MARCUS VINÍCIUS PELEGRINI

Deposição e caracterização de filmes de titanato de estrôncio e bário ($Ba_{0,5}Sr_{0,5}(TiO_3)$) visando a sua utilização na fabricação de defasadores variáveis operando em 60 GHZ

São Paulo

(2016)

MARCUS VINÍCIUS PELEGRINI

Deposição e caracterização de filmes de titanato de estrôncio e bário ($Ba_{0,5}Sr_{0,5}(TiO_3)$) visando a sua utilização na fabricação de defasadores variáveis operando em 60 GHZ

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências

Orientadora: Prof.ª. Dra. Inés Pereyra.

São Paulo

(2016)

MARCUS VINÍCIUS PELEGRINI

Deposição e caracterização de filmes de titanato de estrôncio e bário ($Ba_{0,5}Sr_{0,5}(TiO_3)$) visando a sua utilização na fabricação de defasadores variáveis operando em 60 GHZ

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências

Área de Concentração: Microeletrônica

Orientadora: Prof.ª. Dra. Inés Pereyra.

São Paulo

(2016)

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

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catalogação-na-publicação

Pelegrini, Marcus Vinicius
Deposição e caracterização de filmes de titanato de estrôncio e bário (Ba0,5Sr0,5(TiO3)) visando a sua utilização na fabricação de defasadores variáveis operando em 60 GHZ / M. V. Pelegrini -- versão corr. -- São Paulo, 2016.
113 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.Titanato de estrôncio e bário 2.Defasadores inteligentes 3.Ondas milimétricas I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

Aos meus pais, irmãos e esposa, pessoas que amo, e tenho o prazer de partilhar a vida. Muito obrigado por todo amor, paciência e principalmente a capacidade de me trazer paz durante a dura batalha do doutorado.

AGRADECIMENTOS

À minha maravilhosa esposa Fernanda M. Pelegrini pelas inúmeras gargalhadas que consegue dar mesmo nos momentos mais difíceis.

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

À minha querida orientadora, professora Inés Pereyra, pela orientação, estímulo e principalmente pelas inúmeras discussões, que muito me auxiliaram no crescimento pessoal e profissional obtido durante meu doutorado.

Aos professores Dr. Marcelo Carreño, Dr. Marco Alayo, Dr. Gustavo Rehder e Dra. Ariana Serrano pelo companheirismo e ajuda na interpretação dos resultados.

Aos amigos do grupo de novos materiais e dispositivos Dra. Kátia Franklin, Dr. Alessandro Oliveira, Me. Maria Armas, Me. Fábio Colombo, Me. Fábio Sussumo, Me. Alexandre Tavares, Me. Igor Abe, Me. Tiago Bonelli, Me. Rubens Martins, Me. Pamela Arruda, Me. Emerson Melo, Me. Robert Gavidia, Julio Mota, Leonardo Amorese e Franz Bedoya pela ajuda nas tarefas laborais, e principalmente pelos diversos momentos de descontração.

Ao chefe de manutenção Pedro Cruz pelas diversas ideias que foram de imensa importância no desenvolvimento deste doutorado.

Aos técnicos da sala limpa do laboratório de microeletrônica Rita, Tereza, Cristina e João pelo precioso apoio nos processos de realizados na sala limpa.

À professora Márcia Fantini e ao Tarsis Mendes Germano, do Laboratório de Cristalografia do IFUSP, pela medidas de difração de raios X e, principalmente, pela ajuda na interpretação dos resultados obtidos.

Ao laboratório de materiais e feixes iônicos (LAMFI) do IFUSP pelas medidas de RBS.

Aos meus queridos amigos Sérgio Marques, Leice Amurin, Roberta Navas, Carine e Camila Previatti, André Muradas, Renato e Ronaldo Martins e a tantos outros que, mesmo sem poder me ajudar tecnicamente, me escutaram, e muito, nos momentos de dificuldade deste projeto.

À FAPESP, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

Tempo é uma das coisas mais indefiníveis e paradoxais: o passado já se foi, o futuro ainda não chegou e o presente se torna o passado, mesmo enquanto procuramos defini-lo, e, como se fosse um relâmpago, num instante existe e se extingue.

Colton

RESUMO

Este trabalho, realizado junto ao Grupo de Novos Materiais e Dispositivos (GNMD) pertencente ao Laboratório de Microeletrônica (LME) da Universidade de São Paulo, teve como objetivo correlacionar algumas propriedades físico-químicas de filmes finos de $Ba_{1-X}Sr_xTiO_3$ (BST), obtidos pela técnica de pulverização catódica reativa (sputtering), com os parâmetros de deposição, visando a fabricação de defasadores inteligentes operando em 60 GHz. Propriedades como cristalinidade e composição química foram estudadas e relacionadas com o tipo de substrato sobre o qual os filmes finos de BST foram depositados, e com os diversos parâmetros de deposição variados. Foi observada uma forte influência dos parâmetros de deposição, principalmente da temperatura e do tipo de substrato, na cristalinidade dos filmes. Os filmes depositados sobre cobre são mais cristalinos do que aqueles depositados sobre Si. Já a composição química dos filmes não variou significativamente, mantendo-se próxima à do alvo de sputtering utilizado, independentemente do substrato ou das condições de deposição. As propriedades elétricas dos filmes fabricados foram extraídas de capacitores de placas paralelas construídos utilizando o BST como dielétrico linear. As curvas de capacitância vs tensão a 1 MHz destes capacitores permitiram determinar uma variação de tunabilidade de até 44 %, para uma permissividade elétrica relativa de 310, valores estes compatíveis com aqueles encontrados na literatura. As propriedades elétricas dos filmes produzidos permitiram projetar um defasador de 1,3 mm^2, com uma figura de mérito de 30º/dB para uma defasagem de 360º.

Palavras-Chave: Ondas milimétricas. Defasadores. Titanato de estrôncio e Bário.

ABSTRACT

This work, performed at the New Materials and Devices Group (GNMD) of the Microelectronics Laboratory of the Polytechnic School of the University of São Paulo, has the objective to correlate reactive sputtered-BST thin films to its deposition parameters, aiming to produce a 60 GHz tunable phase shifter. Thin film crystallinity and stoichiometry were correlated with sputtering deposition parameters and the type of substrate. A strong influence of the sputtering parameters was observed on BST crystallinity, mainly the temperature and the type of substrate. Thin films on copper are more crystalline than on Si (100). The stoichiometry, on the other hand, did not change as function of the deposition parameters or the substrate in both cases. The thin films electrical properties were obtained by capacitance vs voltage measurements, with the BST as linear dielectric of a parallel plate capacitor. The capacitors 1 MHz C-V characterization showed tunabilities as high as 44%, for an electrical permittivity of 310. These properties allowed a phase shifter project, resulting a 1,3 mm^2 device with a figure of merit of 30 º/dB for 360 º phase shift.

Keywords: Millimeter waves. Phase shifter. Barium Strontium Titanate.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação de uma rede pessoal de curto alcance utilizando conexões direcionais com agilidade espacial. 8

Figura 2 – Curva típica da capacitância em função do campo elétrico aplicado para um capacitor de placas paralelas utilizando o BST como dielétrico. 12

Figura 3 – Célula unitária do titanato de estrôncio e bário. O bário e o estrôncio ocupam a posição central e o titânio os cantos do cubo, rodeado por um octaedro de oxigênio. 13

Figura 4 – Forma de onda aplicada ao alvo para a técnica de Sputtering DC-pulsado. 20

Figura 5– Diagrama da câmara de deposição utilizada na fabricação dos filmes de BST deste trabalho. 21

Figura 6 – Foto do equipamento de *sputtering* reativo utilizado na deposição dos filmes deste trabalho. 22

Figura 7– Representação do degrau definido para a medida de espessura. 23

Figura 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). 26

Figura 9 – Espectro da emissão de raios X de um anodo de prata para tensões de aceleração de 20, 30 e 40 kV. 28

Figura 10 – Ilustração da emissão de raios X contínuo (a), e do decaimento eletrônico para emissão de raios X característico (b). 29

Figura 11 – Difração de raios X entre dois planos cristalográficos de um cristal com distância interplanar d. 30

Figura 12 – Difratograma teórico do BST com seus principais picos de difração. 31

Figura 13 – Métodos de caracterização da permissividade elétrica complexa em função da frequência. 37

Figura 14 – Representação dos capacitores utilizados para caracterização elétrica do BST a 1 MHz fabricados sobre substrato de cobre e sobre substrato de silício. 37

Figura 15 – Diagrama esquemático do método de Hakki-Coleman para caracterização de dielétricos por ressonância. 1 – ressonador dielétrico; 2 – cabos coaxiais; 3 – placas metálicas. 38

Figura 16 – Diagrama esquemático da técnica de microscopia de varredura por micro-ondas. 39

Figura 17 – Representação de uma linha de transmissão s-CPW utilizada para a caracterização da tangente de perda do BST a altas frequências. 40

Figura 18 – Diagrama esquemático da linha de transmissão coplanar blindada fabricada utilizando o BST como dielétrico. 43

Figura 19 – Diagrama esquemático do processo de obtenção da taxa de corrosão dos filmes de BST em diferentes tipos de reagentes. 45

Figura 20 – Taxa de deposição em função da potência de rf para filmes finos de BST depositados sobre diferentes substratos de cobre e silício. 47

Figura 21 – Taxa de deposição em função da temperatura de deposição, da potência de rf e da razão de oxigênio para filmes finos de BST depositados sobre cobre obtido por sputtering. 48

Figura 22 – Aspecto visual do filme de BST depositado em uma lâmina de silício quadrada de 2 polegadas de lado. 49

Figura 23 – Espectro de RBS de um filme fino de BST de ≈ 300 nm de espessura depositado sobre carbono. A simulação foi realizada utilizando o programa SIMRA. As bordas de cada elemento foram inseridas na figura. 50

Figura 24 – Espectro de RBS de um filme fino de BST de ≈ 300 nm de espessura depositado sobre silício. A simulação foi realizada utilizando o software SIMRA. As bordas de cada elemento foram inseridas na figura. 51

Figura 25 – Variação da composição dos filmes de BST fabricados em função da temperatura de deposição e da potência de rf. Os pontos destacados em verde se referem a um filme depositado sem oxigênio na composição gasosa. 52

Figura 26 – Variação da composição dos filmes de BST fabricados em função da pressão de processo e da potência de rf. 53

Figura 27 – Difratograma teórico do BST com seus principais picos de difração. 55

Figura 28 - Difratogramas dos filmes de BST depositados sobre silício em função da temperatura de deposição, potência de rf e composição gasosa. 56

Figura 29 - Difratogramas dos filmes de BST depositados sobre substrato de silício em função da pressão de processo e da potência de rf. 58

Figura 30 – Difratogramas dos diferentes tipos de cobre utilizados para deposição do BST. 59

Figura 31 – Comparação da cristalinidade dos filmes de BST depositados sobre cobre massivo, cobre eletrodepositado e cobre obtido por sputtering..... 60

Figura 32 – Difratograma dos filmes de BST depositados sobre filme fino de cobre obtido por sputtering para em função da potência de rf. 61

Figura 33 – Fotografia do sistema de aquecimento usualmente utilizado no sputtering..... 62

Figura 34 – Fotografia do sistema de aquecimento com mudanças temporárias para o aumento da temperatura de deposição e maior precisão na aferição da temperatura. 63

Figura 35 – Difratograma dos filmes de BST depositados sobre filme fino de cobre obtido por sputtering em função da potência de rf, da temperatura de deposição e do fluxo parcial de oxigênio. Materiais depositados utilizando o sistema de aquecimento modificado. 64

Figura 36 – Diagrama de fase da pO_2 em função da temperatura para o sistema Cu-BST..... 67

Figura 37 – Forno de tratamento térmico com borbulhador de hidrogênio utilizado no recozimento dos filmes de BST. 68

Figura 38 – Variação da capacitância em função da tensão aplicada para BST fabricado a 150W e 300ºC..... 69

Figura 39 - Variação da capacitância em função da tensão aplicada para BST fabricado a 150W e 320ºC depositado sobre cobre obtido por sputtering..... 70

Figura 40 – Comparação entre os difratograma dos filmes fabricados a 300ºC e 320ºC utilizados para fabricação dos capacitores. 71

Figura 41 – Variação da capacitância em função da tensão aplicada para os capacitores fabricados no sistema de aquecimento modificado. Os filmes fora fabricados a uma pressão de processo fica em 30 mTorr. 74

Figura 42- Aspecto visual do filme de BST após sua deposição utilizando oxigênio na composição gasosa..... 76

Figura 43 – Transmissão (S21) da linha de transmissão fabricada..... 78

Figura 44 – Difração de raios x da linha de transmissão fabricada. 78

Figura 45 – Representação de um trecho de linha CPW um capacitor concentrado colocado entre o sinal e o terra da linha de transmissão. G e W são o distância entre a linha de terra e o sinal e a largura da linha central, respectivamente. 81

Figura 46 – Modelo de uma linha de transmissão carregada com um capacitor variável. 81

Figura 47 – Simulação realizada no LineCalc do ADS para obtenção da permissividade efetiva da linha não carregada e da largura da linha central da CPW. São destacados os valores da impedância da linha e os respectivos valores calculados. 83

Figura 48 – Modelo de trecho de linha base de tamanho S nos estados não atuado (a) e atuado (b). 84

Figura 49 – Resultados da otimização para uma linha carregada ideal nos estados atuado (azul) e não atuado (vermelho). (a) Diferença de fase, (b) energia perdida por reflexão e (c) energia transmitida. 85

Figura 50 – Simulação da um defasador de 360º com a inserção de perdas na linha de transmissão. Em azul estado atuado e em vermelho estado não atuado. 86

Figura 51 – Figura de mérito em função da tangente de perda do filme fino de BST. 87

Figura 52 – Deformação do substrato devido ao estresse residual compressivo ou tensivo. 98

Figura 53 – Diagrama esquemático do sistema de alavanca óptica utilizada nas medidas de raio de curvatura do substrato. 100

Figura 54 – Difratograma dos filmes de BST depositados sobre filme fino de cobre obtido por sputtering para em função da potência de rf (a). Phi scan da difração (311) do silício. 2θ fixo em 56° (b). 102

Figura 55 – Estudo da difração (311) do Si no difratograma de um filme de BST. 102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação entre as tecnologias disponíveis para fabricação de varactores. 11

Tabela 2 – Parâmetros de deposição das séries de deposições realizadas neste trabalho. 15

Tabela 3 – Relação dos tipos de substrato utilizados para a deposição dos filmes finos de BST e a respectiva caracterização a qual o filme foi submetido. 16

Tabela 4 – Resistência/taxa de corrosão em função do reagente químico. 45

Tabela 5 – Resumo da composição química dos filmes de BST fabricados em função dos parâmetros de deposição. 54

Tabela 6 – Cálculo do tamanho de cristalito em função da potência de rf, da relação oxigênio argônio e da temperatura de deposição para filmes finos de BST depositados sobre Si. 56

Tabela 7 – Cálculo do tamanho de cristalito em função da potencia de rf e da pressão de deposição para filmes finos de BST depositados sobre Si. 58

Tabela 8 – Largura a meia altura (FWHM) e cento do pico de difração em função do tipo de substrato utilizado. 60

Tabela 9 – Largura a meia altura (FWHM) e cento do pico de difração em função da potência de rf aplicada. 62

Tabela 10 – Tamanho de grão cristalográfico do BST sobre Cu sputtering em função dos parâmetros de deposição utilizando o sistema de aquecimento modificado. 64

Tabela 11 – Comparação entre o tamanho de grão cristalográfico do BST sobre Cu sputtering em função do tipo de sistema de aquecimento utilizado. Os filmes foram obtidos com os mesmos parâmetros de deposição. 65

Tabela 12 – Comparação entre o estado da arte de defasadores utilizando BST. 87

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO TEÓRICA E JUSTIFICATIVA 7

2 METODOLOGIA 15

3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS 18

3.1 A técnica de deposição por sputtering 18
3.2 Técnicas de caracterização 22
3.2.1 Perfilometria 22
3.2.2 Espectroscopia por retro espalhamento Rutherford (RBS) 24
3.2.3 Difração de raios X (XRD) 27
3.2.4 Caracterização elétrica do BST 33
3.3 Processo de fabricação das linhas de transmissão utilizadas na caracterização elétrica do BST a altas frequências 42

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 44

4.1 Resistencia / Taxa de corrosão do BST 44
4.2 Taxa de deposição 46
4.3 Composição química dos filmes fabricados obtida por RBS 49
4.4 Cristalinidade dos filmes de BST sobre silício e cobre 54
4.4.1 Deposição de filmes finos de BST sobre substrato de silício (100) 55
4.4.2 Deposição de filmes finos de BST sobre substrato de cobre 58
4.4.3 Tratamento térmico dos filmes depositados 66
4.5 Caracterização da variação permissividade ($\Delta\varepsilon$) do BST a 1MHz. 68
4.6 Considerações sobre a tensão de auto polarização (*dc bias*) 75
4.7 Caracterização elétrica do BST a altas frequências (GHz). 77

5 PROJETO DE DEFASADORES COM O ELEMENTO AJUSTÁVEL CONCENTRADO 80

5.1 Projeto de defasadores ajustáveis baseados em linhas de transmissão CPW operando a 60 GHz. 80
5.1.1 Simulação de uma linha carregada ideal 83
5.1.2 Simulação de uma linha carregada real 85

6 CONCLUSÕES 88

7 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS 90

APÊNDICE A – Estresse residual em filmes finos 96

APÊNDICE B – A difração (311) do silício (100) 101

APÊNDICE C – Trabalhos publicados ao longo do doutorado 103

1 INTRODUÇÃO TEÓRICA E JUSTIFICATIVA

O presente trabalho visa produzir filmes finos de Titanato de Estrôncio e Bário (BST-*barium strontium titanate*) e determinar algumas das suas propriedades físico-químicas, com foco em aplicações em ondas milimétricas (mmW). Graças a suas propriedades ferroelétricas, este material pode ser utilizado na fabricação de dispositivos reconfiguráveis no estado-da-arte com grande potencial comercial, atuando em frequências entre 30 e 100 GHz.

O dispositivo a ser projetado e fabricado, um defasador variável operando em 60 GHz, é baseado em um guia de onda coplanar (CPW – *Coplanar waveguide*) que utilizará o BST para mudar a fase do sinal de rádio frequência (RF).

Este conceito foi patenteado por um membro do Grupo de Novos Materiais e Dispositivos (GNMD), pertencente ao laboratório de microeletrônica da USP (LME-USP), local onde este trabalho foi realizado, em colaboração com o laboratório francês L'Institut de Microélectronique Electromagnétisme et Photonique et le LAboratoire d'Hyperfréquences et de Caractérisation (IMEP-LAHC) (FERRARI; REHDER, [s.d.]), especialista em circuitos ativos e passivos em mmW e especialmente em CPWs integradas em silício. Esta patente é fruto da colaboração entre estes dois laboratórios, que tem por objetivo o desenvolvimento de filtros, antenas e linhas de transmissão inteligentes operando em mmW. Outra patente fruto desta colaboração é na fabricação de defasadores variáveis baseados em MEMS distribuídos (FERRARI; REHDER; BENECH, [s.d.]).

Com isso, este projeto se insere no esforço do GNMD e do IMEP-LAHC para o desenvolvimento de novos dispositivos operando em mmW, visando a aplicações comerciais futuras de grande impacto econômico.

Muitas aplicações comerciais em telecomunicações, tais como, rede de área pessoal sem fio (WPAN), distribuição de vídeo sem fio em alta definição, radares automotivos, redes de sensores sem fio, entre outras, necessitam que a transmissão do sinal tenha determinadas características, tais como: alta taxa de transferência de dados, imunidade à interferência eletromagnética, miniaturização e baixo consumo de potência, tudo isso associado ao baixo custo de produção.

Algumas das aplicações citadas visam explorar a faixa de 60 GHz devido à alta absorção do oxigênio atmosférico, o que faz com que a comunicação nessa banda apresente excelente imunidade a interferências, alta segurança e a possibilidade de maior reutilização de canais, além da grande largura de banda de 8,6 GHz disponível e não licenciada, que possibilita uma alta taxa de transferência de dados.

Por outro lado, justamente devido à absorção do O_2 atmosférico, o alcance desse sinal é reduzido consideravelmente, fazendo-se necessária a concentração da energia do feixe transmitido/recebido na direção do emissor/transmissor por uma técnica definida como formação de feixe ou *beam steering e beam forming* (CHEN; WU, 2009; PARK; LIN, 2011; STEINMAN et al., 2004). Estas técnicas alteram a diretividade do feixe e permitem a agilidade espacial, conduzindo a um maior alcance de comunicação aliado a um menor consumo de potência na direção desejada. Na Figura 1 é exibida a representação de uma rede pessoal de curto alcance baseada em conexões direcionais com agilidade espacial. A agilidade espacial do feixe irradiado pode ser por intermédio de uma matriz de antenas alimentadas por defasadores ajustáveis, sendo a concepção dos defasadores um dos maiores desafios a esta tecnologia.

Figura 1 – Representação de uma rede de curto alcance utilizando conexões direcionais com agilidade espacial.

Fonte:(“Kurzweilai”, 2016)

Em geral, os defasadores atuando em mmW podem ser classificados em duas categorias: ativos e passivos. Os defasadores ativos apresentam um consumo elevado de potência, variando de 30 mW a 160 mW (TSAI; NATARAJAN, 2009)(KISHIMOTO et al., 2009), obrigando o desenvolvimento de sistemas de dissipação de potência complexos para sistemas com grandes matrizes de antenas. Além disto o alto consumo de potência inviabiliza sua utilização em produtos de alta autonomia como, por exemplo, celulares e *tablets*. Dada estas características eles não são o objetivo deste trabalho.

Quanto aos defasadores passivos, várias tecnologias estão sendo desenvolvidas para sua utilização em mmW. Dentre elas podemos destacar os diodos varactores; varactores baseados em tecnologia CMOS (metal óxido semicondutor complementar) ou BiCMOS (Bipolar CMOS); estruturas micro eletro mecânicas (MEMS – *micro electro mecanical system*) e materiais ferroelétricos. Os materiais ferroelétricos comumente utilizados em mmW são o cristal líquido (GAEBLER et al., 2009) e o BST (titanato de estrôncio e bário)em suas diferentes composições (BAO et al., 2008).

Além do tipo de elemento sintonizável, os defasadores passivos também podem ser classificados em três categorias: (1) Linhas de transmissão chaveadas (SW-TLines – *switched transmission line*), (2) Defasadores do tipo reflexão (RTPS – *reflection type phase shifter*), e (3) linhas de transmissão carregadas.

Uma comparação detalhada entre estas tecnologias não é simples, visto que devemos levar em consideração não somente o desempenho elétrico, mas também o custo, confiabilidade e, especialmente para as tecnologias baseadas em MEMS e cristal líquido, os problemas ligados ao encapsulamento dos dispositivos. Neste breve estado da arte de defasadores, somente uma comparação do desempenho elétrico e de seu tamanho serão realizadas. Uma das características que utilizaremos como comparação é a figura de mérito clássica (FOM – *figure of merit*) definida pela máxima variação de fase dividida pela máxima perda por inserção, expressa em º/dB. Também será utilizada uma segunda figura de mérito, cujo objetivo é mostrar a relação entre seu desempenho elétrico e sua área ocupada. Ela será expressa pela razão da figura de mérito com a área ocupada pelo dispositivo (FOM/área), expressa em º/(dB·mm^2).

Um defasador de 2 bits utilizando uma topologia do tipo linha de transmissão chaveada baseado em quartzo, utilizando chaves MEMS foi realizado por Gong (GONG; SHEN; BARKER, 2011). Este dispositivo apresenta uma alta figura de mérito de 90º/dB no entanto, sua área de 4 mm^2 reduz a razão FOM/área para 22,5º($dB \cdot mm^2$). Além disto, este tipo de defasador dificilmente poderá ser aplicado em grandes matrizes de antenas, pois elas requerem uma alta resolução, o que aumentaria ainda mais a área do dispositivo.

A utilização da topologia do tipo linha de transmissão carregada permite a fabricação de defasadores com maior resolução, como o defasador de 4 bits baseado em MEMS sobre substrato de quartzo apresentado por Kim(HONG-TEUK KIM et al., 2002). O bom desempenho das chaves MEMS e do quartzo levam a uma alta FOM de 93º/dB, no entanto, sua grande área leva a uma relação FOM/área de apenas 8º/($dB \cdot mm^2$). Isto o torna, novamente, inviável para aplicações em grandes matrizes de antenas.

Uma opção para se reduzir a grande área dos defasadores baseados em MEMS é utilizar as tecnologias CMOS ou BiCMOS. O uso da tecnologia CMOS possibilitou a fabricação de defasadores com área de 0,075 mm^2(BIGLARBEGIAN et al., 2009). No entanto, as altas perdas do silício em mmW levam a um baixo fator de qualidade dos varactores fabricados, elevando as perdas de inserção, resultando em uma FOM de 11º/dB.

Já os defasadores baseados em cristal líquido se destacam por apresentarem altas figuras de mérito, visto que suas perdas reduzem com a o aumento da frequência (GAEBLER et al., 2009). Uma FOM de 42 º/dB a 76 GHz foi reportada por Fritzsch (C. FRITZSCH et al., 2011), com uma relação FOM/área de 64º/($dB \cdot mm^2$). Apesar destes resultados promissores um grande fator limitante do cristal líquido é seu tempo de chaveamento, o qual varia em torno de alguns milissegundos. Esta característica pode reduzir sua gama de aplicações.

Por fim surge a possibilidade da utilização do BST como elemento sintonizável. Na literatura é reportado um defasador, baseado na topologia do tipo linha de transmissão carregada, com uma FOM a 60 GHz de 23º/dB e uma relação de FOM/área de 19º/($dB \cdot mm^2$) (PAOLIS et al., 2014). Esta baixa figura de mérito dos defasadores baseados em BST se dá pelo aumento de suas perdas com o aumento da frequência.

Na Tabela 1 são resumidas as características das tecnologias disponíveis para a fabricação de defasadores ajustáveis.

Tabela 1 – Comparação entre as tecnologias disponíveis para fabricação de varactores.

	CMOS/BiCMOs	MEMS	Cristal Líquido	BST
Perdas em mmW	Altas	Baixa	Baixa	Moderada
Velocidade de chaveamento	Alta	Baixa	Baixa	Alta
Confiabilidade	Alta	Baixa	Alta	Alta
Encapsulamento	Não hermético / Tradicional	Vácuo / Hermético	Hermético	Não hermético / Tradicional
Tunabilidade	Moderada	Moderada	Baixa	Alta

Ao analisar esta tabela se pode observar que o BST apresenta perdas moderadas em mmW em relação aos MEMS e ao Cristal líquido, no entanto, ele se destaca pela maior velocidade de chaveamento, utiliza encapsulamento tradicional, além da alta tunabilidade e confiabilidade. Destas propriedades citadas, o que torna o BST um material muito atrativo para a fabricação de defasadores ajustáveis é a possibilidade de seu encapsulamento ser realizado de forma tradicional, impactando diretamente na redução dos custos dos defasadores baseados em BST.

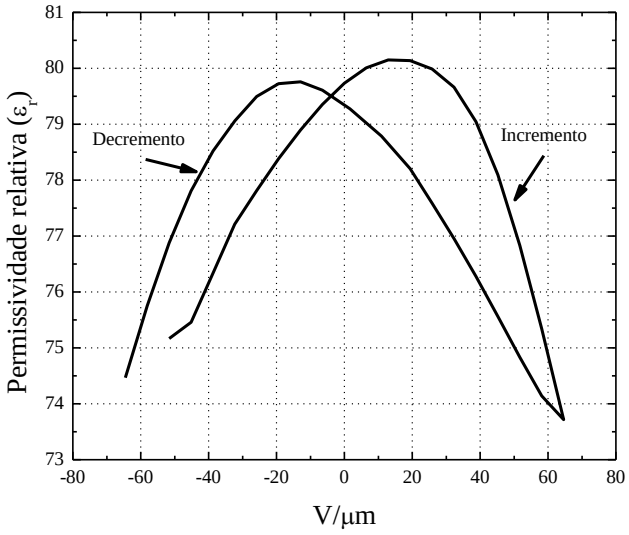
As aplicações do BST não se restringem somente a fabricação de defasadores ajustáveis, dentre elas se destacam sua utilização na fabricação de memórias de acesso randômico dinâmica (DRAM – *Dynamic Random Access Memory*), memórias não voláteis e ressonadores (YORK et al., 2000),(XU; PERVEZ; YORK, 2005),(LEE et al., 2014). Dentre suas diversas propriedades, a característica que mais se destaca é a não linearidade de sua permissividade elétrica em função de um campo elétrico aplicado, denominada ferroeletricidade.

Uma curva típica da capacitância em função da tensão elétrica aplicada, para um capacitor de placas paralelas utilizando BST como dielétrico linear é apresentada na Figura 2.

Quando aplicados em dispositivos que atuam em mmW, os materiais ferroelétricos são principalmente caracterizados pela tunabilidade (*n*) e pela tangente de perda (*tg* δ). A tunabilidade representa a dependência da permissividade elétrica do meio com o campo elétrico aplicado, definida pela razão entre a máxima permissividade elétrica pela mínima ($n = \varepsilon_r(máx)/\varepsilon_r(min)$). Já a tangente de perda corresponde a

razão entre a parte imaginária e real da permissividade elétrica ($tg\delta = i\varepsilon_r''/\varepsilon_r'$). Estes conceitos serão explicados em detalhes no item 3.2.4. Para ser utilizado na fabricação de defasadores, o filme de BST deve, idealmente, ter uma *tg* δ < 0,01 e ampla tunabilidade, como sugerido por P. Bao et al (BAO et al., 2008). Os parâmetros *n* e *tg* δ dependem, além dos parâmetros de deposição, da temperatura de recozimento e do tipo de substrato. A literatura reporta varactores de BST com tunabilidade (*n*), variando entre ~2 a 4:1(BAO et al., 2008).

Figura 2 – Curva típica da capacitância em função do campo elétrico aplicado para um capacitor de placas paralelas utilizando um material ferroelétrico como dielétrico.



Fonte: Autor

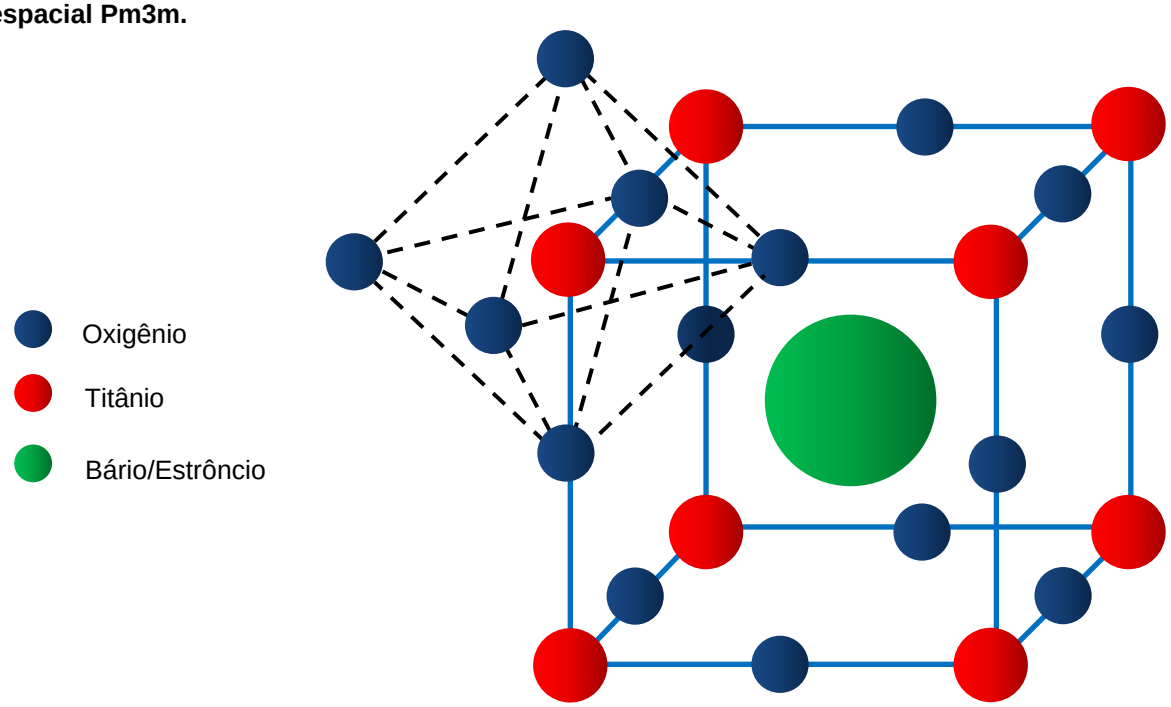
Por se tratar de um material ferroelétrico, o BST tem uma polarização espontânea que pode ser revertida por um campo elétrico externo. Tal característica se pode notar pela presença de histerese na curva C-V. Estes materiais podem apresentar uma transição de fase, que ocorre no chamado ponto de Curie, onde ele sai de sua fase ferroelétrica para uma fase não polar, chamada de fase paraelétrica. A temperatura onde ocorre esta transição de fase é chamada de temperatura de Curie (Tc).

Em termos práticos, quando se deseja utilizar o BST para fabricar memórias não voláteis sua fase ferroelétrica é mais indicada. Já para a fabricação de DRAMs e defasadores, utilizá-lo na fase paraelétrica é mais apropriado.

O $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ é um material cristalino com estrutura tipo Perovskita, resultante de uma solução sólida entre o titanato de bário (BTO) e o titanato de estrôncio (STO),

variando por toda a gama de composições (0≤ *x* ≤1) (PERVEZ; HANSEN; YORK, 2004). Sua célula unitária pode ser vista na Figura 3. Sua alta permissividade relativa pode chegar a até 20.000 para cerâmicas *Bulk,* e 300 para filmes finos (SHAW et al., 1999). As propriedades dielétricas dos filmes finos deste material podem ser variadas de acordo com sua composição química, que, aliada com sua alta permissividade relativa, o torna particularmente atrativo para a fabricação de dispositivos ajustáveis.

Figura 3 – Representação do titanato de estrôncio e bário. O bário e o estrôncio ocupam a posição central e o titânio os cantos do cubo, rodeado por um octaedro de oxigênio. Grupo espacial Pm3m.



Fonte: Autor

Filmes de BST podem ser fabricados sobre diferentes substratos por diversas técnicas de deposição, tais como: Deposição por laser pulsado (PLD – *Pulsed laser deposition*) (LÓPEZ et al., 2000; SRIVASTAVA et al., 1999), deposição por solução química (CSD – *Chemical solution deposition*) (ZHIGALINA et al., 2006), deposição química a vapor de metais orgânicos (MOCVD – *metal organic chemical vapour deposition*) (SAHA et al., 2003) e pulverização catódica reativa (*sputtering* reativo) (FARDIN et al., 2006), onde dentre elas as mais reportadas na literatura são o PLD e o *sputtering* reativo.

Neste trabalho de doutorado os filmes finos de BST são obtidos por *magnetron rf-sputtering* reativo. Vários trabalhos mostram a possibilidade de utilizar esta técnica de deposição na obtenção de filmes finos com propriedades adequadas para a

aplicação em micro-ondas (IM et al., 2000; LI et al., 2008; PADMINI et al., 1999; SCHAFRANEK et al., 2009). O *rf-sputtering* permite que vários parâmetros de deposição sejam variados, tais como: relação entre fluxos de argônio e oxigênio, pressão de processo, temperatura de deposição, distância entre o alvo e a amostra, potência de rf, entre outros, possibilitando a obtenção de filmes finos com diferentes estequiometrias e, consequentemente, variadas propriedades.

Os substratos mais utilizados para obtenção de varactores de BST são monocristais de MgO, $SrTiO_3$, $LaAlO_3$, safira, $NdGaO_3$ e $(LaAlO_3)_{0.3}(Sr_2AlTaO_6)_{0.7}$, mais conhecido como LSAT. Estes cristais apresentam um parâmetro de rede próximo ao do BST, favorecendo um crescimento epitaxial do filme, além de uma baixa permissividade e baixa perda dielétrica em micro-ondas (salvo o $SrTiO_3$). Uma propriedade dos filmes de BST que está diretamente ligada a sua permissividade é seu *estresse* residual. A fabricação de filmes livres de *estresse* pode ser alcançada com a utilização de substratos com parâmetro de rede diferindo pouco (<1%) do BST, ou utilizando um filme de *buffer* entre o substrato e o BST (PARK et al., 2001). Filmes com baixo estresse são apontados como sendo aqueles com as melhores características dielétricas para aplicações em micro-ondas.

Para se fabricar um varactor de placas paralelas o BST deve estar entre duas placas condutoras, sendo a Platina o eletrodo mais popular nesses dispositivos, devido a sua alta condutividade e a sua estabilidade química, evitando sua oxidação durante a deposição do BST. Em (SCHAFRANEK et al., 2009), um filme fino de BST depositado sobre eletrodos de platina por RF *magnetron sputtering*, mostrou uma tg δ = 0,003, 28,1 % de faixa de sintonia e permissividade relativa máxima de 212 a 1 MHz. Nos últimos anos o cobre tem sido estudado como candidato para substituir a platina (FAN et al., 2010; LAUGHLIN; IHLEFELD; MARIA, 2005) devido a sua alta condutividade elétrica aliada ao seu menor custo, sendo este, portanto, o principal substrato explorado neste trabalho.

2 METODOLOGIA

Os filmes fabricados neste trabalho foram obtidos a partir da pulverização catódica *(sputtering)* de um alvo de BST de estequiometria $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$. Uma das características que tornam a técnica de deposição por *sputtering* atrativa à comunidade cientifica é a possibilidade de se manipular os diversos parâmetros de deposição.

Neste trabalho primeiramente foi estudada a influência dos parâmetros de processo nas características físico – químicas dos filmes fabricados, visando obter filmes com propriedades adequadas para a fabricação de defasadores sintonizáveis operando em ondas milimétricas. Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros de deposição variados, assim como sua respectiva faixa de trabalho. Um destes parâmetros é a atmosfera de deposição, caracterizada pelos gases utilizados na deposição, que neste trabalho foram o oxigênio e o argônio. A relação entre os fluxos gasosos, doravante chamada de Fluxo Parcial de Oxigênio (FPO) e definida como $FPO = f(O_2)/[f(O_2) + f(Ar)]$, será apresentada no decorrer deste trabalho de forma percentual. Por exemplo, um filme que apresenta FPO de 10 % se refere a um material cujos fluxos gasosos utilizados foram 10 sccm e 90 sccm de oxigênio e argônio respectivamente.

A deposição e, consequentemente, caracterização dos filmes finos de BST foram organizadas em séries. Nestas séries de deposições variou-se a pressão de deposição, potência de rf, temperatura de deposição e FPO. Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros de processo variados neste trabalho, assim como sua respectiva faixa de variação.

Tabela 2 – Parâmetros de deposição das séries de deposições realizadas neste trabalho.

Parâmetro de processo variado	Faixa de variação
Diâmetro do alvo	3 polegadas
Potência de rf	70 à 200 W
Temperatura	200 à 500 ºC
Pressão	5 à 30 mTorr
FPO	0 à 10 %

Em função dos resultados obtidos nas caracterizações físico – químicas, foram escolhidos os parâmetros de deposição para a produção do BST a ser utilizado

como dielétrico em capacitores de placas paralelas de cobre. Estes capacitores foram caracterizados por intermédio de curvas *C-V* (capacitância – Tensão) a 1 MHz. Esta etapa do trabalho foi realizada com o objetivo de se extrair tanto a tunabilidade (*n*) quanto a permissividade elétrica dos filmes produzidos em função de alguns parâmetros de processo. Propriedades estas necessárias para o projeto dos defasadores ajustáveis.

Para a caracterização da tangente de perda dos filmes produzidos, foram fabricados e caracterizados eletricamente defasadores baseados em linhas de transmissão complanares. Simulações eletromagnéticas foram posteriormente realizadas, onde a tangente de perda do material foi ajustada de modo a obter resultados semelhantes àqueles obtidos experimentalmente. As máscaras de litografia utilizadas na fabricação destes defasadores foram projetadas e fabricadas no mestrado de Bovadilla (BOVADILLA, 2013). Para viabilizar o processo de fabricação os filmes também foram submetidos a testes de corrosão utilizando os reagentes químicos presentes neste processo .

Os substratos utilizados neste trabalho para a deposição dos filmes de BST foram Si (100), carbono amorfo ultra denso, cobre, Si(100) recoberto com cobre eletrodepositado e Si(100) recoberto com cobre obtido por sputtering. Na Tabela 3 são relacionados estes substratos com a respectiva caracterização para a qual estes filmes foram fabricados.

Tabela 3 – Relação dos tipos de substrato utilizados para a deposição dos filmes finos de BST e a respectiva caracterização a qual o filme foi submetido.

Tipo de substrato	Caracterização
Carbono amorfo ultra denso	RBS
Si(100)	DRX, RBS, Testes de corrosão
Cobre	DRX, Caracterização elétrica
Si (100) recoberto com cobre	DRX, Caracterização elétrica

As técnicas de caracterização utilizadas foram:

- **Perfilometria -** Cujo objetivo é determinar a espessura do filme depositado e, em função do tempo de deposição, obter a taxa de deposição do filme;
- **Espectroscopia por retro espalhamento de Rutherford (RBS)**- Capaz de determinar a concentração ou percentual atômico de cada elemento químico presente no filme;

- **Difração de raios X (DRX)** - Utilizada para determinar a estrutura cristalina e o tamanho de cristalito dos filmes fabricados.
- **Caracterização elétrica a 1 MHz** – Realizada em capacitores de placas paralelas para obtenção da tunabilidade e da permissividade do BST.
- **Caracterização elétrica a alta frequência (~GHz)** – Realizada com o objetivo de se extrair indiretamente a tangente de perda do BST por simulações eletromagnéticas.

3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Este capítulo é dedicado à apresentação dos procedimentos experimentais utilizados neste trabalho e 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, bem como a apresentação do sistema de deposição. Em seguida, serão apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas, seu princípio de funcionamento, e sua função na análise das propriedades dos filmes finos fabricados.

3.1 A técnica de deposição por sputtering

A deposição por pulverização catódica, doravante denominada *sputtering,* é uma técnica de deposição física a vapor (PVD - Physical Vapor Deposition) (MAHAN, 2000) para obtenção de filmes finos a baixas pressões (em torno de 30 mTorr). 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 do substrato. Ao chegarem à superfície do substrato elas 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 transferir a maior energia possível. Quando se deseja depositar um filme com composição química diferente daquela do alvo um gás reativo geralmente é adicionado à atmosfera de deposição. A reação com as moléculas pulverizadas do alvo ocorre em 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) (MURAKAMI; BIRUKAWA, 2008) também podem ser utilizados.

Existem basicamente duas formas de ionizar o gás e o atrair contra o alvo, são elas:

Aplicar um potencial negativo constante (DC) ao alvo – Nesse tipo de técnica o campo elétrico DC 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, consequentemente, um efeito avalanche é estabelecido, resultando na formação do 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, consequentemente, diminuindo muito a taxa de deposição do filme, ou, até mesmo, cessando a deposição. Potenciais de algumas centenas de volts são geralmente aplicados ao alvo.

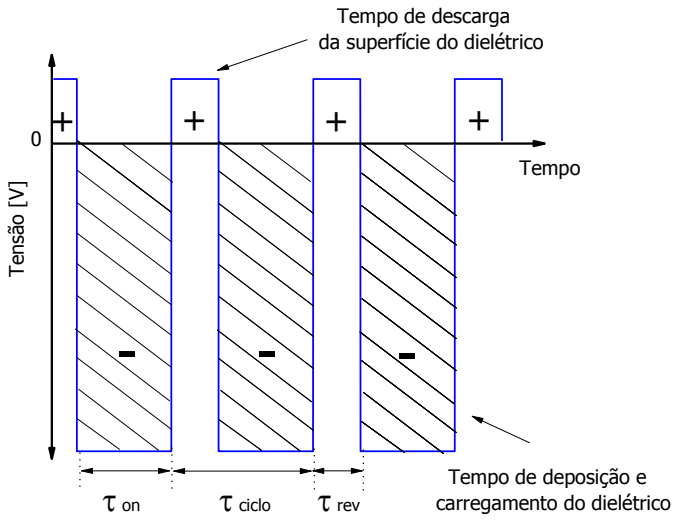
Aplicar um sinal alternado no alvo – Esse método foi proposto inicialmente por Wehner (WEHNER, 1963) para solucionar a limitação do *sputtering* DC quanto a utilização de alvos dielétricos. Ela pode ser subdividida em sputtering pulsado e rf.

O princípio de funcionamento do sputtering pulsado é muito semelhante ao sputtering DC, sendo muitas vezes chamado de sputtering DC-pulsado. O objetivo de se aplicar um sinal pulsado é basicamente repelir as cargas positivas que se acumulam na superfície dos alvos dielétricos, causando, muitas vezes, arcos voltaicos. Na Figura 4 é apresentada a forma de onda aplicada ao alvo e seus efeitos. Sua frequência e ciclo de trabalho (definido como τ on / τ ciclo) geralmente variam entre 20-350KHz e 0,5-0,9, respectivamente.

Já no *sputtering* rf, como o próprio nome diz, um sinal de rádio frequência, em geral de 13,56MHz, é aplicado ao alvo. Como os elétrons apresentam maior mobilidade do que íons positivos do gás utilizado, 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 os elétrons, logo uma inércia maior, não respondendo às variações do sinal alternado aplicado ao alvo (JACKSON, 1970).

Figura 4 – Forma de onda aplicada ao alvo para a técnica de Sputtering DC-pulsado.

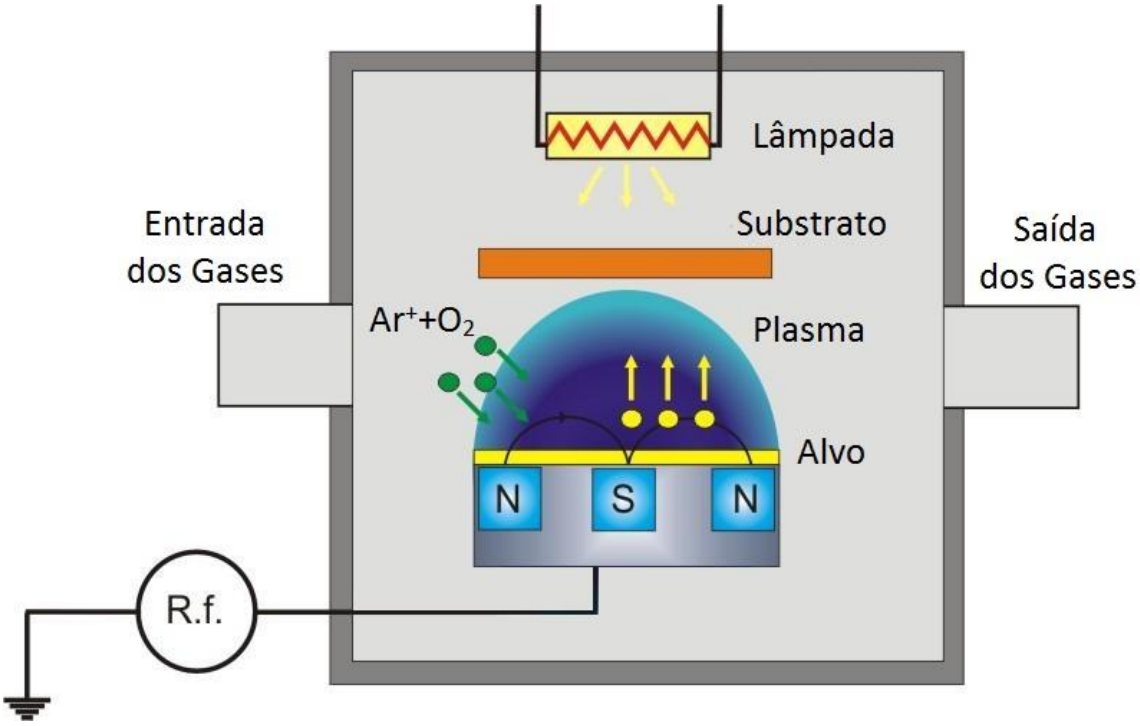


Fonte: Autor

Nos sistemas atuais, independentemente do tipo de potencial aplicado ao alvo, outro elemento chamado de *magnetron* geralmente é incorporado ao sistema, esse *magnetron* nada mais é que um conjunto de imãs permanentes incorporados logo abaixo do alvo. A interação dos elétrons com esse campo magnético faz com que seu deslocamento passe a ser de forma espiralada, e não mais linear como ocorre sem a presença dos imãs. Esse fenômeno faz com que a taxa de ionização do gás aumente, consequentemente, aumentando a densidade do plasma, permitindo utilizar menores pressões de trabalho, além de aumentar a taxa de deposição do material. Essa abordagem foi proposta inicialmente por Penning e Moubis (PENNING; MOUBIS, 1937) em 1937, não diretamente relacionada à deposição por *Sputtering*, mas para permitir a manutenção de suas fontes de íons em pressões mais baixas devido à maior ionização do gás na presença dos imãs permanentes.

Todos os filmes depositados neste trabalho foram obtidos pela técnica de r.f. *magnetron sputtering* reativo. Um diagrama esquemático da câmara de deposição e apresentado na Figura 5. A frequência de r.f. utilizada nesse equipamento é fixa em 13,56 MHz, aplicada a um substrato cerâmico de 3 polegadas com pureza de 99,9%, adquirido comercialmente da empresa Kurt J. Lesker. Os principais parâmetros de processo que podem ser controlados neste equipamento são: pressão de processo (mTorr), potência de r.f. (W), fluxo dos gases (sccm), temperatura do substrato (°C) e distância entre alvo e amostra.

Figura 5– Diagrama da câmara de deposição utilizada na fabricação dos filmes de BST deste trabalho.

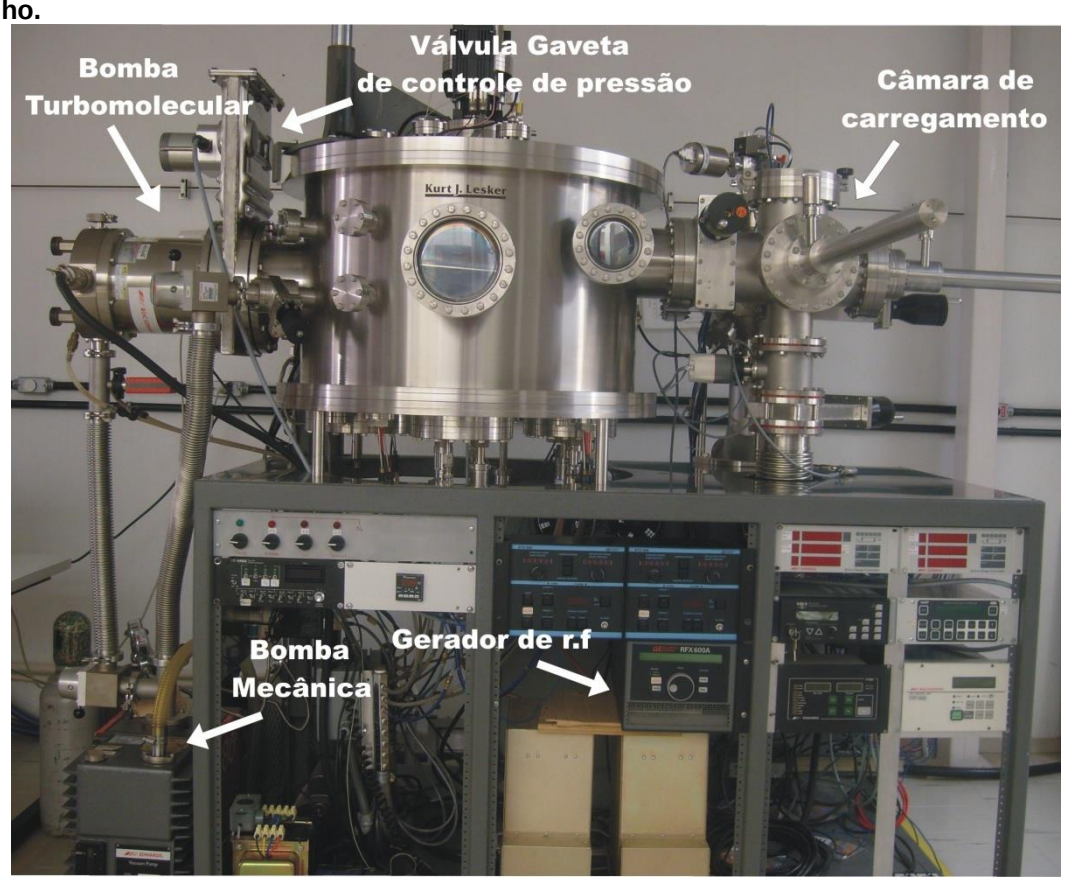


Fonte: Autor

Uma fotografia do sistema de sputtering utilizado é apresentada na Figura 6. O sistema de vácuo é composto por uma bomba de vácuo turbomolecular de 3600 m^3/h em série com uma bomba rotatória de 80 m^3/h. A inserção de gases utilizados na deposição é realizada por controladores de fluxo de massa (*mass flown controll*er - MFC), enquanto a pressão de processo é controlada pela válvula gaveta automática que fica 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 é feito por uma lâmpada halôgena. Para o

carregamento/descarregamento das amostras contamos com uma pré-câmera (*load-lock*), evitando que o vácuo seja perdido no interior da câmara de deposição.

Figura 6 – Foto do equipamento de *sputtering* reativo utilizado na deposição dos filmes deste trabalho.



Fonte: Autor

3.2 Técnicas de caracterização

A seguir será apresentada uma breve introdução sobre as técnicas na caracterização de filmes finos de BST, bem como quais propriedades visamos determinar com cada uma das técnicas.

3.2.1 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. Esta agulha se encontra acoplada mecanicamente ao núcleo

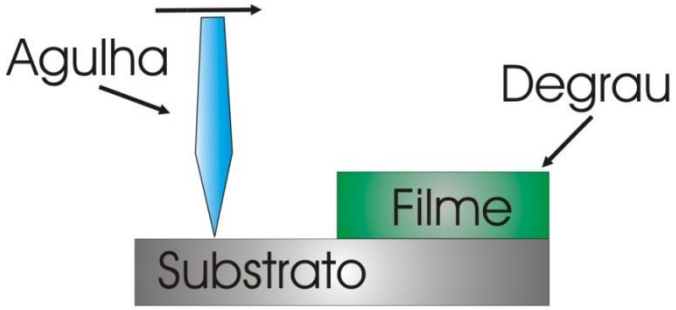
de um transformador diferencial linearmente variável (*Linear Variable Differential Transformer*, LVDT). O alto grau de precisão do equipamento permite que a agulha caminhe sobre a superfície da amostra detectando variações ou defeitos na superfície do material que causam translações verticais na agulha e, consequentemente, 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 a força for demasiada sobre um filme macio, como, por exemplo, o fotorresiste, pode-se 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 7).

Figura 7– Representação do degrau definido para a medida de espessura.



Fonte: Autor

O perfilômetro utilizado é da marca 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 da ponta 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, três pontos de medida em um mesmo substrato foram tomados e a média simples desses pontos foi assumida como a espessura do filme.

3.2.2 Espectroscopia por retro espalhamento Rutherford (RBS)

A técnica de RBS é um tipo de espectroscopia que permite determinar a composição química do material (CHU; MAYER; NICOLET, 1978). Esta técnica consiste 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 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 ($0<K<1$). Quão 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. Isso ocorre devido ao fator cinemático ser menor que zero nesse caso 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, o que impõe a necessidade de definir o diferencial de Γ, ou seja, dΓ/dΩ;

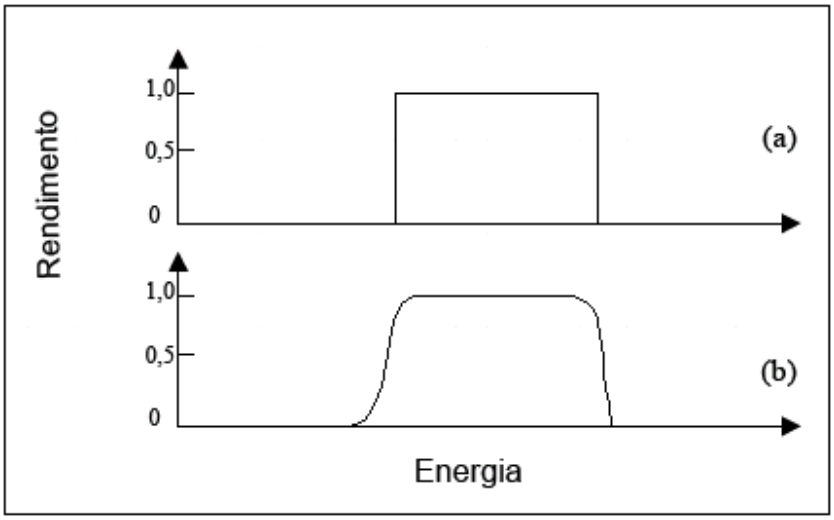
Seção Transversal de Freamento (ε): Em sua grande maioria os íons incidentes não se chocam com os átomos da superfície da amostra, penetrando no filme e interagindo com as nuvens eletrônicas dos átomos do material. Essa interação faz com que os íons percam energia e, caso eles venham a colidir com algum átomo estacionário e retornar ao detector, esse irá contabilizar o íon em um canal de energia diferente e 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 próximo ao núcleo do átomo, perdendo mais energia, ora passando mais distante do núcleo, perdendo menos energia. 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 8.

As medidas de RBS foram realizadas no equipamento pertencente ao Laboratório de Análise de Materiais por 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 uma delas para análises de RBS e a outra para análise PIXE.

Figura 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).



Fonte: Autor

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 170º em relação à incidência do feixe.

Para determinar a composição química da amostra se utiliza o programa *SIMNRA* (“Simnra”, 2016). 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, sendo o substrato 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 mais aconselhado para essa técnica de caracterização é o carbono amorfo ultra denso (UDAC – *Ultra dense amorphous carbon*). Comparado com os

elementos presentes no BST, o carbono é o mais leve, evitando a sobreposição do sinal correspondente ao substrato com o do filme. Apesar do UDAC ser mais aconselhado, também foram realizadas medidas de RBS dos filmes de BST depositados sobre substrato de Si. Neste trabalho os filmes de BST foram depositados tanto sobre substratos de carbono amorfo ultra denso como sobre Si (100) e cobre. A confiabilidade da caracterização por RBS destes filmes sobre tais substratos é discutida no item 4.3 do capítulo de resultados e discussão.

3.2.3 Difração de raios X (DRX)

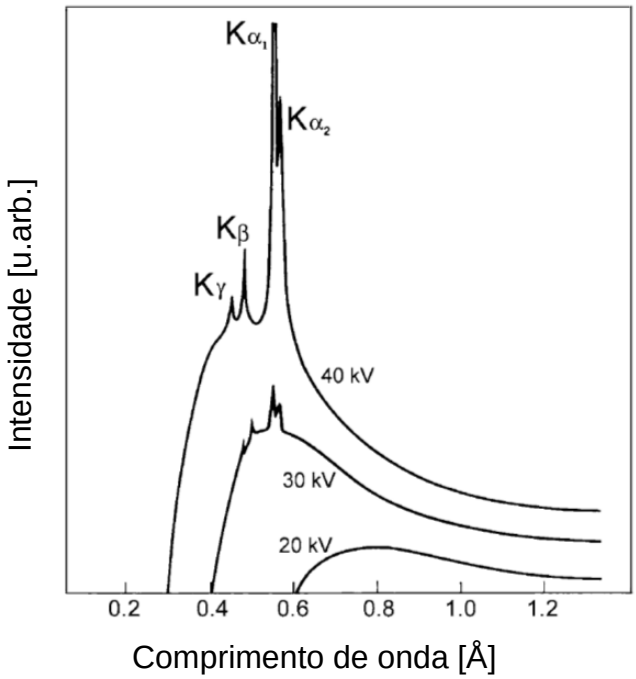
A técnica de difração por raios X permite determinar parâmetros estruturais como orientação e o parâmetro de rede de um cristal.

Os raios X são uma forma de radiação eletromagnética, cujo comprimento de onda está na ordem de 10^{-10} m para medidas de DRX. Nos experimentos de difração de raios X normalmente sua produção é feita pela desaceleração brusca de elétrons. Isto pode ser alcançado pela sua aceleração contra um alvo positivamente carregado (anodo). 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 ou pela emissão de raios X (GUINIER, A.; FOURNET, 1955).

Os raios X liberados pela rápida desaceleração dos elétrons ao se aproximarem da eletrosfera dos átomos do anodo 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 aqueles que dissipam sua energia de forma gradativa por sucessivas repulsões, emitindo fótons em diversas energias; e aqueles que sofrem uma única repulsão, neste caso a energia do elétron incidente é convertida na emissão de apenas um único fóton.

Ao se aumentar o potencial de aceleração dos elétrons contra o alvo, ou seja, sua energia, a intensidade do raios X obtidos também aumentará como mostra a Figura 9. Nesta figura é apresentada a intensidade da emissão de raios X e seu respectivo comprimento de onda para tensões de aceleração de 20, 30 e 40 kV aplicadas a um anodo de prata.

Figura 9 – Espectro da emissão de raios X de um anodo de prata para tensões de aceleração de 20, 30 e 40 kV.



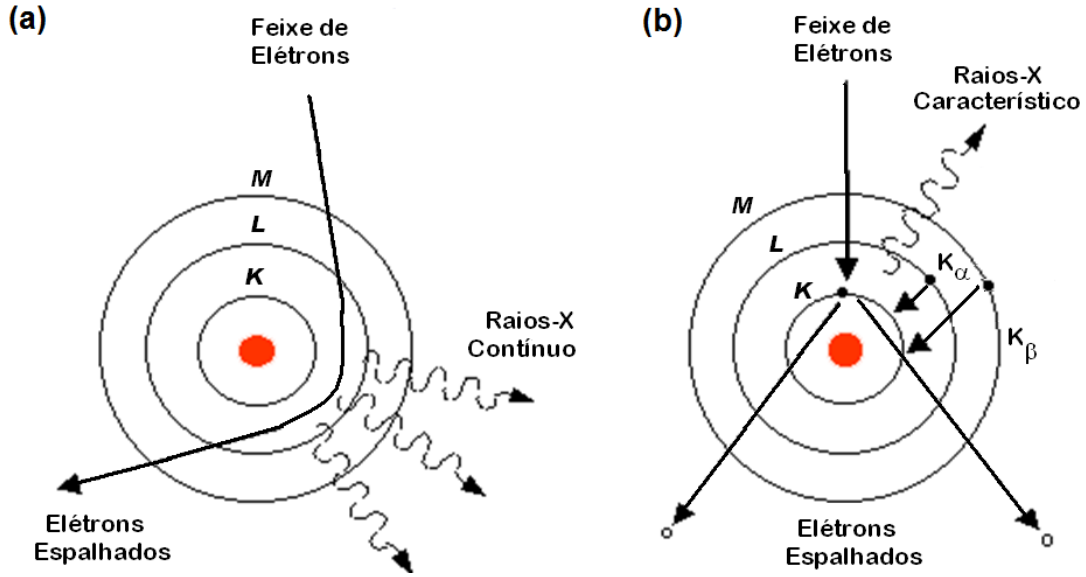
Fonte: (FULTZ; HOWE, 2013)

Nesta figura é possível observar que ao se aplicar 20 kV ao anodo há a emissão de um espectro contínuo de raios X, cujo comprimento de onda varia de 0,6 a 1,2 Å. Ao aumentar a tensão de aceleração para 30 kV se nota o aumento da intensidade da radiação branca, além do aparecimento de alguns picos de maior intensidade. Ao atingir 40 kV aplicados ao anodo se pode observar a presença de 4 picos de maior intensidade, cujo comprimento de onda é bem definido, chamados de $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta$ e $K\gamma$. Esta tipo de radiação é chamada de radiação característica.

A liberação deste tipo de energia ocorre quando os elétrons acelerados contra o alvo têm energia suficiente para ultrapassar a barreira formada por sua nuvem eletrônica mais externa. Caso haja o choque contra um elétron da camada mais interna da eletrosfera do alvo, poderá ocorrer sua remoção, deixando um estado vazio dentro da eletrosfera do alvo. 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. A energia deste decaimento eletrônico é liberada na forma de um fóton de energia muito bem definida, e específica para cada tipo de material utilizado como alvo. A energia do fóton liberado será menor quão mais distante do núcleo for a camada do elétron ejetado. A radiação característica

Kα por exemplo, é devida ao decaimento de um elétron da camada L para a K, já um decaimento Kβ é decorrente do decaimento da camada M para a K, como exemplificado na Figura 10. Existem também as radiações menos prováveis como, por exemplo, Lα, proveniente do decaimento de um elétron da camada M para L e assim por diante.

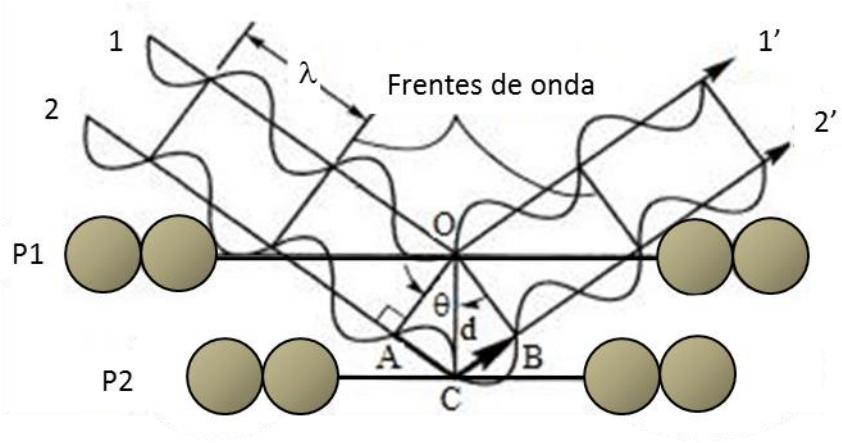
Figura 10 – Ilustração da emissão de raios X contínuo (a), e do decaimento eletrônico para emissão de raios X característico (b).



Fonte: Autor

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. Isso era de grande relevância, pois o comprimento de onda dessa radiação esta na faixa de poucos Angstroms, ou seja, da mesma ordem, ou até mesmo menor, que os espaçamentos interatômicos. Como Max Von Laue realmente observou as figuras de difração esperadas, um grande interesse surgiu na comunidade cientifica da época. Nesse mesmo ano William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg formularam a equação de Bragg (equação (6)) (BRAGG; BRAGG, L., 1913), assumindo que a posição dos picos de difração poderiam ser determinadas levando em consideração que os raios X são espalhados pelos planos paralelos de uma rede cristalina, como visto na Figura 11.

Figura 11 – Difração de raios X entre dois planos cristalográficos de um cristal com distância interplanar d.



Fonte: Autor

Analisando a Figura 11, 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':

$$AC + CB = n\lambda \tag{1}$$

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

$$AOC = BOC = \theta \tag{2}$$

$$AC = CB \quad logo \quad AC + CB = 2AC \tag{3}$$

$$2AC = n\lambda \tag{4}$$

E por definição trigonométrica tem-se:

$$\frac{AC}{d_{hkl}} = \operatorname{sen}\theta \tag{5}$$

A partir das equações (4) com (5) obtemos a equação de Bragg:

$$2d_{hkl}\operatorname{sen}\theta = n\lambda \tag{6}$$

Onde:

d_{hkl} = Distância interplanar dos planos (*hkl*) ;

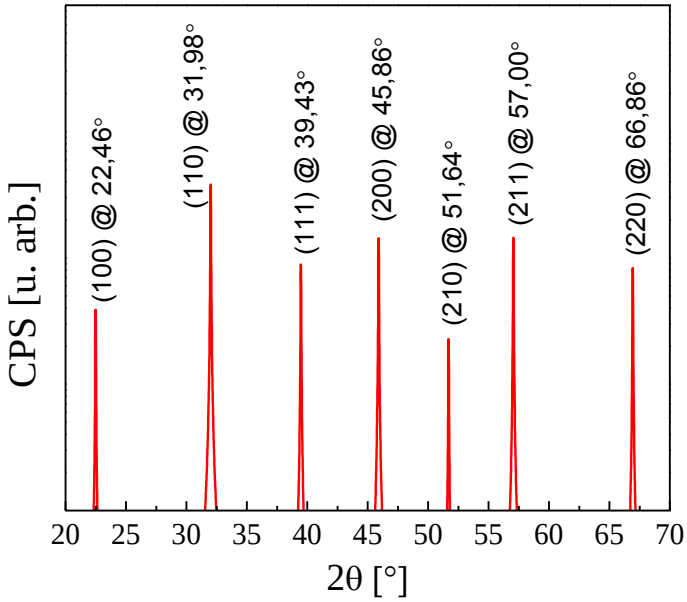
λ = Comprimento de onda incidente;

n = É um número inteiro de períodos;

θ = Ângulo de incidência dos raios X.

Neste trabalho foi utilizada a técnica *Grazing Incidence* (HUANG; PREDECKI, 1997), que consiste na varredura do ângulo em 2θ, utilizando o ângulo de incidência fixo, com o detector se movendo em 2θ e a amostra fixa, mas rotacionando em ω. 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 reflexão (2θ).

Figura 12 – Difratograma teórico do BST com seus principais picos de difração.



Fonte: Autor

Os difratogramas serão 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 difratograma teórico e indexado do BST com seus principais picos de difração é apresentado na Figura 12. Ele foi calculado pelo programa Powder Cell 2.4,

utilizando como fonte o CRYSTMET 5.0.0 encontrado em www.portaldepesquisa.com.br que por sua vez utiliza os dados de I. A. Souza et al (SOUZA et al., 2009).

Outra característica que também pode ser extraída dos difratogramas é o tamanho de cristalito. Ele pode ser calculado pela largura a meia altura (FWHM – *Full Width Half Maximum*) dos picos de reflexão presentes no difratograma utilizando a fórmula de Scherrer (PATTERSON, 1939) supondo grãos esféricos, onde:

$$D_{hkl} = \frac{50{,}99 * \lambda}{\beta_{hkl} * \cos\theta_{hkl}} \quad (7)$$

Onde:

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

λ = comprimento de onda utilizado [Å];

B_{hkl} = largura a meia altura (FWHM) expressa em graus;

β_{hkl} = alargamento devido ao tamanho finito do grão cristalino expressa em graus;

b = alargamento instrumental expressa em graus.

Quando a curva ajustada ao pico for uma lorentziana:

$$B_{hkl} = \beta_{hkl} + b \quad (8)$$

Ou quando a curva ajustada for uma Gaussiana:

$$B_{hkl}{}^2 = \beta_{hkl}{}^2 + b^2 \quad (9)$$

As medidas de difração de raio X foram efetuadas em um difratômetro de raios X da Bruker, modelo Discover D8, equipado com um detector LYNXEYE de 192 canais, pertencente ao Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da Universidade de São Paulo utilizando radiação Cu Kα (1,5418Å).

3.2.4 Caracterização elétrica do BST

Antes de falar da caracterização elétrica do BST em especifico, se faz necessário uma pequena revisão de eletromagnetismo para facilitar a compreensão desse tópico.

3.2.4.1 Campo elétrico $\vec{E}$ e vetor deslocamento elétrico $\vec{D}$

O campo elétrico é o campo vetorial $\vec{E}$ resultante da ação a distância de partículas eletricamente carregadas sobre uma partícula teste de carga unitária q em repouso. Em outras palavras é a força exercida sobre a partícula teste dividida por sua carga, como mostra a equação 10. Seu valor em um dado ponto no espaço dependerá tanto da distribuição de cargas, quanto da natureza do meio material que as envolve. Sua unidade pode ser expressa em [Volt/metro], ou de modo equivalente no sistema internacional em [newton/Coulomb].

$$\vec{E} = \frac{\vec{F_e}}{q} \ [N/C] \qquad (10)$$

Meios materiais dielétricos apresentam uma distribuição de cargas positivas e negativas referentes à polaridade das moléculas do material. Quando o centro de gravidade das cargas positivas coincide com o das cargas negativas a molécula é tida como neutra. Em contrapartida, caso isso não ocorra, a molécula se comportará como duas cargas iguais, mas de sinais opostos, separadas por uma distância determinada pela geometria da molécula. Esse conjunto de duas cargas opostas gera um campo elétrico chamado de dipolo permanente $\overrightarrow{dp}$.

Ao se aplicar um campo elétrico externo $\vec{E}$ ao dielétrico seus dipolos permanentes se alinharão em sentido oposto a $\vec{E}$. Já as cargas positivas e negativas das moléculas neutras se deslocarão ligeiramente de seus centros de gravidade, gerando dipolos induzidos $\overrightarrow{di}$ também de sentido oposto a $\vec{E}$. Finalmente se define a soma dos momentos dipolares $\overrightarrow{dp}$ e $\overrightarrow{di}$ como sendo o momento dipolar $\vec{d}$ da molécula, dado em [Coulomb·metro].

A média dos momentos dipolares de cada molécula em um sólido é chamada de polarização macroscópica $\vec{P}$ do meio, definida como a média de $\vec{d}$ por unidade de volume:

$$\vec{P} = \frac{\overline{\vec{d}}}{V} \quad [C/m^3] \tag{11}$$

A resolução das equações de Maxwell para se determinar o campo elétrico em materiais onde não haja proporcionalidade entre $\vec{E}$ e $\vec{P}$ é muitas vezes impossível (JACKSON, 1983). No entanto para vários materiais essa relação de proporcionalidade é válida para baixas intensidades de campo, definindo os chamados meios lineares homogêneos e isotrópicos. A partir dessa aproximação $\vec{P}$ passa a ser proporcional e alinhado com $\vec{E}$, e pode ser calculado a partir de:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \tag{12}$$

Onde χ_e é a susceptibilidade elétrica do material, que nesta aproximação é um escalar adimensional que mede o quão fácil se polariza o meio. Já ϵ_0 é a permissividade do vácuo que vale:

$$\epsilon_0 = 8{,}854 * 10^{-12} \quad [C^2/N\, m^2] \tag{13}$$

A partir dessas definições podemos então analisar o dielétrico do ponto de vista macroscópico, definindo o vetor deslocamento elétrico $\vec{D}$, o qual é dado por:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad [C/m^2] \tag{14}$$

Inserindo a equação (16) em (18) tem-se:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \tag{15}$$

Logo:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E}(1 + \chi_e) \tag{16}$$

Onde $(1 + \chi_e)$ é a permissividade relativa do meio ou constante dielétrica, usualmente representada por ϵ_r.

Portanto para um meio linear, homogêneo e isotrópico $\vec{D}$ é dado por:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad [C/m^2] \tag{17}$$

Onde ϵ é a permissividade do material.

Para o vácuo, e aproximadamente para o ar, como não existem cargas no meio, a polarização é nula, resultando em:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} \quad [C/m^2] \qquad (18)$$

3.2.4.2 Caracterização da variação da permissividade do BST (Δε) e da tangente de perda ($tg\delta$).

Em meios dielétricos reais a polarização do material não se dá de forma instantânea ao se aplicar um campo elétrico $\vec{E}$, além disso, perdas por condução causadas geralmente por defeitos existentes na estrutura do material também interferem na resposta do dielétrico a qual é, portanto, função da frequência (ω) de $\vec{E}$. Consequentemente a resposta do dielétrico sempre será atrasada em relação $\vec{E}$, causando uma diferença de fase (δ) entre $\vec{E}$ e $\vec{D}$. Por esse motivo, a permissividade do material pode ser tratada como uma função complexa da frequência do campo elétrico aplicado $\varepsilon(\omega)$, onde a parte imaginária se refere a atenuação do sinal aplicado. Se define dessa maneira a permissividade do material como sendo:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \qquad (19).$$

Onde:

$\varepsilon'(\omega)$ = parte real, ou seja, sem perdas;

$\varepsilon''(\omega)$ = a parte imaginária, ou seja, as perdas no material.

A tangente de perda ($tg\delta$) se define como sendo a razão entre a permissividade imaginária e a real, e δ é atribuído ao ângulo formado entre $\vec{E}$ e $\vec{D}$ no plano complexo. Como as perdas são, em geral, muito baixas, δ também o é, portanto a aproximação $\delta \approx tg\delta$ se torna válida.

$$\delta \approx tg\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \qquad (20)$$

Todas as formas de caracterização da permissividade complexa e, consequentemente das perdas no material, englobam dois passos. Primeiramente as características elétricas de um dispositivo como, por exemplo, um capacitor ou uma linha de transmissão que utiliza o material ferroelétrico em análise como

dielétrico são monitoradas, seguido pelo segundo passo, onde esses dados são analisados para a obtenção tanto da permissividade quanto da $tg\delta$ do material.

As técnicas de caracterização da permissividade complexa podem ser divididas em três grupos:

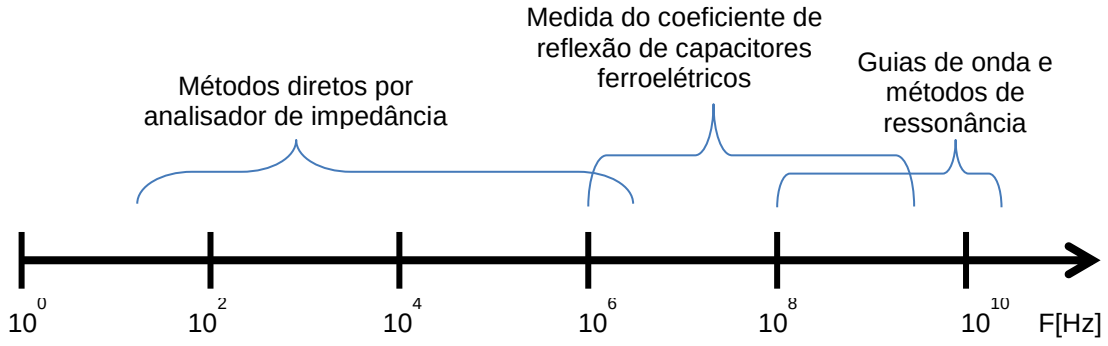
- Métodos diretos – A capacitância e a $tg\delta$ do dispositivo que contém o material ferroelétrico são medidas diretamente por um analisador de impedância, ou pela matriz de parâmetros-S (COLLIN, 1992) obtida por um analisador de rede;
- Métodos utilizando um guia de onda – A matriz de parâmetros-S de um guia de onda utilizando o material ferroelétrico é medida por um analisador de rede;
- Métodos de ressonância – Nesse método as características de um ressonador contendo o material em análise são analisadas.

A escolha do método de análise depende tanto da frequência na qual se pretende caracterizar o material quanto de sua forma (filme fino, grosso ou massivo).

Para frequências de até algumas centenas de mega-hertz um capacitor variável pode ser visto como um elemento concentrado, visto que suas dimensões são menores que o comprimento de onda. Nesse caso o material ferroelétrico pode ser caracterizado quanto a sua permissividade e $tg\delta$ diretamente com um analisador de impedâncias.

Para frequências maiores o capacitor não pode mais ser considerado como um elemento concentrado, devido a suas dimensões passarem a ser comparáveis com o comprimento de onda utilizado. Caracterizações utilizando guias de onda e métodos de ressonância devem ser utilizados nesse caso. Na Figura 13 é apresentado um resumo dos métodos de caracterização em função da frequência de caracterização do material.

Figura 13 – Métodos de caracterização da permissividade elétrica complexa em função da frequência.



Fonte: Autor

3.2.4.3 Caracterização do BST a baixa frequência (1MHz)

Para esse experimento foram fabricados capacitores de placas metálicas paralelas de cobre, utilizando o BST como dielétrico. As medidas Capacitância-Tensão foram realizadas utilizando um *C-V Analyzer* 590 da KEITHLEYa 1MHz.

O principal objetivo desta caracterização foi determinar a tunabilidade (*n*) dos filmes, definida pela razão entre a permissividade sem campo elétrico pela permissividade com campo elétrico, $(n = \varepsilon_{v=0}/\varepsilon_v)$ em função das condições de deposição do BST.

Os capacitores foram fabricados sobre silício (100), e seu processo de fabricação foi composto pelas seguintes etapas: deposição de uma camada de 50 nm de adesão de titânio; seguida pela deposição de 500 nm de cobre; deposição de 1 µm de BST; seguido novamente pela deposição de 50 nm de titânio e 500 nm de cobre, todos estes materiais foram depositados por sputtering. Os capacitores de placas paralelas foram definidos por litografia óptica e corrosão úmida somente dos contatos de cobre. A Figura 14 mostra uma ilustração dos dispositivos fabricados.

Figura 14 – Representação dos capacitores utilizados para caracterização elétrica do BST a 1 MHz fabricados sobre substrato de cobre e sobre substrato de silício.

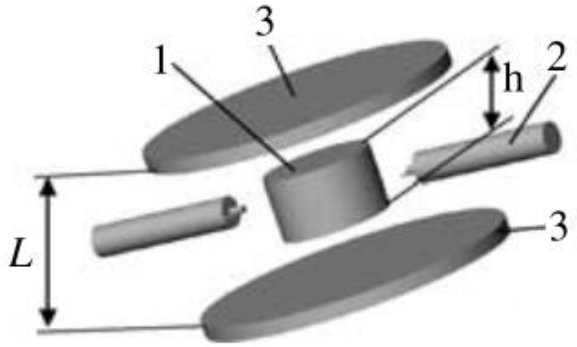
Fonte: Autor

3.2.4.1 Caracterização do BST a altas frequências (~GHz)

Conforme ilustrado na Figura 13, a caracterização do dielétrico em altas frequências pode ser realizada por métodos de ressonância ou por guias de onda.

No grupo dos métodos de ressonância se pode citar o método clássico de Hakki-Coleman (HAKKI; COLEMAN, 1960). Nesta caracterização o dielétrico é colocado entre duas placas metálicas, como mostra a Figura 15, e a permissividade complexa é extraída da frequência de ressonância e do fator de qualidade (Q) da cavidade ressonante. Como alternativa a se fabricar uma cavidade completa com o material de interesse, o que pode ser muitas vezes inconveniente, surgem técnicas de perturbação de ressonância. Elas consistem na fabricação de uma cavidade ressonante de alto Q, onde a amostra contendo o material a ser caracterizado é inserida, perturbando o sistema. A presença da amostra na cavidade causa uma variação da frequência de ressonância Δf e a diminuição do fator de qualidade (ΔQ). A permissividade complexa do material pode então ser calculada por esses parâmetros. O que torna as técnicas de perturbação de ressonância interessantes para a caracterização de filmes finos é que, de posse de um substrato com características dielétricas conhecidas, eles podem ser inseridos com relativa facilidade em uma cavidade ressonante.

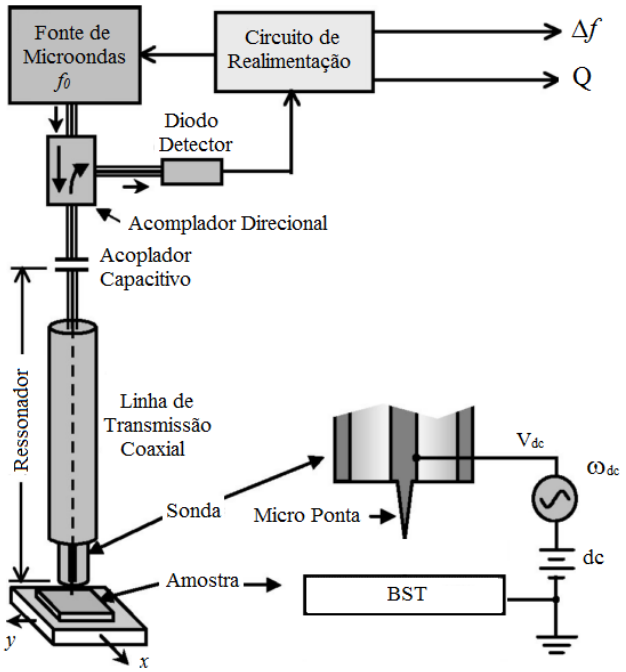
Figura 15 – Diagrama esquemático do método de Hakki-Coleman para caracterização de dielétricos por ressonância. 1 – ressonador dielétrico; 2 – cabos coaxiais; 3 – placas metálicas.



Fonte: (TAGANTSEV et al., 2003)

Uma outra possibilidade de caracterizar a variação da permissividade do BST ($\Delta\varepsilon$) e sua da tangente de perda ($tg\delta$), utilizando o método de perturbação de ressonância, é utilizar o microscópio de varredura por micro-ondas (*microwave scanning microscopy*). Esta técnica se baseia na microscopia de escaneamento por sonda (SPM – *scanning probe microscopy*). Nessa técnica a cavidade ressonante é composta pelo ressonador coaxial, com sua extremidade formada por uma ponta condutora muito fina, e a amostra a ser analisada. Ao se comparar a frequência de ressonância e o fator de qualidade da cavidade com e sem amostra é possível determinar a permissividade e a tangente de perda do material em estudo, como reportado por (STEINHAUER et al., 1999) e por (WANG et al., 2011). Na Figura 16 um diagrama esquemático dessa técnica é apresentado.

Figura 16 – Diagrama esquemático da técnica de microscopia de varredura por micro-ondas.



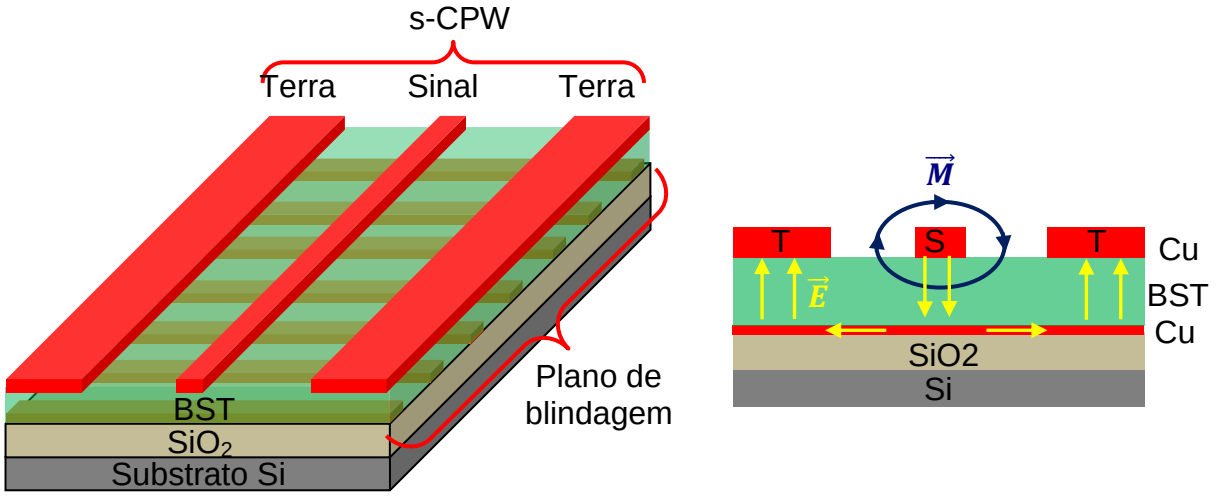
Fonte: (STEINHAUER et al., 1999)

Já os métodos utilizando guias de onda na caracterização de dielétricos em frequências de micro-ondas foram uma das primeiras técnicas desenvolvidas (SUCHER; FOX; WIND, 1963). Essa técnica é, no entanto, apropriada somente à caracterização de materiais de baixa permissividade, já que a fabricação de guias de onda com dielétricos de alta permissividade resulta em dispositivos de baixa impedância, dificultando, ou até mesmo impossibilitando sua caracterização. Uma

alternativa para filmes com alta permissividade é utilizar linhas de transmissão do tipo microfita (KROWNE; KIRCHOEFER; POND, 2000), (MENG et al., 2006). Nessa técnica, para que o dispositivo apresente somente perdas ligadas ao material do dielétrico, e não decorrentes de outros fenômenos, como, por exemplo, correntes de Foucault no substrato, há a obrigatoriedade de se depositar filmes dielétricos espessos, na ordem de 50µm. Essa peculiaridade torna essa técnica inviável para a caracterização de filmes finos, visto não ser possível separar as perdas do dielétrico daquelas relacionadas à concepção do dispositivo.

Para possibilitar a caracterização dos filmes de BST utilizando o método de guias de onda, foram fabricadas linhas de transmissão complanares blindadas (s-CPW *shielded coplanar waveguides*). Neste tipo de guia de onda o plano de blindagem, composto por tiras de cobre transversais à linha de transmissão, impede que o campo elétrico $\vec{E}$ penetre no substrato. O principio de funcionamento da s-CPW é ilustrado na Figura 17. Nesta figura se observa que o campo elétrico $\vec{E}$ sai da linha central da CPW, é concentrado no plano de blindagem, e volta para a linha de terra sem penetrar no substrato. O campo magnético $\vec{M}$, por sua vez, não é perturbado pelo plano de blindagem devido às dimensões das tiras metálicas.

Figura 17 – Representação de uma linha de transmissão s-CPW utilizada para a caracterização da tangente de perda do BST a altas frequências.



Fonte: Autor

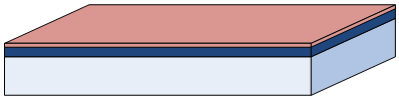
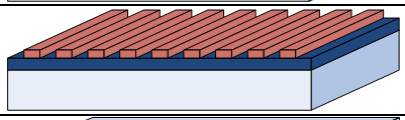
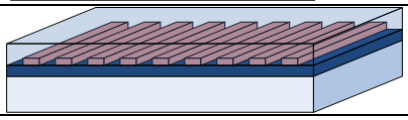
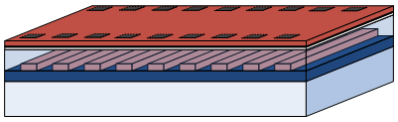
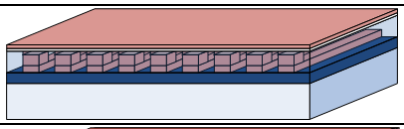
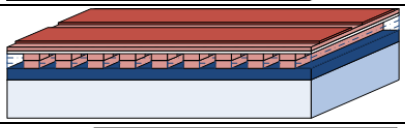
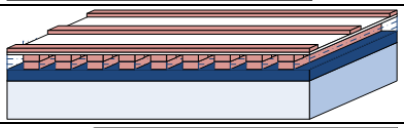
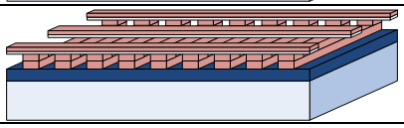
A grande semelhança desta linha de transmissão s-CPW com um defasador ajustável, aliada com a capacidade do Laboratório de Microeletrônica de fabricação de dispositivos, fez com que esta técnica tenha sido escolhida para a caracterização elétrica do BST a altas frequências.

Para caracterizar as linhas de transmissão, a matriz de parâmetros-S do guia de onda foi medida por um analisador vetorial de redes modelo HP8722D (VNA – Vector Network Analyser) disponível no laboratório. O setup de caracterização contou também com uma fonte de tensão contínua acoplada diretamente ao VNA, a qual foi utilizada para aplicar um campo elétrico constante entre a linha de transmissão e o plano de blindagem. A aplicação do campo elétrico constante tem como objetivo variar a permissividade elétrica do dielétrico. O processo de fabricação destas linhas de transmissão é apresentado no item 3.3 deste capitulo,

Estas linhas de transmissão foram simuladas utilizando o software *Advanced Design System* (ADS) da Keysight utilizando o modelo de linhas de transmissão blindadas proposto por Franc (FRANC et al., 2013). A tangente de perda do dielétrico foi ajustada até se obter resultados semelhantes àqueles obtidos experimentalmente.

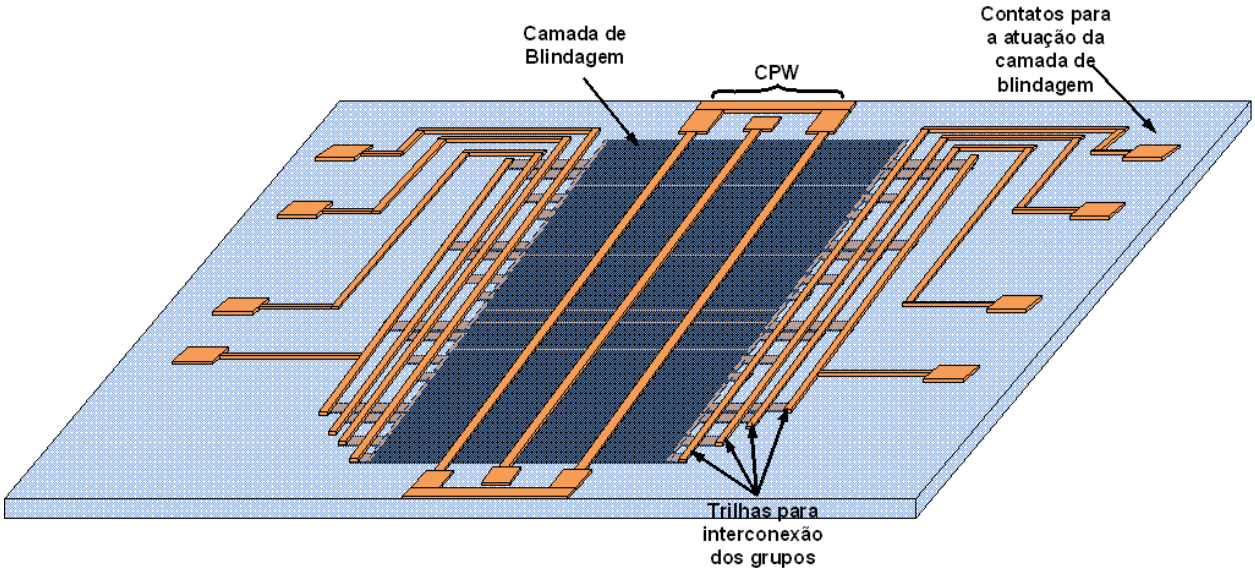
3.3 Processo de fabricação das linhas de transmissão utilizadas na caracterização elétrica do BST a altas frequências

A seguir são apresentadas as etapas do processo de fabricação das linhas de transmissão utilizadas na caracterização elétrica do BST em altas frequências.

	Limpeza RCA inicial para remoção de impurezas da superfície da lâmina de Si
	Oxidação térmica úmida para obtenção de 500nm de SiO_2
	Deposição de 20nm de Ti (camada de adesão) e de 20nm de Cu (semente) por Sputtering
	Litografia para definição da camada de blindagem
	Espessamento do cobre (2µm) por eletrodeposição
	Remoção do fotorresiste e remoção do Cu semente e do Ti adesão
	Deposição do BST por sputtering
	Litografia para abertura dos contatos com a camada de blindagem. Corrosão do BST com DLV para acessar camada de blindagem
	Deposição de 20nm de Ti (camada de adesão) e de 20nm de Cu (semente) por Sputtering
	Litografia para definição das linhas de transmissão
	Eletrodeposição de cobre (2 µm) e remoção do fotorresiste
	Remoção do cobre semente e do titânio adesão

As máscaras de litografia utilizadas no processamento do dispositivo foram projetadas e fabricadas no mestrado de Bovadilla (BOVADILLA, 2013). A Figura 18 apresenta o diagrama uma ilustração da linha de transmissão fabricada.

Figura 18 – Diagrama esquemático da linha de transmissão coplanar blindada fabricada utilizando o BST como dielétrico.



Fonte: (BOVADILLA, 2013)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo serão apresentados e analisados os resultados das séries de deposições realizadas neste trabalho. Inicialmente os resultados serão apresentados e discutidos de acordo com o tipo de caracterização realizada. Em função destas características, as condições de deposição e as propriedades do filme com maior potencial para ser utilizado como elemento sintonizável serão definidos. Por fim será apresentado o projeto de um defasador sintonizável utilizando o BST operando a 60 GHz.

4.1 Resistência química / Taxa de corrosão do BST

A resistência e a taxa de corrosão dos filmes finos de BST foram testadas perante aos reagentes químicos presentes na fabricação dos defasadores. O processo de fabricação dos defasadores pode ser consultado em detalhes no capitulo 5.

Os produtos químicos utilizados na fabricação dos defasadores sintonizáveis são:

- Tricloroetileno (TCE) - Utilizado como desengordurante e remoção de APIEZON® Wax;
- *"Etch* de Cromo" (Solução composta por 160 gr. de nitrato cérico amoniacal, 800 ml de água deionizada e 45 ml de ácido acético) – Utilizado para a remoção de cromo e cobre;
- DLv (solução composta por uma parte HF (49% em peso) e sete partes de fluoreto de amônio –NH_4F) – Utilizado para a remoção de óxido nativo das lâminas de silício e na remoção de titânio;
- Solução de amônia (HNO_3) – Utilizada para oxidação do cobre;
- Ácido acético – Remoção de óxido de cobre;
- Solução de ácido Fluorídrico (HF) – Utilizado para remoção do BST.

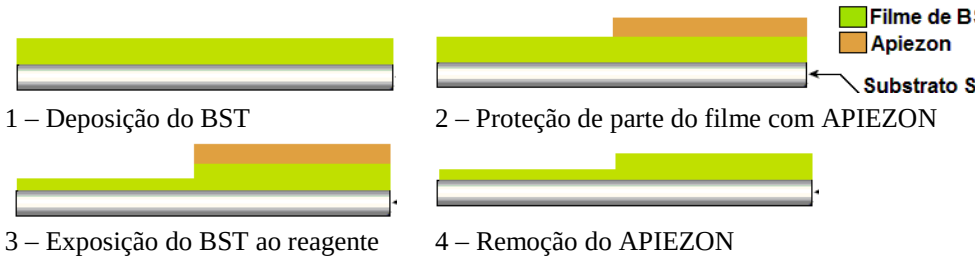
Nestes testes uma região do filme de BST é protegida com APIEZON® Wax antes de sua exposição ao produto químico. A amostra é então imersa no químico por alguns minutos, lavada e finalmente a máscara é removida em tricloroetileno. A taxa

de corrosão é estimada ao medir, por perfilometria, o degrau formado. Na Figura 19 é apresentado o diagrama esquemático deste procedimento.

Na Tabela 4 é mostrado o resumo dos resultados obtidos, observa-se que os filmes de BST são resistentes ao tricloroetileno, *etch* de cromo, amônia e HCl. Já no teste em DLv houve a remoção muito rápida do filme, justificando a utilização de uma solução de HF mais diluída caso se deseje controlar o processo de corrosão. Ao ser submetido a uma solução de HF 3% a taxa de corrosão foi de aproximadamente 70Å/s para os filmes cristalinos e 170 Å/s para os filmes amorfos. Esta redução de taxa de corrosão para filmes cristalinos, em comparação aos filmes amorfos é esperada, e está de acordo com a literatura, que reporta redução da taxa de corrosão em solução de HNO_3/HF com o aumento da cristalinidade dos filmes (ZHANG et al., 2008).

Taxas de corrosão maiores podem ser obtidas adicionando HNO_3 no DLv.

Figura 19 – Diagrama esquemático do processo de obtenção da taxa de corrosão dos filmes de BST em diferentes tipos de reagentes.



Fonte: Autor

Tabela 4 – Resistência/taxa de corrosão em função do reagente químico.

Reagente	Taxa de corrosão
Tricloroetileno	Não ataca
***Etch* de cromo**	Não ataca
HCl	Não ataca
Amônia	Não ataca
DLv	Corrosão imediata
HF 3%	170 Å/s a 70Å/s /

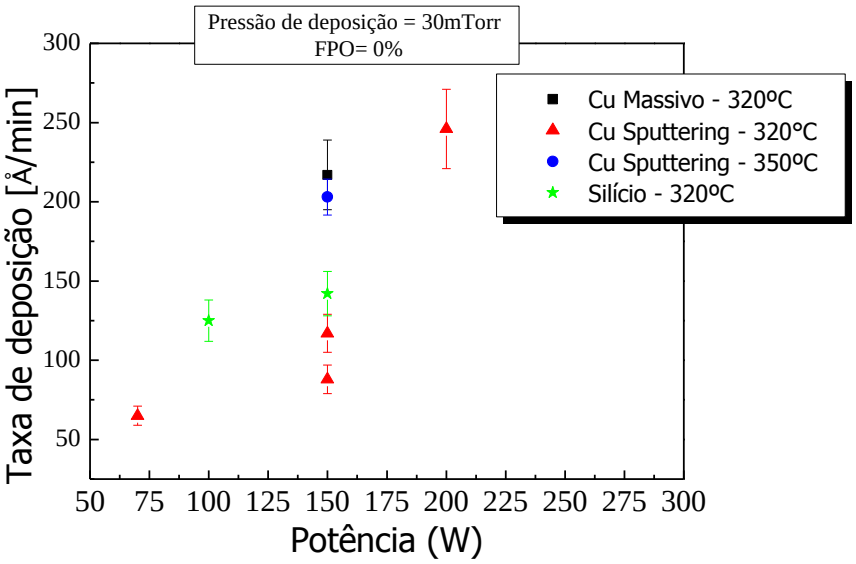
4.2 Taxa de deposição

A seguir são apresentados os resultados da taxa de deposição dos filmes em função da potência de rf, da temperatura de deposição, da composição gasosa e do tipo de substrato utilizado. A taxa de deposição foi obtida ao se dividir a espessura dos filmes, obtida por perfilometria, pelo seu respectivo tempo de deposição. Cada amostra foi medida em três pontos diferentes, e sua média simples é apresentada. O erro de cada medida foi determinado pelo desvio padrão relativo. Os filmes caracterizados nesta etapa do trabalho apresentaram espessuras na ordem de 1 µm.

O degrau necessário para medir a espessura dos filmes por perfilometria foi obtido de maneira semelhante ao ilustrado na Figura 19, salvo que, para determinar a taxa de deposição, o filme exposto foi completamente removido em DLv.

Os valores da taxa de deposição e sua dispersão em função da potência de rf, do tipo de substrato e da temperatura de deposição são apresentados na Figura 20. A pressão de deposição e a razão de oxigênio se mantiveram fixos em 30 mTorr e 0% respectivamente. Pode-se notar claramente nesta figura que a taxa de deposição é diretamente proporcional à potência de rf, variando de 60 a 250 Å/min para potências variando na faixa de 70 a 200 W respectivamente. Este é um resultado esperado visto que a energia dos íons do plasma que se chocam contra o alvo de BST é fornecida pelo rf aplicado. Apesar da grande precisão da técnica de perfilometria, e do cuidado tomado ao longo do trabalho ao medir a espessura dos filmes sempre em uma mesma região do porta amostra, a grande dispersão dos dados impossibilita determinar alguma tendência, caso houvesse, ligada ao tipo de substrato e a temperatura de deposição.

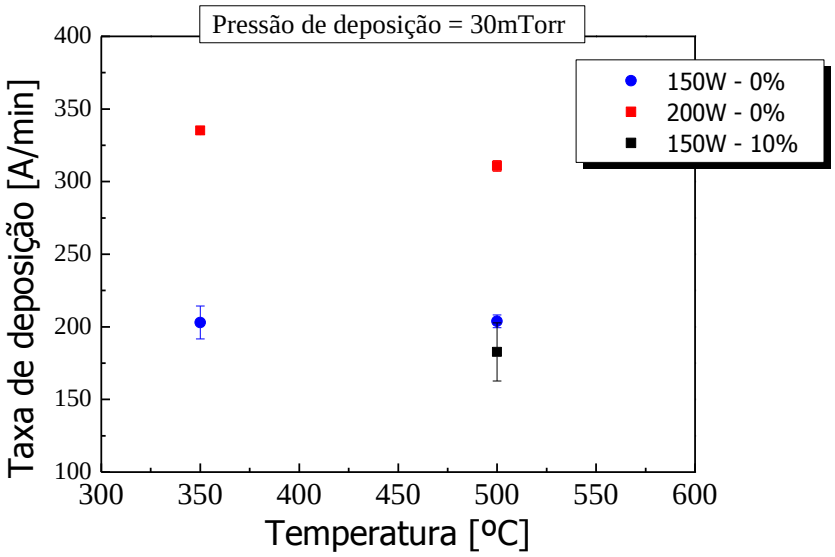
Figura 20 – Taxa de deposição em função da potência de rf para filmes finos de BST depositados sobre diferentes substratos de cobre e silício.



Fonte: Autor

Na Figura 21 são apresentados os resultados da taxa de deposição em função da temperatura de deposição, da potência de rf e da composição da atmosfera de deposição. Pode-se observar nesta figura que novamente o aumento da potência de rf de 150 para 200 W elevou a taxa de deposição de 200 para 325 Å/min aproximadamente. Em relação à temperatura de deposição, que variou de 350 a 500 ºC, a taxa de deposição se manteve praticamente constante em ambas potências de rf estudadas. Já o estudo da composição da atmosfera de deposição, cujo fluxo parcial de oxigênio (FPO) foi de 0% para 10%, resultou em uma pequena redução da taxa de deposição de 200 para 180 Å/min respectivamente. Esta redução é um resultado esperado visto que os íons de argônio são os principais responsáveis pela pulverização, e consequente remoção de átomos, do alvo de sputtering utilizado.

Figura 21 – Taxa de deposição em função da temperatura de deposição, da potência de rf e da razão de oxigênio para filmes finos de BST depositados sobre cobre obtido por sputtering.



Fonte: Autor

Durante este trabalho se notou uma grande dispersão da taxa de deposição dos filmes fabricados, como se pode observar na Figura 20 para os filmes depositados a 150 W. Esta dispersão dos dados de taxa de deposição é atribuída à falta de uniformidade na espessura dos filmes produzidos , por exemplo, em uma lâmina de 2” de lado, a taxa de deposição pode variar de 88 a 117 Å/min dependendo da região da amostra (centro ou borda) em que se realiza a medida. Na Figura 22 é apresentado a fotografia de um filme de BST depositado sobre Si, na qual é evidente a variação de espessura pela mudança de coloração da amostra.

Uma maior homogeneidade dos filmes poderia ser obtida com movimentos de rotação e translação da amostra sobre o alvo. Caso um controle preciso da espessura fosse necessário, primordial para a fabricação de dispositivos, somente o centro do porta amostras poderia ser utilizado na configuração atual do sistema de deposição.

Figura 22 – Aspecto visual de um filme de 1 µm de BST depositado sobre uma lâmina de silício quadrada de 2 polegadas de lado.

Fonte: Autor

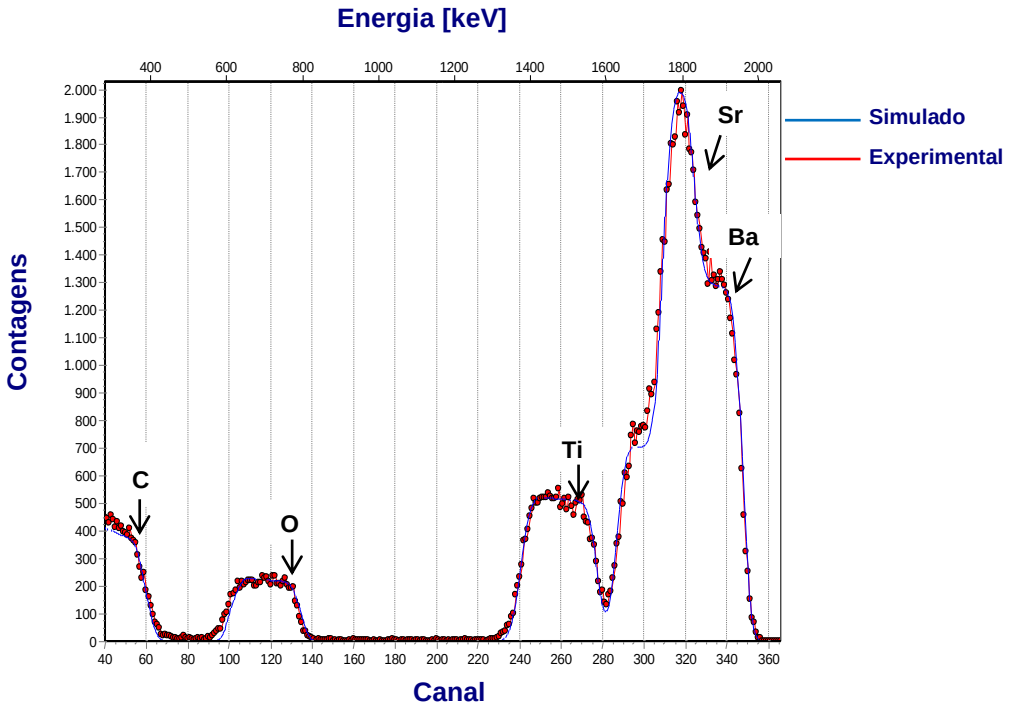
4.3 Composição química dos filmes fabricados obtida por RBS

A caracterização por RBS é uma técnica de análise largamente utilizada em ciências dos materiais na determinação da composição química. Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos do Instituto de Física da USP (LAMFI-USP).

Na espectrometria por RBS diferentes elementos químicos podem ser separados pelas suas respectivas energias de retro espalhamento, onde quão mais leve for o elemento menor será sua energia. Em geral os filmes finos analisados por RBS são depositados sobre substratos de carbono, justamente por ser um elemento leve, cuja massa de 12 u evita a sobreposição dos elementos do substrato com os elementos que estão sendo analisados.

Um espectro de RBS de um filme de BST de aproximadamente 300 nm de espessura, depositado sobre carbono é apresentado na Figura 23. Nela se pode observar que não há sobreposição entre o elemento mais leve do filme, que é o oxigênio, com o substrato de carbono. Nesta figura também são destacadas as bordas referentes a cada elemento presente no filme. A simulação para determinar o percentual de cada elemento foi realizada utilizando o programa SIMRA.

Figura 23 – Espectro de RBS de um filme fino de BST de ≈ 300 nm de espessura depositado sobre carbono. A simulação foi realizada utilizando o programa SIMRA. As bordas de cada elemento foram inseridas na figura.

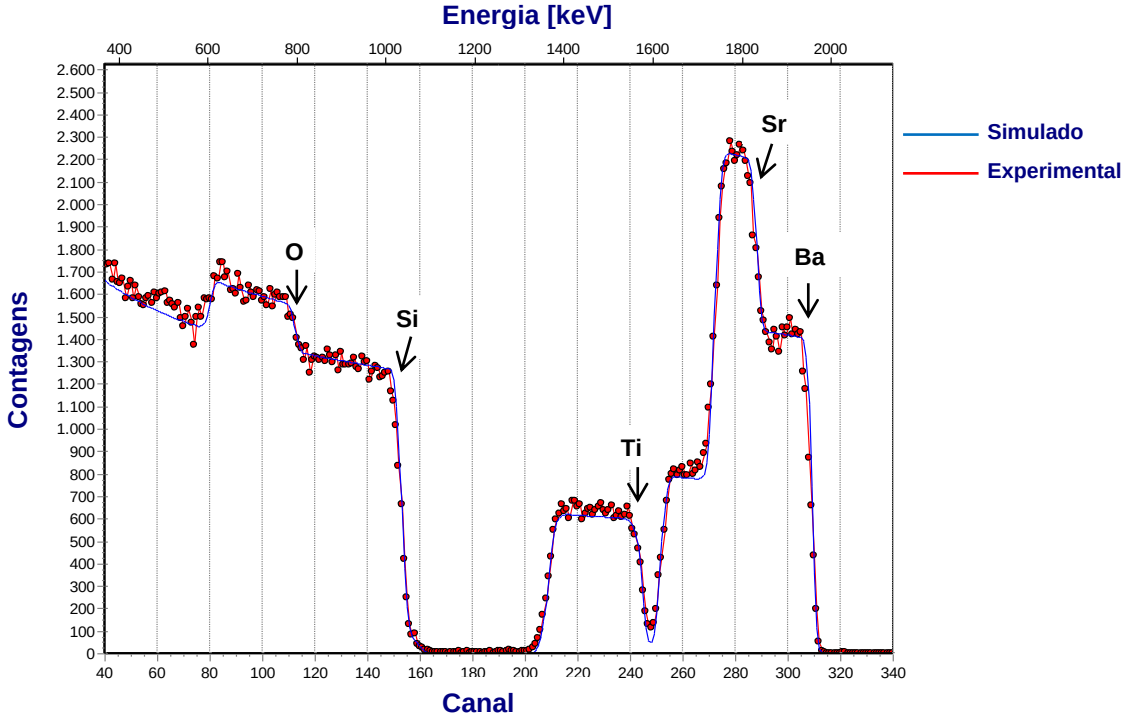


``

Fonte: Autor

Apesar dos substratos de carbono serem mais indicados para a realização da espectrometria de RBS, outros tipos de substatos também podem ser utilizados. Como o substrato de silício será largamente utilizado na grande maioria dos experimentos, e até mesmo na fabricação dos dispositivos de rf propostos para este trabalho, uma comparação entre os resultados obtidos sobre carbono e silício foi realizada. Na Figura 24 é apresentado o espectro de RBS de um filme de BST de aproximadamente 300 nm depositado sobre silício. Este material foi obtido nas mesmas condições daquele depositado sobre carbono. Apesar de se observar uma sobreposição entre o silício do substrato e o oxigênio do filme fino, a composição química determinada por RBS foi a mesma independente do tipo de substrato. Este resultado valida a utilização de substratos de silício para a obtenção da composição química por RBS dos filmes depositados.

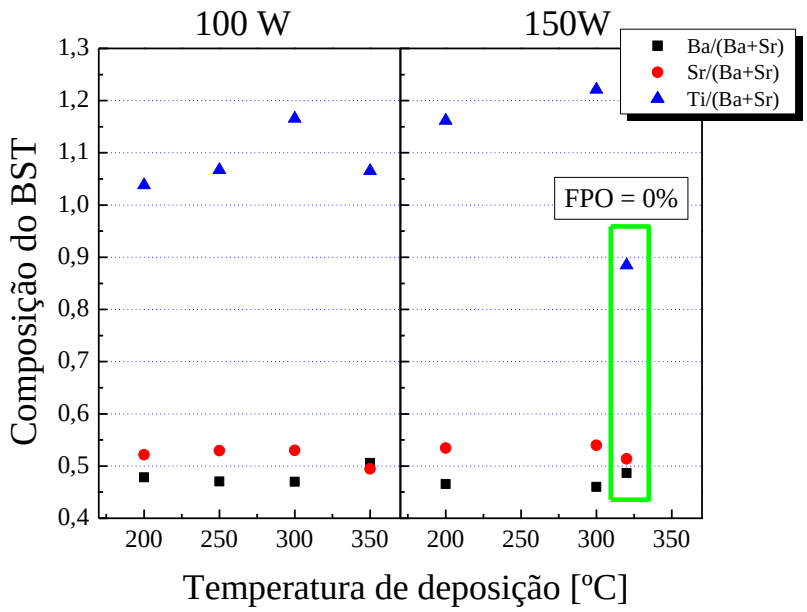
Figura 24 – Espectro de RBS de um filme fino de BST de ≈ 300 nm de espessura depositado sobre silício. A simulação foi realizada utilizando o software SIMRA. As bordas de cada elemento foram inseridas na figura.



Fonte: Autor

A composição dos filmes de BST obtidos em função de diversos parâmetros de deposição é apresentada nas figuras a seguir. Na Figura 25 são apresentados os resultados obtidos para uma pressão de 30 mTorr e um FPO de 10 % em função da temperatura de deposição e da potência de rf. Os dados destacados em verde, para potência de 150 W, são referentes a um filme depositado com um FPO de 0 %. Enquanto a relação de Ba e Sr se mantém praticamente constante e próxima à do alvo utilizado ($Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$), se observa um aumento gradativo da relação Ti/(Ba+Sr) com o aumento da temperatura, que é máximo em 300 ºC. Os filmes depositados acima desta temperatura apresentaram uma redução da concentração de Ti tanto a 100 W, quanto a 150 W sem oxigênio na composição gasosa.

Figura 25 – Variação da composição dos filmes de BST fabricados em função da temperatura de deposição e da potência de rf. Os pontos destacados em verde se referem a um filme depositado sem oxigênio na composição gasosa.

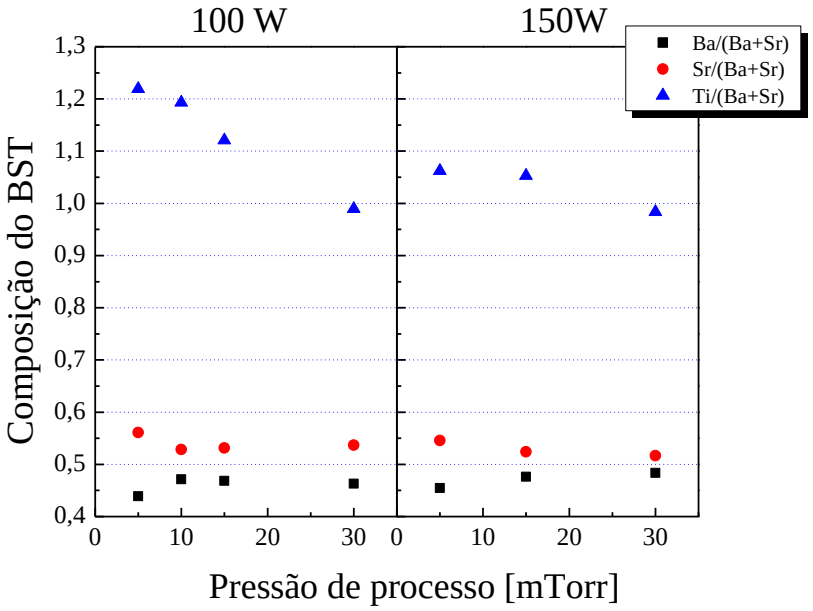


Fonte: Autor

Na Figura 26 são apresentados os resultados dos filmes depositados a uma temperatura de 200 ºC e uma FPO de 0 % em função da pressão de processo e da potência de rf. Nesta figura se observa que a relação de Ba e Sr se mantém, novamente, próxima à do alvo de BST utilizado. Já a concentração de Ti decresce com o aumento da pressão de processo, variando, para os filmes depositados a 100 W, de 1,2 a 0,99 para pressões de 5 a 30 mTorr respectivamente.

A redução do excesso de Ti com o aumento da pressão de processo está de acordo com os resultados apresentados por (SCHAFRANEK et al., 2009). Eles observaram uma redução do excesso de Ti com o aumento da distância entre alvo e amostra. Tanto o aumento da pressão de processo quanto o da distância entre alvo e substrato levam a uma redução da taxa de deposição, o que pode explicar o efeito similar destas duas variáveis de processo no excesso de Ti na composição química dos filmes.

Figura 26 – Variação da composição dos filmes de BST fabricados em função da pressão de processo e da potência de rf.



Fonte: Autor

O resumo da concentração de Ba e Sr e do excedente de Ti, definido como y = Ti/(Ba+Sr)-1 são apresentados na Tabela 5. A quantidade de Ba e Sr presentes nos filmes depositados ficou próxima à composição nominal do alvo de BST utilizado, enquanto que a fração de Ti variou de falta (y = -0,12) a excesso (y = 0,22). Para um excedente de Ti pequeno (y<0,15) o Ti pode se acomodar nos grãos ou nos contornos de grão do BST já excedentes de Ti maiores a 0,15 podem se precipitar na forma de TiO_2 nos contornos de grão (STEMMER et al., 1999) da estrutura Perosvskita do BST ou na superfície do filme (SCHAFRANEK et al., 2009).

A precipitação de TiO_2 na superfície dos filmes ou nos contornos de grão pode subestimar a quantidade de Ti na composição dos filmes. Isto explicaria a redução inesperada do excesso de Ti para temperaturas de deposição maiores que 300 ºC, a qual contraria tanto a literatura quanto a tendência observada neste trabalho.

Tabela 5 – Resumo da composição química dos filmes de BST fabricados em função dos parâmetros de deposição.

Potência de rf [W]	Temperatura deposição [ºC]	FPO. %	Pressão processo [mTorr]	Ti/(Ba+Sr)-1	Ba/(Ba+Sr)	Sr/(Ba+Sr)
100	200	10	30	0,04	0,48	0,52
	250			0,07	0,47	0,53
	300			0,17	0,47	0,53
	350			0,07	0,51	0,49
150	200	10	30	0,16	0,47	0,53
	300			0,22	0,46	0,54
	320	0		-0,12	0,49	0,51
100	200	0	5	0,22	0,44	0,56
			10	0,19	0,47	0,53
			15	0,12	0,47	0,53
			30	-0,01	0,46	0,54
150	200	0	5	0,06	0,45	0,55
			15	0,05	0,48	0,52
			30	-0,02	0,48	0,52

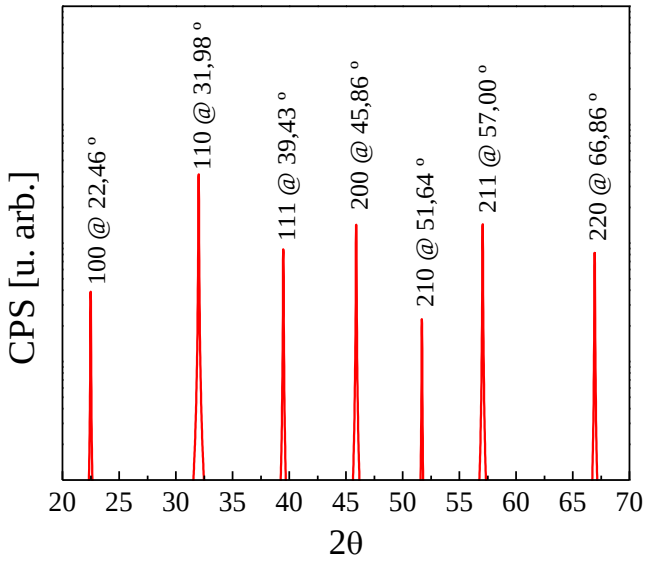
4.4 Cristalinidade dos filmes de BST sobre silício e cobre

As medidas de difração de raios X, também conhecida como XRD (*X-Ray Diffraction*), foram efetuadas com o intuito de se verificar estrutura dos filmes fabricados, uma vez que a ferroeletricidade esta diretamente relacionada com a cristalinidade do material (BAO et al., 2008).

As medidas de difração de raios X foram efetuadas no difratômetro Bruker Discover D8, equipado com um detector LYNXEYE de 192 canais, radiação Cu Kα (λ = 1,5418 Å), incidência do feixe rasante e fixa em 2,5 º, passo de 0,05 º e 60 RPM de rotação da amostra. Todos os filmes caracterizados apresentam uma espessura em torno de 1 µm.

Na Figura 27 é apresentado o difratograma teórico indexado do BST com seus principais picos de difração. Ele foi calculado pelo programa Powder Cell 2.4, utilizando como fonte o CRYSTMET 5.0.0 encontrado em www.portaldepesquisa.com.br que por sua vez utiliza os dados de I. A. Souza et al (SOUZA et al., 2009).

Figura 27 – Difratograma teórico do $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ com seus principais picos de difração.



Fonte: Autor

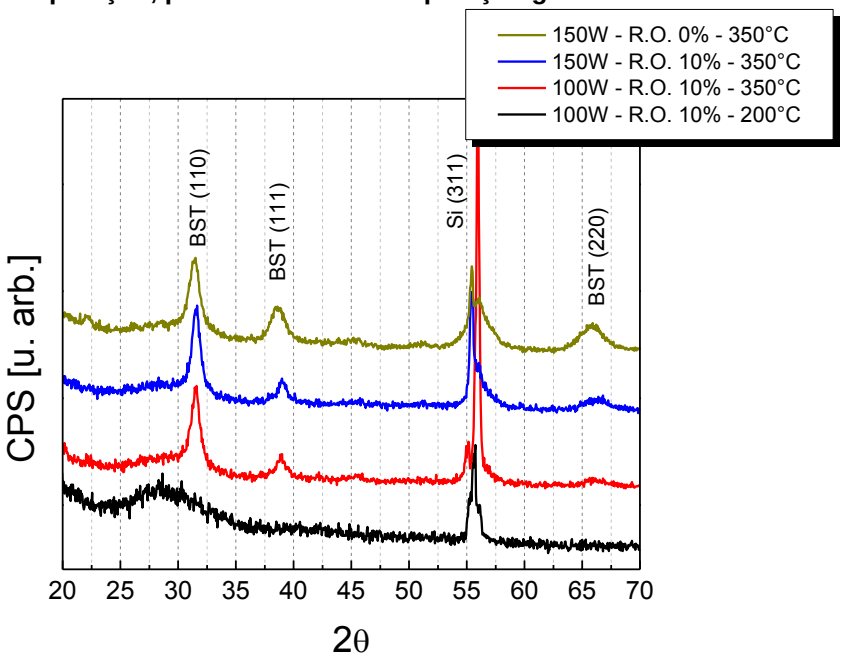
4.4.1 Deposição de filmes finos de BST sobre substrato de silício (100)

Como a fabricação de filmes finos de BST é inédita no Grupo de pesquisa onde foi realizado este trabalho de doutorado, se fez necessário um estudo preliminar da influência dos diversos parâmetros de deposição na cristalinidade dos filmes finos de BST produzidos. Na Figura 28 é apresentado este estudo preliminar no qual foi variada a potência de rf, a temperatura de deposição e o fluxo parcial de oxigênio (FPO) na atmosfera de deposição. Observa-se nesta figura que o aumento da temperatura de deposição de 200 °C para 350 °C, nos filmes obtidos a 100W e FPO de 10 %, faz com que o filme deixe de ser amorfo e passe a apresentar picos de difração em 31,5 º e 39 º, referentes aos planos cristalinos (110) e (111) do BST respectivamente. Ao aumentar a potência de rf de 100 W para 150 W não há grandes variações nas reflexões (110) e (111), no entanto a orientação (220) passa a ser observada. O filme depositado sem a presença de oxigênio na mistura gasosa, ou seja, com um FPO de 0%, apresentou um aumento considerável na intensidade das reflexões (111) e (220), seguido pelo aumento da largura a meia altura das orientações (110), o que denota uma diminuição do tamanho de cristalito deste

plano. A reflexão intensa e muito bem definida em 56 º é referente ao plano cristalino (311) do substrato de silício. Dentre os planos cristalinos observados a reflexão (110) é a mais intensa e simétrica. A Tabela 6 apresenta o cálculo do tamanho de grão para a reflexão (110) em função dos parâmetros de processo.

No apêndice B deste trabalho é apresentado uma discussão sobre a presença da reflexão (311) do silício, demonstrando o porquê sua intensidade varia, ou até mesmo não ocorre, nos diversos filmes analisados ao longo da tese.

Figura 28 - Difratogramas dos filmes de BST depositados sobre silício em função da temperatura de deposição, potência de rf e composição gasosa.



Fonte: Autor

Tabela 6 – Cálculo do tamanho de cristalito em função da potência de rf, da relação oxigênio argônio e da temperatura de deposição para filmes finos de BST depositados sobre Si.

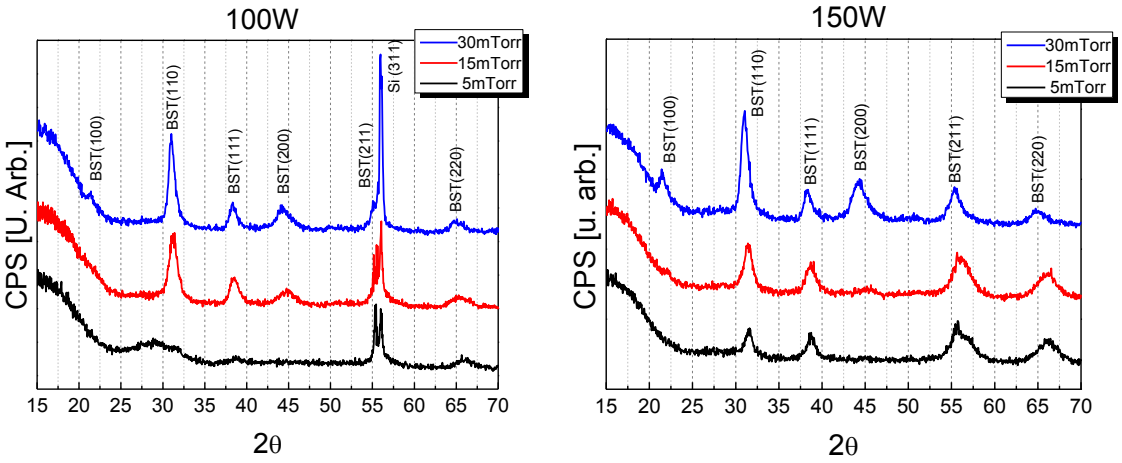
	Parâmetros de deposição								
	100 W – FPO 10 % – 350°C			150 W – FPO 10 % – 350°C			150 W– FPO 0 % –350°C		
Plano cristalino	FWHM [°]	Centro [°]	Tamanho grão [Å]	FWHM [°]	Centro [°]	Tamanho grão [Å]	FWHM [°]	Centro [°]	Tamanho grão [Å]
(110)	0,77	31,50	138	0,73	31,55	146	0,98	31,39	105

Ao comparar o ângulo dos picos de difração dos filmes fabricados com o reportado na literatura se observa que todos eles apresentam um deslocamento. A energia associada aos contornos de grão de poli cristais esta diretamente associada ao estresse residual dos filmes finos [1] que, por sua vez, pode deslocar a posição dos picos de difração, como reportado por Rajamani (RAJAMANI; BERESFORD; SHELDON, 2001) para filmes finos de nitreto de alumínio. O filme depositado a um FPO = 0 % provavelmente é o mais estressado, pois apresenta o maior deslocamento da difração (110 @ 31,39 º), assim como o maior excesso de Ti, observado nos resultados de RBS. A literatura reporta a plano cristalino (110) do BST em 31,98°(SOUZA et al., 2009).

Na Figura 29 são apresentados os difratogramas dos filmes depositados sobre substrato de silício em função da pressão de processo para potências de rf de 100 W e 150 W. A temperatura de deposição e o fluxo parcial de oxigênio foram mantidos fixos em 200 ºC e 0% respectivamente. Pode-se observar nesta figura a direta dependência da cristalinidade dos filmes com a pressão de processo e com a potência de rf. A relação da cristalinidade com a potência de rf é evidente ao comparar os filmes depositados a 5 mTorr, que quando depositados a 100 W somente é possível observar uma reflexão, ainda que pouco definida, referente ao plano (220) do BST. A Tabela 7 apresenta o tamanho de cristalito em função da potência de rf e da pressão de processo. Ao analisar esta tabela fica claro que o aumento da pressão de processo aumenta o tamanho de cristalito dos filmes fabricados. O pico intenso a 56° para os filmes produzidos a 100W é referente ao substrato de silício. Esse pico não ocorre para os filmes fabricados a 150 W provavelmente devido à maior espessura dos filmes. Todos os filmes desta série de pressão tiveram um tempo de deposição de 1 hora.

[1] Mais informações sobre o estresse residual em filmes finos, suas fontes e como determiná-lo são apresentadas no apêndice A.

Figura 29 - Difratogramas dos filmes de BST depositados sobre substrato de silício em função da pressão de processo e da potência de rf.



Fonte: Autor

Tabela 7 – Cálculo do tamanho de cristalito em anstrons em função da potencia de rf e da pressão de deposição para filmes finos de BST depositados sobre Si.

	Potência de rf					
	100 W			150 W		
	Pressão de processo [mTorr]			Pressão de processo [mTorr]		
Plano cristalino	**5**	**15**	**30**	**5**	**15**	**30**
(110)	-	82	116	124	90	104

4.4.2 Deposição de filmes finos de BST sobre substrato de cobre

A deposição de filmes finos de titanato de estrôncio e bário depositados sobre substrato de silício nos permitiu determinar a influência dos parâmetros de deposição na cristalinidade dos filmes de BST. No entanto, o objetivo principal deste trabalho é a fabricação de defasadores sintonizáveis, cujo processo de fabricação implica na deposição do BST sobre cobre. É de suma importância, portanto, estudar a cristalinidade do BST sobre este tipo de substrato.

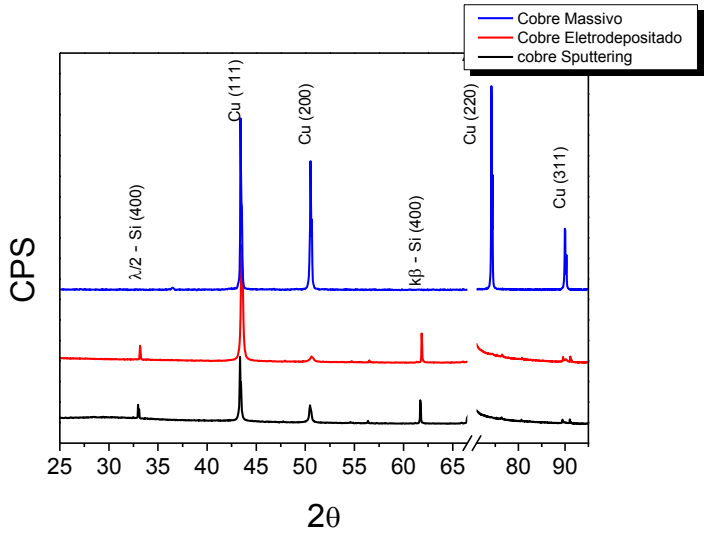
A fabricação dos defasadores sintonizáveis propostos demanda a deposição do BST sobre cobre com espessuras em torno de 2,5 µm para evitar perdas por propagação no condutor. Na fabricação dos dispositivos utilizamos o processo de

eletrodeposição de cobre, que nos permite que tais espessuras sejam obtidas em tempos viáveis de processo (tipicamente 30 minutos de eletrodeposição).

A seguir é apresentado o estudo sobre a influência do tipo de cobre na cristalinidade do BST. Foram utilizados cobre eletrodepositado, cobre obtido por sputtering, ambos depositados sobre um substrato de Si (100) e cobre massivo. O principal objetivo deste estudo é comparar as propriedades dos BST sobre cobre obtido por sputtering, cobre eletrodepositado e cobre massivo.

Inicialmente foi verificada a cristalinidade dos tipos de cobre utilizado, seus respectivos difratogramas são apresentados na Figura 30. A geometria Bragg-Bretano foi utilizada exclusivamente nestes resultados. Se pode observar nesta figura difrações em 43,32°, 50,45°, 74,12° e 89,94° referentes aos planos cristalinos (111), (200), (220) e (311) do cobre respectivamente. Os picos presentes em 33,32° e 61,83° são referentes a λ/2 e kβ da reflexão (400) do substrato de silício que ocorre em 66,6º. A interrupção entre 66° e 71° evita justamente a difração intensa (400) do substrato que pode danificar o detector. Verifica-se nestes difratogramas que o cobre eletrodepositado e o obtido por sputtering são muito semelhantes, apresentando uma difração intensa da orientação (111) e um pequeno sinal referente à orientação (200). Já o cobre massivo apresentou difrações bastante intensas e bem definidas em todas as direções reportadas em sua ficha padrão.

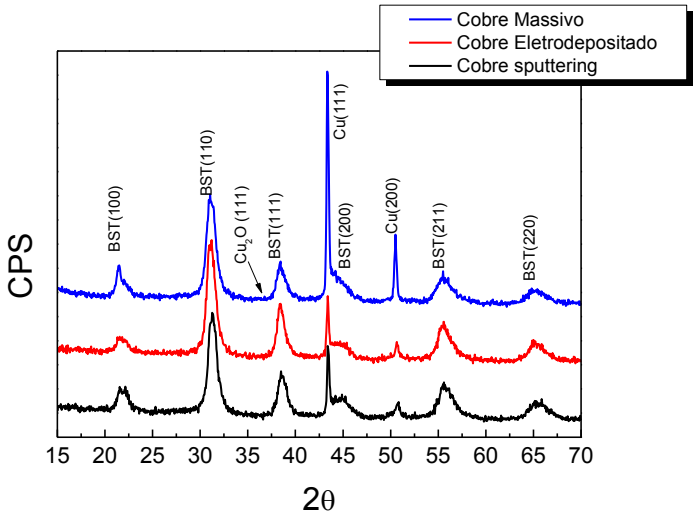
Figura 30 – Difratogramas dos diferentes tipos de cobre utilizados para deposição do BST.



Fonte: Autor

Na Figura 31 são apresentados os difratogramas dos filmes de BST depositados sobre substrato de cobre massivo, filme fino de cobre obtido por sputtering e filme fino de cobre eletrodepositado. Estes filmes foram depositados a 320 ºC, 150 W de potência de rf, 30 mTorr de pressão e FPO de 0%, com uma espessura em torno de 1 µm. Na Tabela 8 é mostrado o tamanho de cristalito, obtido pela fórmula de Scherrer (PATTERSON, 1939), para a reflexão (110) e sua respectiva posição e largura a meia altura. Ao comparar o tamanho de cristalito do plano (110) em função do tipo de cobre utilizado como substrato, se observa que o BST depositado tanto sobre o cobre obtido por sputtering quanto o eletrodepositado apresentaram tamanho de grão ligeiramente maior do que o depositado sobre cobre massivo. Um aspecto importante que se deve observar nestes difratogramas é a ausência da fase mais provável do Cu_2O, que ocorre em 36,4° (LAUGHLIN; IHLEFELD; MARIA, 2005), demonstrando que o processo de deposição não oxida o substrato.

Figura 31 – Comparação da cristalinidade dos filmes de BST depositados sobre cobre massivo, cobre eletrodepositado e cobre obtido por sputtering.



Fonte: Autor

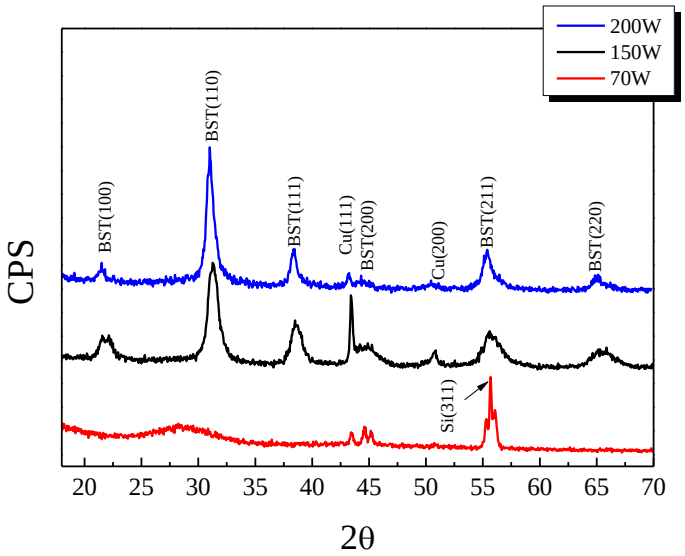
Tabela 8 – Largura a meia altura (FWHM),cento do pico de difração e tamanho de grão da reflexão (110) do BST em função do tipo de cobre utilizado como substrato.

	Tipo de substrato								
	Cobre massivo			Cobre sputtering			Cobre eletrodepositado		
Plano cristalino	FWHM [°]	Centro [°]	Tamanho grão [Å]	FWHM [°]	Centro [°]	Tamanho grão [Å]	FWHM [°]	Centro [°]	Tamanho grão [Å]
(110)	1,14	31,15	88	1,03	31,30	99	1,05	31,19	96

Não são observadas variações significativas da cristalinidade do BST sobre os diferentes tipos de cobre. As series de deposição de BST sobre cobre foram realizadas sobre cobre por sputtering. Esta escolha visa uma maior praticidade na realização das deposições, visto que tanto o cobre quanto o BST são depositados na mesma câmara de deposição.

Na Figura 32 são apresentados os difratogramas dos filmes de BST depositados sobre filme fino de cobre obtido por sputtering em função da potência de rf. Foram mantidos fixos os seguintes parâmetros de deposição: temperatura de deposição de 320ºC; pressão de 30mTorr; relação oxigênio / argônio de 0 %. Nesta figura se pode observar que o filme depositado a 70W é praticamente amorfo, apresentando somente uma difração em 56º, referente à sobreposição entre os planos (311) do substrato de silício e o (211) do BST. Já os filmes depositados a 150 W e 200 W apresentam difrações referentes a estrutura Perovskita do BST. Ao analisar a reflexão mais intensa e simétrica do plano (110) se observa que o aumento da potência de rf de 150 W para 200 W aumenta significantemente o tamanho de cristalito, como apresentado na Tabela 9.

Figura 32 – Difratograma dos filmes de BST depositados sobre filme fino de cobre obtido por sputtering em função da potência de rf.



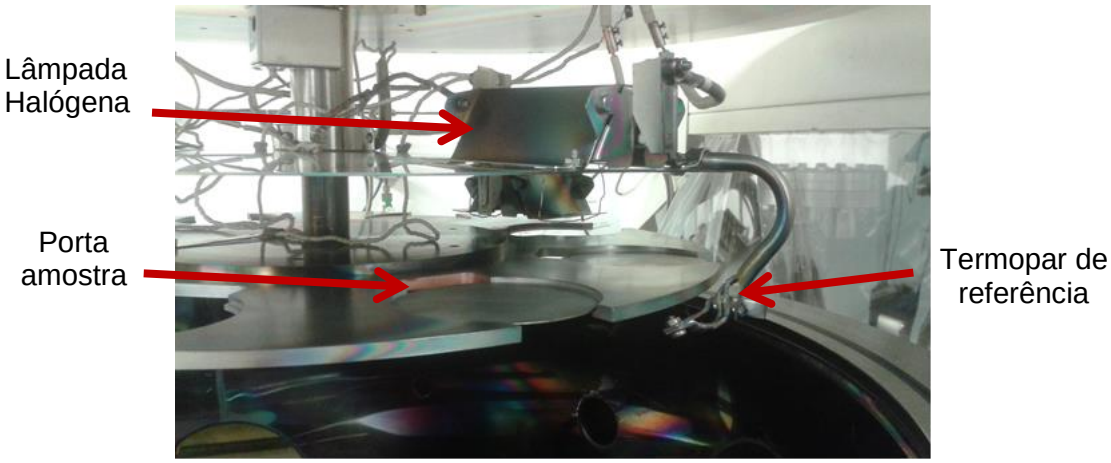
Fonte: Autor

Tabela 9 – Largura a meia altura (FWHM) e centro do pico de difração em função da potência de rf aplicada.

	Potência de rf					
	150 W			200 W		
Plano cristalino	FWHM [°]	Centro [°]	Tamanho grão [Å]	FWHM [°]	Centro [°]	Tamanho grão [Å]
(110)	1,03	31,30	99	31,23	0,74	144

Diversas referências bibliográficas reportam o aumento da cristalinidade dos filmes de BST com o aumento da temperatura de deposição (HORIKAWA et al., 1993);(LI et al., 2007). No entanto o sistema de aquecimento, em sua configuração de fábrica, esta limitado a temperaturas de no máximo 350ºC, além de não controlar a temperatura real da amostra, e sim uma temperatura de referência, aferida por um termopar colocado próximo à amostra. Uma fotografia deste sistema de aquecimento é apresentada na Figura 33, onde são destacados a lâmpada halógena, responsável pelo aquecimento do porta amostra, o termopar de referência, responsável pela realimentação do sistema de controle de aquecimento, e o porta amostra.

Figura 33 – Fotografia do sistema de aquecimento usualmente utilizado no sputtering.

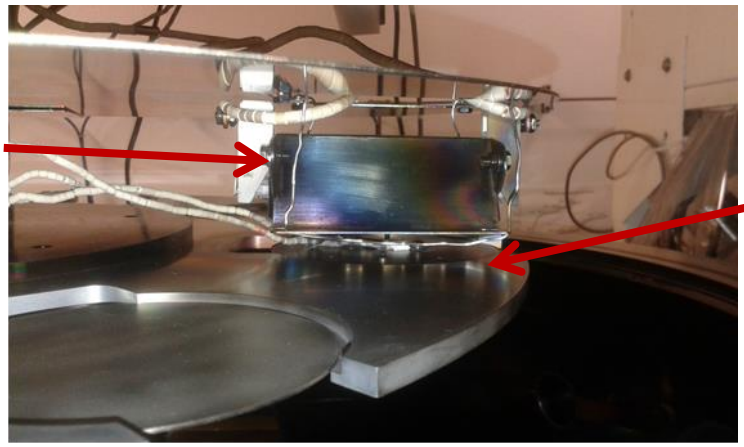


Fonte: Autor

Visando aumentar a temperatura de deposição e melhorar a precisão da aferição da temperatura de deposição, foram realizadas duas modificações temporárias no sistema de aquecimento. A primeira delas foi a aproximação da lâmpada halógena do porta amostra, possibilitando que temperaturas de até 500ºC fossem alcançadas.

A segunda mudança é quanto a aferição de temperatura, que passou a ser realizada de maneira direta, pois o termopar foi acoplado ao porta amostra. Uma fotografia do sistema de aquecimento modificado é apresentada na Figura 34.

Figura 34 – Fotografia do sistema de aquecimento com mudanças temporárias para o aumento da temperatura de deposição e maior precisão na aferição da temperatura.



Fonte: Autor

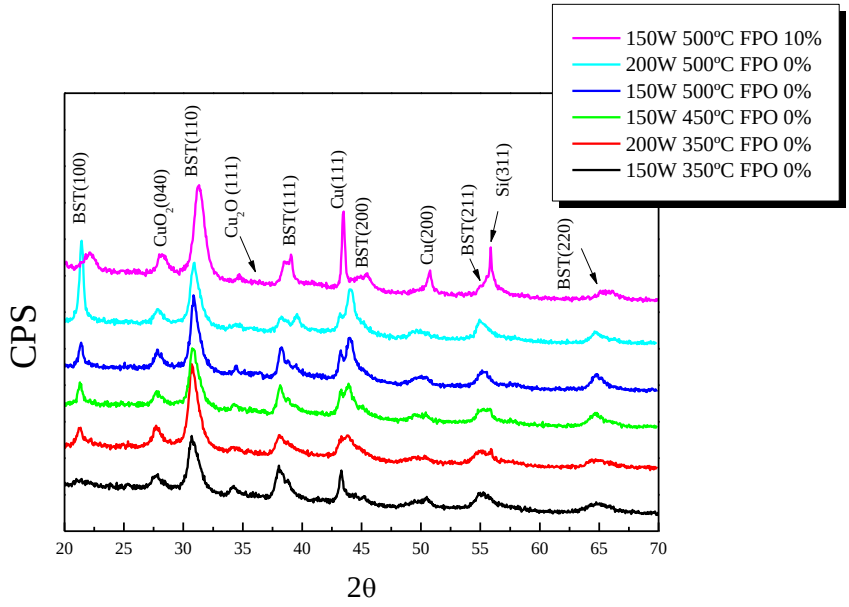
Utilizando o sistema de aquecimento modificado foi realizada uma nova série de deposições onde foram variados os seguintes parâmetros de processo: potência de rf; temperatura de deposição e o fluxo parcial de oxigênio (FPO). Para evitar a oxidação do filme de cobre ao inserir oxigênio na atmosfera de deposição, a dinâmica de deposição do filme depositado com FPO=10% foi a seguinte: Durante os 10 minutos iniciais o filme foi depositado sem O_2 na composição gasosa, seguidos por mais 60 minutos de deposição com O_2. A inserção de O_2 foi realizada com o plasma ligado e o *shutter* aberto.

Os difratogramas dos filmes depositados nesta série podem ser observados na Figura 35, assim como o tamanho de grão para a reflexão (110) é apresentado na Tabela 10. Pode-se observar nessa tabela que o aumento da temperatura de deposição levou a um aumento do tamanho de cristalito, sendo a amostra depositada a 150 W, 500ºC e FPO 0% aquela com maior cristalito para a reflexão (110). O aumento da potência de rf de 150 W para 200 W levou a uma redução do tamanho de cristalito para a reflexão (110), isto se deve, muito provavelmente, ao bombardeamento da superfície do filme depositado pelos íons ejetados do alvo. A inserção de oxigênio na atmosfera de deposição (FPO=10%), para o filme fabricado a 150 W e 500ºC, levou a uma redução do tamanho de cristalito, se comparado ao filme fabricado nas mesmas condições, mas sem oxigênio (FPO=0%). É possível

observar em todos os difratogramas apresentados nesta figura a presença de uma reflexão em 27,7º a qual pode ser atribuída ao plano (040) do CuO_2. Mais experimentos devem ser realizados para confirmar a oxidação do filme de Cu, a qual muito provavelmente também deveria estar acompanhada da fase mais provável do Cu_2O, que possui um pico de difração em 36,4º.

Levemos em consideração a energia associada à deposição de filmes por sputtering do sistema de deposição, que é composta pela energia dos íons do plasma somada a mobilidade destes íons na superfície da amostra. O aumento da temperatura de deposição e da potência de rf estão, portanto, diretamente ligados ao aumento da energia do sistema de deposição. Ao analisar a Tabela 10 para os filmes depositados com um FPO de 0%, é possível observar uma tendência do aumento do tamanho de grão com o aumento da energia do sistema.

Figura 35 – Difratograma dos filmes de BST depositados sobre filme fino de cobre obtido por sputtering em função da potência de rf, da temperatura de deposição e do fluxo parcial de oxigênio. Materiais depositados utilizando o sistema de aquecimento modificado.



Fonte: Autor

Tabela 10 – Tamanho de grão cristalográfico do BST sobre Cu sputtering em função dos parâmetros de deposição utilizando o sistema de aquecimento modificado.

	Tamanho de grão [Å]					
Plano cristalino	150 W 350ºC 0%	200 W 350ºC 0%	150 W 450ºC 0%	150 W 500ºC 0%	200 W 500ºC 0%	150 W 500ºC 10%
(110)	88	109	113	129	113	100

As mudanças realizadas no equipamento de sputtering para obter temperaturas de até 500ºC levaram a uma mudança significativa na tensão de auto polarização do sistema (*dc bias*). Quão maior o *dc bias* for, maior será a energia do choque entre os íons do plasma e o alvo de sputtening. Além da geometria da câmara de deposição, podemos citar os seguintes parâmetros de processo que influem significativamente na tensão de auto polarização, são eles: potência de rf, pressão de deposição e composição gasosa. Ao utilizar o sistema de aquecimento intitulado de usual, ou seja, aquele que atinge temperaturas de deposição de no máximo 350ºC, o *dc bias* do sistema de deposição era de -197 V. Em contra partida, ao utilizar o sistema de aquecimento modificado o *dc bias* passou a ser de -177 V. Esta comparação é realizada para um filme depositado a 150 W de potência de rf, 30 mTorr de pressão e FPO de 0%. Pode-se concluir, portanto, que a aproximação da lâmpada de aquecimento causou uma variação na geometria da câmara de deposição.

Em função da variação de *dc bias* citada, a Tabela 11 compara o tamanho de cristalito entre os filmes depositados nas mesmas condições de deposição citadas no paragrafo anterior. A temperatura de deposição do filme depositado no sistema de deposição modificado foi de 350ºC, enquanto que a utilizada no sistema de aquecimento usual foi de 320ºC. De acordo com os resultados obtidos até o momento sobre a influência da temperatura de deposição na cristalinidade dos filmes, era esperado que o filme depositado a 350ºC apresentasse um tamanho de grão maior. No entanto é possível observar nesta tabela que o plano (110) é menor ao se utilizar o sistema de aquecimento modificado. Este resultado mostra que apesar do aumento da temperatura de deposição, a redução da tensão de auto polarização foi grande o suficiente para reduzir o balanço energético do sistema de deposição.

Tabela 11 – Comparação entre o tamanho de grão cristalográfico do BST sobre Cu sputtering em função do tipo de sistema de aquecimento utilizado. Os filmes foram obtidos com os mesmos parâmetros de deposição.

	Tamanho de grão [Å]	
Plano cristalino	Aquecimento usual (320ºC)	Aquecimento modificado (350ºC)
(110)	99	88

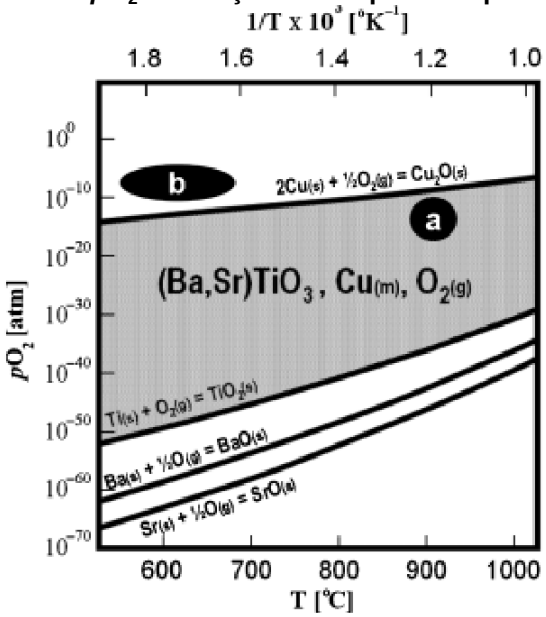
Em resumo foi observado que o aumento tanto da temperatura de deposição quanto da potência de rf levaram a uma melhora da cristalinidade dos filmes, ou seja, o aumento da energia associada ao processo de deposição melhora a cristalinidade dos filmes. O aumento da temperatura de deposição eleva a mobilidade dos íons na superfície da amostra, já a potência de rf fornece energia aos íons ejetados do alvo. Estes resultados estão de acordo com o observado por (SCHAFRANEK et al., 2009) que reporta aumento da cristalinidade com a redução da distância entre alvo e amostra. Estes resultados contrastam, no entanto, com a redução da cristalinidade com a redução da pressão de processo. A redução da pressão de processo leva a um maior livre caminho médio dos átomos ejetados, aumentando sua direcionalidade e, consequentemente, aumentando sua energia ao chegar a superfície da amostra. Estas observações indicam que o aumento da energia dos íons e de sua mobilidade na superfície da amostra não são completamente equivalentes.

4.4.3 Tratamento térmico dos filmes depositados

São encontradas na literatura diversas referências que reportam o tratamento térmico de filmes com estrutura Perovskita sobre cobre em atmosferas oxidantes (FAN et al., 2010);(KINGON; SRINIVASAN, 2005);(LAUGHLIN; IHLEFELD; MARIA, 2005). O tratamento térmico é capaz de cristalizar os filmes, reduzir as vacâncias de O_2, que atuam como cargas no dielétrico, aumentando sua tensão de ruptura. A oxidação do cobre é evitada ao manter a pressão parcial de O_2 dentro de uma pequena janela de estabilidade termodinâmica.

Na Figura 36 é apresentado o diagrama de fases do sistema cobre-BST em função da pressão parcial de oxigênio (pO_2) e da temperatura. As linhas de equilíbrio distinguem fases termodinamicamente distintas. Acima das linhas de equilíbrio a formação de óxidos é favorável, enquanto que abaixo delas o oxigênio gasoso e o metal são mais prováveis. A região sombreada desse diagrama evidencia as condições de pO_2 *x* T onde o cobre metálico pode ser processado sem que haja sua oxidação.

Figura 36 – Diagrama de fase da pO_2 em função da temperatura para o sistema Cu-BST.



Fonte: (LAUGHLIN; IHLEFELD; MARIA, 2005)

De modo a controlar a pressão parcial de oxigênio durante o tratamento térmico do BST, foi incorporado um borbulhador de nitrogênio em água deionizada, apresentado na Figura 37, ao forno de tratamento térmico que opera em pressão atmosférica. Ao se borbulhar nitrogênio em água uma pequena porção de umidade é arrastada juntamente com o N_2. Neste tipo de sistema a pressão parcial de O_2 é controlada pelo fluxo de N_2 e pela temperatura da água.

Os tratamentos térmicos foram realizados a 1 atm. Apesar de diversos fluxos de N_2 terem sido testados, não houve sucesso nesta etapa devido à oxidação do cobre, identificada pela coloração e pelo descascamento das amostras após o tratamento térmico. Para que seja possível controlar a pressão parcial de O_2 *in situ* no tratamento térmico é primordial a instalação de um sensor de oxigênio. Um candidato a ser utilizado é a sonda de oxigênio série DS, da *Austalian Oxycontrol Systems*, que pode medir pressões parciais de O_2 de 1 a 10^{-24} atm.

Figura 37 – Forno de tratamento térmico com borbulhador de nitrogênio utilizado no recozimento dos filmes de BST.

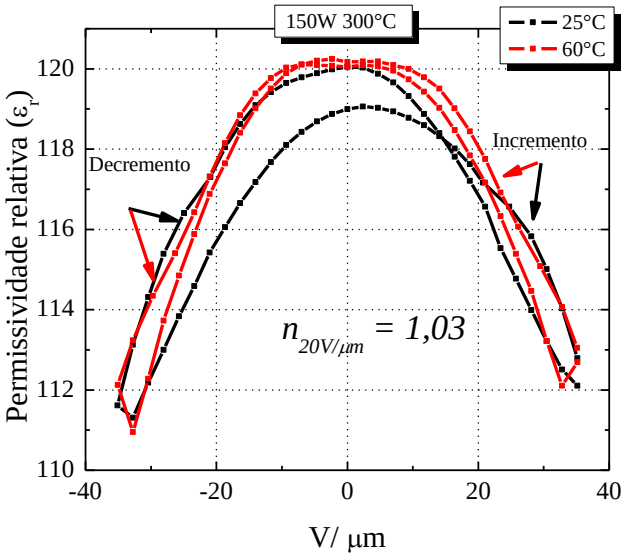
Fonte: Autor

4.5 Caracterização da variação permissividade ($\Delta\varepsilon$) do BST a 1MHz.

Para determinar a $\Delta\varepsilon$ dos filmes finos de BST foram realizadas medidas de capacitância em função da tensão aplicada. Para esse experimento foram fabricados capacitores de placas metálicas paralelas de cobre, utilizando o BST como dielétrico. As medidas Capacitância-Tensão foram realizadas utilizando um *C-V Analyzer* 590 da KEITHLEYa 1MHz.

A seguir são apresentadas as curvas obtidas a partir de medidas capacitância vs tensão em função dos parâmetros de deposição variados. A Figura 38 mostra a dependência da constante dielétrica em função do campo elétrico aplicado para o dielétrico depositado a uma temperatura de 300ºC, 150W de potência de rf e 30 mTorr de pressão. São apresentadas duas curvas de histerese, em uma delas o dispositivo opera a temperatura ambiente (25ºC), na outra o capacitor foi aquecido a 60ºC. Pode-se observar nesta figura uma variação da permissividade ($\Delta\varepsilon$) do BST de 1,03 a 20 V/μm, para um $\varepsilon_{r\ máx}$ de 120 ($n_{20v/\mu m}$=1,03). Pode-se observar que a 25ºC a curva *C-V* apresenta histerese, no entanto a 60ºC a histerese já é bastante reduzida. Esta variação de comportamento em função da temperatura mostra uma mudança entre a fase ferroelétrica e paraelétrica. Esta mudança de fase mostra que a temperatura de Curie (TC) deste material está muito próxima de 60ºC. Ao resfriar o dispositivo a 25ºC ele volta a ser ferroelétrico.

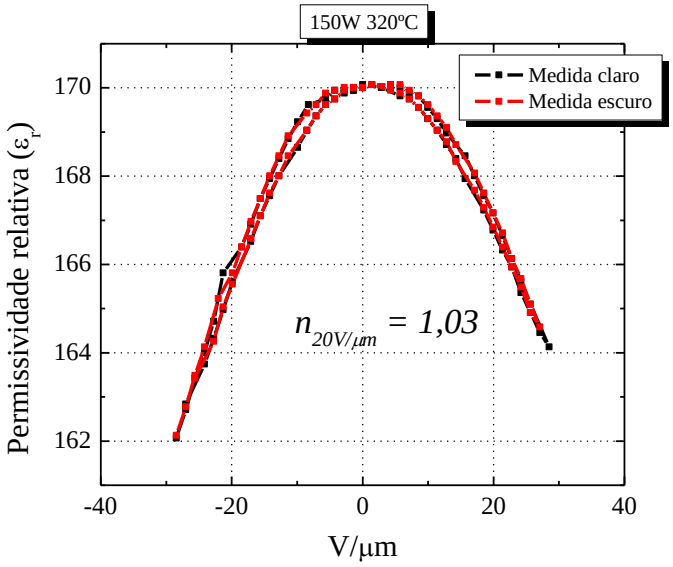
Figura 38 – Variação da permissividade relativa em função da tensão aplicada para um capacitor com dielétrico de BST fabricado a 150W e 300ºC.



Fonte: Autor

Na Figura 39 são apresentados os resultados para um dielétrico depositado a 320ºC e 150W de potência de rf. Foram realizadas medidas a 25ºC, em ambiente claro e escuro para se verificar uma possível geração de portadores no dielétrico por fótons. Independentemente da iluminação da amostra ambas as curvas foram iguais, demonstrando não haver geração de portadores no dielétrico por fótons. Diferentemente do dielétrico apresentado na figura anterior, esse material já se encontra na fase paraelétrica em temperatura ambiente. Observa-se nessa figura que a permissividade relativa a -20 V/µm difere de 2 para aquela a 20 V/µm. A tunabilidade deste material a 20 V/µm também é de 1,03, no entanto para um $\varepsilon_{r\ máx}$ de 170. Esta assimetria é um indicativo de cargas espaciais no dielétrico.

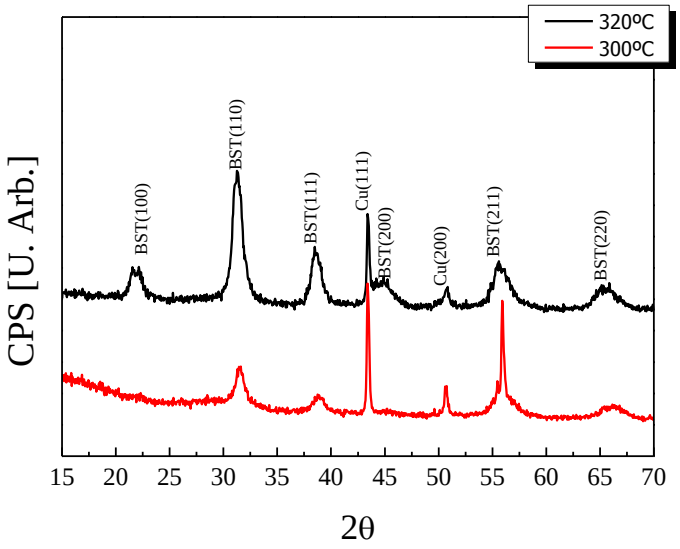
Figura 39 - Variação da permissividade relativa em função da tensão aplicada para BST fabricado a 150W e 320ºC depositado sobre cobre obtido por sputtering.



Fonte: Autor

Ao se comparar as curvas obtidas a partir de medidas *C-V* do filme fabricado a 300ºC com o filme depositado a 320ºC se observa que, apesar da tunabilidade de ambos serem iguais, o filme fabricado a 320ºC se encontra na fase paraelétrica, e apresenta uma maior permissividade elétrica máxima. Ao comparar os difratogramas destes filmes, apresentados na Figura 40, se verifica uma grande variação de cristalinidade, sendo o fabricado a 320ºC mais poli cristalino. Ambos os filmes apresentam espessuras em torno de 1 µm. A partir deste resultado se pode concluir que a permissividade elétrica dos filmes e sua fase em temperatura ambiente estão diretamente ligadas à cristalinidade dos filmes.

Figura 40 – Comparação entre os difratograma dos filmes fabricados a 300ºC e 320ºC utilizados para fabricação dos capacitores.



Fonte: Autor

A seguir serão apresentadas as curvas obtidas a partir de medidas *C-V* utilizando os filmes finos obtidos na série de deposição utilizando o sistema de aquecimento modificado. Este sistema permite que temperaturas de deposição de até 500ºC sejam atingidas com um controle preciso da temperatura de deposição. A Figura 41 apresenta os resultados de todos os filmes fabricados nesta série de deposições. Os parâmetros de deposição variados foram a temperatura de deposição, a potência de rf e o fluxo parcial de oxigênio (FPO). Seus respectivos parâmetros de processo se encontram inseridos nas figuras. A pressão de deposição destes filmes foi mantida fixa em 30 mTorr.

Na curva *C-V* do filme fabricado a 350 W, 350ºC e FPO de 0% se observa uma grande histerese, indicando a fase ferroelétrica da estrutura Perovskita do BST. Este material apresentou uma tunabilidade de 1,04 a 40 V/μm para um $\varepsilon_{r\ máx}$ de 80. Este resultado é muito semelhante ao obtido para o filme fabricado a 300ºC no sistema de aquecimento usual (Figura 38). Isto complementa a observação feita nos resultados de difração de raios X, em específico os apresentados na Tabela 11, na qual se nota que apesar do aumento da temperatura de deposição, a cristalinidade dos filmes foi comprometida pela redução da tensão de auto polarização.

Já o aumento da temperatura de deposição de 350ºC para 500ºC levou a um aumento significativo da tunabilidade do filme fabricado, resultando em uma tunabilidade de 1,17 a 40 V/μm para um $\varepsilon_{r\ máx}$ de 196 para o filme fabricado a 150 W. Diferentemente do filme depositado a 350ºC, este filme se encontra na fase paraelétrica a temperatura ambiente devido à ausência de histerese.

Era esperado que a tunabilidade dos filmes fosse diretamente proporcional a potência de rf, uma vez que o tamanho de grão dos filmes o é (vide Tabela 9 e Tabela 10). No entanto se nota nesta figura que, independente da temperatura de deposição, o aumento da potência de rf reduziu o desempenho dos dispositivos fabricados. Acredita-se que o maior bombardeamento da superfície do filme pelos íons do plasma, que é consequência do aumento da potência de rf, tenha causado defeitos estruturais no material. Defeitos estes que geram cargas no dielétrico, reduzindo seu desempenho. As ondulações das curvas próximas a 0 V/μm nos filmes depositados a 200 W pode ser fruto destas cargas.

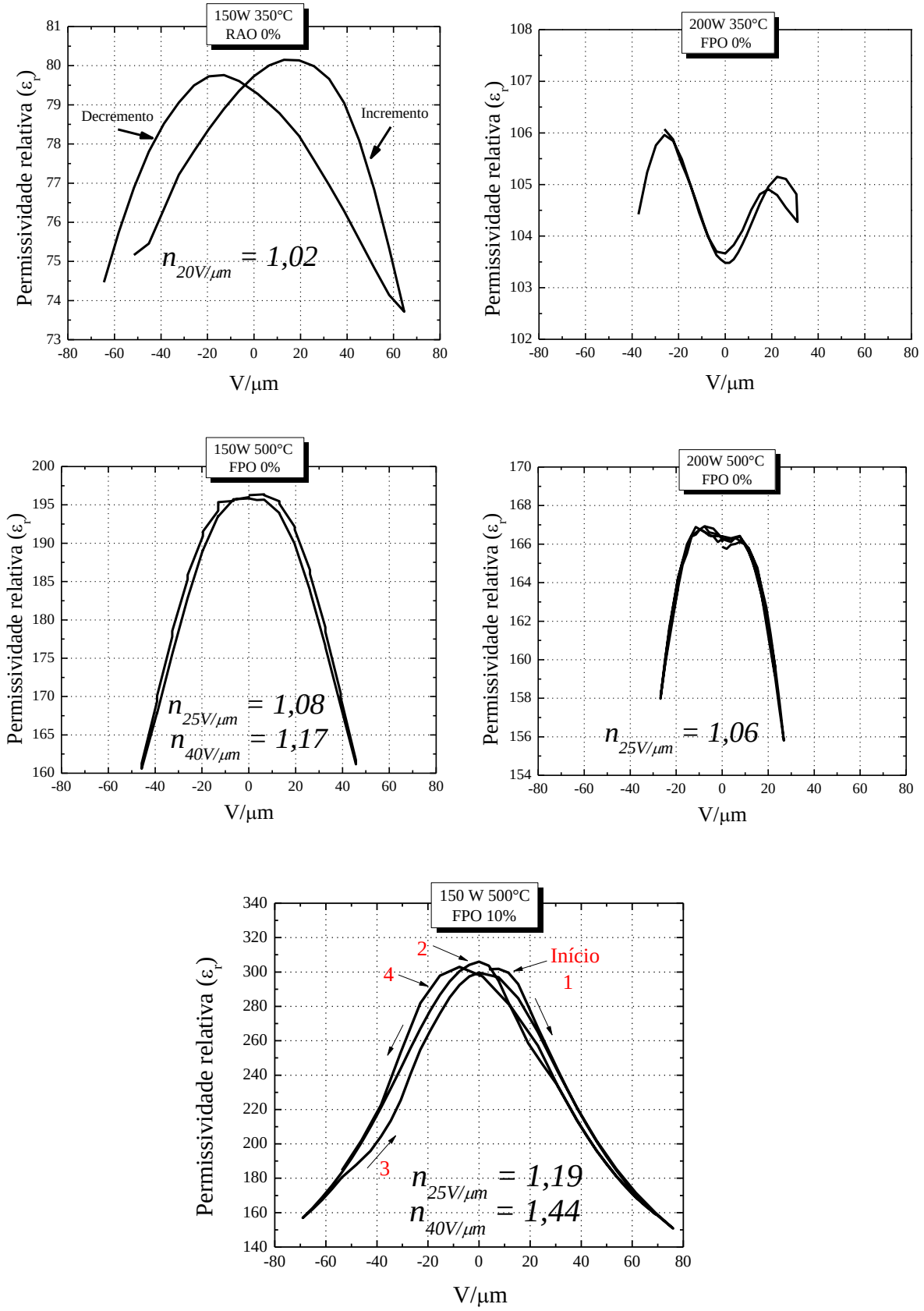
Finalmente a curva do filme depositado com O_2 na atmosfera de deposição (FPO de 10%) é apresentada. Com o intuito de verificar se a histerese notada na figura é uma resposta do material ou um erro de medida, esta curva foi dividida em 4 partes. A varredura de tensão foi realizada de uma só vez, com um tempo de aquisição de dados de 1 segundo. No início da curva, identificado com o número 1, as tensões são incrementadas de aproximadamente 0 a 80 V/μm. Em seguida as tensões são decrementadas de 80 a -80 V/μm (número 2), novamente incrementadas de -80 a 80 V/μm, número 3, e por fim decrementadas de 80 a -80 V/μm (número 4). Caso a histerese notada nesta curva fosse somente relacionada a fase ferroelétrica do material fabricado as curvas 2 e 4, e 1 e 3 deveriam se sobrepor. Apesar deste comportamento a tunabilidade deste filme a 40 V/μm foi de 1,44 para um $\varepsilon_{r\ máx}$ de 310.

Na literatura é reportado que um dos mecanismos mais importantes de falha de dispositivos baseados em BST é a degradação de sua resistência, que ocorre devido ao aumento da corrente de fuga com a aplicação de um campo elétrico constante. A maioria das teorias de degradação são baseadas na eletromigração das vacâncias de oxigênio (ACIKEL, 2002). A movimentação destas cargas poderia explicar tanto o aumento da tunabilidade do filme obtido com um FPO de 10%

quanto sua histerese. Em relação a tunabilidade, ao adicionar O_2 na atmosfera de deposição houve uma redução significativa de suas vacâncias no filme, as quais em grande quantidade se comportariam como cargas livres, se acumulando no eletrodo e, portanto, reduzindo o campo elétrico efetivo aplicado. Em relação a histerese observada, uma teoria plausível seria que as vacâncias se comportam como cargas móveis dentro do dielétrico com tempo de resposta elevado, além disto, (ACIKEL, 2002) propõe que ao acumularem no eletrodo, uma reação química pode ocorrer produzindo vacâncias de oxigênio adicionais.

Apesar da tunabilidade ($\Delta\varepsilon$) dos filmes fabricados ser pequena quando comparado com a literatura, que reporta valores em torno de 3,5 (LAUGHLIN; IHLEFELD; MARIA, 2005), para aplicações em defasadores sintonizáveis se visa justamente pequenas variações de capacitância. Em uma linha de transmissão CPW sua impedância característica *Z* é definida por : $Z = \sqrt{L/C}$, onde *L* e *C* são a indutância e capacitância por unidade de comprimento respectivamente (FRANC et al., 2013). Portanto grandes variações da permissividade do BST provocarão grandes variações de impedância, desbalanceando todo o sistema, o qual geralmente trabalha a 50Ω.

Figura 41 – Curvas de variação de permissividade relativa em função da tensão aplicada para os capacitores fabricados no sistema de aquecimento modificado em função dos parâmetros de processo. A pressão de processo foi mantida fixa em 30 mTorr.



Fonte: Autor

4.6 Considerações sobre a tensão de auto polarização (*dc bias*)

Como citado no capítulo de técnicas experimentais, em especifico no item 3.1, o bombardeamento da superfície do alvo de sputtering pelos íons de argônio ocorre por um efeito secundário à aplicação do potencial alternado de rf, chamado de potencial de auto polarização (*dc bias*). Este potencial é gerado pelo acúmulo de elétrons na superfície do alvo, que por sua vez será o responsável pela atração dos íons positivos de argônio contra o alvo de BST. Como o *dc bias* é dependente do acúmulo de elétrons, seu potencial é uma função não somente da potência do sinal alternado aplicado ao alvo, como também da pressão de processo, do tipo de alvo utilizado e da composição gasosa do ambiente de deposição. O monitoramento do *dc bias* pode, portanto, fornecer informações *in situ* sobre o processo de deposição.

Durante a maior parte deste trabalho os filmes finos de BST foram fabricados sem a presença de oxigênio na atmosfera de deposição (FPO = 0%). A série de deposições realizada com o sistema de aquecimento modificado, apresentado na Figura 35, foi iniciada com a deposição de filmes com FPO de 0%. Estes filmes foram depositados sobre cobre para fabricação de capacitores de placas paralelas. A deposição destes filmes, fabricados com potências de 150 W e 200 W, apresentaram um *dc bias* em torno de -180 e -205 V respectivamente. A pressão de deposição foi constante em 30 mTorr, e a temperatura de deposição variou de 350ºC a 500ºC, mas não interferiu na tensão de auto polarização.

Subsequente à deposição dos filmes sem oxigênio na composição gasosa foi realizada a deposição de um filme com um fluxo parcial de oxigênio de 10% (FPO), doravante chamaremos este dielétrico de CAP 1. Os parâmetros de deposição do CAP 1 foram potência de rf de 150 W, temperatura de deposição de 500ºC, e pressão de processo de 30 mTorr, com tempo total de deposição do BST de 70 minutos. Para evitar a oxidação do cobre os 10 minutos iniciais de deposição foram realizados com um FPO de 0%, seguidos pelos 60 minutos restantes com FPO de 10%. A inserção de O_2 no sistema de deposição foi feita com o plasma ligado e o *shutter* do alvo de sputtering aberto. Nos 10 minutos iniciais o *dc bias* se manteve fixo em -188 V, valor semelhante ao observado anteriormente. Ao inserir O_2 o *dc bias* mudou para -151 V reduzindo gradativamente até se estabilizar em -138 V. O tempo para estabilização foi de 20 minutos. Os resultados elétricos do CAP 1 são os

mais promissores dentro todos os filmes fabricados até o momento, apresentando tunabilidade a 40 V/μm de 1,44 e $\varepsilon_{r\ máx}$ de 310.

Na tentativa de melhorar as características elétricas do CAP 1 foi fabricado um novo dielétrico, cujos parâmetros de deposição são os mesmos do CAP 1, mas com um tempo de deposição total de 65 minutos. Os 5 minutos iniciais de deposição foram com um FPO de 0%, e os 60 minutos restantes com FPO de 10%. Nos 5 minutos iniciais o *dc bias* se manteve fixo em -163 V, estabilizando em -135 V imediatamente após a inserção de O_2. O filme fino de BST fabricado oxidou o cobre, rompendo por completo o dielétrico fabricado. Uma fotografia mostrando o aspecto visual do filme após a deposição do BST é apresentado na Figura 42. Por fim uma terceira amostra foi depositada reproduzindo o procedimento e os parâmetros de deposição de CAP 1. O *dc bias* nos 10 minutos iniciais variou de -154 V a -159 V, e nos 60 minutos restantes foi de -134 V, estabilizando imediatamente após a inserção de O_2. O tempo de pré-sputtering de todas as amostras foi de 10 minutos. Esta amostra também oxidou o cobre e ficou com aspecto visual semelhante ao da Figura 42.

Em função destes resultados se pode concluir que a adição de O_2 na atmosfera de deposição causa uma espécie de adsorção de O_2 no alvo de BST. Este gás adsorvido é liberado durante a deposição, havendo indícios de sua presença mesmo após 20 minutos de deposição sem a adição de O_2 na composição gasosa.

Figura 42- Aspecto visual do filme de BST após sua deposição utilizando oxigênio na composição gasosa.

Fonte: Autor

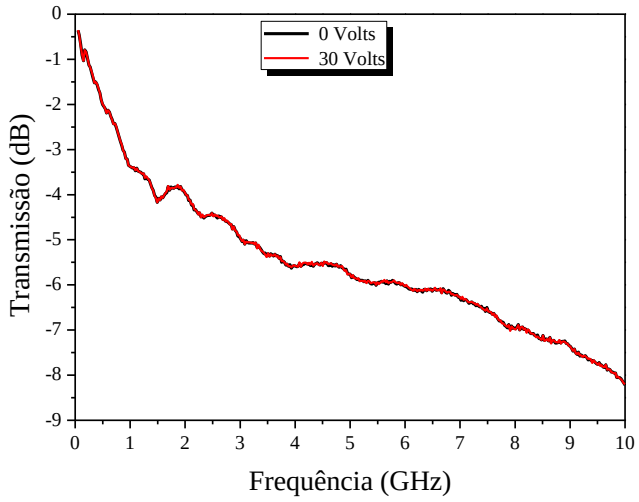
4.7 Caracterização elétrica do BST a altas frequências (GHz).

Para a caracterização elétrica do BST em frequências na ordem de Giga Hertz foi escolhido o método de linhas de transmissão. Esta técnica nos permitirá não somente caracterizar o material em altas frequências, como também fabricar uma linha de transmissão, cujo processamento é idêntico àquele utilizado na fabricação dos defasadores. As etapas do processo de fabricação destas linhas de transmissão são apresentadas no capitulo de técnicas experimentais.O analisador vetorial de redes (VNA) HP8722D foi utilizado tanto para a obtenção da matriz de parâmetros S de transmissão, quanto para aplicar uma tensão contínua de polarização entre a linha de transmissão e o plano de blindagem.

Como a linha fabricada foi projetada por Bovadilla para um defasador baseado em MEMS suas perdas por reflexão serão altas ao utilizar o BST como dielétrico. Isto se dá pelo fato da impedância do defasador ser diferente dos 50 Ω do VNA. Apesar das perdas por reflexão serem altas ao utilizar o projeto de Bovadilla, ele possibilitará testar as etapas de fabricação aplicadas ao BST. Espera-se também verificar o efeito da variação de permissividade do BST ao polarizar a linha de transmissão.

Os parâmetros de deposição utilizados para a deposição do dielétrico de BST foram: Potência de rf de 150W; Fração parcial de oxigênio de 0%; Pressão de deposição de 30mTorr e temperatura de deposição de 320°C. Estes parâmetros de deposição se referem a um filme de tunabilidade 1,03. A tunabilidade e o difratograma de um filme depositado nestas condições podem ser observados na Figura 39 e na Figura 40 respectivamente. Na Figura 43 são apresentados os resultados da transmissão em função da frequência para uma linha de transmissão utilizando o BST como dielétrico. A matriz de parâmetros S foram extraídas para os potenciais de 0 V e 30 V aplicados entre a linha CPW e o plano de blindagem. Ao se polarizar a linha de transmissão era esperada uma variação da intensidade da onda transmitida, no entanto isso não foi observado, dado a sobreposição das duas curvas analisadas, o que nos leva a concluir que o dielétrico produzido não apresenta variação de permissividade elétrica em função do campo elétrico aplicado.

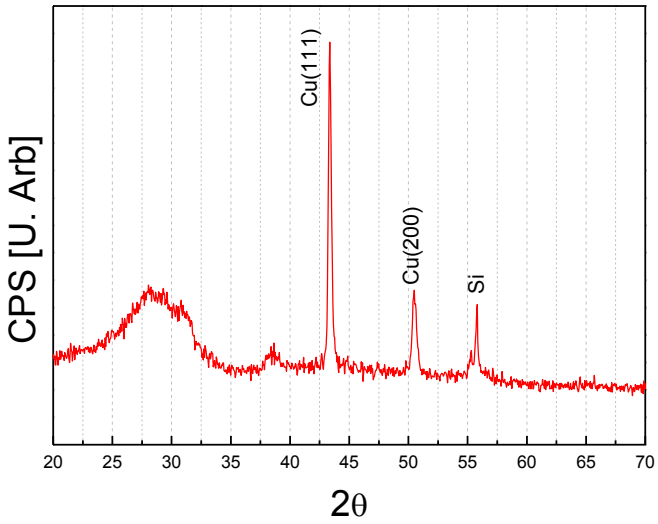
Figura 43 – Transmissão (S21) da linha de transmissão fabricada.



Fonte: Autor

Como a cristalinidade do BST é altamente influenciada pela cristalinidade do filme depositado anteriormente a ele, e, no caso das linhas de transmissão, o BST foi depositado sobre cobre eletrodepositado, esperava-se um material policristalino como observado nos resultados anteriores. Para verificar a cristalinidade do filme depositado foi realizada a difração de raios x da linha de transmissão, e o difratograma é apresentado na Figura 44. Observa-se nesta figura a ausência de picos de difração referentes a estrutura Perovskita do BST, o que nos leva a concluir que o filme depositado para fabricação da linha de transmissão é amorfo e, portanto, não se esperaria tunabilidade do mesmo.

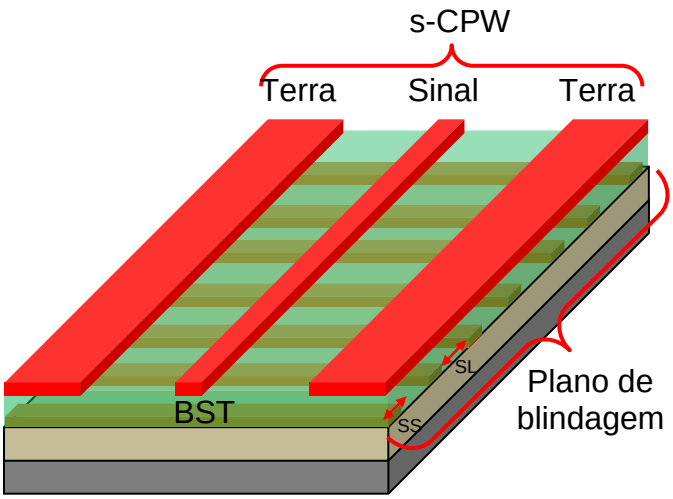
Figura 44 – Difração de raios x da linha de transmissão fabricada.



Fonte: Autor

Acreditamos que este material resultou amorfo em consequência do projeto da linha de transmissão, a qual define um plano de blindagem constituído de linhas de cobre de 1 µm, espaçadas de 1 µm, denominadas SS e SL respectivamente. Na Figura 45 é apresentado a ilustração da linha de transmissão fabricada. Desta forma o BST foi depositado sobre uma fração de cobre e outra de óxido de silício, e como observamos no decorrer do trabalho, o substrato é de fundamental importância para a cristalinidade dos filmes. Assim foi decidido mudar o projeto da linha para um defasador baseado em elemento ajustável concentrado, cujos resultados são apresentados no próximo capítulo.

Figura 45 – Ilustração da linha de transmissão fabricada para a caracterização do BST em frequências na ordem de 10 GHz.



Fonte: Autor

5 PROJETO DE DEFASADORES COM O ELEMENTO AJUSTÁVEL CONCENTRADO

Neste capítulo será abordado o projeto de defasadores ajustáveis utilizando o titanato de estrôncio e bário como elemento ajustável concentrado.

O projeto dos defasadores tem como objetivo identificar as dimensões físicas dos dispositivos, bem como os efeitos das propriedades do BST na resposta dos defasadores. Este projeto será baseado na tunabilidade dos filmes, obtida experimentalmente, e nas perdas reportadas na literatura do BST.

Em função dos resultados da simulação, o processo de fabricação dos defasadores será apresentado, identificando todas as etapas de fabricação, assim como os pontos críticos que esperamos encontrar.

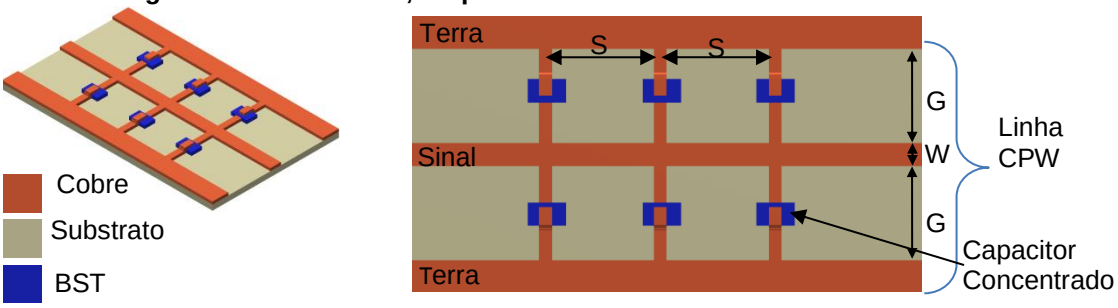
5.1 Projeto de defasadores ajustáveis baseados em linhas de transmissão CPW operando a 60 GHz.

Dado que a fabricação de defasadores distribuídos não obteve sucesso devido às pequenas dimensões (1 μm) das tiras de cobre do plano de blindagem, optou-se por realizar um novo projeto baseado em uma linha de transmissão coplanar (CPW), carregada periodicamente ao longo de seu comprimento com varactores de BST. Esta opção é justificada pela maior dimensão dos capacitores, em comparação com a linha distribuída, onde se espera que o cobre sirva como semente para o crescimento de um BST policristalino.

O projeto dos defasadores foi baseado no trabalho de Chen (CHEN; LI, 2009). O carregamento da linha foi realizado por um capacitor de placas paralelas de cobre utilizando o BST como dielétrico. Ela apresenta dois estados extremos, estado atuado e não atuado. No estado não atuado o campo elétrico contínuo no capacitor é nulo. Já o estado atuado um campo elétrico constante máximo é aplicado entre as placas paralelas do capacitor variando, consequentemente, sua permissividade elétrica. Para o projeto do defasador, os estados intermediários não são considerados, sendo os extremos necessários para determinar a defasagem

máxima. A Figura 46 apresenta um trecho da linha de comprimento S, carregada com um capacitor concentrado entre a linha de sinal e de terra.

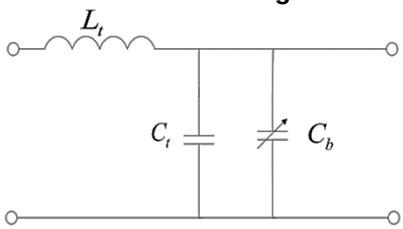
Figura 46 – Representação de um trecho de linha CPW um capacitor concentrado colocado entre o sinal e o terra da linha de transmissão. G e W são o distância entre a linha de terra e o sinal e a largura da linha central, respectivamente.



Fonte: Autor

Este trecho de linha de transmissão de comprimento *S* pode ser aproximado por um circuito concentrado composto de uma indutância por unidade de comprimento L_t e uma capacitância por unidade de comprimento C_t relativos a linha de transmissão, e C_b é a capacitância do varactor de BST, como mostra a Figura 47.

Figura 47 – Modelo de uma linha de transmissão carregada com um capacitor variável.



Fonte: Autor

Onde C_t, L_t e Cb podem ser obtidos por:

$$C_t = \frac{\sqrt{\varepsilon_{r\,eff}}}{cZ_0} \tag{21}$$

$$L_t = C_t {Z_0}^2 \tag{22}$$

$$C_b = S\left(\frac{L_t}{Z_{Lu}^2} - C_t\right) \tag{23}$$

Onde Z_0 e $\varepsilon_{r\,eff}$ são a impedância e a permissividade efetiva da linha CPW não carregada (C_b=0), *c* é a velocidade da luz, e Z_{Lu} é a impedância da linha carregada não atuada.

Já o comprimento do trecho de linha *S* pode ser obtido pela equação (24):

$$S = \frac{Z_{Lu}}{\pi f_B \sqrt{L_t(C_r L_t - (C_r - 1)C_t Z_{Lu}^2)}} \tag{24}$$

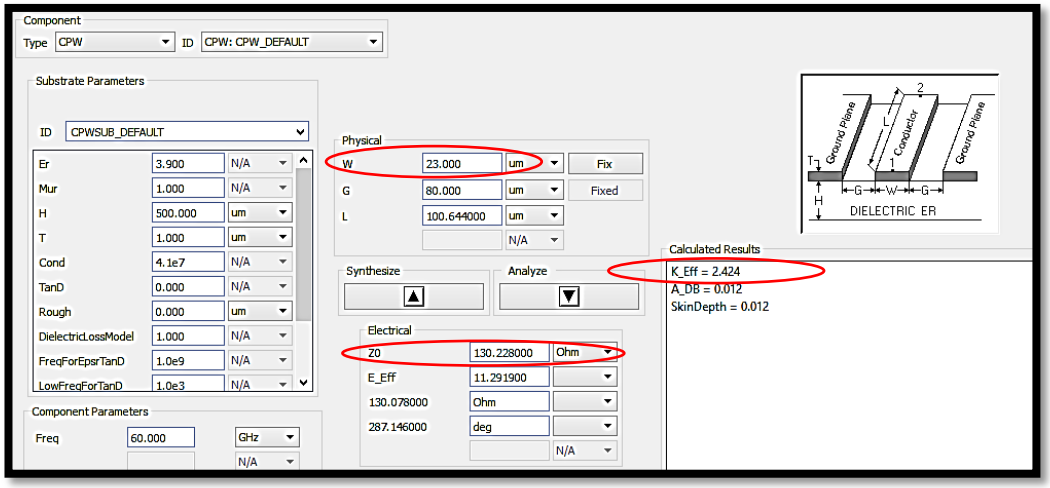
A primeira etapa no projeto dos defasadores é a definição de suas geometrias físicas (W e G), e o tipo de substrato sobre o qual a linha de transmissão será fabricada. O cálculo da primeira estimativa das geometrias foi realizado utilizando o programa LineCalc do ADS (Keysight).

<u>Parâmetros de entrada no LineCalc:</u>

- ✓Pitch de 100 μm (distância entre o terra e o centro sinal);
- ✓Tipo de substrato utilizado: Vidro (ε=3,9);
- ✓Espessura do substrato (H) = 500 μm;
- ✓Espessura do metal (T) = 2 μm;
- ✓Impedância da linha (Z_0) =130 Ω;
- ✓Gap entre terra e sinal (G) = 80 μm.

Em função destes parâmetros pudemos obter o ε_{eff} da linha não carregada e a largura da linha de sinal (W) de 2,424 e 23 μm respectivamente. A distância entre a linha do terra e do sinal (G) foi fixada em 80 μm para que a linha central não fosse muito pequena. A Figura 48 mostra a simulação realizada destacando os valores obtidos, assim como a impedância da linha.

Figura 48 – Simulação realizada no LineCalc do ADS para obtenção da permissividade efetiva da linha não carregada e da largura da linha central da CPW. São destacados os valores da impedância da linha e os respectivos valores calculados.



Fonte: Autor

5.1.1 Simulação de uma linha carregada ideal

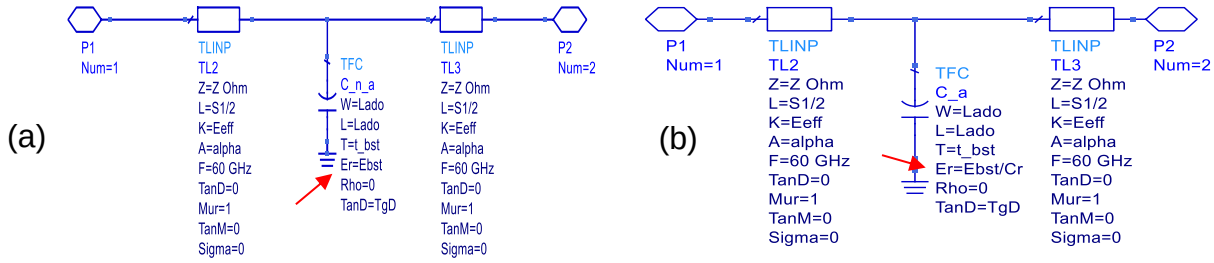
As simulações da linha carregada levarão em consideração os parâmetros S da linha de transmissão (EISENSTADT; EO, 1992). Define-se que os parâmetros S(1,1) e S(3,3) são relacionados à reflexão da linha de transmissão nos estados não atuado e atuado, respectivamente. Os parâmetros S(2,1) e S(4,3) são referentes a transmissão da linha de transmissão nos estados não atuado e atuado, respectivamente.

Tomando por base estes valores previamente definidos no lineCalc para uma linha não carregada, foi criado no ADS o modelo da linha carregada, apresentado na Figura 49. Este modelo é composto por dois trechos de linha de transmissão (linha tipo TLINP no ADS) de comprimento S/2, impedância Z_0 = 130 Ω, ε_{eff} = 2,4 e alpha (constante de atenuação) = 0. O capacitor de placas paralelas é modelado pelo componente TFC (*thin film capacitor*). Os parâmetros inseridos neste modelo foram: o lado do capacitor, calculado em função de C_b; a permissividade do filme de BST; e sua respectiva tunabilidade (*Cr*). As características do BST utilizadas nas simulações foram: $\varepsilon_{máx\ 0V}$ = 310, $\varepsilon_{min\text{-}40V}$=200, tunabilidade=1,44. Estas características correspondem ao filme fabricado com os seguintes parâmetros de deposição: potência de rf de 150 W, temperatura de deposição de 500°C, FPO de 10% e uma pressão de processo de 30 mTorr.

Por se tratar de uma linha de transmissão sem perdas, o objetivo deste passo é obter a maior variação de fase por comprimento de linha (FOM_1) dado em º/mm.

As variáveis utilizadas para otimizar a FOM_1 foram: Frequência de Bragg (F_b); Impedância da linha não carregada (Z_0) e a impedância da linha carregada (Z_{lu}). Esta otimização foi realizada de modo a manter as perdas de reflexão abaixo de -10 dB.

Figura 49 – Modelo de trecho de linha base de tamanho S nos estados não atuado (a) e atuado (b).

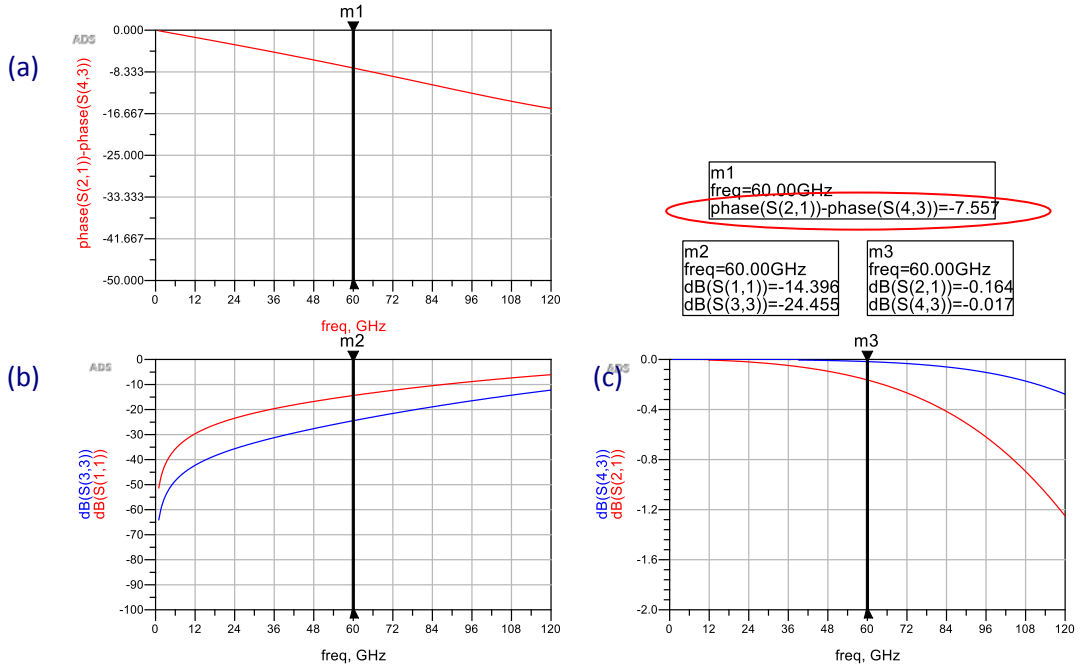


Fonte: Autor

Os parâmetros S da linha de transmissão e a diferença de fase obtida após a otimização da FOM_1 são apresentados na Figura 50. Nesta figura se pode observar que a diferença de fase ($\Delta\varphi$) da onda transmitida entre o estado não atuado (S(2,1)) e o estado atuado (S(4,3)) foi de 7,56º e que as perdas por reflexão (S(1,1) e S(3,3)) foram mantidas abaixo de -10 dB. Esta otimização resultou em uma FOM_1 de 66,32º/mm, referente a um trecho de linha de 114 μm. A impedância da linha carregada e da frequência de Bragg que resultam neste resultado são 40 Ω e 140 GHz respectivamente.

Este trecho de linha base de 114 μm foi repedido 47 vezes para se obter uma defasagem de 360º, resultando em uma linha de 5,36 mm.

Figura 50 – Resultados da otimização para uma linha carregada ideal nos estados atuado (azul) e não atuado (vermelho). (a) Diferença de fase, (b) energia perdida por reflexão e (c) energia transmitida.



Fonte: Autor

5.1.2 Simulação de uma linha carregada real

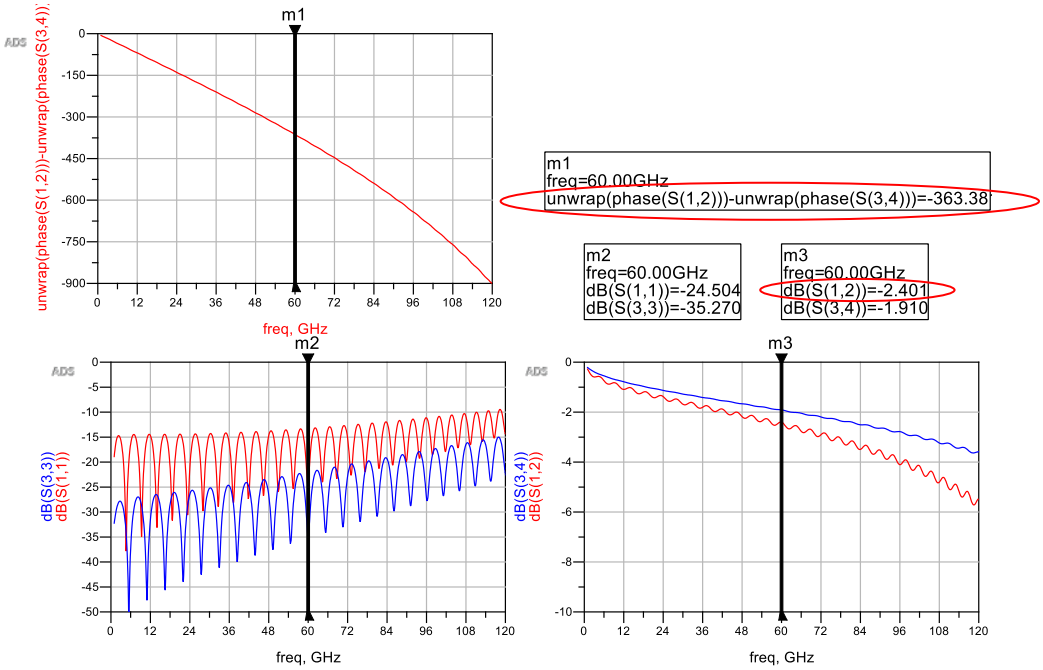
A metodologia quanto à inserção de perdas no modelo simulado foi a seguinte. Primeiramente foram adicionadas as perdas na linha de transmissão, seguido pela adição de perdas no BST, levando em consideração os valores reportados na literatura.

Ao final do modelamento real dos defasadores será apresentado um estudo sobre os efeitos das perdas no dielétrico (BST) sobre a figura de mérito (FOM) do dispositivo, definida como sendo a defasagem em razão das perdas do defasador, dada em graus por dB (º/dB).

As linhas de transmissão CPW fabricadas em nosso laboratório sobre substrato de vidro apresentam perdas de transmissão de 0,4 dB/mm. Em função disto os valores de perda foram ajustados no ADS para que a perda de transmissão do modelo da linha fosse igual a 0,4 dB/mm. Para uma linha de 5,3 mm a perda de inserção associada à linha de transmissão é de 2,4 dB para o estado não atuado, como destacado na Figura 51. A defasagem deste defasador também é destacada nesta

figura. Também se pode observar que as perdas por transmissão para o defasador no estado atuado (S(4,3)) são menores que no estado não atuado. Isto se deve ao fato da impedância característica do defasador neste estado estar mais próxima de 50 Ω, reduzindo, consequentemente, suas perdas por reflexão. Este comportamento também pode ser observado na Figura 50(c).

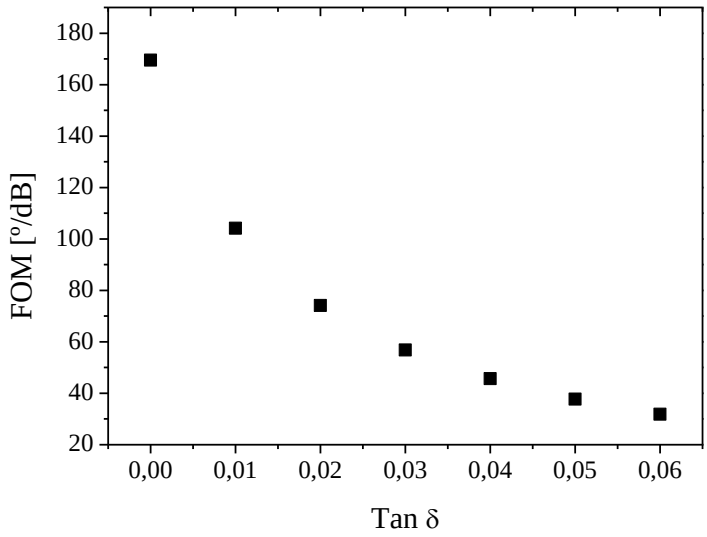
Figura 51 – Simulação da um defasador de 360º com a inserção de perdas na linha de transmissão. Em azul estado atuado e em vermelho estado não atuado.



Fonte: Autor

Por fim foram adicionadas as perdas no BST, e o estudo sobre seus efeitos na figura de mérito do defasador são apresentados na Figura 52. Os valores utilizados como tangente de perda do BST foram baseados no artigo de (ZHU; YANG; XU, 2012) que reporta tangentes de perda (tan δ) menores que 0,01 e no artigo de (BAO et al., 2008) que reporta tan δ entre 0,03 e 0,01. Os valores simulados foram variados de 0,01 a 0,06.

Figura 52 – Figura de mérito em função da tangente de perda do filme fino de BST.



Fonte: Autor

Pode-se verificar nesta figura que, como esperado, o aumento da tan δ do BST reduz a figura de mérito do defasador projetado. Na Tabela 12 é realizada a comparação de diversas características do dispositivo projetado como o estado da arte de defasadores utilizando o BST como elemento sintonizável. Esta comparação é realizada em função da variação total de fase ($\Delta\varphi$) do dispositivo, dada em graus; da transmissão da linha (S(2,1)) mínima, dada em dB; da figura de mérito (FOM), dada em graus por dB; da área do dispositivo, dada em milímetros quadrados; e, por fim, da máxima tensão aplicada para a obtenção da variação de fase. Se nota nesta tabela que mesmo superestimando as perdas do BST (tan δ=0,06) foi possível obter um defasador com área de 1,4 mm^2, uma tensão de atuação de 40 V e uma FOM de 30 º/dB, resultados estes que são compatíveis com aqueles reportados na literatura.

Tabela 12 – Comparação entre o estado da arte de defasadores utilizando BST.

Referência	$\Delta\varphi$ [º]	S(2,1) min [dB]	FOM [º/dB]	Área [mm^2]	V máx [V]
(KOZYREV et al., 2001)	220	-10	22	33,4	320
(VÉLU et al., 2007)	275	-33	8	/	30
PAOLIS et al., 2014	150	-5,9	25	1,2	90
Este trabalho	360	-12	30	1,3	40

Fonte: (PAOLIS et al., 2014)

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho as propriedades foram obtidas algumas propriedades físico-químicas e elétricas de filmes finos de $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ (BST) obtidos por sputtering. Estas propriedades foram correlacionadas com o tipo de substrato sobre o qual o filme foi depositado, e com os diversos parâmetros de deposição variados. Os parâmetros de deposição variados foram a potência de rf, a pressão de processo, a temperatura de deposição e a fração parcial de oxigênio. Foram utilizados substratos de Si (100), cobre obtido por sputtering, cobre obtido por eletrodeposição e cobre massivo.

A caracterização da composição química pela técnica de RBS revelou que não há variações substanciais na composição química dos filmes em função dos parâmetros de processo estudados e a estequiometria dos filmes produzidos fica próxima daquela do alvo utilizado.

A técnica de DRX permitiu determinar que o aumento da energia associada à deposição dos filmes de BST, composta pela soma da energia fornecida pelo sistema de aquecimento das amostras e pela fornecida pela potência de rf, está diretamente relacionada com a cristalinidade dos filmes, levando em consideração o plano (100). O aumento da pressão de deposição por sua vez, apesar de reduzir a energia associada a deposição dos filmes por conta da redução do livre caminho médio dentro do sistema de deposição, aumenta a cristalinidade dos filmes. O tratamento térmico dos filmes depositados sobre silício se mostrou eficaz na cristalização do BST, no entanto quando efetuado em substrato de cobre oxidou o substrato. Para realizar o tratamento térmico dos filmes depositados sobre cobre um sistema de controle da pressão parcial de O_2 dentro do forno de tratamento térmico deve ser implementado.

Em relação aos tipos de substratos utilizados, o cobre induziu maior cristalização dos filmes quando comparado com o silício. Também foi observado que a cristalinidade do BST é influenciada pelo tipo de cobre sobre o qual ele é depositado. Dentre os tipos de cobre utilizados o massivo (bulk) é o mais cristalino, sendo o filme fino de BST depositado sobre ele o que apresentou maior cristalinidade.

A permissividade elétrica e a tunabilidade do BST, propriedades de extrema importância para a concepção de defasadores ajustáveis, foi obtida por curvas

capacitância *vs* tensão a 1 MHz de capacitores de placas paralelas de cobre utilizando o BST como dielétrico. Este experimento nos permitiu verificar a influência dos parâmetros de deposição na tunabilidade e na permissividade elétrica dos filmes. Tunabilidades de até 1,44 para uma permissividade elétrica relativa de 310 foram obtidas com a otimização dos parâmetros de deposição. As curvas *C-V* também permitiram verificar que o material resulta em paraelétrico ou ferroelétrico a temperatura ambiente, dependendo das condições de deposição. Em função destes resultados os parâmetros de deposição mais indicados à fabricação dos defasadores foi: potência de rf de 150 W, temperatura de deposição 500ºC, pressão de 30 mTorr e fluxo parcial de oxigênio de 10%.

Foi fabricado um defasador utilizando o BST como elemento ajustável de forma distribuída, porém como este tipo de dispositivo necessita de um substrato com linhas de cobre muito finas (1 μm) fazendo com que o material depositado sobre elas resultasse em amorfo. Desta forma modificamos o projeto para um defasador com o elemento ajustável concentrado, permitindo a deposição do BST sobre áreas de cobre maiores. Esta linha foi projetada e simulada, resultando em um defasador com área de 1,3 mm^2 e uma figura de mérito de 30 º/dB, compatíveis com o estado da arte.

À continuidade deste trabalho os defasadores projetados devem ser fabricados, possibilitando a caracterização da tangente de perda do BST (tan δ). Caso as perdas sejam elevadas, um caminho a seguir é o tratamento térmico dos filmes em atmosfera controlada. Para tanta, um sistema de controle da pressão parcial de O_2 deve ser implementado no forno de tratamento térmico, evitando assim a oxidação do cobre. Acredita-se que este tratamento, além de aumentar a cristalinidade dos filmes, irá diminuir as cargas no dielétrico.

7 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

ACIKEL, B. **High Performance Barium Strontium Titanate Varactor Technology for Low Cost Circuit Applications**. [s.l.] University of California, 2002.

BAO, P. et al. Barium strontium titanate thin film varactors for room-temperature microwave device applications. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 41, n. 6, p. 063001, 21 mar. 2008.

BASKARAN, A.; SMEREKA, P. Mechanisms of Stranski-Krastanov growth. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 4, p. 044321, 27 fev. 2012.

BIGLARBEGIAN, B. et al. **A Wideband 90° continuous phase shifter for 60GHz phased array transceiver in 90nm CMOS technology**, 2009.

BOVADILLA, R. A. G. **Defasador baseado em MEMS distribuídos para aplicações em ondas milimétrica**. [s.l.] Dissertação apresentada à Escola politécnica da Universidade de São Paulo, 2013.

BRAGG, W. H.; BRAGG, L., W. The Reflection of X-rays by Crystals. **proceedings of the royal society A**, v. 88, p. 428–438, 1913.

C. FRITZSCH et al. **Microwave Integrated Circuits Conference (EuMIC), 2011 EuropeanMicrowave Integrated Circuits Conference (EuMIC), 2011 European**, 2011.

CHEN, A.; WU, P. **Design of beam steering system in phased array based on DSP**. 2009 3rd IEEE International Symposium on Microwave, Antenna, Propagation and EMC Technologies for Wireless Communications. **Anais**...IEEE, out. 2009Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=5355896>. Acesso em: 25 jun. 2014

CHEN, A. X.; LI, Y. Design of low-loss distributed MEMS phase shifter. **Proceedings - 2009 3rd IEEE International Symposium on Microwave, Antenna, Propagation and EMC Technologies for Wireless Communications, MAPE 2009**, v. 2, n. 60831001, p. 623–626, 2009.

CHU, W.-K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M.-A. **Backscattering Spectrometry x**. [s.l.] Academic Press Inc., 1978.

COLLIN, R. E. **Fondations for Microwave Engineering**. [s.l.] McGraw-Hill, 1992.

EISENSTADT, W. R.; EO, Y. S-Parameter-Based IC Interconnect. **Transactions on components, Hybrids, and Manufacturing Technology**, v. 15, n. 4, p. 483–490, 1992.

FAN, Y. et al. Microstructure and electrical properties of Mn-doped barium strontium titanate thin films prepared on copper foils. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 22, p. 6531–6535, set. 2010.

FANG, W.; WICKERT, J. A. Determining mean and gradient residual stresses in thin films using micromachined cantilevers. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, v. 6, n. 3, p. 301–309, 1 set. 1996.

FARDIN, E. A. et al. Enhanced tunability of magnetron sputtered Ba[sub 0.5]Sr[sub

0.5]TiO[sub 3] thin films on c-plane sapphire substrates. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 2, p. 022901, 1 jul. 2006.

FERRARI, P.; REHDER, G. **Ligne de transmission haute fréquence accordable**1 P. Ferrari and G. Rehder, Patente internacional n°. WO/2012/032269, Data da publicação 15.03.2012 (n.d.)., [s.d.].

FERRARI, P.; REHDER, G.; BENECH, P. **Ligne de transmission haute fréquence accordable**, [s.d.].

FRANC, A. et al. A Lossy Circuit Model Based on Physical Interpretation for Integrated Shielded Slow-Wave CMOS Coplanar Waveguide Structures. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. 61, n. 2, p. 754–763, fev. 2013.

FRANK, F. C.; VAN DER MERWE, J. H. One-Dimensional Dislocations. I. Static Theory. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 198, n. 1053, p. 205–216, 15 ago. 1949.

FULTZ, B.; HOWE, J. **Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.

GAEBLER, A. et al. Investigation of high performance transmission line phase shifters based on liquid crystal. **Proceedings of the 39th European Microwave Conference**, p. 594–597, 2009.

GONG, S.; SHEN, H.; BARKER, N. S. A 60-GHz 2-bit Switched-Line Phase Shifter Using SP4T RF-MEMS Switches. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. 59, n. 4, p. 894–900, abr. 2011.

GUINIER, A.; FOURNET, G. **Small Angle Scattering of X-Rays.** [s.l.] Wiley, New York, 1955.

HAKKI, B. W.; COLEMAN, P. D. A dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Milimeter Range. **IRE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. 8, n. 4, p. 402–410, 1960.

HONG-TEUK KIM et al. V-band 2-b and 4-b low-loss and low-voltage distributed MEMS digital phase shifter using metal-air-metal capacitors. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. 50, n. 12, p. 2918–2923, dez. 2002.

HORIKAWA, T. et al. Dielectric Properties of (Ba, Sr)TiO3 Thin Films Deposited by RF Sputtering. **japanese journal of appied physics**, v. 32, p. 4126–4130, 1993.

HUANG, T. C.; PREDECKI, P. K. Grazing-Incidence X-ray technique for surface, interface, and thin-film Analysis. **JCPDS - international centre for difraction data**, 1997.

IM, J. et al. Composition-control of magnetron-sputter-deposited (Ba[sub x]Sr[sub 1−x])Ti[sub 1+y]O[sub 3+z] thin films for voltage tunable devices. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 5, p. 625, 31 jan. 2000.

JACKSON, G. N. R.F. Sputtering. **Thin Solid Films**, v. 5, p. 209–246, 1970.

JACKSON, J. D. **Eletrodinâmica Clássica**. [s.l.] Editora Guanabara, 1983.

KINGON, A. I.; SRINIVASAN, S. Lead zirconate titanate thin films directly on copper electrodes for ferroelectric, dielectric and piezoelectric applications. **Nature**

Materials, v. 4, n. 3, p. 233–237, 20 fev. 2005.

KISHIMOTO, S. et al. **A 60-GHz band CMOS phased array transmitter utilizing compact baseband phase shifters**. 2009 IEEE Radio Frequency Integrated Circuits Symposium. **Anais**...IEEE, jun. 2009Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=5135525>. Acesso em: 13 jan. 2014

KOZYREV, A. B. et al. Ferroelectric (Ba,Sr)TiO3 thin-film 60-GHz phase shifter. **Technical Physics Letters**, v. 27, n. 12, p. 1032–1034, dez. 2001.

KROWNE, C. M.; KIRCHOEFER, S. W.; POND, J. M. Anisotropic permittivity extraction from phase propagation measurements using an anisotropic full-wave Green's function solver for coplanar ferroelectric thin film devices. **2000 IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest (Cat. No.00CH37017)**, v. 2, p. 1193–1196, 2000.

Kurzweilai. Disponível em: <http://www.kurzweilai.net/graphene-based-nano-antennas-may-enable-nanonetworks-terabits-per-second-wireless-communications>. Acesso em: 1 abr. 2016.

LAUGHLIN, B.; IHLEFELD, J.; MARIA, J.-P. Preparation of Sputtered (Bax,Sr1-x)TiO3 Thin Films Directly on Copper. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 9, p. 2652–2654, set. 2005.

LEE, V. et al. Switching Reliability and Switching Speed of Barium Strontium Titanate (BST) BAW Devices. **Proceedings of the 44th European Microwave Conference**, p. 500–503, 2014.

LI, S. et al. Influence of deposition parameters on preferred orientation of RF magnetron sputtered BST thin films. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 19, n. 3, p. 223–226, 19 abr. 2007.

LI, S. Z. et al. The preparation and refractive index of BST thin films. **Physica B: Condensed Matter**, v. 403, n. 17, p. 2618–2623, ago. 2008.

LÓPEZ, L. . et al. Ba0.5Sr0.5TiO3 thin films deposited by PLD on SiO2/Si RuO2/Si and Pt/Si electrodes. **Thin Solid Films**, v. 373, n. 1, p. 49–52, 2000.

MADOU, M. J. **Fundamentals of Microfabrication and Nanotechnology**. third ed. .: CRC Press, 2011.

MAHAN, J. E. **Physical Vapor Deposition of Thin Films**. [s.l.] Wiley, 2000. v. -1

MENG, Q. et al. Ferroelectric thin-film characterization using a coplanar waveguide bandstop filter. **Physica Status Solidi (a)**, v. 203, n. 2, p. 379–385, fev. 2006.

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, n. 5, p. 608–611, 2008.

NOYAN, I. C.; HUANG, T. C.; YORK, B. R. Residual stress/strain analysis in thin films by X-ray diffraction. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 20, n. 2, p. 125–177, jan. 1995.

PADMINI, P. et al. Realization of high tunability barium strontium titanate thin films by rf magnetron sputtering. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 20, p. 3186, 15 nov. 1999.

PAOLIS, R. DE et al. Characterization of Ferroelectric BST MIM Capacitors up to 65 GHz for a Compact Phase Shifter at 60 GHz. **Proceedings of the 44th European Microwave Conference**, p. 492–495, 2014.

PARK, B. H. et al. Effects of very thin strain layers on dielectric properties of epitaxial Ba[sub 0.6]Sr[sub 0.4]TiO[sub 3] films. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 4, p. 533, 22 jan. 2001.

PARK, Z.; LIN, J. A Beam-Steering Broadband Microstrip Antenna for Noncontact Vital Sign Detection. **IEE antennas and wireless propagation letters**, v. 10, p. 235–238, 2011.

PATTERSON, A. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. **Physical Review**, v. 56, n. 10, p. 978–982, 15 nov. 1939.

PENNING, F. M.; MOUBIS, J. H. A. Eine Neutronenröhre Ohne Pumpvorrichtung. **Physica**, v. 4, n. 11, p. 1190–1199, 1937.

PERVEZ, N. K.; HANSEN, P. J.; YORK, R. A. High tunability barium strontium titanate thin films for rf circuit applications. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 19, p. 4451, 8 nov. 2004.

PROESSDORF, A. et al. Volmer-Weber growth of AlSb on Si(111). **Applied Physics Letters**, v. 102, n. 4, p. 041601, 28 jan. 2013.

RAJAMANI, A.; BERESFORD, R.; SHELDON, B. W. Intrinsic stress evolution in aluminum nitride thin films and the influence of multistep processing. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 23, p. 3776, 3 dez. 2001.

REHDER, G. **Propriedades Termo-Mecânicas de filmes finos de a-SiC:H e SiOxNy e desenvolvimento de MEMS**. [s.l.] .Tese (doutorado), Escola politécnica da Universidade de São Paulo, 2008.

SAHA, S. et al. Anomalous leakage current characteristics of Pt/(Ba0.75, Sr0.25)Ti1+yO3+z/Pt thin films grown by metalorganic chemical vapor deposition. **Applied physics letters**, v. 83, n. 7, p. 1414–1416, 2003.

SCHAFRANEK, R. et al. Influence of sputter deposition parameters on the properties of tunable barium strontium titanate thin films for microwave applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 8, p. 1433–1442, maio 2009.

SHAW, T. M. et al. The effect of stress on the dielectric properties of barium strontium titanate thin films. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 14, p. 2129, 1999.

Simnra. Disponível em: <http://home.rzg.mpg.de/~mam/Download.html>. Acesso em: 1 maio. 2016.

SOUZA, I. A. et al. Structural and dielectric properties of Ba0.5Sr0.5(SnxTi1−x)O3 ceramics obtained by the soft chemical method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 477, n. 1-2, p. 877–882, maio 2009.

SRIVASTAVA, A. et al. Enhanced electrical properties of Ba[sub 0.5]Sr[sub 0.5]TiO[sub 3] thin films grown by ultraviolet-assisted pulsed-laser deposition. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 19, p. 3002, 1999.

STEINHAUER, D. E. et al. Imaging of microwave permittivity, tunability, and damage recovery in (Ba, Sr)TiO[sub 3] thin films. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 20, p. 3180, 15 nov. 1999.

STEINMAN, A. H. et al. **Beam steering in pulsed “doppler” ultrasound velocity estimation**. IEEE Ultrasonics Symposium, 2004. **Anais**...IEEE, 2004Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=1418163>. Acesso em: 25 jun. 2014

STEMMER, S. et al. Accommodation of nonstoichiometry in (100) fiber-textured (Ba[sub x]Sr[sub 1−x])Ti[sub 1+y]O[sub 3+z] thin films grown by chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**, v. 74, n. 17, p. 2432, 26 abr. 1999.

STONEY, G. 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.

SUCHER, M.; FOX, J.; WIND, M. **Handbook of Microwave and Measurements**. 3. ed. [s.l: s.n.].

TAGANTSEV, A. K. et al. Ferroelectric Materials for Microwave Tunable Applications. **Journal of electroceramics**, v. 11, p. 5–66, 2003.

TSAI, M.-D.; NATARAJAN, A. **60GHz passive and active RF-path phase shifters in silicon**. 2009 IEEE Radio Frequency Integrated Circuits Symposium. **Anais**...IEEE, jun. 2009Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=5135527>. Acesso em: 13 jan. 2014

VÉLU, G. et al. CHARACTERIZATION OF FERROELECTRIC FILMS UP TO 60 Ghz: APPLICATION TO PHASE SHIFTERS. **Integrated Ferroelectrics**, v. 93, n. 1, p. 110–118, 11 dez. 2007.

VON PREISSIG, F. J. Applicability of the classical curvature-stress relation for thin films on plate substrates. **Journal of Applied Physics**, v. 66, n. 9, p. 4262, 1 nov. 1989.

WANG, Y. G. et al. Near-Field Imaging of the Microwave Dielectric Properties of Single-Crystal PbTiO3 and Thin-Film Sr1− xB xTiO3. **MRS Proceedings**, v. 603, p. 289, 10 fev. 2011.

WEHNER, G. K. Sputtering by Ion Bombardment. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 101, n. 3, p. 803–804, 22 dez. 1963.

WOLF, I. DE. Micro-Raman spectroscopy to study local mechanical stress in silicon integrated circuits. **Semiconductor Science and Technology**, v. 11, n. 2, p. 139–154, 1 fev. 1996.

XU, H.; PERVEZ, N. K.; YORK, R. A. Tunable microwave integrated circuits using BST thin film capacitors with device structure optimization. **Integrated Ferroelectrics**, v. 77, n. 1, 11 out. 2005.

YORK, R. et al. **Microwave integrated circuits using thin-film BST**. ISAF 2000. Proceedings of the 2000 12th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (IEEE Cat. No.00CH37076). **Anais**...IEEE, 2000Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/articleDetails.jsp?arnumber=941540>. Acesso em: 25 abr. 2016

ZHANG, R. T. et al. Wet chemical etching method for BST thin films annealed at high temperature. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 21, p. 6697–6700, ago. 2008.

ZHIGALINA, O. M. et al. Influence of Crystallization Process on Structural State of CSD BST Thin Films. **Ferroelectrics**, v. 335, n. 1, p. 13–21, jul. 2006.

ZHU, G.; YANG, Z.; XU, H. The properties of Ba0.5Sr0.5TiO3 thin film prepared by RF magnetron sputtering from powder target. **Vacuum**, v. 86, n. 12, p. 1883–1885, jul. 2012.

APÊNDICE A – Estresse residual em filmes finos

Filmes finos em geral apresentam algum tipo de estresse (tensão mecânica), independente da técnica de deposição utilizada, decorrente de fenômenos ligados tanto a fatores internos quanto externos à estrutura do material obtido, podendo acarretar defeitos como, por exemplo, craquelamento e delaminação do filme.

O estresse intrínseco, também chamado de estresse de crescimento, é produzido durante a deposição / crescimento do filme. Para entender o surgimento deste tipo de estresse se pode analisar os três modelos de crescimento de filmes finos.

No modelo de **Frank – van der Merwe** (FRANK; VAN DER MERWE, 1949) os adátomos se depositam preferencialmente na superfície do substrato, formando uma camada atómica sobre todo o substrato antes da formação da segunda camada atómica. Neste modelo bi-dimensional camadas atómicas são depositadas uma após a outra. O modelo de **Volmer – Weber** (PROESSDORF et al., 2013) prevê que a interação entre os adátomos é mais forte que a interação entre os adátomos e o substrato, levando a formação de ilhas de crescimento. A superfície do substrato só será completamente preenchida quando ilhas de crescimento vizinhas se encontrarem. Já no modelo de **Stranski - Krastanov** (BASKARAN; SMEREKA, 2012) é um processo intermediário, onde inicialmente algumas camadas atómicas recobrem por completo a superfície do substrato seguidas pela formação das ilhas de crescimento**.**

Utilizando o modelo de crescimento de filmes de Volmer-Weber como ponto de partida, os átomos que estão sendo depositados na superfície do substrato (adátomos) não ocuparão o estado de menor energia imediatamente. Caso a taxa de deposição seja muito elevada, ou a mobilidade dos adátomos seja baixa, eles podem ficar aprisionado pelos novos adátomos que chegam ao substrato, gerando estresse. Outra fonte de estresse intrínseco é gerada ao ocorrer o encontro das ilhas de deposição, formadas a partir dos sítios ativos da superfície do substrato, sendo a energia relacionada com esse novo contorno de grão associada à formação de estresse intrínseco. Outros tipos de estresse intrínseco são: diferença entre parâmetro de rede do filme e substrato; impurezas, tanto intersticiais quanto substitucionais, causando pontos de contração/expansão associados a esses (MADOU, 2011).

Já o estresse extrínseco é proveniente de fatores externos, sendo o estresse térmico o mais comum. O termo estresse residual representa a soma do estresse intrínseco e extrínseco presentes no filme e definidos a seguir.

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

$$\sigma = \left(\frac{E_f}{1 - v_f}\right)(a_f - a_s)(T_d - T_r) \qquad (25)$$

Onde:

σ =Estresse térmico do filme;

$\mathrm{E_f}$ =Módulo de elasticidade do filme;

v_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 estresse residual pode causar a curvatura do substrato, a qual, dependendo da sua classificação (compressivo ou tensivo), como apresentado na Figura 53, causará uma curvatura positiva ou negativa do substrato. No caso do estresse compressivo o substrato é comprimido pela expansão do filme paralelamente a superfície, podendo causar defeitos como envergamento, bolhas e até mesmo a separação entre o filme e substrato. No estresse tensivo o substrato é tensionado pelo filme, podendo 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, e, portanto, maior a probabilidade de ocorrerem defeitos como os citados anteriormente.

Figura 53 – Deformação do substrato devido ao estresse residual compressivo ou tensivo.

Fonte: Autor

Existem diversas possibilidades para se quantificar o estresse como, por exemplo, as técnicas de medida do raio de curvatura do substrato (STONEY, 1909), fabricação de microestruturas suspensas (FANG; WICKERT, 1996), espectroscopia Raman (WOLF, 1996) e difração de raios X (NOYAN; HUANG; YORK, 1995). 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 utilizar equipamentos sofisticados como, por exemplo, um difratômetro de raios X, é a medida do raio de curvatura do substrato, a ser descrita em seguida, sendo essa, portanto, a técnica utilizada neste trabalho.

A determinação do estresse residual pela medida de curvatura do substrato se baseia no trabalho de Stoney (STONEY, 1909), que a princípio relacionou o estresse residual de películas metálicas com o raio de curvatura de um substrato circular. Trabalhos posteriores, como o de Preissig (VON PREISSIG, 1989), 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, no número de Poisson e no módulo de elasticidade do substrato, como apresentado a seguir.

$$\sigma = \left(\frac{1}{R_c}\right)\left(\frac{E_s}{6(1-v_s)}\frac{{d_s}^2}{d_f}\right) \qquad (26)$$

Onde:

σ =*Estresse* residual do filme;

E_s =Módulo de elasticidade do substrato;

υ_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 estresse 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.

$$\sigma = \left(\frac{1}{R_f} - \frac{1}{R_i}\right)\left(\frac{E_s}{6(1-\upsilon_s)}\frac{{d_s}^2}{d_f}\right) \quad (27)$$

Onde:

R_f = Raio de curvatura com o filme;

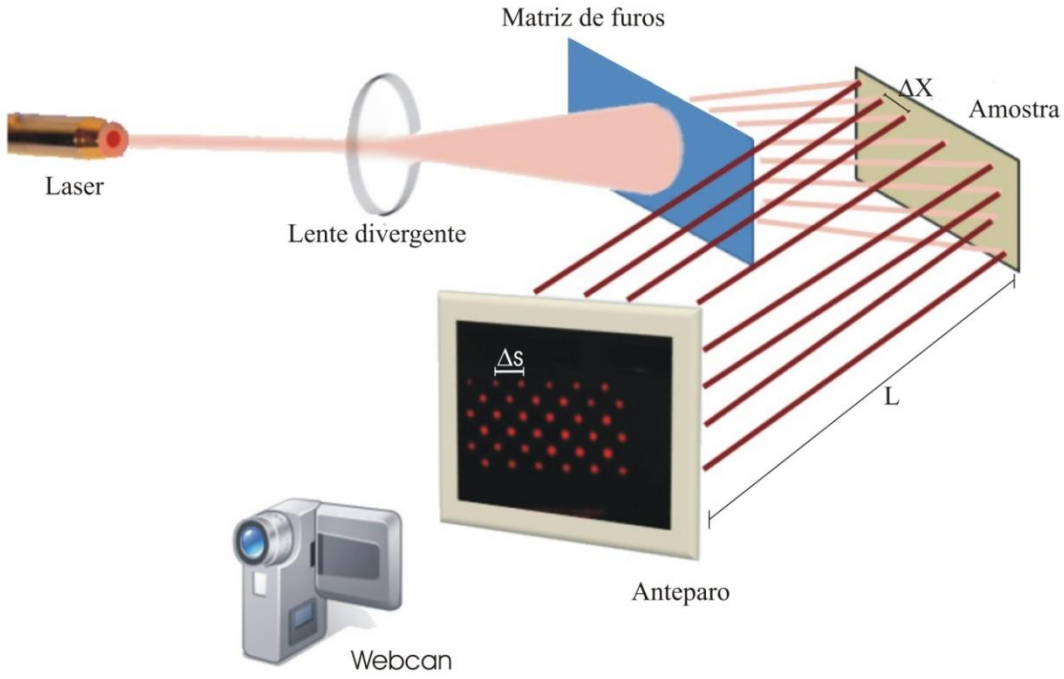
R_i = Raio de curvatura sem o filme.

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 em MatLab no próprio grupo de pesquisa por Rehder (REHDER, 2008), calcula a distância entre o centro desses pontos. Utilizando a equação de Stoney modificada, 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) se calcula o raio de curvatura do substrato. 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

igualmente em 6 linhas. 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 média entre a média das distâncias de cada linha, obtendo-se assim uma boa estatística. Isso possibilita utilizar um caminho óptico e uma distância entre os pontos na amostra relativamente pequenos.

Figura 54 – Diagrama esquemático do sistema de alavanca óptica utilizada nas medidas de raio de curvatura do substrato.



Fonte: (REHDER, 2008)

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

$$R_c = 2L\frac{\Delta X}{\Delta S - \Delta E} \qquad (28)$$

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 plano.

APÊNDICE B – A difração (311) do silício (100)

A técnica de difração de raios X por ângulo rasante, também conhecida como *grazing incicence*, consiste em fixar a um baixo ângulo a incidência de raios X e variar somente a posição do detector. Nessa configuração a profundidade de penetração dos raios X é reduzida, e uma maior área da superfície da amostra é iluminada, tornando a difração mais sensível à superfície da amostra. Nesta configuração experimental a reflexão em 56 º referente ao plano cristalino (311) do monocristal de silício é detectável.

Quando foram realizados os difratogramas dos filmes de BST depositado sobre silício (100), para algumas condições de processo foram observadas uma reflexão intensa e estreita referente a difração (311), como se pode observa na Figura 55 (a). No entanto, muitas vezes, ao tentar reproduzir tal difratograma, essa reflexão não era detectada. Isso ocorre pelo fato dela ser muito sensível a qualquer variação do ângulo no qual a amostra é colocada no porta-amostra do goniômetro. Para evitar a presença intermitente dessa difração se pode realizar a seguinte metodologia:

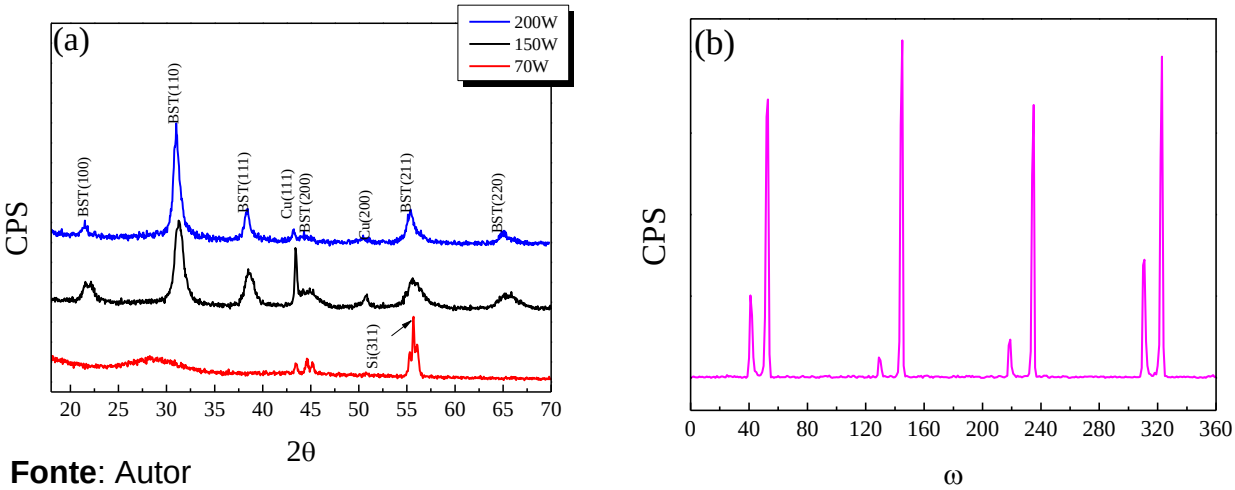
1. Fixar o goniômetro na posição da reflexão de interesse, que nesse caso é de 56 º;
2. Girar a amostra e contabilizar as contagens no detector de raios X em função do ângulo de rotação ω.

Realizando esse procedimento se obteve a Figura 55 (b) que apresenta 8 reflexões. As quatro reflexões mais intensas são referentes a radiação $k\alpha_1$ da fonte de radiação, já as outras de menor intensidade são referentes ao $k\alpha_2$ da fonte. Ao se fixar a amostra em um ângulo ω de mínimo, ou seja, onde não ocorra a reflexão (311), é possível eliminá-la.

O efeito deste procedimento é apresentado na Figura 56. Nessa figura primeiramente foi realizada um difratograma, identificado como df.1, com um tempo de contagem de 4 segundos e a amostra rodando a 30 RPM. Observa-se a presença da difração (311) do Si sobreposta com a (211) do BST. Em seguida 4 novos difratogramas (df. 2 a df.5) com ω fixo em 25 º, 120 º, 210 º e 300 º foram extraídos, com tempo de contagem de meio segundo. Nestes ângulos não ocorre a

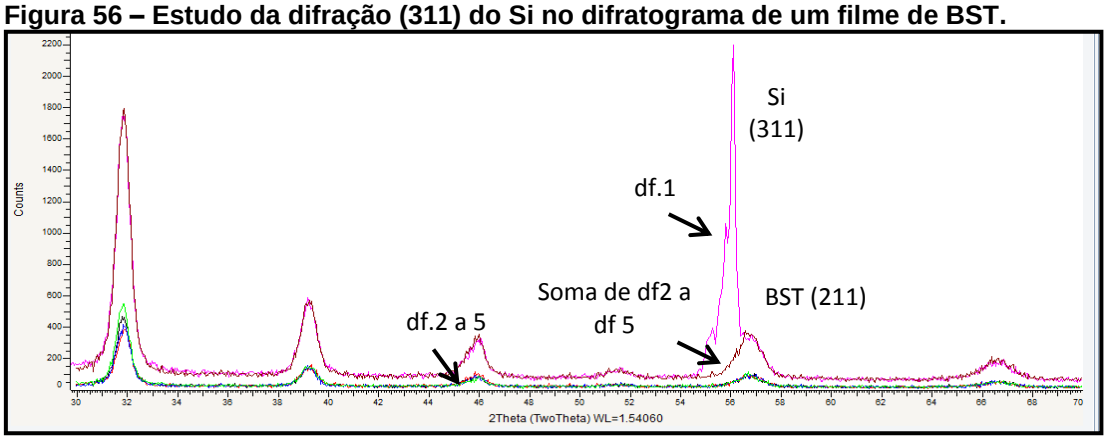
difração (311). Finalmente ao somar os quatro difratogramas em ω fixo se obtém a perfeita sobreposição do df.1, todavia, sem a presença da difração (311) do Si. A obtenção e soma dos quatro difratogramas com a amostra fixa teve exclusivamente interesses didáticos, e poderia ser substituída por um único difratograma, com tempo de contagem igual ao obtido com a amostra rodando.

Figura 55 – Difratograma dos filmes de BST depositados sobre filme fino de cobre obtido por sputtering para em função da potência de rf (a). Phi scan da difração (311) do silício com 2θ fixo em 56° (b).



Fonte: Autor

Figura 56 – Estudo da difração (311) do Si no difratograma de um filme de BST.



Fonte: Autor

APÊNDICE C – Trabalhos publicados ao longo do doutorado

- **M. V. Pelegrini**, J. M. Pinheiro, L. Amorese, G. P. Rehder, F. Podevin, P. Ferrari A. L. C. Serrano. *Technology Platform for mm-Wave Applications Metallic-nanowire-Membrane (MnM)*, European Microwave Week 2016 (EuMW), London, UK, October 3-7, 2016 – Accepted for oral presentation

- J. M. Pinheiro, **M. V. Pelegrini**, L. Amorese, P. Ferrari, G. P. Rehder, A. L. C. Serrano. *Nanowire-based Through Substrate Via for Millimeter-Wave Frequencies.* International Microwave Symposium 2016 (2016), San Francisco, EUA, may 22-27 – Invited to submit extended version IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques

- Gomes, L. A. G. ; **Pelegrini, M.V.** ; Ferrari P. ; Rehder, G. P. ; Serrano, A. L. C. . *60 GHz Antenna on Metallic Nanowired Membrane Substrate*. Progress In Electromagnetics Research Symposium, 2015, Prague. Proceedings of PIERS 2015 in Prague, July 6-9, 2015. Cambridge: The Electromagnetics Academy, 2015. p. 918-922.

- **Pelegrini, M.V.** ; Alvarado, M. A. ; Alayo, M. I. ; Pereyra, I. . *Deposition and characterization of AlN thin films obtained by radio frequency reactive magnetron sputtering*. Canadian Journal of Physics, v. 92, p. 940-942, 2014.

- Alvarado, M. A. ; **Pelegrini, M. V.** ; Pereyra, I. ; Assumpção, T. A. A. ; Kassab, L. R. P. ; Alayo, M. I. . *Fabrication and characterization of aluminum nitride pedestal-type optical waveguid*e. Canadian Journal of Physics, v. 92, p. 951-954, 2014.