

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Estudo da dinâmica de transição de fases em
ligas de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [†]**

Lauren Aranha Galves

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Luis Gustavo Pereira e coorientação do Prof. Dr. Leandro Langie Araujo, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Porto Alegre, fevereiro de 2014

[†]Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ)

Agradecimentos

Para a realização deste trabalho e para meu desenvolvimento como cientista, algumas pessoas merecem especial agradecimento:

Meu orientador Gugu, pela sabedoria nas perguntas que devem ser feitas e pelo bom humor em todos os momentos.

Pelo domínio do objeto de pesquisa e pelos esclarecimentos indispensáveis, meu coorientador Leandro.

Ao professor Marcelo Pereira do Laboratório de Laser e Óptica, por toda a assistência no que constituiu a maior parte do projeto, as medidas de refletância, e todo o conhecimento compartilhado.

Ao técnico Otelo José Machado, aos técnicos do Laboratório de Implantação Iônica (engenheiro Agostinho Bulla, técnico Paulo Borba e técnico Clodomiro Castello), ao colega Ludmar Mattos do Laboratório de Microeletrônica, ao professor Antônio Marcos de Andrade do Laboratório de Conformação Nanométrica, ao professor Mark Ridgway da Australian National University, pelo auxílio nas medidas e confecção das amostras.

Aos meus colegas e, posteriormente, amigos verdadeiros, Lari, Éder e Dean.

Pela descontração e momentos na cozinha, às minhas amigas Ju, Ka, Cynthia e Lu.

Ao Thiago, pela capacidade de transmitir carinho à 10995 km de distância e por toda a ajuda neste trabalho e em tantos outros.

Aos meus pais, pelo amor e apoio incondicional.

Resumo

Este trabalho tem por objetivo o estudo experimental das modificações do sistema GST ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) via implantação de íons de Al e Mn. Tal material é caracterizado pela acentuada diferença de suas propriedades físicas, em especial refletividade e resistividade, entre as fases amorfa e cristalina. A caracterização deste sistema bem como o estudo de suas fases amorfa e cristalina, desempenha papel promissor no desenvolvimento de mídias de armazenamento.

Duas séries de amostras foram confeccionadas para este projeto. A primeira foi composta de filmes de GST de 180 nm depositados sobre uma camada de 5 μm de SiO_2 com um substrato de Si. A segunda série abrangeu duas espessuras de GST, 55 nm e 130 nm, depositados em um substrato de Si com óxido nativo. Além dos diferentes elementos, energias e fluências de implantação comparou-se também as alterações que a espessura provocou nas medidas.

Através de técnicas de RBS, XRD e medidas de refletividade investigou-se de que modo a implantação alterava as propriedades ópticas de filmes de GST. Inicialmente, as mudanças geradas no estado amorfo e no estado cristalino para cada filme foram medidas, observando-se o surgimento de oscilações nos espectros de refletância para certas fluências de implantação. Outra etapa do trabalho baseou-se no estudo da evolução térmica da refletância, a qual permitiu a observação da temperatura de transição de fase para cada filme e o intervalo de temperaturas necessário para que ocorresse a cristalização.

Abstract

The aim of this work is to experimentally study the modifications of the GST system ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) via Al and Mn ionic implantation. Such material is characterized by a remarkable difference in its physical properties, especially the reflectivity and resistivity, between the crystalline and amorphous phases. The characterization of this system, as well as the study of its crystalline and amorphous phases, plays a promising role in the development of new storage medias.

Two series of samples were designed for this project. The first one was composed of 180 nm GST films deposited on a 5 μm SiO_2 layer with a Si substrate under it. The second serie covered two different thickness of GST, 55 nm and 130 nm, deposited in a Si substrate with native oxide. Besides the different elements, energies and implantation fluencies, it was also compared the effects in the measurements resulting from changing the thickness.

By means of RBS techniques, XRD and measurements of reflectivity, it was investigated how the ionic implantation modifies the optical properties of GST films. Initially, the changes induced in the amorphous and crystalline phases for each film were measured, whereupon the outcome of oscillations in the reflectivity spectra for certain fluencies could be observed. The other stage of the work was based on the study of the reflectivity thermal evolution, wich allowed one to observe the temperature of the phase separation for each film, as well as the range of temperatures necessary for the crystallization process to take place.

Sumário

1	Introdução	2
2	Técnicas Experimentais	6
2.1	Sputtering	6
2.2	Implantação Iônica	7
2.3	RTA	9
2.4	XRD	10
2.5	Medida de Refletividade	11
2.6	RBS	12
2.6.1	Fator cinemático	13
2.6.2	Seção de choque de espalhamento diferencial	14
2.6.3	Perda de energia	15
2.6.4	Seção de choque de freamento	15
2.6.5	<i>Energy straggling</i> (dispersão de energia)	16
2.6.6	Espectro de RBS	17
3	Apresentação das amostras	19
3.1	Propriedades do GST	19
3.2	Confecção dos filmes	21
3.3	Implantação	22
3.4	Tratamento térmico	25
4	Resultados e Discussões	27
4.1	Filmes EME	27
4.1.1	Filme puro	27
4.1.2	Filmes implantados	29
4.1.3	Evolução térmica	35
4.2	Filmes LCN	41
4.2.1	Filmes puros	41
4.2.2	Filmes implantados	44
4.2.3	Evolução térmica	45

5	Conclusões	50
6	Perspectivas futuras	53
	Referências	53

Capítulo 1

Introdução

Com o crescente avanço da tecnologia, o acúmulo de informações desempenha atualmente para a humanidade papel semelhante ao acúmulo de patrimônio em outros tempos. O surgimento de dispositivos ópticos regraváveis e de memória não volátil representam as mídias de maior sucesso. Neste contexto, armazenar grandes volumes de dados em espaços cada vez menores se apresenta como um desafio para ciência e tecnologia.

Inicialmente, duas classes de mídias de armazenamento óptico regravável foram comercializadas [1], magneto-ótica e mídias de mudança de fase, ou *phase-change material* (PCM). A descoberta desta última classe se deu por Ovshinsky, em 1968 [2] e a pesquisa se intensificou com a descoberta do material *phase-change* GeSbTe em 1987 por Yamada et al. [3].

Materiais do tipo *phase change* apresentam, no mínimo, duas fases distintas: uma amorfa e uma ou mais cristalina, as quais podem ser repetidamente permutadas entre si. A fase amorfa é caracterizada por uma baixa refletividade e alta resistividade, à medida que a fase cristalina possui alta refletividade e baixa resistividade. Estas propriedades são as responsáveis pela aplicação de PCM em mídias de armazenamento e, muitas vezes, gravação de dados.

Desde 1990 são comercializados discos ópticos regraváveis, tais como CDs e, posteriormente, DVDs e discos Blu-Ray [1]. Estes dispositivos utilizam a diferença de refletividade de filmes finos do tipo PCM para arquivar informações. Estão em desenvolvimento mídias que utilizem a diferença de resistividade entre as fases amorfa e cristalina destes materiais para aplicações em memória não volátil, em particular para dispositivos móveis [4].

Embora bem conhecidos por suas aplicações ópticas, o entendimento do processo de mudança de fase destes materiais ainda não está completo. Portanto, de um ponto de vista de ciência básica, a compreensão da física por trás da gravação e armazenamento de dados em dispositivos ópticos ainda pode evoluir. Por outro lado, considerando a aplicabilidade de tais produtos, é sempre interessante que materiais com menor custo, maior capacidade de armazenamento, maior durabilidade e com baixo custo energético sejam desenvolvidos.

Para que um material se enquadre na definição de *phase-change*, quatro requisitos

essenciais devem ser preenchidos [5]:

1. Deve haver estabilidade térmica do estado amorfo, isto é, para temperatura ambiente e em condições mais quentes o material não deve cristalizar-se (por outro lado a cristalização também não deve ocorrer a temperaturas tão altas que a energia necessária para gravação seja muito grande).
2. Rápida mudança de fase, em especial do estado amorfo para o estado cristalino, de modo que a gravação de muitos dados ainda seja veloz. Tal mudança é, na prática, acionada por um laser de nanosegundos de duração ou por um pulso de voltagem.
3. Diferenças de refletividade (ou resistividade, para dispositivos eletrônicos não-voláteis) grandes entre os estados amorfo e cristalino, permitindo uma ótima leitura (em especial na faixa de comprimento de ondas de interesse, no caso de diferenças óticas).
4. Por fim, o número de ciclos de transições reversíveis, isto é, entre os estados amorfo e cristalino, deve ser alto a ponto de o dispositivo permitir que se grave e apague muitas vezes, conforme a necessidade.

Levando-se em conta aplicações ópticas, diversas ligas similares à proposta por Yamada et al. já foram testadas e cumpriram os requisitos de PCM, conforme se observa na Figura 1.1, adaptada de [1].

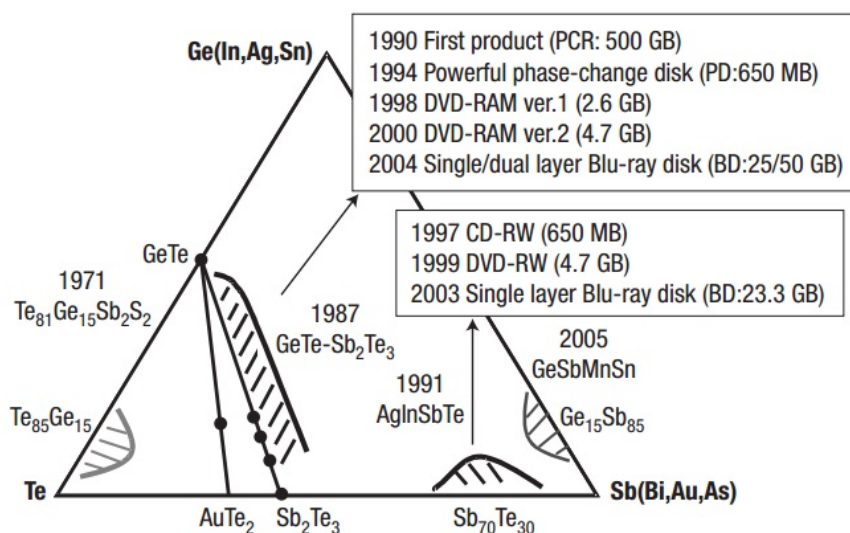


Figura 1.1: Diagrama de fases ternário mostrando diferentes ligas *phase change*, seu ano de descoberta e seu uso em diferentes produtos de armazenamento óptico [1].

O que se descobriu sobre a transição de fase é que, uma vez no estado amorfo a cristalização se dá inicialmente para uma fase cristalina cúbica metaestável do tipo NaCl

(fcc) para então, a temperaturas mais elevadas, mudar para um estado cristalino estável hexagonal (hcp). Assim, através de estudos usando calorimetria de varredura diferencial (*differential scanning calorimetry*) e análises de difração de raio-X (XRD) constatou-se que a mudança de fase ocorre entre as fases amorfa e cristalina cúbica para diversas composições derivadas da liga pseudobinária $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ [6]. Assim, na prática, a busca de novos dispositivos ópticos regraváveis envolve a análise da sua transição da fase amorfa para a fase cristalina cúbica.

Na Figura 1.2, adaptada de [7], a transição de fase é visualizada por meio de medidas de resistividade superficial R_S de um filme de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ de 80 nm. O filme, inicialmente no estado amorfo, foi aquecido a uma taxa de $\frac{dT}{dt} = 1.6 \text{ K/min}$. Conforme houve um aumento de temperatura, a resistência da amostra diminuiu gradativamente, até as temperaturas T_1 e T_2 , indicadas por flechas, onde ocorrem as transições de fase para os estados cristalinos fcc e hcp, respectivamente.

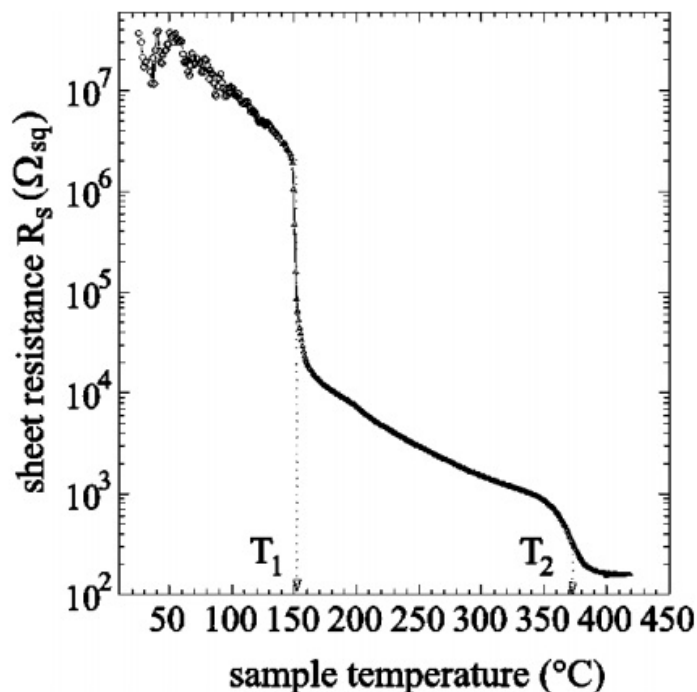


Figura 1.2: Resistividade superficial R_S de um filme de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ de 80 nm [7].

A primeira composição usada em um disco óptico regravável e a mais utilizada em aplicações tecnológicas do tipo *phase-change* é a $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, por possuir características superiores em relação a outras ligas. Este material possui uma transição de fase rápida e estável, aliada a uma diferença de refletividade e resistividade entre os estados cristalino fcc e amorfo [8]. Este foi, portanto, o ponto de partida de estudo desta dissertação.

Muitos estudos já foram feitos analisando as diferenças na refletividade geradas pela implantação de um certo material ao filme de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (ou ligas similares), tais como Ag [9], Sn [10] [11] [12], N [13] [14] [15], Ti [16], In [17], Bi [18]. Entretanto, nenhum

estudo analisou até então mudanças geradas pela implantação de Al e de Mn. Estudos que relacionam uma diferença de contraste magnético entre as fases cristalinas e amorfa também foram realizados com Fe [19] [20], de modo que este também foi um dos objetivos deste trabalho com a implantação de Mn.

O projeto desta dissertação foi analisar mudanças nas propriedades ópticas de filmes de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ implantados com Al e com Mn (este último para diferentes fluências de implantação).

O presente trabalho está estruturado da seguinte forma: no Capítulo 2 as técnicas experimentais envolvidas no trabalho serão apresentadas. A apresentação das amostras será abordada de forma sucinta, desde a caracterização do GST até a justificativa para as escolhas de modificação deste material, no Capítulo 3. Os principais resultados obtidos neste estudo serão apresentados e discutidos no Capítulo 4. As conclusões finais serão delineadas no Capítulo 5, seguidas de uma breve discussão acerca dos futuros aprimoramentos no Capítulo 6.

Capítulo 2

Técnicas Experimentais

As técnicas experimentais utilizadas tiveram essencialmente dois propósitos: modificar os filmes de GST ou caracterizá-los. Para a confecção dos filmes empregou-se a técnica de deposição via *Sputtering*. As responsáveis pela modificação foram a implantação iônica, que adicionou impurezas ao GST, e o tratamento térmico via RTA (*Rapid Thermal Annealing*), que alterou a fase do material. Dentre as medidas utilizadas para caracterizar o material destacam-se a difração de raios-X (XRD) e a refletividade, ambas com o objetivo de verificar a mudança de fase, e a técnica de RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*), cujo principal propósito foi determinar a composição elementar de cada filme e suas espessuras.

Serão discutidos a seguir, de forma breve, os conceitos básicos por trás dessas técnicas. Embora o enfoque seja geral, destaque será dado posteriormente à aplicação dessas técnicas na caracterização do material em estudo.

2.1 Sputtering

Para a confecção de um filme fino é necessário que se tenha o material a ser depositado na fase de vapor, que se possa transportar o material até o substrato onde ele deve ser depositado e que se consiga crescer o filme até a espessura desejada (a adesão dos átomos de vapor no substrato gera nucleação e subsequente crescimento)[21]. Neste trabalho, a técnica de crescimento utilizada foi o *sputtering*, que consiste no bombardeamento de partículas energéticas em um alvo cujo material se deseja depositar. Estas partículas, em geral ionizadas, arrancam átomos do alvo através de um processo puramente físico (*sputtering*). A taxa de crescimento do filme é determinada pela energia, fluxo e tipo de partícula que colide com o alvo.

As primeiras amostras foram confeccionadas em Canberra, na Australian National University, no departamento de Electronic Materials Engineering, sob supervisão do prof. Mark Ridgway. No Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

(UFRGS) foram depositadas as demais amostras utilizando-se um Sputtering AJA modelo Orion-8 UHV, no Laboratório de Conformação Nanométrica, sob supervisão do prof. Antônio Marcos de Andrade.

2.2 Implantação Iônica

Uma parte essencial do estudo foi modificar os filmes de GST e verificar as mudanças nas suas propriedades, em especial a refletância. Decidiu-se modificar o filme através da técnica de implantação iônica[22], que, diferente de outras técnicas de modificação, não envolve reações químicas do material (apesar de alterar suas ligações químicas), mas acrescenta outros elementos ao fazê-los colidir com os átomos do alvo rearranjando a distribuição original.

Todas as implantações ocorreram no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS, por meio do implantador de íons de 500 kV.

Implantou-se então íons com uma certa distribuição em profundidade na camada de GST. Para determinar esta distribuição, utilizou-se o programa TRIM (Transporte de Íons na Matéria), que oferece resultados para diferentes feixes e com uma ampla faixa de energias iniciais.

O programa fornece a distribuição do alcance final dos íons no filme, a distribuição de dano causado pelo feixe, a distribuição angular e de energias dos íons transmitidos e retroespalhados, entre outras. O gráfico da distribuição dos íons é apresentado nas unidades $(\text{átomos}/\text{cm}^3)/(\text{íons}/\text{cm}^2)$ em função da profundidade no alvo. Multiplicando-se a fluência desejada pelo eixo das ordenadas obtêm-se a concentração dos íons em $(\text{átomos}/\text{cm}^3)$ em função da profundidade.

Para tanto, ele acompanha a trajetória individual de cada projétil que chega no alvo amorfo com certa energia, velocidade e direção iniciais. Ao longo da trajetória, o projétil perde energia continuamente na interação com os elétrons e por colisões com os núcleos dos átomos do alvo, sendo estes dois eventos considerados independentes. As colisões com os núcleos são as responsáveis pelos desvios na direção do projétil, visto que entre duas colisões este percorre uma trajetória em linha reta. Abaixo de uma determinada energia mínima o programa considera que a trajetória do projétil chegou ao fim e os projéteis que saem do alvo são descartados.

Ao entrar no alvo, o projétil perde energia para os elétrons até atingir energias mais baixas, quando o principal mecanismo de perda de energia é o espalhamento pelos núcleos dos átomos do filme. Dependendo da energia do projétil ao atingir o átomo do alvo, a colisão poderá resultar em um deslocamento, na criação de uma vacância, em uma substituição ou em um átomo intersticial. Para verificar qual o resultado da colisão, deve-se levar em conta a energia de deslocamento do átomo do alvo, a qual corresponde à energia mínima necessária para o átomo não retornar à sua posição antes da colisão e

costuma ser da ordem de 10 a 25 eV. O conjunto dos resultados das colisões forma uma cascata de colisões para todos os projéteis.

Assim, para um projétil (íon) de número atômico Z_1 e energia E que colide com um alvo (átomo) de número atômico Z_2 , define-se E_1 a energia final do íon e E_2 a do átomo. Para o alvo, considera-se E_D a energia de deslocamento e E_L a energia de ligação.

Sempre que $E_2 > E_D$, haverá um deslocamento, isto é, o alvo que foi atingido tem energia suficiente para deixar sua posição e começar sua própria cascata de colisões, colidindo com outros átomos do alvo, sendo $E_2 - E_L$ sua energia inicial. Nesta situação, se $E_1 > E_D$, então tanto o alvo quanto o projétil tem energia suficiente para deixar a posição do alvo inicial e o resultado é uma vacância. Por outro lado, se $E_1 < E_D$, há duas possibilidades: para $Z_1 \neq Z_2$, o projétil é parado e torna-se um átomo intersticial, já para $Z_1 = Z_2$, o projétil ocupa a posição do alvo deslocado, sendo o restante de sua energia liberada como fônons, e diz-se que houve uma colisão de substituição.

No caso de $E_2 < E_D$, o alvo não terá energia suficiente para deixar sua posição e acaba vibrando em torno de sua posição de equilíbrio, liberando fônons. Se além disso $E_1 < E_D$, então o projétil torna-se um átomo intersticial e $E_1 + E_2$ é liberado como fônons.

Colisões de substituição podem reduzir em até 30% o número de vacâncias de uma cascata de colisões, desde que o alvo em movimento colida com um átomo de mesmo número atômico. Ao transferir mais do que a energia de deslocamento do átomo estacionário, o alvo em movimento fica sem energia suficiente para deslocar-se ao final da colisão, substituindo o átomo que saiu sem que seja criada uma vacância. Assim pode-se dizer que os deslocamentos são simplesmente a soma de vacâncias e colisões de substituição. Por outro lado, as vacâncias podem ser obtidas contabilizando-se os átomos intersticiais com os átomos que deixam o alvo. Como o TRIM não contabiliza estes últimos, o número total de vacâncias é sempre superior ao número de átomos intersticiais.

Para uma descrição quantitativa das distribuições (seja dos íons, das vacâncias, dos átomos intersticiais...) utiliza-se parâmetros que, aplicados a certas funções analíticas, recriam as distribuições. Tais parâmetros são os momentos da distribuição: 1º momento, valor central ou o alcance projetado médio, 2º momento, *straggling*, 3º momento, assimetria, e 4º momento, curtose. Considerando a trajetória dos projéteis perpendicular ao plano do filme, define-se como eixo x o eixo do feixe de íons e os eixos y e z aqueles no plano da superfície da amostra. Com isto, é possível definir:

$$\text{Alcance projetado médio} \equiv R_p = \sum_i \frac{x_i}{N} = \langle x \rangle \quad (2.1)$$

$$\text{Alcance radial} \equiv R_r = \sum_i \frac{(y^2 + z^2)^{1/2}}{N} \quad (2.2)$$

onde x_i indica a distância perpendicular à superfície até o fim da trajetória do i -ésimo íon. Para uma incidência perpendicular como a considerada, o alcance radial tem simetria cilíndrica. Todos os alcances assim definidos têm unidade de comprimento.

Para definir o *stragglng*, ou desvio padrão, utiliza-se a variância:

$$\text{Variância} \equiv \langle \Delta x^2 \rangle = \sum_i \frac{(\Delta x_i)^2}{N} = \sum_i \frac{(x_i - R_p)^2}{N} = \sum_i \frac{x_i^2}{N} - R_p^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \quad (2.3)$$

$$\text{Desvio padrão} \equiv \sigma = \langle \Delta x^2 \rangle^{1/2} = \left[\sum_i \frac{x_i^2}{N} - R_p^2 \right]^{1/2} \quad (2.4)$$

$$\text{Desvio padrão radial} \equiv \sigma_r = \langle \Delta r^2 \rangle^{1/2} = \left[\sum_i \frac{y_i^2 + z_i^2}{N} - R_p^2 \right]^{1/2} \quad (2.5)$$

Deste modo, os desvios padrões tem unidade de comprimento. Por fim, os outros momentos são escritos como:

$$\text{Assimetria} \equiv \gamma = \frac{\langle \Delta x^3 \rangle}{\langle \Delta x^2 \rangle^{3/2}} = \sum_i \frac{(x_i - R_p)^3}{N \sigma^3} \quad (2.6)$$

$$\text{Curtose} \equiv \beta = \frac{\langle \Delta x^4 \rangle}{\langle \Delta x^2 \rangle^2} = \sum_i \frac{(x_i - R_p)^4}{N \sigma^4} \quad (2.7)$$

A partir da assimetria é possível identificar se o pico apresenta uma cauda em direção à superfície da amostra (assimetria negativa) ou para longe da superfície (assimetria positiva). A informação obtida com este parâmetro é a profundidade mais provável, ou posição do pico da distribuição: para uma assimetria negativa, ela será maior que a profundidade média, por exemplo.

Com a curtose se obtêm a extensão das caudas da distribuição; em geral para uma curtose de 3.0 diz-se que é uma distribuição gaussiana, se o valor for menor que este, as caudas são encurtadas, se for maior, serão alongadas. Deve-se levar em conta, contudo, o fato de que na superfície do filme a cauda terá um término abrupto.

Tanto a assimetria quanto a curtose são parâmetros adimensionais.

Um fenômeno importante muitas vezes ocorrente na implantação iônica é a remoção de átomos da superfície, ou *sputtering*. Ele ocorre quando algum átomo da cascada de colisões fornece energia maior que a energia de ligação superficial a um átomo da superfície, fazendo com que este seja ejetado. A medida deste fenômeno é feita através do *sputtering yield*, que fornece o número médio de átomos ejetados para cada íon incidente, e é muito sensível à rugosidade na superfície.

2.3 RTA

A técnica de tratamento térmico rápido ou RTA (Rapid Thermal Annealing) foi utilizada para modificar a fase dos filmes de amorfo para cristalino. Sabe-se que a liga de GST possui duas fases cristalinas: uma estrutura metaestável do tipo *rocksalt*, cúbica de face centrada (ou *face-centered cubic*, fcc) e outra estável hexagonal (*hexagonal close-packed*,

hcp). Dependendo da temperatura utilizada se obteve um reordenamento estrutural que permitiu a amostra um arranjo cristalino metaestável e, para temperaturas mais altas, os átomos da amostra obtiveram energia suficiente para rearranjar-se na fase estável.

Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno de RTA pertencente ao Laboratório de Microeletrônica do IF da UFRGS, com o auxílio do doutorando Ludmar Matos. Este equipamento consiste de um tubo de quartzo onde a amostra é inserida até o seu centro por meio de um suporte com um filme de Si (porta-amostras). O aquecimento é feito por lâmpadas halogênicas de Tungstênio localizadas abaixo do porta-amostras, sendo a temperatura monitorada por um termopar localizado no filme de Si. O sinal do termopar é emitido a um computador que controla a potência das lâmpadas por meio de uma fonte de tensão. Durante o recozimento das amostras, um fluxo de Ar foi introduzido para evitar sua oxidação.

2.4 XRD

Uma vez feita a modificação da fase dos filmes, foi necessário confirmar em que fase o filme se encontrava, visto que a implantação poderia modificar a temperatura de troca de fase. Assim, o primeiro método para determinar a fase do filme foi a técnica de difração de raios-X[23] (*X-ray diffraction*, XRD).

Um cristal é definido por um arranjo de átomos que se repetem a translações regulares. As posições destes átomos podem ser representadas por pontos, cuja repetição regular forma a rede cristalina. Caso se incida sobre o cristal radiação X, pode-se pensar que cada átomo atua como um centro espalhador de radiação incidente e estes raios difratados podem interferir mutuamente de maneira construtiva ou destrutiva. A direção dos raios espalhados depende da geometria da rede, enquanto a intensidade de cada um depende da natureza da rede cristalina. O padrão de difração pode ser representado por um espectro da intensidade da interação em função do ângulo em relação ao plano da amostra.

Para obter uma interferência construtiva, o que se precisa é que a diferença de caminho entre raios-X espalhados por pontos da rede distintos seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda λ . Considerando uma rede cristalina tridimensional com um espaçamento d entre dois planos, dois raios espalhados por planos consecutivos têm uma diferença de caminho:

$$2d \sin \theta \tag{2.8}$$

se θ for o ângulo definido pela direção dos feixes incidentes em relação aos planos da rede. Logo, para que haja interferência construtiva, é necessário que

$$n\lambda = 2d \sin \theta \tag{2.9}$$

Esta é conhecida como a **Lei de Bragg**. Para radiação com um comprimento de onda λ particular, os planos com espaçamento interplanar d podem refletir raios-X somente para

um valor de θ . No espectro de XRD, os picos correspondem justamente a estes ângulos de reflexão.

As medidas de XRD foram realizadas no IF da UFRGS pelo técnico Otelo José Machado. Para este experimento foi utilizado um Goniômetro Siemens tipo D500, com fonte de Cu, voltagem de 40 keV e corrente de 17.5 mA. As medidas foram realizadas variando-se o ângulo do feixe de raios-X de 25° a 90°.

2.5 Medida de Refletividade

As medidas de refletividade foram realizadas em conjunto com o prof. Dr. Marcelo Pereira no Laboratório de Laser e Óptica do IF na UFRGS. O equipamento empregado foi um Espectrofotômetro Agilent CARY 5000 UV-Vis-NIR.

Para a realização das medidas de refletividade utilizou-se uma esfera integradora, a qual fornece espectros de refletância de cada filme para uma faixa de comprimentos de onda. Por meio de dois feixes de luz, um de referência e outro para a amostra, pode-se fazer a medida da refletância total ou somente da refletância difusa. Na esfera integradora, uma porta permite a passagem do feixe de luz e outra, posicionada no extremo oposto da esfera, permite a colocação da amostra a ser medida.

Inicialmente o feixe de luz incide sobre um disco de referência que cobre a porta de refletância e grava este espectro. Logo após, troca-se o disco referência pela amostra a ser medida e novamente incide-se um feixe de luz e coleta-se a refletância da amostra pela esfera integradora. O resultado é a refletância em relação ao disco de referência, podendo ser convertido em valores absolutos de refletância se os valores para o disco de referência forem conhecidos.

O feixe da amostra é refletido por dois espelhos, atravessa lentes e é finalmente focalizado na porta de transmissão e na porta de reflexão da esfera integradora. Na porta de reflexão, ele é difundido por toda a esfera antes de ser medido pelo detector. Neste ponto, se o feixe incide perpendicularmente ao plano da amostra, a componente especular é refletida pela porta de transmissão e depois é defletida pelas lentes angulares, não podendo entrar novamente na esfera. Deste modo, a única componente da refletância medida é a difusa. Uma outra configuração do equipamento permite que o feixe faça um ângulo de 3°20' em relação a normal do plano da amostra, de modo que a componente especular seja refletida na parede da esfera integradora e difundida juntamente com a componente difusa. Assim obtêm-se diretamente a refletância total do filme analisado.

Ao final, se obtêm a refletância da amostra em função do comprimento de onda da luz incidente.

Também foram realizadas medidas de refletividade como função da temperatura por meio do *software* de Cinética do equipamento. Este programa mede a intensidade da luz, cujo comprimento de onda empregado foi 550 nm, em função do tempo. Para obter uma

medida em função da temperatura, esta foi anotada em intervalos regulares, de modo que se pudesse obter uma conversão ao final. Esta medida não adota uma calibração prévia, de modo que o sinal obtido não é um valor absoluto. A configuração do sistema utilizou o acessório VW, porém, devido ao tamanho reduzido das amostras, foi utilizado um espelho posicionado na primeira reflexão W.

2.6 RBS

As medidas de RBS foram realizada para determinar, em conjunto com dados de PIXE, a proporção de cada elemento nos filmes sem implantação e com implantação, comparando estes antes e depois do tratamento térmico para verificar a ocorrência de alguma mudança. Deste modo, o que se desejou com esta técnica experimental foi identificar quais os elementos compõem o filme estudado, as correspondentes espessuras, se existem dopantes e quantificar a proporção de cada elemento do filme.

Todos os resultados foram obtidos por meio do acelerador de íons tipo Tandem de 3 MV do Laboratório de Implantação Iônica do IF da UFRGS.

Desde que foi projetado pela primeira vez, o experimento de retroespalhamento de Rutherford passou por várias mudanças em seu sistema, mas o conceito subjacente permaneceu o mesmo. Em sua execução, é necessário que um feixe de íons incida sobre a amostra a ser analisada e os dados resultantes deste processo sejam coletados e analisados. Muita evolução ocorreu visando uma sofisticação na produção e aceleração do feixe de íons (obtendo assim energias mais precisas e com uma faixa de opções maior) e na detecção e análise dos dados coletados (diminuindo possíveis limitações de resolução do aparato experimental). Na câmara de espalhamento é necessário uma câmara de vácuo que permita baixas pressões, de modo que, dependendo de sua energia inicial, o feixe de íons que incide sobre o alvo possa ser espalhado (ou retroespalhado) ou ainda interagir com os átomos do alvo, removendo átomos do filme (sputtering), emitindo elétrons, emitindo fótons, entre outros [24]. No experimento de RBS, o detector na câmara registra um sinal elétrico quando os íons do feixe são retroespalhados (por definição em um ângulo maior que 90°), o qual contém informação sobre a energia de cada íon contabilizado. Na análise de dados, converte-se estes sinais elétricos em um espectro do número de íons retroespalhados em função de sua energia detectada. O que se deseja é obter os tipos de íons que compõe a amostra e sua distribuição espacial (assim como sua proporção relativa) a partir deste espectro. Para fazer esta leitura deve-se compreender alguns conceitos associados ao fenômeno de retroespalhamento.

2.6.1 Fator cinemático

Para verificar cada elemento que compõe o filme, a técnica identifica a massa dos elementos presentes na amostra, utilizando o conceito de fator cinemático. Quando os íons do feixe passam por um encontro próximo com os átomos da amostra, a forte repulsão coulombiana faz com que eles sejam retroespalhados (desde que a massa do íon seja menor que as massas dos elementos da amostra). Este evento pode ser descrito aproximadamente como uma colisão elástica desde que duas condições sejam cumpridas: a energia mínima do feixe deve ser maior que a energia de ligação dos átomos do alvo (que é da ordem de 10 keV, portanto menor que os feixes de MeV tipicamente usados em um experimento de RBS); e a energia máxima do feixe não deve possibilitar a ocorrência de reações nucleares e ressonâncias. A avaliação quantitativa de uma colisão elástica se dá por meio do fator cinemático, que é a razão entre a energia final do íon retroespalhado e sua energia inicial:

$$k = \frac{E_1}{E_0} \quad (2.10)$$

Calcula-se este valor usando conservação de energia e momentum para a colisão de um íon de massa m_1 e energia inicial E_0 com um átomo de massa m_2 em repouso, cujas energias finais são E_1 e E_2 , respectivamente. Deste cálculo, obtêm-se [25]:

$$k = \left[\frac{m_1 \cos\theta + (m_2^2 - m_1^2 \sin^2\theta)^{1/2}}{m_1 + m_2} \right]^2 \quad (2.11)$$

Assim, para cada íon m_1 utilizado como feixe, obtêm-se o fator cinemático para qualquer elemento de massa m_2 dado um ângulo θ de espalhamento. Desse modo, tem-se uma relação quantitativa que permite a identificação de cada massa m_2 do alvo (e, portanto, cada componente), dado qual o feixe utilizado e sua energia inicial, e medindo-se o ângulo θ e a energia final de cada íon retroespalhado.

Quando se lida com um alvo composto de dois ou mais materiais é importante que a diferença entre suas energias finais seja grande o suficiente para que se possa diferenciar bem suas massas. Quando os elementos têm massas similares, deve-se tentar otimizar a diferença ΔE_1 entre as energias finais dos íon que colidem com cada elemento do alvo[25]:

$$\Delta E_1 = E_0(4 - \delta^2) \frac{m_1}{m_2^2} \Delta m_2 \quad (2.12)$$

onde $\delta = \pi - \theta$ é um parâmetro mais conveniente neste caso e Δm_2 é a diferença entre as massas dos átomos do alvo. Para diferenciar com clareza elementos de massas similares em um espectro de RBS é importante tornar ΔE_1 o maior valor possível, o que pode ser realizado aumentando-se a energia do feixe de íons, usando um projétil com massa m_1 grande (porém sempre menor que as massas dos átomos do alvo) ou ainda usando o menor δ possível, ou seja, para um detector posicionado num ângulo mais próximo do feixe possível.

2.6.2 Seção de choque de espalhamento diferencial

Para obtenção de uma análise quantitativa da composição atômica, além da relação das massas dos átomos do alvo com os parâmetros do experimento, é necessário verificar com que frequência as colisões ocorrem e são detectadas e, portanto, são contabilizadas no espectro. O conceito de seção de choque de espalhamento diferencial $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ fornece a probabilidade de que uma colisão resultará em uma partícula detectada, isto é, quantifica o número de íons que serão detectados em relação ao número de íons inicial.

Considerando N o número total de átomos por volume no alvo e t a espessura do mesmo, então a densidade de átomos por área é simplesmente Nt . Para um feixe com área transversal S , o número de átomos com os quais os íons podem colidir é $Nt.S$. Assim, se a área transversal de cada átomo do filme é dada pela seção de choque diferencial $\frac{d\sigma}{d\Omega}$, então a área total exposta ao feixe é

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} NtS. \quad (2.13)$$

Deste modo, a probabilidade de um espalhamento ser detectado é a razão entre a área total exposta ao feixe e a área do feixe em si:

$$P = \frac{\frac{d\sigma}{d\Omega} NtS}{S} = \frac{d\sigma}{d\Omega} Nt. \quad (2.14)$$

Por outro lado, se o número de íons retroespalhados detectados é dQ e o número total de íons do feixe é Q , então para um detector com um ângulo sólido $d\Omega$, a probabilidade de uma colisão ser detectada é

$$P = \frac{1}{d\Omega} \frac{dQ}{Q} \quad (2.15)$$

visto que quanto maior o ângulo sólido do detector, maior será a probabilidade de detecção, de modo que a divisão pelo ângulo sólido normaliza a probabilidade.

Obtém-se então uma expressão para a seção de choque de espalhamento diferencial

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{Nt} \left(\frac{1}{d\Omega} \frac{dQ}{Q} \right). \quad (2.16)$$

Para a compreensão de como o método oferece uma precisão quantitativa, é interessante integrar a expressão (2.16) para obter a seção de choque de espalhamento média

$$\sigma = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega. \quad (2.17)$$

Assim, para uma contagem de $dQ = A$ partículas detectadas,

$$\sigma = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{1}{Nt} \left(\frac{1}{d\Omega} \frac{A}{Q} \right) d\Omega = \frac{1}{\Omega} \frac{1}{Nt} \frac{A}{Q} \therefore A = \sigma \Omega Nt Q. \quad (2.18)$$

A seção de choque de espalhamento σ para cada elemento é bem definida, o ângulo sólido Ω do detector pode ser medido e o número de íons retroespalhados A e o número de íons total irradiado Q podem ser contados, de modo que é possível determinar Nt . Esta é a maneira como a técnica de RBS fornece resultados quantitativos precisos quanto ao número de átomos por área da amostra testada.

2.6.3 Perda de energia

Além da colisão com grande ângulo de espalhamento com os núcleos dos átomos, os íons também podem colidir com a nuvem eletrônica e sofrer espalhamentos a baixos ângulos com os núcleos dos átomos do alvo. Estes são os processos mais comuns, visto que colisões de retroespalhamentos têm probabilidade mais baixa de ocorrência. Assim, é importante considerar a perda de energia $\frac{dE}{dx}$ dos íons ao passar pela nuvem eletrônica e ao serem espalhados a baixos ângulos pelos núcleos do alvo. Para um filme de espessura Δx , a perda de energia de um íon com energia inicial E é definida como

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} \equiv \frac{dE}{dx}(E). \quad (2.19)$$

Então, conhecido $\frac{dE}{dx}(E)$, a energia em função da profundidade x do filme pode ser encontrada

$$E(x) = E_0 - \int_0^x \left(\frac{dE}{dx} \right) dx. \quad (2.20)$$

Como a perda de energia é tabelada em função da energia do íon (e não da profundidade na amostra), então contorna-se a integral utilizando a expressão

$$dx = \frac{dx}{dE}(E) \cdot dE \quad (2.21)$$

de modo que

$$x = \int_E^{E_0} \frac{dx}{dE} dE = \int_E^{E_0} \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE \quad (2.22)$$

2.6.4 Seção de choque de freamento

Uma outra maneira de quantificar a perda de energia eletrônica é através da seção de choque de freamento ε , definida como

$$\varepsilon \equiv \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \quad (2.23)$$

sendo N a densidade de átomos do alvo. Assim, para dois filmes com o mesmo número de átomos por área mas que diferem na densidade N , isto é, um está mais compactado que o outro, suas seções de choque de freamento serão iguais, enquanto a perda de energia será maior para aquele mais comprimido. Deste modo, quando se deseja obter a composição de um alvo, para elementos próximos na tabela periódica, que possuem massas e números atômicos similares, porém com N bem distinto (e.g. Na e Al, para os quais a razão entre suas densidades atômicas chega a 2.27, enquanto a razão entre suas massas e seus números atômicos não passa de 1.18), é mais interessante utilizar ε do que $\frac{dE}{dx}$. Isto porque enquanto o primeiro terá uma variação pequena entre os elementos, a perda de energia de um será mais que o dobro da perda de energia do outro, graças a variação da densidade.

Assim, para obter maior resolução na determinação das massas, é recomendável utilizar a seção de choque de freamento.

Em um experimento de RBS, dois processos de perda de energia são relevantes e podem ser tratados de modo independente: perda de energia eletrônica, oriunda da resistência que o íon encontra ao passar pelos elétrons livres ou ligados do alvo, e perda de energia nuclear, resultado de múltiplas colisões de espalhamento do íon com os núcleos dos átomos do alvo. Em geral, para feixes de H ou He com energias da ordem de Megaeletron Volt (MeV), o poder de freamento nuclear é negligível exceto para íons com energias muito baixas, i.e., ao final da trilha do projétil no alvo.

Quando se utiliza alvos compostos, aplica-se o princípio da aditividade das seções de choque de freamento, postulado por Bragg e Kleeman em 1905. Neste caso, a regra de Bragg fornece a seção de choque de freamento para um material composto de átomos do tipo A e do tipo B , com concentrações m e n , respectivamente: $A_m B_n$

$$\varepsilon^{A_m B_n} = m\varepsilon^A + n\varepsilon^B \quad (2.24)$$

onde ε^A e ε^B são as seções de choque de freamento para os constituintes A e B . Se a densidade do material for $N^{A_m B_n}$, então a perda de energia do filme será

$$\frac{dE^{A_m B_n}}{dx} = N^{A_m B_n} \varepsilon^{A_m B_n} \quad (2.25)$$

2.6.5 *Energy straggling* (dispersão de energia)

Um fenômeno importante na compreensão do espectro de RBS é a *energy straggling* ou dispersão de energia. Ele consiste na dispersão do perfil de energia de um feixe que atravessa uma amostra de espessura Δx . Supondo um feixe inicialmente monoenergético, os íons que atravessam o filme não terão a mesma energia final, já que o processo de colisões é sujeito a flutuações estatísticas. Assim, eles passam a ter uma dispersão em sua energia final, isto é, a razão entre a energia final e a energia inicial deixa de ser bem definida. A maior consequência deste fenômeno é a limitação na resolução da perda de energia dos íons, e, portanto, na espessura do alvo.

Sabendo que ao utilizar um feixe de hidrogênio ou de hélio com energias da ordem de MeV a principal perda de energia se deve à interação com a nuvem eletrônica, Bohr calculou a dispersão de energia de um projétil de massa M_1 e número atômico Z_1 que atravessa uma camada de espessura t . Para um modelo clássico de interação entre um íon e um elétron, aproximando $M_1 \gg m_e$ e considerando que as flutuações na energia final de cada íon são independentes, o que permite que suas variâncias possam ser somadas, chega-se a dispersão de energia Ω_B^2 [25]

$$\Omega_B^2 = s^2 t \quad (2.26)$$

onde

$$s^2 = 4\pi(Z_1 e^2)^2 N Z_2 \quad (2.27)$$

onde N é a densidade de átomos do alvo, cujos elementos têm número atômico Z_2 . Por esta relação verifica-se que a dispersão de energia independe da energia inicial do projétil e que ela aumenta com a raiz da densidade eletrônica por unidade de área do alvo, $NZ_2 t$. Assim, graficando a dispersão de energia dos íons de He ou de H em função do número atômico de um filme, percebe-se que em geral há um aumento da dispersão com o aumento do número atômico, mas há picos pronunciados devido à densidade de cada elemento N . Este modelo descreve bem a situação da interação de íons com elétrons para altas energias, situação na qual as considerações de íons serem totalmente ionizados com carga $Z_1 e$ e os elétrons serem livres e estacionários são válidas; para energias mais baixas estas hipóteses deixam de ter validade.

2.6.6 Espectro de RBS

A partir destes conceitos físicos é possível interpretar corretamente o espectro de RBS, utilizando apropriadamente sua natureza quantitativa. Sabendo-se que o espectro pode corresponder a um “mapeamento” de cada elemento da tabela periódica de acordo com suas massas e seus números atômicos, basta entender de que maneira esta leitura é feita.

De acordo com suas massas, os elementos são distribuídos no eixo de energias do espectro, de modo que a correspondência é feita através do fator cinemático. Para uma dada massa M e um íon com energia inicial E_0 , o produto $k_M E_0$ determina a posição da superfície de uma amostra com aquele elemento no espectro, isto é, elementos diferentes têm seus picos iniciados em diferentes pontos do eixo de energias. Quanto mais pesado for um elemento, mais alta será a energia de um íon retroespalhado em sua superfície e ele terá seu pico deslocado, portanto, para energias mais altas.

Quanto mais grosso o filme, maior será o número de íons retroespalhados com energias cada vez menores, de modo que a largura do pico tem uma correspondência direta com a espessura do filme. No caso de filmes espessos, os íons retroespalhados aparecem até energias próximas de zero, onde o ruído no sistema de detecção impede um “background” limpo, fazendo com que o espectro pareça-se com um degrau.

Por fim, o número atômico do elemento indica sua concentração no espectro, por meio da seção de choque, que dá o fator de escala para concentrações de diferentes elementos. Quanto maior for o número atômico de um elemento, maior será sua seção de choque e, portanto, maior será a concentração de seu pico, isto é, o número de íons retroespalhados medidos será maior.

Apesar de ter como principal vantagem a característica quantitativa, percebendo a distribuição em profundidade de elementos que não estejam na superfície e tendo alta sensibilidade para elementos pesados, a técnica possui limitações. Não percepção de ele-

mentos leves e dificuldade em diferenciar elementos com massas similares são as principais desvantagens.

Capítulo 3

Apresentação das amostras

Neste capítulo serão apresentadas as duas séries de amostras utilizadas e a escolha das condições para a sua modificação. Algumas propriedades do sistema GST já relatadas na literatura também serão expostas.

3.1 Propriedades do GST

Sendo o $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ um material cujas principais características são a rápida transição de fase (em especial da amorfa para a cristalina metaestável fcc) e conseqüentemente significativas mudanças em suas propriedades, tais como na refletividade e na resistividade, um estudo deste sistema requer a caracterização de cada fase. O método convencional para conhecer o estado estrutural de um filme de GST é a difração de raios-X, técnica já descrita na seção 2.4. Medidas de XRD para diferentes fases, obtidas via tratamento térmico, são apresentadas na Figura 3.1, para um filme de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ de 200 nm de espessura, adaptado de [7]. Nesta figura é possível observar os espectros da amostra como depositada em (a) na fase amorfa, visto que há somente dois picos largos. Conforme inicia-se o tratamento térmico, já é possível constatar para a temperatura de 170° em (b) o surgimento dos picos característicos da fase fcc (uma análise destes picos identifica a estrutura cristalina como a *rock salt* [7]). Ao aumentar a temperatura para 260° ou 300° , figuras (c) e (d), observa-se ainda os mesmos picos da fase fcc. Entretanto, o deslocamento observado dos picos com o aumento da temperatura de recozimento revela que o parâmetro de rede diminui para temperaturas maiores. Ainda em (d) detectam-se novos picos, apontados por setas, que indicam o início da mudança para a fase estável hexagonal. Em (e), o sistema apresenta vários picos que caracterizam uma fase com mais planos cristalinos, a hcp.

Uma vez identificada cada fase, torna-se relevante entender como ocorrem as mudanças das propriedades deste sistema enquanto transcorre o tratamento térmico. A Figura 3.2 exhibe uma relação entre a refletividade e a temperatura de um filme de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ de 100

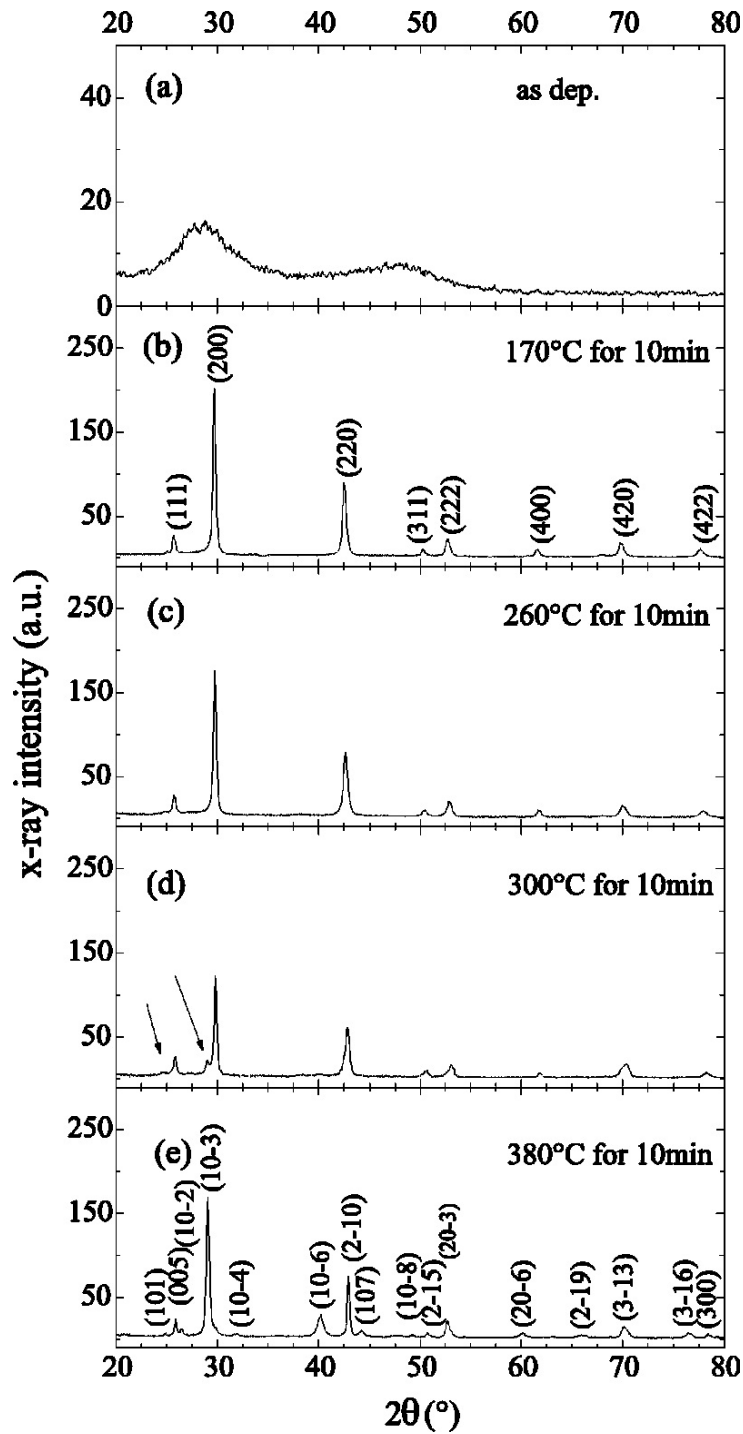


Figura 3.1: Medida de XRD de um filme de 200 nm de Ge₂Sb₂Te₅ em um substrato de Si após diferentes temperaturas de tratamento térmico (tanto a temperatura quanto o tempo de recozimento estão identificados). (a) mostra um padrão de difração de um filme amorfo, (b) - (d) da estrutura cúbica fcc e (e) da estrutura hexagonal hcp. Adaptado de [7].

nm de espessura como depositado, adaptado de [9]. Com uma taxa de aquecimento de 60°/min, o aumento pronunciado da refletividade em 150° assinala a mudança de fase do

estado amorfo para o cristalino fcc.

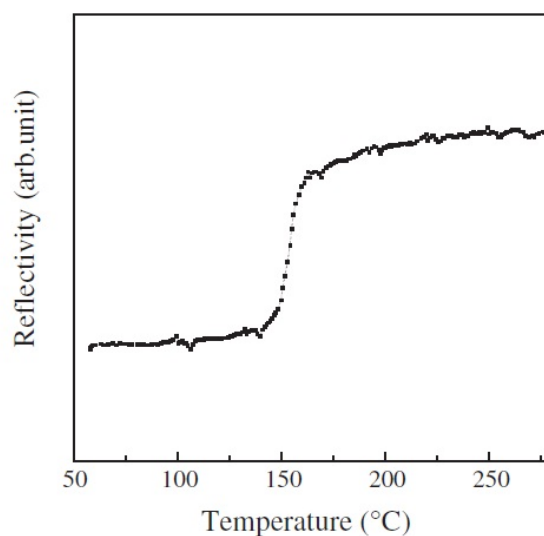


Figura 3.2: Relação entre refletividade e temperatura do filme de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ como depositado. Retirado de [9].

3.2 Confecção dos filmes

O objetivo deste trabalho consiste em um aprofundamento do estudo das propriedades do GST quando modificado via implantação de Mn e Al.

Nesta pesquisa foram utilizados dois conjuntos de amostras, que foram depositados pela técnica de *Sputtering* descrita no Capítulo 2.1. A primeira série de amostras é oriunda da Australian National University, do departamento de Electronic Materials Engineering e serão referidos como filme “EME”, enquanto os filmes da segunda série foram depositados no Laboratório de Conformação Nanométrica da UFRGS e serão designados filmes “LCN”. As condições de deposição estão expostas na Tabela 3.1.

	Filmes EME	Filmes LCN
pressão de deposição (mTorr)	4	2
pressão de base	10^{-7}	10^{-7}
fluxo de Ar (sccm)	15	20
potência (W RF)	100	75
taxa de deposição ($\text{\AA}/\text{s}$)	1.5	2.1
espessura nominal (nm)	200	50 e 100
espessura medida (nm)	180	55 e 130

Tabela 3.1: Condições de deposição

Os filmes EME são compostos de um *wafers* de Si (100) onde foi crescida uma camada de SiO₂ de 5 μm . Nesta camada depositou-se o filme de GST de cerca de 180 nm. A escolha de uma camada de óxido mais espessa está relacionada ao interesse inicial em medir a resistividade dessas amostras.

Tendo em vista os resultados obtidos com os filmes EME, a serem expostos no Capítulo 4, empregou-se um substrato de Si (100) com óxido nativo para a deposição dos filmes LCN. Para aumentar a abrangência do estudo, duas espessuras inferiores ao anterior foram depositadas: 55 nm e 130 nm.

3.3 Implantação

A fim de aumentar a refletância dos filmes, investigou-se quais materiais apresentam alta refletividade, conforme Figura 3.3.

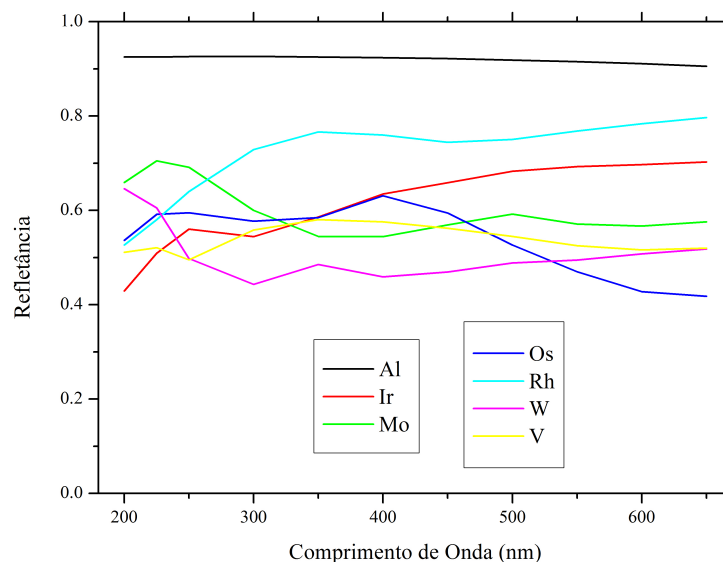


Figura 3.3: Refletâncias de diversos metais em função do comprimentos de onda retiradas da referência [26]

Ao observar a Figura 3.3, constata-se que o Al é um material com alta refletância, motivo pelo qual foi selecionado para ser implantado no GST. Não obstante, ainda não há estudos acerca das propriedades do GST implantado com Al. O Mn foi o segundo elemento escolhido, também sem estudo prévio na literatura. A justificativa para sua escolha está relacionada, entre outras propriedades, à possibilidade de apresentar momento magnético, uma vez que inicialmente foi proposto que se investigasse o efeito da implantação nas propriedades magnéticas do GST. Estudos similares já foram realizados com implantação de Fe, apresentando propriedades magnéticas distintas entre as fases amorfa e cristalina [19][20].

Uma vez definidos os elementos a serem implantados, determinou-se as energias e fluências com base no programa **TRIM**. As primeiras implantações foram realizadas no filme EME. Com o objetivo de implantar o material uniformemente ao longo do filme, diversas energias foram simuladas, conforme observado na Figura 3.4 para implantação com Al. Obteve-se as três energias correspondentes a um pico próximo à borda inicial, ao centro do filme e ao substrato, respectivamente. Após um teste inicial com o filme EME e o Al, identificou-se grande perda do material, motivo pelo qual as implantações seguintes utilizaram somente energias correspondentes a um pico no centro da camada de GST e outro na borda com o substrato.

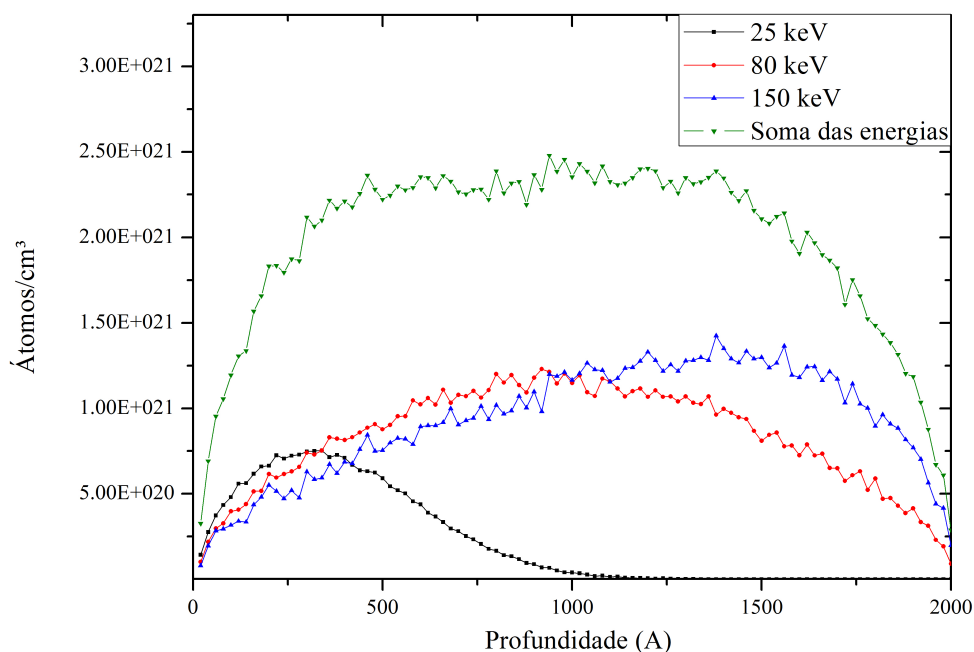


Figura 3.4: Concentração da distribuição de Al para diferentes energias de implantação em um filme de GST de 200 nm.

Na Figura 3.5 observa-se a simulação com o programa **TRIM** para implantação do Al em um filme de GST de 200 nm. A energia de implantação correspondente ao centro do filme é 80 keV, enquanto a equivalente à interface com o substrato é 150 keV. Calculou-se a fluência para se obter uma concentração de pico de 5 at.%, de modo que as condições de implantação fossem 2×10^{16} íons de Al/cm² a 80 keV e 4.5×10^{16} íons de Al/cm² a 150 keV (resultando em uma fluência total de 6.5×10^{16} íons/cm²).

Empregou-se o mesmo procedimento para o Mn, com energias cujo pico de concentração dos átomos implantados se localizasse no centro e ao final da camada de GST, atingindo um valor de 5 at.%. Conforme constatado na Figura 3.6, as energias e fluências obtidas foram 1.2×10^{16} íons de Mn/cm² a 150keV e 2.8×10^{16} íons de Mn/cm² a 250keV, com uma fluência total, portanto, de 4×10^{16} íons/cm².

Devido aos resultados intrigantes obtidos para a amostra implantada com Mn, con-

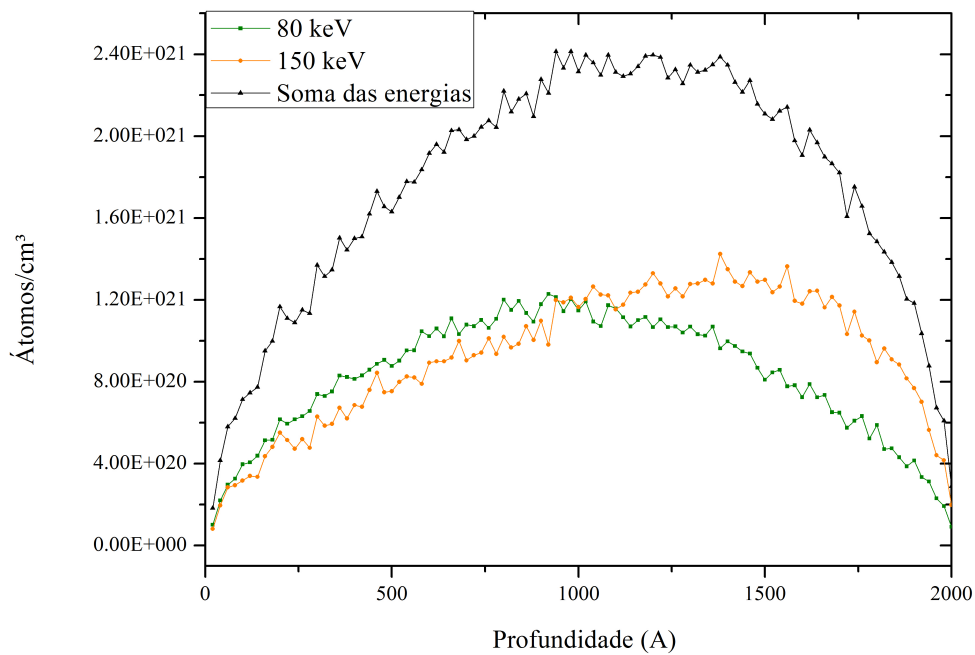


Figura 3.5: Concentração da distribuição de Al para energias de implantação mais altas em um filme de GST de 200 nm.

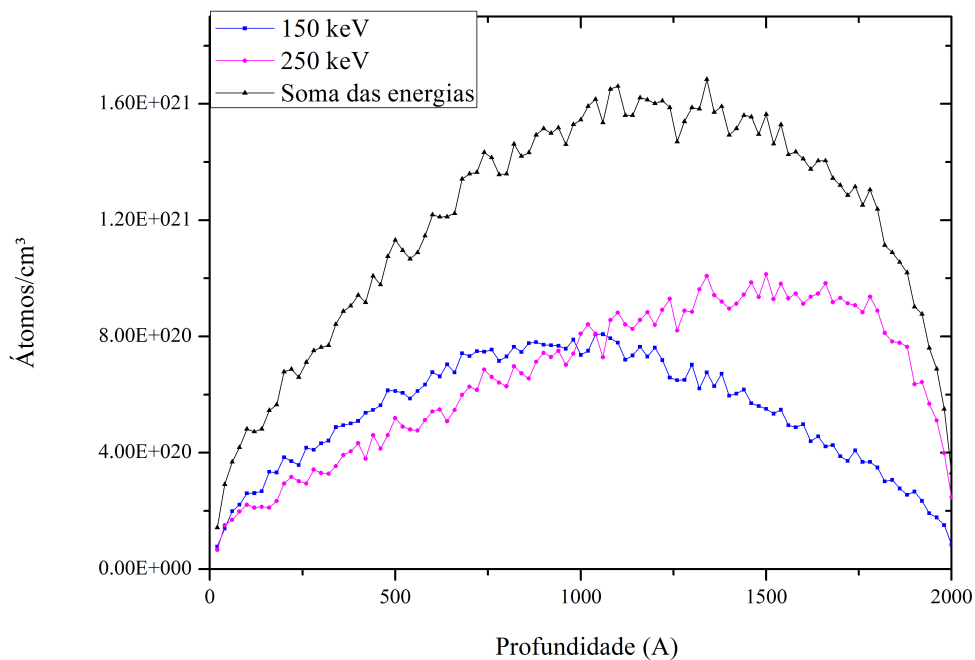


Figura 3.6: Concentração da distribuição de Mn para energias de implantação mais altas em um filme de GST de 200 nm.

forme será visto no Capítulo 4, tornou-se interessante estudar as modificações geradas por implantações com fluências mais baixas, a fim de verificar a ocorrência ou não de resultados semelhantes. Empregando uma energia de 100 keV, as implantações seguintes foram de 1×10^{16} e 5×10^{15} íons de Mn/cm².

Em razão da espessura mais próxima ao filme EME, o filme LCN de 130 nm também foi implantado com Mn, novamente com o intuito de encontrar resultados análogos aos iniciais. Três implantações com a energia de 100 keV ocorreram com fluências respectivas de 1.7×10^{16} , 3.4×10^{16} e 6.8×10^{16} íons de Mn/cm². Para determinar este valor, simulou-se qual energia corresponderia a um perfil de implantação equivalente ao calculado para a amostra implantada com 4×10^{16} íons de Mn/cm², considerando ainda uma redução na espessura.

A Tabela 3.2 apresenta os valores de fluências e energias de implantações para a primeira série de filmes confeccionados, os filmes EME, bem como suas espessuras antes e após a implantação. Para a segunda série de filmes, os filmes LCN, os mesmos valores estão expostos na Tabela 3.3.

Nome da amostra	Fluência (íons/cm ²)	Energia (keV)	Espessura (nm)
GST	–	–	180
AlGST	2×10^{16} e 4.5×10^{16}	80 e 150	93
MnGST A	1.2×10^{16} e 2.8×10^{16}	150 e 250	60
MnGST B	1×10^{16}	100	150
MnGST C	5×10^{15}	100	170

Tabela 3.2: Filmes confeccionados no departamento de Electronic Materials Engineering (EME) na Australian National University

Nome da amostra	Fluência (íons/cm ²)	Energia (keV)	Espessura (nm)
GST1	–	–	130
MnGST1 A	1.7×10^{16}	100	70
MnGST1 B	3.4×10^{16}	100	28
MnGST1 C	6.8×10^{16}	100	–
GST2	–	–	55

Tabela 3.3: Filmes confeccionado no Laboratório de Conformação Nanométrica (LCN) no IF-UFRGS

3.4 Tratamento térmico

Com o propósito de transformar as amostras da fase amorfa para a fase cristalina foi empregada a técnica de tratamento térmico via forno de RTA. Como descrito na seção 2.3, dependendo da temperatura de recozimento, o ordenamento das amostras será cristalino fcc ou hcp. Observando a Figura 3.1, para um filme de GST de 200 nm a temperatura necessária para que ocorra a transformação para a fase fcc é 170°C e para a hcp é 380°C.

Nota-se, entretanto, que tais valores variam com a espessura do filme, sendo que filmes mais finos já cristalizam a temperaturas mais baixas.

Como apresentado no Capítulo 1, o foco deste estudo é a transição da fase amorfa para a fase cristalina fcc, de modo que somente para o filme EME puro aplicou-se uma temperatura alta o suficiente para que ocorresse a transição para a fase hexagonal. No processo de recozimento, o material foi aquecido por 30 segundos até alcançar a temperatura desejada e nela permaneceu por 2 minutos, quando se desligou o sistema de aquecimento e aguardou-se seu resfriamento. A Tabela 3.4 apresenta os valores de tempo e temperatura correspondentes ao recozimento de 400°C com uma rampa de subida.

Tempo (s)	Temperatura (°C)
0	0
10	200
20	200
30	250
40	400
160	400

Tabela 3.4: Tratamento térmico a 400°C

Para garantir que o sistema fosse alterado para a fase cristalina cúbica, porém sem iniciar a transição para um ordenamento cristalino hexagonal, foi observado que a temperatura para esta mudança de fase deveria estar entre 150°C e 300°C (para o filme de 200 nm). Aplicou-se, portanto, uma temperatura de 250°C, como verificado na Tabela 3.5.

Tempo (s)	Temperatura (°C)
0	0
10	200
20	200
30	250
150	250

Tabela 3.5: Tratamento térmico a 250°C

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Nos capítulos precedentes foram introduzidos alguns dos conceitos fundamentais aplicados na elaboração deste trabalho, assim como os materiais a serem estudados foram descritos e caracterizados. No presente capítulo serão expostas e discutidas medidas de refletividade, RBS e XRD realizadas nas amostras apresentadas no Capítulo 3. Resultados de PIXE também serão apresentados. Primeiramente serão mostrados os resultados para os filmes EME, tanto o puro quanto os implantados. A seguir, as medidas para os filmes LCN, também puros e implantados, serão apresentadas.

4.1 Filmes EME

Inicialmente o filme puro foi caracterizado e seus resultados comparados com a literatura. Por conseguinte, o sistema já era bem conhecido quando se deu o estudo dos filmes implantados.

4.1.1 Filme puro

O estudo do sistema começou com a caracterização do filme de GST de 180 nm depositado via *sputtering* sobre o substrato de SiO_2/Si . Com o propósito de comparar as fases cristalinas fcc e hcp em relação à fase amorfa, foram realizados tratamentos térmicos a temperaturas de 250°C e 400°C.

Refletância Uma vez realizado o tratamento térmico, mediu-se a refletância das três amostras (amorfa e cristalinas fcc e hcp) como função do comprimento de onda da luz incidente, conforme é visto na Figura 4.1. A amostra no estado amorfo é referida como GST, e as amostras com tratamento térmico levam a temperatura de recozimento em sua legenda.

Observa-se que a refletância do estado amorfo é a mais baixa para comprimentos de onda acima de 250 nm, enquanto a refletância do estado cristalino hcp é a mais alta para

toda faixa de comprimentos de onda. Isso está de acordo com resultados anteriores, sendo a diferença entre o fcc e o amorfo o que permite o funcionamento de DVDs regraváveis e Blu-Rays. Medindo-se a diferença de refletância entre a fase cristalina fcc e a fase amorfa percebe-se um aumento de 21.16% para o comprimento de onda de 500 nm, passando a 38.28% de diferença entre a cristalina hcp e a fase amorfa.

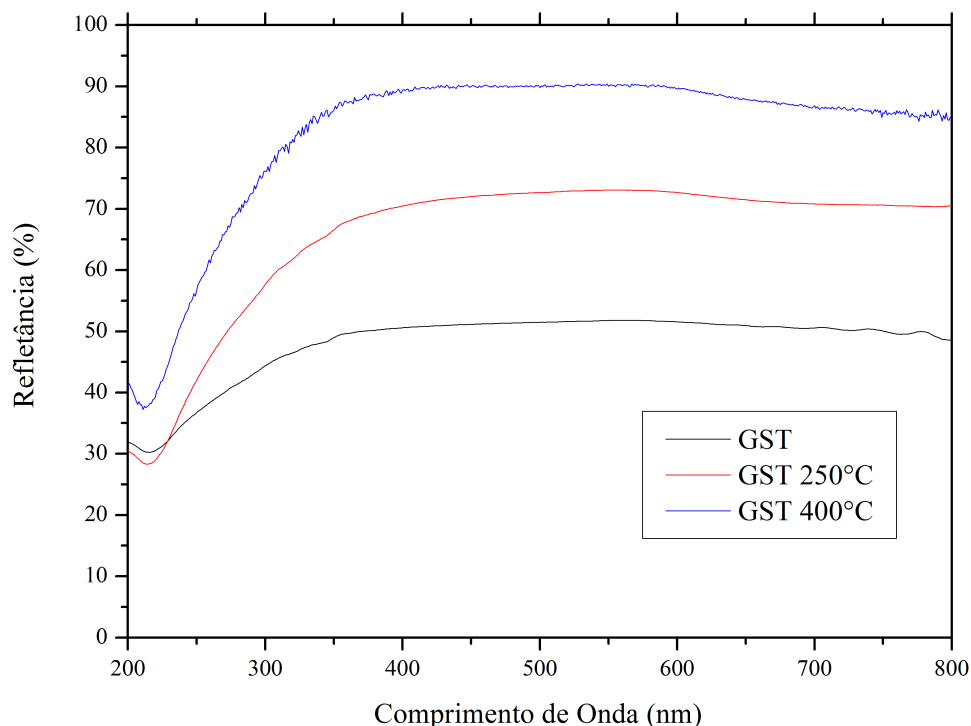


Figura 4.1: Refletância do filme de GST antes e após tratamento térmico a 250°C e 400°C.

XRD Para verificar a fase de cada amostra após o tratamento térmico, medidas de XRD foram realizadas. Os resultados destas medidas podem ser vistos na Figura 4.2, que apresenta os picos característicos deste material para as fases cristalinas fcc e hcp[27, 15] (exceto pelo pico a 33° que advém do substrato de silício).

RBS Para caracterização elementar das amostras utilizou-se a técnica de RBS, conforme a Figura 4.3. Uma análise com o programa **XRump** mostrou que o pico centrado na energia de 3300 keV corresponde aos átomos de Sb e de Te presentes na amostra, enquanto o pico em torno da energia de 3000 keV representa os átomos de Ge da amostra. O platô equivalente à região de 1300 a 2100 keV denota os átomos de Si do substrato de SiO₂, enquanto o platô correspondente a energias menores representa os átomos do substrato de Si.

Com o auxílio do programa também é possível identificar qual a proporção de átomos de Ge, Sb e Te, bem como a espessura da camada de GST. O experimento de RBS iniciou-se com uma calibração de Au, que consistiu na medida do canal correspondente à

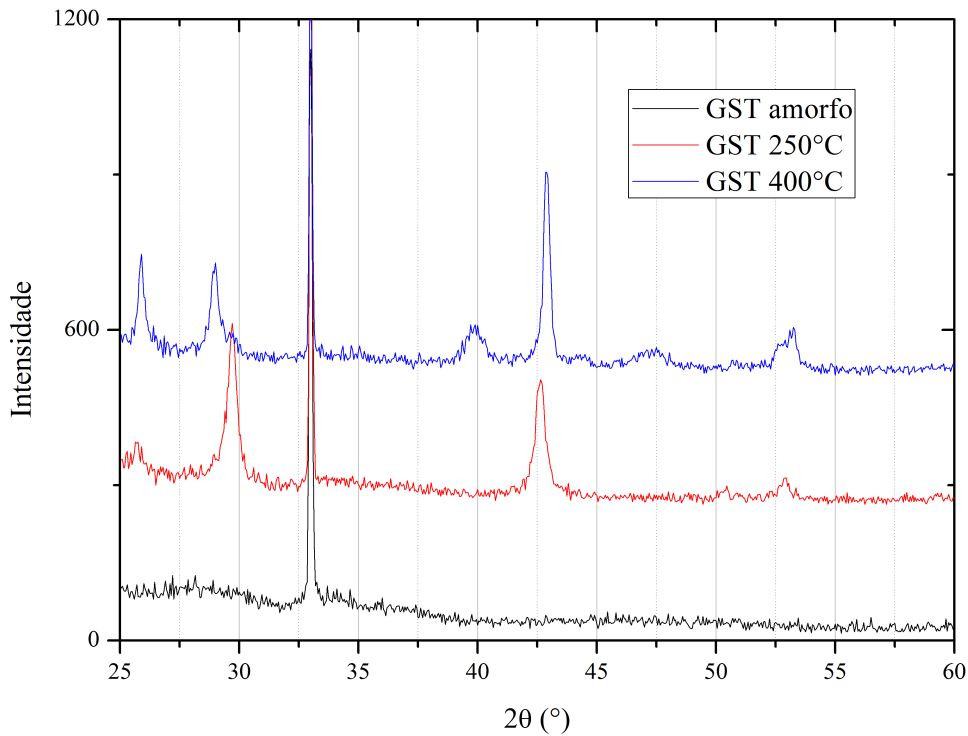


Figura 4.2: Espectro de difração de raios-X do filme de GST antes e após tratamento térmico a 250°C e 400°C.

“borda” do ouro para quatro energias distintas. Esta calibração permitiu que se obtivesse uma relação entre a energia do feixe e os canais nos quais as contagens dos átomos eram distribuídas. No programa **XRump** incluiu-se a relação entre energia do feixe e canal através do comando *conv*. Foi informado também a geometria do experimento (ângulo do feixe incidente nulo e ângulo de saída 165°), bem como energia e corrente do feixe.

Uma vez estabelecidos os parâmetros do experimento, informou-se os dados do filme a ser analisado. Acrescentou-se no programa as camadas presentes na amostra, tanto os substratos de Si e de SiO₂, quanto o filme de GST, com sua proporção inicial. Modificou-se, então, parâmetros como a espessura do filme de GST e a proporção de elementos, até que uma concordância entre os dados experimentais e o ajuste fosse obtida.

Aplicando-se uma energia de 3.8 MeV para um feixe de He⁺ com carga de 10 μCoul, obteve-se uma proporção de Ge_{1.9}Sb₂Te_{4.8}, com uma espessura de 180 nm. Confirmou-se a espessura de 5 μm para o substrato de SiO₂.

4.1.2 Filmes implantados

Nesta seção serão apresentados dois conjuntos de filmes implantados. Inicialmente as amostras de GST implantadas com Al e Mn foram caracterizadas por medidas de refletância, de RBS e de XRD. Empregando-se as mesmas técnicas foi possível medir as propriedades do segundo conjunto de amostras, o qual consistia de filmes implantados

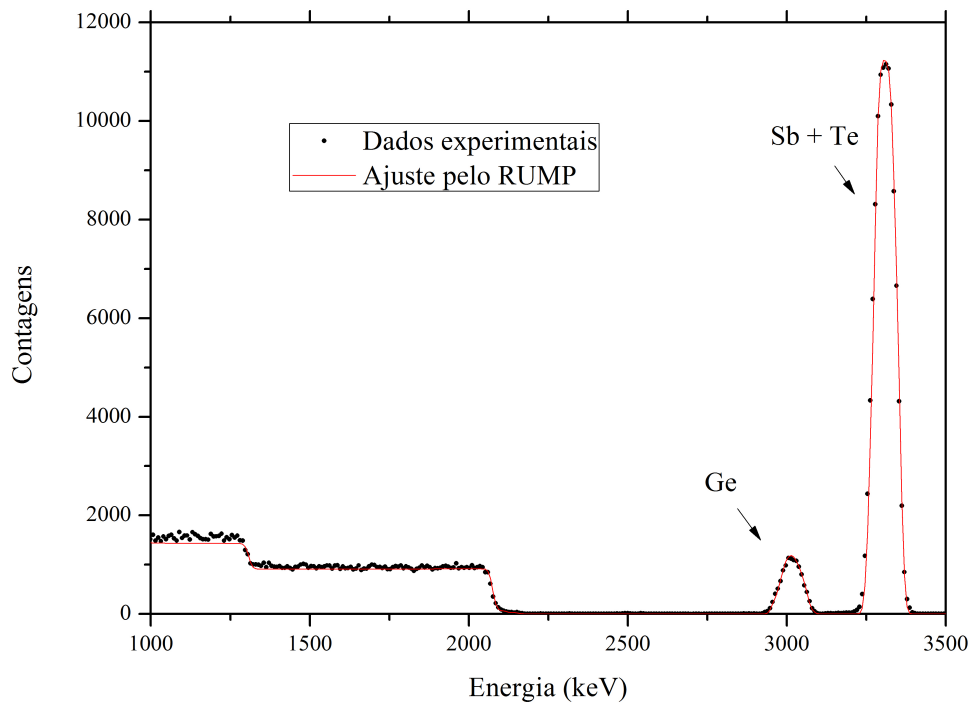


Figura 4.3: Espectro de RBS do filme de GST sem tratamento térmico utilizando um feixe de He+ com energia de 3.8 MeV.

com outras duas fluências de Mn.

1° conjunto de filmes implantados

Uma vez implantado alumínio ao filme de GST, este foi recozido a uma temperatura de 250°C. Somente esta foi utilizada visto que é a temperatura mais relevante em aplicações tecnológicas. Utilizou-se a mesma temperatura de tratamento térmico para o manganês. Serão denominados AlGST o filme implantado com Al e MnGST A o implantado com Mn.

Refletância Mediu-se, então, a refletância antes e após o tratamento térmico, conforme a Figura 4.4. Novamente a refletância da amostra tratada é superior à da amostra sem tratamento. Em relação ao filme como depositado, identifica-se para o comprimento de onda de 500 nm um aumento de 1.2% entre as amostras não recozidas e uma redução de 3% entre as amostras tratadas termicamente. Em contrapartida, a diferença de refletância entre as fases amorfa e cristalina fcc para o filme puro é 21.16%, ao passo que para o filme implantado com Al esta diferença reduz para 16.94%. Outro aspecto relevante deste espectro é o surgimento de ondulações visíveis a partir do comprimento de onda de 500 nm.

O segundo elemento implantado, manganês, também teve sua refletância medida, resultado que pode ser visto na Figura 4.5. Observa-se que o padrão apresentado pela

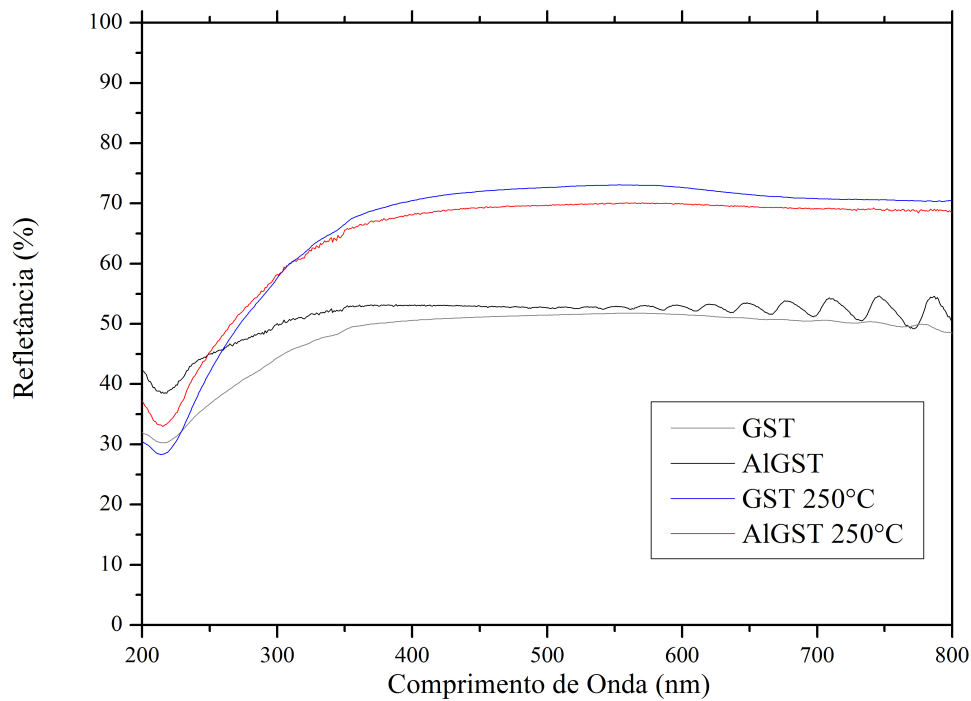


Figura 4.4: Refletância dos filmes de GST puro e irradiado com Al com energias de 80 keV a 2×10^{16} e 150 keV a 4.5×10^{16} íons/cm² antes e após tratamento térmico a 250°C.

amostra de GST pura e pela implantada com Al é repetido com a implantação de Mn: a amostra com tratamento térmico exibe refletância superior à sem tratamento. Para o comprimento de onda de 500 nm, percebe-se um aumento da refletância para as duas fases em relação ao filme como depositado. Enquanto a fase amorfa apresenta um acréscimo de 8.13%, para a fase cristalina há um aumento de 9.24%. A diferença de refletância entre as fases amorfa e cristalina fcc chega a 22.27% para o filme implantado com Mn, sendo ligeiramente superior ao filme puro. Neste caso, contudo, as ondulações visíveis no filme implantado com Al sem tratamento tornaram-se mais evidenciadas. O recozimento a 250°C manteve as ondulações, embora com a amplitude reduzida.

XRD As medidas de XRD foram realizadas com o objetivo de conhecer o estado estrutural dos novos filmes implantados, como observado na Figura 4.6. Apesar de nem todos os picos tradicionais da fase cristalina fcc do GST estarem presentes nas amostras implantadas recozidas, observam-se picos de menor intensidade nos mesmos ângulos, o que indica uma mudança de fase. O motivo pelo qual a intensidade é menor para os filmes implantados é o fato de haver menos material, isto é, o número de contagens do espectro é proporcional também à quantidade de material. Percebe-se ainda que o filme com Mn, que é o menos espesso, é o filme com os menores picos.

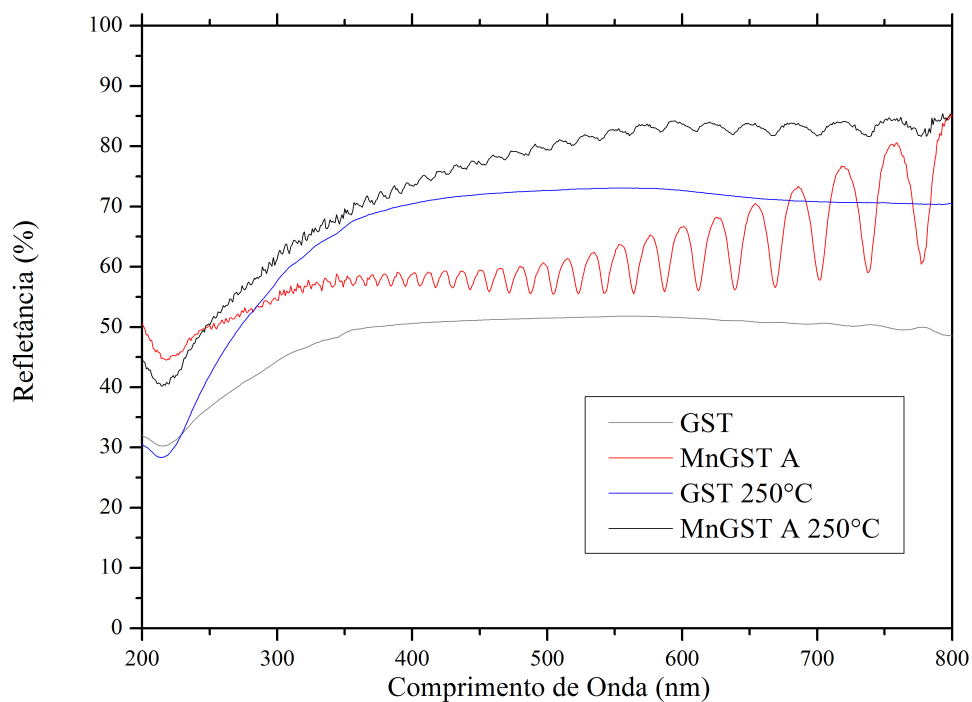


Figura 4.5: Refletância dos filmes de GST puro e irradiado com Mn com as energias de 150 keV a 1.2×10^{16} e 250 keV a 2.8×10^{16} íons/cm² antes e após tratamento térmico a 250°C.

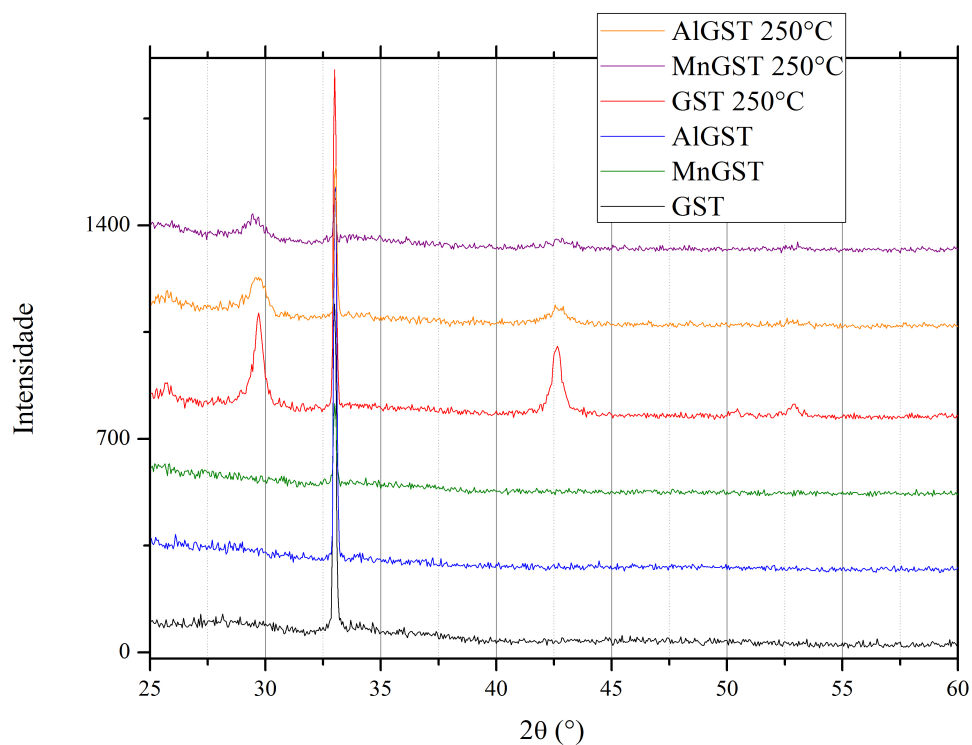


Figura 4.6: Espectro de difração de raios-X dos filmes de GST sem e com irradiação de íons antes e após tratamento térmico a 250°C.

RBS Para finalizar a caracterização destes filmes, medidas de RBS foram feitas. Na Figura 4.7, correspondente à amostra de Al implantada com uma fluência de $6,5 \times 10^{16}$ íons de Al/cm², é possível observar uma redução nas áreas dos picos do filme de GST. Isso indica que a implantação causou uma perda de material e diminuição da espessura do filme. Não se observa o pico correspondente ao elemento Al, uma vez que ele não é distinguível do Si. Utilizando-se no programa **XRump** um feixe de He+ com energia de 3.8 MeV e corrente 11 μ Coul, encontrou-se uma espessura de 93 nm de Ge_{1.7}Sb₂Te₃. Verificou-se ainda que a quantidade de Al implantada foi de 3 at.%. Este valor está de acordo com o resultado obtido pela técnica PIXE, que mediu 3.16 at.% de Al.

Na amostra de Mn implantada com uma fluência de 4×10^{16} íons de Mn/cm², observada na Figura 4.8, verifica-se uma perda ainda mais significativa dos átomos de Ge, Sb e Te. Entretanto, neste espectro observa-se também o pico de Mn, centrado na energia de 2800 keV. Aplicando um feixe de He+ de 3.8 MeV e corrente de 8.5 μ Coul, obteve-se um filme de Ge₂Sb₂Te₃ de 60 nm pelo programa **XRump**. Também foi possível verificar que o elemento Mn estava presente tanto na camada de GST quanto na camada de SiO₂. Na camada mais superficial o pico de Mn estava centrado em 20 nm com uma largura de 50 nm. Por sua vez, na camada de SiO₂, o pico estava centrado em 20 nm com largura de 20 nm. Na medida de PIXE encontrou-se uma concentração de 12.11 at.% Mn.

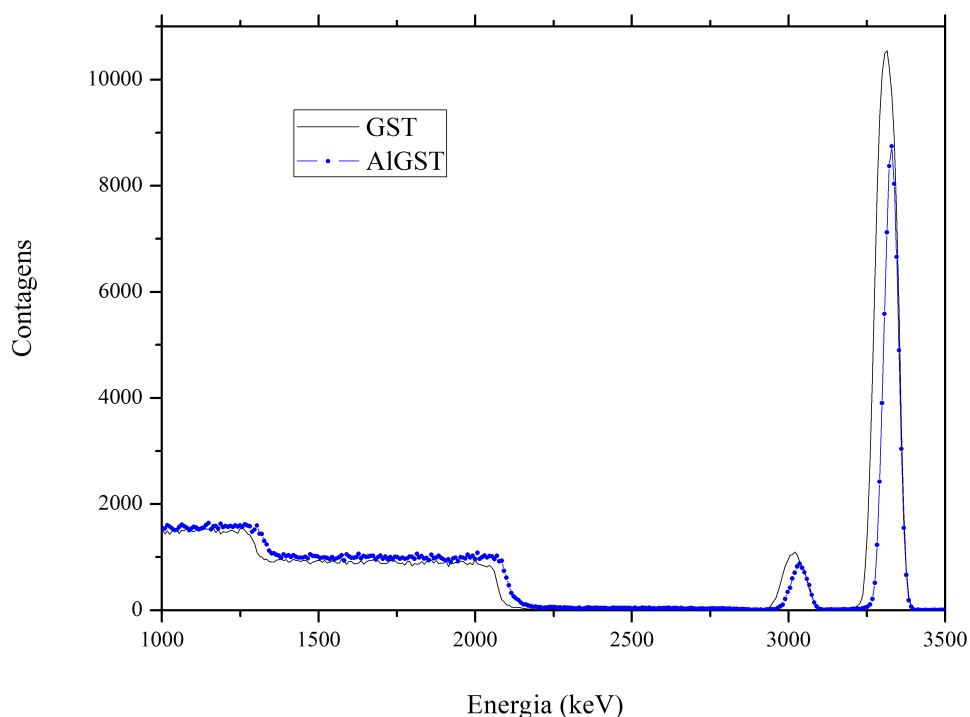


Figura 4.7: Espectro de RBS do filme de GST com e sem irradiação de Al

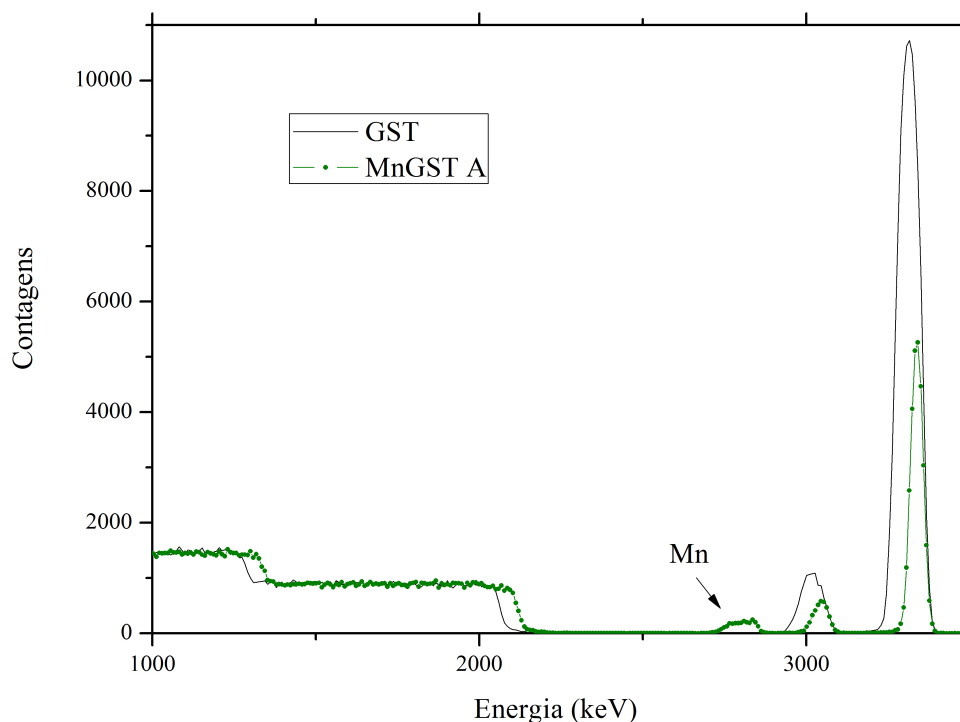


Figura 4.8: Espectro de RBS do filme de GST com e sem irradiação de Mn

2° conjunto de filmes implantados

Dados os resultados intrigantes observados nas amostras implantadas, novas fluências de Mn foram implantadas em filmes de GST puros. A caracterização destas amostras, uma vez realizado o tratamento térmico a 250°C, ocorreu de maneira análoga ao primeiro conjunto. Os novos filmes serão denominados MnGST B, para o implantado com uma energia de 100 keV e fluência de 1×10^{16} íons de Mn/cm², e MnGST C, para o filme implantado com um feixe de Mn de 100 keV e fluência 5×10^{15} íons/cm².

Refletância Medidas da refletância das amostras de Mn com todas as fluências utilizadas, bem como do filme de GST podem ser vistas na Figura 4.9. Embora as amostras tratadas termicamente apresentem refletância superior (para comprimentos de onda superiores a 250 nm), as ondulações presentes no filme MnGST A não são verificadas nas amostras MnGST B e MnGST C. Ademais, percebe-se que não há uma tendência de diminuição ou aumento de refletância conforme aumenta-se a fluência de implantação.

RBS Por fim, a composição dos filmes foi determinada através da técnica de RBS, conforme observado nas Figuras 4.10 e 4.11. Com o auxílio do programa **XRump**, determinou-se a espessura de 150 nm e a composição de Ge₂Sb₂Te_{4.5} para o filme MnGST B, aplicando-se um feixe de He+ de 3.8 MeV e carga 10 μCoul. Verificou-se que o Mn tem um perfil de implantação centrado em 50 nm na camada de GST e largura à meia altura de 50 nm para uma fluência de 1×10^{16} íons/cm². Para o filme MnGST C, a espessura

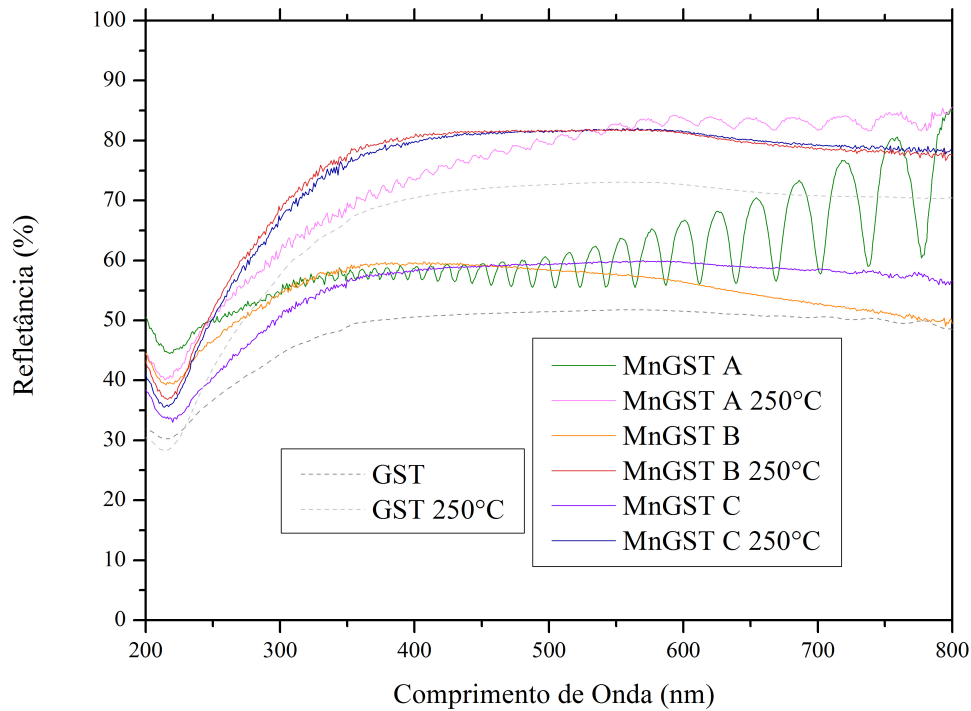


Figura 4.9: Refletância de filmes de GST irradiados com diferentes fluências de Mn antes e após tratamento térmico a 250°C.

encontrada foi de 170 nm com uma proporção de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ quando aplicado um feixe de He^+ de energia 3.8 MeV e carga $9.5 \mu\text{Coul}$. O Mn apresentou um pico de implantação na camada de GST centrado em 50 nm com largura de 20 nm e fluência 5×10^{15} íons/cm².

A comparação entre as diferentes fluências é apresentada na Figura 4.12, na qual é possível verificar que há uma relação inversa entre a fluência de Mn implantada e a quantidade de átomos de Ge, Sb e Te e, conseqüentemente, a espessura da camada de GST.

4.1.3 Evolução térmica

Nesta seção serão apresentados resultados de medidas de refletância para o comprimento de onda de 550 nm em função da temperatura. Para estas medidas, os filmes foram aderidos a um bloco metálico dentro do qual uma resistência aqueceu o sistema até a temperatura de 250°C. Este arranjo foi introduzido no equipamento padrão para medida de refletividade, conforme descrito na Seção 2.5.

As medidas tiveram por objetivo entender melhor a dinâmica da mudança de fase. Experimentalmente obteve-se um gráfico da refletância em função do tempo, o qual, comparado com observações da temperatura em função do tempo, resultou nas curvas de evolução térmica. O aquecimento deu-se a uma taxa constante de 5.75°C/min (em 40 minutos a temperatura foi elevada de 20°C a 250°C), enquanto o resfriamento não se deu

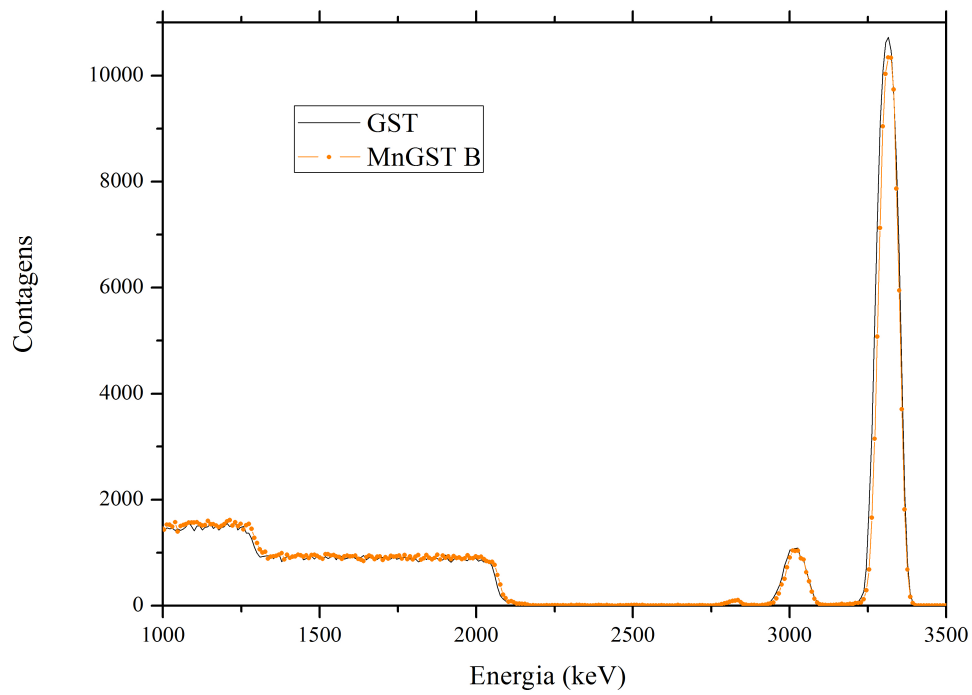


Figura 4.10: Espectros de RBS dos filmes de GST e MnGST B (fluência de 1×10^{16} íons de Mn/cm²)

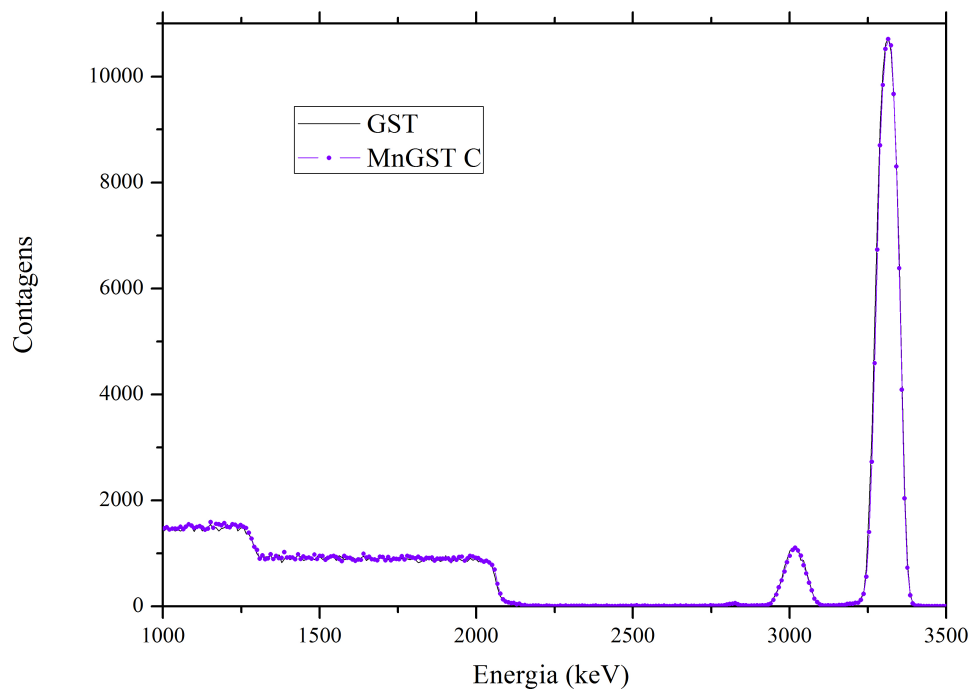


Figura 4.11: Espectros de RBS dos filme de GST e MnGST (fluência de 5×10^{15} íons de Mn/cm²)

a uma taxa constante.

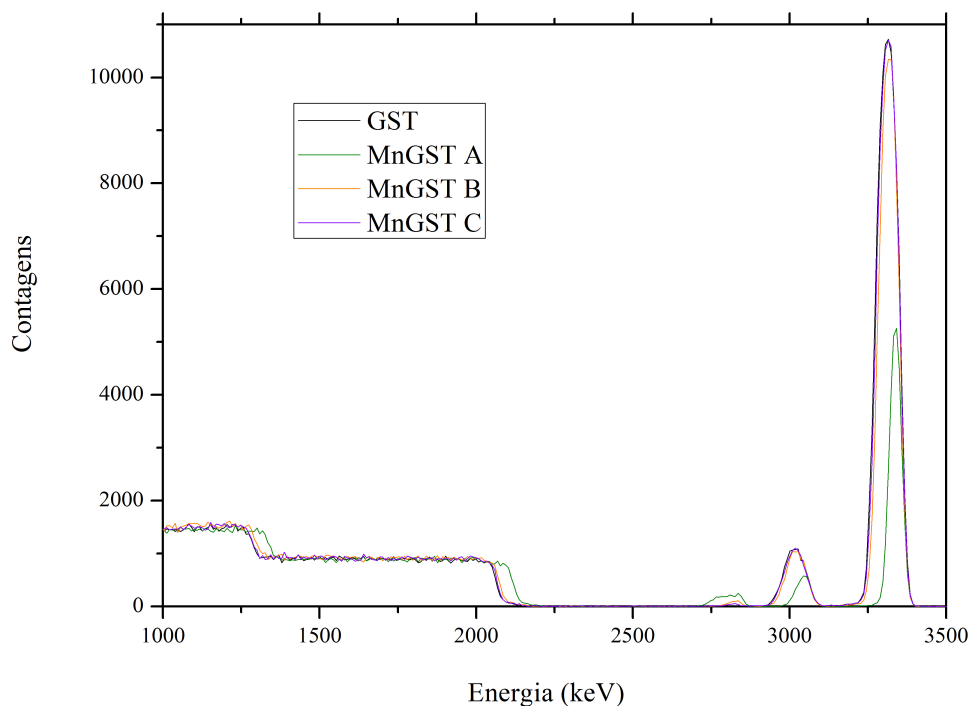


Figura 4.12: Espectro de RBS dos filmes com diferentes fluências de implantação de Mn.

Filme puro

Inicialmente mediu-se o filme de GST puro, como observado na Figura 4.13. Verificase em 135°C um aumento súbito na refletância, indicando uma mudança da fase amorfa para a fase cristalina cúbica fcc. Ao ser resfriada, a refletância da amostra não sofreu outra alteração súbita, indicando que não houve outra mudança de fase (a diminuição da refletância advém da contração do sistema com o resfriamento).

Na Figura 4.14 é possível verificar também a derivada da refletância em função da temperatura, com um pico em torno de $135.8^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ de largura à meia altura de $2.7^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$.

Filmes implantados

De modo análogo, o mesmo procedimento foi empregado na medida do filme implantado com Al, AlGST, conforme Figura 4.15. Enquanto a amostra pura apresenta um aumento abrupto na refletância para uma determinada temperatura, esta propriedade não é verificada para o filme AlGST, cujo processo de cristalização passou a ser mais lento. A cristalização iniciou-se em temperaturas acima de 140°C , sendo superior à temperatura final de mudança de fase para a amostra GST pura. Simulando uma função degrau para esta curva, encontra-se a temperatura média de cristalização em torno de $169.6^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ e largura à meia altura de $31^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$.

A amostra MnGST A (com a fluência de 4×10^{16} íons de Mn/cm²) iniciou a cristalização

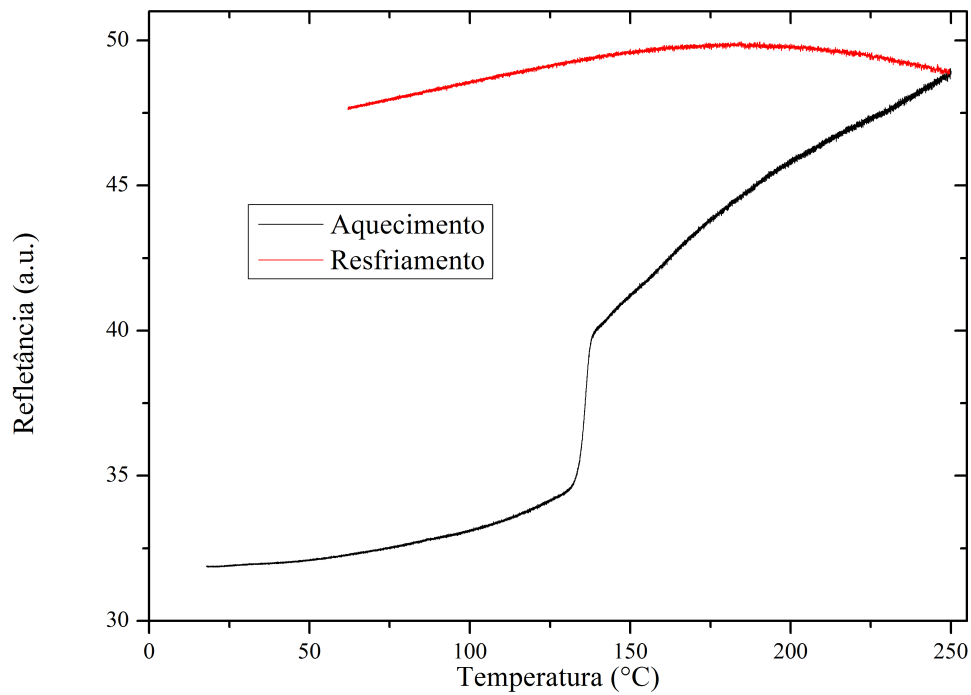


Figura 4.13: Evolução térmica da refletância do filme de GST com aquecimento e resfriamento

a temperaturas ainda maiores, conforme Figura 4.16. Ao simular uma função degrau, a temperatura média de mudança de fase foi $191.4^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ e a largura à meia altura $38.3^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$.

Finalmente mediu-se mais uma vez a amostra de GST, porém com uma taxa de aquecimento e resfriamento distinta, observado na Figura 4.17. Por três vezes o filme foi aquecido e, em seguida, resfriado, a fim de confirmar o processo de mudança de fase, isto é, uma vez ocorrida a cristalização a refletância não mais decresceria ao seu valor inicial.

Não foi possível realizar medidas de evolução temporal para os filmes MnGST B e MnGST C pois não haviam mais amostras disponíveis.

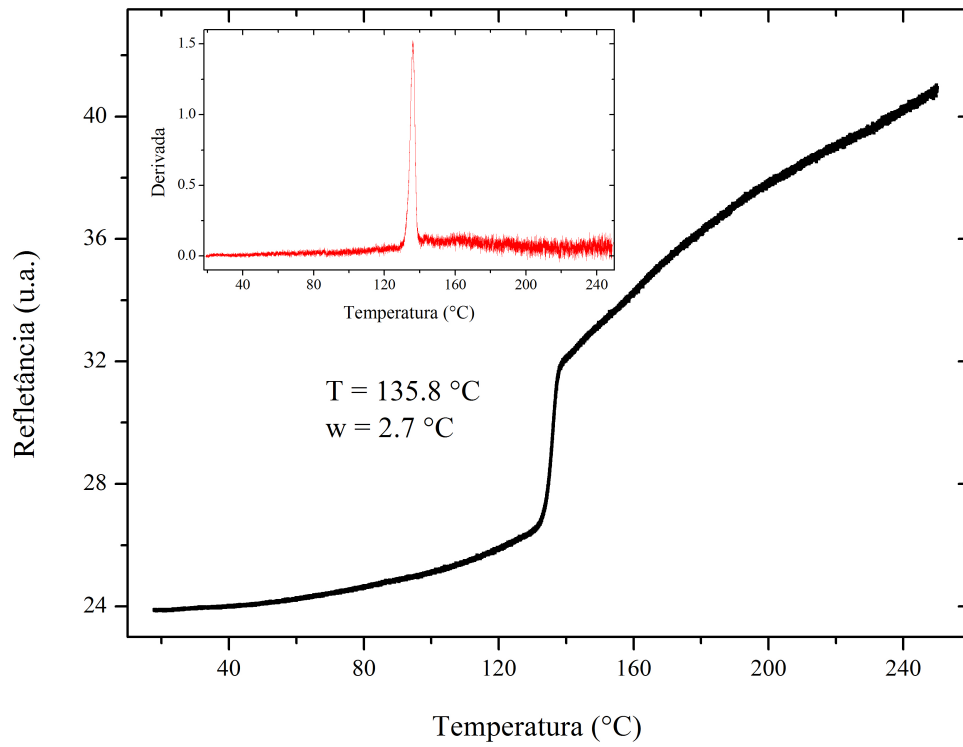


Figura 4.14: Evolução térmica da refletância do filme de GST

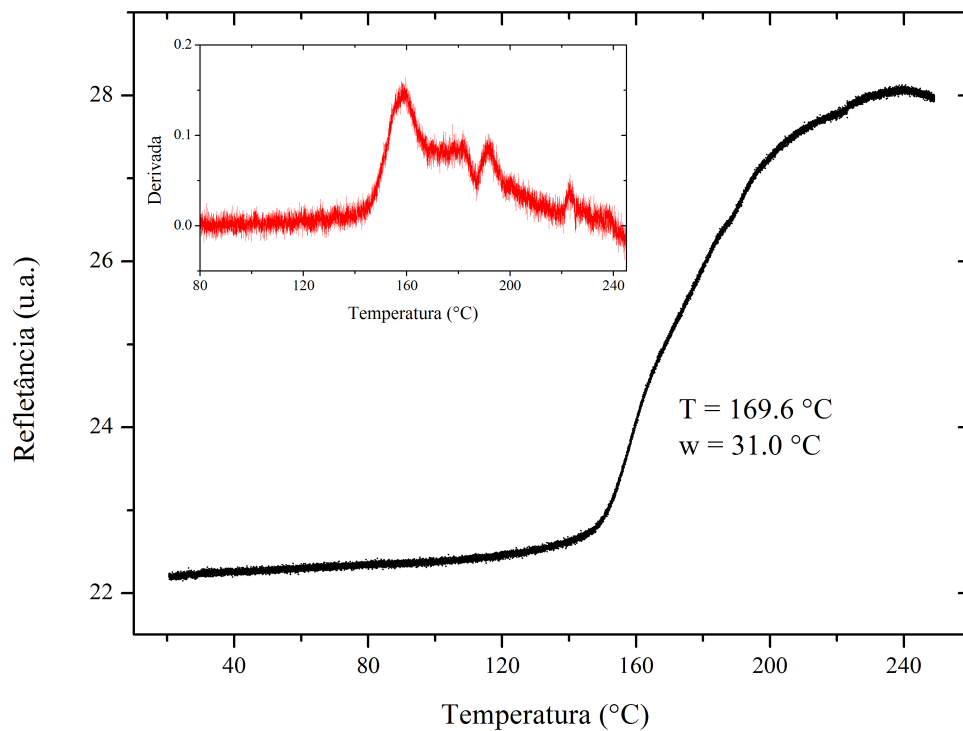


Figura 4.15: Evolução térmica da refletância do filme de GST implantado com Al à fluência de $6,5 \cdot 10^{16}$ íons/cm²

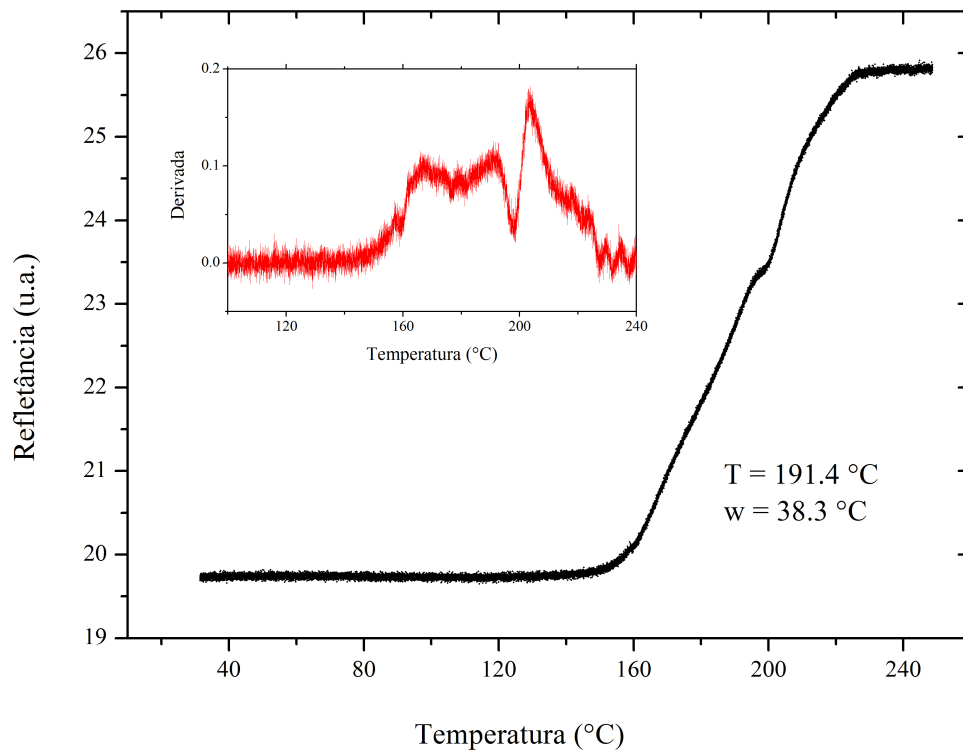


Figura 4.16: Evolução térmica da refletância do filme de GST implantado com Mn à fluência de $4 \cdot 10^{16}$ íons/cm²

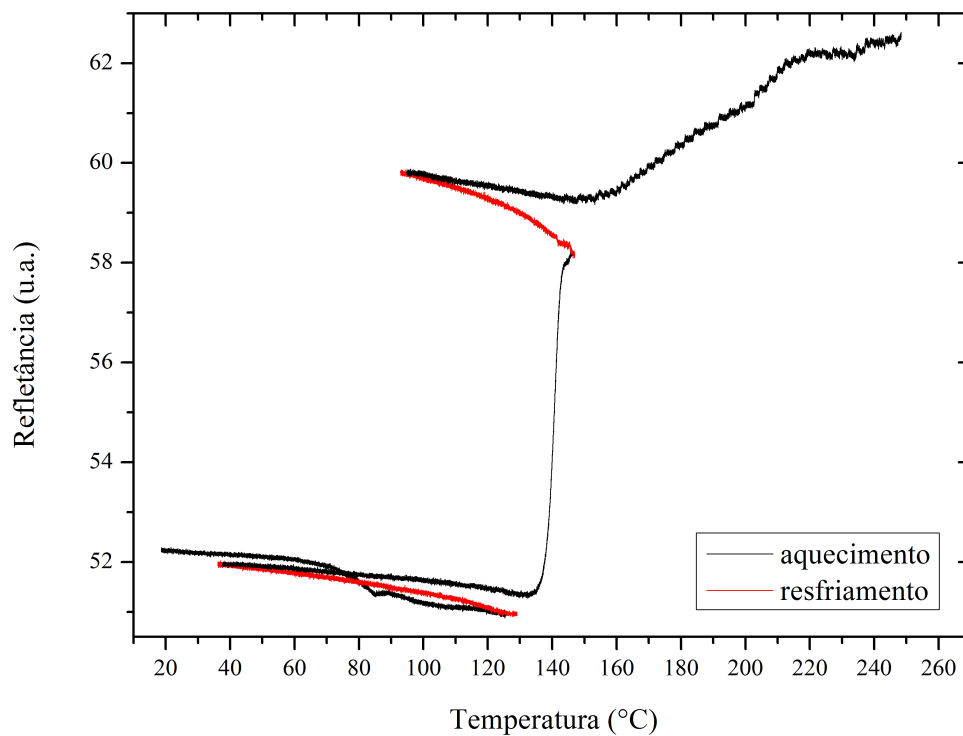


Figura 4.17: Evolução térmica da refletância do filme de GST com aquecimento e resfriamento

4.2 Filmes LCN

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados para os filmes de GST depositados no Laboratório de Conformação Nanométrica. Duas espessuras da camada de GST foram utilizadas para o substrato LCN: 130 nm e 55 nm. Após um tratamento térmico a 250°C, as amostras foram caracterizadas via medidas de refletividade em função do comprimento de onda e da temperatura, RBS e XRD. Os resultados para estes filmes puros serão apresentados inicialmente.

Estudou-se também o comportamento das amostras de GST de 130 nm implantadas com Mn. Para isto, três fluências foram implantadas em diferentes filmes, de modo que se pudesse investigar o efeito da implantação de Mn neste sistema. A segunda série de medidas apresenta os resultados para estes filmes implantados.

4.2.1 Filmes puros

Inicialmente foi feita a caracterização dos filmes de GST sem implantação, de modo que foi possível aumentar a compreensão do sistema para diferentes espessuras. Os filmes serão denominados GST1, para a camada de GST de 130 nm, e GST2, para a camada de GST de 55 nm. Serão apresentados a seguir os resultados para estas amostras.

Refletância Na Figura 4.18 observa-se a refletância como função do comprimento de onda para os dois filmes puros de GST. Verifica-se que os filmes com maior refletância são os tratados termicamente, assim como para o substrato de SiO₂/Si. Ademais, ao comparar as amostras percebe-se que o filme mais espesso apresenta refletância mais baixa tanto para as amostras como depositadas, quanto para as amostras recozidas.

XRD Medidas de XRD permitiram a identificação da fase de cada amostra, conforme Figura 4.19. Observa-se que os filmes que não passaram pelo tratamento térmico apresentam um padrão amorfo, enquanto os filmes recozidos a temperatura de 250°C estão na fase fcc.

RBS A composição e espessura de cada filme foi determinada via medidas de RBS. Na Figura 4.20, observa-se que a composição e espessura da camada de GST não varia com o tratamento térmico. Com o programa **XRump** verificou-se que a espessura da camada de GST era de 130 nm de Ge_{1.5}Sb₂Te_{4.5} para um feixe de He⁺ de energia 3.812 MeV e carga 10 μCoul.

Para a amostra de 55 nm, cujo espectro pode ser observado na Figura 4.21, identifica-se novamente que o tratamento térmico não modificou a espessura e a composição da camada de GST. Utilizando-se o programa **XRump** para um feixe de He⁺ de energia 3.812 MeV e carga 10 μCoul, a espessura da camada de GST verificada foi de 55 nm

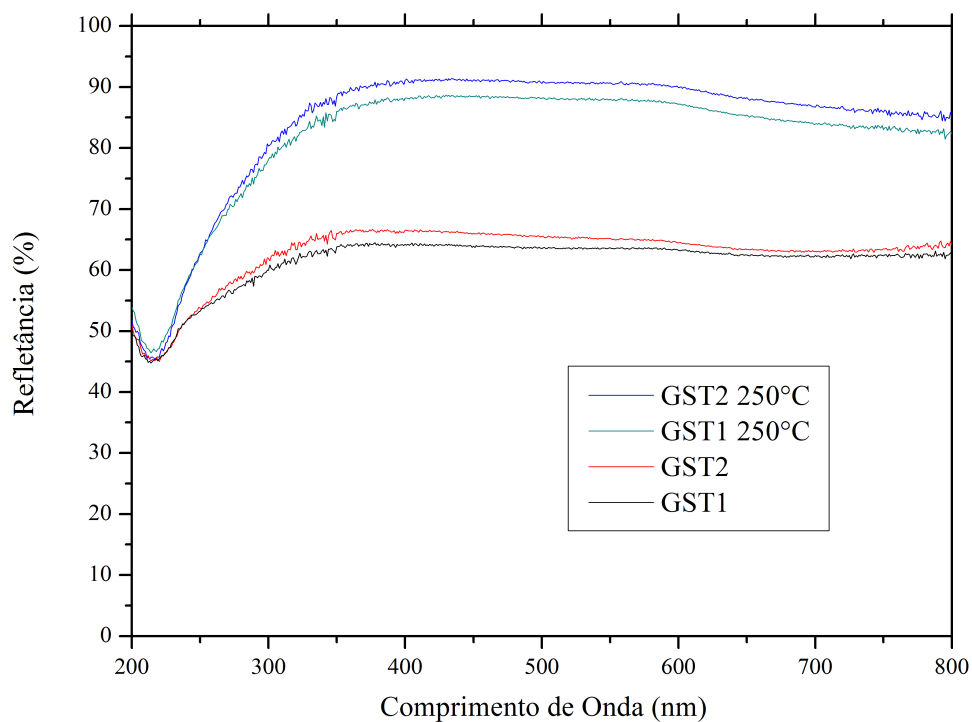


Figura 4.18: Refletância dos filmes de GST1 (130 nm) e GST2 (55 nm) antes e após tratamento térmico a 250°C.

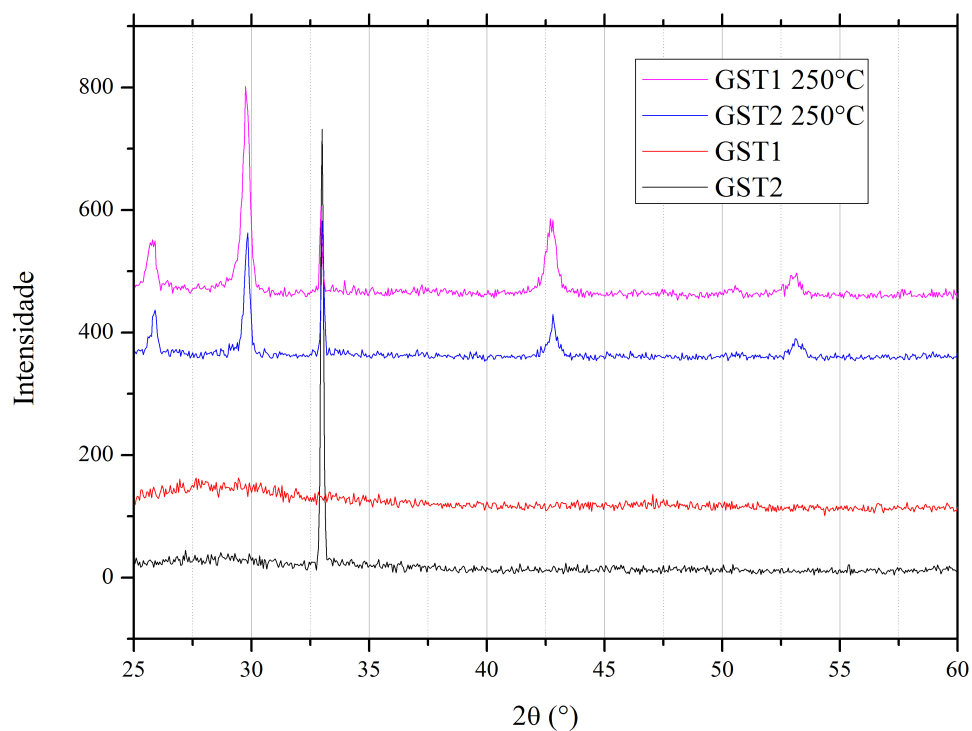


Figura 4.19: Espectros de difração de raios-X dos filmes GST1 e GST2 antes e após tratamento térmico a 250°C.

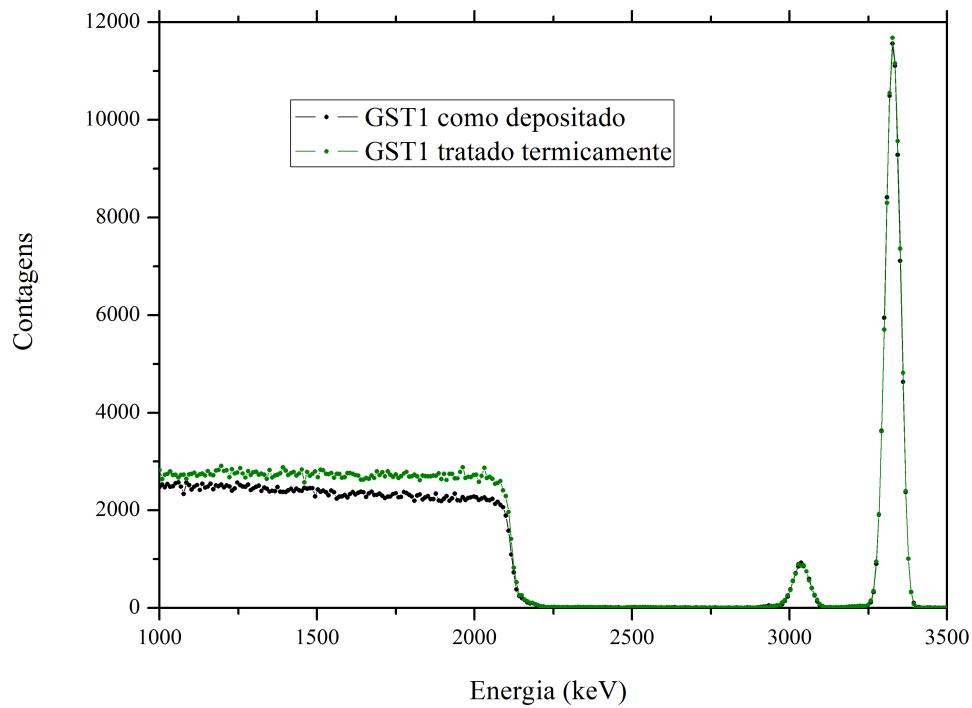


Figura 4.20: Espectros de RBS do filme de GST1 com e sem tratamento térmico.

para uma proporção de $\text{Ge}_{1.5}\text{Sb}_2\text{Te}_{4.5}$. A diferença observada no platô correspondente ao substrato de Si entre as amostras com e sem tratamento térmico se deve ao efeito de canalização (efeito não presente na série EME visto que nelas havia uma camada de SiO_2 amorfo que prevenia este acontecimento).

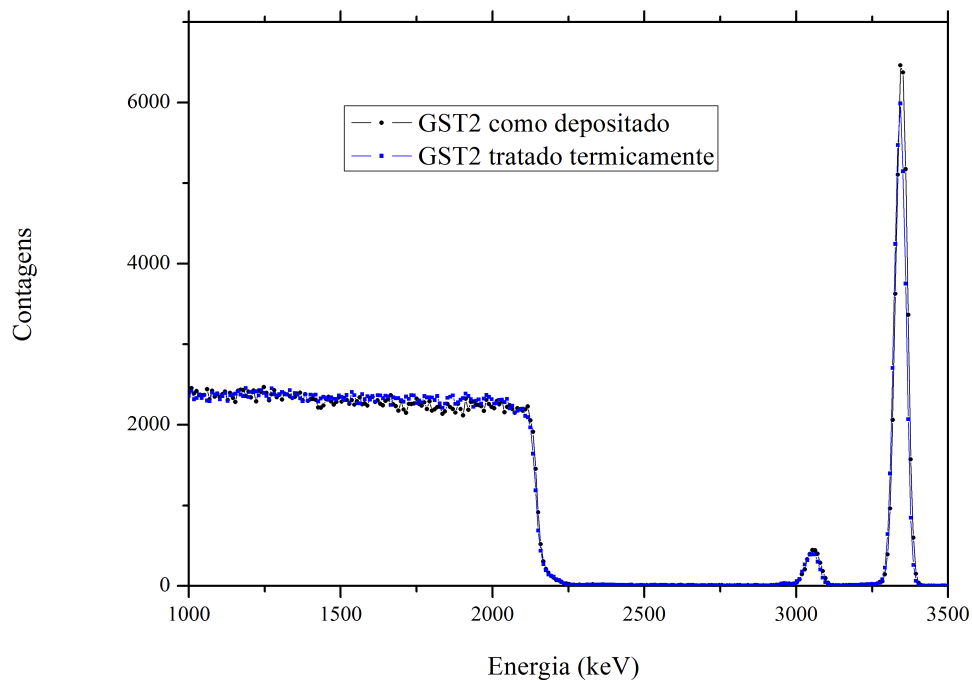


Figura 4.21: Espectros de RBS do filme de GST2 com e sem tratamento térmico.

Na Figura 4.22, é possível comparar as espessuras dos diferentes filmes de GST depositados tanto no EME quanto no LCN, sem implantação ou tratamento térmico.

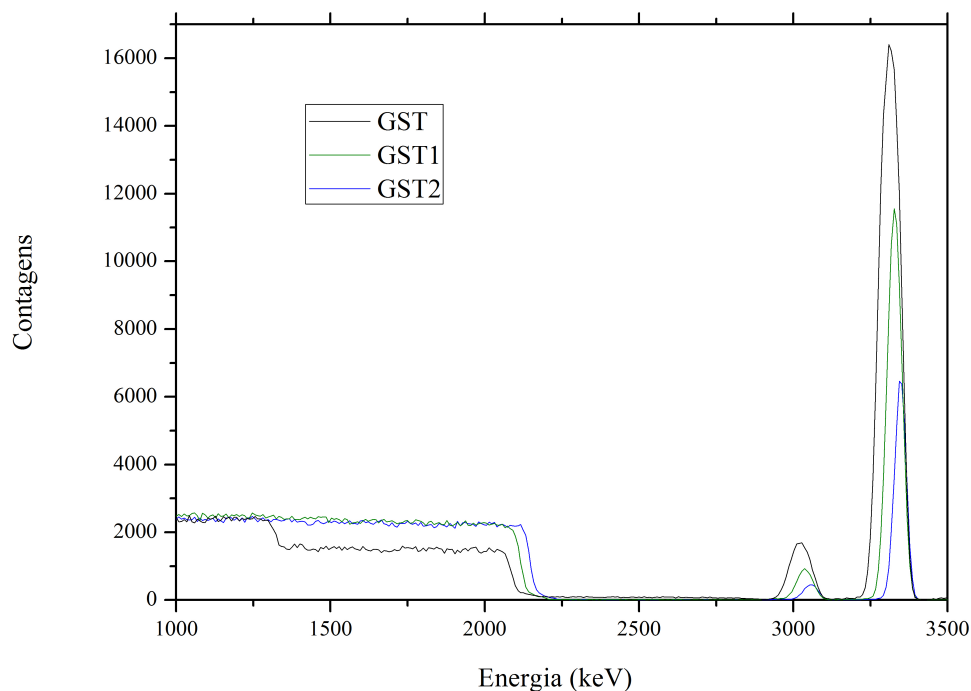


Figura 4.22: Espectros de RBS dos filmes de GST de diferentes substratos e espessuras sem implantação.

4.2.2 Filmes implantados

As medidas de refletância como função do comprimento de onda, XRD e RBS também foram realizadas para os filmes implantados com Mn antes e após o tratamento térmico a 250°C. O filme com menor fluência será referido como MnGST1 A, com 1.7×10^{16} íons/cm², o de fluência intermediária como MnGST1 B, com 3.4×10^{16} íons/cm², e o de maior fluência como MnGST1 C, com 6.8×10^{16} íons de Mn/cm². Todos foram implantados com a energia de 100 keV.

Definiu-se o Mn como elemento a ser implantado para investigar se a reprodução das ondulações presentes na medida de refletância da amostra MnGST A era possível.

Refletância O resultado da medida de refletância pode ser visto na Figura 4.23. Exceto para o filme MnGST1 A, que ainda apresenta maior refletância para a amostra tratada em relação a amostra amorfa, os demais filmes não seguem o padrão das amostras EME. Este fato pode estar relacionado a um valor limite para implantação de Mn nos filmes de GST de 130 nm, acima do qual o filme torna-se tão fino e tão rico em Mn que deixa de apresentar as características do material.

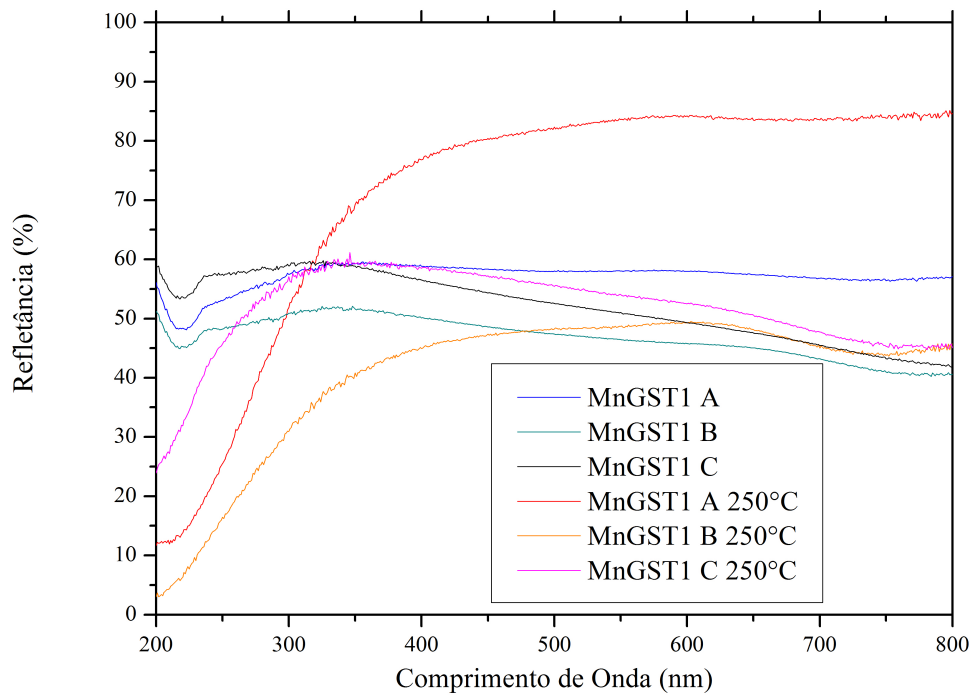


Figura 4.23: Refletância dos filmes de GST1 (130 nm) implantados com diferentes fluências de Mn antes e após tratamento térmico a 250°C.

RBS Para confirmar a hipótese de que a implantação com fluência muito alta remove tantos átomos de Ge, Sb e Te a ponto de o material perder suas características, foram necessárias medidas de RBS. Conforme observado na Figura 4.24, as fluências de 3.4×10^{16} (MnGST1 B) e 6.8×10^{16} (MnGST1 C) removeram tanto material que a quantidade de Mn passou a ser comparável com a quantidade de Ge. Com o auxílio do programa **XRump**, verificou-se que para um feixe de He+ de 3.81 MeV e $10 \mu\text{Coul}$, a espessura da amostra MnGST1 A era de 70 nm e a proporção de átomos era de $\text{Ge}_{1.5}\text{Sb}_2\text{Te}_4$. Identificou-se uma concentração de pico do Mn de 5 at.% centrada em 30 nm e de largura à meia altura de 50 nm. Empregando o mesmo feixe verificou-se que a amostra MnGST1 B tinha 28 nm de espessura e proporção $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{4.5}$. O pico de implantação do Mn estava centrado em 20 nm com uma largura à meia altura de 40 nm e concentração de pico de 16 at.%.

4.2.3 Evolução térmica

Esta seção discutirá os resultados das medidas de evolução temporal para as amostras LCN puras e implantadas. Inicialmente, as medidas para os filmes puros serão apresentadas e, uma vez estudada a dependência da refletância com relação a espessura dos filmes, será analisada a dependência da refletância com respeito à fluência de implantação. Serão exibidos, então, os resultados das amostras implantadas.

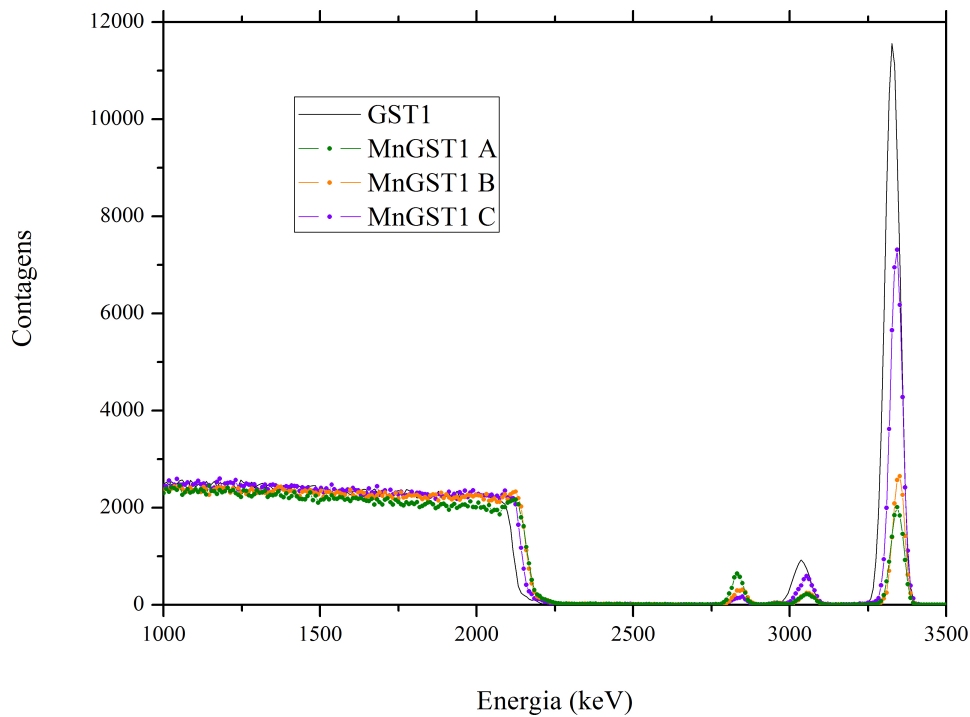


Figura 4.24: Espectro de RBS dos filmes de GST1 (130 nm) sem implantação e com diferentes fluências de Mn.

Filmes puros

Na medida de evolução térmica para o filme GST2, observada na Figura 4.25, a cristalização ocorre subitamente. Simulando uma função degrau para esta curva, obtém-se que a temperatura média de mudança de fase é $135^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ e a largura à meia altura é de apenas $3.8^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$. Analisando-se ainda o *inset*, verifica-se uma semelhança com a derivada da medida do GST EME puro (Figura 4.13).

Para a amostra GST1, observam-se algumas alterações na medida da refletância como função da temperatura, conforme Figura 4.26. Empregando a função degrau, verifica-se que a temperatura média de cristalização sobe para $151^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$, superior ao filme GST2. A largura à meia altura, $6.7^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$, também teve um acréscimo em relação ao filme menos espesso, indicando que o processo ocorre mais lentamente. Isso é justificado pelo fato de o filme mais espesso ter mais material a ser cristalizado, “dificultando” a troca de fase.

Filmes implantados

Inicialmente foi analisado o filme implantado com menor fluência de Mn, MnGST1 A, cuja medida de refletância em função do comprimento de onda ainda apresentava propriedades do sistema GST. Conforme visto na Figura 4.27, há um aumento na temperatura de cristalização com relação ao filme não implantado, GST1. Simulando um degrau para

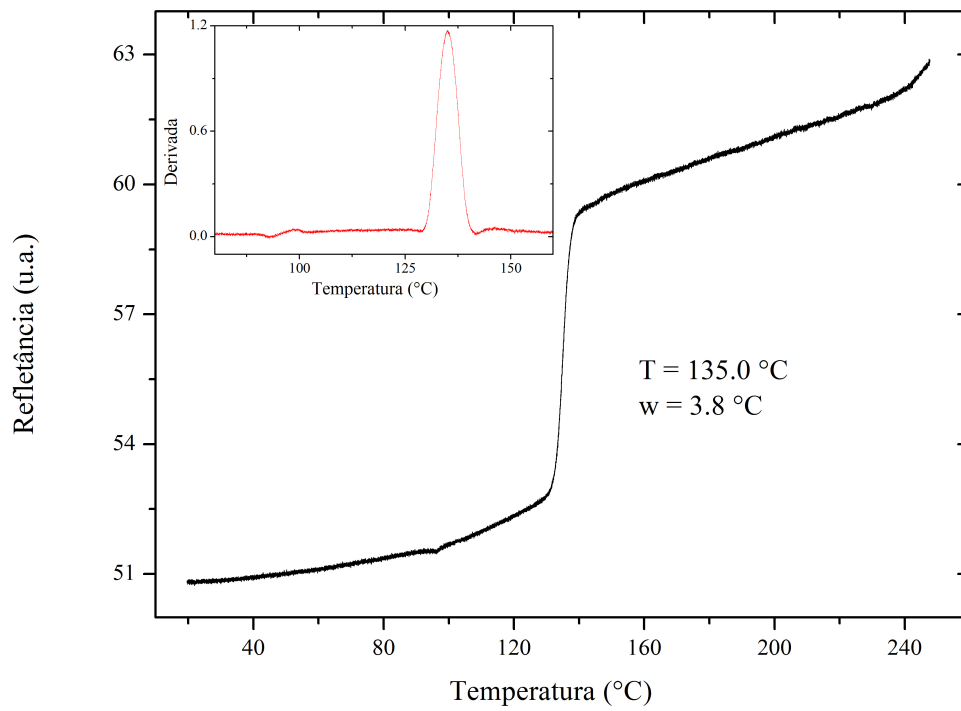


Figura 4.25: Evolução térmica da refletância do filme de GST2 (55 nm).

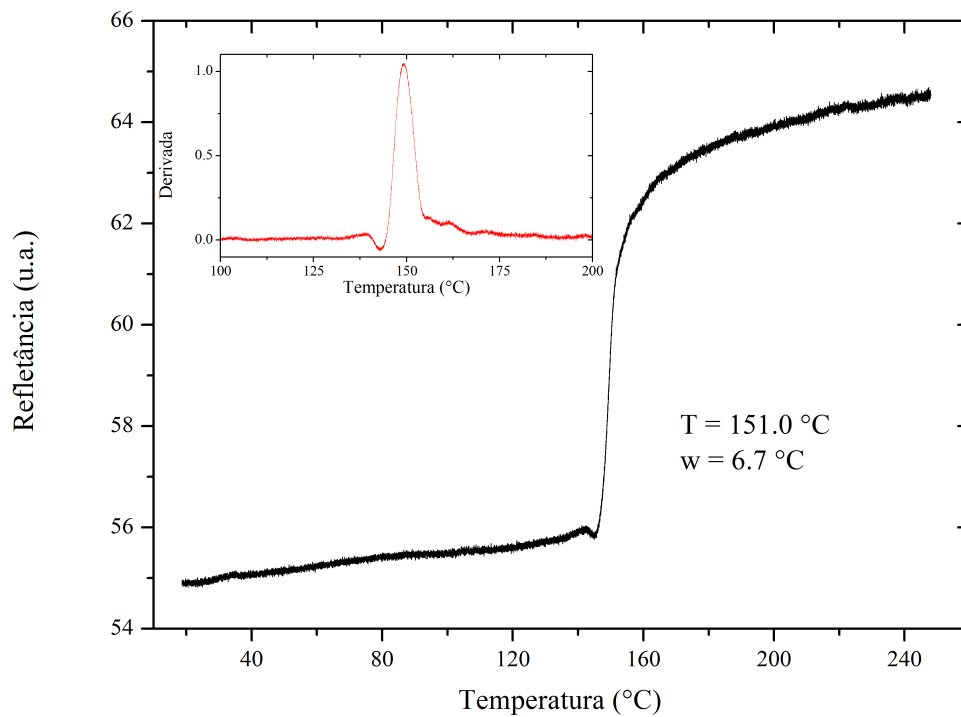


Figura 4.26: Evolução térmica da refletância do filme de GST1 (130 nm).

esta curva, obteve-se a temperatura média de troca de fase de $179.6^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ e um valor de FWHM de $24.8^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ (muito superior em relação ao filme não implantado).

Para os filmes com maiores fluências de implantação, conforme experimentos de re-

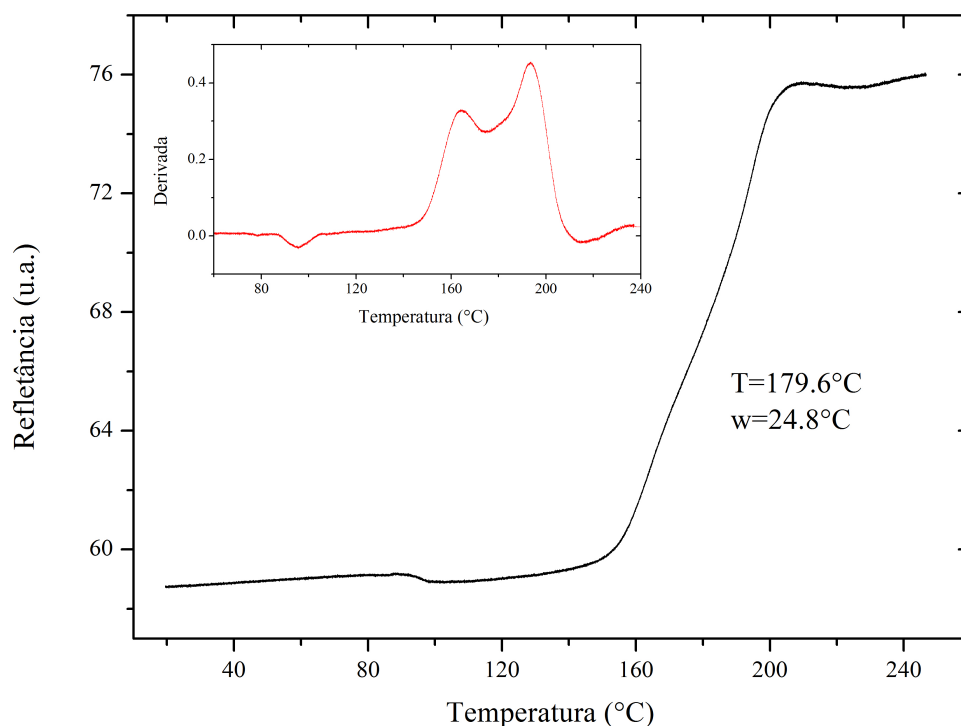


Figura 4.27: Evolução e derivada da refletância do filme de GST1 implantado com uma fluência de $1.7 \cdot 10^{16}$ íons de Mn/cm² em função da temperatura.

refletância em função do comprimento de onda já indicaram, não se verificou o comportamento característico ao GST.

Na Figura 4.28 pode-se observar a evolução térmica da amostra MnGST1 B. As características verificadas nas medidas anteriores não estão presentes nesta medida, visto que não é possível identificar em que temperatura ocorre a mudança de fase. Isto é uma confirmação de que a perda de material foi tão significativa que ele deixou de apresentar sua propriedade de rápida cristalização.

Para a amostra MnGST1 C, observada na Figura 4.29, é ainda mais evidente que a redução da camada de GST resultou na perda de suas propriedades, posto que ao longo do resfriamento a refletância do filme diminui com a temperatura.

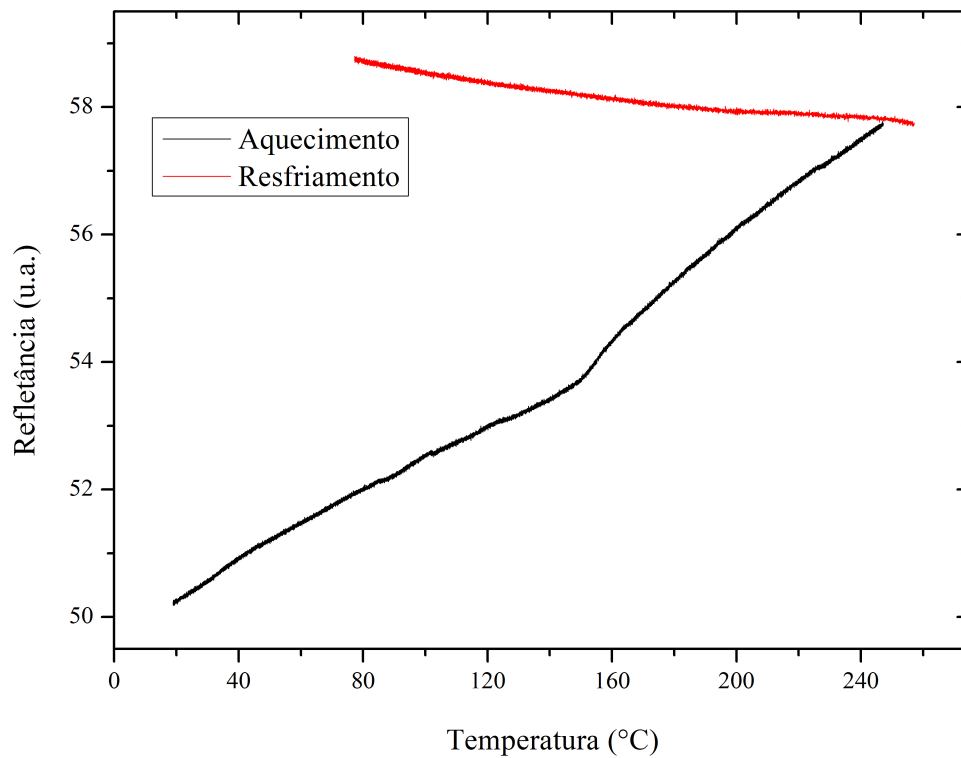


Figura 4.28: Evolução térmica da refletância do filme de GST1 implantado com uma fluência de $3.4 \cdot 10^{16}$ íons de Mn/cm² com aquecimento e resfriamento.

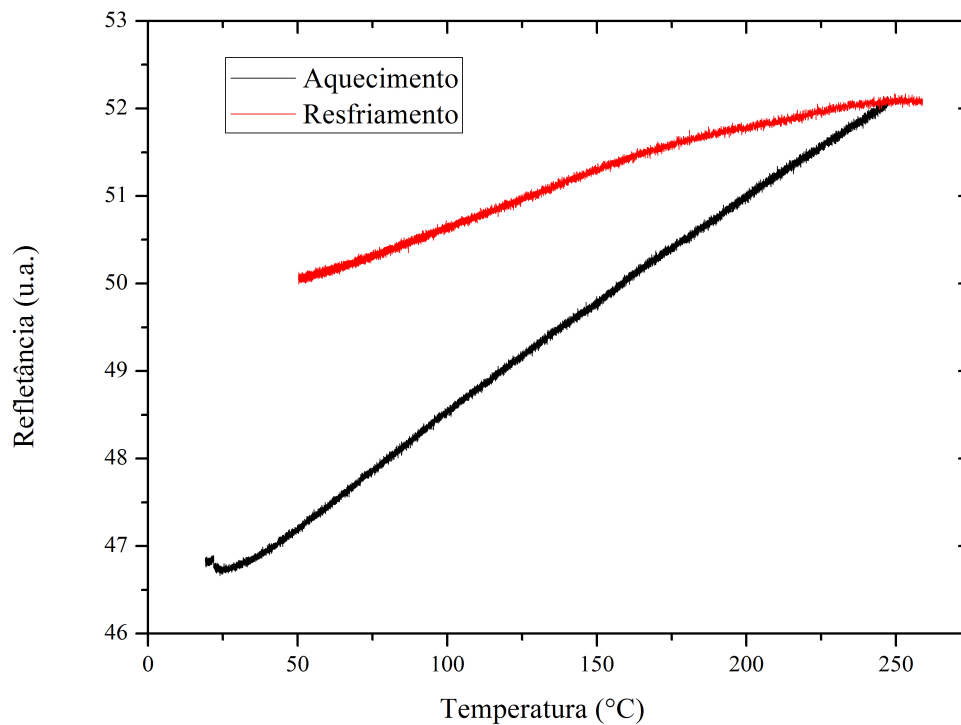


Figura 4.29: Evolução térmica da refletância do filme de GST1 implantado com uma fluência de $6.8 \cdot 10^{16}$ íons de Mn/cm² com aquecimento e resfriamento.

Capítulo 5

Conclusões

Amostras de GST de diferentes espessuras e em dois substratos distintos foram confeccionadas. Para o substrato LCN verificou-se que, quanto menor a espessura do filme, maior a refletância tanto antes quanto após o tratamento térmico. A diferença entre a refletância do estado amorfo e o estado cristalino fcc também foi maior para o filme mais fino. Ainda para os filmes LCN não implantados, o estudo da evolução térmica da refletância determinou que quanto mais espesso o filme, maior a temperatura na qual iniciou-se a cristalização. Por outro lado, o processo de mudança de fase ocorreu em uma faixa maior de temperaturas para o filme mais espesso. A medida de refletância em função do comprimento de onda foi caracterizada sobretudo por um pico definido da mudança de fase, para as três amostras puras (em particular, as derivadas dos três espectros de refletância em função da temperatura apresentaram a mesma forma).

A modificação das amostras via implantação com feixe de íons ocorreu para a amostra EME com os elementos Al e Mn. Embora a refletância do Al puro seja alta para qualquer comprimento de onda, a refletância do filme de GST implantado com Al era mais baixa em relação ao filme de GST puro. A diferença de refletância entre os filmes amorfo e cristalino também era menor para o caso implantado com Al. Em contrapartida, a implantação do Al ocasionou o surgimento de oscilações para altos comprimentos de onda. Estas também foram identificadas nos resultados para o Mn implantado ao GST na fluência maior de 4×10^{16} íons/cm², desta vez mais intensificada e presente para todos os comprimentos de onda medidos. Com o tratamento térmico, houve apenas uma atenuação da amplitude das ondulações. Ao contrário do Al, a implantação do Mn no filme ocasionou um aumento de refletância em relação ao filme puro tanto para o estado amorfo quanto para o estado cristalino fcc. A diferença de refletância entre estes dois estados foi ligeiramente superior para o filme implantado, para o comprimento de onda de 500 nm.

Com o objetivo de compreender a origem das ondulações nos filmes implantados com Al e com Mn no gráfico da refletância em função do comprimento de onda, outras fluências de Mn foram implantadas ao filme de GST. Não se verificou, contudo, o surgimento das oscilações previamente vistas. A razão para isto pode ser atribuída ao substrato, dado

que as novas implantações não causaram tanta perda de material, resultando em filmes com uma espessura mais próxima ao GST puro. Comparando as diferentes fluências de implantação do Mn não se constatou uma tendência de aumento ou diminuição da refletância com o aumento da fluência implantada.

A evolução térmica revelou que a cristalização das amostras implantadas ocorreu a uma temperatura média superior à amostra pura, sendo a temperatura média maior verificada para o filme implantado com maior fluência de Mn (MnGST A). A largura à meia altura do pico de cristalização, quantidade relacionada à “velocidade” de mudança de fase, aumentou 11.5 vezes para o filme implantado com Al quando comparado ao filme puro e 14.2 vezes para o filme implantado com a maior fluência de Mn. Outra consequência pode ser verificada no gráfico da derivada da refletância em função da temperatura: com a implantação deixou-se de observar um pico bem definido para se perceber uma transição mais lenta.

Para o filme LCN de 130 nm, a implantação com Mn foi realizada para três fluências distintas. Verificou-se que com o aumento da fluência, ocorreu uma perda significativa de material. A menor fluência, por exemplo, reduziu a espessura do filme à quase a metade do puro, ao passo que a fluência intermediária reduziu o filme à menos de um quarto do tamanho original. Assim, ao comparar as refletâncias antes e depois das amostras serem recozidas observou-se que somente o filme de maior espessura (e, portanto, menor fluência de implantação) ainda apresentava a característica típica do GST, refletância superior após o tratamento térmico. Ademais, não se pode perceber qualquer tendência de aumento ou redução da refletância com o aumento da fluência de implantação, sugerindo que as características do sistema GST foram perdidas com a dramática redução de material.

O estudo da evolução térmica da amostra mais espessa implantada com Mn, MnGST1 A, revelou um aumento da temperatura média de transição de fase em relação à amostra pura, bem como no caso do filme EME implantado com Mn. Houve também um aumento na largura à meia altura do pico de cristalização.

Confirmando a hipótese de que os filmes mais finos MnGST1 B e MnGST1 C estariam muito finos e muito ricos em Mn para apresentar as características do GST, os resultados de refletância em função da temperatura mostraram que não havia mais uma mudança de fase bem estabelecida com um pico para uma determinada temperatura. O que se observou foi simplesmente um aumento da refletância com a temperatura que, no caso da amostra menos espessa, diminuiu com o resfriamento do sistema.

Verificou-se, portanto, que os filmes implantados com Mn tiveram sua temperatura de cristalização aumentada em relação ao filme puro, tanto para o EME quanto para o LCN. Além disso, em ambos os casos o filme implantado era menos espesso que o filme puro. Já para os filmes não implantados, verificou-se que com a redução da espessura houve uma redução da temperatura de cristalização.

Concluiu-se assim que a introdução de dopantes é promissora para a obtenção de filmes

de GST mais finos com temperatura de mudança de fase alta o suficiente para evitar a cristalização espontânea, mas não alta suficiente a ponto de exigir um grande custo energético.

Capítulo 6

Perspectivas futuras

O trabalho até aqui desenvolvido representa o primeiro estudo da modificação do GST e de suas propriedades no IF-UFRGS. Os resultados obtidos nesse projeto pioneiro mostraram-se promissores no sentido de abrir um vasto leque de possibilidades para futuras investigações nessa área, a serem desenvolvidas em nosso instituto. Nesse sentido, espera-se que o presente trabalho forneça uma base sólida para novos estudantes que venham a contribuir no projeto de caracterização e análise do GST. O objetivo central do projeto baseia-se em consolidar, a longo prazo, esse ramo de investigação no IF. Dentre as futuras extensões e aprimoramentos a serem incorporados ao presente trabalho, cabe destacar os seguintes pontos:

- Um ponto importante a ser considerado futuramente é o estudo da resistividade do GST. Medidas de resistividade representam um dos aspectos essenciais na caracterização de materiais tipo *phase change*. A fim de possibilitar estas medidas, novos filmes de GST devem ser confeccionados com um *buffer* de Cu. Nesse caso, a mudança de fase será realizada via efeito Joule usando nanoponteiras.
- Novos filmes também devem ser confeccionados para que um estudo da refletividade dos filmes antes e após o tratamento térmico seja realizado para novas fluências de Mn assim como novas espessuras finais. Conseqüentemente, será possível determinar sob quais circunstâncias ocorrem as oscilações no espectro de refletividade em função do comprimento de onda, bem como sua origem.
- Estudo sistemático das propriedades magnéticas das amostras implantadas com Mn, posto que resultados preliminares indicaram um comportamento magnético nas amostras implantadas com Mn.

Referências Bibliográficas

- [1] M. Wuttig and N. Yamada. Phase-change materials for rewriteable data storage. *Nature Materials*, 6:824 – 832, 2007.
- [2] Stanford R. Ovshinsky. Reversible electrical switching phenomena in disordered structures. *Physical Review Letters*, 21:1450 – 1453, 1968.
- [3] N. Yamada, E. Ohno, N. Akahira, K. Nishiuchi, K. Nagata, and M. Takao. High speed overwritable phase change optical disk material. *Japanese Journal of Applied Physics*, 26:61 – 66, 1987.
- [4] Simone Raoux. Phase change materials. *Annual Review of Materials Science*, 39:25–48, 2009.
- [5] N. Yamada. Origin, secret, and application of the ideal phase-change material GeSbTe. *Physica Status Solidi B*, 249:1837 – 1842, 2012.
- [6] N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, and M. Takao. Rapid-phase transitions of GeTe-Sb₂Te₃ pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory. *Journal of Applied Physics*, 69:2849 – 2856, 1991.
- [7] I. Friedrich, V. Weidenhof, W. Njoroge, P. Franz, and M. Wuttig. Structural transformation of Ge₂Sb₂Te₅ films studied by electrical resistance measurements. *Journal of Applied Physics*, 87:4130 – 4134, 2000.
- [8] R. De Bastiani, A.M. Piro, M.G. Grimaldi, and E. Rimini. Amorphization kinetics of Ge₂Sb₂Te₅ thin film induced by ion implantation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 257:572 – 576, 2007.
- [9] C.T. Lie, P.C. Kuo, W.C. Hsu, T.H. Wu, P.W. Chen, and S.C. Chen. Ge₂Sb₂Te₅ thin film doped with silver. *Japanese Journal of Applied Physics*, 42:1026 – 1028, 2003.
- [10] T.J. Park, D. H. Kim, S.M. Yoon, K.J. Choi, N.Y. Lee, B.G. Yu, and S.Y. Choi. Phase transitions characteristics and device performance of Sn-doped Ge₂Sb₂Te₅. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45:L1273 – L1276, 2006.

- [11] Dae-Hwang Kim, Florian Merget, Martin Laurenzis, Peter Haring Bolivar, and Heinrich Kurz. Electrical percolation characteristics of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and Sn doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin films during the amorphous to crystalline phase transition. *Journal of Applied Physics*, 97:083538, 2005.
- [12] K. Wang, D. Wamwangi, S. Ziegler, C. Steimer, M. J. Kang, S. Y. Choi, and M. Wuttig. Influence of sn doping upon the phase change characteristics of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. *Physica Status Solidi A*, 201:3087–3095, 2004.
- [13] R. Kojima, S. Okabayashi, T. Kashihara, K. Horai, T. Matsunaga, E. Ohno, N. Yamada, and T. Ohta. Nitrogen doping effect on phase change optical disks. *Japanese Journal of Applied Physics*, 37:2098 – 2103, 1998.
- [14] Youngkuk Kim, M. H. Jang, K. Jeong, M.-H. Cho, K. H. Do, D.-H. Ko, H. C. Sohn, and Min Gyu Kim. Investigation of phase transition of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and N-incorporated $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films using x-ray absorption spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 92:061910, 2008.
- [15] K. Do, H. Sohn, and D.H. Ko. Phase transformation behavior of N-doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ thin films ($x = 0, 0.2$) for phase change memory. *Journal of The Electrochemical Society*, 154:H867–H870, 2007.
- [16] Jr. C. Cabral, K. N. Chen, L. Krusin-Elbaum, and V. Deline. Irreversible modification of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ phase change material by nanometer-thin Ti adhesion layers in a device-compatible stack. *Applied Physics Letters*, 90:051908, 2007.
- [17] K. Wang, C. Steimer, D. Wamwangi, S. Ziegler, and M. Wuttig. Effect of indium doping on $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin film for phase-change optical storage. *Applied Physics A*, 80:1611–1616, 2005.
- [18] K. Wang, D. Wamwangi, S. Ziegler, C. Steimer, and M. Wuttig. Influence of bi doping upon the phase change characteristics of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. *Journal of Applied Physics*, 96:5557–5562, 2004.
- [19] Wen-Dong Song, Lu-Ping Shi, Xiang-Shui Miao, and Chong-Tow Chong. Synthesis and characteristics of a phase-change magnetic material. *Advanced Materials*, 20:2394–2397, 2008.
- [20] Yan Li and Riccardo Mazzarello. Macnetic contrast in phase-change materials doped with Fe impurities. *Advanced Materials*, 24:1429–1433, 2012.
- [21] P. M. Martin. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Applications and Technology*. William Andrews, Incorporated, 2009.

- [22] Ziegler. *Ion Implantation Technology*. North-Holland, New York, 1992.
- [23] H. Lipson and H. Steeple. *Interpretation of X-Ray Powder Diffraction Patterns*. Macmillian, London, 1970.
- [24] K. Oura, V.G. Lifshits, A.V. Zotov, and M. Katayama. *Surface Science: An Introduction*. Springer, 2003.
- [25] W.K. Chu, J.W. Mayer, and M.A. Nicolet. *Backscattering Spectrometry*. Academic Press, New York, 1978.
- [26] Mikhail Polyanskiy. Refractive index database, 2013.
- [27] Q. Bao-Wei, F. Jie, L. Yun-Feng, L. Yun, L. Yin-Yin, T. Ting-Ao, C. Bing-Chu, and C. Bomy. Improvement of electrical properties of the $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ film by doping Si for phase-change random access memory. *Chinese Physics Letters*, 23:172–174, 2006.

Anexo 1: Justificativa para ondulações

A justificativa para o surgimento do padrão de interferência no espectro de difração para o filme MnGST A (Fig. 4.5) está relacionado ao casamento do índice de refração e da espessura da amostra após a implantação. Inicialmente mediu-se a refletância do filme EME GST não implantado como função do comprimento de onda (Fig. 4.1), onde não se verificou oscilações. Isto porque antes da implantação a camada de GST tinha um alto contraste do índice de refração com relação à camada de SiO_2 , isto é, havia um step dos índices de refração na interface do filme de GST com a camada de óxido de silício. A luz que chegava na amostra era parcialmente refletida na interface do GST com o ar e em parte refratada para o filme. Na interface do filme de GST com a camada de SiO_2 a luz era majoritariamente refletida e somente uma parte era refratada graças à diferença pronunciada de índice de refração, de modo que o espectro de refletância foi construído com as contagens da luz refletida até esta interface. Uma representação desta circunstância é mostrada na Fig 6.1.

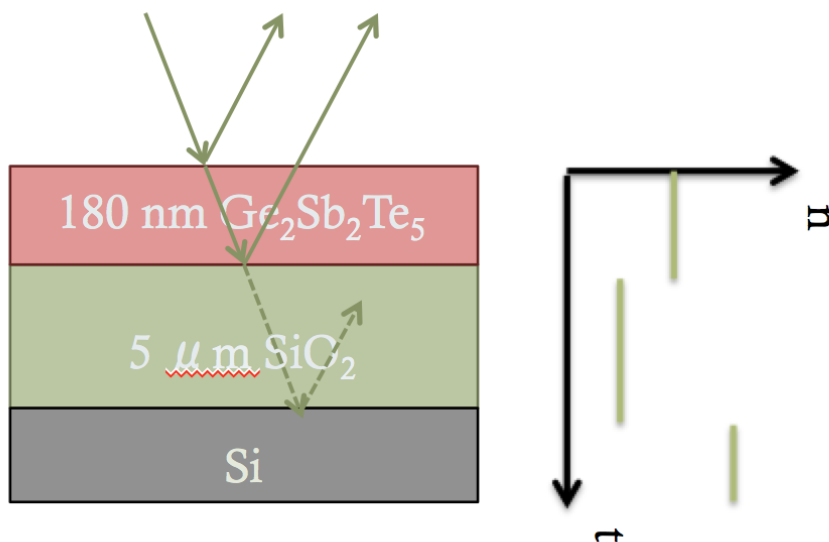


Figura 6.1: Representação do filme antes da implantação com o índice de refração como função da espessura da amostra.

Com a implantação de Al e em especial de Mn, o que ocorreu foi uma modificação da densidade das camadas de GST e de SiO_2 a diferentes profundidades, de modo que o que antes era uma diferença pronunciada passou a ser um gradiente de índice de refração. A luz que até então era refletida nesta interface passou a ser refletida somente na interface com o substrato de Si e o espectro de refletância destas amostras passou a apresentar as ondulações referentes a este novo filme de cerca de $5 \mu\text{m}$. Este cenário é representado na Fig 6.2.

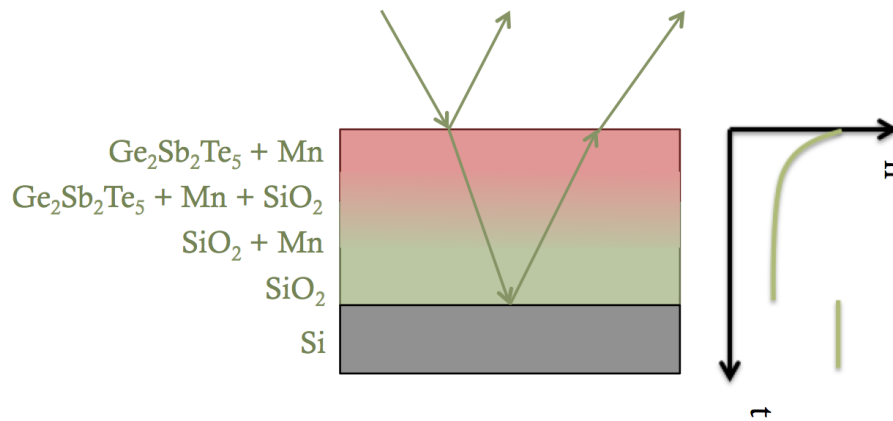


Figura 6.2: Representação do filme após a implantação com Mn bem como o índice de refração como função da espessura da amostra.

Para confirmar esta hipótese, uma simulação com o programa **Mathcad** foi realizada utilizando um filme de espessura de $5 \mu\text{m}$ em contato com o ar (cujo índice de refração é 1), depositado em um substrato de Si ($n_{Si}3.8$). Com estes parâmetros, a simulação resultou na curva da Fig 6.3, na qual se observa o padrão de ondulação presente na Fig. 4.5. Não há, contudo, uma variação do valor da refletância com o comprimento de onda da luz incidente pois para isto seria necessário utilizar o índice de refração como função do comprimento de onda para o filme.

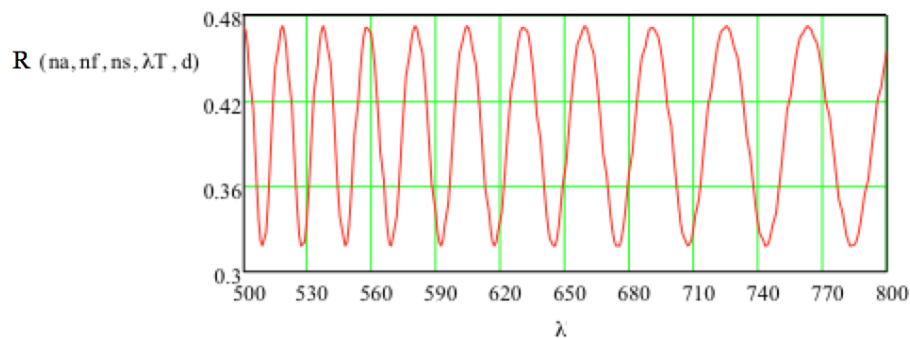


Figura 6.3: Simulação efetuada com o programa Mathcad

Verificou-se que fluências menores de implantação de Mn não geraram a mesma alteração no espectro de refletância pois a implantação não foi suficiente para destruir ou atenuar profundamente a interface do GST com a camada de SiO_2 . Por outro lado, em nenhum dos filmes LCN verificou-se o mesmo padrão já que nestas amostras o filme de GST estava diretamente sobre o substrato de Si.

Anexo 2: Medidas de magnetização

A magnetização dos filmes foi medido através de um Magnetômetro de Gradiente de Força Alternada (AGFM), equipamento pertencente ao Laboratório de Magnetismo. As medidas de magnetização tiveram por objetivo verificar se haveria o surgimento de um comportamento magnético com a implantação de Mn. Inicialmente mediu-se, portanto, amostras como depositadas no intuito de constatar se haveria magnetização nas amostras puras. Nas Figuras 6.4 e 6.5 observa-se somente o comportamento diamagnético das amostras sem implantação da série LCN, GST1 e GST2, respectivamente.

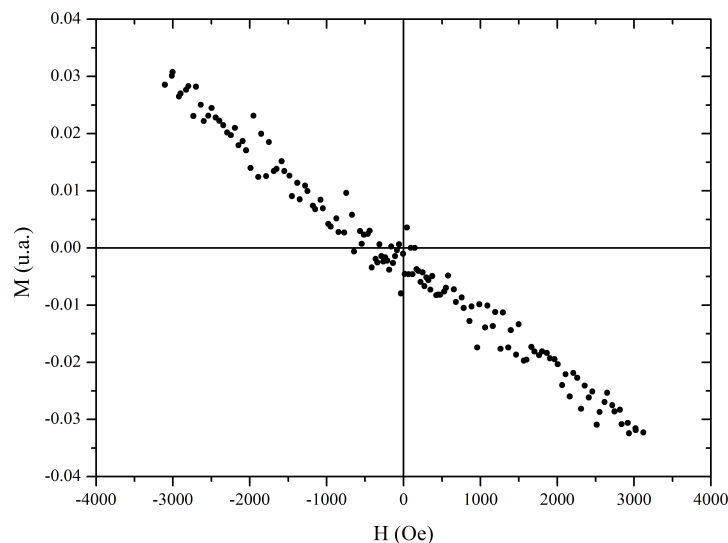


Figura 6.4: Histerese magnética do filme LCN GST1 (130 nm).

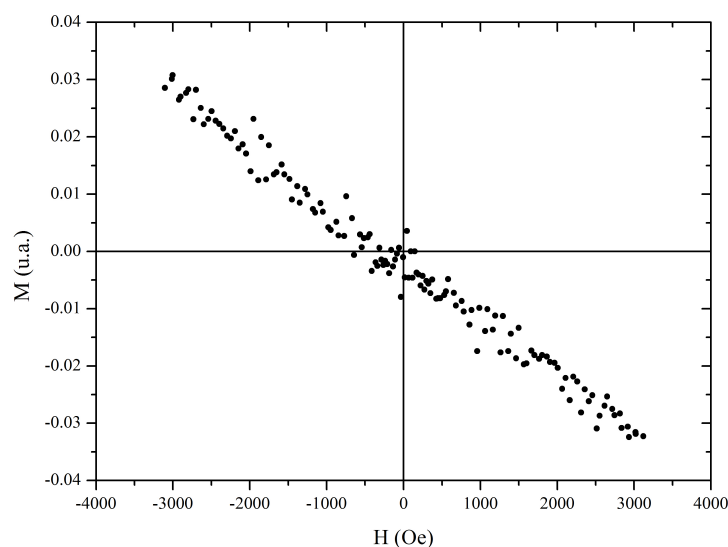


Figura 6.5: Histerese magnética do filme LCN GST2 (55 nm).

As histereses magnéticas para amostras implantadas com manganês a diferentes fluências antes e após o tratamento térmico também foram medidas. Mesmo para a menor fluência de implantação de Mn, a amostra GST1 A, com $1.7 \cdot 10^{16}$ íons de Mn/cm², já foi possível observar um comportamento magnético, conforme Fig. 6.6. O surgimento deste está, portanto, relacionado à implantação de Mn.

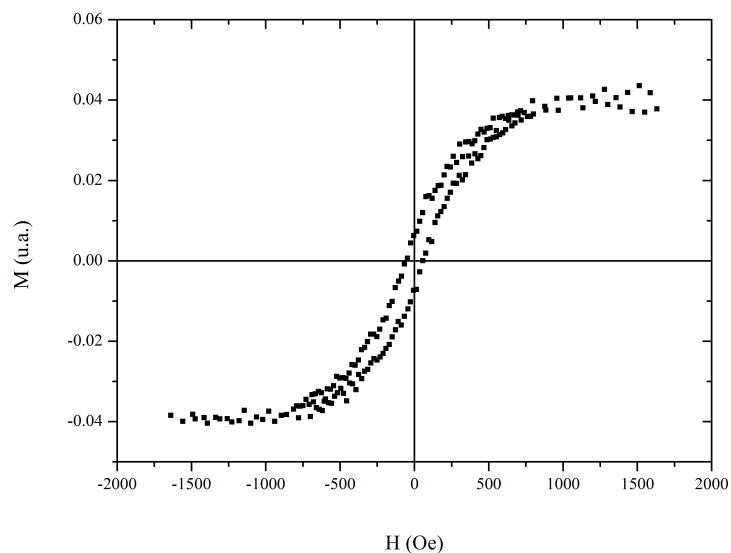


Figura 6.6: Histerese magnética do filme LCN GST1 A (fluência de $1.7 \cdot 10^{16}$ íons de Mn/cm²) antes do tratamento térmico.

Com o recozimento, o que se observa é um aumento do ruído da medida, o que indica uma redução na magnetização líquida do filme, como pode ser visto na Fig. 6.7.

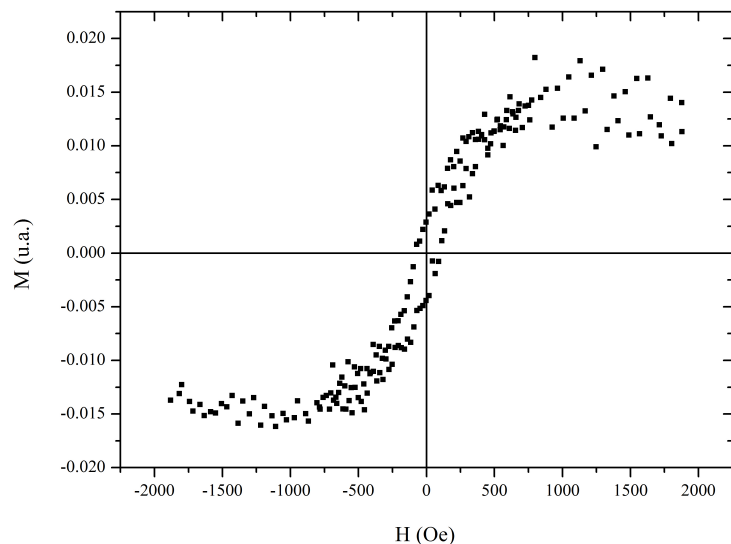


Figura 6.7: Histerese magnética do filme LCN GST1 A (fluência de $1.7 \cdot 10^{16}$ íons de Mn/cm²) após o tratamento térmico.

Aumentando-se a fluência de implantação para $3.4 \cdot 10^{16}$ íons de Mn/cm^2 , caso da amostra GST1 B, ainda se observou o comportamento magnético. Verifica-se também que houve um aumento da coercividade para a amostra como implantada, Fig. 6.8.

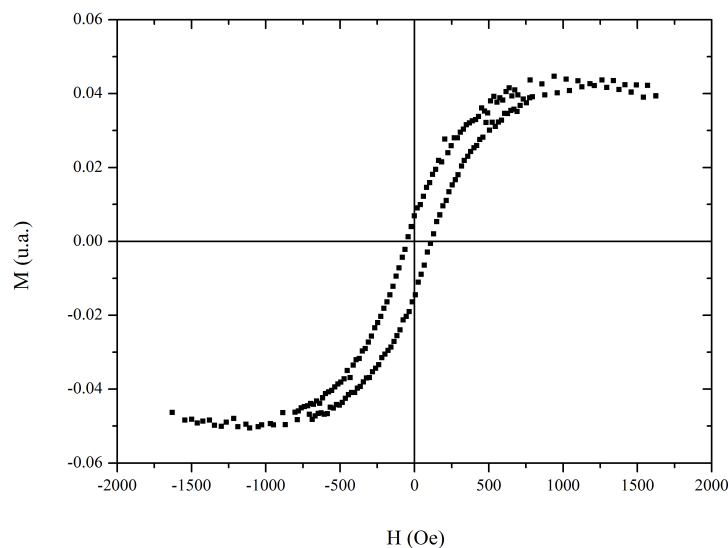


Figura 6.8: Histerese magnética do filme LCN GST1 B (fluência de $3.4 \cdot 10^{16}$ íons de Mn/cm^2) antes do tratamento térmico.

Na Fig. 6.9, observa-se que para esta fluência de implantação, o tratamento térmico não ocasionou um aumento no ruído da medida, indicando que a magnetização líquida da amostra não sofreu uma redução significativa como ocorrera para a amostra GST1 A. Verifica-se também que houve neste caso uma redução na coercividade do filme.

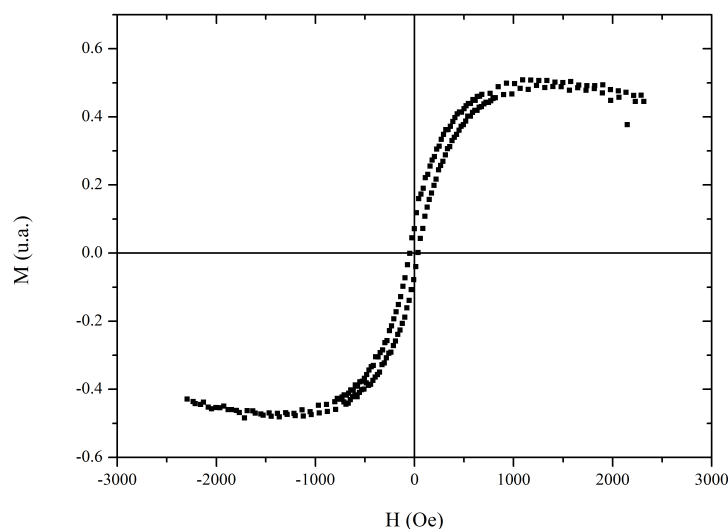


Figura 6.9: Histerese magnética do filme LCN GST1 B (fluência de $3.4 \cdot 10^{16}$ íons de Mn/cm^2) após o tratamento térmico.

Para a amostra com maior fluência de implantação, GST1 C, com $6.8 \cdot 10^{16}$ íons de Mn/cm^2 , constata-se um aumento significativo do ruído na medida, o que indica a redução

no momento magnético, conforme Fig 6.10. Isto sugere que o aumento na quantidade de Mn implantado, sendo este um elemento com comportamento antiferromagnético, reduziu a magnetização da amostra, visto que grande parte dos momentos magnéticos dos átomos de Mn se anulou mutuamente.

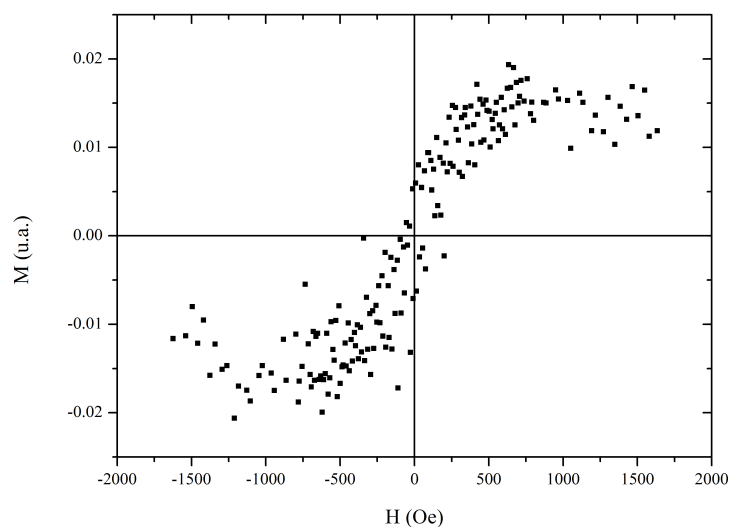


Figura 6.10: Histerese magnética do filme LCN GST1 C (fluência de $6.8 \cdot 10^{16}$ íons de Mn/cm²) antes do tratamento térmico.

O filme GST1 C com tratamento térmico, visto na Fig. 6.11, já não apresenta tanto ruído, indicando um aumento do momento magnético líquido. Tal mudança pode ter sido gerada por uma coagulação dos átomos de Mn com o recozimento, fazendo surgir um momento magnético superficial não nulo para cada grão de átomos de Mn.

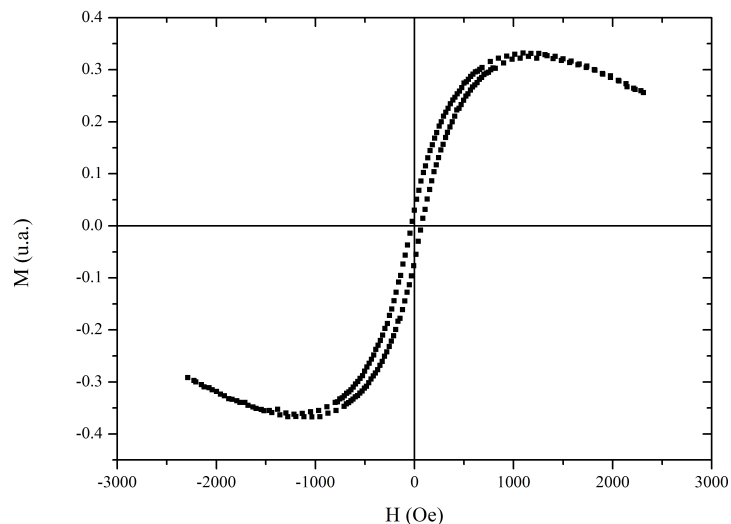


Figura 6.11: Histerese magnética do filme LCN GST1 C (fluência de $6.8 \cdot 10^{16}$ íons de Mn/cm²) após o tratamento térmico.