Resumo de projeto: Estudo de filmes de nitreto de alumínio para aplicações em dispositivos supercondutores

Palavras-Chave: Magnetron Sputtering, Dispositivos supercondutores, Caracterização, Filmes finos

Autores/as:

Aluna: Agatha Sandes Dutra (IFGW/UNICAMP) (a258444@dac.unicamp.br)

Orientador: Francisco Rouxinol (IFGW/UNICAMP) (rouxinol@unicamp.br)

Introdução:

Os materiais piezoelétricos têm recebido atenção nas últimas duas décadas devido à sua aplicabilidade em várias tecnologias como osciladores, filtros, sensores transformadores e dispositivos SAWs para processamento de sinais. O Nitreto de Alumínio (AlN) destaca-se por apresentar uma larga banda de gap, elevada condutividade térmica e propriedades piezoelétricas significativas quando seu plano cristalino predominante é o 002 (Eixo c perpendicular ao plano).

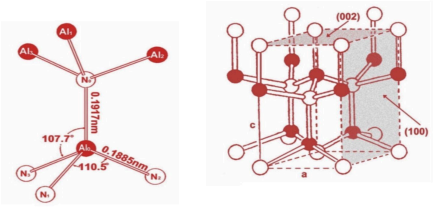


Figura 1: Geometria cristalina de AlN e posicionamento na célula unitária com respectivos índices de miller.

Esse projeto tem como **objetivo geral** produzir e caracterizar filmes finos de nitreto de alumínio para aplicação em dispositivos supercondutores híbridos (Ressonadores quânticos) em futuros experimentos em sistemas opto-eletro-mecânicos.

Objetivos específicos:

- Realizar treinamentos em segurança laboratorial, protocolos de sala limpa e operação dos equipamentos de deposição e caracterização;
- Estudar detalhadamente a técnica de deposição por magnetron sputtering, bem como os fundamentos das técnicas analíticas utilizadas na caracterização dos filmes;
- Implementar o processo inicial de deposição de filmes finos de Nitreto de Alumínio (AlN);
- Desenvolver rotas experimentais para caracterização estrutural, morfológica e composicional das amostras produzidas;
- Coletar dados preliminares e validar as metodologias experimentais adotadas;
- Realizar variações sistemáticas nos parâmetros de deposição para investigar suas influências sobre as propriedades dos filmes;
- Consolidar e analisar os dados obtidos, buscando correlações entre condições de crescimento e características físicas dos filmes.

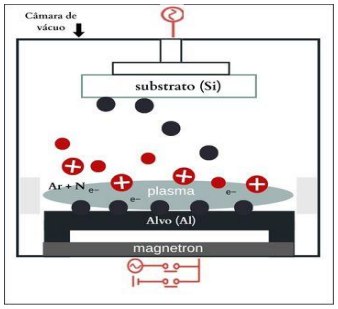
Resumo:

Durante o primeiro semestre deste projeto, as atividades concentraram-se no estabelecimento das bases de infraestrutura e aquisição de conhecimento para o crescimento e caracterização de filmes de Nitreto de Alumínio (AlN). Inicialmente, foram realizados treinamentos em segurança e operação de equipamentos de caracterização, assegurando a familiaridade com os protocolos de preparação e manuseio de amostras. Definiram-se os parâmetros iniciais de deposição de AlN via *reactive magnetron sputtering*, incluindo fluxo de gases (Ar e N_2), potência aplicada e geometria do suporte, com o objetivo de garantir uniformidade e reprodutibilidade dos filmes. Diversas técnicas de caracterização foram implementadas — como perfilometria, espectroscopia Raman, difração de raios X (XRD), microscopia de força atômica (AFM), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e elipsometria — para avaliar a espessura, a formação de fases cristalinas, a topografia de superfície e a composição química dos filmes depositados. Os dados obtidos foram analisados individualmente e em conjunto, servindo de base para um plano de otimização dos parâmetros de deposição, fundamentado em ampla revisão bibliográfica sobre processos de sputtering

reativo. Atualmente, está em andamento a deposição de novas amostras com variações estratégicas desses parâmetros, seguida por sua caracterização sistemática, com vistas à obtenção de filmes de AlN com propriedades controladas e reprodutíveis.

Metodologia:

Deposição dos filmes por Magnetron Sputtering Reativo: Consiste em uma técnica de deposição na qual átomos de um alvo metálico (neste caso, alumínio) são ejetados por bombardeamento iônico e reagem com um gás reativo (tipicamente N2). Ocorre em vácuo e sob a ação de um campo magnético, que confina os elétrons próximo ao alvo para aumentar a eficiência do processo conforme a figura abaixo. Três amostras de espessuras diferentes foram produzidas no magnetron sputtering do *CCSNano* (Modelo Ulvac MCH-9000) com os seguintes parâmetros de deposição:



Substrato	Silício
Temperatura	Ambiente
Fluxo de Ar (sccm)	80
Fluxo de N_2 (sccm)	30
Potência (KW)	1
Pressão (Torr)	10^{-3}
Corrente (mA)	2.7
Distância substrato – Alvo	Fixa

Figura 2: Esquemático do funcionamento de um Magnetron sputtering. Figura 3: Parâmetros de deposição das primeiras amostras (A2)

As amostras foram depositadas por tempos diferentes para gerar espessuras incrementais de filme, permitindo o estudo da taxa de deposição e a avaliação de sua linearidade em função do tempo conforme figura 5. Durante a deposição, um suporte foi utilizado para cobrir parte da amostra, deixando assim, parte do substrato exposto nesta região.

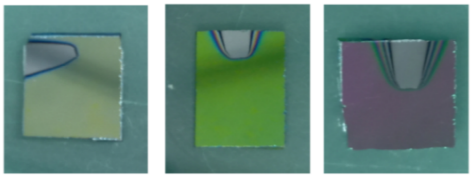


Figura 4: Amostras A2, sendo, da esquerda para a direita; A2-A, A2-B e A2-C. A região acinzentada foi resultado da cobertura durante a deposição.

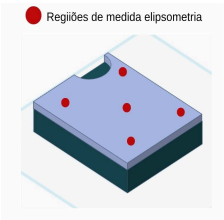
Resultados:

1. Caracterização da taxa de deposição por perfilometria: Foram realizadas medidas de perfilometria na região de degrau das amostras. A taxa de deposição foi obtida através do coeficiente angular da função entre a espessura e o tempo de exposição do substrato. Conforme o gráfico abaixo, a taxa observada no equipamento para as condições da tabela 1 foi de 7,6 Å/s

Amostra	Espessura esperada	Tempo de deposição	Média da espessura medida (nm)	Erro
A2-A	100nm	2m 47s	74.2	25.8
A2-B	200nm	5m 34s	213.3	-13.3
A2-C	300nm	8m 21s	329.7	-29.7

Figura 5: Informações de espessura das amostras A2. Figura 6: Gráfico da função entre o tempo de deposição e espessura do filme

2. Elipsometria: Foi usado um elipsômetro para obter o índice de refração e uniformidade da espessura dos filmes. Por isso, medidas foram realizadas em vários pontos da amostra. Esta técnica óptica não destrutiva analisa a mudança no estado de polarização de uma luz refletida pela amostra. Foram realizadas medidas com luz vermelha em 5 regiões e feita a média dos valores conforme figura abaixo. Os resultados são compatíveis com AlN conforme referência 5.



Índice de Refração	Espessura (nm)
2.044 ±0.005	490.3 ±0.3
2.148±0.005	129.7±0.3
2.059±0.005	262.4±0.3

Figura 7: Localização dos feixes de luz polarizados na elipsometria. Figura 8: Resultados das medidas do índice de refração.

3. Caracterização de composição química

3.1 Espectroscopia por transformada de Fourier: Técnica que utiliza a absorção de luz vermelha para identificar as ligações químicas presentes no filme.

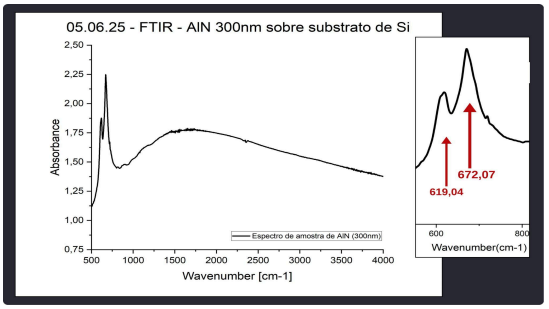


Figura 9: Espectro resultante de absorção no FTIR

O Pico em 672.07 cm-1 indica presença de modo E_1(TO) (Transversal Óptico) da ligação Al-N com estrutura hexagonal; O pico em 619.04 cm-1 pode indicar desordem ou tensões internas na estrutura cristalina.

3.2 Espectroscopia Raman: Técnica baseada na dispersão inelástica da luz monocromática, utilizada para obter informações sobre as vibrações moleculares e a composição química dos materiais, permitindo a identificação de picos característicos e a análise de interações entre filme e substrato. As medidas foram realizadas no espectrômetro *XploRA Horiba* (LAMULT/IFGW) para a amostra de 300 nm (vermelho) e para um wafer de silício limpo (azul).

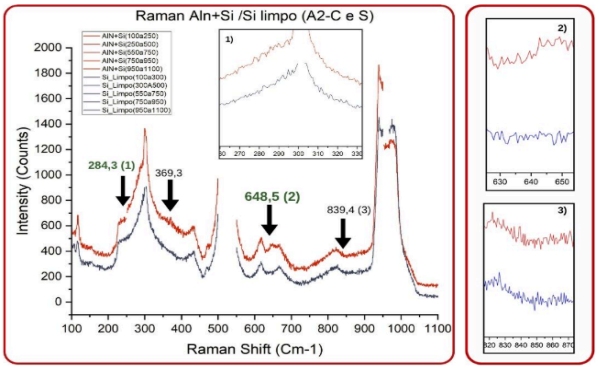


Figura 10: Espectro Raman das amostras. Em vermelho, medidas na amostra A2, em azul, medidas de um wafer limpo de Si para comparação

O pico em 521 cm^{-1} está associado a vibrações da rede de silício (Si–Si). (Previsto para wafer Si(101)); O pico em 301,4 cm^{-1} indica efeitos secundários da interface entre o filme e o substrato; O pico em 648,5 cm-1 representa ligação Al-N com modo de vibração não polar e alto grau de cristalização; Os outros picos foram desconsiderados pelo seu tamanho.

4. Análise morfológica por MEV (Microscopia eletrônica de varredura):

Técnica onde feixe de elétrons é focalizado e varrido sistematicamente sobre a superfície da amostra. A interação entre os elétrons incidentes e os átomos da amostra gera diversos sinais, incluindo elétrons secundários, elétrons retroespalhados e radiação de raios X característicos. Esses sinais são detectados e convertidos em uma imagem bidimensional com contraste dependente das propriedades topográficas, composicionais ou cristalográficas da superfície. As imagens adquiridas indicam crescimento colunar e região de interface entre o filme e o substrato.

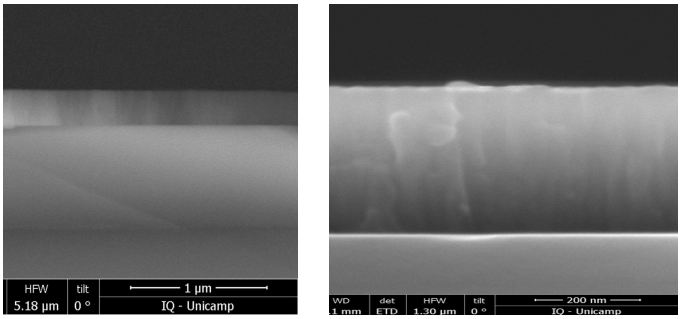


Figura 11: Região de 1 um da amostra A2-A. Observa-se regiões de descolamento do filme Figura 12: Região de 200 nm da amostra A2-C. As linhas verticais com diferentes tonalidades indicam profundidades diferentes.

5. Mapeamento de superfície por AFM (Microscopia de força atômica)

Para investigar a morfologia e a rugosidade das amostras, utilizamos a técnica de microscopia de força atômica (AFM) utilizando o equipamento *EasyScan2 Flex*, disponível no LAMULT/IFGW.

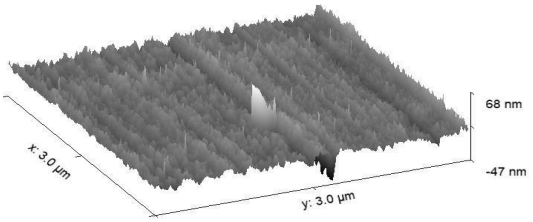


Figura 13:Representação da superfície de uma parte do filme. A região clara indicando um pico muito mais alto foi considerada contaminação.

Altura média dos grãos	2,286 nm
Área da superfície real	0,0096 um^2
Área média projetada dos grãos	8571 nm^2
Raio médio dos grãos (r_{eq})	19,21 nm
Rugosidade vertical média (Z_{rms})	0,936 nm

Rugosidade média (Ra)	3.94423 nm
Assimetria da distribuição (Rsk)	-1.63200
Kurtosis (Rku)	12.1128

Figura 14 e Figura 15: Algumas informações obtidas durante AFM pelo software GWyddion.

As imagens obtidas por AFM demonstram uma superfície rugosa, com grãos agudos (Kurtosis >3) de aproximadamente 3,95 nm, altura média de 2,3 nm, e predominância de vales na região analisada (Rsk <0). A vista superior da AFM, apresentada na Figura 7, é compatível com as medições de outras amostras de filmes de nitreto de alumínio ([3]). Na Figura 6, é possível observar uma estrutura granular na superfície, e a área da superfície real 12% maior do que a área projetada indicam início de crescimento colunar do filme, conforme discutido em estudos anteriores [4]. Esses achados estão em conformidade com a literatura.

6. DRX(Difratometria de raios-x)

A técnica consiste na incidência de radiação sobre a amostra e na detecção dos fótons difratados. O registro dos dados de difração é realizado por meio da movimentação sincronizada do tubo de raios X e do detector, de modo a variar o ângulo de difração (2θ). Desta forma, é possível observar picos referentes aos planos cristalinos presentes na amostra

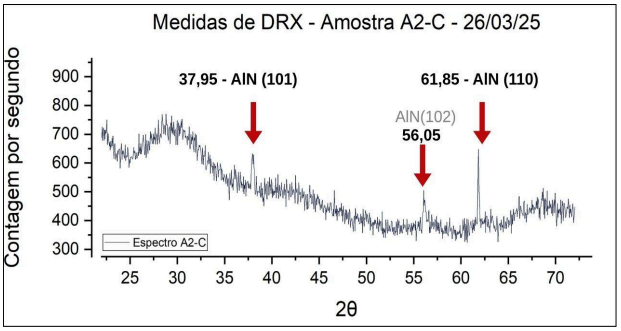


Figura 16: Espectro de DRX. Estão indicados os picos referentes aos planos cristalográficos encontrados nas amostras A2.

O espectro obtido mostra a presença múltiplas orientações cristalinas ((AlN(110), AlN(101) e AlN (102)); Ademais, a impossibilidade do cálculo de FWHM (largura total à meia altura) indica cristais grandes ou ultrapassagem do limite de resolução do equipamento.

7. Variação dos parâmetros de deposição do Sputtering:

Após análise dos resultados obtidos pelas técnicas citadas anteriormente. Uma proposta de alteração de parâmetros de deposição foi desenvolvida conforme tabelas e figura abaixo:

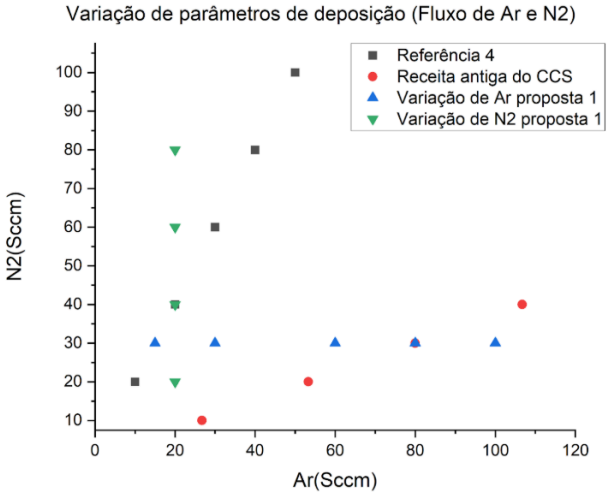


Figura 17: Em vermelho, pontos referentes à receita usada nas amostras A2, em cinza, receita escolhida como referência. Em azul e verde receitas com as proporções de variação de Ar e N2 propostas. Os outros parâmetros serão mantidos conforme figura 3.

Nome	Ar	N2
A3-A	15	30
A3-B	30	30
A3-C	60	30
A3-D	80	30
A3-E	100	30

Nome	Ar	N2
A4-A (Ref 4)	20	20
A4-B (Ref 4)	20	40
A4-C	20	60
A4-D	20	80

Figura 18: Valores de variação de fluxo de Ar (Em SCCM), Figura 19: Valores de variação de fluxo de N2 (Em SCCM)

Nome	Potência
A5-A	0.5kW
A5-B	1KW

Figura 20: Valores de variação de potência e nomenclatura das amostras

8. Conclusão:

Os resultados da caracterização das amostras A2 indicam filmes cristalinos e hexagonais de AlN com uniformidade de espessura e crescimento colunar. Os filmes produzidos não apresentam as características ideais para a aplicabilidade desejada (AlN (002), piezoelétrico). O projeto segue com a produção de novas amostras com parâmetros de Sputtering alterados. Nessas novas amostras, nem todas as técnicas de caracterização serão utilizadas, entretanto, irá ser observado como algumas características do filme variam com a alteração do fluxo de Ar, Fluxo de N2 e potência do Sputtering.

BIBLIOGRAFIA

1. XiaojunLi. Raman analysis of aluminum nitride at high temperature. Materials Characterization (2006).
2. LLiu. Raman characterization and stress analysis of AlN grown on SiC by sublimation. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS (2002).
3. TEM and AFM studies of aluminium nitride films synthesized by pulsed laser deposition. Applied Physics. A (2017).
4. AlN thin films with controlled crystallographic orientations and their microstructure. Journal of vaccumm science and technology (1987).
5. RISTOSCU, C. et al. *Structural and optical characterization of AlN films grown by pulsed laser deposition*. Applied Surface Science, 30 jul. 2005.