

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À  
REDAÇÃO FINAL DA TESE, DEFENDIDA PELO  
ALUNO MÁRCIO C. DE ANDRADE E APROVADO  
PELA COMISSÃO JULGADORA.

29/9/87 Sergio Moehlecke

**ITO COMO MEMÓRIA ÓPTICA**

**Marcio Calixto de Andrade**

**Orientador: Prof. Dr. Sergio Moehlecke**

Tese apresentada ao Instituto de  
Física "Gleb Wataghin" da Univer-  
sidade Estadual de Campinas, como  
parte dos requisitos para obten-  
ção do grau de "Mestre em Física"

**Setembro, 1987**

À minha esposa, Cláudia pelo  
incentivo e amor sempre presentes.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Paulo e Alba, pelo carinho que me dedicaram, sendo este um dos principais responsáveis pela conclusão deste trabalho.

Ao Prof.Dr. Sergio Moehlecke por sua grande capacidade profissional ao orientar este trabalho e, sua sincera amizade que esteve sempre presente.

A R.C.Oliveira, R.A. Novellino, P.A.M.Rodrigues, J.Scarmínio e F.C.Marques, pelas valiosas discussões e contribuições.

No mesmo espírito gostaria de estender meus agradecimentos aos professores Carlos A. Ribeiro, Cylon E.T.G. da Silva e J.I.Cisneros.

Aos grandes amigos Cristina, Maurício, Pedro, Peter e Rogério.

Ao pessoal da conversão fotovoltaica, pelo companheirismo.

Ao pessoal da sala: Alcides, Alexandre, Antonio Carlos, Rafaeli e Cássia.

A diretoria do Instituto de Física "Gleb Wataghin" que tornou possível a realização deste trabalho.

Ao CNPq, FAPESP e UNICAMP pelo suporte financeiro.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Filmes finos de óxido de índio estanho (ITO) foram crescidos utilizando o método de 'sputtering R.F.' reativo.

As propriedades ópticas e elétricas destes filmes mostraram-se fortemente dependentes da pressão parcial de oxigênio durante a deposição.

Do estudo dessa dependência e também, das condições de crescimento dos filmes, obtivemos um novo material e processo para aplicação como memória óptica. O processo de gravação baseia-se na mudança local (provocada pela luz de um 'laser') do índice de refração do material (opaco→transparente) sem a sua destruição.

Como resultado foi obtido um material sensível a lasers de semicondutor de baixas potências, uma alta razão sinal/ruído de leitura e estabilidade das marcas de gravação.

Este material possui características equivalentes aos outros existentes na literatura, com as vantagens que um processo não destrutivo proporciona.

## ABSTRACT

Indium tin oxide (ITO) thin films have been prepared by reactive r.f. sputtering.

The optical and electrical properties of these films showed strong dependence with the oxygen partial pressure during deposition.

From the study of this dependence and of films growth conditions, we obtained a new material and process for application as optical recording.

The recording process is based on the local change (caused by a laser light) of the refractive index of the material (opaque transparent) without its destruction.

As a result we have obtained a sensitive material to low power semiconductor lasers, a high signal noise ratio of reading and a good environmental stability.

This material possesses the same characteristics as the ones related in literature, with the advantage of the a non destructive process.

## ÍNDICE

Capítulo I (Introdução).....	01
Capítulo II (Mecanismos de Gravação).....	06
Introdução.....	06
2.1.Mecanismos de Gravação.....	06
2.1.1.Ablação.....	13
2.1.2.Textura.....	18
2.1.3.Transição de fase.....	25
2.2.Outros Processos.....	31
Capítulo III (Técnicas Experimentais).....	37
A. Preparação das Amostras.....	37
B. Difração de Raios-x.....	41
C. Medidas Elétricas.....	42
D. Medidas ópticas.....	42
E. Gravação e Leitura.....	43
F. Outras Medidas.....	46
Capítulo IV (Resultados Experimentais).....	48
Introdução.....	48
Resultados Experimentais.....	48

Capítulo V (análises e Discussões).....	.80
Introdução.....	.80
Análises e Discussões.....	.80
Referências.....	.95

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

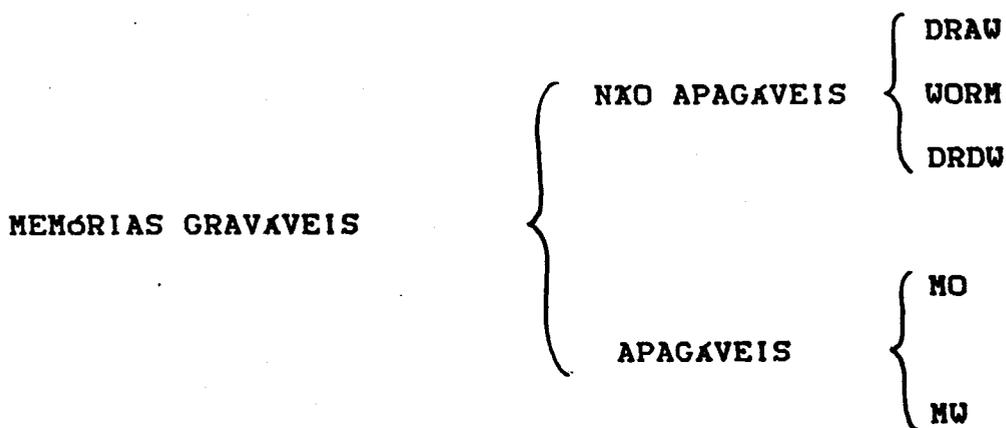
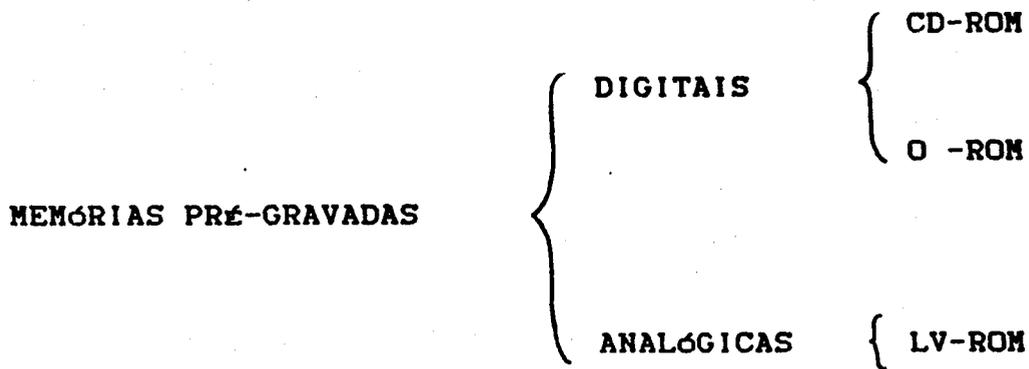
Os recentes progressos na tecnologia de computadores tem desafiado a criatividade científica e tecnológica para desenvolver sistemas capazes de armazenar informação de uma forma cada vez mais densa e de rápido acesso. Uma possibilidade tecnológica capaz de satisfazer estas necessidades está nas pesquisas em sistemas ópticos de armazenamento de dados.

Nesses sistemas ópticos, um 'laser' imprime os 'bits' de dados em um material sensível a sua radiação, através de um processo que provoca alguma mudança, permanente ou reversível, na morfologia das regiões atingidas pelo feixe.

O objetivo principal das atuais pesquisas nessa área é exatamente a descoberta deste material sensível, o qual deve apresentar três características essenciais: alta sensibilidade, alta estabilidade e alta razão sinal/ruído de leitura.

Essas pesquisas indicam que os sistemas ópticos para o armazenamento de massa em sistemas de computadores, apresentam qualidades superiores aos tipos já convencionais de memória (fita magnética, 'winchester' e disquete) principalmente por sua alta maneabilidade (o disco é removível), alta densidade de armazenamento de dados (100 mega bits/cm<sup>2</sup>) e alta durabilidade (>10 anos).

Os tipos de memórias ópticas existentes podem ser classificados da seguinte forma:



Esta classificação divide as memórias em pré-gravadas e graváveis, ou seja, as que já possuem as informações gravadas originalmente e as que permitem ao usuário gravar suas próprias informações. As memórias pré-gravadas são feitas por réplica, a partir de uma matriz, como nos discos de vinil (LP).

**CD-ROM- Compact Disk-Read Only Memory (áudio)**

São os discos comerciais de áudio que temos atualmente no mercado. São discos de 120 mm (4,8") onde a música já está gravada em um dos lados, com duração de 60-74 minutos.

### **O-ROM- Optical Read Only Memory (dados)**

São discos que estão começando a aparecer comercialmente no exterior. Destinam-se a armazenagem de dados, imagem, som ou combinações. São pré-gravados e acessados via computador. Há vários tamanhos (3,5", 4,8", 5 1/4", 8", 12" e 14") e sua capacidade varia de algumas centenas de Megabytes até vários Gigabytes.

### **LV-ROM-Laser Video Disk (vídeo)**

São discos já comerciais com a finalidade de armazenar imagens (filmes) para a televisão. Sua capacidade chega a um Gbyte. Nestes, a pré gravação é principalmente analógica por meio de traços longos e curtos e com frequências diferentes.

As memórias graváveis se sub-dividem em não apagáveis e apagáveis.

-Não apagáveis:

### **DRAW-Direct Read After Write**

Nestes sistemas os materiais mais comumente utilizados são elementos do grupo VI-A e terras raras (Se, Te, Bi). A gravação é feita por fusão do material. O processo de leitura é mais lento que o de escrita.

### **WORM-Write Only Read Mostly**

A gravação é feita por mudanças similares a bolhas na superfície do material. Tem como principal característica sua maior estabilidade. Assim como no anterior, o processo de leitura é mais lento que o processo de escrita.

## DRDW-Direct Read During Write

A grande vantagem neste tipo de material, é o fato de que o processo de escrita e leitura se dão à mesma velocidade. Esse fato possibilita a leitura e escrita ao mesmo tempo.

-Apagáveis:

## MO-Magneto Optica

Apesar de utilizar um laser para ler, escrever e apagar, a natureza da mídia é puramente magnética. Tal fato implica nos mesmos problemas que são encontrados nos meios magnéticos atuais (pouca maneabilidade, baixa durabilidade, etc...).

## MW-Multiple Write

Memórias apagáveis baseado no fenômeno de transição de fase. São objeto das atuais pesquisas na área de memórias ópticas e mais adiante as descreveremos com mais detalhes.

O objetivo desse trabalho era o de encontrar e determinar as condições de crescimento, sua otimização, reprodutibilidade e caracterização em um material que tenha as características essenciais (sensibilidade, alta razão sinal/ruído de leitura e estabilidade das marcas) para a aplicação como memória óptica. Procurou-se encontrar um material que satisfizesse as condições do processo de transição de fase, ou seja, um processo que não envolvesse a fusão do material. No entanto não estava nos propósitos deste trabalho o estudo da reversibilidade do processo. Gostaríamos de antecipar que estes objetivos foram plenamente alcançados, onde obtivemos um alto contraste sem destruir o material, mas apenas mudando seu índice de refração, de espaço para

transparente.. Como veremos a seguir, o processo encontrado por nós não parece ser o de transição de fase puro, mas sim um novo processo, onde não ocorre a fusão local do material e também parece não provocar uma transição de fase (policristalino X amorfo).

Este trabalho está dividido da seguinte forma: inicialmente no capítulo II, apresentamos um breve apanhado sobre os mecanismos de gravação existentes para cada tipo de memória acima estabelecido. Serão comentados os modelos mais atuais e menos conflitantes existentes na literatura sobre os mecanismos de gravação. O estudo desses modelos terá por objetivo determinar as propriedades principais que devem ter os filmes para sua aplicação como memória óptica.

No capítulo III, apresentamos a sistemática experimental utilizada para o crescimento e caracterização de nossos filmes

No capítulo IV apresentamos os resultados obtidos. Por último, no capítulo V, trataremos da interpretação e análise dos resultados, da comparação com os outros processos e sugerimos melhorias aos resultados obtidos.

## **CAPÍTULO II**

### **MECANISMOS DE GRAVAÇÃO**

#### **INTRODUÇÃO.**

Neste capítulo introduziremos, a título de informação, alguns processos de gravação. Os mecanismos de gravação envolvidos nos processos estão baseados em modelos recentes. Muitos destes modelos demonstraram-se bastante conflitantes. Comentaremos neste capítulo, para os três processos mais comuns: ablação, textura e transição de fase, alguns modelos menos conflitantes existentes na literatura. Posteriormente citaremos alguns outros processos.

O objetivo deste capítulo não é elaborar modelos para estes processos, mas, fornecer indicações das principais variáveis envolvidas nos mecanismos de gravação que possam auxiliar na obtenção do material sensível que procuramos.

#### **2.1. MECANISMOS DE GRAVAÇÃO:**

O processo de gravação, ou seja, o mecanismo que faz as modificações locais nas características do filme, é provocado pelo feixe de um laser. Para este processo pode-se usar um laser de gás ou de semiconductor. Os lasers a gás, quando utilizados para a gravação, necessitam de um modulador de luz externo, enquanto o de semiconductor pode ser modulado diretamente pela sua corrente de alimentação e também, são extremamente compactos comparados aos de gases. Portanto, um sistema que se utiliza de um laser semiconductor torna-se mais compacto e econômico. Os lasers de semiconductor existentes comercialmente tem um tempo de vida estimado em 10.000 horas e fornecem uma potência pulsada

maior ou igual a 30 mW com comprimento de onda em torno de 8300 Å (pesquisas recentes (1) relatam novos laser semicondutores que emitem em 6830 Å, e também relatam (2) dispositivos que possuem mais que uma região emissora de luz ('Laser array'), tais dispositivos podem alcançar potências maiores que 500mW). Portanto é conveniente que o material sensível buscado tenha uma sensibilidade de gravação bastante otimizada (sendo assim compatível ao uso de um laser semiconductor comercial) e, possa ainda proporcionar um alto sinal de resposta.

Como foi dito na introdução, procuramos estimar qual o material e processo que nos possam fornecer alta sensibilidade, ou seja baixa potência de threshold, assim como alta razão sinal/ruído e durabilidade. Para tal fim o estudo das propriedades ópticas, térmicas e de microestrutura dos vários possíveis materiais é fundamental, pois, a sensibilidade de escrita no meio depende essencialmente dessas propriedades intrínsecas. Procuraremos, então, um meio de determinar a quantidade de energia necessária que deve ter o laser para criar a mudança física desejada e estudar os mecanismos de gravação envolvidos.

Dividiremos os métodos mais comuns de gravação óptica de acordo com a maneira com que o contraste é obtido. Os mais gerais são:

- (1) Ablação
- (2) Mudança da textura
- (3) Transição de fase
- (4) Outros

Em todos os processos de gravação, existem três fatores principais que devem ser considerados:

A eficiência óptica,  $\epsilon_{op}$ , a eficiência térmica,  $\epsilon_t$ , e a eficiência associada ao feixe laser,  $\epsilon_f$ . Vamos analisar cada um deles.

## A-Eficiência óptica.

Podemos nos referir a esta como a eficiência de absorção óptica. É a fração da luz incidente que é efetivamente absorvida pelo meio de gravação. O valor da absorção é dado pela equação da conservação de energia (2.1). Esta eficiência pode ser otimizada utilizando-se a estrutura de três camadas descrita no capítulo V dessa dissertação. A eficiência óptica depende não só da natureza do material como também da morfologia, densidade, cristalinidade, etc.

$$\epsilon_{op} = A = 1 - (R+T) \quad (2.1)$$

onde:

- A - Quantidade de luz efetivamente absorvida.
- R - Quantidade de luz efetivamente refletida.
- T - Quantidade de luz efetivamente transmitida.

## B-Eficiência Térmica.

A eficiência térmica trata do comportamento da fração de calor gerado no local de gravação e como ele se difunde. É medida considerando-se o quanto de calor gerado permanece localizado na região da marca de gravação. Quanto menos difusão térmica ocorrer maior será a eficiência térmica.

Para se examinar essa eficiência térmica do ponto de vista quantitativo é necessário resolver a equação de difusão do calor dependente do tempo.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{C(T) \rho(T)} \left[ -K(T) \nabla^2 T + Q \right] \quad (2.2)$$

onde:

T- Temperatura

t- Tempo

C(T)- Capacidade calorífica

$\rho$ (T)- Densidade do material

K(T)- Condutividade térmica da estrutura

Q- Energia fornecida pela fonte de calor (neste caso o laser)

Esta equação não admite soluções analíticas. Alguns métodos numéricos foram pesquisados para a solução desta equação. Suh e Anderson (3) utilizaram um método mais recente e obtiveram perfis da temperatura induzidas por um feixe gaussiano de um laser pulsado. Consideraram o raio do feixe igual a  $0,32\mu\text{m}$ , e um pulso da forma matemática mostrada na figura (2.1). Alguns perfis obtidos estão mostrados nas figuras (2.2.a), (2.2.b) e (2.2.c).

Na figura (2.2.a), pode-se ver a distribuição radial de temperatura para pulsos com vários tempos de duração. O material usado é o telúrio de espessura  $300 \text{ \AA}$  sobre um substrato de PMMA (Polí-Metil-Meta-Acrilato). O laser é de  $\text{Kr}^+$  de potência igual a  $5\text{mW}$  e comprimento de onda  $6470 \text{ \AA}$ .

Na figura (2.2.b) é mostrado o efeito da condutividade térmica (K) do substrato nos perfis de temperatura, sobre um filme de telúrio nas mesmas condições. A potência do laser utilizada é de  $7,5 \text{ mW}$ . Podemos ver que o gradiente de temperatura é afetado significativamente pela condutividade térmica do substrato. O valor  $K=1$ , é o valor da condutividade térmica de um substrato de PMMA.

Por último analisa-se o efeito do calor latente de fusão do material. Os resultados estão mostrados na figura (2.2.c). Podemos ver

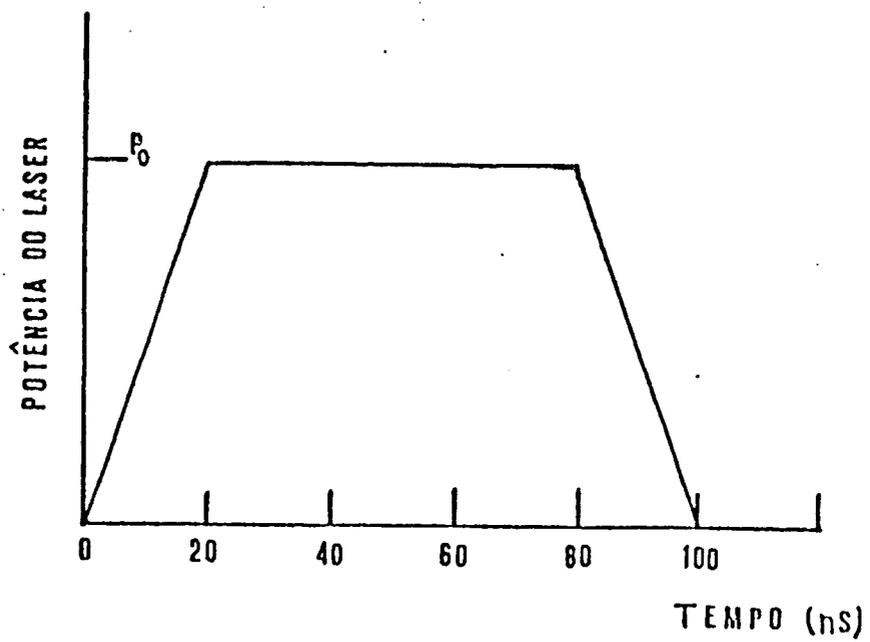
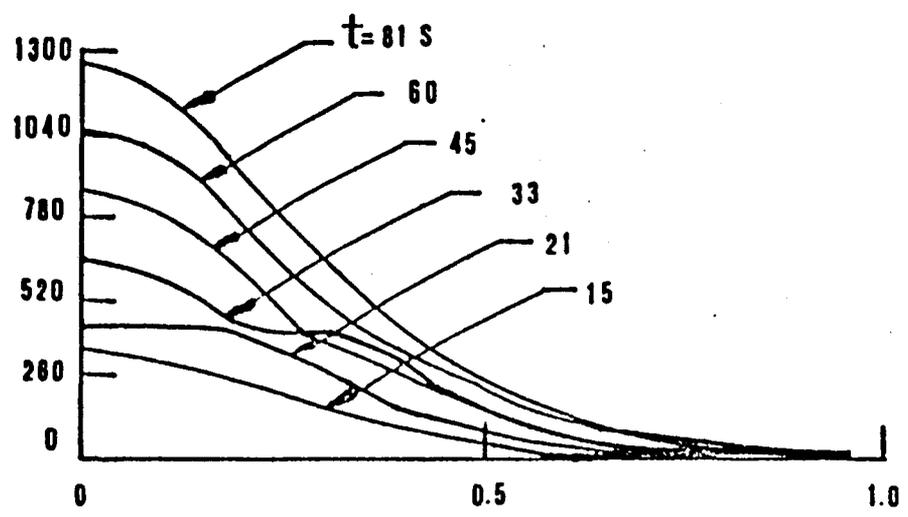
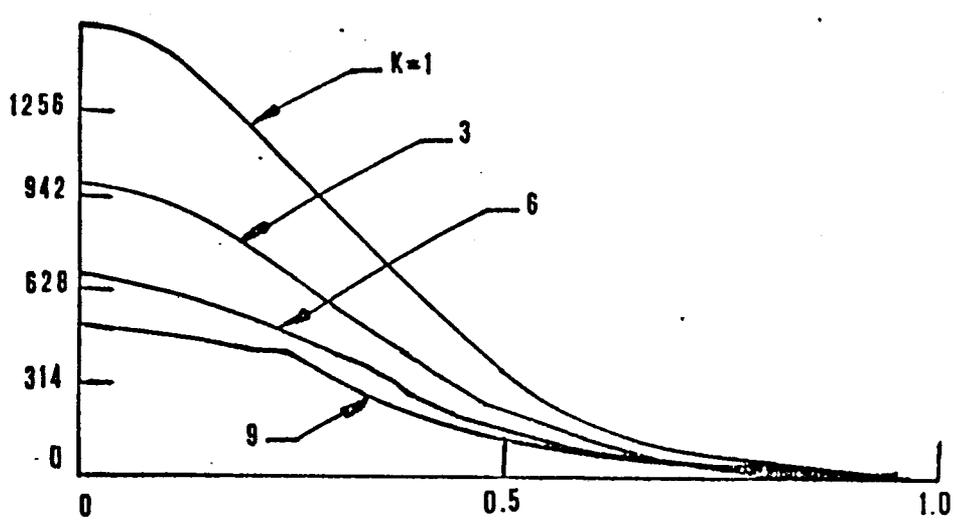


Figura 2.1 Forma matemática do pulso laser utilizado nos cálculos teóricos dos perfis de temperatura.

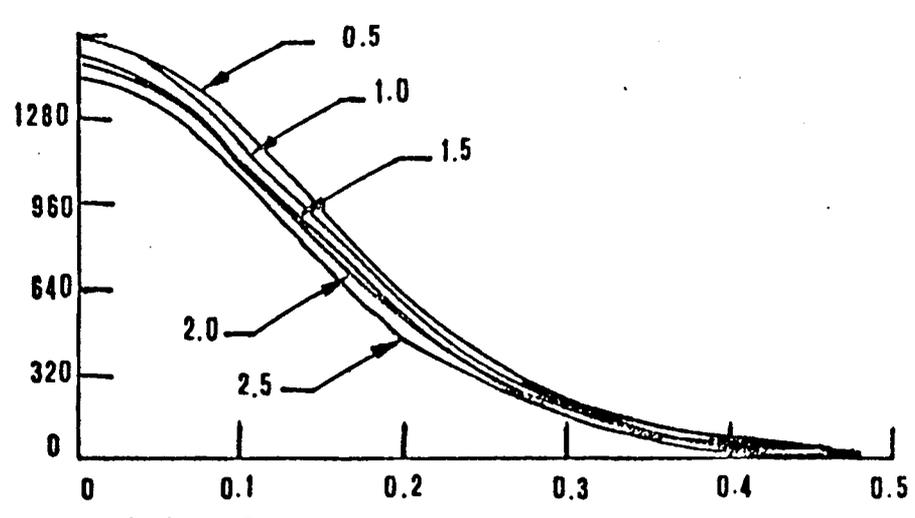
TEMPERATURA (°C)



a - Duração do pulso laser.



b - Condutividade térmica dos substratos.



c - Calor latente de fusão do material.

RAIO ( $\mu m$ )

Figura 2.2 Perfis de temperatura teóricos calculados no modelo de Suh e Anderson (3).

que os perfis de temperatura não são alterados significativamente pela variação do calor latente de fusão.

### C-Eficiência associada ao feixe laser.

A eficiência associada ao feixe laser  $\epsilon_f$ , teve também seu tratamento dado por Suh e Anderson (3). Para o estudo dessa eficiência consideraram o pulso laser gaussiano, com uma determinada potência  $P$ , que ilumina a superfície do meio durante um período de pulso. A figura (2.3) ilustra esta situação.

O perfil de intensidade do feixe  $I(r,Z)$ , no ponto  $Z=0$  é dado por:

$$I(r,0) = I_0 \exp [ -(r/r_0)^2 ] \quad (2.3)$$

onde:

$I_0$  - Intensidade máxima do feixe.

$r_0$  - Meia altura do pulso (como aproximação considerada igual ao raio da marca de gravação.)

A temperatura no centro do bit será maior do que nas bordas (de acordo com a distribuição gaussiana da intensidade do feixe). A eficiência do feixe pode ser dada por:

$$\epsilon_f = \frac{\int_{\text{superfície}} I(r,0) t}{I(r, \theta) dr} \quad (2.4)$$

Como mencionamos, essas eficiências devem ser levadas em conta para qualquer tipo de material. Veremos a seguir, o que se considera nos modelos elaborados por alguns autores para cada um dos processos de gravação mencionados anteriormente.

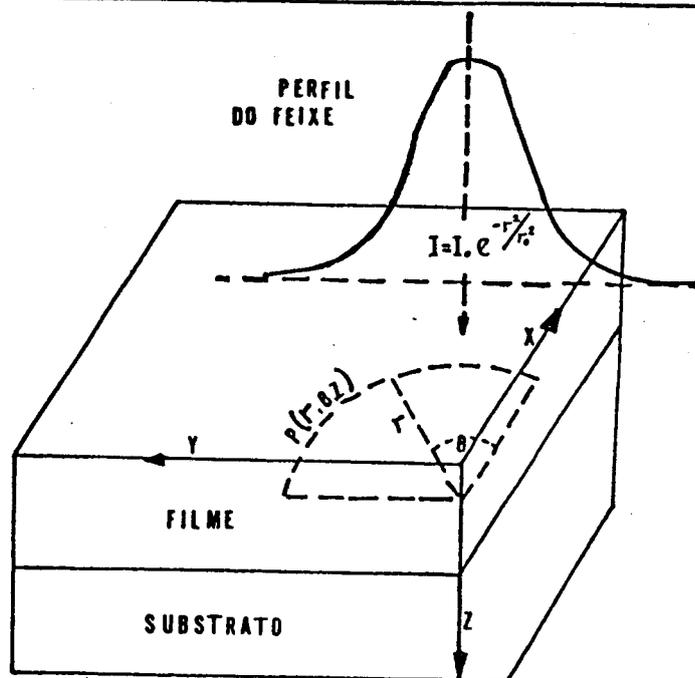


Figura 2.3 Feixe gaussiano incidindo sobre a superfície de um filme.

### 2.1.1. ABLAÇÃO.

O processo de gravação por ablação é irreversível e essencialmente térmico. A luz do laser provoca de uma maneira irreversível um buraco com bordas ('pit') no local que incide. O contraste óptico necessário vem da diferença de refletividade entre a área com ou sem buraco. Na figura 2.4.a, vemos um filme antes do processo de gravação. Em (b) uma região é atingida pelo feixe de um laser provocando a marca de gravação com bordas.

Alguns autores (4), (5) já trataram o mecanismo de formação do buraco no processo ablativo, no entanto os resultados obtidos não concordam muito com os dados experimentais.

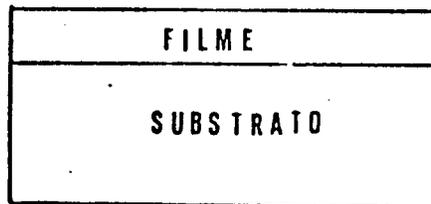
Um modelo mais recente elaborado por Suh et al. (6) apresenta previsões menos conflitantes. O modelo é baseado nas informações antes do início da abertura do buraco. Ele não trata o movimento do fluido durante a abertura.

Considera-se que o pulso laser utilizado para fusão local do material tem um perfil gaussiano. Este perfil provoca um gradiente de temperatura no centro, decaindo nos extremos. Este mesmo gradiente será produzido na área da superfície atingida pelo pulso. Por este motivo ocorrerá também, um gradiente de tensão superficial nesta área.

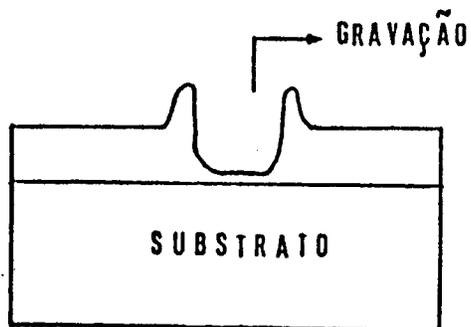
É este gradiente de tensão superficial o responsável pelo surgimento de uma força radial para fora na área fundida (força motora  $E_G$ ). Esta força é maior que outras forças opostas inerentes ao filme (força viscosa, inercial, etc.) e, acredita-se que é a grande responsável pela abertura do buraco.

Em processos dessa natureza a energia mínima do laser necessária para a gravação (potência de threshold) é determinada combinando-se, principalmente, as eficiências óptica e térmica da estrutura.

## PROCESSO ABLATIVO



A - ANTES



B - DEPOIS

Figura 2.4 Gravação em um filme pelo processo de ablação.

A energia mínima necessária para formar uma marca de gravação de raio  $r_0$  é dada (eq 2.5) pela razão entre a energia de fusão  $E_f$  e, as eficiências óptica  $\epsilon_{op}$ , térmica  $\epsilon_t$  e do feixe  $\epsilon_f$ .

$$E_{\min} = \frac{E_f}{\epsilon_{op} \epsilon_t \epsilon_f} \quad (2.5)$$

$E_f$  é a energia necessária para obter a fusão completa de uma marca de raio  $r_0$  em um filme metálico de espessura  $h$  e, é dada por:

$$E_f = \rho \pi r_0^2 h \left[ \int_0^{T_M} C(T) dT + \Delta H_m \right] \quad (2.6)$$

onde:

$\rho$  - Densidade do material do filme

$C(T)$  - Capacidade calorífica do material

$T_M$  - Temperatura de fusão

$\Delta H_m$  - Entalpia de fusão

O primeiro termo desta relação mostra a energia necessária para elevar a temperatura de uma massa de densidade  $\rho$ , até a temperatura de fusão. O segundo termo é a energia necessária para levar esta mesma massa à fusão total.

Uma vez tratados os parâmetros que determinam a energia mínima,  $E_{\min}$ , os autores (6) tratam da força motora  $E_f$ , e das barreiras de energia inerentes ao material. Segundo eles, as barreiras de energia principais são a de dissipação inercial  $E_K$ , e a viscosidade  $E_{\mu}$ .

As energias associadas a estas barreiras são dadas por:

- Energia associada a dissipação inercial,  $E_K$ .

$$E_K = \left( \frac{\pi}{3} \right) \frac{\rho h r_0^3}{\delta^2} \quad (2.7)$$

onde:

$\rho$  - Densidade do material

$h$  - Espessura do filme.

$r$  - Raio da marca de gravação.

$\tau$  - Tempo de abertura do buraco.

- Energia associada a viscosidade,  $E_{\mu}$ .

$$E_{\mu} = \left( \frac{\pi}{6} \right) \frac{\alpha \rho \mu r_0^3}{\tau h} \quad (2.8)$$

$\alpha$  - Coeficiente de deslizamento

$\mu$  - Coeficiente de viscosidade.

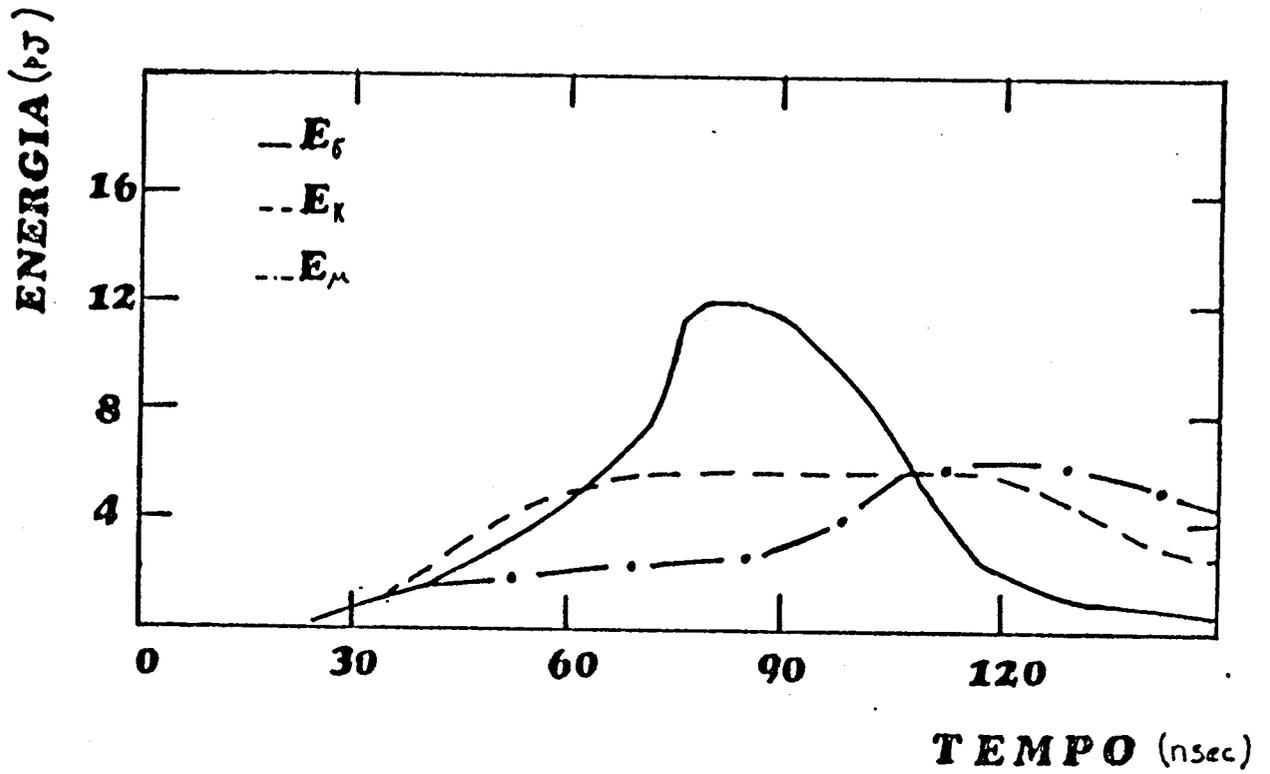
Para formar um buraco é necessário que a energia associada a força motora  $E_{\tau}$  seja maior que a soma de todas as outras:

$$E_{\tau} > E_K + E_{\mu} \quad (2.9)$$

Na figura (2.5) é mostrado o comportamento calculado destas energias envolvidas durante a formação do buraco. A avaliação destas energias foi baseada nos perfis de temperatura estudados em (3).

Podemos observar que,  $E_{\tau}$  é consideravelmente maior que  $E_K$ , e  $E_{\mu}$  antes do fim do pulso. Observamos também que o tempo necessário para abertura do buraco é relativamente curto ( $\sim 30$ ns) (quando se trabalha com energias próximas ao valor de threshold).

Acredita-se (6) que o tempo de abertura do buraco não está diretamente influenciado pela duração do pulso. Os fatores mais relevantes para este tempo seriam a energia do pulso, e o calor latente de fusão do material.



### ENERGIAS NO PROCESSO ABLATIVO

Figura 2.5 Cálculo teórico das energias envolvidas no processo ablativo no modelo de Suh et al. (6).

A energia de fusão  $E_f$ , pode ser minimizada escolhendo-se materiais de baixo ponto de fusão. Para uma boa eficiência térmica devemos minimizar a condução radial de calor. Isso pode ser obtido utilizando-se materiais de baixa condutividade térmica. No caso de materiais de alta condutividade térmica o que ocorre é que o perfil de temperatura move-se mais rápido que o deslocamento do fluido, e, a interface sólido-líquido tem um progresso mais rápido para as bordas e não há uma boa distribuição do fluido pela força de tensão superficial. Isto provoca um furo não muito bem definido causando prejuízo ao sinal de leitura (pois, provocaria ruído).

Resumindo, para um processo ablativo de gravação necessitamos materiais de baixo ponto de fusão, alta tensão superficial, meio de gravação de baixa condutividade térmica.

Para reduzir os efeitos de ruído provocados pelas bordas do furo, é mais conveniente uma espessura fina de material à uma camada grossa pois, a espessura fina forma bordas menores.

### 2.1.2.TEXTURA.

Esse processo de armazenamento óptico utiliza-se da mudança irreversível na superfície de um filme com textura.

Textura é um conjunto de estruturas colunares cujas dimensões das secções retas destas colunas são menores que o comprimento de onda da luz. Um filme, originalmente refletor, pode tornar-se altamente absorvedor quando provocamos a textura em sua superfície pois, funcionam como uma cobertura anti-refletora.

Para o armazenamento de informações, um feixe laser transforma a camada absorvedora (por fusão local das microcolunas) em uma região de alta refletância. Deste modo formamos uma série de regiões de alta refletância sobre um fundo de baixa refletância.

A técnica mais usada para se obter superfícies com textura, é a de plasma etching reativo. Consiste em se depositar sobre a superfície do filme pequenas ilhas de algum outro material resistente ao etching. As pequenas ilhas funcionam como máscaras, evitando que haja corrosão no local onde elas se encontram.

Na figura (2.6.a) , vemos um filme coberto com máscara, pronto para se formar a textura. Em (b) uma região já com textura é atingida por um feixe laser provocando a marca de gravação (bit).

O tamanho e densidade dessas pequenas ilhas, assim como as variáveis do processo de etching, são os principais parâmetros que controlam o tamanho e a forma das colunas da textura.

No modelo proposto para o processo ablativo (6) considerava-se que a área atingida pelo perfil gaussiano do laser provocava um gradiente de temperatura. Este gradiente, por sua vez, implicava no surgimento de um gradiente de tensão superficial que dava origem a uma força motora responsável pela abertura do buraco. A força motora era balanceada por forças opostas de resistência, tais como as forças inercial e viscosa. No processo de textura não existem forças motoras como a tensão superficial, ou algo parecido, que seja responsável pela origem do bit. Neste caso o que ocorre é a simples fusão das colunas da textura ficando ausente qualquer tipo de força motora.

## PROCESSO DE TEXTURA

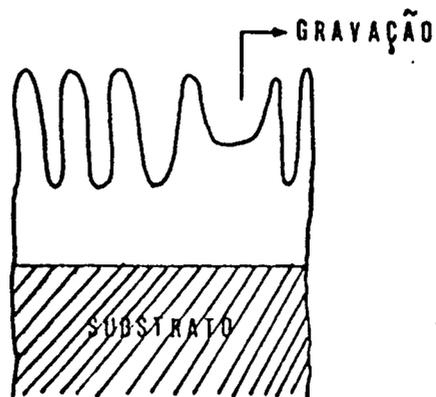
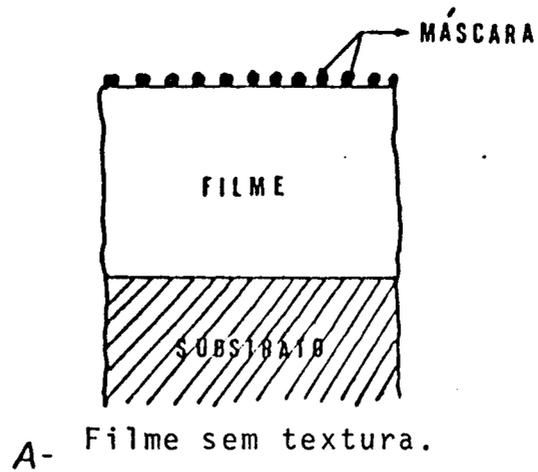


Figura 2.6 Gravação em um filme pelo processo de textura.

Um modelo proposto por Suh e Craighead (7) analisa essa situação no processo de textura.

Considerando a região líquida onde o laser está incidindo como um fluido incompressível temos então:

$$\vec{v} \cdot \vec{v} = 0 \quad (2.10)$$

onde  $\vec{v}$  é a velocidade do fluido. Assim a equação geral para o movimento de um fluido fica:

$$\rho \left[ \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \cdot \vec{v} \right] = -\nabla P + \mu \nabla^2 \cdot \vec{v} \quad (2.11)$$

onde

$\mu$ - viscosidade

P- pressão

$\rho$ - densidade

Os autores analisaram a equação (2.11) unidimensionalmente. Outra análise também foi feita sobre o fluxo da massa líquida que se obtém por ocasião da fusão. Tais análises indicaram fortemente que, no processo de textura, a viscosidade não tem papel importante como força resistente.

Tomando como verdadeira tal hipótese, e analisando novamente a equação (2.11) (desta feita sem levar em consideração os termos relacionados a viscosidade) verifica-se que as colunas são instáveis para altas razões altura/diâmetro. Esta instabilidade das colunas frente a pequenos distúrbios permite uma menor energia para provocar a gravação. Portanto, no processo de gravação com textura, a força que gera o bit tem sua origem muito mais na energia livre armazenada nas colunas da textura, do que na existência de um gradiente de temperatura. Outro

fator importante analisado neste modelo foi a estabilidade de um conjunto de colunas. Analisando este fato de acordo com a teoria de Rayleigh, 1897, sobre a estabilidade de uma coluna infinita estacionária em equilíbrio e à pressão constante, concluiu-se que, para uma alta densidade de colunas, a probabilidade de coalescência das mesmas acontece muito cedo (rapidamente). Enquanto que para baixa densidade, a coalescência das colunas é mais lenta, o que pode "manchar" as fronteiras do bit. Esta é uma importante observação no tocante à fabricação da textura para o aumento da razão sinal/ruído.

No processo de textura, há a ausência de barreiras de energia, sendo somente a fusão das colunas suficiente para a formação do bit. Para o cálculo da energia mínima (potência de threshold) basta então, resolver a equação da difusão de calor (2.2). Esta equação, como já vimos, só admite solução numérica e já foi descrita no item (2.1.B). Todavia, alguns autores (4) apresentam uma solução analítica para o caso da textura, resolvendo esta equação unidimensionalmente e fazendo a aproximação de que as variáveis termodinâmicas são independentes da temperatura, encontrando:

$$\Delta T = 1 + \left[ \frac{2C_s \rho_s (D_s t)^{1/2}}{\pi \rho_f C_f h} \right] \left( \frac{A I_0 t}{C_f h} \right) \quad (2.12)$$

o que fornece a variação da temperatura do filme com o tempo, onde:

- $\Delta T$  - Aumento da temperatura do filme
- $D$  - Coeficiente de difusão térmica do substrato
- $A$  - Absorvidade do filme
- $C$  - Capacidade térmica

os subíndices "f", "s" indicam filme e substrato, respectivamente.

A partir desta equação, e, fazendo as considerações a seguir:

- (1) As colunas de textura estão em contato direto com o substrato
- (2) Não há difusão radial de calor.
- (3) Não há gradiente de temperatura na espessura do filme
- (4) O feixe laser de gravação tem um perfil gaussiano com largura de feixe igual a  $2 r_0$  : Aonde consideramos  $r_0$  igual a meia altura de um perfil gaussiano para o feixe laser (como vimos na seção 2.1).
- (5) Para se obter um bit legível de gravação de raio  $r_m$  , só é necessário atingir o ponto de fusão.

Suh e Craighead (7) obtiveram uma expressão para a potência de threshold:

$$P_t = F \left[ 1 + \frac{2 C_s P_s \sqrt{D_s t}}{\pi P_f C_f h} \right] \left( \frac{\pi r_0^2 h P_f C_f}{A t} \right) \Delta T_m \exp \left[ \left( \frac{-r_m}{r_0} \right)^2 \right] \quad (2.13)$$

$\Delta T_m$  - Temperatura de fusão

F - Fração do volume de material que funde

O resultado do cálculo numérico da potência usando a equação (2.13) está plotado na figura (2.7) em função da duração do pulso. Nesse cálculo considerou-se  $F = 0.5$ , a espessura da camada de textura  $0.2 \mu\text{m}$ , o material usado o germânio, o raio do laser de  $0.34 \mu\text{m}$ , e assumindo a absorção de 0.95. A determinação do valor mínimo do tamanho de um bit legível ( $r_m$ ) é um tanto arbitrária, pois, depende do sistema óptico de leitura.

Nessa figura podemos ver que para pulsos curtos do feixe a potência de threshold aumenta, e para pulsos mais longos, a potência se reduz. Apesar de ocorrer maior dissipação de energia radial quando o pulso é mais longo, devido ao fato do processo ser mais lento, vemos pelos resultados obtidos que a razão pela qual a energia de threshold

## POTÊNCIA DE THRESHOLD

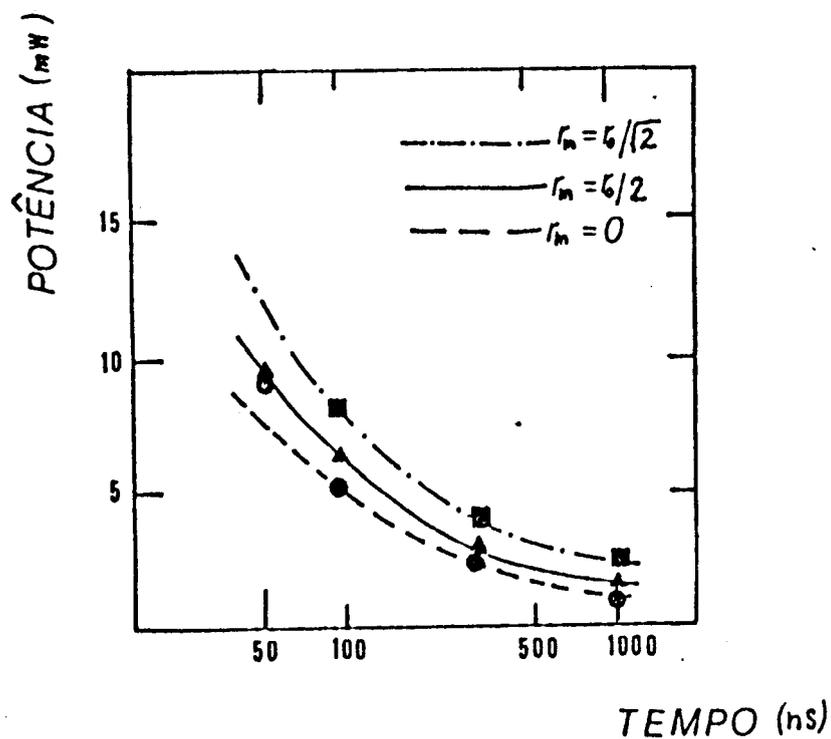


Figura 2.7 Potência de threshold em função da duração do pulso no processo de textura. As marcas são resultados experimentais. As linhas representam o resultado do cálculo teórico do modelo de Suh e Craighead (7); para três tamanhos de marca de gravação.

aumenta para pulsos mais curtos pode estar ligado ao fato de pulsos mais longos carregarem mais energia que pulsos mais curtos, logo é preciso muito mais energia num pulso curto para provocar o mesmo efeito de um pulso longo. Os valores obtidos nesse gráfico aproximam-se bastante da realidade. O cálculo exato usando um pulso de 100 nsec, fornece 0.93 nJ, enquanto que o valor real é de 1.0 nJ. Este valor, na realidade, varia bastante com o tempo de etching usado na produção da textura.

Comparando com o método ablativo, este processo de gravação com textura apresenta duas vantagens principais: a ausência de barreiras de energia, que aumenta muito a sensibilidade de gravação, e a alta razão sinal/ruído de leitura, que é aumentada significativamente pela grande diferença na reflexão entre as regiões gravadas ou não.

Podemos citar também outra vantagem, como o fato da sensibilidade ser menos afetada pela condutividade térmica do substrato. Em resumo, para se obter um bom material no processo de mudança na textura, devemos ter, fundamentalmente, baixo ponto de fusão e textura altamente absorvedora.

### **2.1.3. TRANSIÇÃO DE FASE.**

Esse processo de gravação óptica utiliza-se da mudança na estrutura cristalina dos filmes. É baseado na alteração das propriedades ópticas exibidas por alguns materiais quando eles mudam sua estrutura de cristalino para amorfo e vice-versa.

Contrário aos outros processos mencionados até aqui, neste existe a possibilidade de se obter a reversibilidade do processo, ou seja, apagar o bit. Este é o fator mais atraente deste processo, como veremos a seguir.

Neste processo há a formação de dois estados ópticos que são distinguíveis, pois, a mudança nas características ópticas do filme provoca uma mudança no índice de refração e assim na refletividade.

Esta mudança na refletividade é a responsável pela produção do contraste no sinal de leitura.

Assim, nos materiais utilizados nesse processo, a mudança de fase (cristalino→amorfo) está diretamente associada a uma mudança no índice de refração do material (opaco→transparente, por exemplo) como mostramos esquematicamente na figura (2.8).

Nesta figura mostramos as curvas de refletância,  $R$ , em função do comprimento de onda,  $\lambda$ , para um material hipotético no seu estado cristalino,  $c$ , e amorfo,  $a$ . Supondo que estejamos trabalhando com um laser semiconductor de GaAlAs com comprimento de onda de 8300 Å, teremos neste ponto uma correspondente mudança na refletividade quando provocamos a transição de fase (cristalino→amorfo).

Para aumentar a razão sinal/ruído de leitura costuma-se utilizar a estrutura de três camadas a ser descrita no capítulo V. Nesta estrutura quando temos uma região amorfizada e transparente (o bit) esta causa um desbalanceamento na condição de anti-reflexão da estrutura tornando a refletividade substancialmente maior que nas outras regiões do filme. A figura (5.1) mostra esquematicamente tal processo.

Para o processo de escrita, vamos supor que tenhamos inicialmente um filme no estado policristalino. Quando atingimos o filme com um pulso laser, a energia fornecida localmente é suficientemente grande e de curta duração (limitada pela duração do pulso). A situação criada é o aquecimento local do material até sua fase líquida seguido de um resfriamento brusco, sem provocar a destruição do filme naquele local ou sua evaporação. Este processo é diferente do que ocorre no

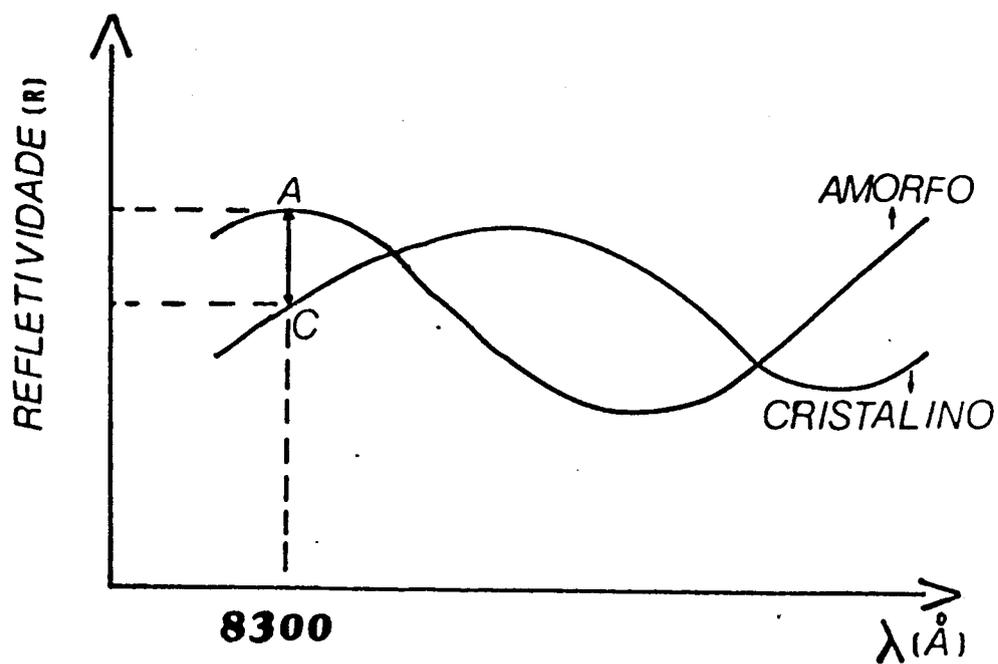


Figura 2.8 Esquema de obtenção do contraste no processo de gravação por transição de fase.

processo de ablação, aqui forma-se uma piscina de material fundido sem que exista tempo suficiente para dar origem a uma força motora cujo gradiente leve ao deslocamento do material para as bordas provocando um furo.

Neste processo, o resfriamento subsequente à fusão ocorre num intervalo de tempo bastante pequeno. Este rápido resfriamento da piscina de material fundido tem o efeito de têmpera ('quenching') fazendo com que a mesma (a piscina) se solidifique no estado amorfo. Assim,

## PROCESSO DE RECRISTALIZAÇÃO

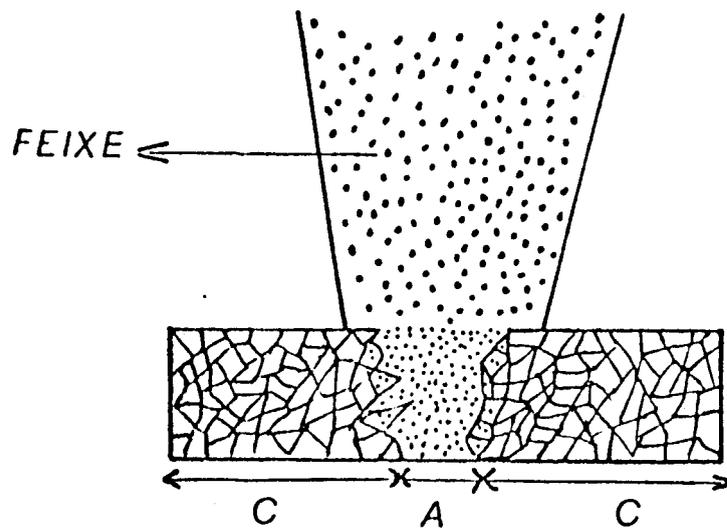


Figura 2.9 Recristalização de uma região amorfa do filme, por um laser fora de foco.

Para que isto possa ser satisfeito, estão sendo procurados (8) outros processos de transição que não sejam puramente térmicos (têmpera X recristalização) que envolvam unicamente uma mudança estrutural (amorfo X cristalino) como vimos até agora. Estes novos processos de transição são mistos, ou seja, além de envolverem efeitos térmicos provocam também alterações nas propriedades ópticas e/ou elétricas nas regiões atingidas pelo feixe. Apesar de existirem alguns modelos específicos para certos materiais, estes ainda são muito primitivos e pouco conclusivos, dado a própria natureza complexa dos mecanismos envolvidos. Boa parte dos materiais estudados nestes processos são do tipo semicondutor, a base de nitretos e óxidos de metais de transição ou do tipo s-p e suas ligas e compostos, nem sempre estequiométricos. De um modo geral, os modelos sugeridos envolvem a criação em excesso de pares elétron-buraco, alterações no número de portadores, na sua mobilidade, nos centros de aprisionamento, ou ainda o efeito destes na rigidez das ligações interatômicas. Certamente, é necessário mais informações microscópicas dos mecanismos para uma melhor compreensão destes processos de transição.

Em termos de aplicações práticas, além deste fator de velocidade das transições de fase reversíveis, há um outro fator, também muito importante, que é o da estabilidade dos estados destas fases. Isto é, deseja-se que uma vez formado um bit, ele assim permaneça, não decaindo. Este grau de bi-estabilidade (ou durabilidade da informação armazenada) geralmente é competitivo energeticamente com o grau de sensibilidade do material e com a velocidade das transições.

Assim, estes fatores junto com a necessidade de uma alta razão sinal/ruído, tornam a escolha de um material para memória óptica reversível bastante exigente.

Aqui estamos interessados em saber quais os parâmetros físicos que são responsáveis pela formação do bit. Uma vez que temos fornecimento de calor no processo, é conveniente que se estude a difusão de calor no material e isso é feito como nos casos anteriores, estudando-se a equação diferencial não homogênea da difusão de calor (2.2) cujas diretrizes para solução da mesma já foram descritas anteriormente neste trabalho. No processo de transição de fase em particular, Von Gutfeld et al. (9) consideraram que as variáveis termodinâmicas que aparecem na equação (2.2) são independentes da temperatura. Obtiveram perfis de temperatura para materiais formados por ligas a base de telúrio. Estes perfis de temperatura estimam com razoável precisão que o rápido resfriamento das regiões atingidas pelo feixe é suficiente para formar um bit da ordem de 1 micron, todavia, estas equações não são suficientes para o estudo a respeito da otimização da sensibilidade do meio.

## **2.2. OUTROS PROCESSOS.**

### **2.2.1. PLÁSTICO COM METAL (DREXON).**

Esse material (10) foi o primeiro viável comercialmente; é um processo irreversível de escrita. O meio consiste de um filme orgânico (plástico) acrescentado de partículas refletoras de metais.

Quando o feixe laser atinge o material, as partículas de metal absorvem a energia fornecida pelo feixe, e conforme a temperatura aumenta, o material metálico funde e vaporiza, expondo a camada não metálica logo abaixo. Esta camada não metálica é composta do mesmo material orgânico da camada superior mas sem as partículas de metal. A diferença entre as refletividades provoca o contraste necessário à gravação. Dependendo do ponto de fusão do metal pode-se obter marcas de

gravações com uma potência bastante reduzida; observou-se também (10) que o contraste de leitura cresce com a potência de gravação empregada. O material é altamente sensível, todavia, isto causa dificuldades práticas. Sua sensibilidade é tão grande que existe o risco do feixe de leitura provocar marcas de gravação, o que obviamente ocasiona problemas. Para contornar este fato procura-se reduzir a potência de leitura utilizada, para valores muito abaixo da potência de threshold e a consequência é uma grande redução na razão sinal/ruído.

### **2.2.2.FILMES COM CORANTES.**

Diferente dos outros processos aonde costuma-se criar uma diferença de refletividade entre a área com e sem bit para se obter o contraste, nestes processos (11) a área atingida pelo feixe tem uma refletividade idêntica à área normal. O contraste é provocado pelo fato da região atingida pelo feixe mudar a fase da luz refletida de tal forma a produzir uma interferência destrutiva, reduzindo assim a intensidade da reflexão. Tem como vantagens possuir uma tecnologia de fabricação já utilizada nos filmes fotográficos comuns e, obtém-se marcas de tamanho bastante reduzidos. Todavia um dos maiores problemas para este material é o fato de que ele absorve apenas na faixa do azul e verde o que impede a aplicação de laser de semicondutor.

### **2.2.3.REAÇÃO QUÍMICA.**

Consiste (12) de três camadas finas independentes. Utiliza-se do feixe laser para induzir uma reação química entre as duas primeiras camadas. A primeira camada é composta de um reagente colorido, a segunda de um absorvedor de luz e a terceira de outro reagente. Quando a

luz é absorvida pela segunda camada, esta funde, juntando os dois reagentes, da camada superior e inferior, isso faz com que ambos se misturem tornando o meio colorido. Trata-se de um processo irreversível e não existem outros trabalhos sobre este método.

#### **2.2.4. COALESCÊNCIA DE PARTÍCULAS.**

O mecanismo de escrita ocorre pela indução de sinterização de partículas formando ilhas metálicas, alterando as propriedades ópticas da camada. Alguns resultados (13) mostram que a refletividade é reduzida por um fator de dois na região do bit. Quando incorporada a uma estrutura de três camadas (essa estrutura será descrita no capítulo V) o contraste obtido é similar ao obtido no processo ablativo. Uma vez que o movimento de material é pouco significativo, é possível o encapsulamento.

#### **2.2.5. MUDANÇA TOPOGRÁFICA EM FILMES SEMICONDUTORES HIDROGENADOS.**

O mecanismo de gravação em semicondutores hidrogenados é dependente do comportamento do hidrogênio na rede quando o material é atingido pelo feixe laser.

O efeito provocado pelo calor devido ao feixe é o da liberação de hidrogênio da rede, essa liberação ocorre à baixas temperaturas e depende fortemente do semicondutor em questão.

Acredita-se (14) que há uma quebra na ligação do hidrogênio, provocando um amolecimento temporário da rede. Segundo Bosch (15) podemos diferenciar três tipos de processos de gravação nos semicondutores amorfos hidrogenados:

### **A. Silício amorfo hidrogenado.**

Neste caso ocorre a efusão do hidrogênio, induzida pelo feixe laser, que deforma o filme em microbolhas (figura 2.10.a)(pag.37). O contraste obtido neste processo chega a 40% se comparado com a superfície original sem bolhas. As bolhas são simétricas e seus tamanhos sofrem limitação apenas devido a óptica envolvida, pois não existe problemas com a preparação dos filmes de silício. Em princípio este é um processo irreversível, mas, segundo Bosch (15) existe a possibilidade de reversão do processo re-hidrogenando o material.

### **B. Germânio hidrogenado.**

Este processo é mais 'violento' que o anterior pois o hidrogênio chega a ser liberado diretamente, porém, parcialmente, deixando profundos buracos na zona de reação, sendo observadas micro-ranhuradas (figura 2.10.b)(pag.37). As marcas obtidas tem uma aparência de esponja, e são maiores que no caso do silício. Este processo é de difícil controle e muitos desvios ocorrem nos tamanhos das marcas. Trata-se também de um processo irreversível.

### **C. Ablação em silício hidrogenado.**

Mais 'violento' ainda que os dois últimos processos, este envolve alta potência (densidade de energia) provocando a formação irreversível ablativa de um buraco, sem contudo ocorrer fusão (figura 2.10.c)(pag.37). Pensa-se que ocorre um desprendimento explosivo do hidrogênio da rede, provocando um buraco. Este processo tem uma vantagem no aspecto da razão sinal/ruído sobre os outros processos ablativos, pois, os buracos obtidos tem uma ótima aparência com bordas muito mais finas do que é obtido no processo de ablação anteriormente descrito.

## SEMICONDUCTORES HIDROGENADOS



a-Bolhas em silício amorfo hidrogenado.



b-Micro-ranhas em germânio hidrogenado.



c-Ablação em silício amorfo hidrogenado.

Figura 2.10 Processos de gravação

Podemos dizer que dos três processos descritos aqui o mais promissor é o primeiro deles, embora não se conheça comparativamente a sensibilidade quanto a energia dos processos. Os outros dois casos não prometem muito, uma vez que são difíceis de se controlar, e também, considerando que os semicondutores possuem um 'gap' de banda estreito, seria necessário utilizar filmes mais grossos, e os cálculos mostram que seria necessário três vezes mais energia que a envolvida no processo ablativo com telúrio, por exemplo.

O filme de silício amorfo hidrogenado, embora bastante promissor, pois é resistente a arranhões, quimicamente estável, etc, torna-se, em vista do objetivo principal das pesquisas neste campo, ou seja, obter uma memória de massa com alta densidade de armazenamento de informação, um material sem nenhum tipo de melhoria na tecnologia já existente.

## CAPÍTULO III

### TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

#### A-PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Todas as amostras utilizadas nesse trabalho foram crescidas em substratos de vidro 'Corning' 22x30x0.1 mm. Uma vez que a qualidade dos filmes crescidos está diretamente ligada à limpeza do substrato, tais substratos apesar de pré-limpos receberam outros tratamentos. Inicialmente foi feita uma limpeza do substrato com ácido clorídrico para a retirada de gorduras. Para a remoção de óxidos foi feita uma limpeza com compostos organo-clorados, que tem por objetivo transformar os óxidos em compostos solúveis em água. A etapa seguinte de limpeza consistia na remoção com água DI (de-ionizada) dos resíduos produzidos nas etapas anteriores. Por último foi feita a secagem com nitrogênio super-seco. Cada uma destas etapas de limpeza foi feita em um sistema de ultra-som.

Apesar destes cuidados com a limpeza, ao levar o substrato limpo para a câmara de deposição e iniciar o bombeamento do sistema, pode ocorrer a adsorção de gases ambientais na superfície dos substratos (principalmente óxidos e vapor d'água). Por isso faz-se também necessário uma limpeza dos substratos 'in situ' antes do início de cada deposição dos filmes. Dois processos foram sempre utilizados para tal. Inicialmente, realizávamos o aquecimento dos substratos através do sistema que permite a variação da temperatura dos mesmos, até 60°C aproximadamente, por alguns minutos, para eliminar possíveis resíduos mais voláteis. Posteriormente, utilizávamos o processo de

'glow discharge' antes de iniciar a deposição, aqui objetivando a eliminação de resíduos do tipo vapor d'água e óxidos. A voltagem de descarga durante o 'glow discharge' situava-se por volta de 200 volts e o tempo de duração do processo era de 10 minutos, aproximadamente. Efetuada a limpeza, iniciava-se o processo de crescimento dos filmes. Antes de iniciarmos a deposição dos filmes nos substratos, colocávamos em frente ao alvo que geraria a deposição, um medidor de espessura de cristal de quartzo oscilante (marca INFICON-Leybold Heraeus, modelo XTM) programável em espessura, densidade, constantes elásticas, número atômico e geometria ('tooling'). A finalidade disto era dupla, uma, conhecer a taxa de deposição ( $\text{\AA}/\text{s}$ ) do material e assim determinar a espessura dos filmes depositados e outra, garantir uma taxa constante e um alvo livre de impurezas adsorvidas, por isto deixávamos assim ligado por pelo menos 10 minutos.

O processo para crescimento dos filmes era o de 'sputtering R.F.' reativo (16). O gás ionizante utilizado era o argônio (UHP) e o gás reativo, o oxigênio (UHP). O equipamento utilizado é da marca 'Leybold Heraeus' modelo Z-400. A entrada de gases no sistema era feita por meio de válvulas agulha e fluxômetros, e o valor da pressão era medido através de medidores de pressão (ionivac, penning) do próprio sistema. Para o controle da pressão parcial de oxigênio dentro da câmara de deposição foi também utilizado um fluxômetro de massa da marca 'Haysting-Raydish' modelo EPR-4. O sistema de vácuo era composto por uma bomba mecânica Leybold-Heraeus modelo D-16A. Uma bomba turbo-molecular garantia um vácuo final melhor que  $10^{-6}\text{mBar}$ . O vácuo inicial era também feito nas linhas de transmissão de gases. Um 'trap' de nitrogênio líquido colocado na saída da bomba turbo-molecular era utilizado para prevenir a entrada de óleo proveniente da bomba mecânica. Os

substratos de vidro eram montados em um carrossel giratório que possibilitava a deposição de mais de uma amostra por vez. Neste carrossel haviam três porta-substratos mais o medidor de espessura, espaçados de 90°. O catodo de cobre ficava na parte inferior do equipamento onde colocávamos o alvo, os substratos ficavam na parte superior; deste modo o sputtering era feito de baixo para cima. O alvo situava-se a uma distância de 12 cm dos substratos. A figura-3.1 mostra um esquema do sistema de deposição.

Inicialmente foram crescidos cerca de seis dezenas de filmes de óxido de índio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) a partir de um alvo de índio com diâmetro de 5 cm e espessura de 1 mm. O alvo utilizado foi fundido no próprio laboratório. A espessura dos filmes crescidos foi de 1000 a 2000 Å, com uma taxa de deposição que variava de 4 Å/s, para nenhum conteúdo de oxigênio, até 1 Å/s, para pressões parciais de oxigênio de  $3 \times 10^{-4}$  mBar. A pressão parcial de oxigênio foi variada de 0 a  $3 \times 10^{-4}$  mBar. A pressão total do sistema ( $P_{\text{O}_2} + P_{\text{Ar}} = 1 \times 10^{-2}$  mBar) foi sempre mantida constante. Como veremos no próximo capítulo esses filmes não apresentaram qualidades satisfatórias aos nossos propósitos. Assim começamos a crescer filmes de óxido de índio com estanho (ITO). Estes filmes foram obtidos a partir de um alvo de In/Sn com 90/10% em peso, diâmetro de 7.5 cm e espessura de 4mm. Crescemos filmes com espessuras de 300, 500, 700, 1000, 1500 e 2000 Å. As pressões parciais de oxigênio também foram variadas de 0 até  $8 \times 10^{-5}$  mBar. Assim como no caso anterior mantivemos a pressão total fixa e igual a  $1 \times 10^{-2}$  mBar e a temperatura do substrato foi mantida à temperatura ambiente.

# SISTEMA DE DEPOSIÇÃO

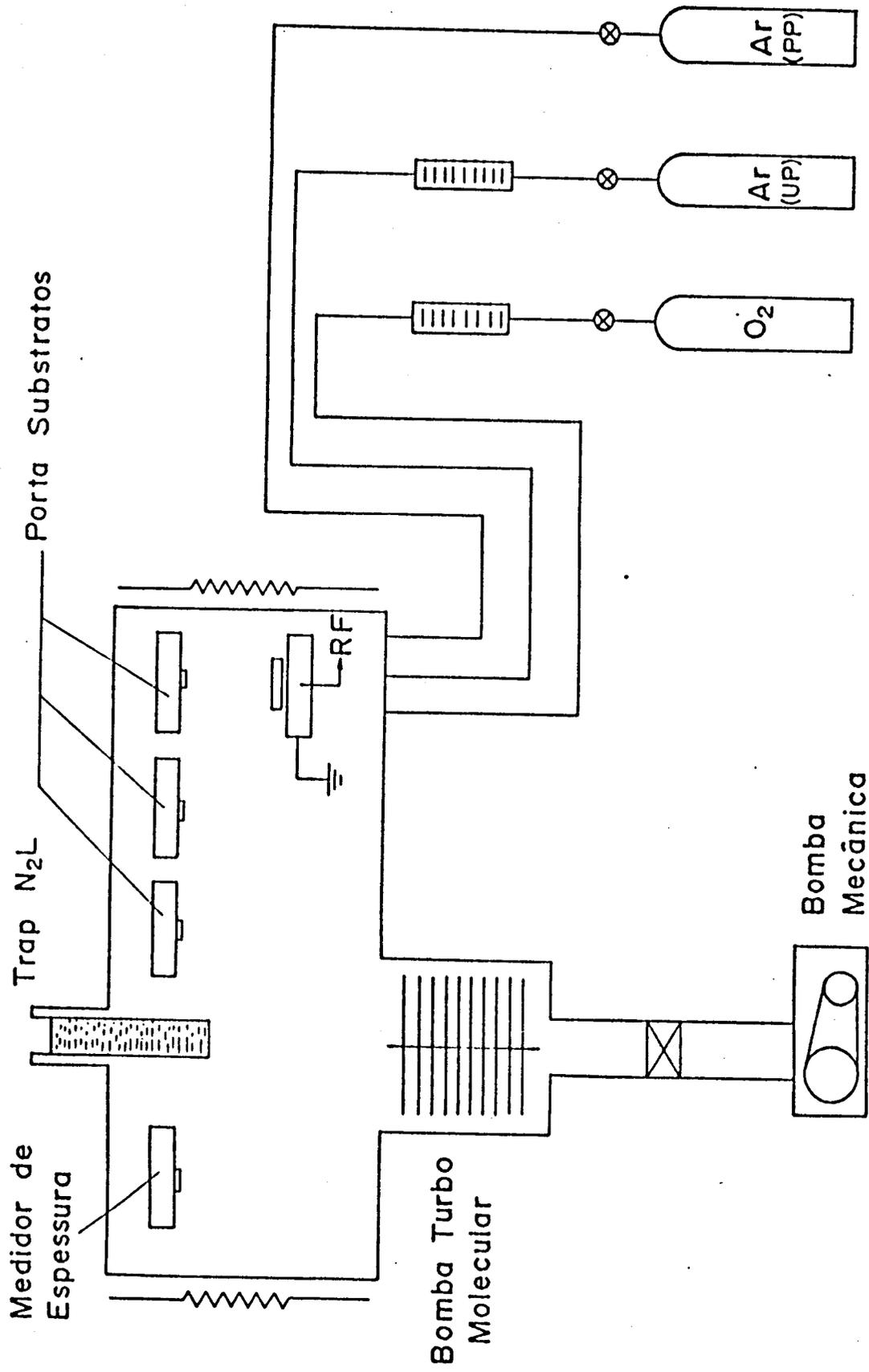


Figura 3.1 Esquema do sistema de deposição usado na produção dos filmes.

## B-DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os filmes preparados como descrito anteriormente, foram caracterizados por raio-x pelo método de difração  $\theta$ - $2\theta$  convencional. A difração de raios-x foi feita em filmes de espessuras de 2000 Å. Menores espessuras diminuíam consideravelmente a intensidade dos picos e mostravam a influência do 'background' do substrato amorfo. Foi utilizado um gerador de raios x da marca Phillips modelo PW-1140 com radiação de  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) monocromatizada por um cristal de LiF, goniômetro horizontal e varredura  $\theta$ - $2\theta$  contínua ( $0.5^\circ/\text{min}$ ) com colimação de  $1^\circ$  de divergência para a coleta de dados. As varreduras foram feitas entre  $2\theta=10^\circ$  até  $2\theta=60^\circ$ . Os picos, suas intensidades e posições foram identificadas e indexados com as fichas da ASTM do óxido de índio estequiométrico ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), para os filmes com oxigênio, e com a do índio, para os filmes sem oxigênio. A partir desta indexação, calculamos os parâmetros de rede dos filmes de ITO, que possui uma estrutura cristalográfica cúbica de corpo centrado (bcc). Para encontrarmos estes parâmetros utilizamos a extrapolação da função de Nelson-Reiley. Os valores encontrados estão de bom acordo com os existentes na literatura. No entanto, devido ao fato de termos poucos picos de difração na região analisada (da ordem de 6), e esta estar a baixos ângulos ( $10$ - $60^\circ$ ) não pudemos obter a precisão necessária para a determinação sistemática dos parâmetros de rede frente a variação da pressão parcial de oxigênio. Por isto, optamos por determinar os parâmetros de rede, não de forma absoluta, mas de modo relativo, utilizando o pico de difração de maior ângulo, no nosso caso o plano (440) e assim, termos o comportamento relativo destes parâmetros com as variações da pressão de oxigênio (veja próximo capítulo).

Como estes filmes, a base de óxidos, poderiam permitir a absorção ou liberação de oxigênio com o passar do tempo, resolvemos acompanhar este eventual processo através da difração de raio-x. Podemos antecipar que, dentro da precisão de nossas medidas, nenhuma alteração na concentração de oxigênio foi observada com o passar do tempo (>2 meses).

## C-MEDIDAS ELÉTRICAS

Como veremos nos próximos capítulos, as medidas de resistividade e/ou condutividade elétrica nestes filmes são muito importantes para a determinação e compreensão de suas propriedades.

Para a obtenção do valor da resistividade elétrica do material utilizou-se a medida de resistência de folha a partir do equipamento convencional de quatro pontas (marca MATHESON, modelo RTM-111). Também através da medida sistemática da resistividade em toda superfície da amostra, foi possível observar um certo gradiente na espessura e correlacionar a variação de resistividade com o gradiente de espessura existente, pois  $R \propto 1/(\text{espessura})$ , já que as amostras eram homogêneas (em composição) em toda a sua extensão, como veremos mais adiante neste capítulo. Isto nos permitiu também confirmar que todos os filmes  $\leq 2000 \text{ \AA}$  tinham uma flutuação na espessura menor que 20% de seu valor nominal (dado pela taxa de deposição).

## D-MEDIDAS ÓPTICAS

Obtivemos espectros de refletância das amostras na região do visível ( $\lambda = 4000 \text{ a } 7000 \text{ \AA}$ ) com um espectrofotômetro de alta precisão

(marca Zeiss , modelo RFC3/24). Também obtivemos o espectro de transmissão das amostras (não opacas), para o visível e infravermelho próximo ( $\lambda=3500$  a  $8500 \text{ \AA}$ ) num espectrofotômetro marca Bausch & Lomb, modelo 'Spectronic 2000'. Esses espectros foram obtidos para quase todas as amostras, ou seja, obtivemos espectros para diversas espessuras e pressões parciais de oxigênio. A partir desses espectros levantamos a curva de absorção dos filmes a partir da relação de conservação de energia,

$$I = A + R + T \quad (3.1)$$

onde: A-quantidade efetivamente absorvida, R-quantidade efetivamente refletida e T-quantidade efetivamente transmitida.

Essa curva e a curva de refletância foram estudadas e comparadas (em função da espessura e da pressão parcial de oxigênio, como veremos no próximo capítulo) para o comprimento de onda utilizado na gravação das amostras  $\lambda=5200 \text{ \AA}$ .

## **E-GRAVAÇÃO E LEITURA**

Uma vez obtidas e caracterizadas as amostras com diferentes espessuras e pressões de oxigênio, iniciamos a gravação de marcas, feitas com laser para diferentes potências.

Para se obter as marcas de gravação nas amostras utilizamos um laser de argônio com comprimento de onda por volta de  $5200 \text{ \AA}$  e 4 Watts de potência. A redução na potência do feixe foi obtida com um polarizador de luz (entre 105 e 30 mW). O feixe foi focado na superfície da amostra por meio de uma lente de distância focal  $f=20 \text{ mm}$ . A amostra estava posicionada sobre um micrômetro x-y-z que por sua vez estava sobre uma mesa de velocidade controlada (velocidade mínima= 0.1

e máxima = 0.2 cm/s) por um motor de passo (1000 passos/rev.) na direção x. Um 'chopper' de frequência variável (sincronizado por um amplificador 'lock in') foi colocado em frente ao feixe do laser de forma a interceptá-lo. A associação do chopper com o movimento da amostra na direção x simulavam a ação de um laser pulsado. A figura-3.2 mostra esquematicamente o sistema para gravação. Combinou-se, então, a variação de três parâmetros: potência, frequência do chopper e velocidade de deslocamento da amostra. A melhor combinação entre velocidade e frequência foi encontrada e mantida constante para todas as gravações, combinação essa que fornecia marcas de gravação sem superposição das mesmas e de tamanho e espaçamento entre elas compatível com nosso sistema de leitura.

Para uma análise quantitativa do sinal fornecido pelas marcas de gravação utilizamos o sistema mostrado esquematicamente na figura-3.3 (sistema de leitura). O feixe de um laser de He-Ne ( $\lambda=6250 \text{ \AA}$ ) com potência de 1mW, após passar por um divisor de feixe, era focado, por meio de uma lente objetiva de distância focal de 2mm, na superfície da amostra. Quando o feixe incidia na amostra, a luz refletida era desviada por meio do espelho divisor de feixe até uma foto-célula, que por sua vez tinha seu sinal monitorado por um multímetro, onde se detectava as variações de voltagem. As regiões com e sem marcas de gravação forneciam valores diferentes de voltagem uma vez que a quantidade de luz refletida em cada região era diferente. Com isso foi possível obter uma razão entre o sinal das duas regiões (com ou sem marca) que definimos como razão sinal/ruído de leitura. Constatamos que o sinal fornecido pela região com a marca de gravação era menor que o fornecido pela região sem marca de gravação. Por meio dos micro-posicionadores ajustávamos a posição das marcas de forma a fazer a varredura

## SISTEMA DE GRAVAÇÃO

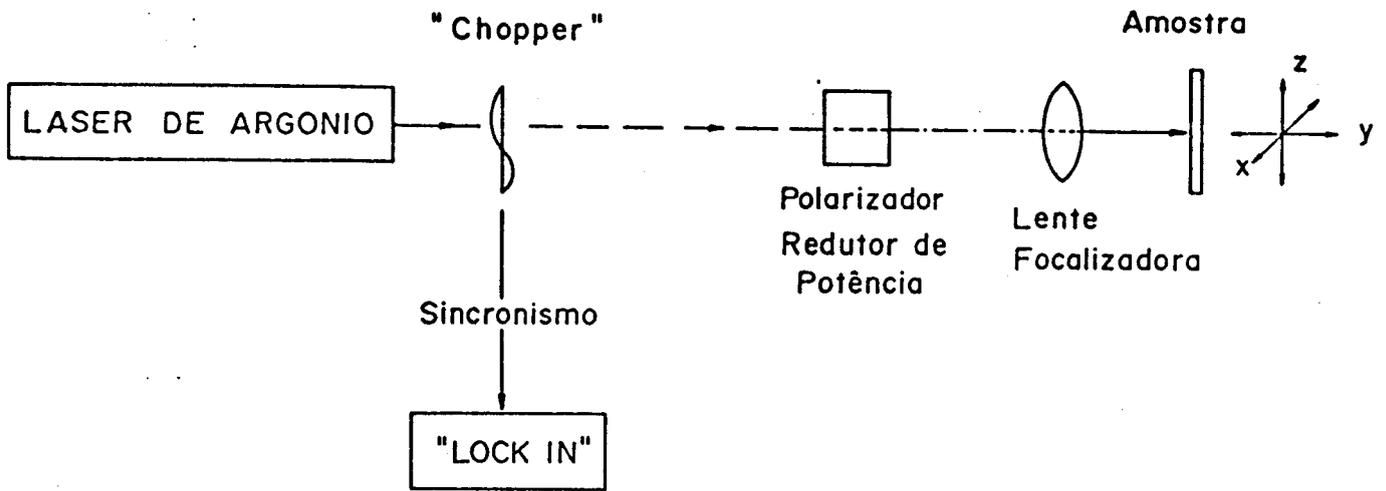


Figura 3.2 Esquema da montagem para gravação das amostras.

## SISTEMA DE LEITURA

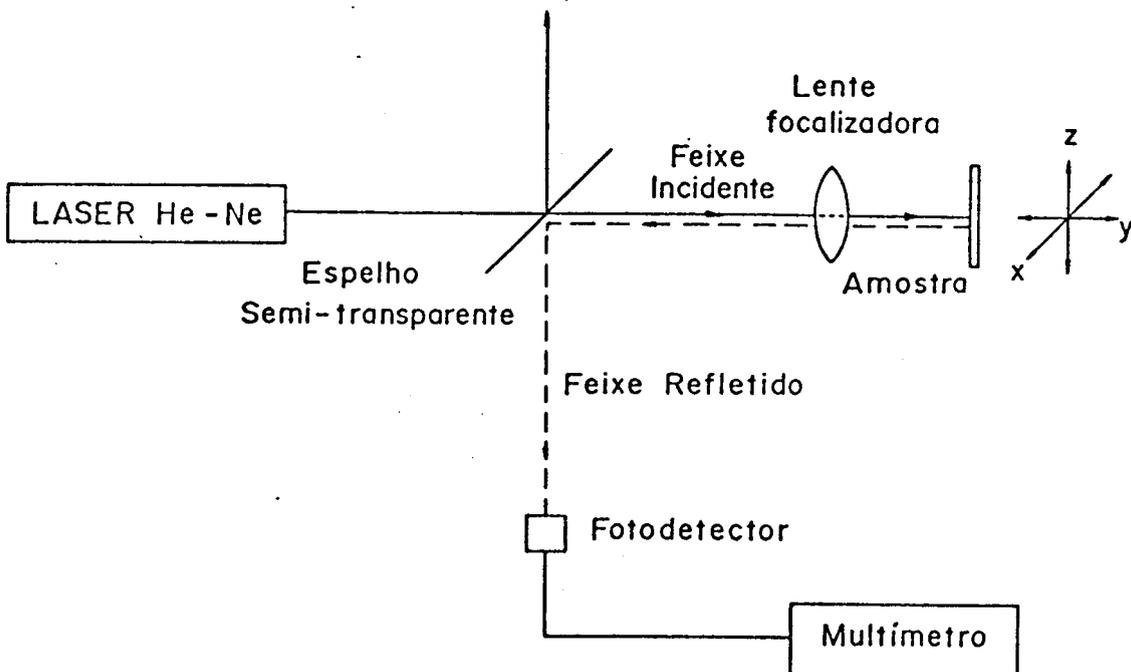


Figura 3.3 Esquema da montagem para leitura das marcas de gravação.

sobre a região central das marcas, ou seja, o ajuste era feito de maneira a fornecer o menor sinal possível, indicando que estávamos na sua região central. A varredura foi feita por meio de um micrômetro em passos de 5 em 5  $\mu\text{m}$  no máximo. Esse método de medida permitia obter, além dos perfis das marcas de gravação (estes estão apresentados no capítulo IV), os valores de sinal/ruído de leitura, e também uma estimativa para o tamanho das marcas de gravação. Os tamanhos também foram obtidos a partir de fotografias em microscópio óptico os quais deram boa concordância com o método de leitura descrito anteriormente (veremos a comparação dos valores obtidos no próximo capítulo).

## F-OUTRAS MEDIDAS

Outras medidas foram feitas visando a caracterização dos filmes.

Através da utilização da microscopia eletrônica de transmissão verificamos a natureza policristalina dos filmes e também foi possível estimar o tamanho de grão.

Para o estudo da homogeneidade da amostra, frente a sua espessura, utilizamos três métodos. Inicialmente estabelecemos uma curva da taxa de deposição em função da posição do substrato. Posteriormente, utilizando um microscópio interferométrico verificamos a variação da espessura ao longo de toda a amostra. Por último, utilizando o método de quatro pontas para medida de resistividade e, sabendo que nesse método o valor de resistência de folha é inversamente proporcional à espessura, tomamos valores de resistividade para várias regiões dos filmes. Essas medidas mostraram a existência de um gradiente de espessura nos filmes. Esse gradiente era mais pronunciado conforme o filme fosse

mais espesso.

Para a verificação da homogeneidade dos filmes frente a composição, utilizamos a espectroscopia Auger. As varreduras foram feitas de duas maneiras. Primeiro, fez-se a varredura para várias regiões diferentes do mesmo filme. Os espectros obtidos foram idênticos para todas as regiões dos filmes analisados. Posteriormente, foram feitas varreduras para a mesma região após desbastar o filme com sputtering de argônio. Isso forneceu dados sobre contaminações superficiais ou não.

Por último, verificamos a presença de tensão mecânica interna ('stress'), incidindo um laser de alta potência (200mW) em alguns filmes. Resultados preliminares mostraram que os filmes estavam sob uma certa tensão mecânica, isto foi verificado grosseiramente pela relaxação dos filmes nas regiões fronteiras à gravação, pela observação da reflexão de luz nestas regiões.

Para a observação da aparência e forma das marcas e posteriores cálculos de tamanhos das mesmas, obtivemos fotografias usando um microscópio óptico com ampliações de 75 a 1500X.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS EXPERIMENTAIS

#### INTRODUÇÃO.

Neste capítulo não nos preocuparemos em analisar os resultados obtidos, tal análise será feita no próximo capítulo. Aqui nos preocuparemos apenas em apresentar os resultados obtidos com a sistemática descrita no capítulo anterior e, chamar atenção para alguns aspectos importantes dos resultados.

#### RESULTADOS EXPERIMENTAIS.

Inicialmente pretendíamos utilizar o óxido de índio estequiométrico ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) como meio para gravação óptica. A idéia surgiu a partir de um artigo publicado por A.F.Hebard e S.Nakahara (17). Eles utilizaram para a deposição destes filmes a técnica conhecida como "Reactive Ion Beam Sputter Deposition" (18), onde o gás reativo era o oxigênio e o alvo para "sputtering" era o índio. A pressão total dentro da câmara era mantida fixa e eles estudaram as fases e a resistividade dos filmes em função da pressão parcial de oxigênio na câmara durante a deposição. O resultado obtido está reproduzido esquematicamente na figura-4.1. Observaram que a dependência da resistividade está ligada às mudanças ópticas e estruturais do filme, criando basicamente duas regiões distintas: região A e B da figura-4.1. A região A ( $2 \times 10^{-4}$  Torr) caracteriza-se por ser uma região de baixa resistividade, na qual grãos policristalinos de óxido de índio estão envolvidos numa matriz

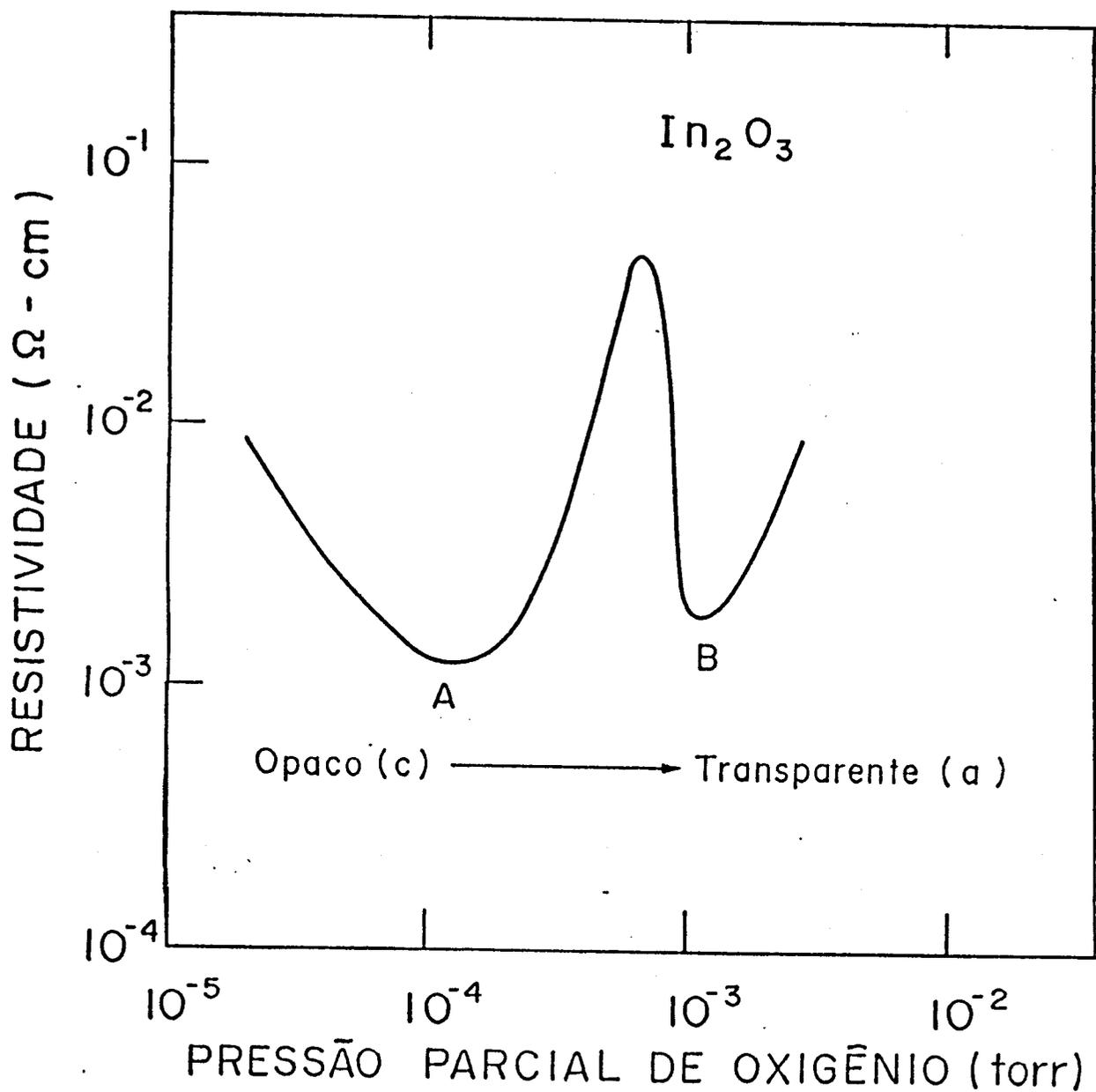


Figura 4.1 Dependência da resistividade com a pressão parcial de oxigênio em filmes de  $\text{In}_2\text{O}_3$  crescidos pela técnica de 'Ion beam sputter deposition', por Hebard e Nakahara (17).

amorfa de índio metálico. Estes filmes possuem baixa refletividade e transmitância ou seja, são opacos. Na região B ( $2 \times 10^{-3}$  torr) os filmes tem alta transmitância e uma estrutura amorfa.

Numa publicação posterior (19), estes mesmos autores observaram uma transição de fase cristalino  $\rightarrow$  amorfo quando esse material (crescido nas condições da região A) era atingido por um pulso laser. Transições semelhantes só haviam sido observadas anteriormente, em materiais de ligas de telúrio (como as relatadas no capítulo II). Assim como nos materiais do capítulo II, eles observaram que era possível obter a reversibilidade da gravação, uma vez que não ocorria a fusão do material. Eles acreditaram que o pequeno pulso laser tinha o efeito de têmpera ('quenching'), como o descrito no capítulo II, provocando uma transição de um composto policristalino, como o da região A, para uma fase predominantemente amorfa, como o da região B, sem alteração da resistividade, provavelmente variando-se apenas a concentração local de oxigênio. Essa mudança de fase está associada a uma consequente mudança no índice de refração do material (opaco  $\rightarrow$  transparente), a qual possibilitaria o contraste necessário à gravação óptica. Seguindo a mesma linha de raciocínio, tentamos repetir estes resultados crescendo filmes de  $\text{In}_2\text{O}_3$  pela técnica de sputtering R.F. (veja o capítulo anterior). Cresceram-se aproximadamente seis dezenas de filmes, de espessuras variando entre 500 e 3000 Å, a partir de um alvo de índio fundido no próprio laboratório, para pressões parciais de oxigênio na faixa de  $0 - 3 \times 10^{-4}$  mBar, mantendo-se a pressão total constante  $P(\text{Ar} + \text{O}_2) = 1 \times 10^{-2}$  mBar. Nessa região os filmes tem uma aparência, como observado por Hebard et al., que vai de um cinza metálico (material sem nenhum conteúdo de oxigênio) passando por um cinza mais opaco e pouco menos refletor que um material metálico, e tornando-se por último em

um filme transparente. Como vimos no capítulo II, filmes transparentes não tem utilidade à nossa aplicação pois tem sua eficiência óptica altamente reduzida, e com conseqüente queda na quantidade de luz efetivamente absorvida pela estrutura.

Utilizando um sistema de gravação como o descrito no capítulo anterior obtivemos algumas marcas de gravação a partir de um laser contínuo. Foi possível observar que as amostras não apresentaram o comportamento esperado. A potência mínima necessária para se obter uma marca de gravação ficou numa faixa muito alta. A partir de potências inferiores a 110 mW não se observava nenhuma marca de gravação. A literatura (19) relatava uma potência mínima por volta de 25 mW. Veremos posteriormente que um dos fatores dos mais relevantes são as condições de crescimento dos filmes que alteram bastante suas propriedades. Uma vez que utilizamos métodos de crescimento diferente do utilizado por Hebard (18), essa seria a provável causa de nossos resultados não se aproximarem dos resultados relatados pelo autor, quando utilizamos o  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Optamos então, para a escolha de um novo material. O material utilizado a seguir foi uma liga de índio, estanho e oxigênio (ITO). A razão dessa escolha vem da experiência prévia que tínhamos nessa classe de materiais (20).

O ITO é um óxido semicondutor que tem sido objeto de pesquisas há muitos anos. Mais recentemente tal material tem tido larga aplicação como superfícies seletivas (21,22), displays de cristal líquido e outras aplicações (23). Para essas aplicações faz-se necessário que o material tenha alta transmitância e baixa resistividade (no próximo capítulo veremos isso em mais detalhes). Os estudos desenvolvidos atualmente visam, então, obter tais propriedades. Muitos traba-

lhos (22,24,25) tratam da dependência das propriedades ópticas e elétricas desses filmes em função das condições de deposição, pois, o método e as condições de preparação do material tem muita influência nestas propriedades ópticas elétricas.

Hofmann (26) estudou o comportamento da condutividade e densidade de portadores do ITO em função da pressão parcial de oxigênio durante a deposição. Esses resultados estão tratados e reproduzidos em mais detalhes nas figuras 4.2.a e 4.2.b. Genericamente, é possível dividir o comportamento da condutividade elétrica em duas regiões, como função da pressão parcial de oxigênio. Uma mais estreita e com alta condutividade ( $2 - 8 \times 10^{-5}$  torr) e outra bem mais ampla, com menor condutividade ( $8 \times 10^{-5} - 10^{-2}$  Torr) (veja figura-4.2.a). Nessa última faixa de pressão os filmes são transparentes e servem às aplicações anteriormente mencionadas. Já vimos que para nossa aplicação os filmes transparentes não são de interesse. Por essa razão resolvemos trabalhar na faixa de pressão onde os filmes eram não transparentes. Crescemos então, mais de uma centena de filmes, com espessuras variando de 300 a 2000 Å, para pressões na faixa de  $0 - 8 \times 10^{-5}$  mBar. O que observamos foram filmes de aparência metálica quando o conteúdo de oxigênio era nulo. O aumento da pressão parcial de oxigênio provoca uma mudança gradual nas suas aparências. Para pressões de  $2 \times 10^{-5}$  mBar os filmes apresentavam uma coloração cinza e refletora. A refletividade dos filmes reduzia-se conforme a cor cinza tornava-se mais escura, o máximo na redução ocorreu para a pressão de  $5 \times 10^{-5}$  mBar. A partir do valor de pressão de  $6 \times 10^{-5}$  mBar os filmes tornam-se bastante transparentes.

As medidas de condutividade elétrica de nossos filmes em função da pressão parcial de oxigênio estão apresentadas nas figuras 4.3.

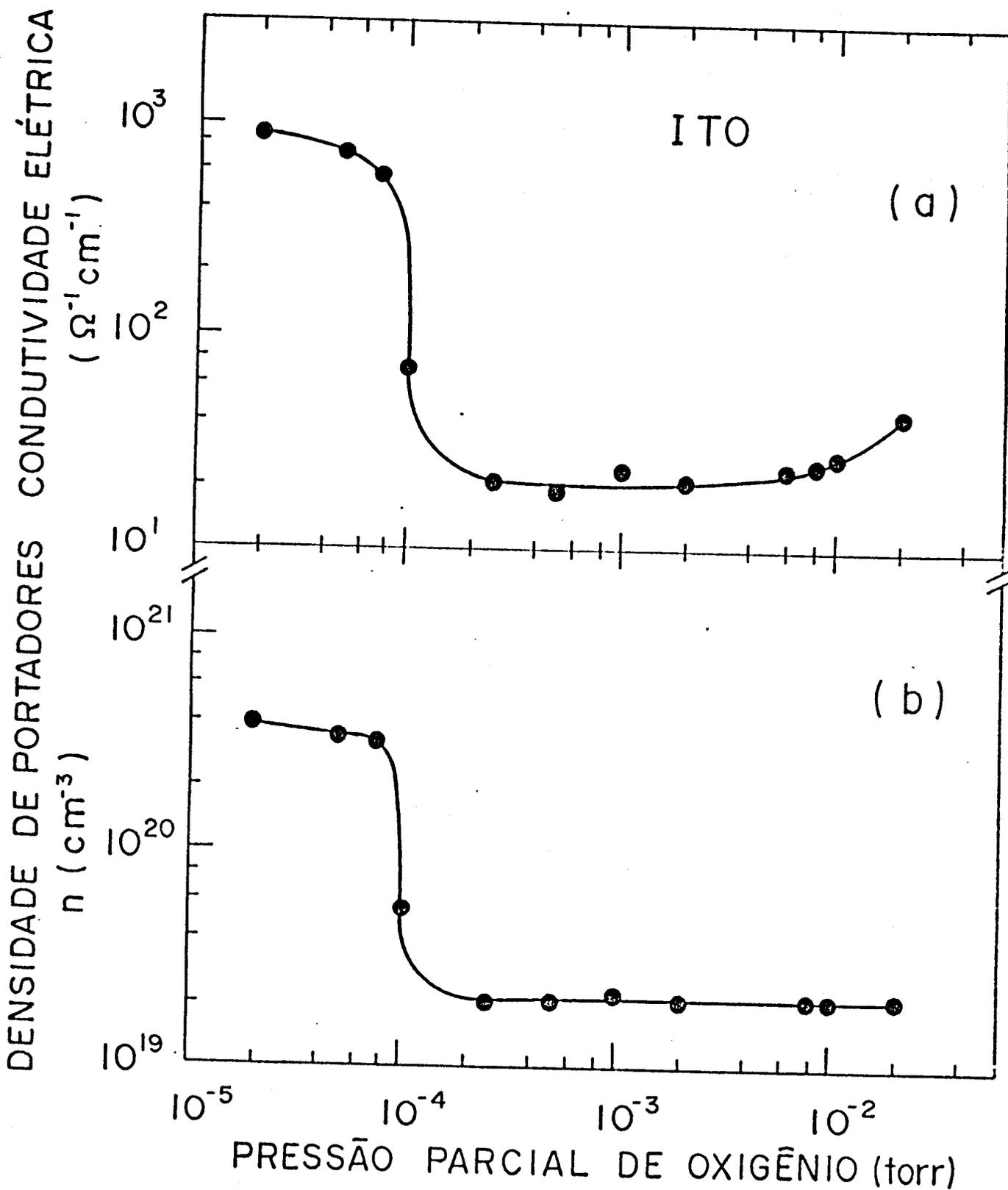


Figura 4.2 Dependência da condutividade elétrica e da densidade de portadores com a pressão parcial de oxigênio usado na deposição de filmes de ITO por 'Ion beam sputter deposition' por Hofmann (26).

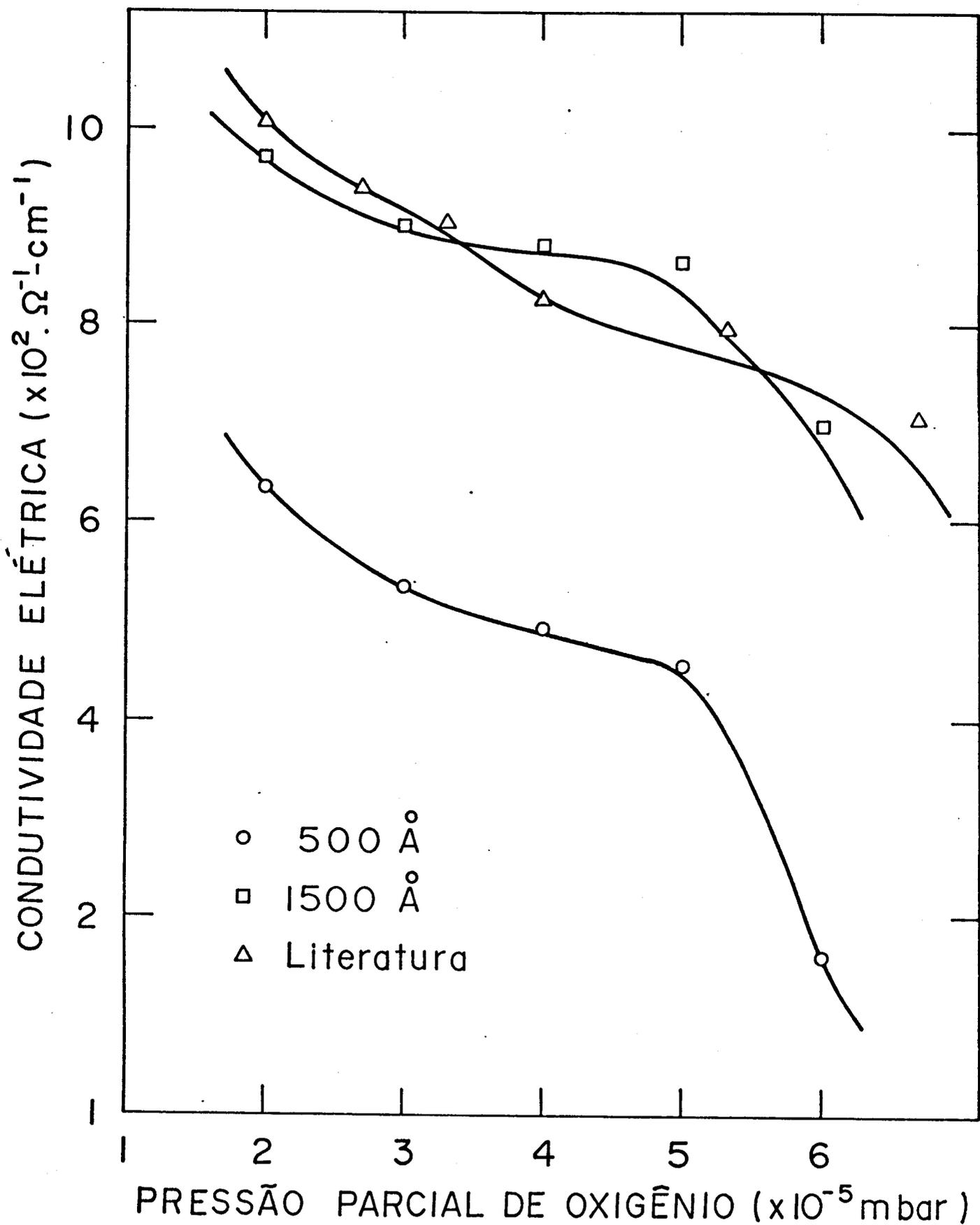


Figura 4.3.a Dependência da condutividade elétrica com a pressão parcial de oxigênio em filmes de ITO crescidos por sputtering reativo, com espessuras de 500 e 1500 Å.

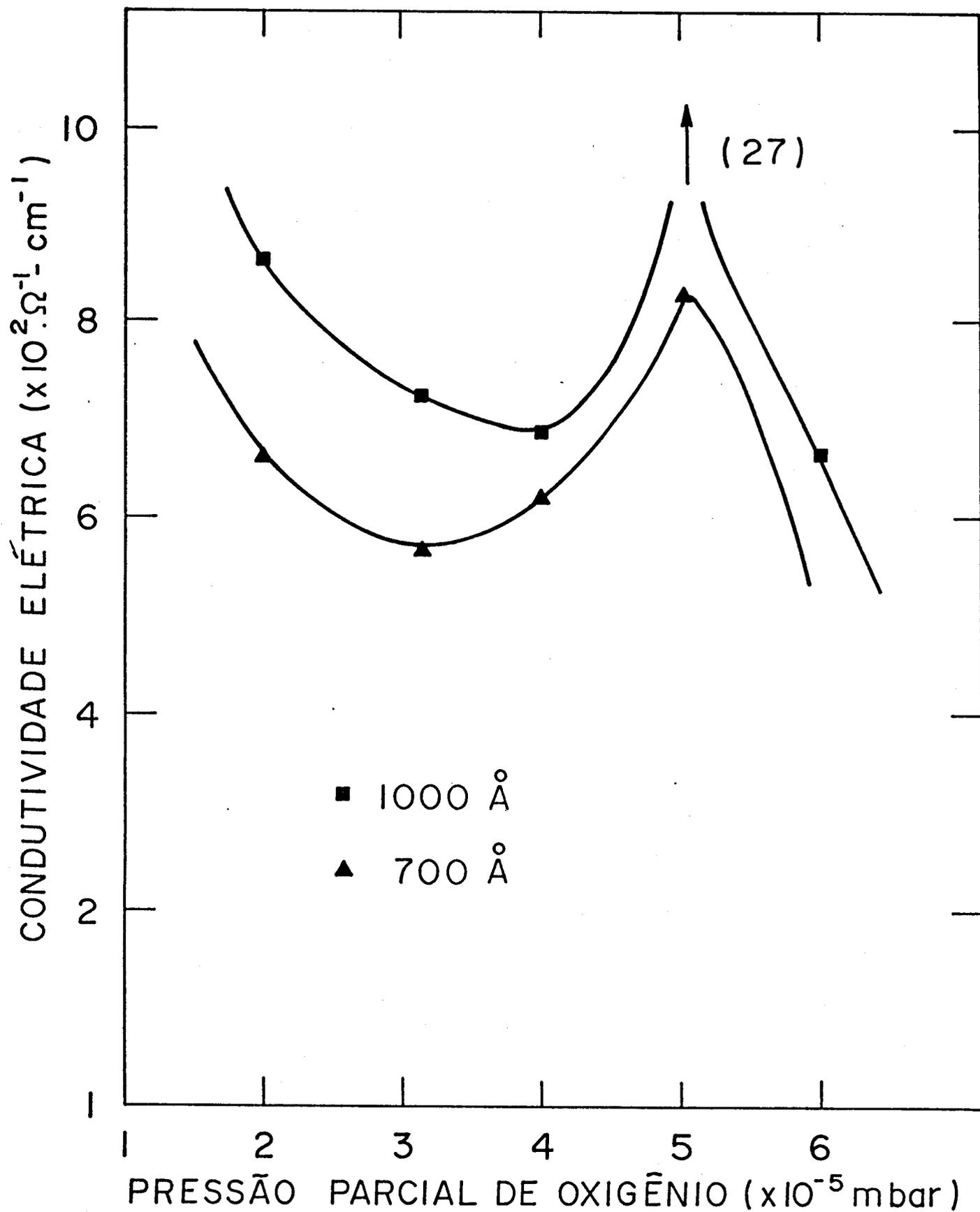


Figura 4.3.b Dependência da condutividade elétrica com a pressão parcial de oxigênio em filmes de ITO crescidos por sputtering reativo, com espessuras de 700 e 1000 Å.

a e 4.3.b para filmes de espessuras de 500, 700, 1000 e 1500 Å e também, os dados da literatura (26). Podemos observar que o comportamento da condutividade para filmes com espessura de 500 e 1500 Å (fig 4.3.a) está em acordância com os dados obtidos da literatura (26) (triângulos). O comportamento para filmes com espessura de 700 e 1000 Å (fig 4.3.b) é semelhante, mas na região entre  $4 - 5 \times 10^{-5}$  mBar ocorre uma subida abrupta no valor da condutividade. No próximo capítulo discutiremos esse comportamento. Também observamos que filmes mais espessos tem uma condutividade elétrica maior, ou seja, a condutividade aumenta com o aumento da espessura.

Um espectro Auger típico de nossas amostras é mostrado na figura-4.4. Nesse espectro é possível identificar as linhas referentes ao estanho (431eV), índio (397eV) e oxigênio (503eV). Aparece também uma linha referente ao carbono (273eV). Essa contaminação de carbono é mais significativa na superfície da amostra. Espectros obtidos após desbastar a superfície por sputtering de argônio mostram uma redução na intensidade do carbono no interior da amostra, permanecendo o resto do espectro inalterado. Foram obtidas as varreduras de várias regiões nas amostras. A intensidade dos picos permaneceu inalterada em todas elas, mostrando que os filmes são homogêneos frente à sua composição. Por último verificamos a mesma proporção de 9:1 (In:Sn) do alvo.

A seguir apresentamos os resultados obtidos da difração de elétrons por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (fig. 4.5.a e 4.5.b). Na figura de difração de elétrons (fig.4.5.a) é possível observar os anéis de difração, indicando a natureza policristalina do material (97% policristalina+3% amorfo). Na figura 4.5.b vemos a distribuição de tamanhos de grãos, onde é possível estimar o tamanho de grão médio da ordem de 100 Å.

# ESPECTROSCOPIA 'AUGER'

$E_p = 3 \text{ KeV}$

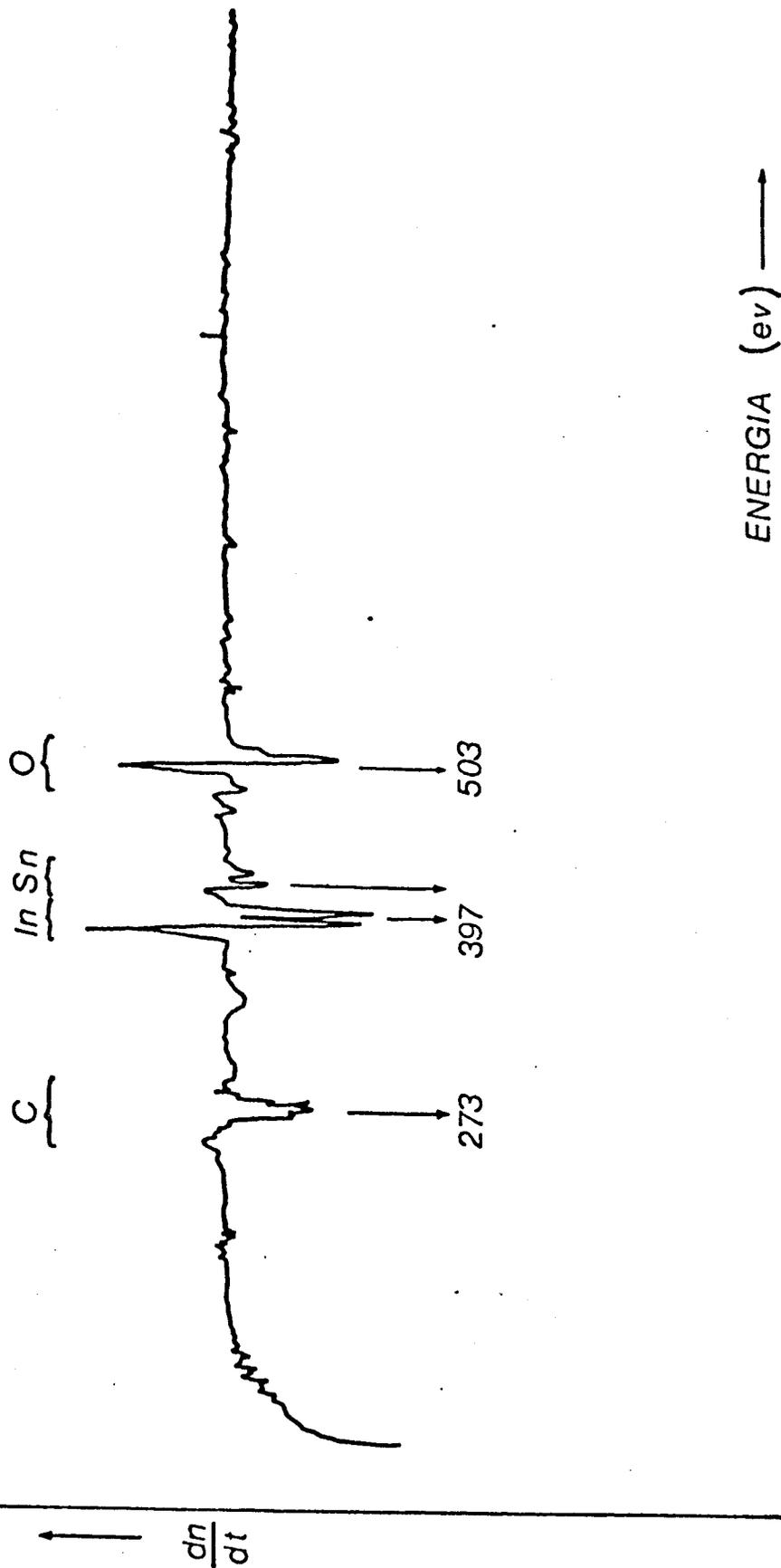


Figura 4.4 Espectro 'Auger' típico obtido para os filmes de ITO.

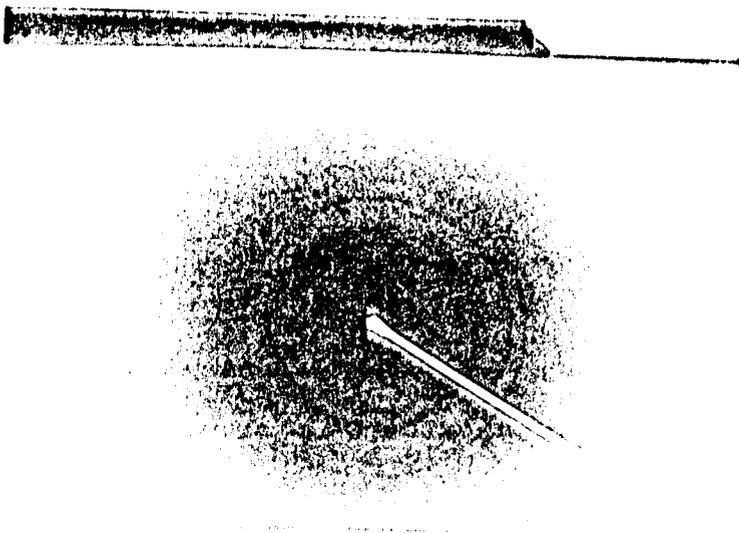


Figura 4.5.a Figura de difração de elétrons de um filme de ITO policristalino.

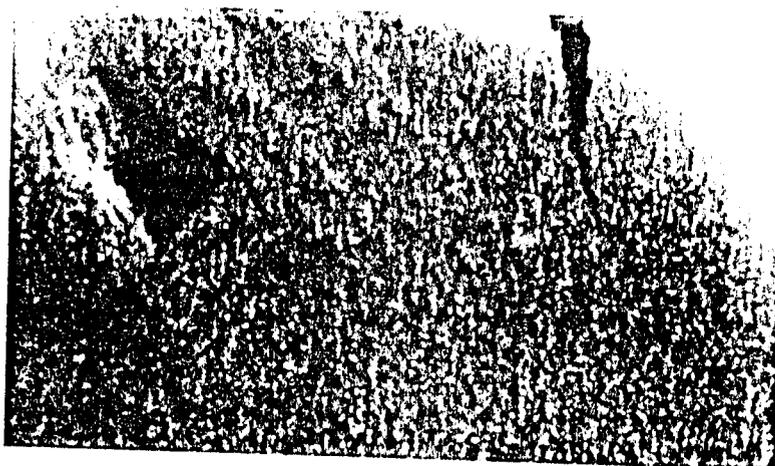


Figura 4.5.b Imagem dos grãos do mesmo filme da figura anterior, obtido de um microscópio eletrônico de transmissão.

O estudo da estrutura cristalográfica dos filmes foi feito a partir das medidas de difração de raios-x nas amostras crescidas sobre várias pressões parciais de oxigênio. Os resultados estão apresentados na figura 4.6. Em 4.6.a, temos o espectro obtido para filmes sem nenhum conteúdo de oxigênio. De 4.6.b a 4.6.f os espectros estão dispostos em ordem crescente de conteúdo de oxigênio ou seja: b= $2 \times 10^{-5}$ mBar, c= $3 \times 10^{-5}$ mBar, d= $4 \times 10^{-5}$ mBar, e= $5 \times 10^{-5}$  mBar, f= $6 \times 10^{-5}$ mBar.

Os picos foram indexados com base nas referências para o pó padrão do óxido de índio estequiométrico ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) (27,28). Veremos no capítulo seguinte que tal indexação é correta, uma vez que vários autores (25,29) encontraram que filmes policristalinos de ITO permanecem com a estrutura do  $\text{In}_2\text{O}_3$  mesmo para altas concentrações (60%) de Sn (25,29, 30). E, como vimos da espectroscopia Auger nossa concentração de Sn é de 10%.

O espectro 4.6.a (sem oxigênio) apresenta somente os picos referentes ao In. Observa-se que o acréscimo gradual de oxigênio provoca mudanças sistemáticas nas intensidades dos espectros de raios-x desde 4.6.a até 4.6.e ( $5 \times 10^{-5}$ mBar). Entre 4.6.e ( $5 \times 10^{-5}$ mBar) e 4.6.f ( $6 \times 10^{-5}$ mBar) ocorre uma forte mudança nos espectros de raios-x.

O espectro 4.6.f ( $6 \times 10^{-5}$ mBar) mostra um forte crescimento preferencial do plano (222). Quando comparamos essa mudança no espectro de raios-x com as outras propriedades estudadas (condutividade elétrica e transmitância), verificamos que esta região, onde ocorre a mudança no espectro, é a mesma onde ocorre a transição de filmes opacos para transparentes ( $\ll 5 \times 10^{-5}$ mBar  $\rightarrow$   $6 \times 10^{-5}$ mBar). Também, nessa mesma região, aparece o comportamento não esperado das curvas de condutividade elétrica para os filmes de 700 e 1000 Å (fig.4.2.b).

INTENSIDADE ( unidades arbitrárias)

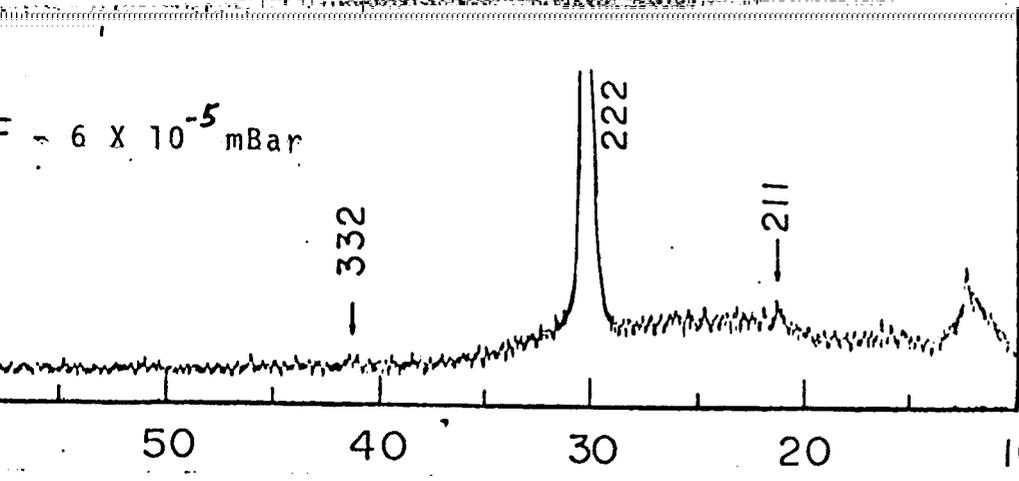
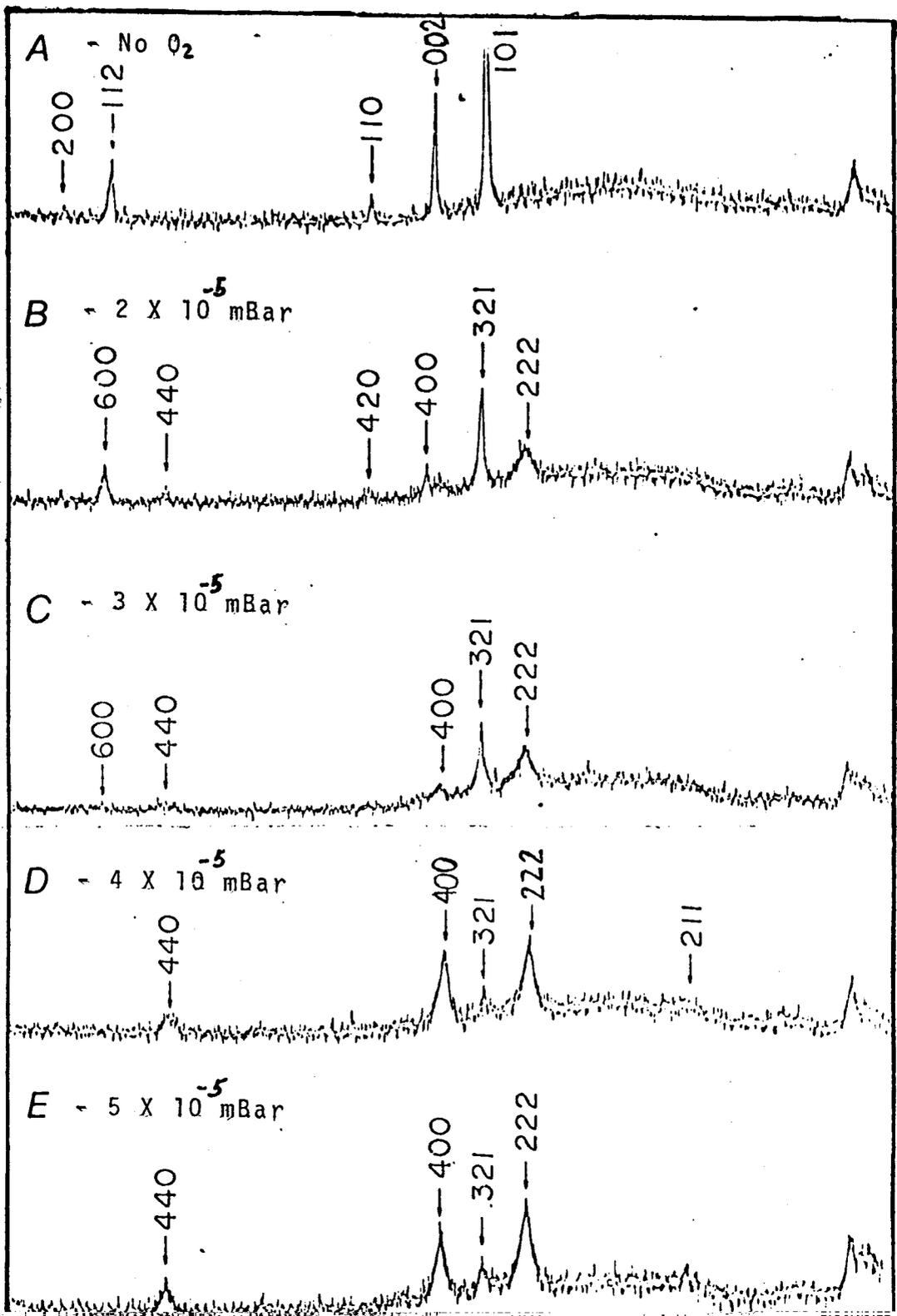


Figura 4.6 Espectros de difração de raios-x para filmes crescidos a diferentes pressões parciais de oxigênio.

A indexação dos picos permitiu também, o cálculo do parâmetro de rede para cada pressão parcial de oxigênio. Na tabela IV.1, aparece um resumo dos parâmetros observados (calculados como descrito no cap. III). Observe que o parâmetro de rede aumenta conforme aumenta a pressão parcial de oxigênio, resultado esperado, pois, o deslocamento nos picos de difração para menores ângulos ( $2\theta$ ) com o aumento da pressão parcial de oxigênio, significa um aumento no parâmetro de rede, já que o oxigênio entra intersticialmente.

Obtivemos também a absorção e a refletância dos filmes em função do comprimento de onda para a região do espectro visível, para as diferentes pressões de oxigênio e espessuras. Na figura-4.7 apresentamos a absorção e a refletância para um valor fixo do comprimento de onda de nosso interesse ( $\lambda=5200 \text{ \AA}$ ), comprimento de onda do laser de argônio utilizado para a gavação das amostras. A curva superior mostra o comportamento da absorção dos filmes, e a inferior, o comportamento da refletância em função da espessura, para as diferentes pressões parciais de oxigênio. Podemos observar a relação dessas curvas com algumas propriedades medidas anteriormente. A primeira observação já era esperada, ou seja, quanto mais grossos os filmes maior a absorção. Verificamos também que os filmes de caráter metálico (nenhum conteúdo de oxigênio) são mais refletores e conseqüentemente menos absorvedores, o que está de acordo com nossos conhecimentos dos materiais metálicos. Outra observação é que a soma das intensidades absorvidas e refletidas é menor para filmes mais finos, o que indica que a transmitância nesses filmes é mais alta. Por último podemos ver que, para filmes de  $1000 \text{ \AA}$  temos, respectivamente, maior absorção e menor refletância, para o valor de pressão parcial de oxigênio  $5 \times 10^{-5} \text{ mBar}$ .

**TABELA-IV.I**

$P_{O_2}$ (mbar) $\times 10^{-5}$	( $\text{\AA}$ )
2	10.122
3	10.129
4	10.148
5	10.177

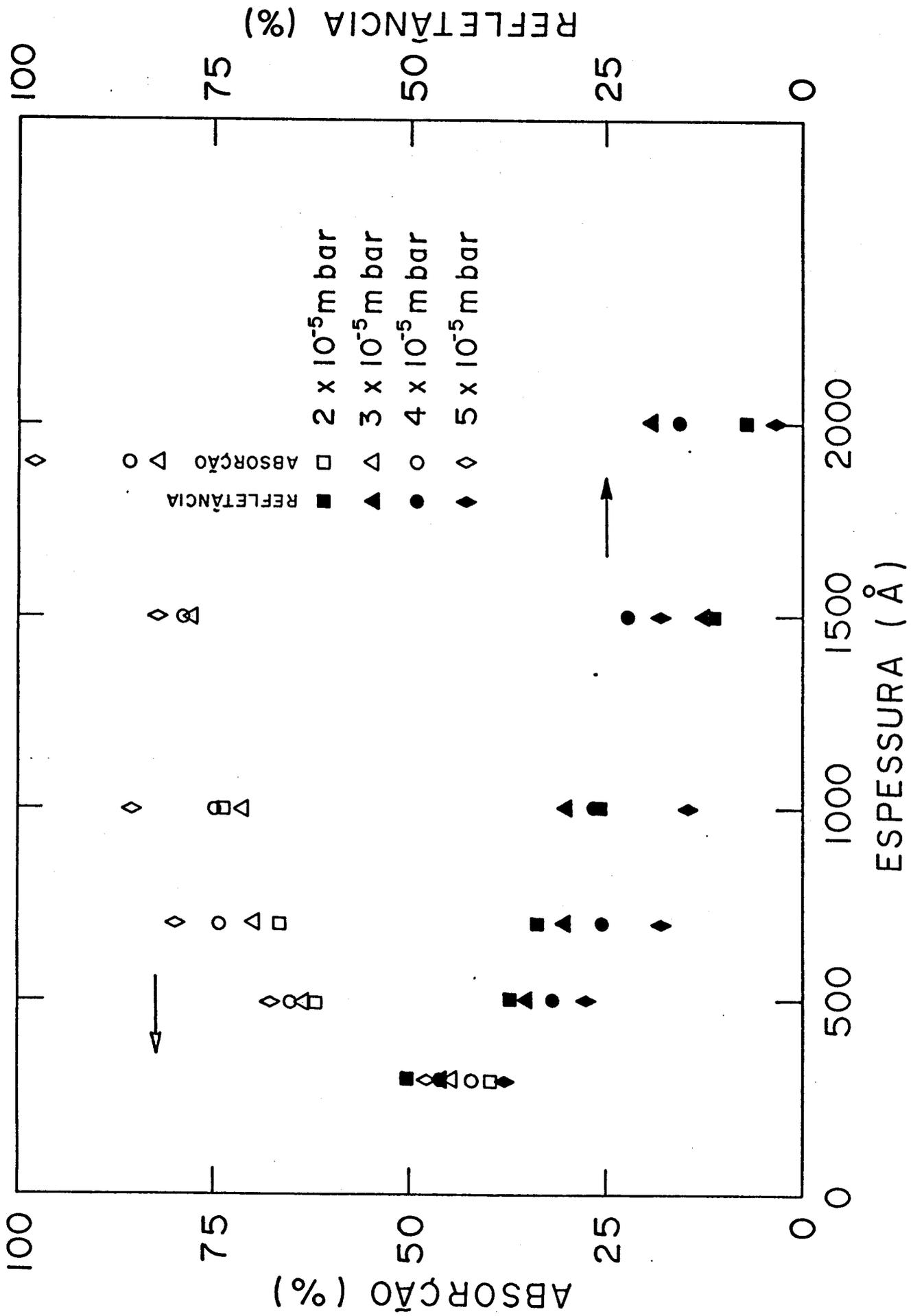


Figura 4.7 Dependência da absorção e refletância de filmes de 1000 Å, para vários valores de pressão parcial de oxigênio.

Devem ser lembrados dois fatos importantes: (1) essa faixa de pressão é a faixa fronteira onde observamos, logo em seguida, a transição para filmes transparentes ( $6 \times 10^{-5}$  mBar) ou seja, absorção nula, (2) nessa mesma região observamos a descontinuidade nas curvas de condutividade elétrica para esses filmes de 1000 Å e também, uma forte mudança nos espectros de difração de raios-x. Embora tenhamos feito as medidas de absorção e refletância para os filmes de pressão parcial  $6 \times 10^{-5}$  mBar, as curvas obtidas não são de interesse, pois ambos os valores aproximam-se de zero devido à alta transmitância dos filmes nesse valor de pressão.

Para a verificação da homogeneidade dos filmes quanto a espessura, utilizamos os três métodos descritos no capítulo anterior. As medidas da taxa de deposição em função do tamanho do substrato, mostraram um gradiente de deposição, sendo a taxa maior na região central. Este gradiente fez com que surgisse um gradiente de espessura no mesmo sentido. Esse fato foi comprovado por dois tipos de medidas. As medidas feitas no microscópio interferométrico confirmaram a existência desse gradiente assim como a variação da resistência de folha em vários pontos da amostra. O que obtivemos foram valores maiores desta resistência nas bordas dos filmes, decaindo para o centro. Como sabemos que o método utilizado (método de quatro pontas) leva em consideração a geometria da amostra, onde se inclui a espessura e, que esta é inversamente proporcional ao valor da resistência medida, podemos confirmar a existência desse gradiente de espessura. Também verificamos que em filmes mais espessos (1500 e 2000 Å) a variação na espessura é mais pronunciada do que em filmes menos espessos.

Como veremos no próximo capítulo, um meio se torna altamente absorvedor frente ao feixe incidente, quando a sua espessura (ou a so-

ma das espessuras, caso exista mais de uma camada) é da ordem de  $\lambda/4$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz incidente. Uma vez (como vimos no capítulo II) que necessitamos de alta absorção óptica, caracterizamos frente às gravações filmes com espessura de 1000 Å. A razão vem do fato que essa espessura é da ordem de  $\lambda/4$  para o comprimento de onda do laser utilizado (5200 Å). Além de que, como observamos, filmes mais finos apresentam alta transmitância e baixa absorção óptica. Observamos também que filmes muito espessos apresentam um gradiente de espessura mais pronunciado. Os filmes do primeiro caso (muito finos) não nos são convenientes pelos motivos apresentados no capítulo II, onde vimos a necessidade de se ter filmes mais absorvedores. Em segundo lugar vimos que existe um gradiente de espessura apresentado pelos filmes mais grossos, fato que poderia prejudicar nossas comparações por ocasião dos processos de gravação e leitura. Poderíamos (dependendo da região do filme onde estivéssemos trabalhando) incidir em erros comparando propriedades que não correspondem a realidade, ou seja, a gravação feita numa região poderia surtir efeitos diferentes das de outras regiões, para um mesmo filme, devido a variações na espessura desse filme. Todos esses motivos levaram-nos a caracterizar, frente às gravações, filmes de espessuras na faixa intermediária para os dois extremos, ou seja, filmes de 1000 Å.

Utilizando a montagem para gravação descrita no capítulo anterior, obtivemos várias marcas de gravação em função da potência do laser, nos filmes crescidos nas várias faixas de pressão parcial de oxigênio. A potência mais alta empregada foi de 105 mW e a mais baixa 30 mW. Variamos também, a velocidade de deslocamento da amostra e a frequência do chopper.

Velocidades de deslocamento muito pequena não nos foram convenientes pois mesmo para uma frequência de pulsos muito pequena, (a mínima permitida pelo chopper utilizado) as marcas obtidas se superpunham. Afim de podermos comparar os resultados nos diversos filmes, estipulamos uma única velocidade para a qual esse fato não ocorria, que era de aproximadamente 0.10 cm/s. Da mesma maneira, fixamos uma frequência de chopper para obter marcas suficientemente separadas que possibilitassem posteriormente a caracterização frente ao nosso sistema disponível para leitura. Essa frequência foi fixada de maneira a fornecer pulsos de 100 ms, assim podíamos comparar todas as diferentes amostras.

Através do cálculo apresentado a seguir, foi possível estimar a quantidade de energia carregada por um pulso, que efetivamente estaria incidindo sobre a amostra.

Seja  $\tau$  o tempo de duração do pulso laser,  $D$  a distância percorrida pela amostra a uma velocidade  $V$  durante esse tempo. Considerando, também, o 'spot' do feixe como sendo circular de diâmetro  $S$ , teremos:

A 'área' total do filme atingida pelo pulso será a distância  $D$  percorrida pela amostra durante a duração do pulso mais a área do 'spot' do feixe.

$$A = D.S + (\pi S^2)/4 \quad (4.1)$$

$$D = V. \tau \quad (4.2)$$

A potência fornecida por unidade de área será então:

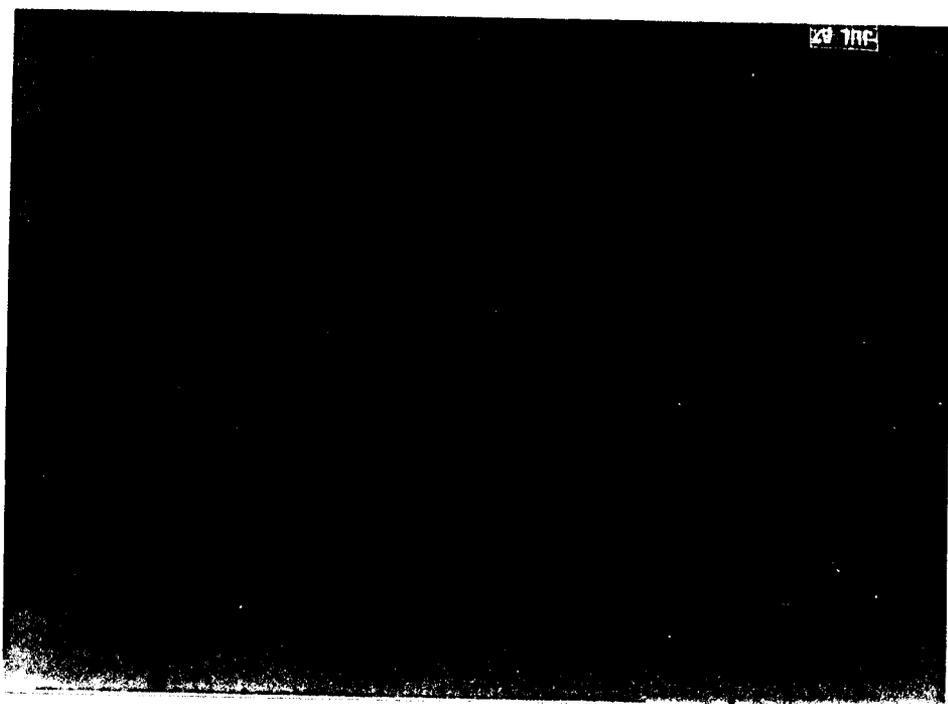
$$\frac{P}{A} = \frac{P}{D \cdot S + (\pi S^2)/4} = \frac{P}{S \cdot [D + (\pi S)/4]} \quad (4.3)$$

Utilizando-se dessa expressão, estimamos uma quantidade de energia máxima cedida, por unidade de tempo, por micron quadrado, de aproximadamente  $90 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$  para uma potência de 105 mW e uma quantidade mínima de aproximadamente  $25 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$  para uma potência correspondente a 30 mW. Assim, em resumo, a sistemática de gravação utilizada foi a seguinte: cada amostra (todas com 1000 Å de espessura) crescida dentro da faixa de pressão de oxigênio de interesse (2, 3, 4,  $5 \times 10^{-5}$  mBar), era submetida a pulsos laser de duração igual a 100ms e potência variável de 105, 80, 65, 40, e 30 mW.

Nas fotografias a seguir, apresentamos algumas marcas obtidas através desse processo. A foto N<sup>o</sup>1 mostra as marcas de gravação obtidas em filmes crescidos com pressão parcial de  $2 \times 10^{-5}$  mBar, espessura 1000 Å. As potências empregadas são, respectivamente da esquerda para direita, 80, 65 mW. A foto N<sup>o</sup>2 mostra as marcas obtidas em filmes crescidos sob pressão de  $\text{O}_2$  de  $5 \times 10^{-5}$  mBar para potências de 105, 80, 65 mW, respectivamente da esquerda para a direita. A ampliação é de 75 vezes. É possível observar que não ocorre a superposição das marcas. Mais adiante retornaremos a essas fotografias para uma análise mais detalhada das marcas de gravação, por hora é suficiente se ter uma idéia da forma das marcas obtidas para se entender o processo de leitura destas marcas.

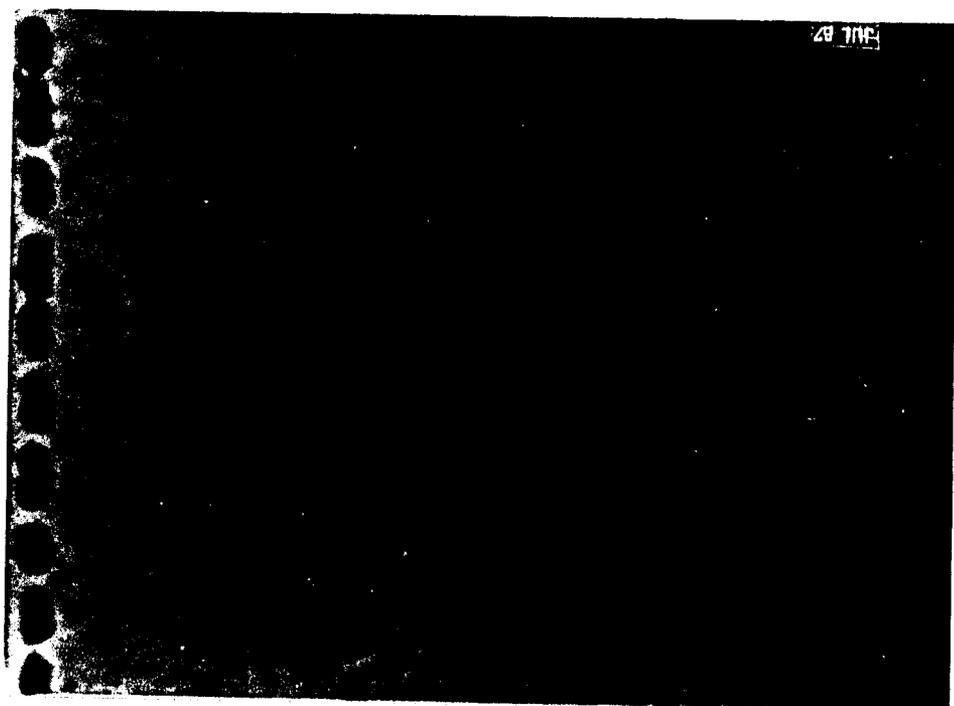
Utilizando, então, o sistema para leitura das marcas de gravação, também descrito no capítulo anterior, obtivemos perfis característicos das marcas de gravação como o que aparece na figura-4.8 (nessa figura, na realidade, observamos o inverso do sinal. Vimos ante-

Foto nº1



Filme de 1000 Å, pressão  
parcial de  $O_2$   $2 \times 10^{-5}$  mBar.  
Potência 80 e 65 mW.

Foto nº2

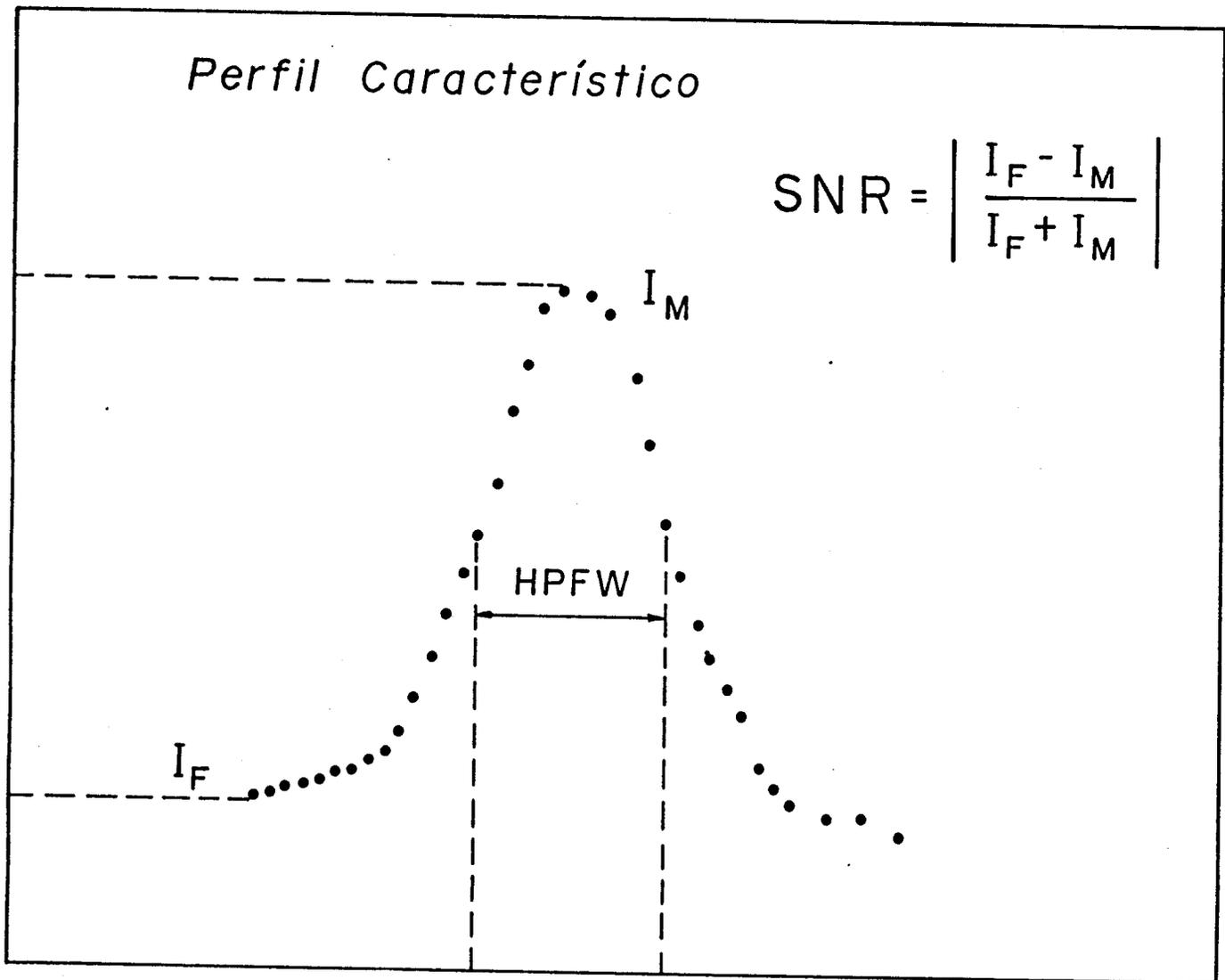


Filme de 1000 Å, pressão  
parcial de  $O_2$   $5 \times 10^{-5}$  mBar.  
Potência 105,80 e 65 mW.

INTENSIDADE ( U.A. )

Perfil Característico

$$SNR = \left| \frac{I_F - I_M}{I_F + I_M} \right|$$



POSICÃO ( μm )

Figura 4.8 Perfil característico de uma marca de gravação.

riormente que, na realidade, a região com a marca de gravação fornece um sinal menor do que a região fora da marca.

A partir desses perfis obtivemos a intensidade detectada pelo multímetro na região fora da marca de gravação ( $I_F$ ) e a máxima intensidade na região da marca de gravação ( $I_M$ ). Esses valores nos permitiram obter uma razão sinal/ruído de leitura através da seguinte relação:

$$SNR = \left| \frac{I_M - I_F}{I_M + I_F} \right| \quad (4.4)$$

Os perfis obtidos também forneceram informações sobre o tamanho das marcas. Para isso considerávamos a meia altura (HPFW) do perfil detectado.

O tamanho das marcas também foi obtido a partir de fotografias de microscopia óptica. Os dois métodos estão comparados para marcas obtidas a partir de três potências (30, 65, 105 mW) em função da pressão parcial de oxigênio, na figura-4.9, para filmes de espessura 1000 Å.

De posse desses dados pudemos obter a dependência da razão sinal/ruído de leitura como função da potência utilizada na gravação (figura-4.10). O que observamos foi o esperado. Conforme aumentamos a potência do laser há um aumento na razão sinal/ruído pois, as marcas de gravação aumentam em tamanho provocando um conseqüente aumento no sinal. Analisando essas curvas notamos que os filmes na faixa de pressão  $5 \times 10^{-5}$  mBar fornecem o menor sinal, veremos mais adiante que a razão disto é o fato das marcas obtidas nestes filmes serem menores que as dos outros filmes. Também veremos que o contraste das marcas do material é menor para esses filmes. Extrapolando o SNR para zero pode-

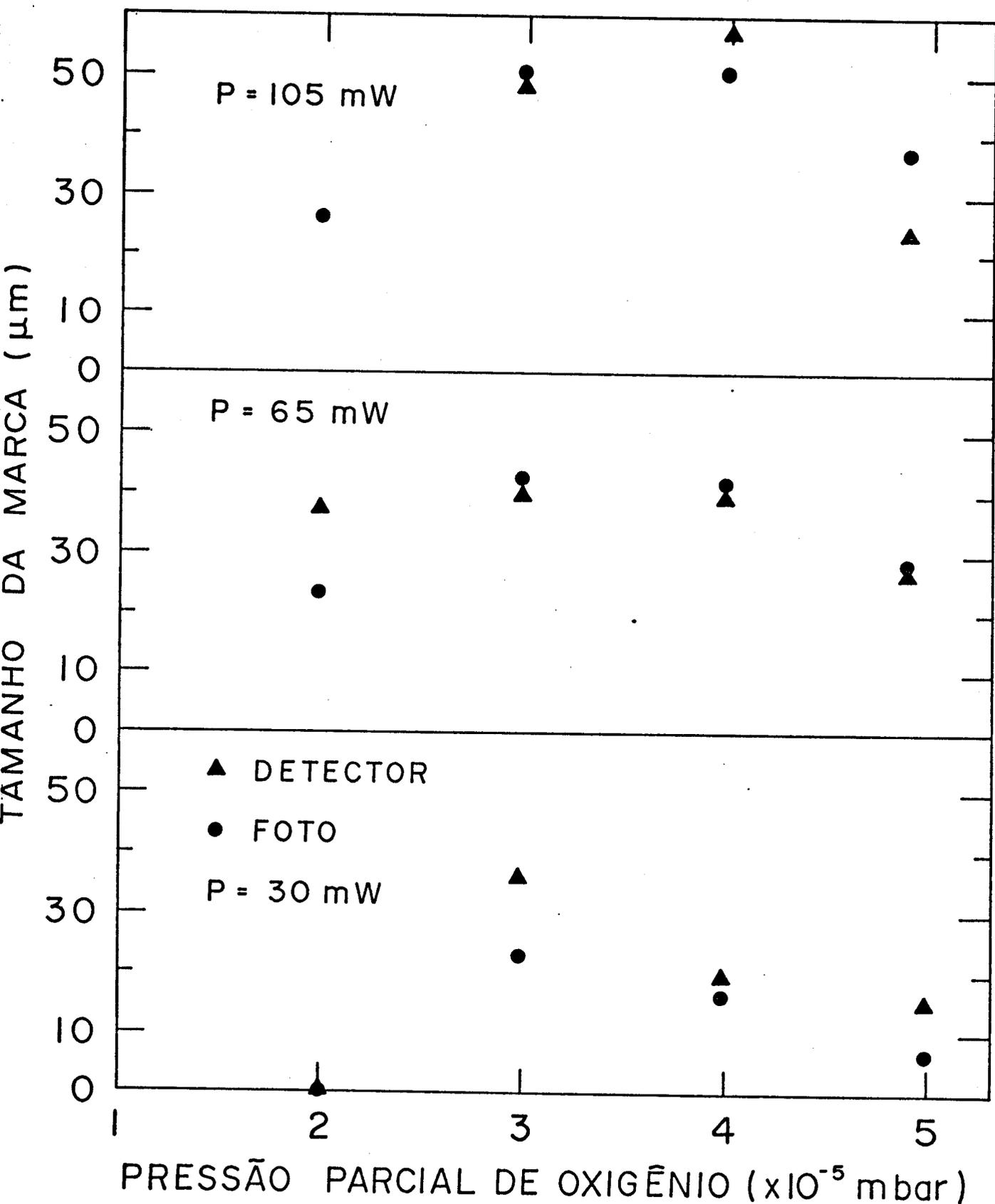


Figura 4.9 Comparação das marcas de gravação para filmes de 1000 Å, para várias potências de gravação, em função da pressão parcial de oxigênio durante a deposição dos filmes.

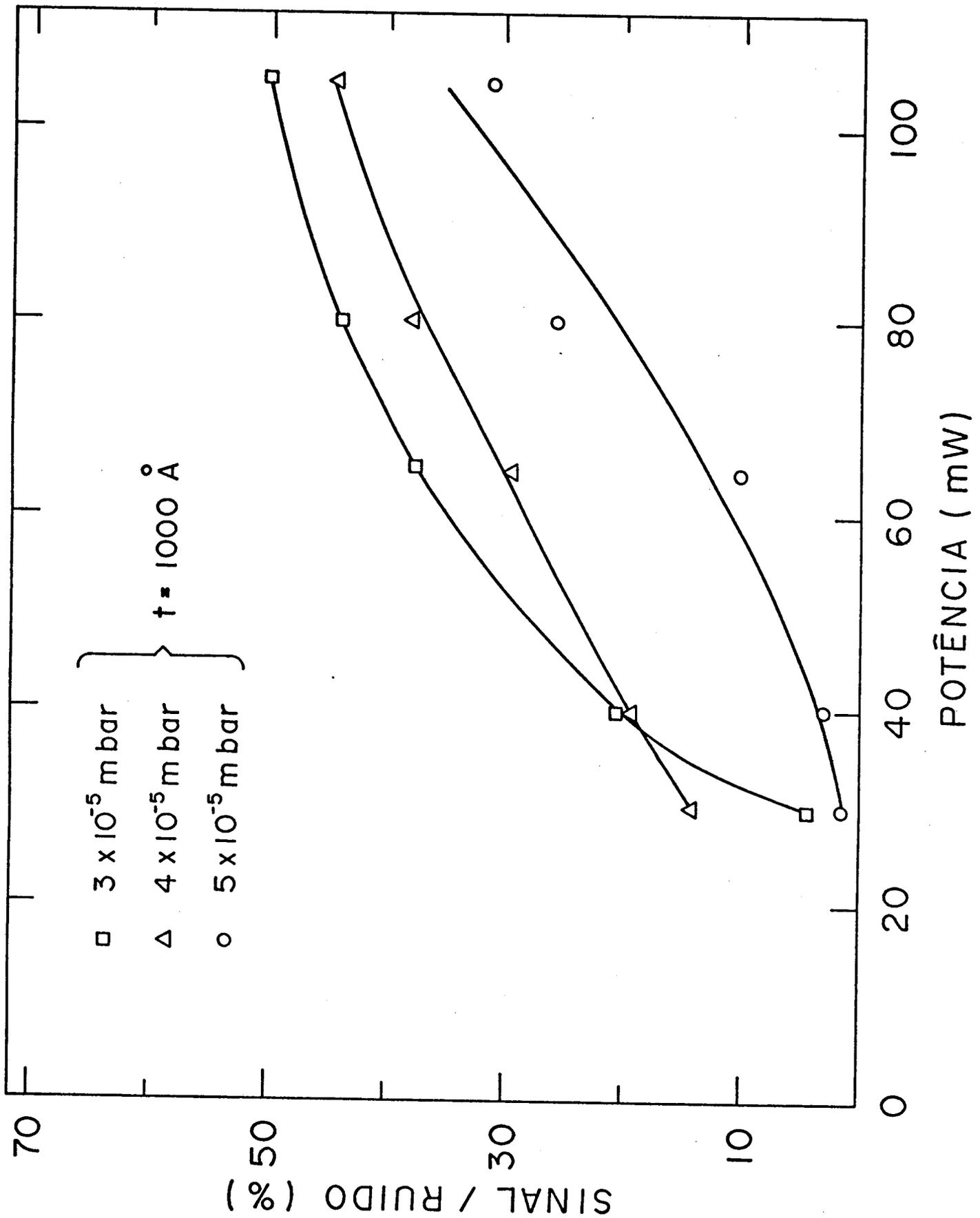


Figura 4.10 Dependência do sinal/ruído de leitura em função da potência do laser empregado na gravação, para filmes de  $1000 \text{ \AA}$  crescidos a diferentes pressões parciais de oxigênio.

mos estimar um valor mínimo de potência próximo a 20 mW.

Por último apresentamos algumas fotografias das diversas marcas obtidas com ampliação de 1500X a partir de um microscópio óptico, para uma única marca de gravação, para potências correspondentes a 105, 65 e 30 mW. Iniciamos observando as fotos correspondentes a filmes crescidos sob pressão parcial de oxigênio de  $2 \times 10^{-5}$  mBar (Nº 3,4,5). Observa-se que nos três casos há um gradiente de coloração do centro para os extremos das marcas. Esse gradiente provavelmente está ligado ao perfil gaussiano do feixe. Uma vez (como vimos no capítulo II) que num feixe gaussiano a quantidade de energia carregada pela parte central é maior que nas bordas, a marca de gravação sofrerá esse mesmo efeito (esperava-se que as regiões centrais das marcas fossem mais sensibilizadas). É possível constatar esse efeito nas fotografias. Observamos também que neste caso as marcas de gravação fundiram a região mais central. O processo de fusão, entretanto, foi se reduzindo até não ocorrer mais no extremo das bordas, onde observamos apenas uma mudança na tonalidade do material. Podemos, ainda, observar marcas circulares periódicas dentro da marca de gravação (foto Nº 3). Essas marcas estão relacionadas com os passos do motor de passo empregado para o deslocamento da amostra durante o processo de gravação.

A segunda sequência de fotos (6,7,8) mostra as marcas obtidas em filmes com pressão parcial de oxigênio de  $3 \times 10^{-5}$  mBar. Continuamos a observar o mesmo tipo de gradiente nas marcas. Mas, vemos que o processo de fusão torna-se mais suave nos três casos, quando comparados com as fotos da sequência anterior. Passamos a notar que uma redução ocorre nas larguras das marcas conforme reduzimos a potência, e que estas são maiores que no caso anterior.

Foto n°3  
 $P_{CO_2} = 2 \times 10^{-5}$  mBar.  
105 mW



Foto n°4  
 $P_{CO_2} = 2 \times 10^{-5}$  mBar.  
65 mW

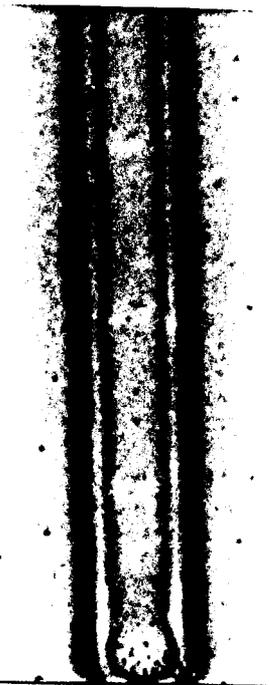


Foto n°5  
 $P_{CO_2} = 2 \times 10^{-5}$  mBar.  
30 mW



Foto n96  
 $P_{C_2} = 3 \times 10^{-5}$  mBar.  
105 mW

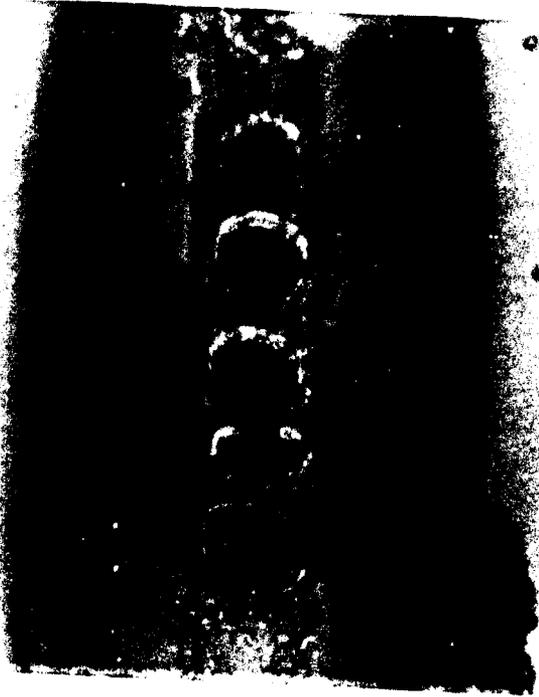


Foto n97  
 $P_{C_2} = 3 \times 10^{-5}$  mBar.  
65 mW



Foto n98  
 $P_{C_2} = 3 \times 10^{-5}$  mBar.  
30 mW

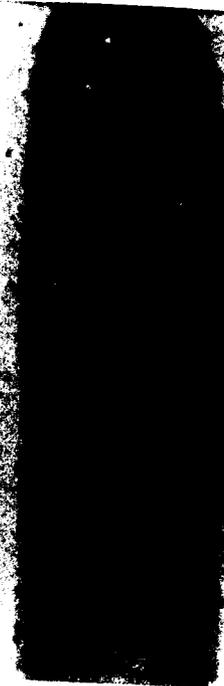


Foto n°9  
 $P_{CO_2} = 4 \times 10^{-5}$  mBar.  
105 mW

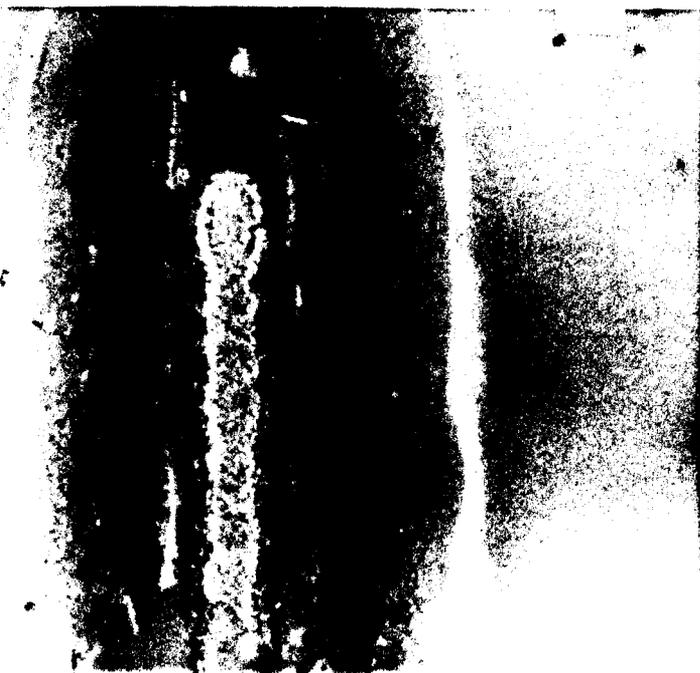


Foto n°10  
 $P_{CO_2} = 4 \times 10^{-5}$  mBar.  
65 mW



Foto n°11  
 $P_{CO_2} = 4 \times 10^{-5}$  mBar.  
30 mW

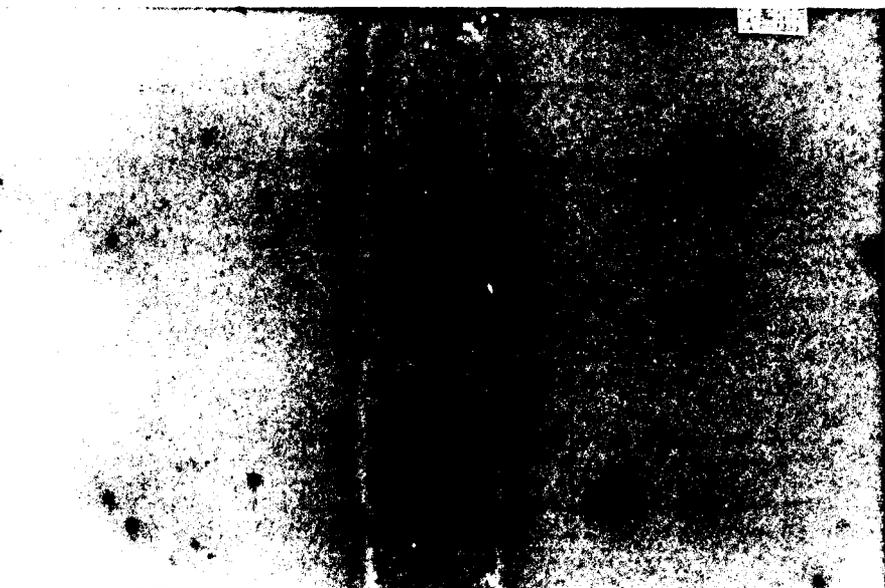


Foto nº 12  
 $P_{O_2} = 5 \times 10^{-5}$  mBar.  
105 mW

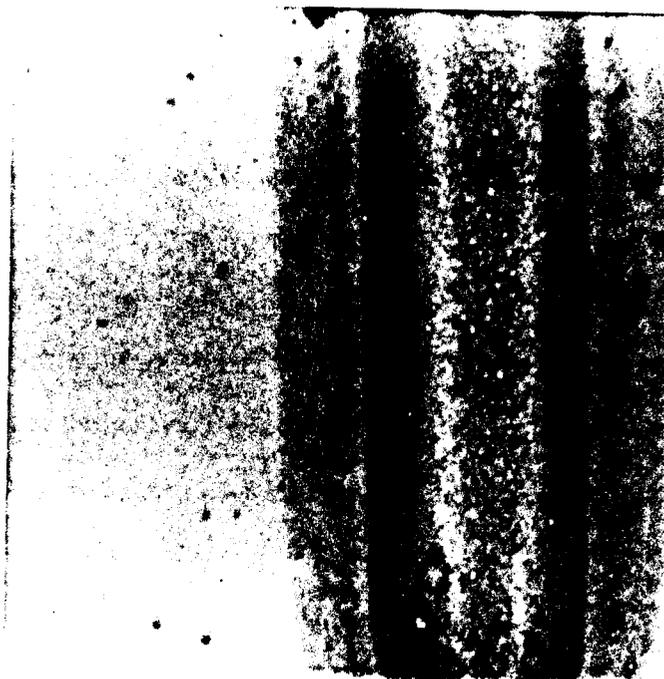


Foto nº 13  
 $P_{O_2} = 5 \times 10^{-5}$  mBar.  
65 mW

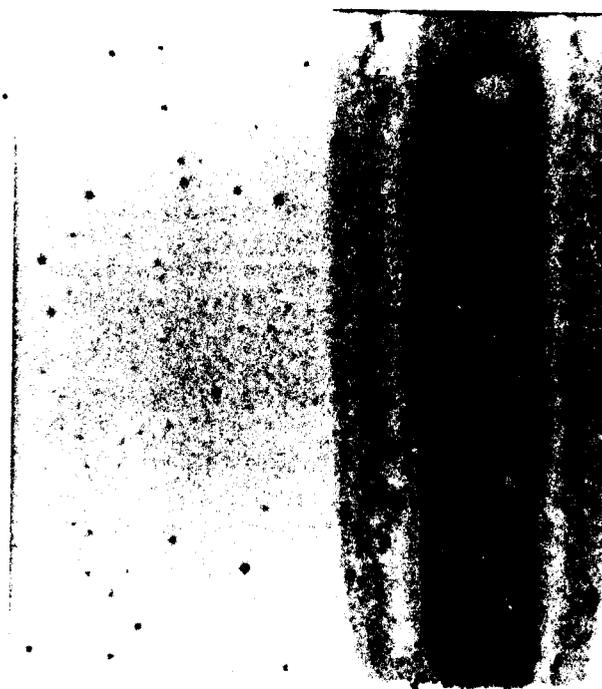
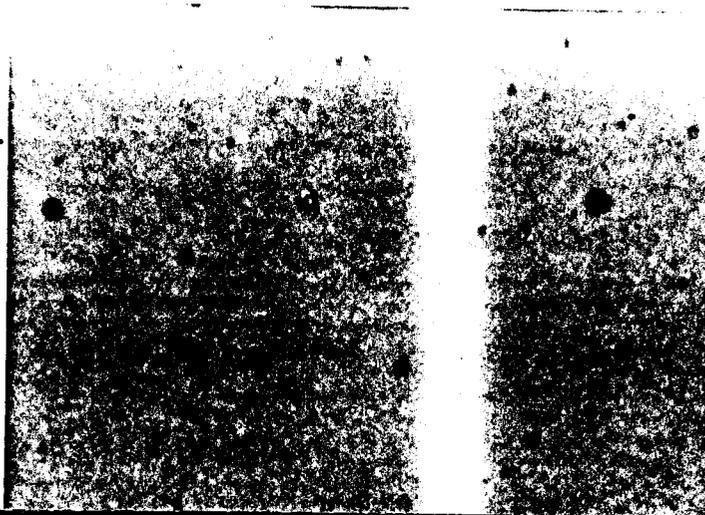


Foto nº 14  
 $P_{CO_2} = 5 \times 10^{-5}$  mBar.  
30 mW



A terceira sequência de fotos (9,10,11) mostra as marcas obtidas em filmes crescidos com pressão parcial de oxigênio de  $4 \times 10^{-5}$  mBar. Nessa sequência notamos uma redução ainda maior no processo de fusão. Para a potência de 30 mW (Nº11) a fusão quase já não ocorre e a marca de gravação tem sua largura reduzida consideravelmente.

A última sequência de fotos (12,13,14) traz o comportamento de filmes crescidos com pressão parcial de oxigênio de  $5 \times 10^{-5}$  mBar. Observamos uma grande queda no processo de fusão para altas potências (105 e 65 mW, Nº12 e 13 respectivamente) sendo que a alteração no filme é bastante suave. Para a potência de 30 mW (Nº14) observa-se que a fusão já não ocorre. O que ocorre é apenas uma mudança no índice de refração. O tamanho da marca obtida neste caso é de aproximadamente 7  $\mu$ m.

Quanto a estabilidade das marcas, temos a observar que a partir de uma amostra crescida com pressão parcial de oxigênio de  $4 \times 10^{-5}$  mBar fizemos um tratamento térmico utilizando uma estufa em ar aberto. A temperatura da mesma foi elevada lentamente até 180° C. Após aproximadamente 20 minutos nesta temperatura, observou-se a mudança do material de opaco para transparente com o conseqüente desaparecimento das marcas. A importância dessa medida reside no fato de que as marcas só desapareceram a altas temperaturas. O que ocorreu foi uma mudança no índice de refração de todo material fazendo com que este adquirisse o mesmo índice das marcas. Isso mostra que as marcas deixam de ser estáveis apenas a altas temperaturas.

Podemos resumir esses resultados. Observamos existir uma forte mudança nas propriedades físicas dos filmes crescidos entre as pressões parciais de  $5 \times 10^{-5}$  mBar e  $6 \times 10^{-5}$  mBar, como observado nos resultados sobre a condutividade elétrica, fig 4.3.b e nos espectros

de raio-x, fig 4.6.e e 4.6.f. A esses filmes temos associado uma mudança significativa no índice de refração, de opaco para transparente. Esses mesmos filmes apresentam uma transição de maior absorção óptica e menor refletância para alta transmitância. Foi nos filmes da região fronteiriça ( $5 \times 10^{-5}$  mBar) que obtivemos a menor marca de gravação sem provocar a fusão do material.

## CAPÍTULO V

### ANÁLISES E DISCUSSÕES

#### INTRODUÇÃO.

Neste capítulo analisaremos os resultados obtidos e apresentados no capítulo anterior. Apesar dos resultados não permitirem a obtenção de conclusões definitivas, iremos comparar, discutir e analisar nossos resultados com alguns existentes na literatura e proporemos melhorias a serem feitas.

#### ANÁLISES E DISCUSSÕES.

Podemos comparar nossos resultados com os obtidos da literatura para outros materiais e processos de gravação. Na tabela-V.1. temos uma comparação entre os três processos principais estudados no capítulo-II (ablação, textura e transição de fase) e os nossos resultados.

A observação dos valores apresentados na tabela-V.1 mostra que nossos valores estão um pouco distantes, com excessão do valor de energia mínima, aonde o valor que obtivemos chega a ser bem melhor do que o valor obtido no processo ablativo (25  $\mu$ J e 50 mJ, respectivamente).

A primeira vista tem-se a sensação de existir uma diferença significativa entre os valores. Devemos ressaltar, entretanto, que os dados dos outros processos apresentados na tabela-V.1, são sistemas que empregam a estrutura de três camadas, tipos diferentes de substratos e um sistema óptico mais preciso. A estrutura de três camadas é um

**TABELA - V.I**

	<b>POTÊNCIA</b> (mW)	<b>ENERGIA</b>	<b>TAMANHO</b> ( $\mu\text{m}$ )	<b>PULSO</b>	<b>SNR</b>
<b>TEXTURA</b>	<b>15</b>	<b>2 nJ</b>	<b>1.5</b>	<b>0.4 <math>\mu\text{s}</math></b>	<b>12</b>
<b>ABLAÇÃO</b>	<b>10</b>	<b>50 mJ</b>	<b>1.0</b>	<b>100 ns</b>	<b>15</b>
<b>TRANSIÇÃO DE FASE</b>	<b>25</b>	<b>25 nJ</b>	<b>2.0</b>	<b>1 ns</b>	<b>13</b>
<b>ESSE TRABALHO</b>	<b>30</b>	<b>25 <math>\mu\text{J}</math></b>	<b>7.0</b>	<b>100 ms</b>	<b>8</b>

ponto importante para nossa análise. Já vimos no transcorrer deste trabalho que há três parâmetros importantes que caracterizam um material. Estes são: a sensibilidade frente ao feixe de laser, a durabilidade ou estabilidade e a razão sinal/ruído de leitura. Vimos no capítulo-II que na maioria dos processos de gravação, a sensibilidade é determinada combinando-se as eficiências térmica e óptica do material. Vimos, também, que a eficiência óptica é igual à fração de luz incidente que é efetivamente absorvida no meio de gravação. Esta eficiência é afetada diretamente pelas constantes ópticas do material, assim como pela estrutura de interferência na qual o meio de gravação está incorporado. Além disso, uma vez que a informação armazenada é detectada opticamente, existe um fator de ruído associado ao sinal de leitura. Para minimizar este fator de ruído e aumentar a eficiência óptica, ou seja, para se ter um maior contraste entre as regiões gravadas ou não, e ainda diminuir a reflexão da luz com conseqüente aumento na absorção óptica, o emprego de uma estrutura de interferência (estrutura de três camadas) traz ótimos resultados.

A estrutura de 3 camadas é uma estrutura de interferência que oferece vantagens sobre as estruturas simples (filme + substrato). Tais estruturas tem grande utilidade uma vez que eliminam a reflexão indesejável na superfície do material. Além do que, se construirmos uma estrutura de tal forma a produzir uma quebra na condição antirefletora por ocasião da formação da marca de gravação (bit), obteremos um alto contraste no sinal de leitura (veremos mais tarde o porque da reflexão ser indesejável e o que provoca a alta razão no sinal de leitura). A estrutura de três camadas esquematizada na figura 5.1, produz uma condição de cancelamento de fase no topo da superfície. Este cancelamento é obtido provocando-se uma diferença de fase entre a parte

## REFLETIVIDADE

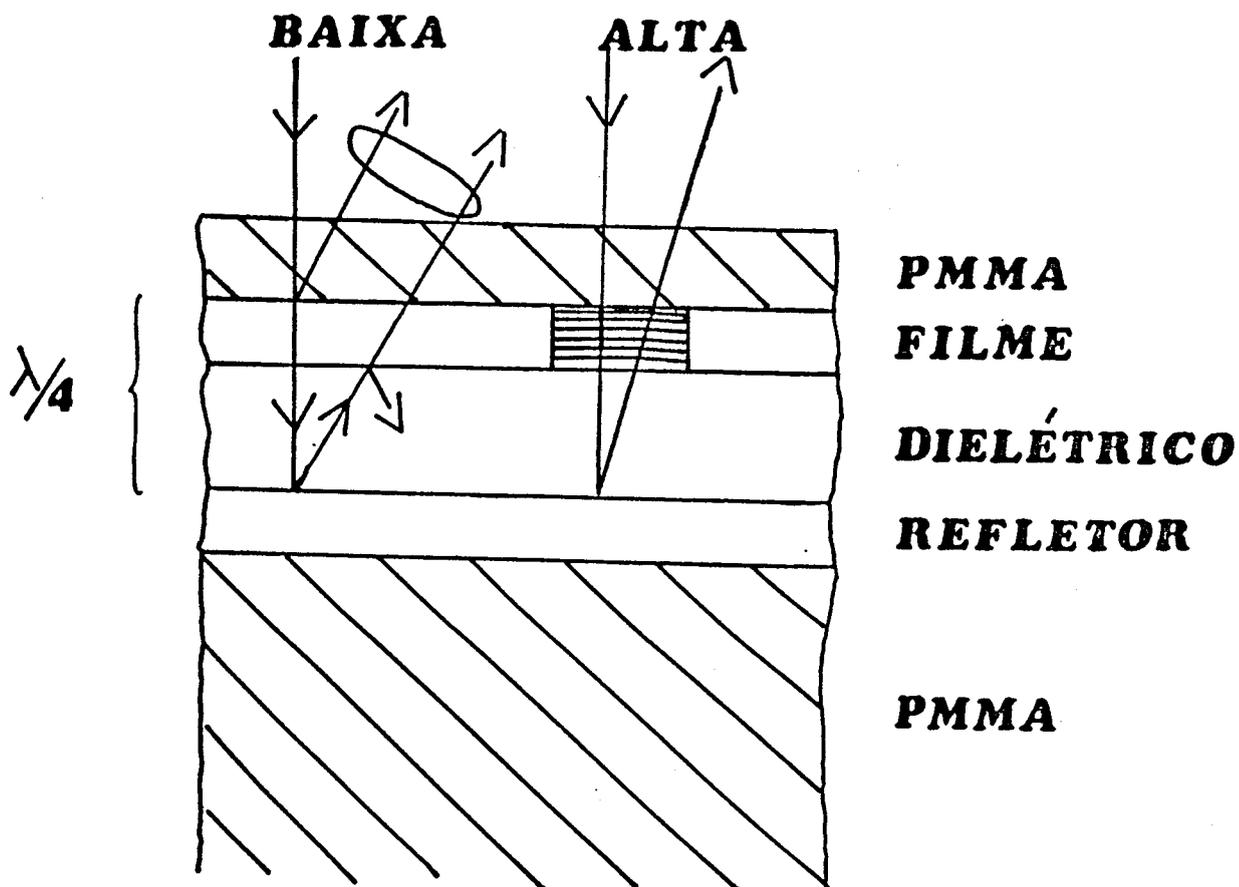


Figura 5.1 Esquema de uma estrutura de três camadas. O substrato e a camada protetora são de PMMA (Poli-Metil-Meta-acrilato).

do feixe inicialmente refletido na interface filme/PMMA e a parte refletida na interface dielétrico/refletor.

Durante o processo de leitura, o raio incidente na interface PMMA/filme sofre uma reflexão parcial. O feixe transmitido só será refletido quando atingir o material refletor. Quando isto ocorrer, nova reflexão ocorrerá, fazendo com que o feixe retorne até a interface filme/PMMA. Pela figura 5.1 vemos que nesse processo o feixe inicialmente transmitido percorre por duas vezes a distância  $\lambda/4$ , ou seja,  $\lambda/2$  e isso o coloca fora de fase em  $180^\circ$  com o feixe que fora inicialmente refletido na superfície. A consequência principal desse efeito é o cancelamento das fases na superfície da estrutura. Este cancelamento pode ser obtido escolhendo-se apropriadamente a espessura das camadas do material sensível e dielétrica tal que, a soma das duas seja igual a  $\lambda/4$ . Na região gravada (onde está o bit) ocorre uma quebra nessa condição anti-refletora, o contraste entre as duas regiões torna-se então bastante grande.

Durante o processo de gravação, quando o feixe incidente atinge o meio, de acordo com a lei da conservação da energia dada pela relação 2.1 do capítulo II, parte do feixe é refletido (R), parte absorvido (A), e o restante transmitido (T). Desejamos um alto aproveitamento da luz, pois poderemos assim usar uma menor potência de gravação, ou seja, uma alta eficiência de absorção óptica. Isso explica o porque das reflexões serem indesejáveis. Para se calcular os coeficientes de reflexão e transmissão em incidências normais num sistema de multicamadas é conveniente usar o cálculo matricial de Abelés descrito por Heavens (31).

Alguns resultados sobre a eficiência da estrutura de três camadas foram obtidos por A.E. Bell et al. (32), e, são mostrados na fi-

gura 5.2 A figura 5.2 mostra a variação da refletância e da absorção de uma estrutura de três camadas em função da espessura da camada dielétrica de dióxido de silício. O material refletor é o alumínio e a camada absorvedora é um filme de titânio de espessura de 50 Å.

Podemos notar neste gráfico que quando a estrutura está otimizada, ou seja, a espessura do dielétrico igual a 700 Å, a taxa de absorção chega a 95% do feixe incidente e, a refletância é praticamente zero.

Outro resultado foi a comparação da razão sinal/ruído de leitura obtido numa estrutura de três camadas e uma camada simples. Os resultados obtidos estão na figura 5.3. O material absorvedor usado foi o mesmo para as duas estruturas. A estrutura de três camadas é a mesma descrita acima. As camadas absorvedoras das duas estruturas foram otimizadas afim de se obter o maior índice de absorção

Observa-se neste gráfico que a eficiência da estrutura de três camadas (A) é bastante superior a uma estrutura de camada simples (B) (um fator de 2.4 vezes). É possível observar, também, o importante fato de que a potência mínima de escrita é reduzida por um fator de 2.7 vezes.

Podemos concluir que as estruturas antirefletoras de três camadas fornecem alta eficiência óptica, reduzem consideravelmente a potência necessária à gravação e aumentam a razão no contraste do sinal de leitura.

Levando em consideração essa estrutura e supondo que nosso material apresente o mesmo tipo de eficiência quando incorporado a uma estrutura de três camadas podemos fazer algumas considerações.

Os nossos melhores resultados (figura 4.7 cap IV) mostram que para a espessura de 1000 Å temos um valor máximo de absorção por volta de 80%, com uma refletância acima de zero (15%). Se tivéssemos utili-



Figura 5.2 Dependência da absorção e refletância em função da espessura da camada dielétrica numa estrutura de três camadas.

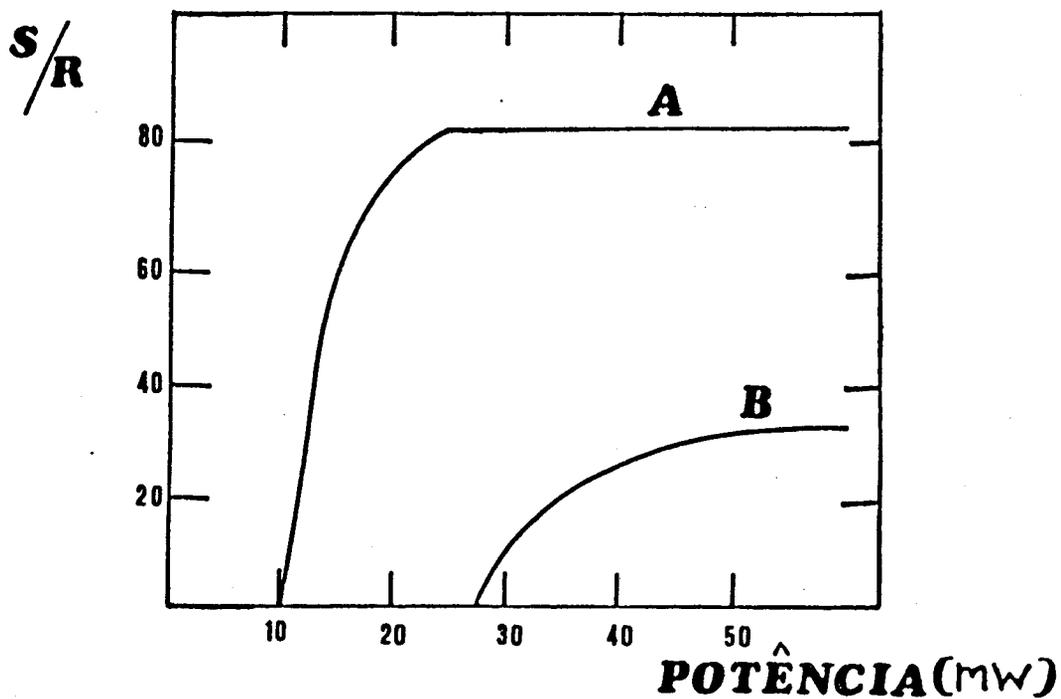


Figura 5.3 Dependência da razão Sinal/Ruído de leitura em função da potência do laser utilizado na gravação, para uma camada simples (B) e, três camadas (A).

zado a estrutura de três camadas teríamos provavelmente nossos valores levados a valores próximos ou até mesmo superiores aos obtidos na literatura e apresentados na tabela V.1. Por exemplo, considerando a análise feita da figura 5.3 e os fatores encontrados, e caso pudéssemos considerar uma relação direta dos resultados da literatura para nossos resultados, teríamos nossa razão sinal/ruído de leitura levada a 20% e, nosso valor de potência mínima reduzido a 13mW.

Vimos também, no capítulo II que o material do substrato tem influência na eficiência térmica da estrutura. Estudamos como os parâmetros da tabela V.1 dependem da condutividade térmica da estrutura. Vimos que a condutividade térmica era o principal fator no cálculo da eficiência térmica da estrutura. Esta por sua vez estava ligada ao tipo de substrato utilizado. Quando levamos também esse aspecto em consideração, podemos ter nossos valores ainda mais próximos dos valores da literatura. Para o caso específico estudado naquele capítulo, Suh et al. (3), notaram que a energia de threshold é 2 vezes maior quando se usa um substrato de vidro, do que quando se usa um substrato de PMMA. Também aqui supondo ser possível uma relação direta com o nosso processo e material, teríamos nossa potência mínima reduzida a 7 mW. Mesmo tendo feito a comparação entre processos e materiais diferentes devemos considerar que tanto a estrutura de três camadas como o substrato utilizado tem forte influência nos valores que obtivemos, assim como o sistema de gravação e leitura, ou seja, se considerarmos, além do fator de redução que a estrutura de três camadas fornece e, posteriormente considerarmos o fator de redução propiciado pela troca de substratos, teríamos nosso valor de potência mínima por volta de 6mW.

Tentaremos agora apontar alguns fatores que não os citados anteriormente (3 camadas, substrato) que também podem ter contribuído

para prejudicar nossos valores.

Podemos começar apontando alguns problemas surgidos no sistema de gravação e leitura.

Um sistema de gravação mais apurado poderia também fornecer uma redução nos valores de energia e potência mínima necessárias à gravação e principalmente uma redução no tamanho das marcas gravadas. A razão vem do fato de que a lente utilizada para a gravação apresentava um diâmetro do plano focal muito grande. O fato da lente não apresentar condições de focar toda a energia incidente na menor região possível, provoca uma dissipação do calor em uma área maior. Isso gerava um aproveitamento deficiente da energia e potência mínima. Também ocorria um aumento na marca de gravação pois era maior a região atingida pela luz do laser.

Também, a duração do pulso empregado influenciou nesses parâmetros. Utilizamos um pulso muito longo. Um pulso muito longo acarreta um aumento na dissipação radial da energia fornecida pelo feixe que tem como consequência o aproveitamento deficiente desta energia, ela não fica concentrada numa região tão pequena quanto desejada. Todavia, não foi possível superar esse obstáculo (duração do pulso) pois como foi visto no capítulo II a velocidade do pulso que empregamos estava limitada à velocidade de deslocamento da amostra. Isso para que não ocorresse a superposição das marcas.

Outro problema encontrado estava no sistema de leitura. Da mesma forma que no sistema de gravação, encontramos deficiência na lente empregada. Pudemos observar isso através da figura 4.9 do capítulo anterior, aonde comparamos os dados obtidos para os tamanhos das marcas de gravação para filmes de 1000 Å para três potências diferentes (30, 65 e 105 mW).

A comparação é feita entre o nosso sistema de leitura (círculos) e o tamanho obtido pelo microscópio óptico (triângulos). Observe que em alguns casos aparece uma diferença entre os valores. Essa diferença existe basicamente devido a dois fatores. Imprecisão no posicionamento correto do feixe sobre as marcas e, lentes que forneciam 'spots' de leitura de dimensões maiores que o desejável para detectar as marcas. Da mesma forma, estes fatores influenciaram numa baixa razão sinal/ruído de leitura.

No transcorrer de nosso trabalho obtivemos também resultados sobre as propriedades elétricas e ópticas de nosso material. O estudo dessas propriedades é de grande importância, sendo estas dependentes do método e das condições de crescimento dos filmes (26,27). Tentaremos, então, entender esses resultados baseando-nos em alguns modelos e resultados já existentes.

O óxido de índio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) e o óxido de índio-estanho (ITO) são óxidos semi-condutores. O conhecimento desses materiais ainda não é completo. Todavia, baseado em resultados experimentais e alguns modelos tentaremos entender alguns resultados apresentados no capítulo IV.

Segundo Swanson et al. (27) e Z.M. Jarzebski (28) o  $\text{In}_2\text{O}_3$  tem uma estrutura cúbica de corpo centrado (bcc) com 80 átomos por célula unitária e, parâmetro de rede  $a_0 = 10.118 \text{ \AA}$ . Alguns autores (25,29) constataram que filmes policristalinos de ITO permanecem com a mesma estrutura do  $\text{In}_2\text{O}_3$  quando a porcentagem em peso de estanho está por volta de 10%. Kostlin et al. (30) verificaram que mesmo para altas porcentagens em peso (60%) de estanho a estrutura permanece a mesma. Informações recentes (23) sugerem que os átomos de Sn entram substitucionalmente como  $\text{Sn}^{4+}$  nos lugares dos átomos de  $\text{In}^{3+}$ . Uma vez que a

razão dos raios atômicos para esses dois átomos é aproximadamente  $In/Sn=0.97$  a substituição não alteraria muito o parâmetro de rede do material, mantendo a mesma estrutura bcc. Por outro lado os átomos de oxigênio ocupam posições intersticiais na rede. Nossos resultados mostraram que os valores de  $a_0$  para filmes crescidos com pressões parciais de oxigênio  $3, 4, e 5 \times 10^{-5}$  mBar são respectivamente 10.129, 10.148 e 10.177 Å. Esses valores estão próximos do valor para o  $In_2O_3$  (10.118 Å) porém um pouco maiores provavelmente devido aos 10% de Sn. Observamos, também, que nossos picos deslocam-se para ângulos mais baixos conforme aumenta o valor da pressão parcial de oxigênio. Isso significa um aumento no parâmetro de rede. Os valores obtidos de  $a_0$  confirmam esse aumento além de que esse aumento se dá aproximadamente de uma maneira linear nesta faixa de pressão. Isso indica que o oxigênio está entrando intersticialmente na rede, como previsto (33).

Esse modelo (33) e outros (26,34) tratam também dos efeitos das variações da concentração de Sn e O neste material.

Os filmes de  $In_2O_3$ , segundo estes autores, tem alta densidade eletrônica devido, principalmente, às vacâncias de oxigênio duplamente carregadas. A adição de estanho, como já mencionamos, faz com que os átomos de Sn entrem substitucionalmente como  $Sn^{4+}$  nos lugares de  $In^{3+}$ , passando a agir como doadores de elétrons. Como consequência ocorre uma alteração na densidade eletrônica do material. Observou-se (30) que essa densidade eletrônica atinge um máximo quando a porcentagem em peso de estanho é de 10%. Em nossos filmes também utilizamos essa porcentagem, e a mantivemos constante, apenas variamos o conteúdo de oxigênio.

Em nossas medidas de condutividade elétrica observamos uma dependência com a pressão parcial de oxigênio. Hofmann (26) observou

essa dependência e mediu também a densidade de portadores em função da pressão parcial de oxigênio, para filmes de 6000 Å. Os resultados obtidos estão reproduzidos na figura-4.2.a e 4.2.b do capítulo anterior. Eles observaram que a condutividade elétrica variava da mesma maneira que a densidade de portadores.

Destas considerações podemos tirar algumas observações interessantes de nossos resultados. A faixa de pressão que estamos trabalhando ( $1.5 - 5 \times 10^{-5}$  Torr) é uma região cuja densidade de portadores é da ordem de  $5 \times 10^{20}$  portadores/cm<sup>3</sup> sendo assim podemos (35) considerar nosso material como sendo um semicondutor degenerado do tipo n.

Analisando simultaneamente as figuras 4.2.a e 4.2.b, vemos que a densidade de portadores varia de maneira semelhante à variação da condutividade. Uma vez que a densidade eletrônica máxima inicial é dada pela porcentagem de estanho no filme, que é constante (10% em peso), a sua redução junto com a redução na condutividade, conforme há o aumento da pressão parcial de oxigênio, leva-nos a acreditar ser a quantidade de oxigênio presente nos filmes, principal responsável pela alteração das propriedades elétricas dos filmes. O oxigênio, por ser bastante eletro-negativo, funciona como armadilha dos elétrons livres provenientes o Sn<sup>4+</sup>.

Com base nessas considerações deveríamos esperar para todos os nossos filmes uma queda progressiva na condutividade elétrica conforme fosse aumentada a pressão parcial de oxigênio. Esse fato é o observado nos filmes 500 e 1500 Å (fig.4.3.a, capítulo anterior). Entretanto, isto não ocorre nos filmes de 700 e 1000 Å entre  $4$  e  $5 \times 10^{-5}$  mBar (4.3.b). Vemos na figura-4.3.b do capítulo anterior que entre  $4$  e  $6 \times 10^{-5}$  mBar há um aumento no valor da condutividade elétrica. Com as considerações feitas anteriormente não é possível explicar tal compor-

tamento.

Muitos fatores podem estar envolvidos. Uma possível explicação é supor que estes filmes de ITO, apesar de estarem numa faixa muito estreita de pressão, poderiam ter um comportamento semelhante ao observado e estudado por Hebard (17) numa faixa bem mais ampla de pressão (fig 4.1). O próprio Hebard num outro artigo (36) tenta explicar esse comportamento. Baseia-se nas mudanças de microestrutura dos filmes de acordo com o acréscimo de oxigênio. Todavia nada de concreto ainda existe e, as comparações ficam difíceis uma vez que os processos utilizados no crescimento dos filmes são diferentes, e não temos informações microscópicas suficientes. Isto também poderia estar relacionado com o fato de que este comportamento da condutividade ocorre na faixa de pressão de  $O_2$  ( $5 - 6 \times 10^{-5}$  mBar) onde uma série de propriedades são fortemente alteradas. É nesta região que ocorre uma queda brusca da condutividade e no número de portadores, e há a transição de opaco para transparente, podendo significar até uma transição de fase estrutural. E, esta anomalia seria uma espécie de instabilidade precursora desta transição. No entanto, não temos, até agora, informações suficientes para corroborar estas especulações.

Outro aspecto interessante aparece quando observamos as marcas de gravação obtidas nos nossos filmes (fotos 3-14). Vemos que as marcas para pressão de oxigênio de  $2 \times 10^{-5}$  mBar são bastante definidas. O gradiente de coloração não é tão expandido como nas outras três pressões de  $O_2$  (para as mesmas potências de gravação). Talvez esse fato esteja ligado com a facilidade ou dificuldade de difusão térmica do material. Se assim for, vemos mais uma vez que a pressão parcial de oxigênio tem forte influência nas propriedades dos filmes.

Em resumo, muitos fatores podem influenciar as propriedades ópticas e elétricas dos nossos filmes. Podemos citar a quantidade de gás presente na atmosfera de sputtering, a espessura, defeitos, impurezas e também a tensão mecânica interna ('stress') dos filmes (37). Todos esses parâmetros tem influência direta nas propriedades elétricas e ópticas desses filmes, mas o primeiro deles (pressão parcial de oxigênio) é o que parece mais influenciar tais propriedades. Essa constatação é de grande importância pois também é certo que todas as propriedades dos filmes variam dependentemente das condições de crescimento dos filmes (24,26,36,38,39,40).

No caso do ITO transparente ele é usado também como protetor de espelhos e janelas para laser de alta potência (3.0 J), e no nosso caso é sensível a um laser de baixa potência (25  $\mu$ J) sendo, neste sentido, um material de propriedades opostas. Isso demonstra mais uma vez que as condições e técnicas de crescimento dos filmes tem muitos parâmetros envolvidos que influenciam diretamente a morfologia dos filmes. Esta por sua vez influencia as propriedades elétricas e ópticas desses filmes. O conhecimento desses parâmetros como verificamos é muito importante na obtenção de filmes com as características desejadas.

Para finalizar, apesar de termos obtido uma mudança no índice de refração do material sem fundir ou causar danos, não tivemos condições instrumentais de afirmar se houve realmente uma transição de fase (cristalográfica) local. Provavelmente tal transição não ocorreu pelo fato de termos utilizado um pulso muito longo para a gravação. Esse pulso, por ser muito longo, provavelmente não teve velocidade suficiente para provocar o efeito de têmpera e congelar um estado amorfo.

Nosso objetivo não era obter a transição de fase, mas sim uma gravação não destrutiva. Mesmo enfrentando algumas limitações técnicas

que encontramos no transcórreer deste trabalho, conseguimos resultados altamente satisfatórios. O fato de ter se obtido marcas de gravação apenas por mudança no índice de refração do material é de grande relevância na utilização desse material como memória óptica. Primeiro, porque a ausência de fusão, faz com que não exista material deslocado para as bordas (como no processo ablativo) o que reduz consideravelmente o ruído, aumentando a razão sinal/ruído. Segundo, pois a não destruição do material deixa a possibilidade de se obter um processo reversível, esse é certamente um aspecto que deve ser explorado nos futuros trabalhos. O material é competitivo com os apresentados na literatura. Pensando em termos nacionais ele tem a vantagem de ser uma tecnologia barata e bastante difundida. Deve-se contudo caracterizar melhor o que ocorreu com esse material, e, incorporá-lo a uma estrutura de três camadas. As comparações feitas no início deste capítulo mostraram que a incorporação da estrutura de três camadas e a utilização de outros substratos trazem grandes vantagens ao meio de gravação. O estudo destas variáveis acrescido de melhorias nos sistemas de gravação e leitura farão com que esse material possa até mesmo superar os já existentes.

O trabalho traz um avanço no campo de materiais para o entendimento da física envolvida assim como para a área de informática. Além do importante aspecto de se tratar de um material e processo original.

O objetivo do trabalho foi plenamente satisfeito pois, obtivemos as características desejadas: a obtenção de um material adequado a gravação e leitura óptica com sensibilidade a um laser de baixa potência, alta razão sinal/ruído de leitura e estabilidade das marcas de gravação.