) e absorção na região do visível (UV-Vis).

Outras características também estudadas nesse trabalho foram o *stress* residual e a constante piezoelétrica de carga. Este estudo foi realizado junto ao Grupo de Novos Materiais e Dispositivos (GNMD), do laboratório de Microeletrônica do Departamento de Sistemas Eletrônicos da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LME/PSI/EPUSP).

A motivação em desenvolver esse trabalho esta fundamentada no fato de que os MEMS vêm adquirindo crescente aplicabilidade em diversas áreas tecnológicas. Do ponto de vista comercial esses dispositivos já são utilizados em diversas aplicações como, por exemplo, no acionamento de *airbags*, por meio de acelerômetros, em cabeças de impressão de impressoras jato de tinta, além de apresentar aplicações promissoras nas indústrias médica [1], automobilística, bélica e de comunicações [2,3]. Estes dispositivos também são utilizados no desenvolvimento de micro-sensores [4] e micro-atuadores [5], permitindo a interface homem-máquina na conversão de sinais elétricos em movimento e vice-versa.

As estruturas MEMS podem ser classificadas em dois grupos: sensores e atuadores.

No grupo dos sensores, as estruturas são desenvolvidas de modo a responderem, em geral, na forma de uma deformação física da estrutura a estímulos que podem ser tanto físicos quanto químicos. A resposta desses sensores podem ser observadas através de uma variedade de fenômenos físicos, dentre eles, se destacam os efeitos ópticos e elétricos. As estruturas e dispositivos desse grupo são projetados para apresentar mudanças na resistência elétrica (piezoresistividade), capacitância ou carga (piezoeletricidade), quando sujeitas a uma deformação por exemplo. Assim, projetando geometrias adequadas, podem ser obtidos dispositivos (sensores) sensíveis a diversas grandezas como, por exemplo: aceleração, pressão, temperatura, variação química, fluxo de gases entre outros.

Já os atuadores são dispositivos projetados geralmente para realizar algum trabalho e seu funcionamento usualmente é baseado em eletrostática, piezoeletricidade e forças térmicas ou magnéticas. São exemplos de atuadores: micro-chaves, posicionadores, micro-válvulas e micro-bombas. Esses dispositivos representam um papel vital para o avanço tecnológico em diversas áreas principalmente no campo da micro-fluídica [6], onde são utilizados para a fabricação das micro-bombas, responsáveis pela movimentação do fluido.

Na Figura 1-1 é apresentado um diagrama esquemático de uma micro-bomba bem como uma fotografia de um sistema micro-fluídico utilizando esse dispositivo.

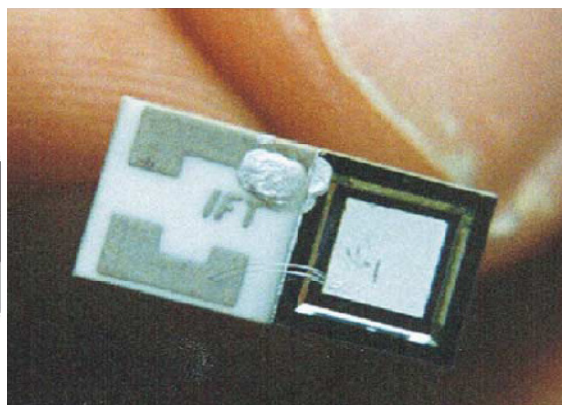
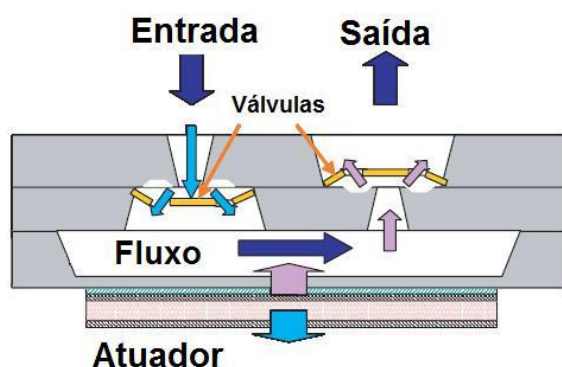


Figura 1-1 – Diagrama esquemático de uma micro-bomba (esquerda) e a fotografia de uma micro-bomba utilizando esse sistema de atuação [7].

O Grupo de Novos Materiais e Dispositivos (GNMD) vem desenvolvendo trabalhos na área de MEMS desde 2002, sempre utilizando filmes finos semicondutores e isolantes obtidos por Deposição Química a Vapor Assistida por Plasma (PECVD), seja como material estrutural ou como material de sacrifício e/ou mascaramento durante os processos de fabricação. A motivação para desenvolver MEMS baseados em materiais PECVD deriva da longa experiência do grupo na obtenção e otimização destes materiais. Em particular, foram desenvolvidos filmes com propriedades otimizadas e promissoras para aplicações em MEMS e MOEMS [8], a saber, filmes de carbeto de silício ($\alpha\text{-SiC:H}$) e oxinitreto de silício ($\alpha\text{-SiO}_x\text{N}_y$), os quais apresentam baixo *stress* interno, alta estabilidade mecânica e excelente seletividade em processos de corrosão química. Desta forma, nos últimos anos foram fabricadas desde estruturas passivas e genéricas relativamente simples utilizando uma única foto máscara, como grades, membranas, vigas, *cantilevers* e pontes auto sustentadas [9,10,11,12,13], até sistemas mais complexos como protótipos de micro-motores eletrostáticos [14], sistemas atuados por efeito

termoelétrico e que implementam movimento sincronizado (ciliar) [15,16,17], sistemas de micro-relés ópticos [18] e matrizes de micro-lâmpadas [19].

Tendo em vista a experiência que o grupo de pesquisa adquiriu no decorrer desses anos na fabricação de MEMS atuados termicamente, é de grande interesse incorporar novos materiais na produção desses dispositivos, ampliando assim, as possibilidades de acionamento dessas estruturas, pois uma das maiores desvantagens do acionamento térmico é a baixa resposta em frequência, limitada principalmente pela velocidade de dissipação térmica do material utilizado na fabricação do dispositivo. Dentre as diversas possibilidades de acionamento das estruturas MEMS, a que me despertou maior interesse foi a atuação piezoelétrica, devido à possibilidade de fabricação de dispositivos com alto sinal de saída, baixo ruído e principalmente alta frequência de operação.

O princípio de funcionamento de materiais piezoelétricos é relativamente simples, baseia-se no fato de que alguns materiais, ao serem expostos a um campo elétrico, apresentam uma deformação proporcional a esse sinal elétrico, sendo o inverso também verdadeiro, ou seja, ao se deformar esse mesmo material, ele produzirá uma variação no campo elétrico que o rodeia [20], como representado na Figura 1-2. Para ser piezoelétrico o material deve ser cristalino e sua rede cristalográfica deve possuir assimetria de cargas elétricas, como por exemplo, as redes hexagonais, a saber, aproximadamente 66% [21] das redes cristalinas conhecidas têm essa característica, e, portanto, apresentam algum grau de piezoeletricidade.

Devido ao fato dos cristais piezoelétricos não apresentarem obrigatoriamente simetria de cargas elétricas [20], ou seja, serem eletricamente anisotrópicos, a resposta a uma perturbação externa varia tanto com a direção da força em relação à

orientação cristalográfica, como com as diversas direções cristalográficas. Dessa maneira, as constantes físicas (constantes piezoelétricas), que relacionam o tipo de força aplicada (elétrica ou mecânica) com a intensidade da resposta do material apresentam dois sub-índices para caracterizá-las: o primeiro representa a direção do campo elétrico ou a direção de polarização gerada em resposta a um *stress* aplicado ao cristal, já o segundo representa a direção de deformação do material em resposta a um campo elétrico ou a direção da força aplicada no cristal. Geralmente campo elétrico e polarização são vetores, ou seja, tensores de ordem 1, no entanto deslocamento e *stress* são tensores de ordem 2, portanto, a princípio, a descrição desses tensores seria uma matriz [3x3], porém, como esses tensores são simétricos, eles podem ser reduzidos de ordem utilizando a notação de Voigt, passando a ser um vetor de ordem 6, com os pontos reescritos da seguinte maneira [20]:

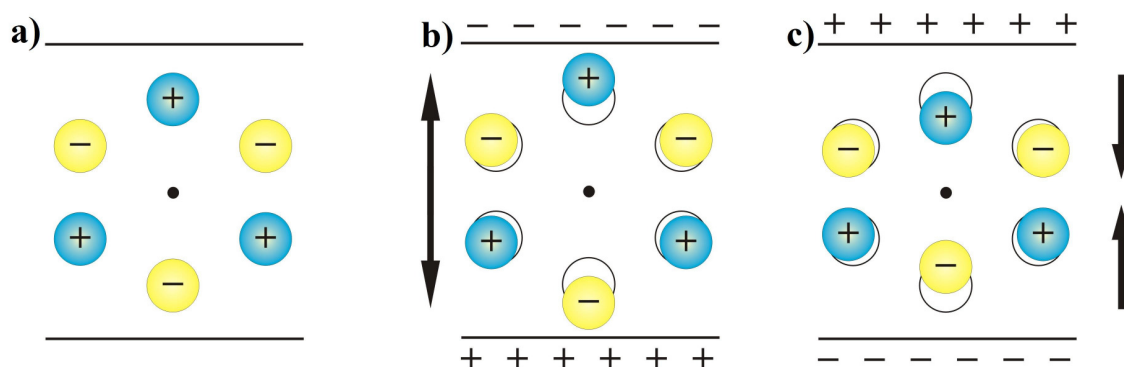


Figura 1-2 – Representação de um cristal piezoelétrico em seu estado de equilíbrio (a), ao ser traçado (b) e comprimido (c).

$$11 \rightarrow 1; 22 \rightarrow 2; 33 \rightarrow 3; 21 \text{ e } 12 \rightarrow 4; 23 \text{ e } 32 \rightarrow 5; 31 \text{ e } 13 \rightarrow 6$$

Representando o tensor *stress* ou deslocamento com a letra S temos:

$$\begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} \end{bmatrix} \rightarrow [S_1 \quad S_2 \quad S_3 \quad S_4 \quad S_5 \quad S_6]$$

Esses sub-índices têm o mesmo princípio do plano cartesiano, no entanto as coordenadas x , y e z são substituídas pelos números 1, 2 e 3 respectivamente, e os coeficientes 4, 5 e 6 representam forças de cisalhamento aplicadas aos eixos x , y e z respectivamente, como pode ser observado na Figura 1-3. A direção de polarização normalmente coincide com o eixo 3, o qual corresponde com o eixo de maior parâmetro de rede do cristal.

O coeficiente piezoelétrico de carga é mais usual na definição da piezoelectricidade de um material, representado pela letra “ d ”, que define a amplitude da deformação em função de um campo elétrico, ou a carga gerada em função de um *stress* aplicado ao cristal, por exemplo:

- d_{33} representa a polarização induzida na direção 3 por unidade de *stress* aplicado no eixo 3, cuja unidade é Coulomb por Newton [C / N], ou o deslocamento gerado no eixo 3 por unidade de campo elétrico aplicado no eixo 3, em metros por volt [m / V].
- d_{15} representa a polarização induzida na direção 1 por unidade de *stress* de cisalhamento aplicado no eixo 2, cuja unidade é Coulomb por Newton [C / N], ou deslocamento de cisalhamento gerado no eixo 2 por unidade de campo elétrico aplicado no eixo 1, em metros por volt [m / V].

Há uma grande variedade de materiais piezoelétricos desde cerâmicas policristalinas como o titanato zirconato de chumbo (PZT), cerâmicas cristalinas, cristais orgânicos, polímeros e até mesmo o osso humano. Em geral, sua classificação é feita em duas categorias: Ferroelétricos e não ferroelétricos.

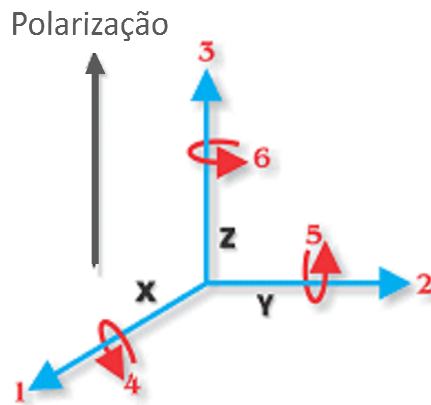


Figura 1-3 – Representação cartesiana dos índices piezoelétricos.

Nos materiais ferroelétricos, os domínios cristalográficos do material apresentam uma direção de polarização própria, resultante da presença de dipolos elétricos, possibilitando que sejam alinhados por um campo elétrico externo e assim permanecer mesmo após a remoção desse campo [22], como representado na Figura 1-4. Já os materiais não ferroelétricos não apresentam essa característica e, portanto, devem ser orientados no momento de sua fabricação, pois caso contrário, mesmo que cada cristal individualmente apresente um alto coeficiente piezoelétrico, o efeito no material como um todo será pequeno devido a anulação de movimentos em sentidos opostos.

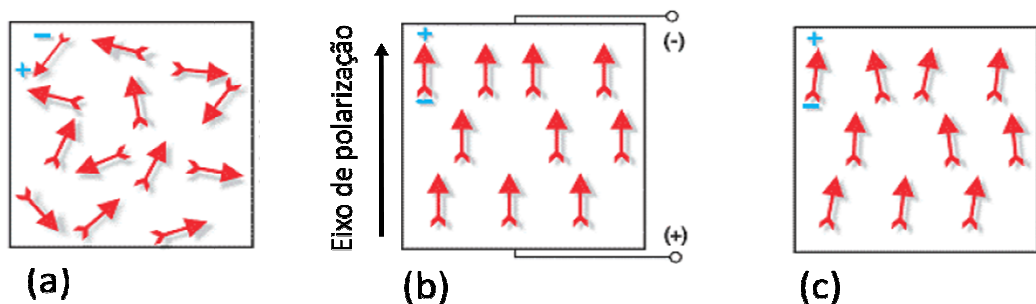


Figura 1-4 – Material ferroelétrico antes (a), durante (b) e após (c) a polarização por uma fonte externa de tensão.

Devido à grande quantidade de aplicações interessantes que a piezoelectricidade possibilita na fabricação de MEMS, novos materiais têm sido pesquisados para atender as novas necessidades do mercado que exigem dispositivos livres de chumbo (*lead free*) e cada vez menores. A crescente miniaturização dos dispositivos é um dos principais motivos que impedem que as cerâmicas atuais, como por exemplo, o titanato de bário, sejam utilizadas na fabricação de MEMS, pois, para serem obtidas, requerem temperaturas muito elevadas, em torno de 1000°C, e métodos de preparação não convencionais à indústria microeletrônica, dificultando, desta forma, a integração desses dispositivos com a eletrônica de controle, e impedindo também que o conhecimento em micro-fabricação atual seja utilizado na fabricação de MEMS utilizando esses materiais piezoelétricos.

Dentre esses novos materiais pesquisados compatíveis com os processos de microeletrônica, se destacam os materiais da família III-V. Em especial o grupo dos III-nitretos, representado pelo nitreto de alumínio (AlN), nitreto de gálio (GaN), nitreto de índio (InN) e nitreto de titânio (TiN), vem despertando bastante interesse dos pesquisadores devido ao fato de que os III-nitretos são capazes de se cristalizar na forma hexagonal Wurtzite. Uma das características dessa estrutura é a falta de centro de simetria de cargas, fazendo com que materiais dessa natureza geralmente apresentam propriedades como piezoelectricidade e piroelectricidade [23]. Outras características que fazem com que os III-nitretos se destaquem dentre os outros materiais da família III-V é a boa estabilidade térmica [24] e o alto ponto de fusão (~2800°C) [25], além do fato da banda de energia proibida (E_g) destas ligas variar em uma larga faixa de energia, desde 6,2 até 1,9 eV [26], o que possibilita que esses

materiais sejam utilizados tanto como isolantes ou como semicondutores, além das diversas aplicações ópticas como filtros e guias de onda.

Diversas técnicas de deposição têm sido reportadas na obtenção de filmes da família III-V, como, por exemplo, deposição química a vapor [27], epitaxia por feixe molecular [28], deposição assistida por feixe de íons e *sputtering* reativo [29]. Dentre esses processos de deposição, a técnica de *sputtering* reativo é a que tem apresentado os melhores resultados quanto ao crescimento desses filmes, pois possibilita que eles sejam depositados com alto grau de precisão [30], tanto na espessura, quanto na estequiometria.

1.1. O nitreto de alumínio

Dentro da família dos III-nitretos, o nitreto de alumínio (AlN) é o material que apresenta o maior coeficiente piezoelétrico, dureza elevada, resistência a corrosão e alta resistividade. Além dessas propriedades, esse material também apresenta grande potencial de aplicação na área de ondas acústicas de superfície (*surface acoustic waves* – SAW) devido a sua grande taxa de propagação acústica (aproximadamente 5500 m/s), e baixas perdas de transmissão, fazendo com que este material seja muito atrativo para aplicações em altas frequências, como, por exemplo, telefonia celular. Outra aplicação que vem sendo largamente estudada é sua utilização como dielétrico e/ou isolante para substituir do óxido de silício. A saber, o AlN apresenta condutividade térmica que varia entre 140 e 270 W/mK e uma constante dielétrica de aproximadamente 8 para uma frequência de 1KHz [31],

enquanto que o SiO_2 apresenta uma condutividade térmica de apenas 1,38 W/mK [32] e uma constante dielétrica de 3,9 [33], favorecendo, portanto, a utilização do AlN como substituto ao SiO_2 , pois, ao utilizarmos materiais com maior condutividade térmica, a dissipação de temperatura pelo dispositivo é efetuada de forma mais eficiente, fazendo com que falhas causadas por super aquecimento sejam reduzidas, além de aumentar o tempo de vida dos dispositivos. O *stress* desse material é mais uma característica muito interessante, pois, quando obtido pela técnica de *sputtering* reativo, pode ser variado de compressivo a tensivo de acordo com a pressão de processo [34] (fluxo de $\text{N}_2 + \text{Ar}$) viabilizando diversas aplicações na área de MEMS.

O AlN pode se cristalizar tanto na forma cúbica quanto na hexagonal, sendo que neste último caso sua estrutura também pode ser chamada de Wurtzite, pois o arranjo cristalino de seus átomos é o mesmo do mineral com esse nome. Na configuração hexagonal, devido à falta de centro de simetria de cargas, o material poderá apresentar comportamento piezoelétrico.

Na forma cristalina Wurtzite do AlN tanto os átomos de alumínio como os de nitrogênio apresentam hibridização do tipo sp_3 [35], com três orbitais semi-completos e o 1 orbital, vazio no caso do alumínio, e cheio no caso do nitrogênio. Assim cada átomo de nitrogênio está rodeado por outros quatro átomos de alumínio, como visto na

Figura 1-5 (a), com três ligações $\text{Al}_0\text{-N}_{(i)}$ e outras três $\text{Al}_{(i)}\text{-N}_0$ ($i= 1, 2$ e 3) com distância de 0,1885 nm, nomeadas de B1 e uma ligação $\text{Al}_0\text{-N}_0$ com 0,197 nm nomeada de B2, o ângulo $\text{N}_0\text{-Al}_0\text{-N}_{(i)}$ é de $107,7^\circ$ e o entre $\text{N}_{(i)}\text{-Al}_{(0)}\text{-N}_{(i)}$ é de $110,5^\circ$. O caráter distorcido do tetraedro formado pelas ligações Al-N é devido justamente pelo fato de um dos quatro orbitais ser diferente, pois a ligação química realizada entre o

orbital vazio do Al e o cheio do N, nomeada B2, tem um caráter mais iônico que as demais ligações, levando-a a ser menos energética que as demais e, portanto distorcendo a estrutura.

Na

Figura 1-5 (b) é apresentado o esquema da estrutura cristalina Wurtzite do AlN, com constantes de rede $a=b=0,3110$ nm e $c= 0,4980$ nm [36], e com as ligações do tipo B2 se estendendo paralelas ao eixo c .

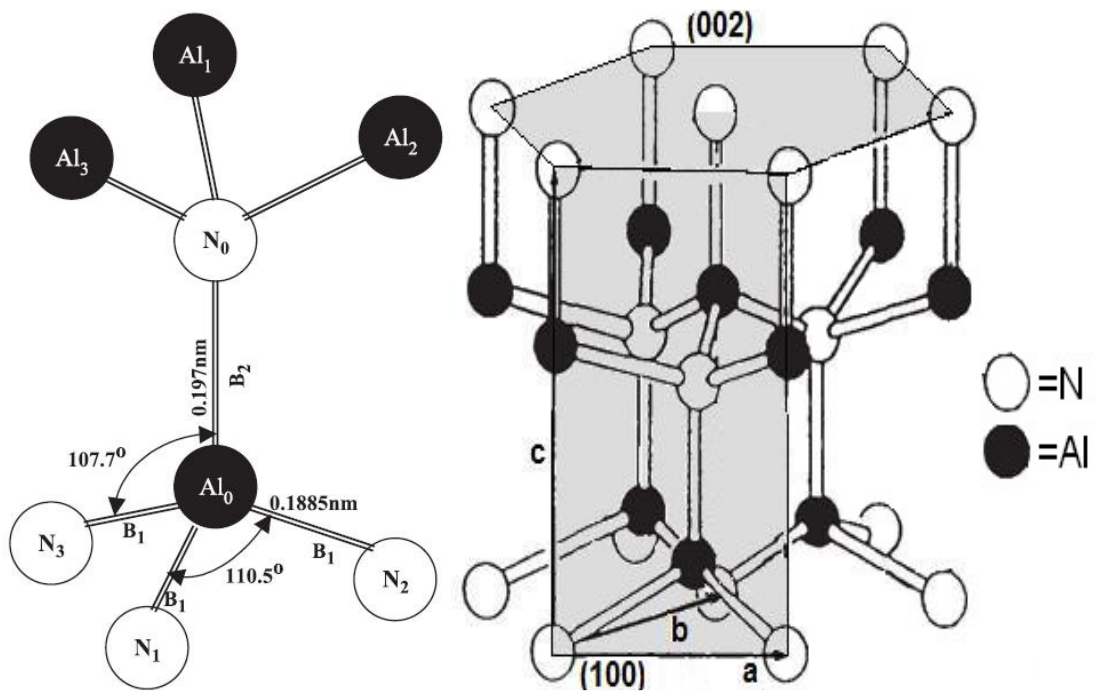


Figura 1-5 – Representação das ligações entre os átomos de alumínio e nitrogênio (a) e da estrutura cristalina Wurtzite de sua célula unitária (b).

Tendo em vista que o nitreto de alumínio é um material que se destaca dentre os demais compostos da família III-V devido as propriedades mencionadas e, embora ele possua uma constante piezoelétrica menor que as cerâmicas PZT, $d_{33}= 5,7$ e 30 pm/V [73,74] respectivamente, ao contrário das cerâmicas PZT, o AlN é compatível com a tecnologia CMOS [37]. Todas essas qualidades aliadas fazem com que seja muito interessante fabricar estruturas MEMS utilizando esse material, de

modo a acioná-las piezoeletricamente, possibilitando assim aplicações como, por exemplo, sensores e atuadores piezoelétricos [38,39].

Desta forma, pelas diversas possibilidades que se abrem ao utilizar o AlN, neste projeto de mestrado produzi este material, pela técnica de *sputtering* reativo, e o caracterizei visando obter propriedades como alta piezoeletricidade, *stress* residual controlado, entre outras características, de modo a utilizá-lo como elemento ativo (piezoelétrico) na fabricação de MEMS.

CAPÍTULO 2 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo é dedicado a apresentação dos procedimentos experimentais utilizados nesse trabalho, o qual será organizado da seguinte maneira: primeiramente será apresentada uma breve descrição do princípio de funcionamento da técnica de deposição por pulverização catódica, mais conhecida como “*sputtering*”, utilizada na fabricação dos filmes desse trabalho, bem como a apresentação do sistema de deposição utilizado. Em seguida, serão apresentadas os métodos de caracterização utilizados, seu princípio de funcionamento, e o objetivo de utilizá-los na análise das propriedades dos filmes fabricados.

2.1. A técnica de deposição por *Sputtering*

A deposição por pulverização catódica, doravante denominada de *sputtering*, é uma técnica de deposição física a vapor (PVD - Physical Vapor Deposition) [40] para obtenção de filmes finos. Essa técnica se baseia no choque de átomos ionizados altamente energéticos de um gás contra a superfície de um alvo. Como a energia desse choque é suficientemente alta para romper as ligações químicas entre os átomos do alvo, eles são ejetados em todas as direções, inclusive aquela em que se encontra o substrato, ao se encontrarem com uma superfície qualquer eles perdem parte de sua energia ao se adsorverem, se condensam, e formam o filme desejado. Geralmente o gás utilizado nessa técnica de deposição é inerte e pesado, de modo a não reagir com o alvo e transferi-lo a maior energia possível. No entanto, quando

se deseja depositar um filme com composição química diferente daquela do alvo, um gás reativo pode ser adicionado na atmosfera de deposição, reagindo com as moléculas pulverizadas do alvo no seu caminho até o substrato, ou até mesmo na própria superfície de deposição. Ao adicionarmos o gás reativo na mistura gasosa a técnica de deposição passa a se chamar *sputtering* reativo. Em geral o gás inerte mais utilizado é o argônio (Ar), no entanto, para deposição de materiais de número atômico elevado gases mais pesados como o criptônio (Kr) e o xenônio (Xe) [41] também podem ser utilizados.

Existem basicamente duas formas de fornecer energia para ionizar o gás e atraí-lo contra o alvo, nesse trabalho uma breve comparação será apresentada a seguir.

A primeira possibilidade é a utilização de um potencial negativo constante (DC) aplicado ao alvo, que repele os elétrons já presentes no gás, os quais em geral são gerados termicamente, e que ao se chocarem contra átomos do gás de *sputtering* removem um elétron de sua eletrosfera, ionizando-o. O elétron removido juntamente com o elétron gerado termicamente são acelerados, e, conseqüentemente um efeito avalanche é estabelecido, resultando na formação de um plasma. Os íons gerados são então atraídos contra a superfície do alvo pelo potencial DC negativo e, ao se chocarem contra ele, removem átomos de sua superfície. Um dos problemas que apresenta a técnica de *sputtering* DC é que durante o processamento de alvos isolantes, cargas positivas se acumulam sobre a superfície do alvo, repelindo os íons positivos e, conseqüentemente, diminuindo muito a taxa de deposição do filme.

Para solucionar esse inconveniente Wehner [42] propôs aplicar um sinal alternado no alvo para que as cargas positivas não se acumulassem. Nessa forma de *sputtering* como os elétrons apresentam maior mobilidade do que íons positivos,

dado um alvo dielétrico, mais elétrons serão acumulados sobre o alvo no ciclo positivo do sinal alternado do que íons positivos no ciclo negativo, levando o alvo a adquirir um potencial negativo denominado de potencial de auto polarização. Esse potencial é crescente até o ponto em que a grande quantidade de íons positivos atraídos pelo potencial de auto polarização faça com que a superfície do alvo se carregue positivamente, nesse instante, mais elétrons são atraídos para anular essas cargas e se acumulam novamente no próximo ciclo positivo do sinal alternado. Nesse tipo de *sputtering* os íons são acelerados contra o alvo por um efeito secundário à aplicação do potencial alternado ao alvo, o chamado potencial de auto-polarização, que é gerado pelo acúmulo de elétrons, e não diretamente pelo sinal alternado, pois como citado anteriormente, os íons apresentam uma massa mais elevada que o elétron, logo uma inércia maior, não respondendo às variações do sinal aplicado ao alvo [43].

Nos sistemas atuais, em ambas as técnicas apresentadas, outro elemento chamado de *magnetron* faz parte do sistema, esse *magnetron* nada mais é que um conjunto de ímãs permanentes incorporados logo abaixo do alvo. O campo magnético produzido por esses ímãs faz com que os elétrons fiquem confinados e orbitando na região próxima do alvo, elevando assim a taxa de ionização do gás e, conseqüentemente, aumentando a densidade do plasma, o que permite utilizar uma menor pressão de trabalho, além de aumentar a taxa de deposição do material.

Todos os filmes depositados neste trabalho foram obtidos pela técnica de r.f. *magnetron sputtering* reativo. Um diagrama da câmara de deposição (Figura 2-1), e uma fotografia do sistema de *sputtering* utilizado na deposição dos filmes (Figura 2-2) são apresentados a seguir. A frequência de r.f. utilizada nesse equipamento é fixa em 13,56MHz, aplicada a um substrato circular de 4 polegadas (10,16 cm) de

diâmetro. Os principais parâmetros de processo que podem ser controlados no sistema utilizado são: pressão de processo (mTorr), densidade de potência de r.f. (W/cm^2), fluxo dos gases (sccm) e temperatura do substrato ($^{\circ}\text{C}$).

A remoção dos gases residuais desse sistema de deposição é realizado por uma bomba turbomolecular da Edwards STP 1003C de $3600 \text{ m}^3/\text{h}$ em série com uma bomba rotatória Edwards E2M8 de $80 \text{ m}^3/\text{h}$. A inserção de gases é controlada por controladores de fluxo de massa (*mass flown controller* - MFC), enquanto a pressão de processo é controlada por uma válvula gaveta automática entre a bomba turbomolecular e a câmara de deposição, o controle de temperatura do substrato é feito por um termopar colocado junto ao porta amostra, e o aquecimento feito por uma lâmpada halôgena. O sistema utilizado também é provido de uma pré-câmara para o carregamento/descarregamento das amostras, a qual evita que o vácuo seja perdido no interior da câmara de deposição.

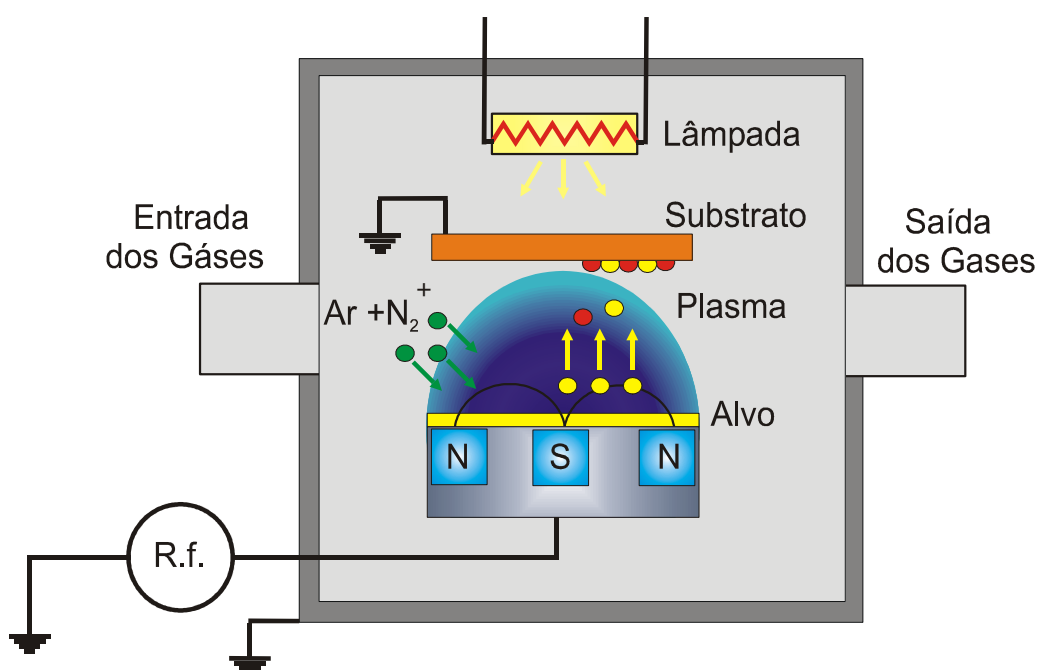


Figura 2-1 – Diagrama da câmara de deposição utilizada na fabricação dos filmes de AlN deste trabalho.

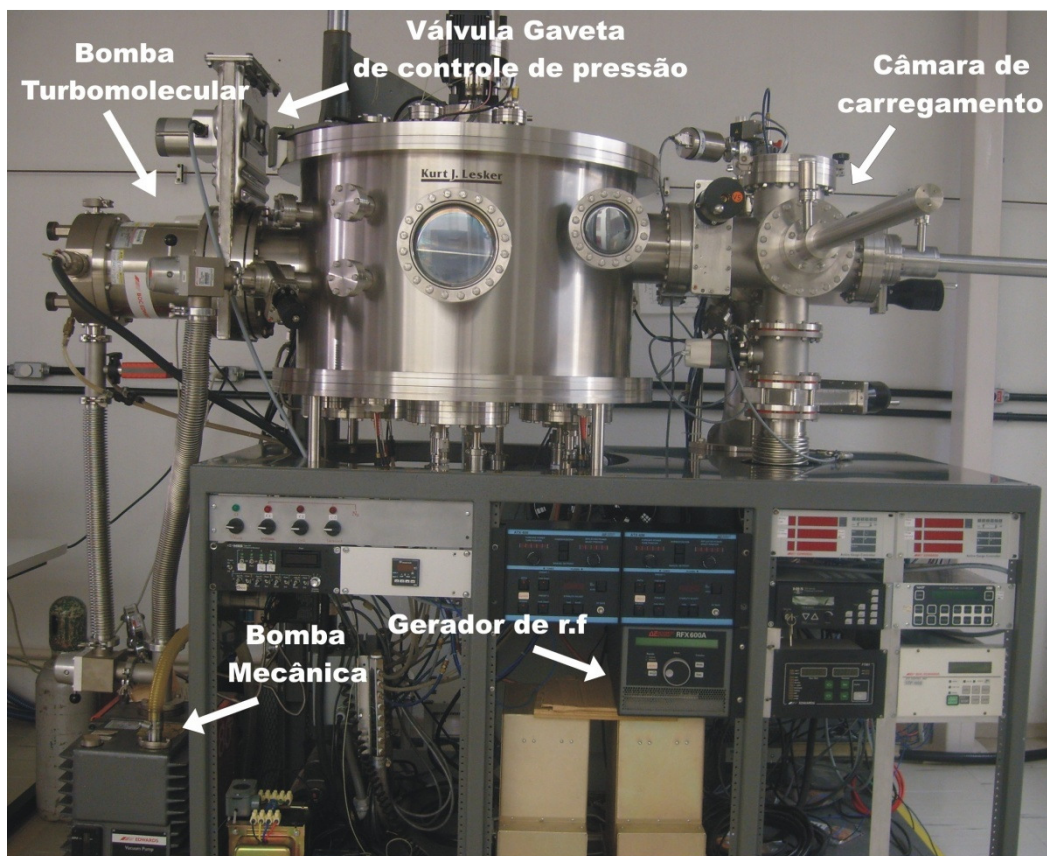


Figura 2-2 – Foto do equipamento de *sputtering* reativo utilizado na deposição dos filmes deste trabalho.

2.2. Técnicas de caracterização

Nesse trabalho a caracterização dos filmes fabricados foi feita pelas técnicas de perfilometria que tem por objetivo determinar a espessura do filme depositado e, portanto, sua taxa de deposição; absorção de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para estudar as ligações químicas presentes; elipsometria para determinação do índice de refração e a espessura do filme depositado; espectroscopia por retro espalhamento de Rutherford (RBS) que estuda a composição química; absorção na região do visível (UV-Vis) a qual tem por objetivo

determinar o *gap* óptico e validar os resultados de índice de refração e espessura; e finalmente difração de raios-X (XRD) para verificar a orientação cristalográfica dos filmes.

Além dessas técnicas de caracterização também foi obtido o *stress* residual dos filmes pela medida do raio de curvatura do substrato e a constante piezoelétrica de carga, a qual será obtida através de medidas de capacitância com e sem polarização DC.

A seguir são descritas sucintamente as diferentes técnicas de caracterização utilizadas nesse trabalho.

2.2.1. Perfilometria

O perfilômetro é um instrumento eletromecânico que mede o perfil de superfícies de materiais sólidos através do movimento horizontal de uma agulha que percorre a superfície da amostra [44]. Esta agulha se encontra acoplada mecanicamente ao núcleo de um transformador diferencial linearmente variável (*Linear Variable Differential Transformer*, LVDT). O alto grau de precisão do equipamento permite que a agulha caminhe sobre a superfície da amostra detectando variações ou defeitos na superfície do material que causam translações verticais na agulha e, conseqüentemente, mudanças na posição do núcleo do LVDT. Estas mudanças no LVDT produzem um sinal proporcional ao deslocamento vertical da agulha.

Por se tratar de uma técnica de contato mecânico de alta precisão, este equipamento deve ser operado numa área que apresente o mínimo de vibrações mecânicas, já que estas podem causar erros apreciáveis na medida. Essa caracterização tem como objetivo determinar a espessura dos filmes depositados para que então seja possível determinar sua taxa de deposição.

Vale citar o compromisso entre dois parâmetros muito importantes nessa técnica que são a velocidade de varredura e a força aplicada pela agulha contra a amostra. Ao analisarmos o perfil da superfície de uma amostra, se a velocidade de varredura da ponta for muito elevada e com baixa força, a agulha pode não contornar todos os detalhes da superfície da amostra, no entanto, se aplicarmos uma força demasiada sobre um filme macio, como por exemplo, o fotorresiste, podemos danificar a amostra, além de sujar a ponta da agulha.

Como se trata de uma técnica que mede variações de topografia em uma superfície, as amostras devem apresentar um degrau entre o substrato e o filme, de modo que se possa medir a espessura do mesmo (Figura 2-3).

Nas amostras aqui analisadas o degrau foi definido por uma máscara mecânica a qual impede a deposição do filme sobre uma determinada área do substrato, deixando o restante livre para a deposição do filme.

O aparelho utilizado foi um perfilômetro Tencor, modelo Alpha Step 500, localizado no Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Esse aparelho pode medir variações de altura de até 10nm, a agulha utilizada é de diamante com um diâmetro de 12,5 μm . Para evitar vibrações excessivas o equipamento foi montado sobre uma mesa de isolamento vibratório. De modo a obter resultados confiáveis, apesar da grande precisão do aparelho e dos filmes depositados terem espessuras maiores que 100nm, três pontos de medida em

um mesmo substrato foram tomados e a média simples desses pontos foi assumida como espessura do filme.

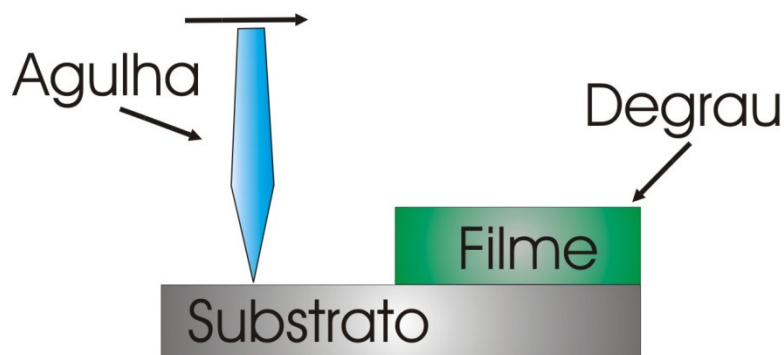


Figura 2-3 – Representação do degrau definido para a medida de espessura.

2.2.2. Espectroscopia de absorção na região de infravermelho (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho [45] é uma ferramenta de grande importância para engenharia de materiais na obtenção de informações estruturais dos materiais estudados em. Suas aplicações abrangem áreas de análise tanto qualitativas como quantitativas.

Sabe-se que a energia de uma molécula é a soma de suas energias rotacional, vibracional e eletrônica. No entanto, enquanto as transições eletrônicas são responsáveis por absorção ou emissão na região do visível e ultravioleta, a energia vibracional é responsável por absorção na região do infravermelho, pois em temperatura ambiente a vibração dessas moléculas em relação a sua posição de equilíbrio, é da ordem de até $0,1\text{\AA}$, com frequências que variam de 10^{12} a 10^{14} Hz. Essa frequência, bastante específica para cada tipo de ligação molecular, é da

mesma ordem de grandeza da radiação infravermelha*. Por essa razão ao se incidir uma radiação infravermelha com a mesma frequência da vibração natural das moléculas do material analisado, haverá uma mudança no estado vibracional, que se for acompanhada por uma mudança no momento dipolar, ou seja, na energia das moléculas, uma banda de absorção será observada no espectro de infravermelho. Esse espectro nada mais é que um gráfico da porcentagem da radiação absorvida (ou transmitida) em função do número ou comprimento de onda incidente. A análise de um espectro de infravermelho permite obter informações tanto sobre o tipo de ligação presente no material, quanto sobre a quantidade relativa dessas ligações. Quanto mais espesso for o material, maior será a intensidade dos picos de absorção (transmissão), o que faz necessário a normalização dos espectros pela espessura do filme fino, possibilitando assim que conclusões semi-quantitativas possam ser obtidas. Um espectro típico de uma amostra de nitreto de alumínio, já normalizado pela espessura, é apresentado na Figura 2-4, onde se observa uma banda de absorção bastante intensa em torno de 700 cm^{-1} referente às ligações do tipo Al-N.

Algumas ligações, apesar de serem entre os mesmos átomos, aparecem em mais de um comprimento de onda nos espectros de FTIR, isso ocorre pelo fato de que um mesmo tipo de ligação pode vibrar de forma diferente e, portanto, entrar em ressonância com comprimentos de onda diferentes. Uma representação ilustrativa destes modos vibracionais pode ser visto na Figura 2-5 [45].

* A radiação infravermelha esta compreendida entre $0,77\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$.

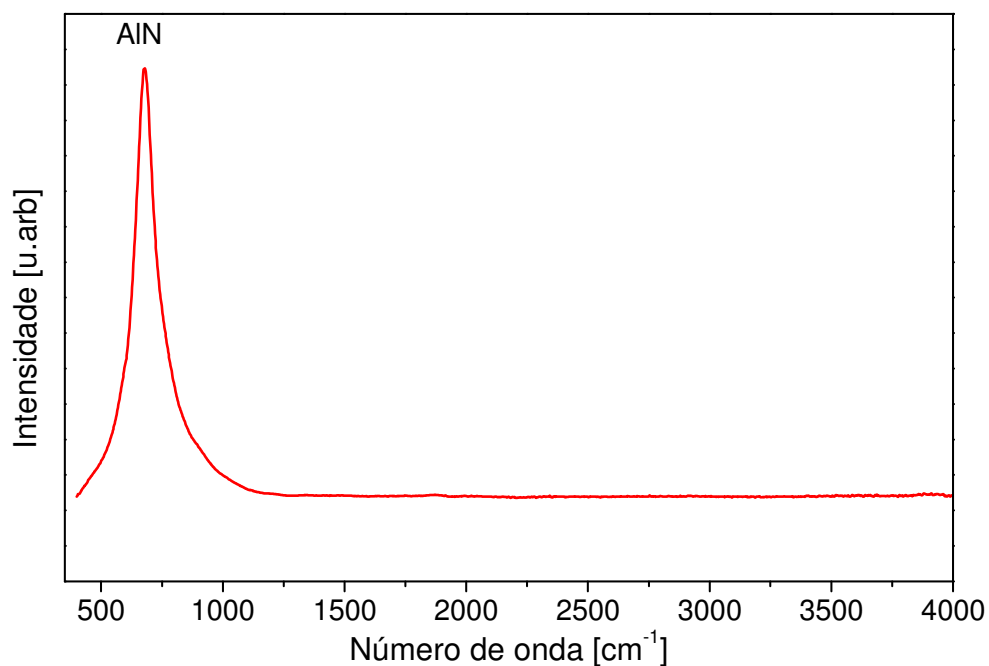


Figura 2-4 – Espectro típico de FTIR de um filme de nitreto de alumínio fabricado nesse trabalho.

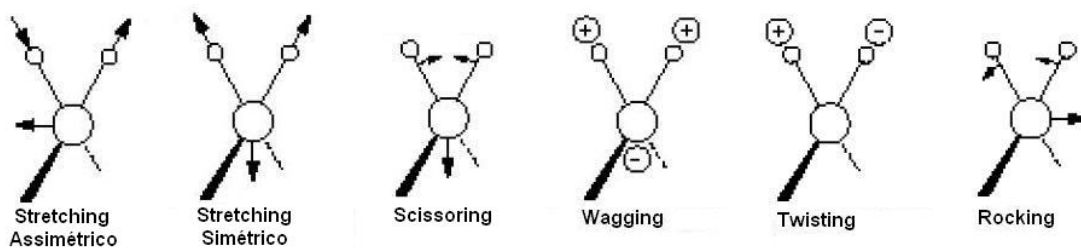


Figura 2-5 – Representação ilustrativa dos modos vibracionais moleculares.

A técnica de caracterização por infravermelho comum consiste na utilização de um monocromador para selecionar cada comprimento de onda de luz. Um sistema de grades, filtros e fendas separam a luz em diferentes frequências e cada uma destas regiões de frequência ($\Delta\nu$) do espectro de energia incide sobre a amostra. A resposta da amostra para cada $\Delta\nu$ é medida no detector sequencialmente. No caso de um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), a luz não é separada em frequências individuais, mas é modulada por um interferômetro de

Michelson, cujo diagrama esquemático é apresentado na Figura 2-6, incidindo na amostra ao mesmo tempo. Nesse interferômetro a radiação infravermelha proveniente da fonte passa por um espelho fixo semitransparente que reflete metade da intensidade a um espelho fixo e a outra metade para um espelho móvel, em seguida esse feixe é recombinação construtiva ou destrutivamente dependendo da posição do espelho móvel e direcionado para a amostra.

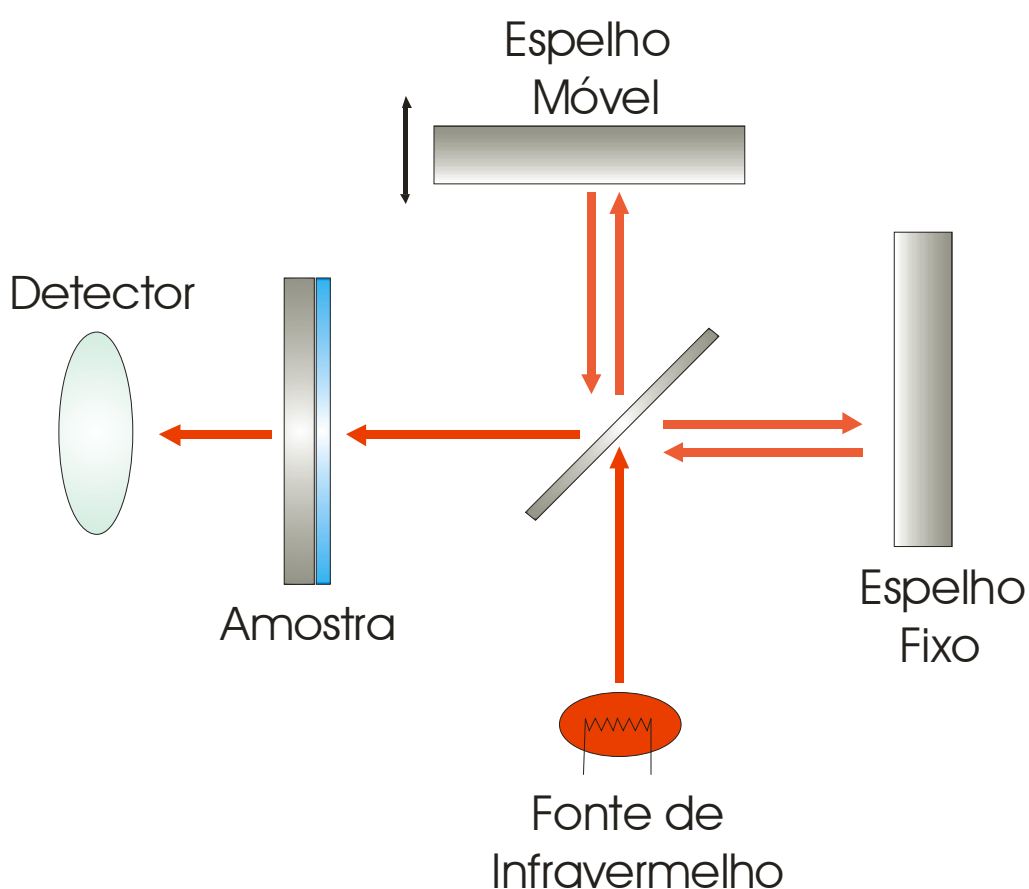


Figura 2-6 – Diagrama esquemático de um interferômetro de Michelson.

Finalmente o espectro de absorção/transmissão será obtido através da transformada inversa de Fourier do interferograma da intensidade do feixe transmitido em função da posição do espelho móvel.

Os resultados dos espectros medidos pelo FTIR não são visualizáveis diretamente sendo necessário um computador para realizar manipulação matemática (utilizando transformada rápida de Fourier) obtenção do espectro de absorção/transmissão da amostra na região do infravermelho [46].

Neste trabalho as medidas foram realizadas em 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.

2.2.3. Elipsometria

O elipsômetro [47] é um instrumento óptico que mede mudanças no estado de polarização de feixes colimados de luz monocromática polarizada causadas pelas reflexões em superfícies. Essa técnica envolve a incidência de um feixe colimado, elipticamente polarizado, de luz monocromática sobre a superfície de uma amostra e a posterior determinação do estado de polarização do feixe refletido. Os parâmetros ópticos obtidos a partir da diferença entre os estados de polarização do feixe incidente e refletido, em combinação com teoria física de filmes finos, permitem determinar o valor do índice de refração e da espessura da amostra medida [48].

Algumas características citadas a seguir fazem com que a elipsometria seja uma técnica muito aplicada na caracterização de filmes finos. São elas:

- Permite a determinação do índice de refração (n) em filmes finos com espessuras desconhecidas (somente um valor aproximado da espessura

é necessário, obtido geralmente por perfilometria, pela taxa de deposição ou pela coloração do filme ao ser visto perpendicularmente ao olho humano).

- Não requer ambiente ou condições especiais, tais como ambiente evacuados ou aquecimento da amostra para a realização da medida;
- Não requer prévia preparação das amostras;
- É uma técnica não destrutiva.

Um diagrama esquemático do elipsômetro utilizado nesse trabalho pode ser visto na Figura 2-7. Esse elipsômetro apresenta uma fonte de luz não polarizada, a qual é colimada e passa por um polarizador e um compensador de quarto de onda que tem por objetivo polarizar a luz elipticamente, fazendo assim que ela apresente componentes E_p e E_s como visto na Figura 2-7. Quando o feixe incidente interage com o filme ocorrem mudanças no estado de polarização da luz que é refletida, e as componentes E_p e E_s são convertidas em R_p e R_s respectivamente. A etapa de análise do feixe refletido é composta por um analisador rotativo e um filtro de comprimento de onda. Na condição em que o analisador rotativo obtiver a condição nula ou mínima do feixe refletido, o detector produzirá uma corrente proporcional ao ângulo de fase das componentes de polarização do feixe. Esse parâmetro junto com a análise matemática realizada pelo próprio equipamento permite obter entre outras informações o índice de refração e a espessura do filme analisado.

O equipamento utilizado foi um Rudolph Research-Auto EL NIR-3/4D/SS1 existente no Laboratório de Sistemas Integráveis da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, onde os comprimentos de onda de 405, 638 e 830 nm podem ser utilizados.

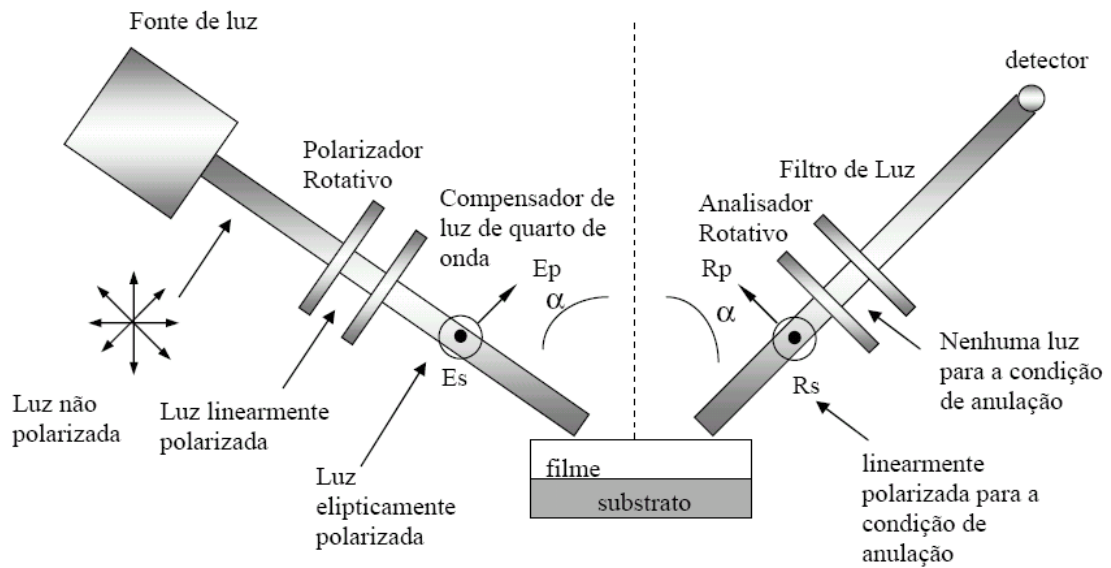


Figura 2-7 – Diagrama esquemático de um Elipsômetro.

2.2.4. Espectroscopia por retro espalhamento Rutherford (RBS)

A técnica de RBS é um tipo de espectroscopia que permite determinar a composição química do material [49]. Esta técnica consiste basicamente na incidência de um feixe mono energético de íons, geralmente de H^+ ou He^+ , com energia na ordem de 2 MeV, que ao incidir sobre a superfície da amostra apresentam uma probabilidade de serem repelidos elasticamente pelo núcleo dos átomos da amostra (átomo estacionário). Doravante o ato de repulsão entre esses elementos será definido como choque. Quando ocorre o choque o íon incidente é espalhado em diferentes ângulos com energia menor que a inicial, pois parte dela foi transferida no choque ao átomo estacionário. Um detector capta esses íons espalhados e emite um sinal elétrico proporcional a sua energia, esse sinal por sua

vez é então contabilizado em um canal referente a energia do íon espalhado detectado.

A técnica de RBS se baseia praticamente em quatro fatores, sendo três deles físicos e um estatístico.

Fator Cinemático (K): O íon incidente, ao se chocar elasticamente com o átomo da amostra, transfere parte de sua energia para o átomo estacionário e a parte restante da energia do íon corresponde a uma fração da energia incidente, chamado de fator cinemático K , sendo ($0 < K < 1$). Quanto maior for a massa do átomo estacionário maior será o valor de K . Esse fator é o que define a necessidade de utilizarmos como partículas incidentes íons leves de H^+ ou He^+ , pois nessa técnica não há possibilidade de análise de átomos com massa menor do que a massa da partícula incidente, pois isso faria com que o fator cinemático fosse menor que zero e, logo, mesmo se chocando contra um átomo estacionário o íon incidente não retornaria para ser detectado;

Diferencial da Seção de Choque (Γ): Mede a probabilidade de ocorrer o choque entre as partículas incidentes e os átomos da amostra. Quanto maior for o tamanho do átomo estacionário maior será a probabilidade de ocorrer o choque, sendo assim, maior o número de íons espalhados que o detector irá recolher. Vale ressaltar que o detector só recolhe os íons espalhados em um determinado ângulo sólido Ω , portanto o valor a ser utilizado deve ser o diferencial de Γ , ou seja, $d\Gamma/d\Omega$;

Seção Transversal de Freamento (ϵ): Em sua grande maioria os íons incidentes não se chocam com os átomos da superfície da amostra, penetrando no filme e interagindo com as nuvens eletrônicas dos átomos do material, essa interação faz com que os íons percam energia, e caso eles venham a colidir com algum átomo estacionário e retornar ao detector, esse irá contabilizar esse íon em

um canal de energia diferente não correspondente àquele átomo. Essa perda de energia é representada pela seção transversal de freamento, que é dependente da densidade do material, da distância percorrida antes de haver o choque e dos ângulos de incidência e espalhamento dos íons;

Flutuações estatísticas e outros fatores aleatórios: O íon ao incidir dentro do material interage de forma aleatória com as nuvens eletrônicas dos átomos do material, onde ora pode passar mais perto do núcleo do átomo, perdendo mais energia, ora passando em média mais longe do núcleo. Essa variação faz com que ao percorrer a mesma distância dentro do material analisado, ao se chocar com o mesmo elemento, dois íons possam ser contabilizados em canais de energia diferentes. O espectro também pode ser influenciado por fatores aleatórios como variação da energia dos íons incidentes, erros no detector devido a ruídos, dentre outros. Todos esses fatores aleatórios somados introduzem um comportamento gaussiano que é somado ao espectro, como pode ser observado na Figura 2-8.

As medidas de RBS foram realizadas no equipamento pertencente ao Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos do Instituto de Física da USP (LAMFI-USP). O RBS do LAMFI conta essencialmente com um acelerador eletrostático tipo *Pelletron-Tandem*, modelo 5SDH, fornecido pela NEC dos EUA, que alcança 1,7 MV de tensão máxima no terminal. Acopladas ao acelerador existem duas câmaras de alto vácuo sendo que uma delas é para análises de RBS e a outra para análise PIXE.

A câmara para análise de RBS tem 43 cm de diâmetro interno e 15 cm de altura. O detector encontra-se montado com um ângulo θ de 170° em relação à incidência do feixe.

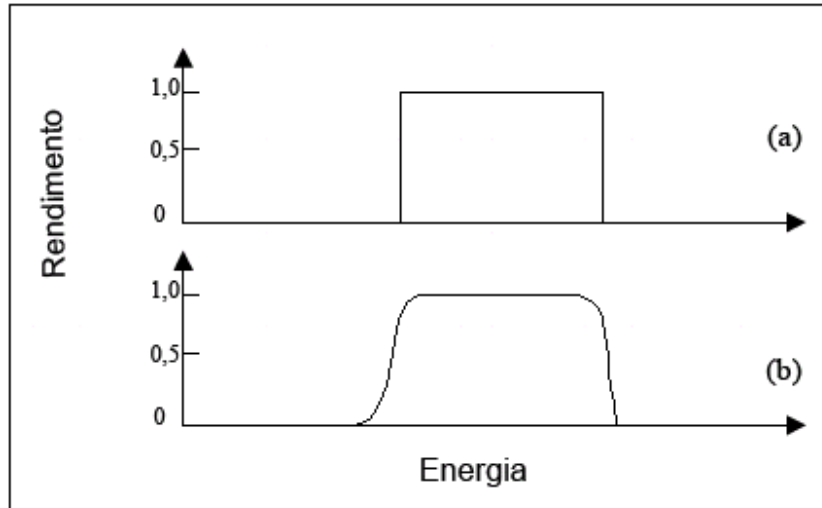


Figura 2-8 – Espectro ideal de RBS que leva em consideração somente os fatores físicos(a). Espectro real que leva em consideração as flutuações estatísticas e os fatores aleatórios(b).

Para determinar a composição química da amostra se utiliza o programa *SIMNRA* [50]. Nesse programa primeiramente são fornecidos os dados experimentais obtidos, resultando em um espectro experimental. O segundo passo é introduzir os parâmetros utilizados no experimento, tais como energia e tipo do feixe incidente, ângulo de detecção dos íons retro espalhados, entre outros. O terceiro passo é indicar as características da amostra analisada como número e espessura de cada camada de filme na amostra, o substrato deve ser considerado como uma camada, e quais átomos estão presentes em cada uma dessas camadas. A partir desses dados iniciamos a simulação, ajustando a espessura e a concentração atômica de cada camada, de modo a obter um espectro simulado que represente de maneira fiel o espectro experimental.

O substrato utilizado para essa técnica de caracterização foi o carbono amorfo ultra denso (UDAC – *Ultra dense amorphous carbon*), pois é um material leve, comparado com os elementos presentes na amostra, evitando a sobreposição do sinal do substrato com o do filme.

2.2.5. Absorção óptica na região do visível

As medidas de absorção óptica consistem basicamente na incidência de um feixe de radiação eletromagnética, que varia desde o ultravioleta até o infravermelho*, varrendo, portanto, toda a faixa do espectro visível. Quando uma da radiação incidente em uma dada frequência é absorvida pelo material, resultando em transições eletrônicas entre os estados das bandas do material, fazendo com que um elétron presente na parte superior da banda de valência adquira energia suficiente para transitar para a parte inferior da banda de condução, ou seja, atravessar a banda proibida (*gap* óptico), obtendo-se um espectro da radiação absorvida, ou transmitida, em função do comprimento de onda incidente.

Dado um feixe de luz, com intensidade I_0 , incidindo sobre uma amostra, uma porção I_r dessa intensidade será refletida pela amostra e uma fração I_t será transmitida como representado esquematicamente na Figura 2-9.

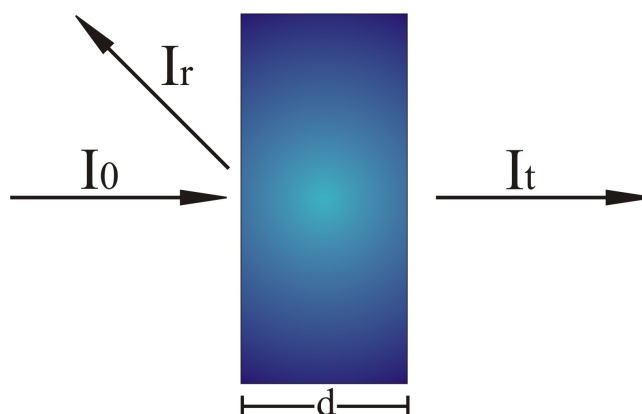


Figura 2-9 – Representação de um feixe de luz incidente, refletido e transmitido em uma amostra de espessura d .

* O equipamento utilizado varia sua fonte luminosa de 300nm a 1200nm.

A partir dessa representação se definem a transmitância (T), a refletância (R) e a absorbância (A) como:

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

$$R = \frac{I_r}{I_0} \quad (2.2)$$

$$A = \log \frac{1}{T} \quad (2.3)$$

É conhecido que a intensidade da luz dentro do material decai exponencialmente com sua espessura (d) e com o coeficiente de absorção (α) do material [51], sendo assim a intensidade I no ponto imediatamente após a interface ar/material (onde $d=0+\Delta d$, sendo que Δd tende a 0) é igual a:

$$I = (I_0 - I_r)e^{-\alpha d} \quad (2.4)$$

Colocando I_0 em evidência temos:

$$I = I_0(1 - R)e^{-\alpha d} \quad (2.5)$$

Logo a intensidade de luz transmitida desconsiderando as múltiplas reflexões material/ar será:

$$I_t = I_0(1 - R)e^{-\alpha d} \quad (2.6)$$

Isolando α obtêm-se a expressão:

$$e^{-\alpha d} = \frac{I_0(1 - R)}{I_t} \quad (2.7)$$

$$\ln(e^{-\alpha d}) = \ln \frac{I_0(1 - R)}{I_t} \quad (2.8)$$

$$-\alpha d = \ln \frac{I_0(1 - R)}{I_t} \quad (2.9)$$

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \frac{(1 - R)}{T} \quad (2.10)$$

Onde:

I_0 é a intensidade incidente da radiação;

I_t é a intensidade transmitida da radiação;

I_r é a intensidade refletida da radiação;

T é a transmitância;

R é a refletância;

d é a espessura do filme;

α é o coeficiente de absorção do filme.

É conhecido que em materiais semicondutores amorfos existem estados permitidos na banda proibida (*gap* óptico), os quais se estendem na forma de caudas, devido a esse fato não existe uma banda proibida bem definida, sendo, portanto, necessário adotar alguns critérios para determinar essa característica do material. Um método bastante utilizado para determinar o *gap* desses materiais é o método de Tauc [52].

Já para materiais cristalinos, como idealmente não existem estados permitidos dentro da banda proibida, a transição dos elétrons entre a banda de valência e a de condução se dá de forma mais abrupta, podendo ocorrer de forma direta ou indiretamente como representado na Figura 2-10.

No caso dos cristais de transição direta, o elétron de maior energia da banda de valência pode mudar para o estado de menor energia da banda de condução

sem que haja mudança em seu momento. A energia necessária para essa transição é transmitida ao elétron por um fóton.

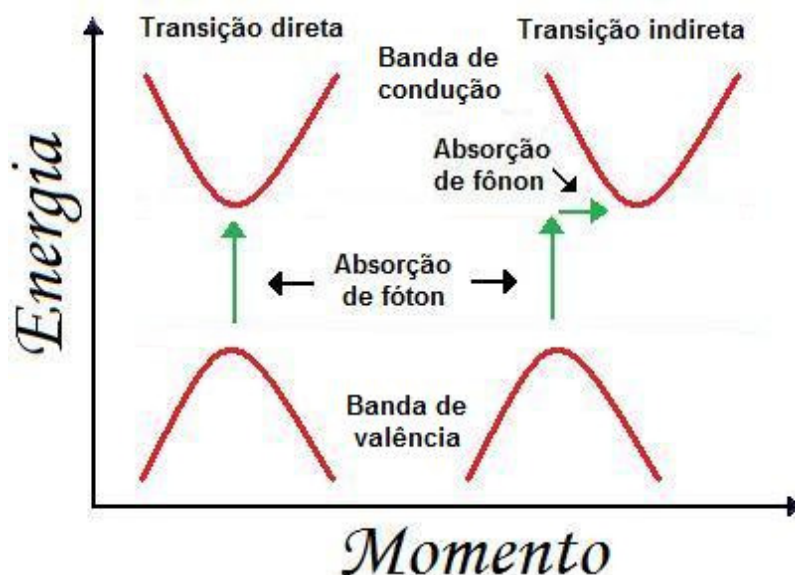


Figura 2-10 – Representação esquemática da transição entre a banda de condução e de valência de forma direta e indireta.

Já no caso dos materiais de transição indireta, o elétron não pode realizar a transição entre o nível mais energético da banda de valência para o nível menos energético da banda de condução sem que haja mudança de seu momento, essa mudança é feita pela absorção de um fônon. Como na transição indireta o elétron necessita absorver dois tipos diferentes de elementos, um fóton e um fônon, essa transição é menos provável de ocorrer, o que resulta em um material menos absorvente que um de transição direta.

Uma possibilidade de se determinar se o material cristalino apresenta uma transição direta ou indireta é analisar seu coeficiente de absorção.

Na transição direta, o coeficiente de absorção (α) pode ser relacionado com a frequência da radiação incidente pela seguinte fórmula [51]:

$$\alpha \approx A^* \sqrt{h\nu - E_g} \quad (2.11)$$

Onde:

$$A^* \approx \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{3/2}}{n c h^2 m_e^*} \quad (2.12)$$

e

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.13)$$

Sendo:

E_g é a banda proibida (*gap* óptico);

m_h^* é a massa efetiva da lacuna;

m_e^* é massa efetiva do elétron;

q é a carga elementar (1.60×10^{-19} coulombs);

n é a parte real do índice de refração;

h é a constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34}$ J x s ou $4,135 \times 10^{-15}$ eV x s);

c é a velocidade da luz no vácuo ($\sim 2,9 \times 10^8$ m/s);

λ é o comprimento de onda incidente.

lembrando que a equação (2.12) ignora outras fontes de absorção tais como defeitos em contornos de grão, atração entre elétrons e lacunas criadas, dentre outras.

Já para os materiais de transição indireta a equação que descreve o coeficiente de absorção é dada por:

$$\alpha \approx \frac{(h\nu - E_g + E_p)^2}{\exp\left(\frac{E_g}{kT}\right) - 1} + \frac{(h\nu - E_g - E_p)^2}{1 - \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right)} \quad (2.14)$$

Onde:

E_p é a energia do fônon;

k é a constante de Boltzmann;

T é a temperatura absoluta [K].

Analisando a equação (2.14) se ao realizar um gráfico de $h\nu$ por α^2 e se obtiver uma reta, se pode concluir que se trata de um material de transição direta, com um *gap* óptico que pode ser obtido pela extrapolação da reta para $\alpha = 0$. No caso de um material de transição indireta, o gráfico de $h\nu$ por $\alpha^{1/2}$ resultará em uma reta e, novamente o *gap* do pode ser obtido pela mesma extrapolação apresentada anteriormente (assumindo que $E_p \approx 0$).

Como o AlN não é necessariamente um semicondutor amorfo, podendo apresentar cristalização parcial ou total, e que de acordo com a literatura esse material apresenta um *gap* direto, é possível inferir a respeito da sua cristalinidade ao se observar os valores do coeficiente de absorção (α) em função de $h\nu$, além de possibilitar realizar uma estimativa do valor de seu *gap* óptico.

Para obter o coeficiente de absorção (α), como descrito na equação (2.10), são necessários tanto os dados da transmitância quanto os da refletância do material. As informações sobre a luz transmitida podem ser obtidas pela geometria mais comum em um espectrofotômetro de absorção no visível, uma vez que o detector geralmente se encontra após a amostra a ser analisada. Já os dados referentes a refletância do material são obtidos ao se acoplar um acessório ao equipamento, chamado de esfera integradora, a qual irá colimar a radiação refletida em todas as direções pelo material e direcioná-la ao detector. Essas medidas foram realizadas em um espectrofotômetro VARIAN CARY 500 UV - Vis NIR, pertencente ao laboratório de cristais iônicos, filmes finos e datação (LACIFID) do instituto de física da Universidade de São Paulo.

2.2.6. Difração de raios-X (XRD)

A técnica de difração por raios-X permite determinar parâmetros estruturais como orientação e o parâmetro de rede de um cristal.

Os raios-X são uma forma de radiação eletromagnética, cujo comprimento de onda está na ordem de 10^{-10} m. Normalmente a produção de raios-X é feita pela desaceleração dos elétrons ao se chocarem contra um alvo positivamente carregado. Ao se aproximarem da eletrosfera do alvo, os elétrons incidentes são repelidos e desacelerados bruscamente, a energia dissipada por essa desaceleração brusca é liberada de diversas formas como, por exemplo, pelo aquecimento do alvo e pela emissão de raios-X [53].

Os raios-X liberados pela rápida desaceleração dos elétrons ao se aproximarem da eletrosfera dão origem a um espectro de emissão contínua, conhecida como radiação branca, pois, assim como a luz branca, essa radiação é formada por diversos comprimentos de onda. No entanto nem todos os elétrons perdem energia da mesma maneira, existem os que dissipam sua energia de forma gradativa por sucessivas repulsões, emitindo fótons em diversas energias e aqueles que transmitem toda a energia em uma única repulsão, neste caso a energia do elétron incidente é transmitida a um único fóton.

Ao se aumentar o potencial de aceleração dos elétrons contra o alvo, ou seja, sua energia, a intensidade dos raios-X obtidos também aumentará, como observado na Figura 2-11 para potenciais de aceleração de 5 a 25 kV, no entanto, ao observar o espectro obtido para a maior energia de aceleração (25 kV) se observam dois picos, os quais são chamados de radiação característica. A liberação desse tipo de

energia ocorre quando os elétrons incidentes têm energia suficiente para ultrapassar a barreira formada pela nuvem eletrônica mais externa dos átomos do alvo e, caso se choquem contra um elétron da camada mais interna da eletrosfera de um átomo poderá remover esse elétron, deixando um estado vazio dentro de uma camada da eletrosfera. Como as camadas mais internas apresentam uma energia menor, o estado vazio dentro da eletrosfera é rapidamente recomposto por um elétron de uma camada mais externa e a energia desse decaimento eletrônico é liberada na forma de um fóton com energia muito bem definida e específica para cada tipo de metal utilizado como alvo. A energia desse fóton será decrescente quão mais distante do núcleo for a camada do elétron ejetado, e também variará de acordo com a origem do elétron que recompõe o estado vazio gerado. A radiação característica $K\alpha$ é devida a um decaimento de um elétron da camada L para a K, já um decaimento $K\beta$ é decorrente de um decaimento da camada M para a K, como observado na Figura 2-12. Existem também as radiações menos prováveis como, por exemplo, $L\alpha$, proveniente do decaimento de um elétron da camada M para L e assim por diante.

Em 1912 Max Von Laue propôs e realizou um experimento onde utilizou os fenômenos de difração, já conhecidos na época para radiação eletromagnética na faixa do visível, utilizando raios-X, pois esse apresenta um comprimento de onda na faixa de poucos Angstroms, ou seja, da mesma ordem, ou até mesmo menor, que os espaçamentos interatômicos. Como Laue realmente observou as figuras de difração esperadas, um grande interesse surgiu na comunidade científica da época. Nesse mesmo ano William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg formularam a equação de Bragg (equação 2.20) [54], assumindo que a posição dos picos de difração poderiam ser determinadas assumindo que os raios-X são refletidos pelos planos paralelos de uma rede cristalina, como visto na Figura 2-13.

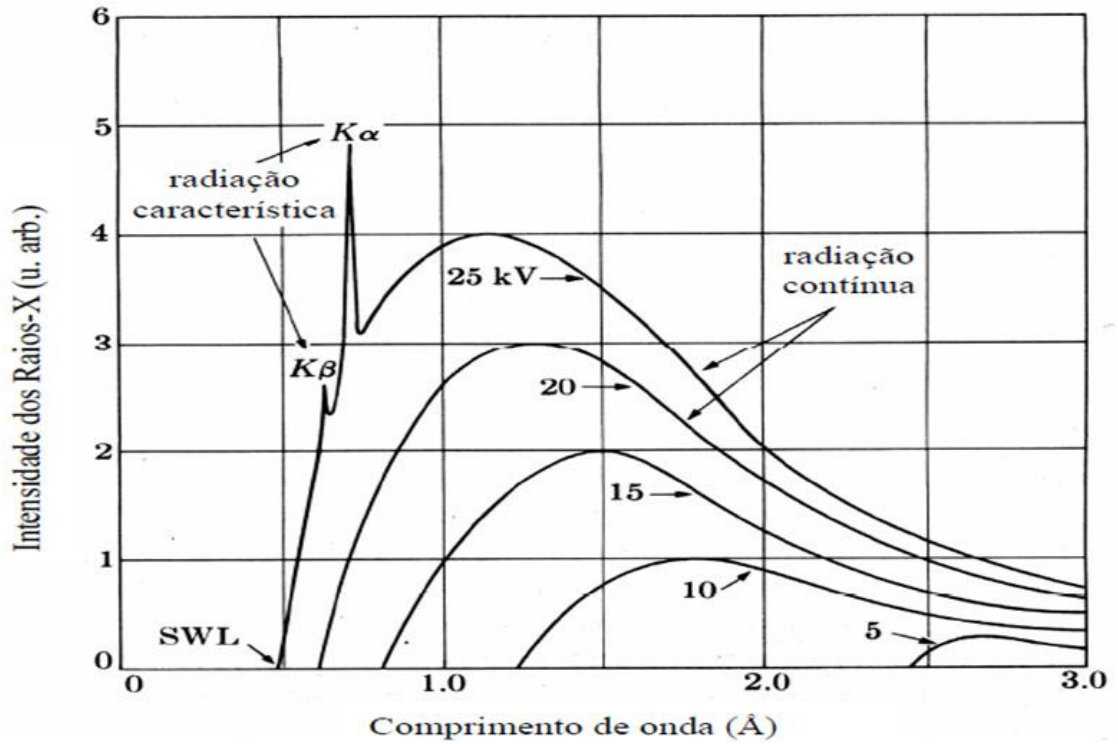


Figura 2-11 – Espectro da emissão de raios-X por um alvo de Molibdênio em função da tensão de aceleração aplicada ao alvo.

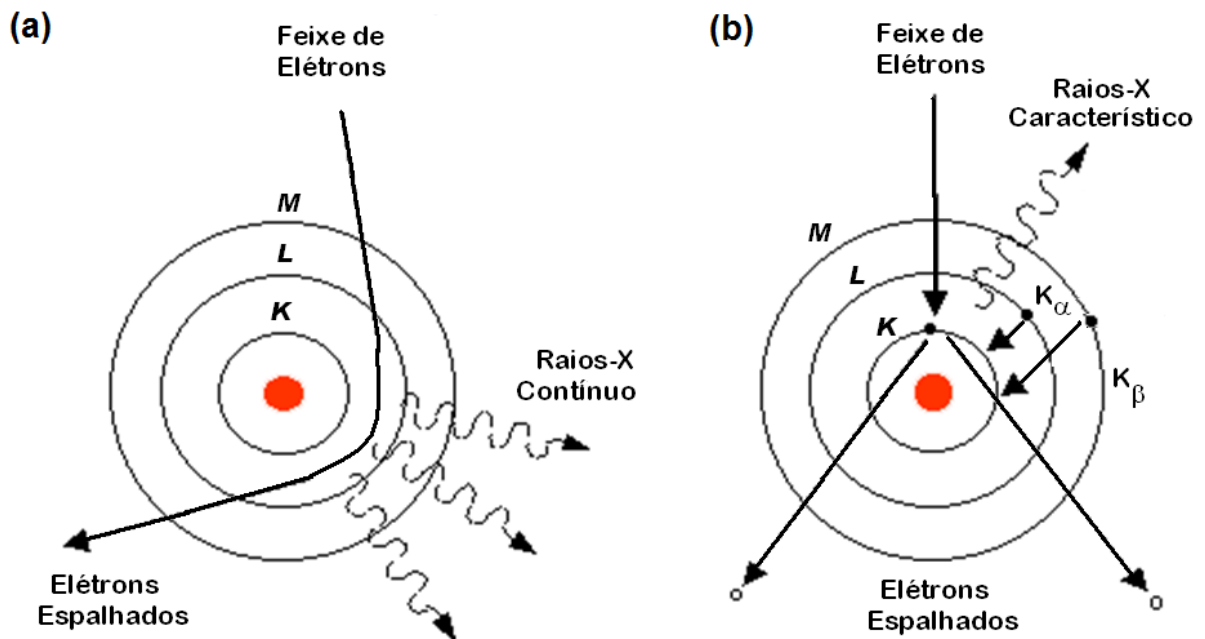


Figura 2-12 – Ilustração da emissão de raios-X contínuo (a), e do decaimento eletrônico para emissão de raios-X característico (b).

Consideremos dois planos paralelos P1 e P2 separados por uma distância d . Os feixes incidentes 1 e 2 estão em fase. Para que os feixes 1' e 2' fiquem em fase e

consequentemente haja interferência construtiva, as seguintes condições devem ser obedecidas para o feixe 2':

$$AC + CB = n\lambda \quad (2.15)$$

Ou seja, o incremento de caminho percorrido pelo feixe 2' deve ser igual a um número inteiro de comprimento de onda. Como o ângulo formado entre

$$AOC = BOC = \theta \quad (2.16)$$

$$AC = CB \text{ logo } AC + CB = 2AC \quad (2.17)$$

$$2AC = n\lambda \quad (2.18)$$

E por definição trigonométrica tem-se:

$$\frac{AC}{d_{hkl}} = \sin \theta \quad (2.19)$$

A partir das equações (2.18) com (2.19) obtemos a equação de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.20)$$

Onde:

d_{hkl} = Parâmetro de rede;

λ = Comprimento de onda incidente;

n = É um número inteiro de períodos;

θ = Ângulo de incidência dos raios-X.

Nesse trabalho foi utilizado o método de difratometria de pó, com a varredura do ângulo em 2θ , utilizando a geometria $\theta - \theta$, na qual o feixe incidente e o detector se movem ao mesmo tempo em θ com a amostra fixa. Quando um feixe é difratado e coletado pelo detector, esse gerará um pulso elétrico que é convertido em uma contagem pelo programa que controla o equipamento. O resultado dessa técnica é um difratograma, que nada mais é que um gráfico das contagens coletadas pelo detector em função do ângulo de incidência/reflexão (2θ).

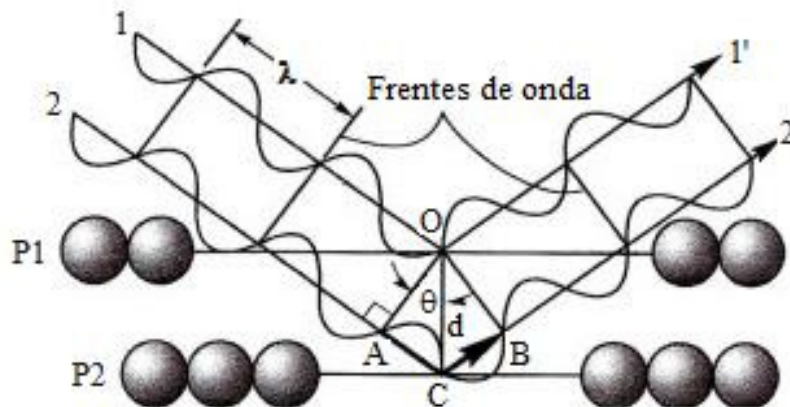


Figura 2-13– Difração de raios-X entre dois planos cristalográficos de um cristal com parâmetro de rede d .

Nesse trabalho os difratogramas são apresentados em contagens por segundo (cps), ao invés de utilizar o número de contagens em função de 2θ , de modo a normalizar o eixo Y caso o tempo de coleta de dados variasse de uma amostra para outra. Um exemplo de um difratograma obtido neste trabalho é apresentado na

Figura 2-14, na qual se observa principalmente dois picos em $33,1^\circ$ e $36,0^\circ$. O pico mais intenso em $36,0^\circ$ é referente ao plano (002) do AlN, já o pico menos intenso em $33,1^\circ$ pode ser atribuído tanto ao substrato de silício utilizado (100) como à orientação (100) do AlN, o tópico 4.2.4 nos resultados e discussão explorará mais esse assunto. Além desses picos o AlN também pode apresentar picos em $37,9^\circ$, $49,8^\circ$, $59,3^\circ$, $66,1^\circ$, $71,4^\circ$, referentes aos planos (101), (102), (110), (113) e (112) [55] respectivamente, já um difratograma de um filme de alumínio puro pode apresentar picos em $38,4^\circ$, $44,7^\circ$, $65,1^\circ$ e $78,2^\circ$, referentes aos planos (111), (200), (220) e (311) [56] respectivamente. Apesar desses materiais apresentarem picos de difração para ângulos (2θ) maiores que 60° , esses picos são de baixa intensidade, e, portanto os difratogramas apresentados nesse trabalho foram obtidos somente até 60° . Ao analisarmos a posição dos picos de AlN e de Al verificamos que não há sobreposição de picos, facilitando a interpretação dos dados.

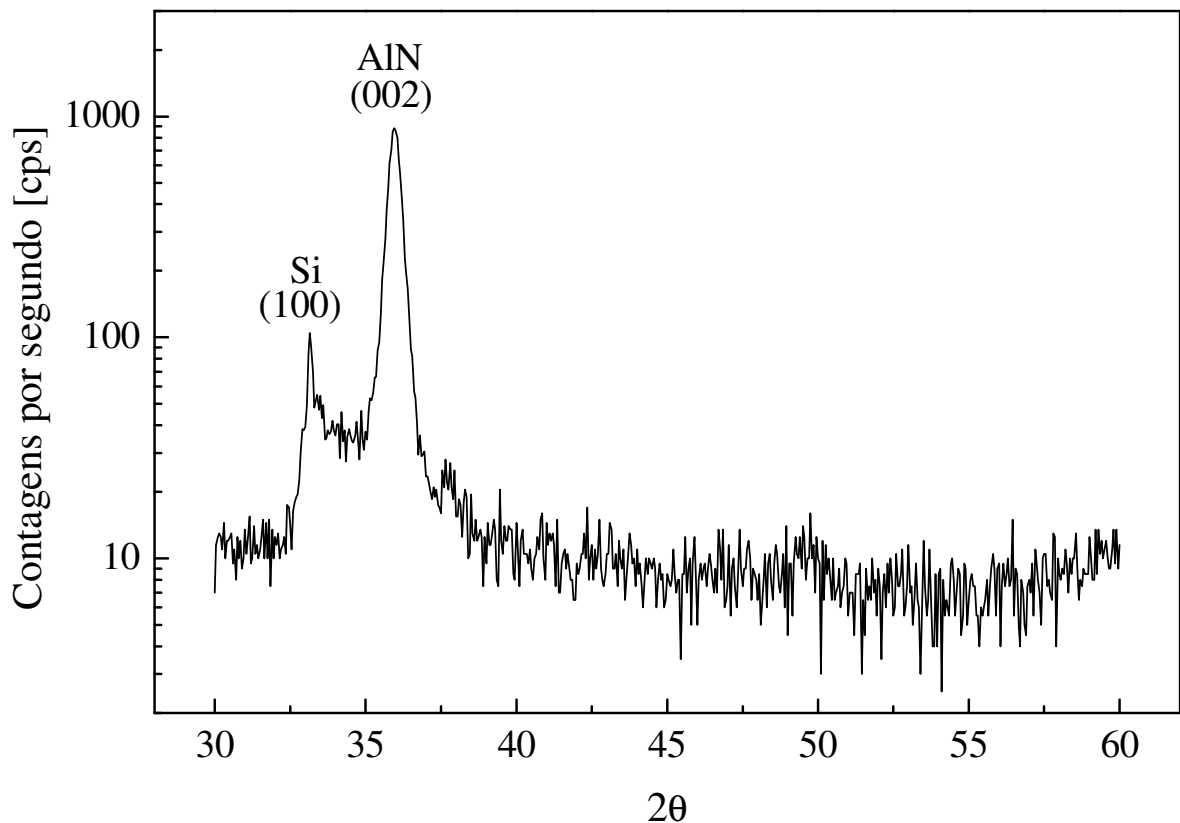


Figura 2-14 – Difratoograma de raios-X de uma amostra de nitreto de alumínio.

Para determinar se um material apresenta crescimento preferencial de uma determinada orientação se deve calcular seu grau de texturização e comparar seus resultados com os de um material totalmente aleatório, ou seja, poli-cristalino que não apresente crescimento preferencial em nenhuma orientação. Para realizar essa comparação primeiramente as áreas referentes a todos os picos presentes no difratograma do filme fabricado são somadas, a qual pode ser chamado de A_T (área total), e então a área referente a cada pico de difração é dividida pela área total A_T , se obtendo assim o grau de texturização do material em estudo. Tanto a área referente a cada pico, como sua largura a meia altura (FWHM – *Full Width Half Maximum*), foram obtidas ajustando uma curva ao pico de difração como mostra a Figura 2-15. Já para o filme totalmente aleatório, ao invés de utilizarmos a área de cada pico, utilizamos a intensidade de cada pico do padrão fornecido pelo Centro

Internacional de Dados de Difração (ICDD – *International Centre for Diffraction Data*). Portanto, para determinar se um filme apresenta crescimento preferencial de uma determinada direção, seu grau de texturização deve ser maior do que o de um material totalmente aleatório e quanto mais próximo de 1 esse valor estiver, mais orientado naquela direção o material estará.

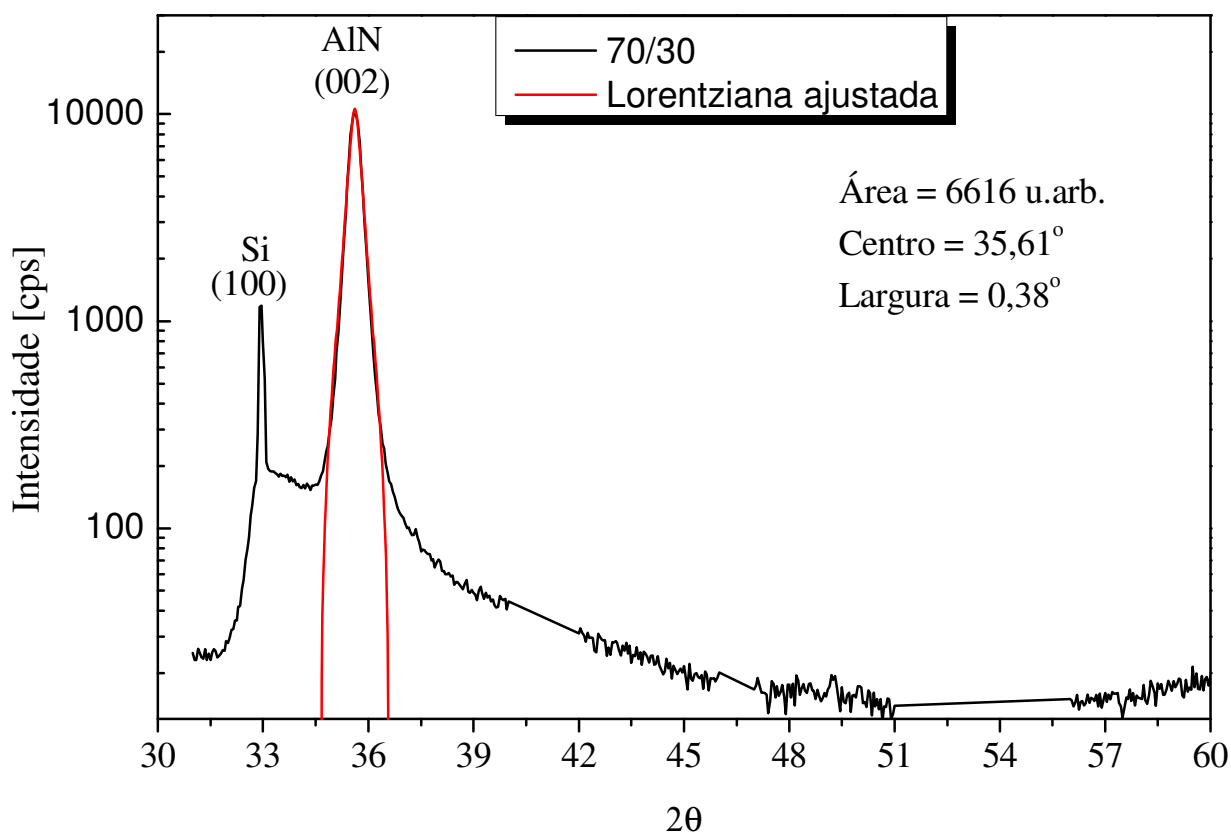


Figura 2-15 – Exemplo da curva ajustada ao pico de difração referente a orientação (002).

Outra característica que também foi extraída dos difratogramas foi o tamanho de grão cristalográfico, o qual pode ser calculado utilizando a fórmula de Scherrer [57] onde:

$$D_{hkl} = \frac{50,99 * \lambda}{\beta_{hkl} * \cos \theta_{hkl}} \quad (2.21)$$

Onde:

D_{hkl} = tamanho de grão cristalográfico [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.

Quando a curva ajustada ao pico for uma lorentziana:

$$B_{hkl} = \beta_{hkl} + b \quad (2.22)$$

Ou quando a curva ajustada for uma Gaussiana:

$$B_{hkl}^2 = \beta_{hkl}^2 + b^2 \quad (2.23)$$

As medidas realizadas foram feitas em um difratômetro de Raios-X Rigaku, modelo Ultima+, pertencente ao Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, o qual utiliza radiação do Cu K α (1.5418Å), sintonizada por um monocromador de grafite de orientação [0002] e parâmetro de rede de 3,354 Å. Um detector de cintilação foi utilizado para detectar os raios-X espalhados. O alargamento instrumental desse equipamento é de 0,1°.

2.2.7. Medida do *stress* residual

Grande parte dos filmes obtidos artificialmente apresenta algum tipo de *stress* (tensão mecânica), independente da técnica de deposição utilizada, decorrente de fenômenos ligados tanto a fatores internos quanto externos à estrutura do material obtido.

O termo *stress* residual representa a soma do *stress* intrínseco, extrínseco e térmico presentes no filme.

O *stress* intrínseco é gerado no processo de deposição do filme, onde, utilizando o modelo de crescimento de filmes de Volmer-Weber [58], ao ocorrer o encontro das ilhas de deposição, formadas a partir dos sítios ativos da superfície do substrato, a energia relacionada com esse novo contorno de grão esta associada a formação de *stress* intrínseco, sendo que, quanto menor o tamanho de grão, maior será o *stress* desenvolvido no filme [59]. Fatores como pressão, taxa, temperatura e técnica de deposição, como também tipo de substrato (diferença de cadeias atômicas) [60] estão relacionados à formação desse tipo de *stress*.

Já o *stress* extrínseco, do ponto de vista da técnica de deposição por *sputtering*, é praticamente decorrente do bombardeamento da superfície do filme em crescimento por átomos e íons energéticos [61], os quais causam a incorporação de impurezas, além de causar uma repulverização da superfície do filme. Um fator que está diretamente relacionado com a transferência de momento pelos íons incidentes na superfície do filme é o livre caminho médio da fase gasosa, ou seja, a pressão de processo. Quanto maior o livre caminho médio, mais perpendicularmente à superfície do filme os íons tendem a chegar, transferindo-o um maior momento, já

para um menor livre caminho médio, os íons tendem a ser espalhados em diversas direções, diminuindo a transferência de momento ao filme em crescimento.

O *stress* térmico é basicamente decorrente da diferença entre o coeficiente de expansão térmica do filme e do substrato, pois os filmes geralmente são depositados a uma temperatura diferente da qual ele será utilizado. Esse tipo de *stress* pode ser facilmente calculado pela equação abaixo caso as propriedades do filme sejam bem conhecidas.

$$\sigma = \left(\frac{E_f}{1 - \nu_f} \right) (\alpha_f - \alpha_s)(T_d - T_r) \quad (2.24)$$

Onde:

σ = *Stress* térmico do filme;

E_f = Módulo de elasticidade do filme;

ν_f = Número de Poisson do filme;

α_f = Coeficiente de expansão térmica do filme;

α_s = Coeficiente de expansão térmica do substrato;

T_d = Temperatura de deposição do filme;

T_r = Temperatura de utilização do filme.

Ao se depositar um filme fino o *stress* residual pode causar a curvatura do substrato, a qual dependendo do tipo de *stress*, como observado na Figura 2-16, causará uma curvatura positiva ou negativa do substrato. No caso do *stress* compressivo o substrato é comprimido pela expansão do filme paralelamente a superfície, esse tipo de *stress* pode causar defeitos como envergamento, bolhas e até mesmo a separação entre o filme e substrato, já no *stress* tensivo o substrato é tensionado pelo filme, devido ao fato de que o filme apresenta um menor coeficiente

de expansão térmica que o substrato, esse tipo de *stress* pode resultar em trincas nos filmes depositados. Em ambos os casos quanto maior for a espessura do filme depositado mais pronunciada será a curvatura do substrato.

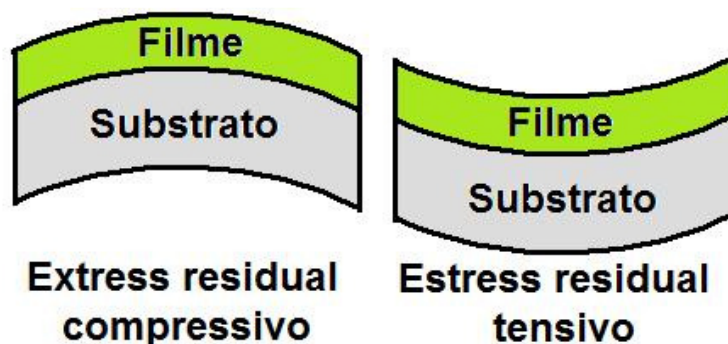


Figura 2-16 – Deformação do substrato devido ao *stress* residual compressivo ou tensivo.

Existem diversas possibilidades para se quantificar o *stress* como, por exemplo, as técnicas de medida do raio de curvatura do substrato [62], fabricação de microestruturas [63], microscopia Raman [64] e difração de raios X [65]. Dentre essas possibilidades, a que se destaca pelo fato de ser uma técnica simples e de fácil implementação, pois não é necessária a fabricação de estruturas específicas, muito menos utiliza equipamentos sofisticados como, por exemplo, um difratômetro de raios X, é a medida do raio de curvatura do substrato, a ser descrita posteriormente, sendo essa, portanto, a técnica que será utilizada nesse trabalho.

A determinação do *stress* residual pela medida de curvatura do substrato se baseia no trabalho de Stoney [62], que a princípio relacionou o *stress* residual de películas metálicas com o raio de curvatura do substrato, o qual era circular, no entanto trabalhos posteriores como o de Preissig [66] demonstraram a possibilidade de utilizar a equação de Stoney para outros formatos de substrato e filmes não metálicos. Como geralmente silício é utilizado como substrato na maioria dos estudos de filmes finos e suas propriedades são bem conhecidas, essa equação se

torna bastante útil, pois somente se baseia na espessura do substrato e do filme e no número de Poisson e módulo de elasticidade do substrato, como apresentado a seguir.

$$\sigma = \left(\frac{1}{R_c}\right) \left(\frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{d_s^2}{d_f}\right) \quad (2.25)$$

Onde:

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_c =Raio de curvatura do substrato.

Como a maioria dos substratos utilizados já apresenta alguma curvatura devido ao processo de fabricação, necessita-se medir a curvatura do substrato antes e após a deposição do filme, subtraí-las e então obter a curvatura decorrente do *stress* residual do filme. A equação que leva em consideração essa curvatura prévia do substrato é denominada de equação de Stoney modificada a qual é apresentada abaixo.

$$\sigma = \left(\frac{1}{R_f} - \frac{1}{R_i}\right) \left(\frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{d_s^2}{d_f}\right) \quad (2.26)$$

Onde:

R_f = Raio de curvatura com o filme;

R_i = Raio de curvatura sem o filme.

Para determinar a curvatura do substrato prévia e posteriormente a deposição, foi utilizado uma alavanca óptica. Esse sistema consiste em um feixe de laser que passa por uma lente divergente, em seguida, por uma matriz de pontos e, por fim, é refletido pela superfície do substrato para um anteparo. Uma câmera digital tira uma fotografia dos pontos no anteparo e um programa desenvolvido no próprio grupo de pesquisa por Rehder [67] calcula a distância entre o centro desses pontos (Figura 2-17).

O programa calcula o raio de curvatura do substrato utilizando a equação de Stoney modificada [67], que leva em consideração a distância entre os pontos na amostra (ΔX), no anteparo gerado por um espelho plano utilizado como padrão (ΔE) e a no anteparo gerado pelo substrato (ΔS). O caminho óptico (L) utilizado foi de 0,943 m. Apesar do caminho óptico e da distância entre os pontos na amostra serem pequenos, podendo acarretar erros na determinação da distância entre eles, o erro é minimizado ao se utilizar os 36 pontos gerados pela matriz de furos, distribuídos em 6 linhas, sendo que cada linha apresenta mais 6 pontos cada. A distância média entre os pontos é calculada da seguinte maneira:

Primeiramente se calcula a média simples entre a distância entre os pontos de cada linha e, posteriormente, se obtém a distância média eles realizando a média entre a média das distâncias de cada linha, obtendo-se assim uma boa estatística da distância essas distâncias, possibilitando utilizar um caminho óptico e uma distância entre os pontos na amostra relativamente pequenos.

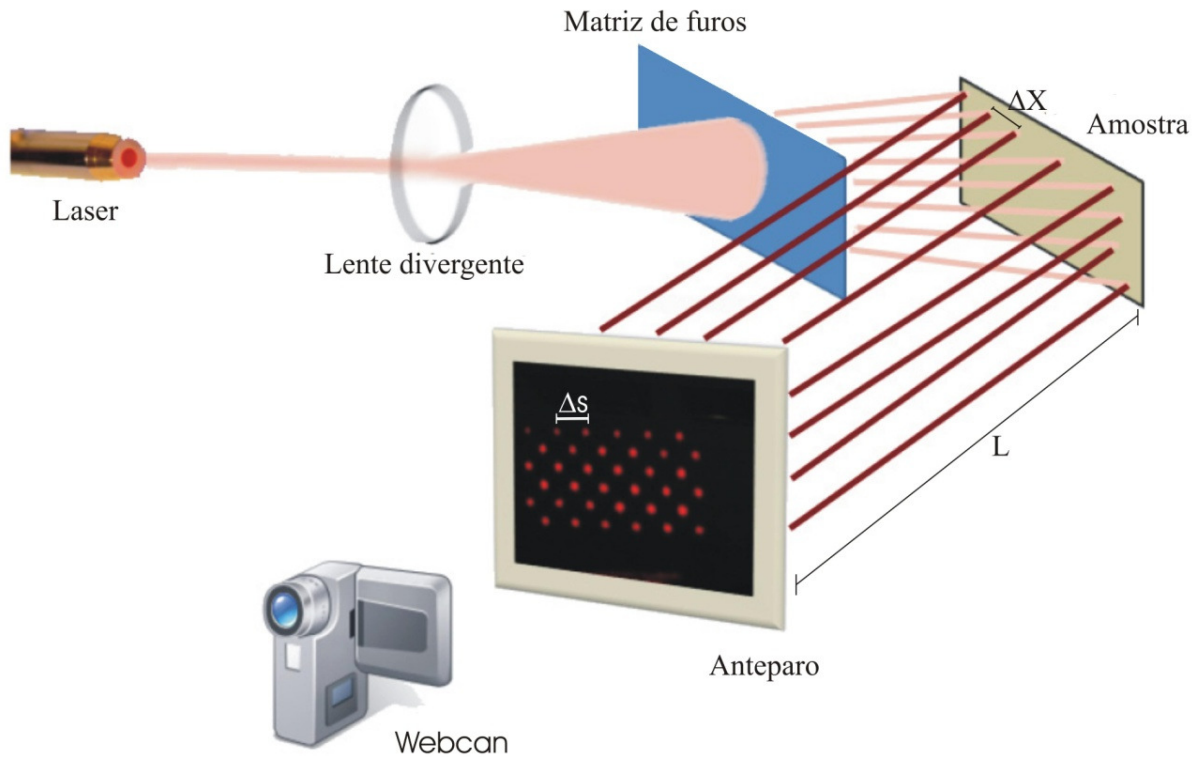


Figura 2-17 – Diagrama esquemático do sistema de alavanca óptica utilizada nas medidas de raio de curvatura do substrato [67].

Visto como é obtida a distância entre os pontos, o raio de curvatura do substrato é obtido por:

$$R_c = 2L \frac{\Delta X}{\Delta S - \Delta E} \quad (2.27)$$

Onde:

R_c = Raio de curvatura do substrato;

L = Caminho óptico percorrido pelo feixe;

ΔS = Distância entre os pontos no anteparo gerados pela amostra;

ΔX = Distância entre os pontos na amostra;

ΔE = Distância entre os pontos no anteparo gerados pelo espelho.

2.2.8. Determinação do coeficiente piezoelétrico

Diversas técnicas são reportadas na literatura para a determinação do coeficiente piezoelétrico de carga dos materiais tanto por métodos diretos como indiretos. Na

Tabela 2.1 é apresentado um resumo dos diversos métodos que podem ser utilizados para caracterizar o coeficiente piezoelétrico de carga, bem como o efeito físico associado ao método.

No entanto, salvo o método capacitivo, as técnicas apresentadas nessa tabela para a determinação do coeficiente piezoelétrico de carga para filmes finos são de difícil implementação, pois se tratam da obtenção desse parâmetro diretamente, ou seja, se aplica um potencial e se verifica uma deformação ou aplicada uma pressão se mede a carga gerada. Como o deslocamento de um filme fino piezoelétrico é da ordem de alguns nanômetros, mesmo quando potenciais elevados, na ordem de kV são aplicados, equipamentos sofisticados são necessários para que essa pequena deformação seja mensurável. No caso de utilizar os *cantilevers*, um fator que dificulta utilizar essa técnica é a necessidade do domínio tecnológico para fabricar estruturas auto sustentadas.

Tabela 2.1 – Diversos conceitos associados a medida do coeficiente piezoelétrico d_{xy} .

Método	Causa – Efeito
Laser [68]	Potencial – Deslocamento
Difração de raios X [69]	Potencial – Deslocamento
Microscopia de força atômica [70]	Potencial – Deslocamento
Cantilever [71]	Pressão – Carga
Carga [72]	Pressão – Carga elétrica
Capacitivo [73, 74]	Potencial – Variação de capacitância

Devido à necessidade de utilizar equipamentos sofisticados ou então de fabricar estruturas auto sustentadas, como é o caso dos *cantilevers*, optei por utilizar nesse trabalho o método capacitivo, o qual apesar de ser um método não direto da medida do coeficiente piezoelétrico, é de fácil implementação como descrito a seguir.

Nesse método o coeficiente piezoelétrico é obtido ao se medir a capacitância de um capacitor de placas paralelas com a camada dielétrica feita com o material piezoelétrico que se deseja caracterizar. O coeficiente piezoelétrico é extraído da variação de capacitância desse capacitor com e sem polarização DC.

A teoria relacionada a esse método capacitivo é explicada a seguir.

É conhecido que o comportamento de um capacitor de placas paralelas é dado pela equação (2.28) [75]:

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 \epsilon A}{t} \quad (2.28)$$

Onde:

ϵ_0 = Permissividade do vácuo;

ϵ = Permissividade relativa ou constante do dielétrico;

A = Área do capacitor;

t = Espessura do dielétrico.

A partir do valor medido da capacitância, a equação (2.28) pode ser utilizada para determinar a permissividade do dielétrico, que no nosso caso será a o AIN, o qual, em temperatura ambiente, não apresenta variação de sua permissividade dielétrica quando exposto a um potencial contínuo (dc). Quando um campo elétrico

dc (\vec{E}) é aplicado a uma estrutura, como exemplificado na Figura 2-18 (b), sua espessura aumenta em δt enquanto a área diminui em δA [76].

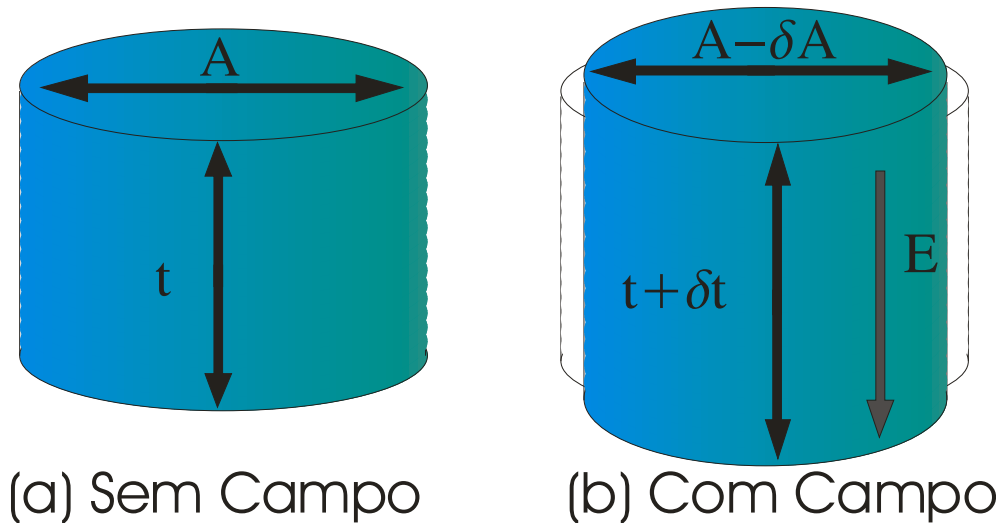


Figura 2-18 – Resposta piezoelétrica em função de um campo elétrico \vec{E} (a) sem e (b) com aplicação de campo elétrico externo.

Essas modificações nas dimensões do dielétrico resultam na mudança da capacitância do dispositivo, como observado na Figura 2-19, e pode ser calculada usando a seguinte expressão:

$$C_v = \frac{\epsilon_0 \epsilon (A - \delta A)}{(t + \delta t)} \quad (2.29)$$

Relembrando a notação utilizada dos coeficientes piezoelétricos, onde os sub-índices 1, 2 e 3 representam os eixos cartesianos x, y e z respectivamente e que por convenção é assumido que o eixo definido por 3 é paralelo ao campo elétrico aplicado \vec{E} . Dessa maneira a variação na espessura δt e a variação na área δA estão correlacionados com os coeficientes longitudinal (d_{33}) e transversal (d_{31}) de carga respectivamente [20], onde o sinal negativo na variação de área é devido sua redução como representado Figura 2-18.

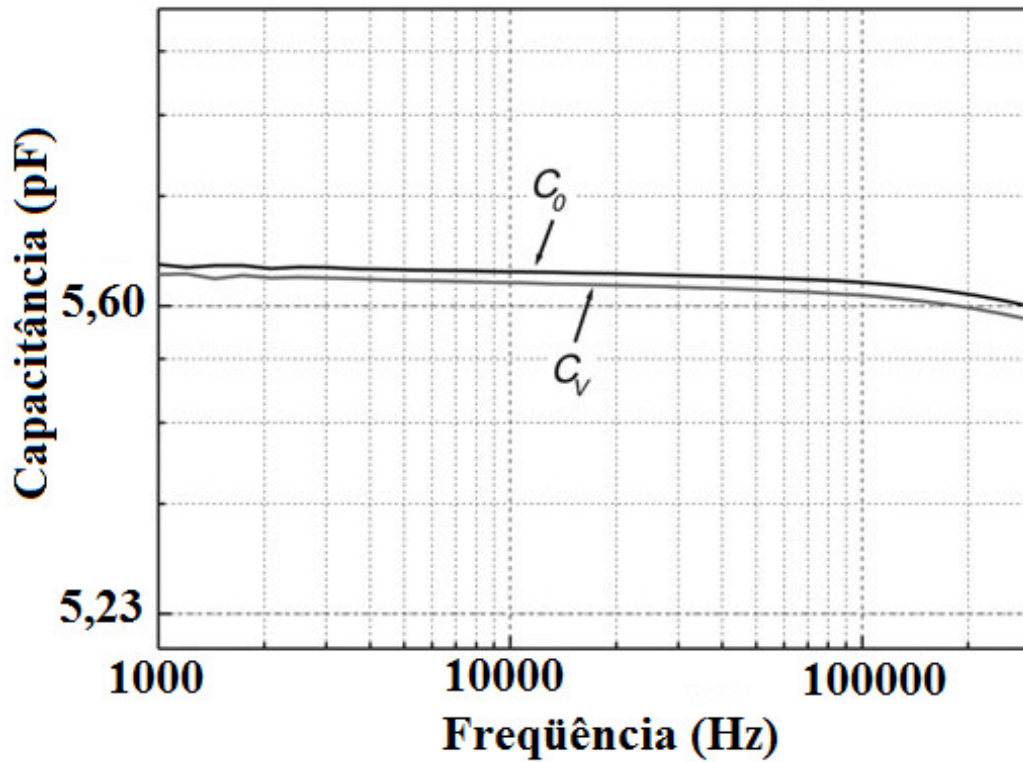


Figura 2-19 – Capacitância em função da frequência de um capacitor fabricado com dielétrico de AlN. C_0 é sua resposta sem aplicar potencial elétrico dc externo e C_v sua capacitância aplicado um potencial elétrico externo dc de 2 V [74].

$$\delta t = V |d_{33}| \quad (2.30)$$

$$\delta A = \frac{-V |d_{31}| A}{t} \quad (2.31)$$

Levando em consideração a conservação de volume do material, e também que não houve variação de sua densidade devido a deformação, assume-se que o coeficiente piezoelétrico de carga longitudinal (d_{33}) é igual a duas vezes o latitudinal (d_{31}) chegando a seguinte relação, a qual além de ser válida para cerâmicas de titanato zirconato de chumbo, ou PZT [20], é uma boa aproximação para outros filmes como, por exemplo, o AlN:

$$|d_{33}| = 2|d_{31}| \quad (2.32)$$

No entanto, quando se deseja utilizar uma relação mais precisa, que não faça nenhuma suposição quanto a variação de densidade, deve-se utilizar a seguinte relação, onde x varia entre 2 e 2,5 [20].

$$|d_{33}| = x |d_{31}| \quad (2.33)$$

Onde para cerâmicas PZT vale:

$$\frac{\delta t}{t} = 2 \frac{\delta A}{A} \quad (2.34)$$

E para casos mais gerais se tem:

$$\frac{\delta t}{t} = x \frac{\delta A}{A} \quad (2.35)$$

Reescrevendo a equação (2.29):

$$C_v = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon A \left(1 - \frac{\delta A}{A}\right)}{t \left(1 + \frac{\delta t}{t}\right)} \quad (2.36)$$

$$C_v = C_0 \frac{\left(1 - \frac{\delta A}{A}\right)}{\left(1 + \frac{\delta t}{t}\right)} \quad (2.37)$$

Sendo:

$$C_r = \frac{\left(1 - \frac{\delta A}{A}\right)}{\left(1 + \frac{\delta t}{t}\right)} \quad (2.38)$$

Onde C_r parte da relação:

$$C_v = C_r \times C_0 \quad (2.39)$$

Inserindo a equação (2.35) na equação (2.38) se obtém:

$$\delta t = t \frac{(1 - C_r)}{(x^{-1} + C_r)} \quad (2.40)$$

$$\delta A = A \frac{(C_r - 1)}{(C_r + x)} \quad (2.41)$$

Onde para fins práticos, levando em consideração a conservação de densidade, x pode ser aproximado para 2.

Portanto ao se aplicar um campo elétrico dc (\vec{E}) ao dielétrico piezoelétrico, as variações de dimensões resultarão na mudança da capacitância do dispositivo, como exemplificado na Figura 2-19. Conhecendo a espessura inicial do dielétrico (t) e a razão (C_r) é possível determinar os coeficientes piezoelétricos d_{33} e d_{31} a partir das equação (2.30) e (2.31).

Essas medidas foram realizadas em um medidor de parâmetros RLC FLUKE, modelo PM6304, utilizando um sinal de 200 Hz com amplitude de 1 Vpp, pertencente ao departamento de sistemas eletrônicos da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA

A produção dos filmes de nitreto de alumínio (AlN) foi organizada em três séries de deposições. Na primeira série o objetivo foi obter resultados preliminares sobre o crescimento dos filmes em relação a potência de r.f. aplicada, pressão e temperatura de processo e por esse motivo nessa série somente a taxa de deposição foi caracterizada. Na segunda série de deposições procurei encontrar a razão entre os fluxos de Ar e N₂ que favorecesse principalmente o crescimento de filmes de AlN com orientação cristalográfica (002), pois essa é a que apresenta maior coeficiente piezoelétrico, uma vez que tinha como objetivo utilizar esses filmes em MEMS atuados piezoeletricamente. Verificada a melhor razão entre os fluxos gasosos, utilizarei essa composição gasosa para depositar a terceira série de deposições, a qual verificará a influência da temperatura de deposição nas propriedades dos filmes depositados.

Os filmes foram obtidos a partir da pulverização catódica (*sputtering*) de um alvo puro de alumínio (99,99%) em uma atmosfera composta de uma mistura gasosa de argônio (Ar) e nitrogênio (N₂), a qual será apresentada no decorrer desse trabalho da forma X-Y, onde X refere-se ao fluxo de argônio e Y ao de nitrogênio, ambos em sccm (centímetros cúbicos padrão por minuto). A câmara de deposição foi previamente evacuada a pressões menores que 4×10^{-7} Torr, de modo a eliminar impurezas da atmosfera de deposição. Na Tabela 3.1 são apresentadas as três séries de deposição realizadas e seus respectivos parâmetros de processo.

Tabela 3.1 – Séries de deposição e seus parâmetros de processo.

Parâmetros de processo				
	Pressão de processo [mTorr]	Temperatura de deposição [°C]	Potência de r.f. [W/cm²]	Mistura gasosa Ar-N₂ [sccm]
1° série	5 e 2	25 e 250	0,122, 0,612 e 1,23	10-20 e 80-20
2° série	2	250	1,23	Variável
3° série	2	150, 250 e 350	1,23	70-30

As técnicas de caracterização utilizadas nesse trabalho foram:

- Perfilometria que tem por objetivo determinar espessura dos filmes e consequentemente sua taxa de deposição [$\text{\AA}/\text{min}$];
- Absorção de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para estudar as ligações químicas presentes;
- Elipsometria para determinar tanto o índice de refração (n) quanto a taxa de deposição;
- Espectroscopia por retro espalhamento de Rutherford (RBS) para obter a composição química;
- Absorção na região do visível a qual tem por objetivo validar os resultados do índice de refração obtidos por elipsometria, e determinar o coeficiente de absorção e o *gap* óptico;
- Difração de raios-X (XRD) para verificar a orientação cristalográfica dos filmes.

Além disso, também foram caracterizados o *stress* residual pela medida do raio de curvatura do substrato, e a constante piezoelétrica de carga [d_{31}] utilizando o método capacitivo.

Devido necessidade de utilizar substratos específicos para cada tipo de técnica de caracterização, a Tabela 3.2 apresenta uma relação dos tipos de substratos utilizados nesse trabalho e as respectivas técnicas de caracterização nas quais eles foram utilizados.

Tabela 3.2 – Relação dos tipos de substratos utilizados nas deposições.

Tipo de substrato	Tipo de caracterização
Carbono amorfo Ultra Denso	RBS
Quartzo	Absorção no visível
Silício p(111)	Elipsometria, <i>XRD</i> e FTIR
Silício p(100)	Elipsometria, <i>XRD</i> , FTIR, Perfilometria, <i>Stress</i> residual e testes de corrosão

Além do tipo de substrato, cada técnica de caracterização também se diferencia quanto a espessura ideal da camada a ser analisada como, por exemplo, as técnicas de RBS e elipsometria são mais acuradas quando utilizado filmes com espessuras na ordem de 1000 Å, enquanto que para caracterizar o *gap* óptico, através da absorção na região do visível, e o *stress* residual é mais aconselhável utilizar espessuras na ordem de alguns micrometros, sendo assim necessária a deposição de mesmo filme, ou seja com a mesma composição gasosa, duas vezes para a obtenção desses parâmetros.

Na fabricação dos capacitores de placas paralelas para obtenção do coeficiente piezoelétrico de carga, o dispositivo foi fabricado utilizando as seguintes etapas de processo:

1. Deposição da primeira camada de molibdênio com espessura de 1µm pela técnica de *sputtering*, utilizando um fluxo de argônio de 100 sccm a uma pressão de 2 mTorr, e uma densidade de potência de r.f. de 1,23 W/cm²;

2. Deposição de 0,6 μ m de AlN;
3. Deposição de 0,5 μ m de molibdênio com os mesmo parâmetros da primeira camada;
4. Litografia para definição dos capacitores;
5. Corrosão do molibdênio utilizando solução de nitrato cérico amoniacal (vide item 4.2.8);
6. Remoção do fotorresiste com acetona seguida pela corrosão do AlN em solução de TMAH a 80 °C (vide item 4.2.8).

Na Figura 3-1 é apresentada a máscara utilizada para a definição dos capacitores, bem como uma representação dos capacitores ao final do processo de fabricação.

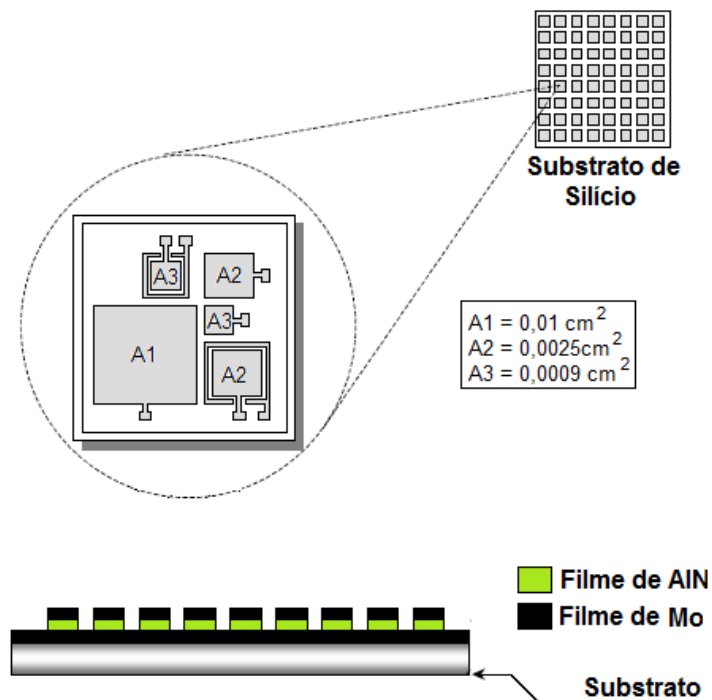


Figura 3-1 – Ilustração da máscara utilizada na litografia para definição dos capacitores utilizados na determinação do coeficiente piezoelétrico de carga, e da configuração final dos dispositivos.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo serão apresentados e analisados os resultados das três séries de deposições realizadas nesse trabalho. As séries de deposições serão apresentadas individualmente, e seus resultados apresentados de acordo com o tipo de caracterização utilizada.

4.1. Estudo preliminar sobre as condições de deposição do AlN (1ª série de deposições)

Como o estudo de filmes de nitreto de alumínio (AlN) é inédito no grupo de novos materiais e dispositivos (GNMD), no qual foi realizado esse trabalho de mestrado, a primeira série de deposições foi programada com o objetivo de se obter resultados preliminares quanto ao o crescimento dos filmes em relação a potência de r.f. aplicada, pressão e temperatura de processo, por essa razão somente as taxas de deposição desses filmes foram caracterizadas. Essa série foi dividida em três etapas. Na primeira, se verificou a influência da potência de r.f., a qual foi variada de 0,123 à 0,617 W/cm². Na segunda, foi variada a pressão de processo de 5 para 2 mTorr e incrementada ainda mais a potência de r.f. de 0,617 para 1,23 W/cm². Na terceira e última etapa, foi variada a composição gasosa da atmosfera de deposição e a temperatura de obtenção dos filmes. Os resultados, juntamente com seus respectivos parâmetros de processo de cada etapa desta série são apresentados na Tabela 4.1.

Analisando a Tabela 4.1, se observa que na 1ª etapa ao aumentar a potência de r.f. a taxa de deposição, que para $0,122 \text{ W/cm}^2$ foi nula, aumentou para 3 \AA/min , no entanto esta taxa é muito baixa para aplicações em MEMS, onde são necessárias espessuras na ordem de poucos micrometros. Em função desse resultado, na 2ª etapa a pressão de processo foi diminuída de 5 para 2 mTorr e a taxa de deposição praticamente sextuplicou, resultado que pode ser atribuído ao maior livre caminho médio das moléculas dentro do plasma e, conseqüentemente, ao aumento da probabilidade do alumínio ejetado do alvo chegar ao substrato. A maior taxa de deposição, aliada ao fato de que em menores pressões as moléculas de AlN tendem a chegar perpendicularmente à superfície do substrato, favorece o crescimento colunar dos cristais de AlN e, portanto, favorecendo a obtenção de uma maior constante piezoelétrica, fez com que a pressão de processo de 2 mTorr fosse escolhida para as demais séries de deposição. Pressões menores que 2 mTorr não foram estudadas pois o plasma, no sistema de deposição utilizado nesse trabalho, fica instável.

Como citado anteriormente para aplicações em MEMS é desejável ter taxas de crescimento que possibilitem a deposição de filmes de poucos micrometros e, portanto, a taxa de 17 \AA/min , obtida na segunda etapa ainda não é apropriada para as aplicações desejadas para esses filmes. Por esse motivo, a densidade de potência de r.f. foi duplicada de $0,617$ para $1,23 \text{ W/cm}^2$ e, desta forma se obteve uma taxa de deposição mais razoável de 67 \AA/min . Potências maiores que $1,23 \text{ W/cm}^2$, a qual corresponde aos 100 W aplicados ao alvo circular de 4 polegadas (10,16 cm) de diâmetro utilizado, não foram aplicadas pois o sistema de deposição não o permite.

Tabela 4.1 – Parâmetros de deposição da primeira série de deposições e suas respectivas taxas de deposição.

	Parâmetros de processo				Taxa de deposição [Å/min]
	Pressão de processo [mTorr]	Temp. deposição [°C]	Potência de r.f. [W/cm²]	Mistura gasosa Ar/N₂ [sccm]	
1^a etapa	5	25	0,123	10/20	0
	5	25	0,617	10/20	3
2^a etapa	2	25	0,617	10/20	17
	2	25	1,23	10/20	67
3^a etapa	2	25	1,23	100/0	257
	2	25	1,23	80/20	Filme não aderiu
	2	~250	1,23	80/20	163

Uma vez determinada a pressão de trabalho e a potência de r.f. a intenção da 3^a etapa era analisar o efeito da mistura gasosa à temperatura ambiente, assim foi depositado inicialmente um filme somente com Ar na mistura gasosa, ou seja, um filme de alumínio puro sem aquecimento proposital do substrato, para depois variar a mistura gasosa para depositar um filme de AlN. No entanto, a deposição do AlN resultou em um filme que não aderiu a superfície do substrato, provavelmente devido ao *stress* residual do filme, acreditamos que os filmes depositados nas etapas anteriores aderiram à superfície do substrato provavelmente devido as suas menores espessuras e, conseqüentemente, a força gerada pelo *stress* residual do filme não foi capaz de o descolar do substrato. Também não deve ser desconsiderado o fato de que em baixas taxas de deposição os átomos se acomodam melhor na superfície do substrato, resultando em um menor *stress* residual. Assim foi depositado um filme com aquecimento proposital do substrato em torno de 250°C, como mostra a última linha da Tabela 4.1, o qual apresentou boa aderência, além de uma maior taxa de deposição visto que a composição gasosa também foi alterada para mais rica em argônio.

A temperatura de deposição é apresentada como “em torno de 250 °C” devido ao fato de que o sistema de aquecimento do substrato, realizado por uma lâmpada halógena, do equipamento de *sputtering*, que nunca havia sido utilizado, entrava em curto-circuito com o plasma aos ligá-los simultaneamente, queimando a etapa de potência responsável pelo controle da temperatura. Assim, para que fosse possível a deposição das amostras nessa parte do trabalho, a 3ª etapa da primeira série de deposições foi obtida como segue:

- Aquecimento da amostra à 300 °C, e estabilização da temperatura durante 10 minutos;
- Deposição durante 5 minutos do filme com a lâmpada desligada, tempo esse em que a temperatura do substrato diminuía para 200 °C;
- Aquecimento da amostra novamente a 300 °C e estabilização da temperatura por mais 10 minutos.

Esse procedimento foi realizado sucessivamente até se obter o tempo de deposição desejado. A temperatura de 250 °C, obtida pela média simples entre a temperatura do início (300 °C) e a do final da deposição (200 °C), foi assumida como sendo a temperatura aproximada de deposição.

4.2. Estudo sobre a influência da composição gasosa entre Ar e N₂ nas propriedades físico/químicas do AlN (2ª série de deposições)

Antes de iniciar a deposição da 2ª série, o problema com o aquecimento do substrato foi solucionado ao se colocar entre a etapa de potência, responsável pelo controle da lâmpada halógena e a rede elétrica, um transformador de isolamento, relação de espiras de 1:1, o qual deixou o potencial da lâmpada flutuante, evitando que o plasma entrasse em “curto-circuito” com a lâmpada, possibilitando assim que as deposições fossem feitas com o controle de temperatura ligado.

Em função dos resultados da série anterior e dos resultados da literatura que reportam temperaturas em torno de 250 °C [81], como sendo a que resulta em filmes com características mais propensas para uso em MEMS, a temperatura escolhida para esta nova série, que tem por objetivo estudar o efeito da mudança da mistura gasosa nas propriedades dos filmes de AlN, foi de 250 °C. As amostras depositadas são nomeadas de acordo com a mistura gasosa utilizada na sua deposição e o código de nomeação funciona da seguinte maneira, amostra X-Y, onde X é o fluxo de argônio e Y o fluxo de nitrogênio, onde X+Y sempre igual a 100 sccm, por exemplo, a amostra 80-20 apresenta 80 sccm de argônio e 20 sccm de nitrogênio na mistura gasosa. Como algumas caracterizações são apresentadas somente em função do fluxo do nitrogênio, para saber a quantidade de argônio nessas amostras basta subtrair o fluxo de nitrogênio de 100.

Os resultados das caracterizações físico-químicas serão apresentados e discutidos de acordo com a técnica utilizada.

4.2.1. Taxa de deposição

Como a perfilometria mede basicamente a topografia da superfície da amostra, uma parte do substrato foi protegida mecanicamente, impossibilitando a deposição de filme nessa região, e a espessura foi definida como sendo a variação de topografia entre a parte com filme e a parte sem filme do substrato. Para diminuir o erro da medida cada substrato foi medido três vezes e a espessura depositada foi obtida pela média simples entre esses três resultados (ver item 2.2.1).

A técnica de elipsometria também foi utilizada para determinar a espessura e, posteriormente, a taxa de deposição de modo a verificar a confiabilidade das próprias medidas de elipsometria, pois o elipsômetro, na configuração que se encontra, está trabalhando em seu limite de confiabilidade para os filmes de AlN, como está exposto nos resultados do índice de refração apresentados no item 4.2.5. Na Figura 4-1 são apresentados os resultados da taxa de deposição em função do fluxo de N₂ para ambas as técnicas de caracterização.

Ao analisar essa figura se nota, primeiramente, que os resultados de elipsometria convergiram com os obtidos por perfilometria, dando indícios que os resultados de índice de refração obtidos por essa técnica são confiáveis. Observa-se também que quanto mais argônio há na mistura gasosa maior é a taxa de deposição do filme, resultado esse que está completamente de acordo com as expectativas, uma vez que, como exposto na descrição do processo de *sputtering*, o argônio é o gás responsável pela remoção dos átomos da superfície do alvo de alumínio e o nitrogênio é somente um gás que tem por objetivo reagir com os átomos já ejetados do alvo.

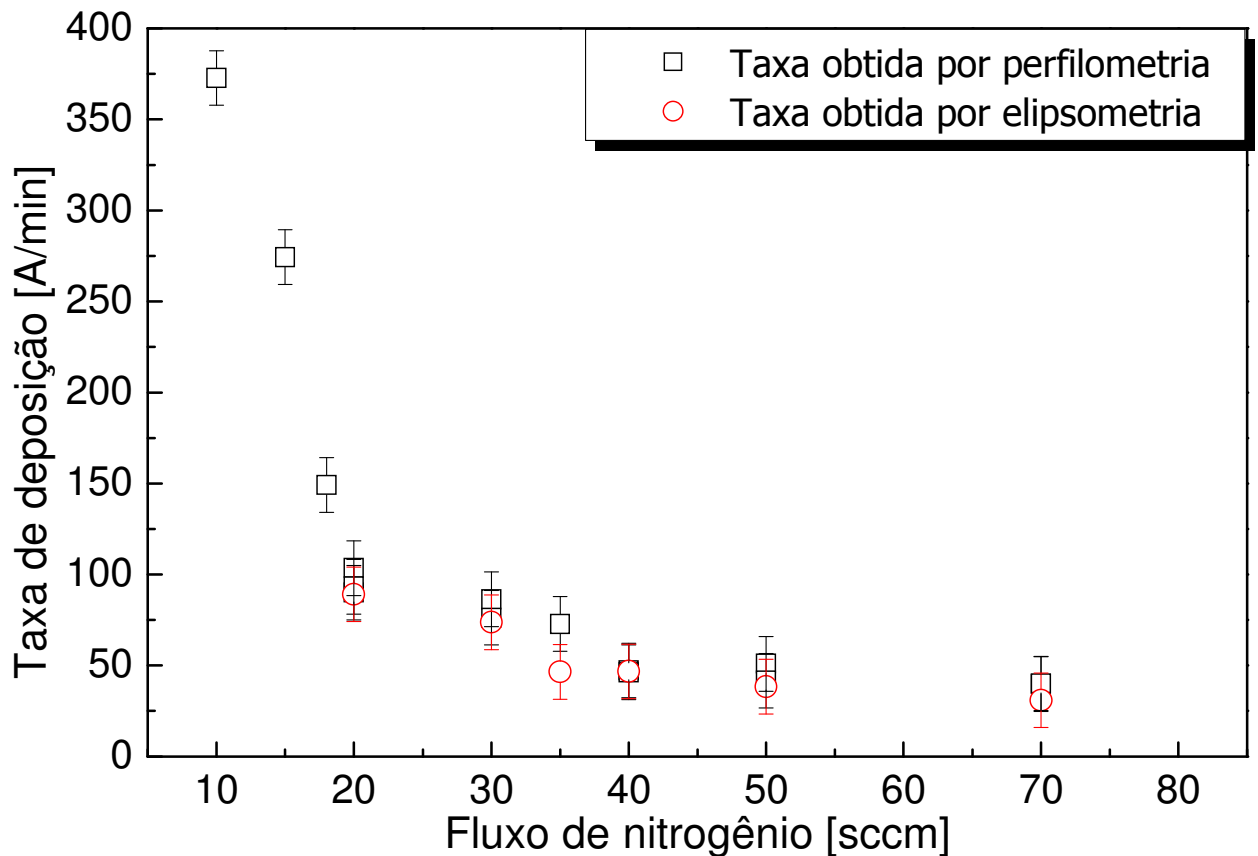


Figura 4-1 – Taxa de deposição em função do fluxo de N_2 da 2ª série de deposições obtida por perfilometria e por elipsometria.

4.2.2. RBS

A caracterização por RBS é uma técnica de análise largamente utilizada em ciência dos materiais para determinar sua composição química. As medidas de RBS foram realizadas no Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos do Instituto de Física da USP (LAMFI-USP).

Na Figura 4-2 é apresentado a concentração percentual dos átomos de alumínio e nitrogênio em função do fluxo de N_2 na atmosfera de deposição. Observa-se que na região onde o filme obtido ficou visualmente transparente não houve

variação estequiométrica considerável, já para os filmes que apresentaram um caráter metálico, também avaliado visualmente, a concentração de Al aumenta à medida que a concentração de N₂ diminui, o que era de se esperar, uma vez que não há nitrogênio suficiente na atmosfera de deposição para reagir com todo alumínio removido do alvo. A mudança entre filme transparente e metálico ocorre de forma bastante abrupta e coincide justamente com o ponto onde ocorreram as mudanças nos espectros de FTIR a serem expostos a seguir.

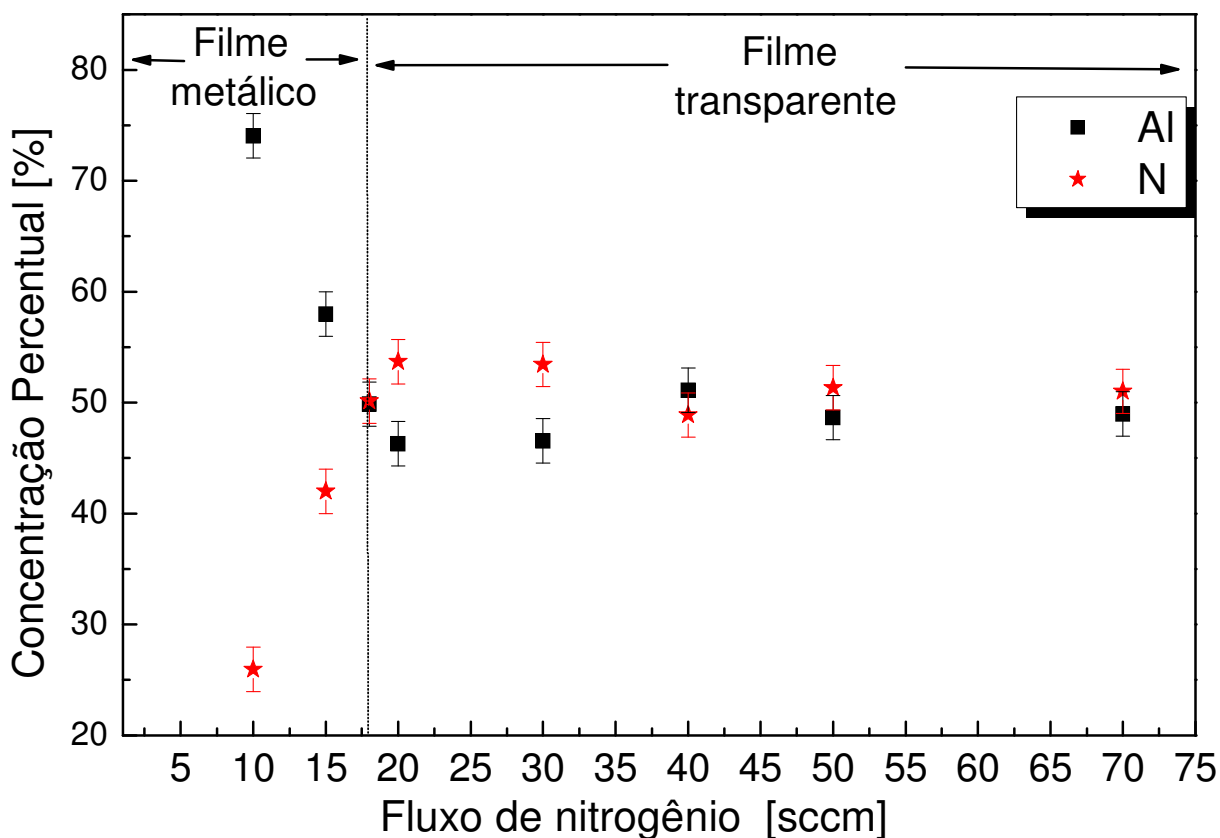


Figura 4-2 – Concentração percentual dos átomos de Al e N em função do fluxo de N₂.

4.2.3. FTIR

Estas medidas são de grande importância para a área de materiais, pois possibilitam obter informações sobre as ligações químicas presentes no material. Neste trabalho foi utilizado um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) da BIO RAD modelo QS 300, pertencente ao Laboratório de Micro Eletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Os espectros de FTIR são apresentados normalizados pela espessura.

A literatura reporta que o AlN apresenta modos vibracionais ópticos transversais (TO) e longitudinais (LO) em ~ 611 , ~ 670 , ~ 890 e ~ 912 cm^{-1} , relativos aos modos A1(TO), E1(TO), A1(LO) e E1(LO) respectivamente, que são sensíveis ao infravermelho [77,78,79]. Na Figura 4-3 são apresentados os espectros dos filmes depositados sobre Si (100) em função das diversas misturas gasosas estudadas nesta série. Observa-se nesses espectros a presença de uma única banda de absorção centralizada em 678 cm^{-1} , referente ao modo vibracional E1(TO) da ligação AlN, o pequeno desvio de seu valor característico (670 cm^{-1}) é atribuído ao *stress* residual que distorce a célula unitária, resultando em variações do pico de energia da bandas de absorção [80]. O filme obtido com 70 sccm de argônio e 30 sccm de nitrogênio apresenta em 1100 cm^{-1} uma pequena banda de absorção, a qual se refere a óxido de silício resultante da diferença entre a espessura de óxido de silício nativo presente no substrato utilizado como referência e o utilizado na deposição do filme.

É observado que quanto menos N_2 a mistura gasosa tiver mais intensa fica a banda de absorção localizada em 678 cm^{-1} , no entanto, esse aumento contínuo

apresenta um máximo para o filme depositado com 20 sccm de N_2 e diminui quando se reduz ainda mais a concentração de N_2 , como se observa no filme depositado com 18 sccm de N_2 . A normalização pela espessura feita nos espectros de FTIR permite comparar quantitativamente o número relativo de ligações presentes nos filmes analisados, sendo assim, posso relacionar a variação da intensidade do pico com a quantidade relativa das ligações químicas presentes no material, dessa maneira, posso concluir que a quantidade de ligações do tipo AlN esta variando nessa faixa de composições gasosas estudada, no entanto essa variação não era esperada se levado em consideração os resultados de RBS, observados na Figura 4-2, que não mostram variação na composição química desses filmes.

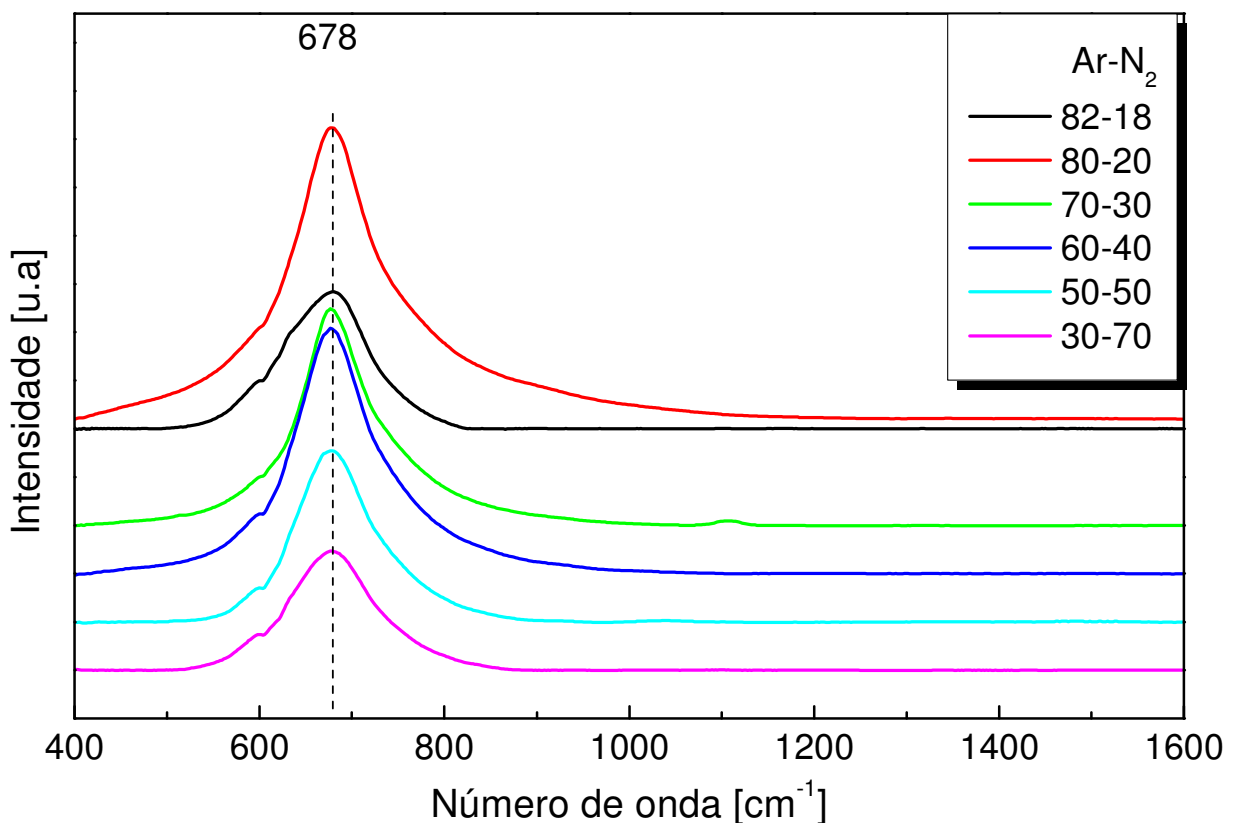


Figura 4-3 – Espectros de FTIR em função da composição gasosa da atmosfera de deposição.

Ao realizar a medida da largura a meia altura da banda de absorção do pico localizado em 678 cm^{-1} dos espectros de FTIR, de modo a verificar a ordem

estrutural dos filmes fabricados, obtive resultados muito similares entre as próprias amostras, o que indica, aparentemente, que não houve variação de ordem estrutural desses filmes, porém como ocorreu uma diminuição nas ligações do tipo Al-N com o aumento da concentração de N₂, era esperado que outros tipos de ligações tivesse aumentado, uma vez que não ocorreu variação na composição química desses filmes, no entanto como os espectros de FTIR não mostraram o aparecimento de outros tipos de ligação, acredito que esse aumento tenha ocorrido em ligações que não são sensíveis a incidência normal de infravermelho utilizada nos experimentos, como os modos ópticos longitudinais (LO), ou então em ligações não polares do tipo Al-Al ou N-N, que só apareceriam em espectroscopia RAMAN, sendo possível concluir que, apesar de não ter havido variação da largura a meia altura do pico referente a ligação AlN, houve variação das ligações químicas presentes nos filmes.

4.2.4. Difração de raios X

As medidas de difração de raios-X, também conhecida como XRD (*X-Ray Diffraction*), foram efetuadas com o intuito de se verificar em quais orientações cristalográficas os filmes estavam se formando, e são de extrema importância para esse trabalho, pois diferentes orientações apresentam diferentes coeficientes piezoelétricos.

Essas medidas foram efetuadas em um difratômetro de raios-X Rigaku, modelo Ultima+, pertencente ao laboratório de cristalografia do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, com radiação Cu K α de 1.5418Å.

A orientação cristalográfica dos grãos em um filme é determinada pelo crescimento preferencial de certos planos do cristal sobre outros. Como citado na seção 1.1 e representado na Figura 4-4, a estrutura Wurzite dos filmes de AlN apresenta dois tipos de ligações entre Al-N, batizadas de B1 e B2, sendo a energia da ligação B1 maior que a da B2 [36]. Nessa estrutura o plano (100) é composto de ligações do tipo B1, enquanto o plano (002) é formado por ligações B1 e B2.

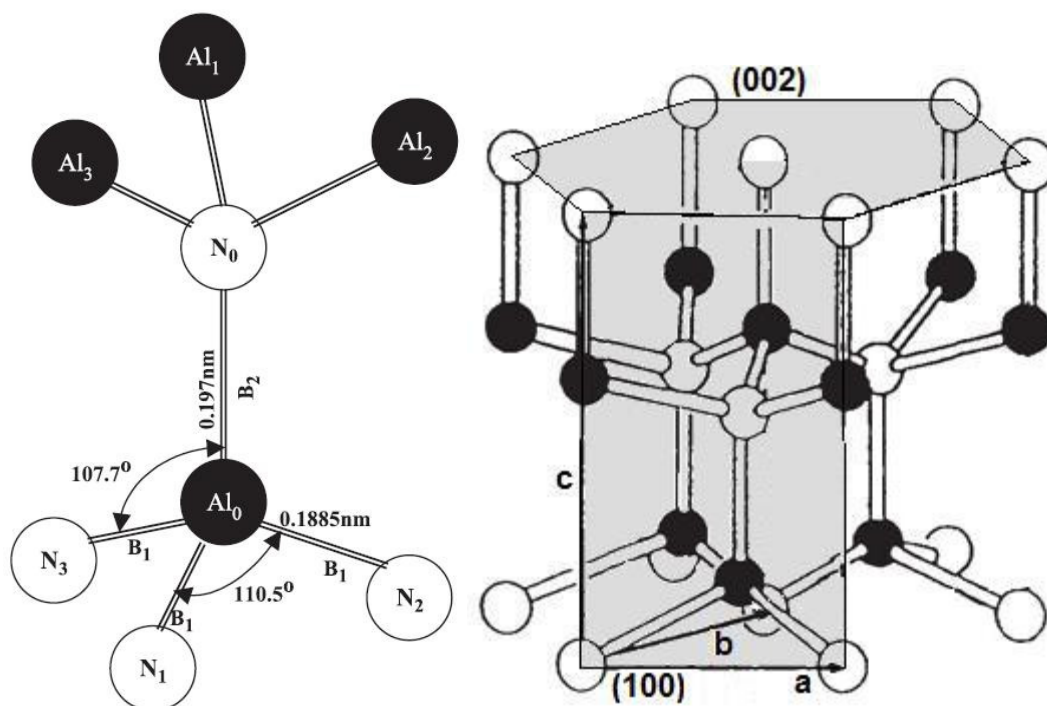


Figura 4-4 – Representação da estrutura cristalográfica do nitreto de alumínio e dos planos cristalográficos (100) e (002).

Na Figura 4-5 apresento os difratogramas dos filmes obtidos para as diversas misturas gasosas estudadas. É possível observar que para as amostras 50/50, 70/30 e 82/18 somente dois picos de difração são observados. O pico em $33,1^\circ$ pode ser atribuído tanto ao substrato de silício (100) utilizado, como a orientação (100) do AlN, no entanto, devido a pequena largura a meia altura desse pico, o grão dessa orientação é grande, logo, esse pico é atribuído ao substrato, como confirmado pela medida de um substrato limpo de Si (100), onde esse pico também é observado, e o

valor de largura a meia altura é igual ao pico presente nos difratogramas dos filmes de AlN. Em $35,9^\circ$ há a reflexão referente a orientação (002) do nitreto de alumínio [55]. Na amostra 80/20, além da reflexão do plano (002) se observam outros dois picos em $37,6^\circ$ e $49,5^\circ$, referentes às reflexões dos planos (101) e (102) respectivamente, os quais são planos de transição entre o plano (100) e o (002). A amostra 30/70 apresenta dois pequenos picos em $34,7^\circ$ e $48,8^\circ$ que talvez possam ser atribuídos as orientações (002) e (102) sucessivamente, mesmo havendo uma discrepância em torno de 1° de seus valores específicos que são $36,0^\circ$ e $49,8^\circ$, acredito que essa variação possa ser atribuída ao fato dos cristais serem pequenos, como verificado pela grande largura a meia altura desses picos.

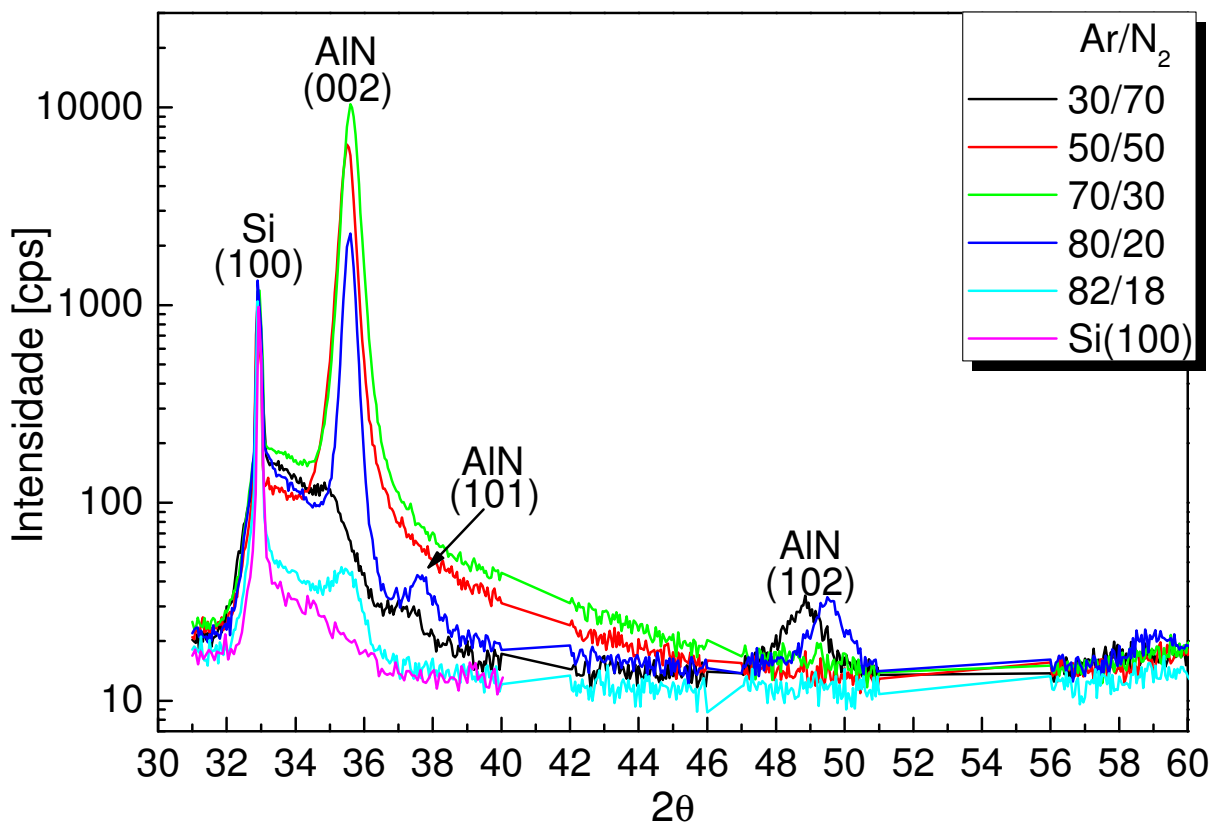


Figura 4-5 – Difratogramas dos filmes de AlN em função da composição da mistura gasosa da atmosfera de deposição.

Analisando a Figura 4-5 se observa que o aumento na concentração de argônio na composição gasosa da atmosfera de deposição, produz um aumento gradativo na intensidade do pico relativo à orientação (002), a qual apresenta o maior coeficiente piezoelétrico, até atingir seu máximo na amostra 70/30. Esse aumento da orientação (002) para concentrações maiores de argônio pode ser provavelmente explicado pelo fato de que o argônio é o maior responsável por fornecer energia ao sistema e, conseqüentemente favorecer a formação de ligações que necessitam de mais energia, como é o caso das ligações do tipo B₂, no entanto, essa explicação não é válida para os filmes obtidos com fluxo de argônio maior que 70 sccm, pois a intensidade da orientação (002) passa a diminuir e outros planos cristalográficos passam a ser observados, como no caso do filme 80/20 onde além da orientação (002) ter diminuído outras duas orientações apareceram e no filme 82/18, o material passa a ser quase que amorfo.

Acredito que esse comportamento se deve ao fato de que argônio em excesso na mistura gasosa entrega excessiva energia ao sistema, rompendo as ligações mais fracas do tipo B₂, resultando em uma amorfização do filme. Um comportamento semelhante a esse foi observado por J.P.Kar [81] onde os filmes depositados com temperaturas entre 200 e 300 °C eram mais orientados no eixo c, ou seja, apresentavam maior orientação (002) que o filme depositado a 400 °C.

Tanto o valor da área relativa a cada pico quanto o valor da largura a meia altura foram obtidos a partir da curva ajustada a cada pico, que no caso dos filmes fabricados nesse trabalho, a que melhor se ajustou foi uma curva de lorentziana, como representado na Figura 4-6 para o filme obtido com 70 sccm de argônio.

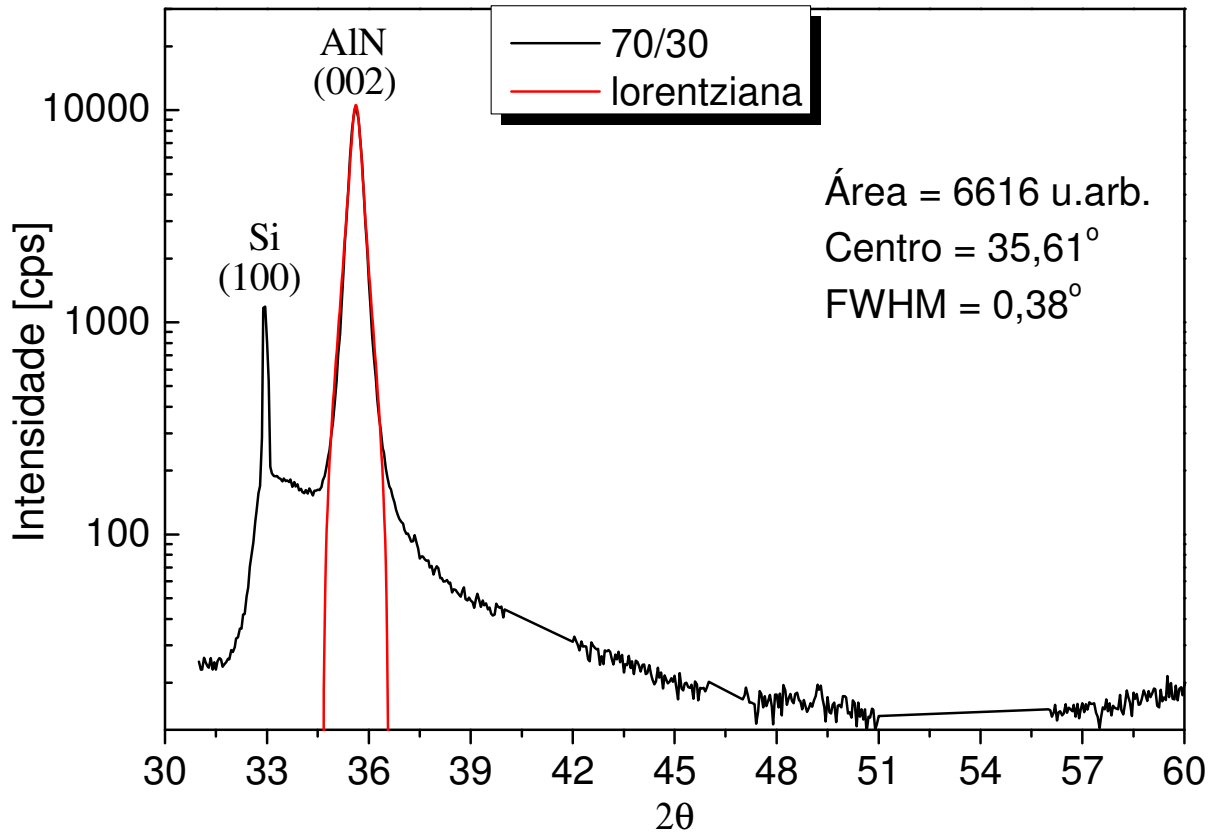


Figura 4-6– Exemplo do ajuste de uma curva lorentziana a um pico de difração de modo a determinar o tamanho de grão cristalográfico e o grau de cristalização do filme.

Na Tabela 4.2 é apresentado o grau de texturização das diversas orientações e o tamanho de grão cristalográfico da orientação (002) dos filmes fabricados. Ao analisarmos essa tabela podemos observar que, apesar do filme 80/20 apresentar um grande tamanho de grão cristalográfico, seu grau de texturização é menor que dos filmes 70/30 e 50/50. O tamanho de grão da amostra 50/50 se mostrou maior que o do filme 70/30, no entanto, apesar do grau de texturização de ambas as amostras serem iguais, julgando pela intensidade de seus picos, é possível concluir que a amostra 70/30 apresenta uma maior quantidade de material nessa direção, uma vez que essas amostras apresentam praticamente a mesma espessura.

Em função desses dados concluo que a composição gasosa composta por 70 sccm de argônio e 30 sccm de nitrogênio favorece mais a deposição de filmes

orientados na direção (002), a qual é a que apresenta maior coeficiente piezoelétrico.

Tabela 4.2 – Grau de texturização na direção, e tamanho de grão na direção (002) dos filmes fabricados.

Orientação	Padrão amorfo	Amostra 82/18	Amostra 80/20	Amostra 70/30	Amostra 50/50	Amostra 30/70
(100)	0,33	--	--	--	--	0,91
(002)	0,20	1	0,97	1	1	--
(101)	0,26	--	0,01	--	--	--
(102)	0,08	--	0,02	--	--	0,08
(110)	0,13	--	--	--	--	--
Tamanho de grão orientação (002) [Å]		108	477	423	493	

De modo a visualizar como os filmes de AIN crescem, é apresentado na Figura 4-7 duas fotografias de corte transversal de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM). Nessa figura uma das fotografias (a) é referente a amostra 30/70 a qual apresentou pouca orientação na direção (002) sendo quase amorfo, e a outra (b) é referente a amostra 70/30 a qual apresentou o maior favorecimento de crescimento nessa direção. Ao analisar essas fotografias se nota claramente que a amostra 70/30 apresenta regiões onde o crescimento se dá de forma colunar, com um tamanho estimado de grão de aproximadamente 50 nm, enquanto que a amostra 30/70 apresentou o crescimento pouco orientado, com alguns pequenos domínios em direções variadas.

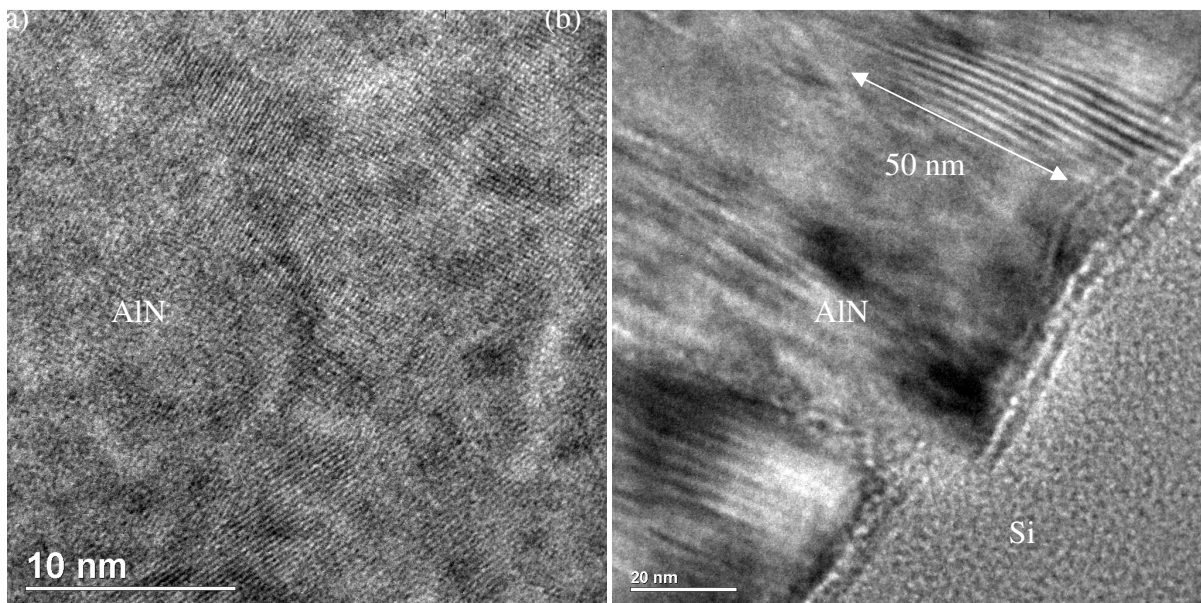


Figura 4-7 – Fotos de HRTEM de seção transversal dos filmes 30/70 (a) e 70/30 (b).

4.2.5. Índice de refração

A elipsometria é uma técnica de caracterização que possibilita determinar tanto o índice de refração quanto a espessura de um filme fino. Essas medidas foram realizadas em um elipsômetro da Rudolph Research, modelo Auto EL NIR-3/4D/SS1, existente no Laboratório de Sistemas Integráveis da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, em um comprimento de onda de 638 nm.

O estudo bibliográfico sobre as características ópticas dos filmes de AlN indicou que este material apresenta índice de refração em torno de 2,1. No entanto, como esse valor de índice de refração se encontra justamente no limite superior de confiabilidade do elipsometro utilizado, outro método para determinar esse parâmetro do material também foi necessário, de modo a confirmar os dados obtidos por elipsometria. É nesse sentido que se optou por realizar experimentos de

absorção na região do visível, que além de possibilitar o cálculo do índice de refração também permitem determinar o *gap* óptico do filme. Essas medidas foram realizadas em um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo UV-1650 PC, pertencente ao Laboratório de Micro Eletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Na Figura 4-8 é apresentado a variação do índice de refração em função do fluxo de nitrogênio, nota-se que, com exceção do filme depositado com 18 sccm de N_2 , o índice de refração praticamente não variou, dentro do erro experimental, em função da composição gasosa utilizada, resultado esperado uma vez que também não foi observada variação significativa na composição química obtida por RBS. O índice de refração de 2,5 obtido para o filme depositado com 18 sccm de N_2 não representa realmente o índice de refração do material analisado, pois essa composição gasosa resulta em um filme metálico, para o qual a técnica de elipsometria não é adequada, no entanto o resultado é apresentado para ilustrar uma vez mais a região onde ocorre a transição entre os filmes transparentes e metálicos.

Um programa desenvolvido no nosso grupo de pesquisas por Alvarado [82], implementado em um *software* de programação matemática denominado *Mathematica*[®], foi utilizado para determinar o índice de refração pelo método proposto por Cisneiros [83] com base nos dados de transmitância na região do visível. Na Figura 4-9 é apresentado o resultado da variação do índice de refração em função do comprimento de onda utilizando o programa acima citado, para os dados de transmitância do filme depositado com um fluxo de 20 sccm de N_2 . A partir disso se conclui, mais uma vez assim como na comparação feita entre a taxa de

deposição obtida por elipsometria e perfilometria, que os resultados obtidos por elipsometria para um comprimento de onda de 638 nm são confiáveis.

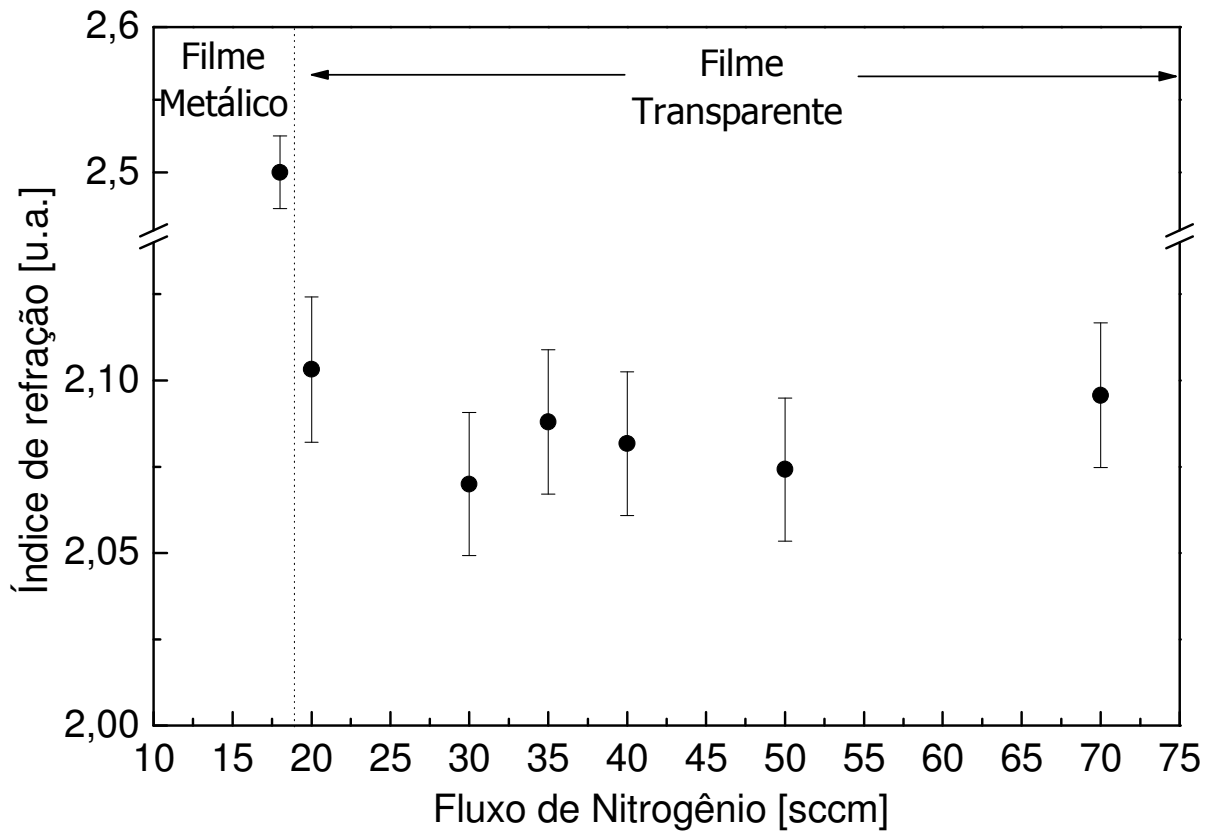


Figura 4-8 – Índice de refração em função da composição gasosa da atmosfera de deposição obtido por elipsometria.

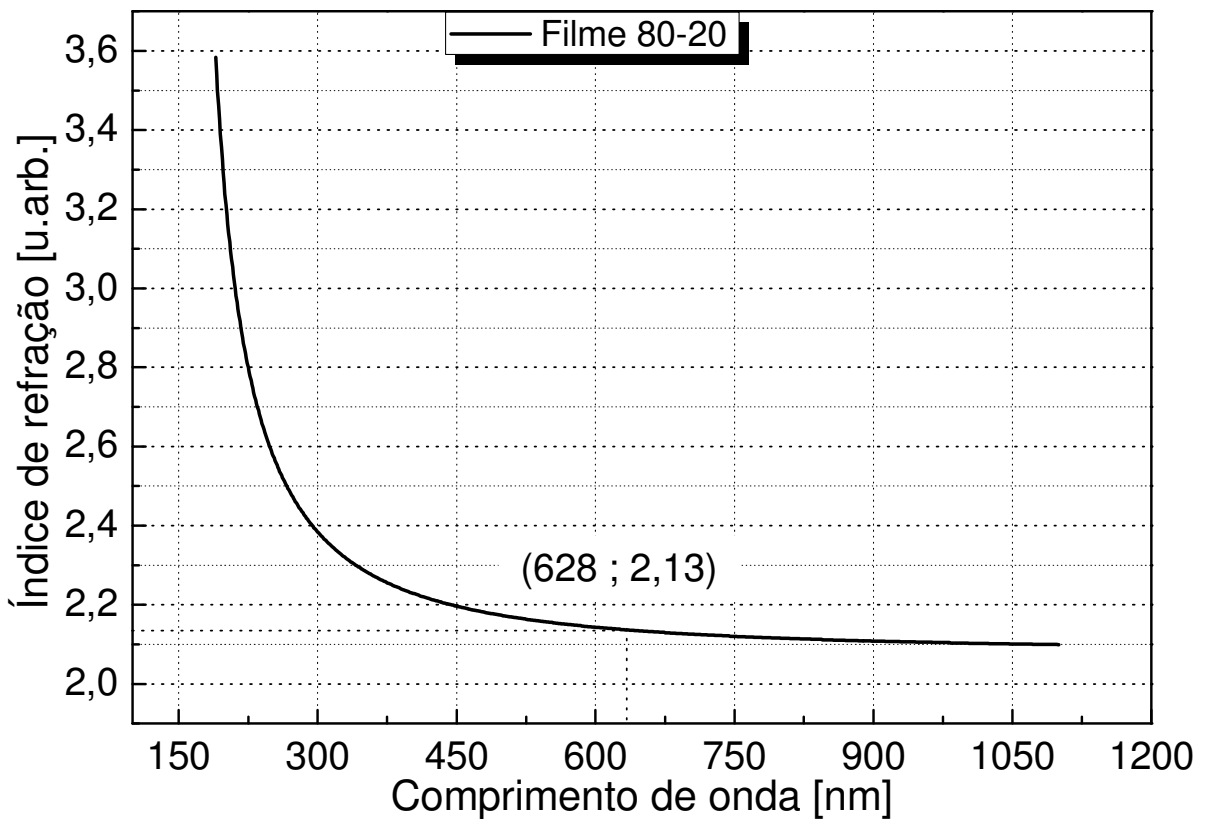


Figura 4-9– Índice de refração obtido através dos dados de transmitância para o filme fabricado em uma atmosfera de deposição composta por 20 % de N_2 em função do comprimento de onda.

4.2.6. Espectroscopia na região do visível (Uv-Vis)

Como citado na seção 2.2.5, o *gap* óptico do AlN é direto, e pode ser estimado ao se analisar o comportamento do coeficiente de absorção (α) do material.

Na Figura 4-10 é apresentado o coeficiente de absorção em função da energia do feixe incidente para a amostra 70/30, a qual cristalizou na direção (002), e 30/70, a qual não apresentou crescimento preferencial nessa direção. Se pode observar nessa figura que para ambas as amostras há uma saturação do coeficiente de absorção para energias do feixe incidente maiores que 4,5 eV, o que me leva a

poder concluir que o *gap* óptico desses dois materiais é algo em torno de 4,5 eV, e que a variação cristalográfica dessas amostras, assim como nos resultados de índice de refração, não influenciaram nas características ópticas dos materiais fabricados.

A literatura reporta que o AlN apresenta um *gap* direto de 6,1 eV, no entanto, como citado anteriormente, os materiais fabricados nesse trabalho apresentaram um *gap* de 4,5 eV, acredito que essa variação possa estar ligada ao grande *stress* residual apresentado por essas amostras, a ser apresentado no próximo item, que faz com que a estrutura cristalina do material se deforme, além de outras características como defeitos do tipo contorno de grão, entre outros, que fazem com que o material apresente maior absorção.

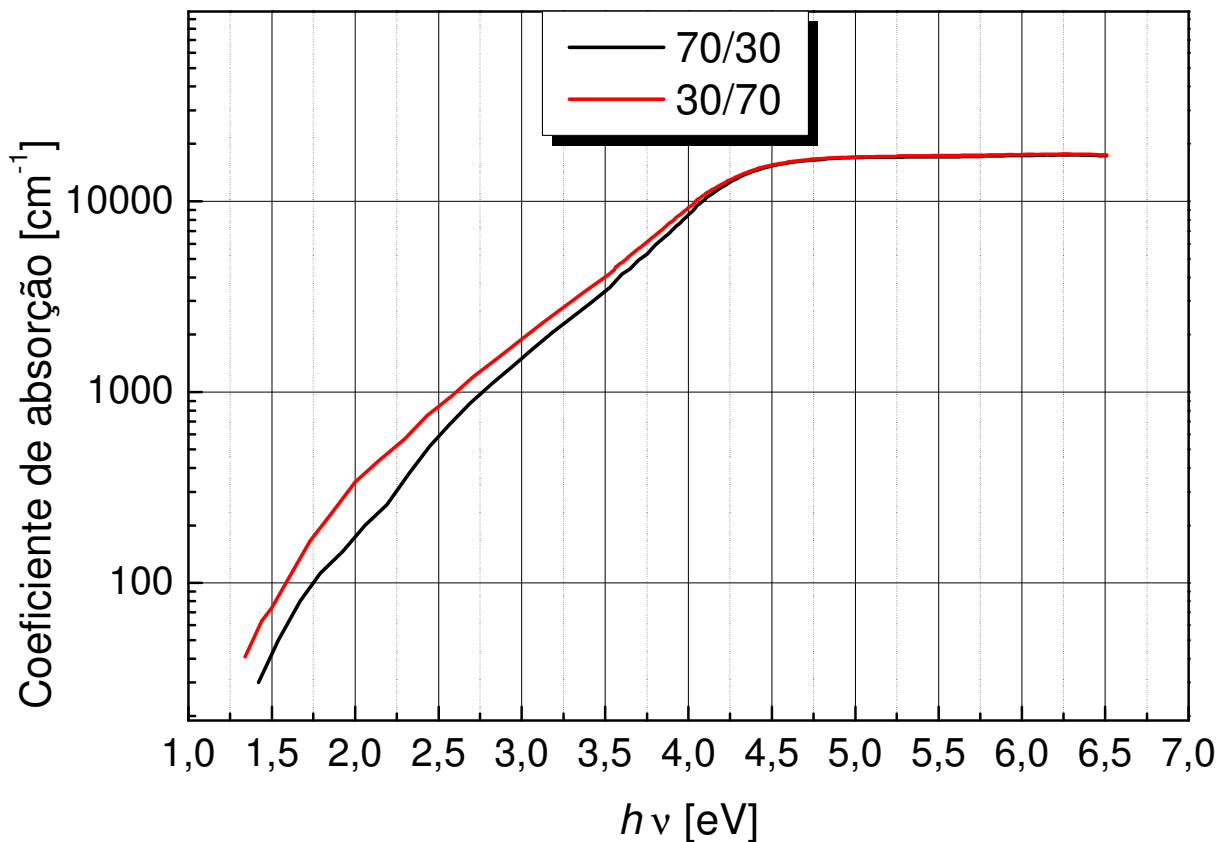


Figura 4-10 – Coeficiente de absorção em função da energia do feixe incidente para a amostra 70/30

4.2.7. *Stress* residual

Quando o objetivo principal é utilizar filmes finos para aplicações em MEMS é crucial saber o *stress* residual desses materiais, pois essa caracterização permite prever se ao se retirar o apoio proveniente do substrato a estrutura suspensa irá permanecer plana ou se curvará. Para calcular o *stress* residual em função do fluxo de N₂ foi utilizado a equação de Stoney [62] e com uma alavanca óptica determinado o raio de curvatura do substrato antes e depois de deposição do AlN, ambos explicados anteriormente na seção 2.2.7. Os resultados do *stress* residual e sua dispersão são apresentados na Figura 4-11.

De modo a ter uma melhor estatística e apurar melhor do erro inerente a essa caracterização, apesar da alavanca óptica obter o raio de curvatura do substrato utilizando 36 pontos, o que resulta em uma boa estatística, efetuei essa caracterização em dois substratos diferentes, porém o filme neles depositado foi obtido ao mesmo tempo, por essa razão apresento nos resultados a seguir dois pontos para cada fluxo, nomeados de amostra 1 e 2. Ao analisar essa figura percebe-se que o *stress* residual não variou muito, dentro do erro experimental, para os diferentes fluxos de N₂, salvo o filme que foi depositado com 30 sccm de N₂, o qual apresentou o menor *stress* residual em torno de 1 GPa compressivo. Esse resultado é muito interessante para as aplicações objetivadas nesse trabalho, pois foi justamente essa composição gasosa que favoreceu a deposição de um filme com orientação cristalográfica preferencial (002) e conseqüentemente, uma maior probabilidade de apresentar maior piezoelectricidade.

Em geral, para a fabricação de estruturas MEMS, é desejado que os materiais apresentem *stress* residual o mais próximo possível do nulo, pois como citado no item 2.2.7, quando o *stress* residual é muito elevado, defeitos no filme como trincas ou, no caso da fabricação de microestruturas, envergamento do dispositivo, podendo causar até mesmo sua ruptura.

Os filmes depositados nesta série, como observado na Figura 4-11, apresentaram um *stress* residual muito elevado, fazendo com que, pelas razões anteriormente expostas, seja necessária sua liberação de alguma forma para viabilizar a fabricação de microestruturas auto-sustentadas.

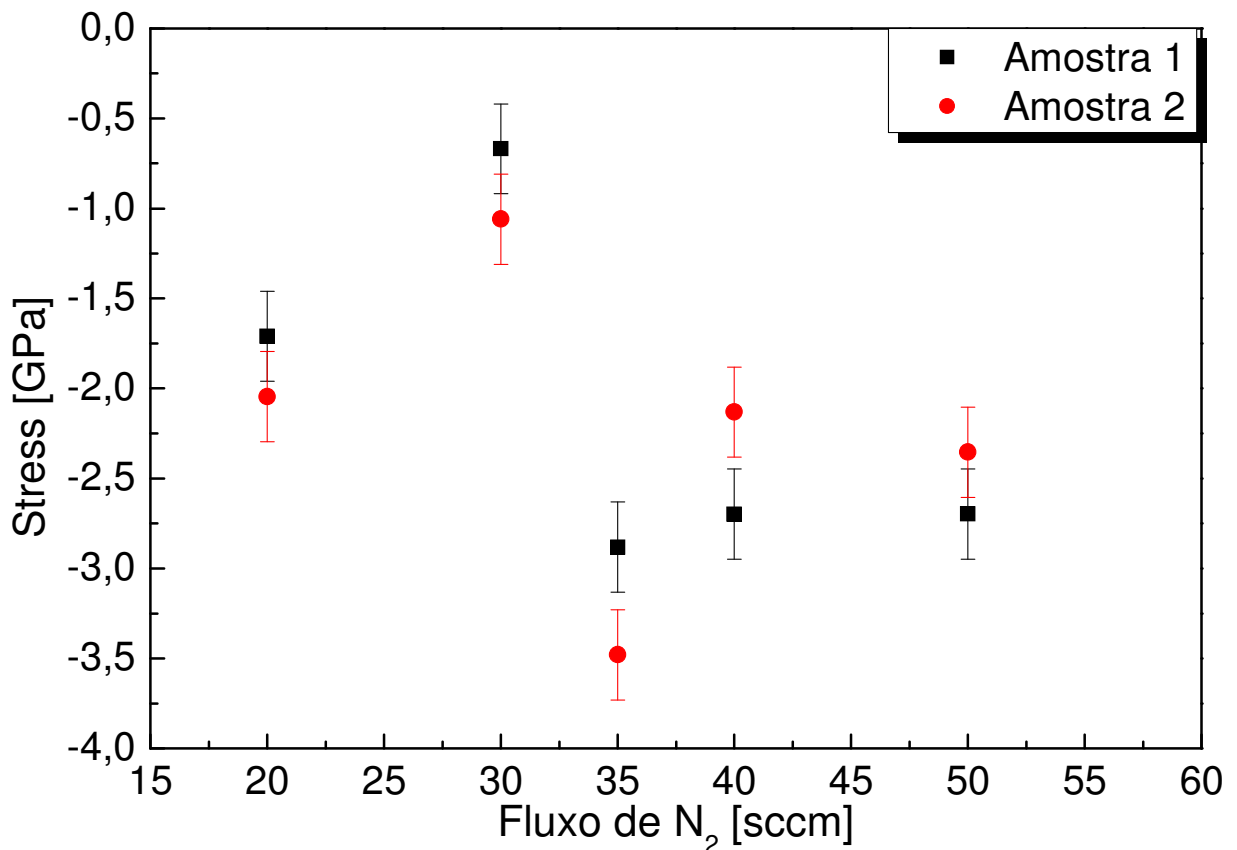


Figura 4-11 – *Stress* residual em função do fluxo de N₂ na mistura gasosa.

Uma das alternativas para se aliviar o *stress* residual de filmes finos é a utilização de tratamentos térmicos. Esse processo tem por objetivo fornecer energia

térmica aos átomos que formam o material, de modo que, devido ao aumento de sua energia eles sejam capazes de se acomodar de forma mais ordenada e, conseqüentemente, reduzir o *stress* residual do filme.

O tratamento térmico foi realizado em uma atmosfera composta por 10% de hidrogênio e o restante por nitrogênio e uma pressão de 30 mTorr, com a amostra em uma temperatura de 250 °C. A função do nitrogênio é manter um ambiente inerte, de modo que não haja contaminações por gases residuais presentes na câmara de tratamento, já o hidrogênio tem por função fundamental reduzir qualquer oxigênio que possa entrar no sistema por problemas de vedação.

A temperatura de tratamento foi ajustada para 250 °C, pois as características estruturais do filme mudam em temperaturas mais elevadas como citado anteriormente.

Após 1 hora de tratamento térmico o *stress* residual dos filmes não diminuiu, resultado similar foi observado por Hajas et. al [84], onde a diminuição do *stress* só ocorreu em 900 °C, no entanto nessa situação a morfologia do filme mudou. Ao realizar o tratamento térmico na mesma temperatura da deposição a estrutura do filme não muda o que é um aspecto importante, pois se deseja manter a orientação (002) do material, no entanto mantendo sua estrutura seu *stress* também não varia.

Como não é possível reduzir o *stress* residual dos filmes após sua fabricação com tratamentos térmicos, uma possibilidade que surge é a obtenção de filmes já livres de *stress*, para tanto se deve diminuir a energia dos íons incidentes sobre a superfície do filme, pois esses causam uma re-pulverização dos átomos depositados, levando a defeitos intersticiais e vacâncias. Dois fatores estão diretamente relacionados a energia dos íons incidentes, sendo um deles a potência

de r.f., a qual deve ser diminuída, e o outro a pressão de processo, que deve ser aumentada, ambas variações visam diminuir a energia dos íons incidentes [85].

4.2.8. Testes de Corrosão

No processo de fabricação de microestruturas uma etapa que sempre se encontra presente é a corrosão, seja ela química ou física. Neste tópico descrevo os testes que foram realizados de modo a identificar os reagentes que podem ser utilizados para definir estruturas quando o nitreto de alumínio está presente, seja como material estrutural ou de sacrifício.

Atualmente os materiais mais utilizados como camada estrutural e sacrificial na fabricação de MEMS no grupo de novos materiais e dispositivos (GNMD) são o cromo (Cr), carbeto de silício (SiC) e o oxinitreto de silício (SiO_xN_y) [15,16], os quais podem ser corroídos por:

- Remoção de cromo: Solução composta por 160 gr. de nitrato cérico amoniacal, 800 ml de água deionizada e 45 ml de ácido acético, em temperatura ambiente (20 °C).
- Remoção do carbeto e oxinitreto de silício – Corrosão por plasma reativo (RIE – *reactive plasma etch*) realizado em uma atmosfera composta por 40 sccm de CHF_3 e 40 sccm de O_2 , a 100 mTorr de pressão e uma densidade de potência de rádio frequência de 221 mW/cm² sem aquecimento proposital do substrato.

A experiência do GNMD mostrou que o tempo necessário à corrosão total de um filme de 1 μm de cromo em solução de nitrato cérico amoniacal é de aproximadamente 2 minutos, já para corrosão de 1 μm em RIE de CHF_3 são necessários cerca de 50 minutos no caso do filme ser de SiC e 30 minutos no caso do SiO_xN_y . Os filmes de AlN obtidos foram expostos tanto a solução para remoção de cromo como ao RIE de CHF_3 por 2 horas, e, em ambos os testes, os filmes se mostraram bastante inertes, com uma taxa de corrosão impossível de ser determinada, pois o degrau formado entre a região atacada do filme e a parte protegida, mesmo após as duas horas de teste, foi muito pequeno, ficando dentro da faixa de imprecisão da medida de perfilometria.

Outra solução química testada foi o hidróxido de tetrametilamônio (TMAH). Essa solução foi preparada com uma concentração de 10%(wt) em peso, aproximada para concentração em volume, uma vez que o TMAH apresenta densidade próxima a da água, em uma temperatura de 80°C . Para proteger uma parte da superfície e, conseqüentemente, formar um degrau entre o filme atacado e o protegido utilizei um filme de cromo.

Na Figura 4-12 é apresentado a espessura de AlN corroído em TMAH em função do tempo, onde a taxa de corrosão de 16 nm/s foi obtida pelo coeficiente angular da reta ajustada a esses pontos.

Esses resultados são bastante promissores devido ao fato que mostram que se pode continuar utilizando a mesma tecnologia que o grupo de novos materiais e dispositivos já domina, a qual utiliza o cromo como filme de mascaramento/sacrificial na fabricação de microestruturas.

Na Figura 4-13 apresento duas fotografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando uma linha que foi definida no AlN (70/30) utilizando

justamente como filme de mascaramento o cromo, que nesse caso já se encontra removido. Se observa nessa figura que as laterais da linha se encontram bastante irregulares, apresentando um aspecto serrilhado. Devido a essa aparência, acredito que essas irregularidades possam estar relacionadas com o crescimento do filme, como visto nos resultados de microscopia eletrônica de transmissão, apresenta um crescimento colunar.

Uma alternativa a utilização de corrosão úmida, que pode apresentar os inconvenientes da isotropia e tensão superficial dos líquidos, é a corrosão seca, a qual, para filmes de AlN, pode ser realizada utilizando gases clorados [84].

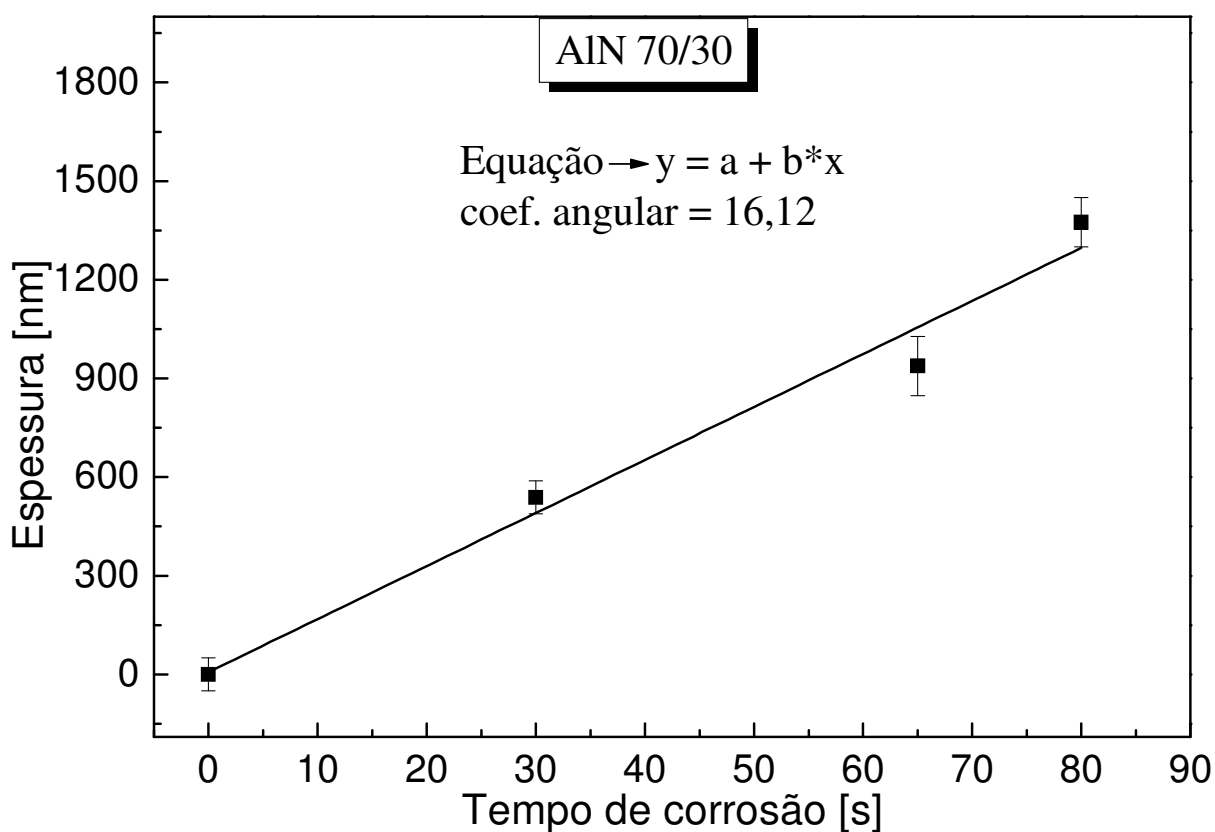


Figura 4-12 – Pontos experimentais da evolução da espessura corroída de AlN em função do tempo, e reta ajustada aos pontos para determinar sua taxa de corrosão para TMAH(10%wt) a 80°C.

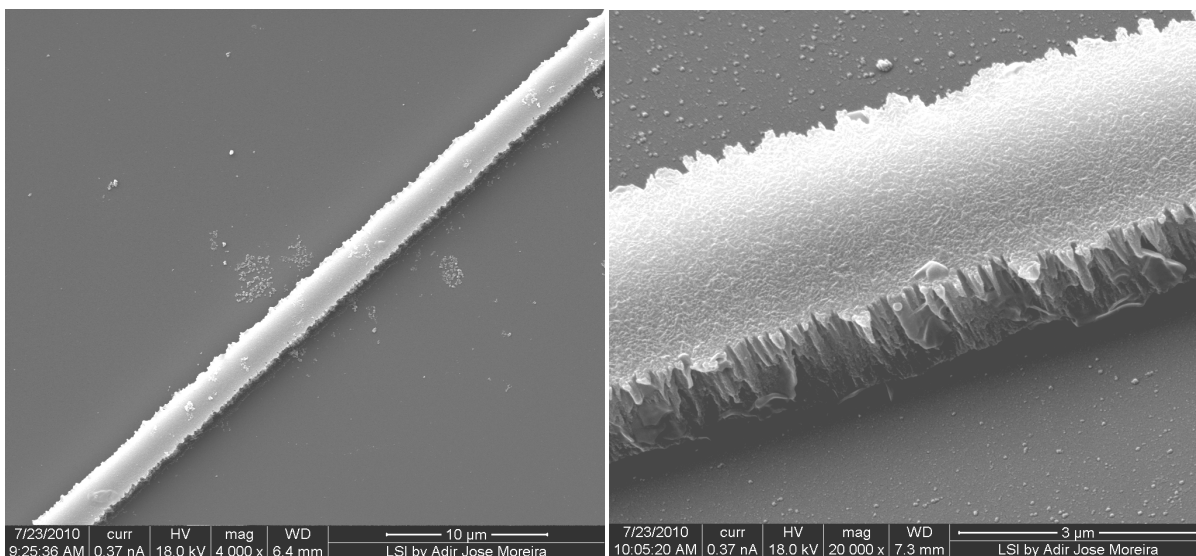


Figura 4-13 – MEV das linhas definidas em AlN por corrosão úmida em TMAH.

O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi um nanoSEM 400 da FEI *company*, pertencente ao laboratório de sistemas integráveis da universidade de São Paulo.

4.3. Estudo da influência da temperatura de deposição nas características do AlN (3ª Série de deposições)

O objetivo dessa série de deposições foi verificar a influência da temperatura de deposição nas propriedades dos filmes de AlN.

A composição gasosa dos filmes fabricados será de 70 sccm de argônio e 30 sccm de nitrogênio. Essa escolha se deve principalmente ao fato de que os filmes obtidos nessas condições apresentaram menor *stress* residual e maior cristalização na direção (002), a qual apresenta maior piezoelectricidade, características essas que possibilitam a produção de filmes mais apropriados para aplicações em MEMS.

Os filmes depositados foram obtidos a temperaturas de 150°, 250° e 350 °C, em uma atmosfera composta de 70% de argônio e 30% de nitrogênio, com uma densidade de potência de r.f de 1,23 W/cm² e uma pressão de 2 mTorr.

Os resultados obtidos bem como a discussão de seus resultados serão apresentados, assim como na 2ª série de deposições, de acordo com a técnica de caracterização utilizada.

4.3.1. FTIR

Na Figura 4-14 é apresentado os espectros dos filmes de AlN obtidos nas temperaturas de 150°, 250° e 350 °C depositados sobre (a) silício(100) e (b) silício (111). Para ambos os substratos utilizados se observa somente a presença de uma única banda de absorção centralizada em 678 cm⁻¹, referente ao modo vibracional E1(TO) da ligação AlN.

A normalização pela espessura feita nos espectros de FTIR permite comparar quantitativamente o número relativo de ligações presentes nos filmes analisados, portanto, podendo relacionar a variação da intensidade do pico com a quantidade relativa das ligações químicas presentes no material. Partindo do exposto, posso concluir que a quantidade de ligações do tipo AlN é máxima, para ambos os tipos de substrato para a temperatura de deposição de 250 °C.

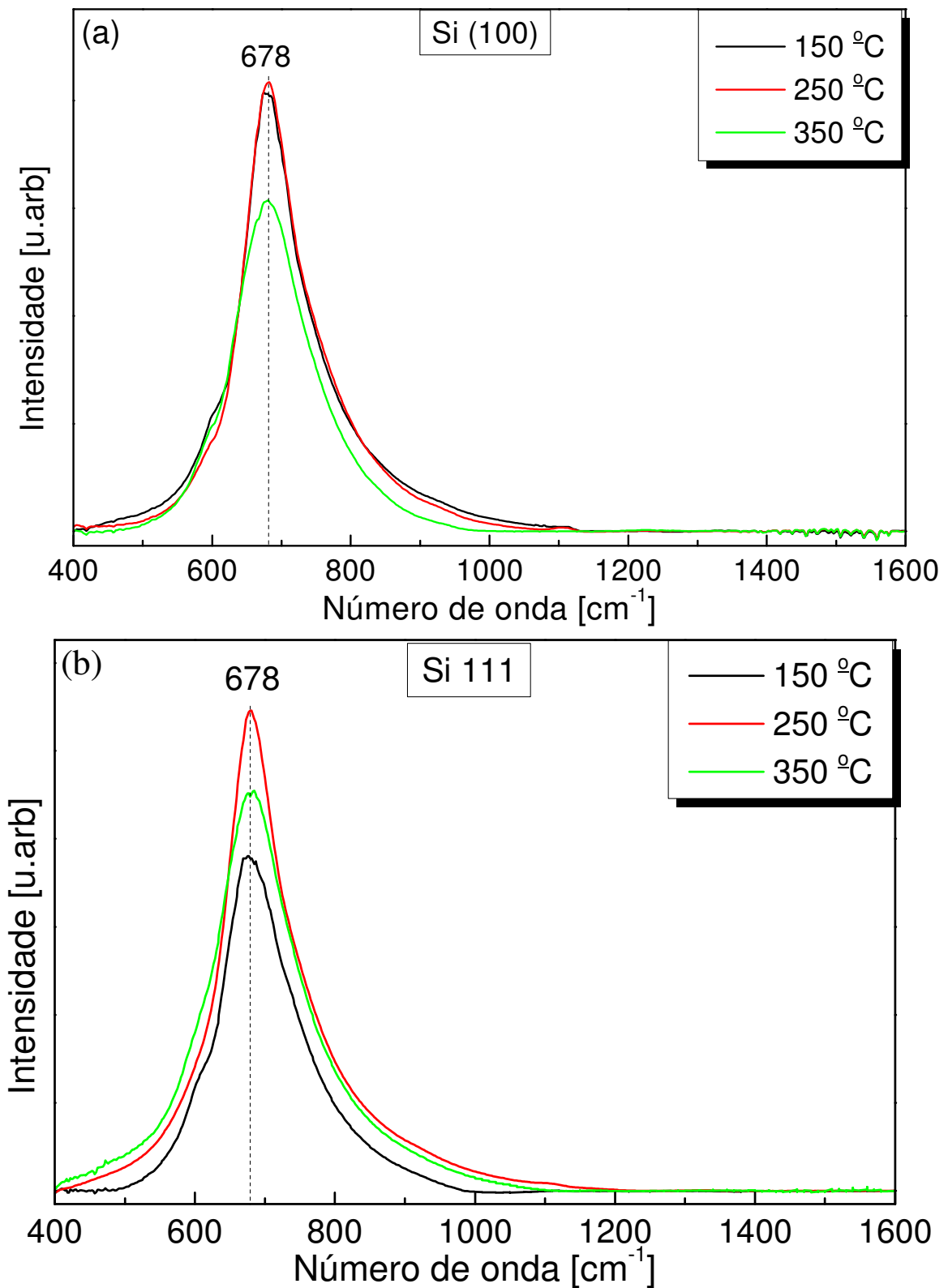


Figura 4-14 – Espectros de FTIR do AlN depositados a 150°, 250° e 350°C para substrato de Si(100) (a), Si(111) (b).

Na Figura 4-15 é apresentado uma comparação entre o filme depositado sobre Si(100) e (111) para a temperatura de 250°C, e se verifica que ambos os espectros são praticamente iguais, o que nos leva a concluir que aparentemente o tipo de substrato de silício não influencia nas características do filme depositado a 250°C.

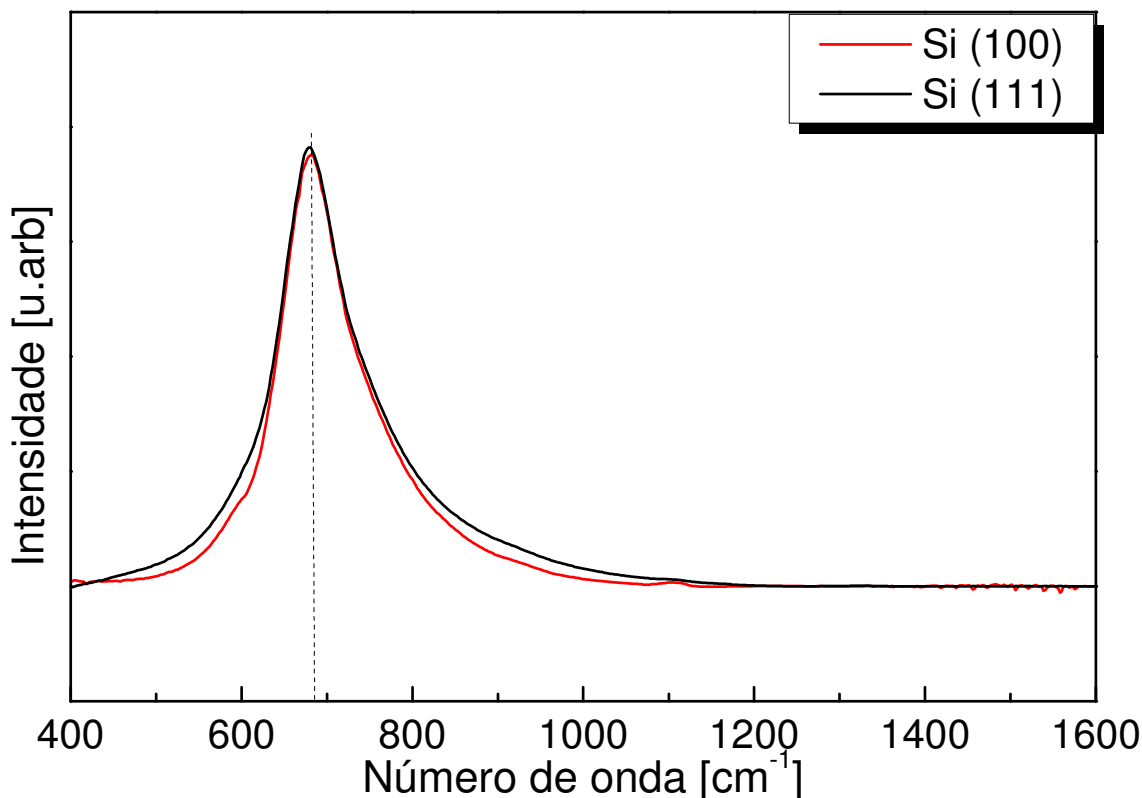


Figura 4-15 – Comparação entre os espectros de FTIR do filme depositado a 250°C sobre Si (100) e Si (111).

A ordem estrutural dos filmes fabricados foi analisada pela medida da largura a meia altura (FWHM) da banda de absorção do pico localizado em 678 cm⁻¹ dos espectros de FTIR e seus resultados são apresentados na Tabela 4.3. Ao analisar esses resultados se verifica que os filmes depositados a 350°C apresentam uma maior desordem estrutural comparado com as outras temperaturas de deposição, e que o filme depositado sobre substrato de silício (100), independente da temperatura

de deposição, apresentou um crescimento mais ordenado do que quando depositado sobre Si (111).

Tabela 4.3 – Largura a meia altura (FWHM) do pico de absorção referente a ligação Al-N

	FWHM		
	150 °C	250 °C	350 °C
Si (100)	104 cm ⁻¹	104 cm ⁻¹	120 cm ⁻¹
Si (111)	117 cm ⁻¹	108 cm ⁻¹	143 cm ⁻¹

4.3.2. Taxa de deposição

Na Figura 4-16 são apresentados os resultados da taxa de deposição em função da temperatura de obtenção dos filmes. Ao analisar essa figura notamos que a taxa de deposição para os materiais depositados a 150 °C e 250 °C é igual a aproximadamente 9 nm/min, enquanto que para 350 °C esta em torno de 6 nm/min. A partir desses resultados concluo que a maior temperatura de deposição faz com que haja uma maior compactação do filme depositado, no entanto, levando em consideração somente os resultados de FTIR apresentados, essa maior compactação acarretou somente um pequeno aumento na desordem estrutural desses filmes.

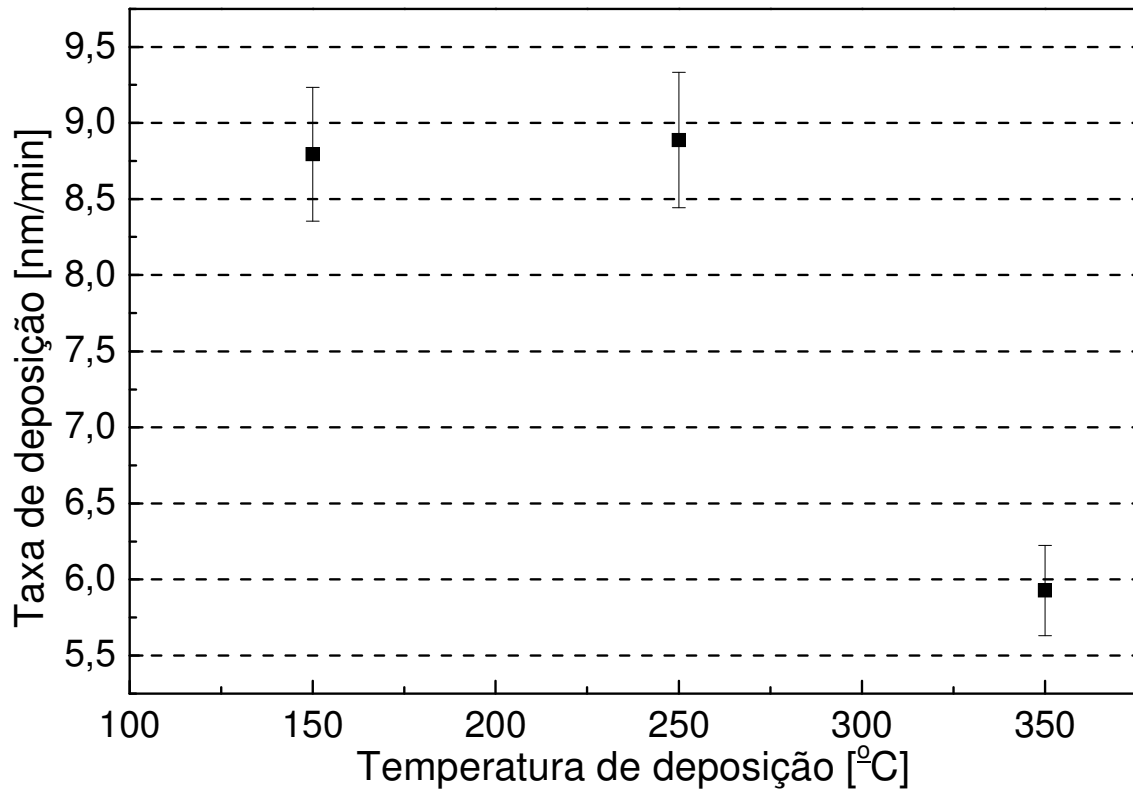


Figura 4-16 – Taxa de deposição em função da temperatura de deposição para os filmes fabricados com 70sccm de argônio e 30 sccm de nitrogênio.

4.3.3. Difração de raios-X

Na Figura 4-17 são apresentados os difratogramas dos filmes obtidos nessa série de deposições sobre Si (100) e Si (111). Ao analisar esses difratogramas se nota que em ambos os substratos os filmes apresentaram um comportamento semelhante, onde a temperatura de deposição de 250 °C foi a que mais favoreceu, quase que exclusivamente, o crescimento do filme na orientação (002), que ocorre em 35,9° [55].

Nas amostras depositadas a 150 °C, se observa que para ambos os substratos, além da orientação (002), também se verifica a presença da (102), e quando

depositado sobre Si (111) observa a (100). É muito provável que essa orientação esteja presente no filme depositado sobre Si (100), no entanto, devido a presença de uma reflexão do substrato justamente na posição onde essa reflexão ocorre há o mascaramento desse pico.

O comportamento dos filmes depositados nessa temperatura é muito semelhante ao da amostra 80/20, apresentado no item 4.2.4, pois, em ambos os casos, se observa a orientação (102), se refere a transição entre a orientação (002) e (100). Entretanto, na amostra 80/20 a presença dessa orientação pode ser atribuída à excessiva presença dos íons altamente energéticos de argônio, os quais rompem as ligações mais fracas do tipo B2, já no caso das amostras 70/30 depositadas a 150°C, a presença da orientação (102) talvez possa ser atribuída a baixa energia do sistema, ou melhor, a baixa mobilidade dos átomos sobre a superfície do substrato fazendo com que átomos com menor atração, como é o caso das ligações do tipo B2, não se encontrem, impossibilitando sua ligação química.

As amostras depositadas a 350°C apresentaram uma grande amorfização, como pode se observar pela presença de um único pico pouco intenso e largo em 35,1°, o qual, mesmo havendo uma discrepância em torno de 1° de seu valor específico que é em 36,0°, talvez possa ser referente a orientação (002) do AlN. Acredito que esse comportamento possa ser atribuído, assim como na amostra 30/70 analisada na 2ª série de deposições, ao fato dos cristais serem pequenos. A partir desses resultados concluo que a alta energia (temperatura) do substrato quebre tanto as ligações B1 quanto B2, amorfizando assim o material.

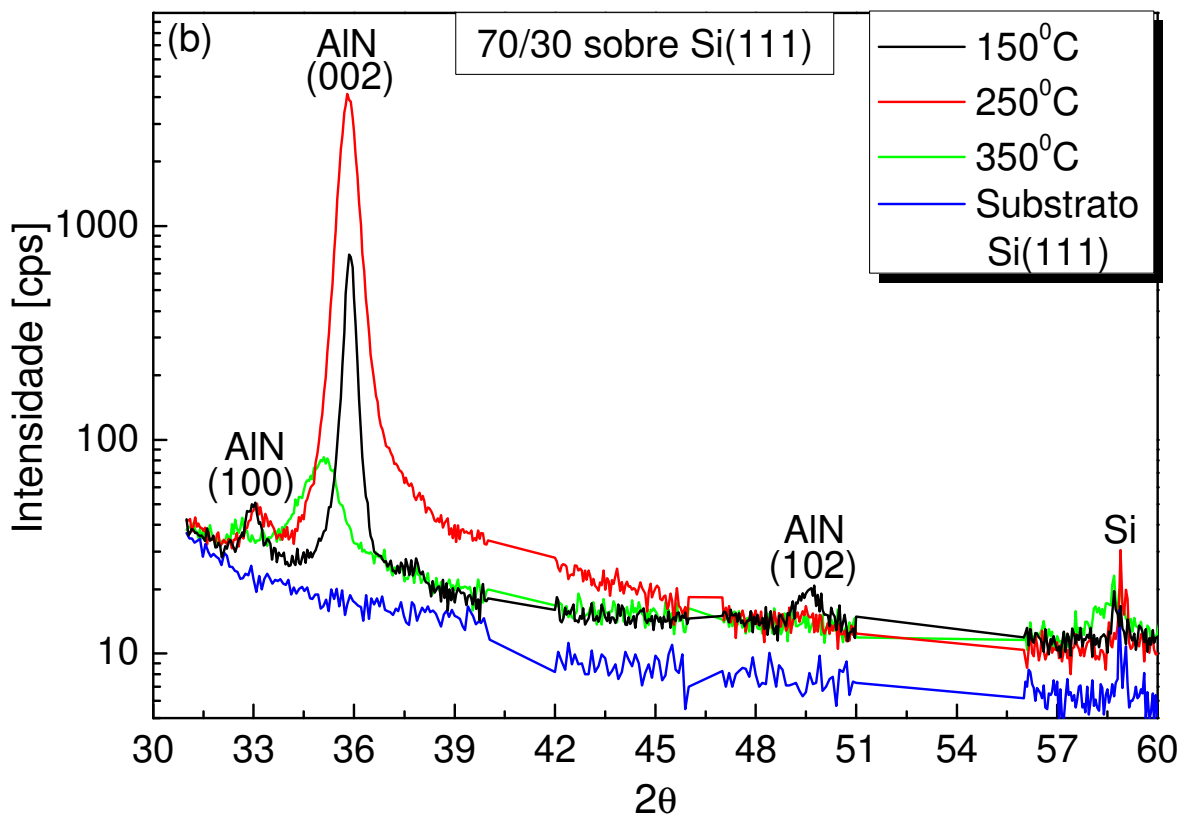
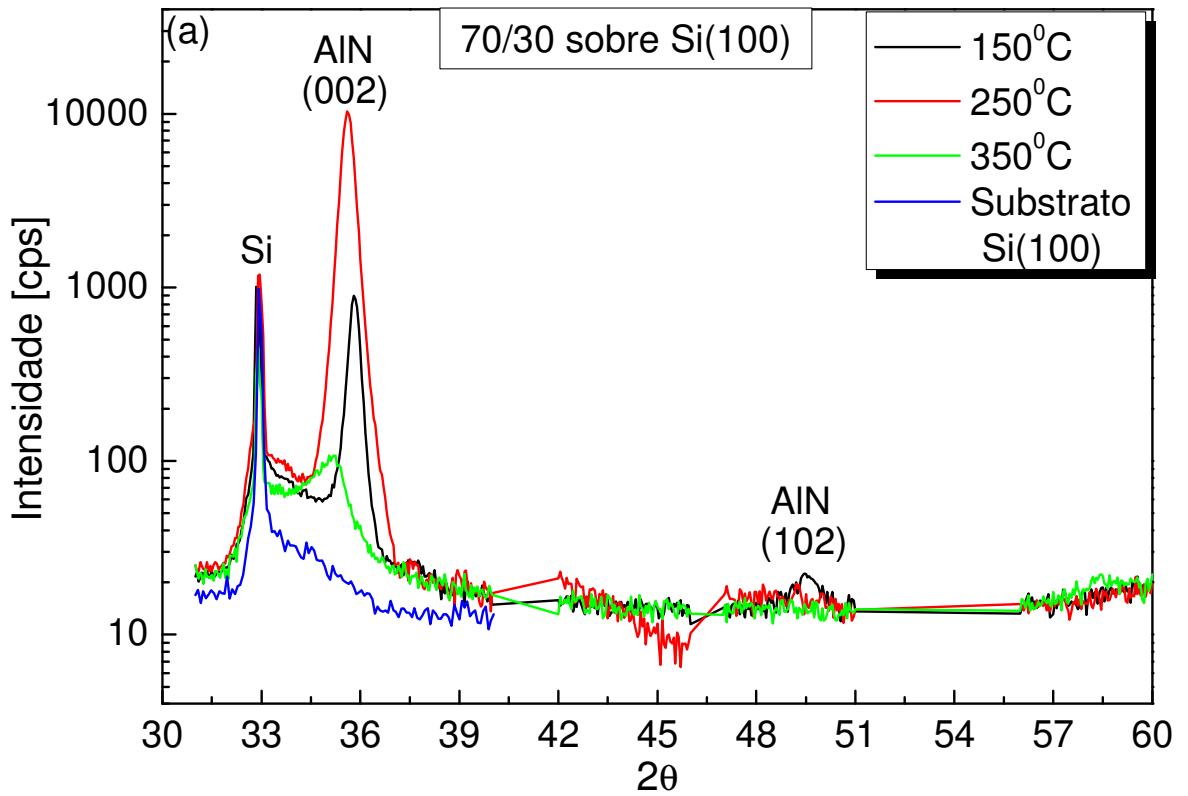


Figura 4-17 – Difractogramas das amostras depositadas sobre (a) Si (100) e (b) Si (111) a 150°, 250° e 350°C.

Na Figura 4-18 são apresentados os difratogramas das amostras depositadas a 250°C sobre silício (100) e (111), onde se observa que ambos os substratos favoreceram, quase que exclusivamente, o crescimento da orientação (002) do AlN, sendo o difratograma do filme depositado sobre Si (100) com um pico de maior intensidade, o que me leva a acreditar que exista uma maior quantidade de material depositado nessa orientação sobre esse substrato, uma vez que ambas as amostras apresentam a mesma espessura.

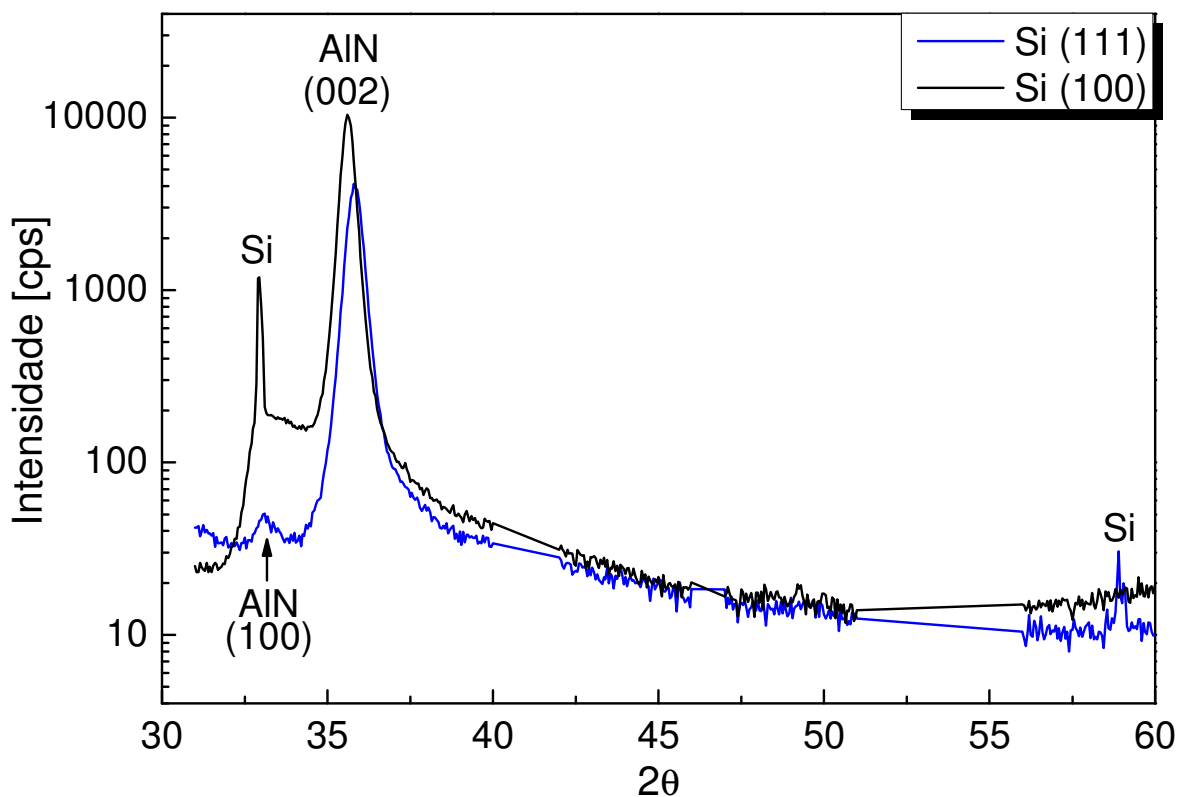


Figura 4-18 – Comparação entre os difratogramas de AlN depositado sobre Si (100) e Si (111).

Na Tabela 4.4 é apresentado o tamanho de grão cristalográfico e o grau de texturização da orientação (002) dos filmes fabricados. Ao analisar essa tabela, se observa que os filmes depositados a 150° e 250°C apresentaram praticamente o mesmo tamanho de grão cristalográfico, já o grau de texturização da amostra depositada a 150°C, devido a presença de outras orientações nesse filme, é menor

do que quando depositado a 250 °C. Outro aspecto que se observa é que, apesar de apresentar uma quantidade menor de material na direção (002), quando depositado sobre Si (111), os filmes apresentaram um maior tamanho de grão cristalográfico.

Tabela 4.4 – Grau de texturização e tamanho de grão cristalográfico na direção (002) dos filmes fabricados sobre Si (100) e Si (111).

	Si (100)			Si (111)		
	150°	250°	350°	150°	250°	350°
Tamanho de grão orientação (002) [Å]	558	554	215	627	630	302
Texturização	0,92	1	1	0,88	0,99	0,84

4.4. Determinação do coeficiente piezoelétrico de carga dos Filmes de AlN

Como citado no item 2.2.8, a piezoelectricidade dos filmes de nitreto de alumínio fabricados nesse trabalho foi obtida por um método indireto, baseando-se na medição da capacitância de um capacitor de placas paralelas com dielétrico de AlN que se deseja caracterizar. O coeficiente piezoelétrico de carga é extraído a partir da aplicação de um campo elétrico externo, que faz com que a espessura do dielétrico variando assim sua capacitância.

Paralelamente aos capacitores fabricados com dielétrico piezoelétrico foram fabricados capacitores de placas paralelas utilizando óxido de silício (SiO₂) como dielétrico, material esse que não é piezoelétrico logo sua capacitância não deveria variar com a aplicação de um campo elétrico externo. Essa experiência foi realizada

de modo a verificar como efeitos secundários como, por exemplo, resistência série dos contatos elétricos poderia afetar os resultados posteriores.

Na Figura 4-19 é apresentado a curva da capacitância em função da tensão elétrica aplicada entre as placas do capacitor fabricado com dielétrico de SiO_2 . Se verifica nessa figura que a capacitância variou somente 0,5% entre 0 e 17 volts, o que vai de acordo com o esperado, uma vez que o SiO_2 não é piezoelétrico, outra característica interessante de se observar é que a maior parte da variação de capacitância ocorreu entre 0 e 6 volts, estabilizando para valores maiores de tensão. Com esses resultados pude, portanto, aferir experimentalmente qual é o erro associado a essa medida devido a efeitos secundários, e principalmente a região onde esses efeitos são mais pronunciados.

Na Figura 4-20 é apresentado a curva da capacitância em função da tensão elétrica aplicada entre as placas do capacitor fabricado com dielétrico de AlN . Se nota claramente nessa figura a variação da capacitância em função da tensão, que entre 0 e 16 volts variou 2% e que praticamente o filme não apresenta histerese. Outro aspecto que se nota nessa figura é que a capacitância praticamente não variou entre 0 e 6 volts, resultado esse que não era esperado para um material piezoelétrico, esse comportamento provavelmente está relacionado a maior influência dos efeitos secundários nessa região como observado no capacitor fabricado com dielétrico de SiO_2 .

Aplicando a teoria descrita em 2.2.8 para determinar o coeficiente piezoelétrico d_{33} , obtive um coeficiente piezoelétrico de carga d_{33} em torno de $0,5 \pm 0,1$ pm/V.

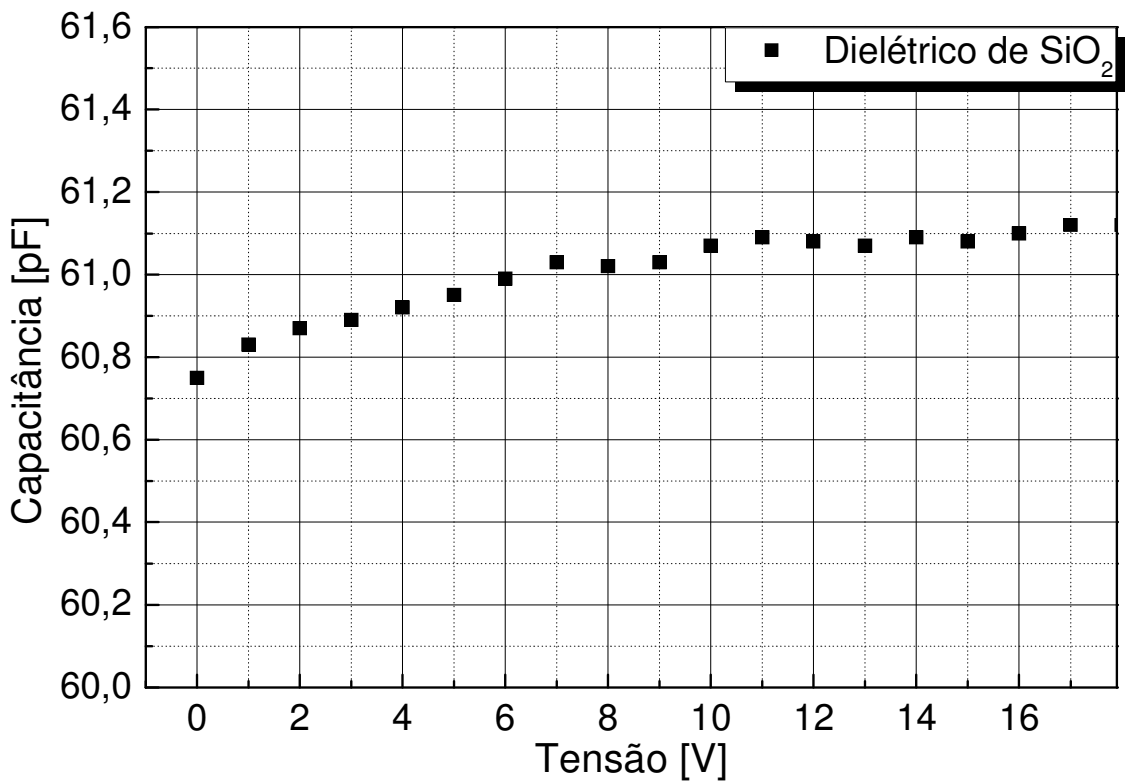


Figura 4-19 – Variação da capacitância em função da tensão aplicada entre as placas de um capacitor de placas paralelas utilizando o SiO_2 como dielétrico.

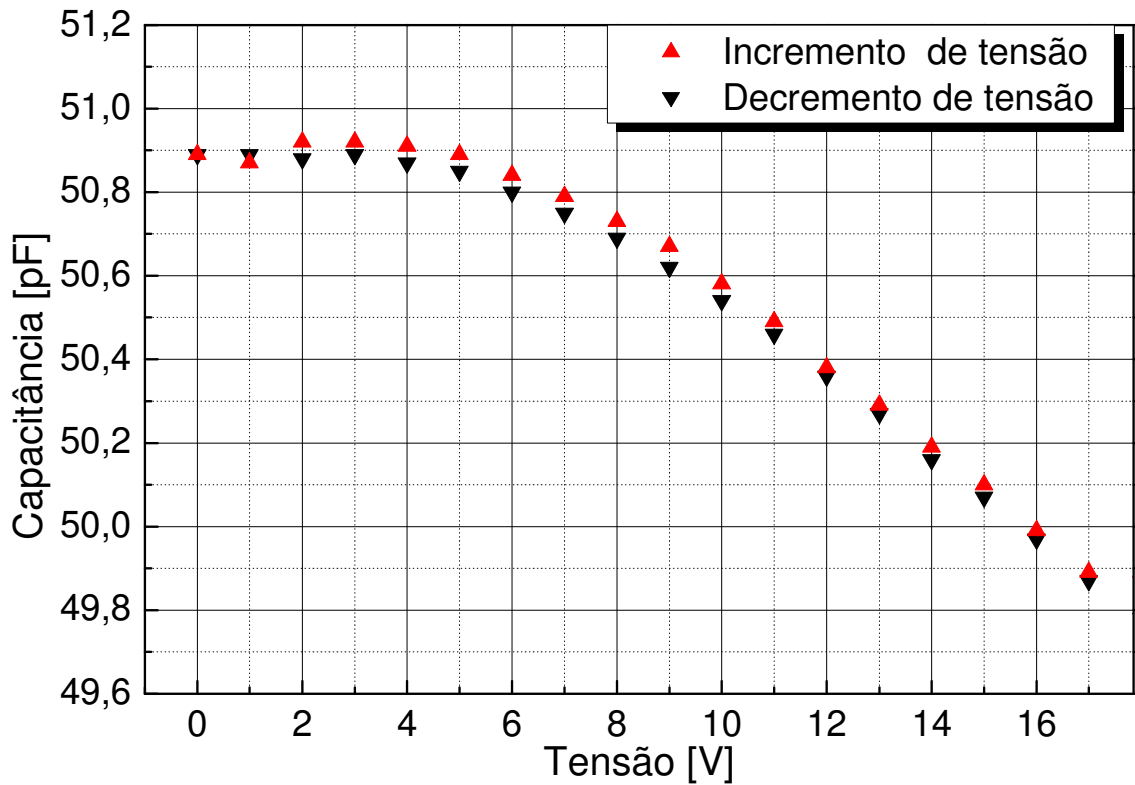


Figura 4-20 – Variação da capacitância em função da tensão aplicada entre as placas de um capacitor de placas paralelas utilizando o AlN como dielétrico.

É reportado na literatura que o AlN *bulk* apresenta um d_{33} de 5,7 pm/V, acredito que essa diferença de uma ordem de grandeza entre os resultados obtidos nesse trabalho e o reportado na literatura, se deva ao fato de que os filmes de AlN fabricados não são mono ou poli-cristalinos mas sim nano ou micro-cristalinos, com um tamanho de grão cristalográfico de aproximadamente 55 nm, reduzindo assim a piezoeletricidade equivalente, a qual é dependente da relação entre o material amorfo e o cristalino. Outra característica que também pode estar afetando a resposta piezoelétrica dos filmes fabricados é o fato deles apresentarem muitos defeitos em sua superfície, causados pelo acúmulo de particulados provenientes do ar atmosférico que se depositam sobre o substrato limpo durante seu manuseio, como pode ser apreciado na fotografia do capacitor utilizado na caracterização da piezoeletricidade do AlN, apresentada na Figura 4-21, onde é destacada a presença de defeitos em sua superfície. Dentre os inconvenientes gerados por esses defeitos na caracterização da piezoeletricidade do AlN, valores de polarização maiores que 18 V rompem o dielétrico.

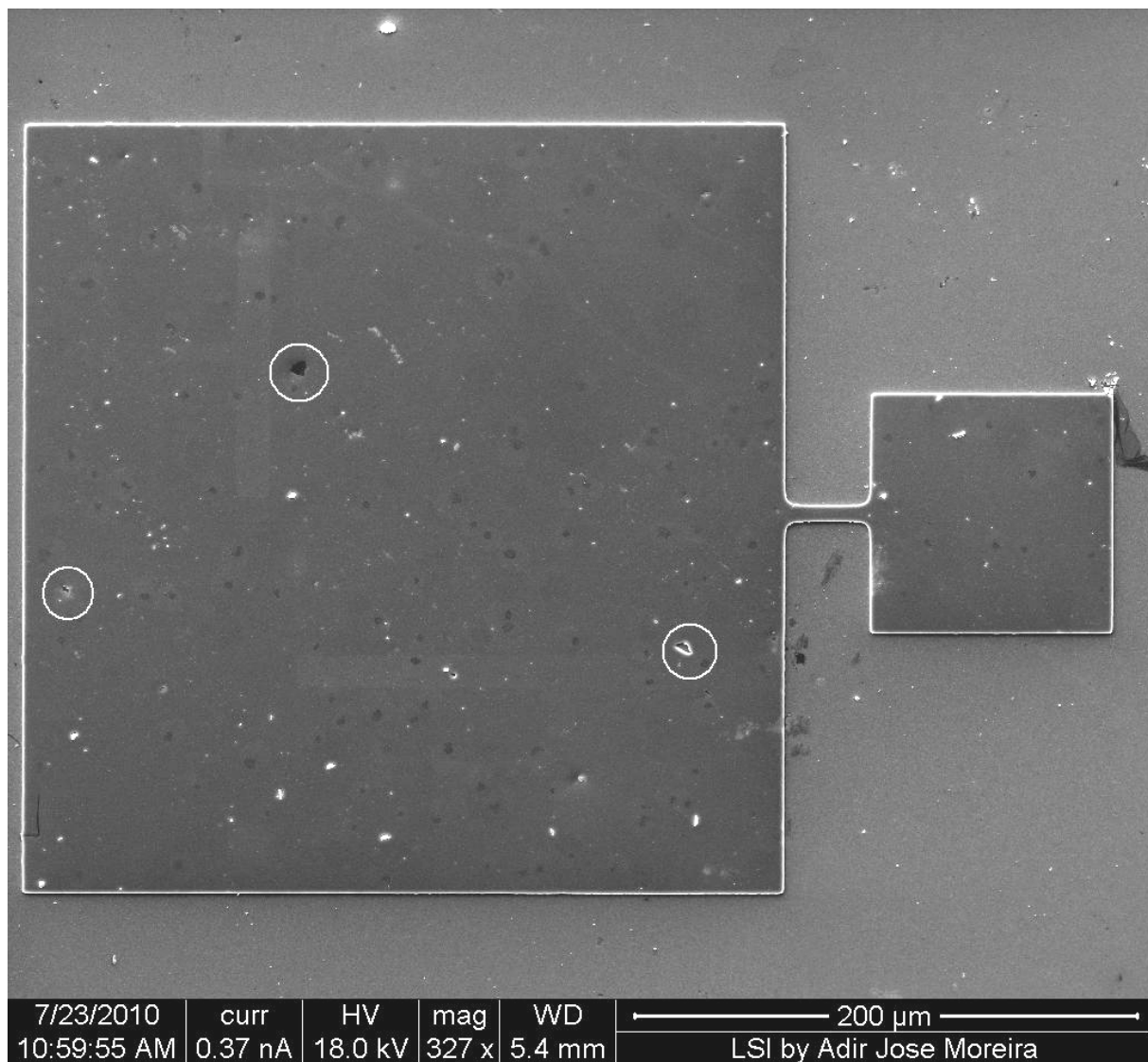


Figura 4-21 – Vista superior do capacitor fabricado para o estudo da piezoeletricidade do AlN. Os círculos destacam a presença de defeitos em sua superfície.

CAPÍTULO 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

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

5.1. Conclusões

Os resultados apresentados nesse trabalho mostram que de um modo geral ao aumentar a concentração de argônio e, conseqüentemente, diminuir a de nitrogênio, na composição gasosa da atmosfera de deposição, os filmes apresentam características mais interessantes para as aplicações desejadas como, por exemplo, maior taxa de deposição, aumento da quantidade relativa de ligações do tipo Al-N e principalmente o aparecimento da orientação cristalográfica (002), a qual é a que apresenta maior coeficiente piezoelétrico.

Para concentrações de argônio maiores que 80%, o filme passou a apresentar caráter metálico com uma composição química rica em alumínio e um aspecto visual que deixou de ser transparente, sendo essa transição entre transparente e absorvente, ou melhor, entre estequiométrico e rico em alumínio, bastante abrupta. Características como composição química, índice de refração e *gap* óptico não variaram significativamente para a faixa de composição gasosa em que os filmes se apresentaram visualmente transparentes.

O filme depositado com 70 sccm de argônio e 30 sccm de N_2 foi o que apresentou as melhores características, pois foi tanto o que apresentara a maior quantidade de ligações do tipo Al-N quanto a maior orientação (002). O *stress* residual dessa composição gasosa também se destacou, pois foi o menor dentre as outras composições gasosas. Porém, apesar de ter apresentado o menor *stress* residual, seu valor de 1GPa ainda é um valor de *stress* muito elevado, o que indica a necessidade de realizar alguma mudança nos parâmetros de processo para que o filme já seja obtido com baixo *stress*, pois o tratamento térmico não foi capaz de reduzi-lo.

No estudo realizado sobre a influência da temperatura de deposição nas características dos filmes de AlN, observei que quando depositados a 250°C os filmes apresentam as melhores características para as aplicações desejadas. Temperaturas de deposição menores que 250°C resultaram em filmes com menor orientação na direção (002), além de apresentar também a orientação (100). Temperaturas maiores que 250°C resultaram na amorfização do filme.

Foram analisadas as propriedades dos filmes quando depositado sobre Si (100) e Si (111) e verificou-se que suas características pouco variaram, salvo o fato de que ao crescerem sobre Si (100) os filmes apresentaram um tamanho de grão cristalográfico da orientação (002) um pouco maior.

Os filmes apresentaram uma constante piezoelétrica de carga d_{33} em torno de 0,5 pm/V, a qual é uma ordem de grandeza menor que o reportado na literatura para AlN *bulk*, acredito que essa menor resposta piezoelétrica seja resultado da poli ou nano-cristalização do filmes fabricados.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

Esse trabalho mostrou que os filmes de AlN fabricados apresentaram um alto *stress* residual, dificultando a obtenção das estruturas suspensas necessárias na fabricação de sensores e atuadores, sendo assim, um estudo a ser continuado seria variar parâmetros de processo tais como pressão de processo, potência de r.f. e distância entre o porta amostra e o alvo de alumínio, de modo a diminuir a energia dos íons incidentes, reduzindo assim o *stress* residual dos filmes fabricados.

Outro aspecto que pode ser estudado é a melhora do coeficiente piezoelétrico de carga, o qual ficou uma ordem de grandeza menor do que o reportado na literatura para o material *bulk*, para tanto, mudanças nos parâmetros de deposição e no processo de limpeza do substrato devem ser modificadas, de modo a aumentar a porcentagem de material cristalino e reduzir a presença de particulados provenientes do ar atmosférico. Uma alternativa para a caracterização da piezoeletricidade é a difração de raios-X para verificar a variação do parâmetro de rede dos cristais de AlN na presença de um campo elétrico, experiência essa que foi vislumbrada nesse trabalho, no entanto, inviabilizada pela presença de particulados provenientes do manuseio do substrato nos filmes fabricados, fazendo com que os eletrodos superior e inferior necessários à aplicação do campo elétrico no filme de AlN, as quais nesse experimento devem ser de pelo menos 10x10 mm para que o feixe de raios-X incida sobre a amostra, entrassem em curto circuito.

Outro aspecto que fica em aberto é utilizar esse material na fabricação de estruturas suspensas simples como, por exemplo, pontes e *cantilevers*, de modo a identificar os processos de fabricação necessários na fabricação de MEMS.

ARTIGOS DECORRENTES

- **M.V.Pelegri**ni and I.Pereyra “*Study of a-Si_{1-x}C_x:H Thin Films Obtained by PECVD in Temperatures Lower than 250 °C Aiming Applications in Optics, Thin Films Devices on Polymeric Substrate and MEMS*”. ECS Transactions 23 (2009) 127.
- **M.V.Pelegri**ni, G.P.Rehder and I.Pereyra “*A-SiC:H Films Deposited by PECVD for MEMS Applications*” Phys. Status Solidi C 7, (2010). 786.
- **M.V.Pelegri**ni and I. Pereyra “*Characterization of AlN films deposited by r.f. reactive sputtering aiming MEMS applications*” Phys. Status Solidi C 7, No. 3–4, (2010) 840.
- **M.V.Pelegri**ni, D.O.Carvalho, M.I.Alayo and I. Pereyra “*AlN anti-resonant layer ARROW waveguides*”, Proc. of SPIE Vol. 7598 75981X-1 (2010).

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

-
- [1] REBELLO, K. J. **Applications of MEMS in Surgery**, Proceedings of the IEEE, n. 1, v. 92, 2004.
- [2] ROMIG, A. D. et al. **Materials issues in microelectromechanical devices: science, engineering, manufacturability and reliability**, Acta Materialia, n.51, p. 5837 – 5866, 2003.
- [3] MULLER, R. S. **MEMS: Quo vadis in century XXI?**, Microelectronic Engineering, n.53,p. 47-54, 2000.
- [4] ZHANG, W.; BASKARAN R.; TURNER K. L. **Effect of cubic nonlinearity on auto-parametrically amplified resonant MEMS mass sensor**, Sensors and Actuators A,n. 102, p.139-150, 2002.
- [5] THIELICKE, E.; OBERMEIER E. **Microactuators and their technologies**, Mechatronics, n. 10, p. 431-455, 2000.
- [6] WHITESIDES, G. M. **The origins and the future of microfluidics**, Nature, n. 442, p. 368-373, 2006.
- [7] WOIAS, P. **Micropumps - past, progress and future prospects**, Sensors and Actuators B, v. 105, n. 1, p. 28–38, 2005.
- [8] PELEGRINI, M. V.; REHDER, G. P.; PEREYRA, I. **a-SiC:H films deposited by PECVD for MEMS applications**, Phys. Status Solidi C, n. 7, p. 786, 2010.
- [9] ALAYO, M.; PEREYRA, I.; CARREÑO, M.N.P. **Thick SiO_xN_y and SiO₂ Films Obtained by PECVD Technique at Low Temperatures**, Thin Solid Films, n. 332, p. 40-45, 1998.
- [10] LOPES, A. T. **Microfabricação à base de materiais crescidos por PECVD**. 2002. Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.
- [11] CARREÑO, M. N. P.; ALAYO, M. I.; PEREYRA, I.; LOPES, A. T. **PECVD-SiO_xN_y Films for Large Area Self-Sustained Grids Applications**, Sensors and Actuators A, n. 100, p. 295-300, 2002.
- [12] LOPES, A. T.; CARREÑO, M. N. P. **Membranes of SiO_xN_y with 3D topography for MEMS application and obtained by PECVD**, Journal of Non. Crystalline Solids, v. 338-340, p. 788-792, 2004.
- [13] CARREÑO, M. N. P.; LOPES, A. T. **Self-Sustained Bridges of a-SiC:H films obtained by PECVD at low temperatures for MEMS applications**, Journal of Non. Crystalline Solids, v. 338-340, p. 490-495, 2004.
- [14] SILVA, R. F. L. **Microfacrificação de Superfície baseada em a-SiC:H obtido por PECVD**, 2005. Iniciação Científica, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- [15] REHDER, G.; CARREÑO, M. N. P. **Controlled motion in microbridges of silicon carbide obtained by PECVD**, Microelectronics Technology and Devices, SBMICRO2004, Proceedings of Nineteenth International Symposium, Edited by The Electrochemical Society, Inc., Proceedings Vol. 2004-03 125. (2004).

-
- [16] REHDER, G.; CARREÑO, M. N. P. **Ciliary Motion in PECVD Silicon Carbide Microstructures**, apresentado no IV Congreso Iberoamericano de Sensores, Ibersensor 2004, 27-29 de Outubro, Puebla, México, 2004.
- [17] REHDER, G. P. **Filmes de a-SiC:H obtido por PECVD e sua aplicação em sistemas micro-eleto-mecânicos (MEMS)**, 2005. Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- [18] REHDER, G.; ALAYO, M. I.; MEDINA, H. B.; CARREÑO, M. N. P. **Electro-Opto-Mechanical Cantilever-Based Logic Gates**, Proceedings of SPIE - Volume 6466, MOEMS and Miniaturized Systems VI, David L. Dickensheets, Bishnu P. Gogoi, Harald Schenk, Editors, 64660C (Jan. 22, 2007)
- [19] REHDER, G.; CARREÑO, M. N. P.; ALAYO, M. I. **Simple MEMS-based Incandescent Microlamps**, apresentado no 22° Symposium of Microelectronics Technology and Devices, SBMicro2007, Rio de Janeiro, setembro de 2007.
- [20] JAFFE, B.; COOK, W.; JAFFE, H. **Piezoelectric Ceramics**. New York: Academic (1971).
- [21] NYE, J. F. **The Physical Properties of Crystals**. London: Oxford Univ. Press (1957).
- [22] LINES, M. E.; GLASS, A. M. **Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials**. Oxford: Clarendon (1977).
- [23] THOMSON, J. J. **Temperature Dependence of Pyroelectricity**, physical review letters, v.35, p.1532-1534 1975.
- [24] KAO, H. L. et al, **The study of preferred orientation growth of aluminum nitride thin films on ceramic and glass substrates**, Japanese journal of applied physics, 1998.
- [25] MASSALSKI, T. B. **Binary Alloy Phase Diagrams**, ASM International, p. 176, 1990.
- [26] LESHU Yu et al, **Evolution of aluminum nitride nanostructures from nanoflower to thin film on silicon substrate by direct nitridation of aluminum precursor**, Diamond and Related Materials, v.16, p.1636-1642, 2007.
- [27] MENG, G. Z.; XIE, S.; PENG, D. K. **Rate-limiting process and growth kinetics of AlN thin films by microwave plasma CVD with AlBr₃-NH₃-N₂ system**, Thin Sol. Films, v. 334, p. 145-150, 1998.
- [28] YOSHIDA, S. et al, **Reactive molecular beam epitaxy of aluminum nitride**, J. Vac. Sci. Technol. v. 16, p. 990-993, 1979.
- [29] MARTIN, F.; MURALT, P.; CANTONI, M. **Re-growth of c-axis oriented AlN thin films**, IEEE Ultrasonics Symposium (2004).
- [30] KUKLA, R. **Magnetron sputtering on large scale substrates: an overview on the state of the art**, science direct, 1999.

-
- [31] AI AHMAD, M.; PLANA, R. **Coefficients of Thin Film Aluminum Nitride Characterizations Using Capacitance Measurements**, IEEE Microwave and wireless components letters, v.19,n.3, 2009.
- [32] SPINA, L. **Characterization and AlN cooling of thermally isolated bipolar transistors** 2009.tese (doutorado), Departamento de engenharia elétrica, Universidade de tecnologia de Delft (Holanda) 2009.
- [33] GREEN, M. L. **Ultrathin (< 4nm) SiO₂ and Si-O-N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits.**, J. Appl. Phys. Review, v.90, n. 5, p. 2057, 2001.
- [34] HUFFMAN, G. L.; FAHNLIN, D. E.; MESSIER, R.; PILIONE, L. J. **Stress dependence of reactively sputtered aluminum nitride thin films on sputtering parameters**, J.Vac. Sci. Technol. A, v. 7, n.3, 1989.
- [35] CLEMENTE, R. R. et al. **Morphological properties of chemical vapour deposited AlN films**, Journal of Crystal Growth, v. 133, p. 59-70, 1993.
- [36] XU, X. H.; WU, H. S.; ZHANG, C. J.; JIN, Z. H. **Morphological properties of AlN piezoelectric thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering**, Thin Solid Films, v. 388, p. 62-67, 2001.
- [37] WESTE, N.; HARRIS, D. **CMOS VLSI Design: A Circuits and Systems Perspective**, Addison-Wesley, 2005.
- [38] DARGAHI, J. **A piezoelectric tactile sensor with three sensing elements for robotic, endoscopic and prosthetic applications**, Sens. Actuators: A , v. 80, p. 23–30, 2000.
- [39] SEDAGHATI, R. et al. **Design and modeling of an endoscopic piezoelectric tactile sensor**, Int. J. Solids Struct., v. 42, p. 5872–5886, 2005.
- [40] MAHAN, J. E. **Physical Vapor deposition**, Wiley interscience publication, 2000.
- [41] MURAKAMI, M.; BIRUKAWA, M. **Sputtering gases and pressure effects on the microstructure, magnetic properties and recording performance of TbFeCo films**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v.320, p. 608–611, 2008.
- [42] WEHNER, G. K. **Sputtering by Ion Bombardment**, Advances in Electronics and Electron Physics, v.7, p. 239–298, 1955.
- [43] JACKSON, G. N. **RF Sputtering**, thin solid films, v.5, p.209-246, 1970.
- [44] Manual do perfilometro Tencor, modelo Alpha step 500.
- [45] LOPES, J. C. D. **Curso de espectrometria no infravermelho**, Instituto de Química da USP setembro de 1993.
- [46] BACK, D. M. **Physics of Thin Films**, Academic Press Inc., New York, p.265-312, 1991.
- [47] Manual Elipsometro Auto EL MS (NIR-3), Rudolph Research Ind., 1989.
- [48] AZZAM, R. M. A.; BASHARA, N.M., **Ellipsometry and polarized light**, editora Elsevier, 1986.

-
- [49] CHU, W.K.; MAYER, J.W.; NICOLET, M.A. **Backscattering Spectrometry**. New York Academic Press, 1978.
- [50] Site para download do programa <http://www.rzg.mpg.de/~mam/> acessado em julho de 2010.
- [51] PANKOVE, J. I. **Optical processes in semiconductors**, Donver publications, New York, 1975.
- [52] TAUC, J. **Amorphous and Liquid Semiconductors**, Plenum Press, 1974.
- [53] GUINIER, A.; FOURNET, G. **Small Angle Scattering of X-Rays**. Editora Wiley, New York, 1955.
- [54] BRAGG, W. L. **The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal**, Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, v.17, p. 43–57, 1913.
- [55] Base de dados JCPDS – ICDD, 25, 1133
- [56] Base de dados JCPDS – ICDD, 4-787
- [57] PATTERSON, A. L. **The Scherrer formula for X-Ray particle size determination**” Phys. Rev. v.56, p.978–982, 1939.
- [58] THOMPSON, C. V. **Stress evolution during Volmer-Weber growth of thin films**, Dept. of Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA USA.
- [59] RAJAMANI, A. et al. **Intrinsic Stress Evolution in Aluminum Nitride Thin Films and the Influence of Multistep Processing**, Appl. Phys. Lett. v.79, p.3776, 2001.
- [60] MADOU, M. J., **Fundamentals of microfabrication**, second edition, CRC press, 2002.
- [61] D'HEURLE, F.M.; HARPER, J.M.E., **Note on the origin of intrinsic stresses in films deposited via evaporation and sputtering**, Thin Solid Films, v.171, p.81, 1989.
- [62] STONEY, G. **The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis**, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, v.82, n. 553, p.172-175, 1909.
- [63] FANG, W; WICKERT, J. A. **Determining mean and gradient residual stresses in thin-films using micromachined cantilevers**”, Micromech. Microeng., v.6, p.301-309, 1996.
- [64] De WOLF, I. **Micro-Raman spectroscopy to study local mechanical stress in silicon integrated circuits**, Semicond. Sci. Technol., v.11, p.139-154, 1996.
- [65] NOYAN, I. C.; HUANG T. C.; YORK, B. R. **Residual stress/strain analysis in thin films by x-ray diffraction**, Crit. Rev. Solid State Mater., v.20, p.125-177, 1995.
- [66] PREISSIG, F. J. Von **Applicability of the classical curvature-stress relation for thin films on plate substrates**”, J. Applied Physics, v.66, p.4262, 1989.

-
- [67] REHDER, G. P. **Propriedades Termo-Mecânicas de filmes finos de a-SiC:H e SiOxNy e desenvolvimento de MEMS**. 2008. Tese (doutorado), Escola politécnica da Universidade de São Paulo. 2008.
- [68] ROYER, D.; KMETIK, V. **Measurement of piezoelectric constants using an optical heterodyne interferometer**, *Electron. Lett.*, v.28, p.1828–1830, 1992.
- [69] ALMEIDA, J. M. A. **Determinação dos coeficientes piezoelétricos do cristal L-arginina hidrocloreídica monohidratada por difração múltipla de raios-X usando uma fonte de radiação Síncrotron**. 2003. Dissertação (mestrado) Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, 2003.
- [70] GAUTIER, B. et al. **Contribution to the understanding of quantitative measurements of piezoelectric coefficients of thin films using AFM piezoresponse mode**. *Appl. Ferroelectr.*, p.99–102, 2002.
- [71] MURALT, P. **Ferroelectric thin films for micro-sensors and actuators: a review**. *J. Micromech. Microeng.*, v.10, p.136–146, 2000.
- [72] KIM, D. G.; KIM, H. G. **A new characterization of piezoelectric thin films**. *Appl. Ferroelectr.*, p.65–68, (1998).
- [73] AL-AHMAD, M.; PLANA, R.: **A novel method for PZT thin film piezoelectric coefficients determination using conventional impedance analyzer**. in *Proc. 37th European Microwave Conf. Munich/ Germany, October 2007*, p.202–205.
- [74] AL-AHMAD M.; PLANA, R. **Vertical displacement detection of an aluminum nitride piezoelectric thin film using capacitance measurements** *International Journal of Microwave and Wireless Technologies*, v.1, p.5-9, 2009.
- [75] WADELL, B. C. **Transmission Line Design Handbook**. Artech House: Norwood, 1991.
- [76] NELLYA, N. R. **The Theory of Piezoelectric Shells and Plates**, CRC Press LLC, New York, USA, 1994.
- [77] PROKOFYEVA, T., M. Seon, J. Vanbuskirk, M. Holtz, **Vibrational properties of AlN grown on (111)-oriented silicon**, *Phys. Rev. B*, v.63, p.125313, 2001.
- [78] LU, Y.F.; REN, Z.M.; CHONG, T.C.; CHEONG, B.A.; CHOW, S.K.; WANG, J.P. **Ion-assisted pulsed laser deposition of aluminum nitride thin films**, *Journal of applied physics*, v.87, p.1540-1542, 2000.
- [79] JAGANNADHAM, K. ; SHARMA, A. K. ; WEI, Q.; KALYANRAMAN, R. ; NARAYAN, J. **Structural characteristics of AlN films deposited by pulsed laser deposition and reactive magnetron sputtering: A comparative study**, *J. Vac. Sci. Technol. A*, v.16, p.2804-2815, 1998.
- [80] HERVA'S, A. S.; IBORRA, E. et al **Influence of crystal properties on the absorption IR spectra of polycrystalline AlN thin films** *Diam. Relat. Mater* , v.12 . p.1186, 2003.
- [81] KAR, J.P.; BOSE, G.; TULLI, S. **Correlation of electrical and morphological properties of sputtered aluminium nitride films with deposition temperature**, *Current Applied Physics*, v.6, p.873, 2006.

-
- [82] ALVARADO, A. M. **Estudo e caracterização de filmes de a-Si_{1-x}C_x:H obtidos por PECVD visando sua aplicação em MEMS e dispositivos ópticos**. 2008. Dissertação (mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2008.
- [83] CISNEROS, J.I. **Optical characterization of dielectric and semiconductor thin films by use of transmission data**, Applied Optics, v.37, p.5262-5270, 1998.
- [84] HAJAS I.; SCHELLEVIS, H.; NANVER, L. K. **Sputtered aluminum-nitride for integration in IC processes** Proc. SAFE, p.643-646, 2004.
- [85] IBORRA, E. et al **Piezoelectric properties and residual stress of sputtered AlN thin films for MEMS applications**, Sensors and Actuators A, v.115, p.501–507, 2004.