

## Efecto del Oxígeno en la Cristalización de Películas Delgadas de GeSbTe

E. Morales- Sánchez, C. Rivera- Rodríguez\*

CICATA-Qro

Cerro Blanco # 141, 76090 Colinas del Cimatario

Querétaro. Méx.

E. Prokhorov

CINVESTAV del IPN- Unidad Querétaro

Juriquilla, Qro. México.

J. González Hernández

CIMAV

Miguel de Cervantes 120, 31109. Chihuahua,

Chihuahua. México

(Recibido: 14 de diciembre de 2009; Aceptado: 3 de agosto de 2010)

En este trabajo se desarrolló un nuevo material para capa activa en Memorias Ópticas Reversibles (MOR), el cual permite grabar información utilizando tres o cuatro niveles de reflectividad en cada punto. Este nuevo material está basado en  $Ge_1Sb_2Te_4$  dopadas con oxígeno. La técnica de difracción de rayos X muestran que para películas con porcentajes de oxígeno de entre 2 y 8% at. de oxígeno presente en la muestra y cristalizadas a 110° C, la fase cristalina corresponde a la composición estequiométrica de  $Ge_1Sb_2Te_4$ . Sin embargo para películas con una concentración de oxígeno mayor al 10% at., la fase cristalina corresponde a  $Sb_2Te_3$ . Se investigaron las propiedades ópticas (reflectancia) de películas de  $Ge_1Sb_2Te_4$  dopadas con oxígeno, comprobando que la segregación de fase en películas con más del 10% de oxígeno, da como resultado un incremento en los tiempos de nucleación y en los tiempos de cristalización inducida por láser, permitiendo la posibilidad de tener un grabado multinivel es decir memorias ópticas con código ternario o cuaternario en lugar de las binarias que tradicionalmente se han utilizado.

*Palabras clave:* Memorias ópticas; Fase de transformación; Ge:Sb:Te-O

In this work it was developed a new material for an active layer in Reversible Optical Memories (ROM), which lets information record, using three or four levels of reflectivity at each point. This new material is based on  $Ge_1Sb_2Te_4$  doped with oxygen. The X-ray Diffraction technique show that, for films with oxygen percentages between 2 and 8% at. in the sample and crystallized at 110° C, the crystal phase corresponds to the stoichiometric composition of  $Ge_1Sb_2Te_4$ . However, for films with an oxygen concentration greater than 10% at., the crystal phase corresponds to  $Sb_2Te_3$ . The optical properties (reflectance) of  $Ge_1Sb_2Te_4$  films doped with oxygen were investigated, noting that the segregation of phase in films with more than 10 percent of oxygen, results in an increase in the nucleation times and in the crystallization times induced by laser, allowing the possibility of having a multilevel record i.e. memories with optical ternary or quaternary code, in place of the binary code that traditionally has been used.

*Keywords:* Optical memories, Phase transformation, Ge:Sb:Te-O

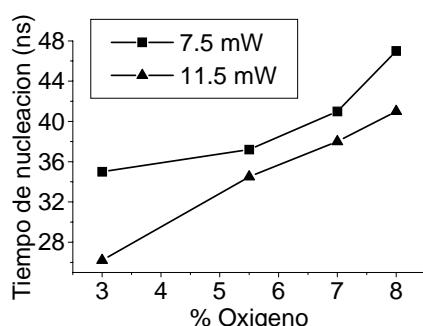
### 1. Introducción

Las aleaciones compuestas por metaloides o también denominados semimetálicos de Germanio (Ge), Antimonio (Sb) y Telurio (Te), con composiciones estequiométricas cercanas a la línea seudo-binaria  $GeTe-Sb_2Te_3$ , han sido ampliamente estudiadas por presentar alta velocidad de transición de fase, del orden de  $10^9$  s y de  $10^6$  ciclos de transiciones de fase amorfo-cristalino-amorfo, presentando condiciones suficientes para conformar la capa activa de Memorias Ópticas Reversibles (MOR) mejor conocidas como Discos Compactos (CD).

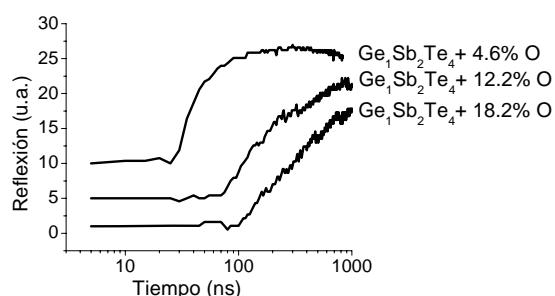
Las aleaciones más comúnmente reportadas son  $Ge_2Sb_2Te_5$ ,  $Ge_1Sb_2Te_4$ ,  $Ge_4Sb_1Te_7$  y  $Ge_1Sb_4Te_5$  sin embargo cuando se tiene un exceso o déficit de alguno de los elementos (Ge, Te o Sb) se generarán composiciones

ternarias no estequiométricas, produciendo cambios drásticos en la capa activa de la MOR, por ejemplo: bajos contenidos de antimonio producirán altas velocidades de cristalización pero también recristalización a temperatura ambiente, evitando que las marcas amorfas sean suficientemente apreciables[1]. El telurio presente tiende a generar grandes cadenas estructurales permitiendo poca movilidad en el estado líquido, propiciando un estado amorfo al compuesto [2], pero un proceso de cristalización muy lento debido a que es afectado grandemente por la difusión atómica.

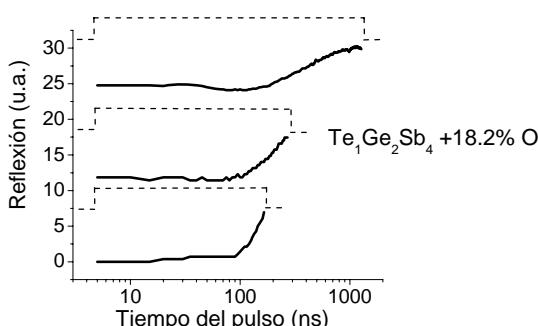
El cambio de fase de un estado amorfo a un estado cristalino y la transformación inversa de fase, son procesos esenciales en las MOR ya que determinan la escritura y el borrado de la información, los cuales son inducidos por pulsos de luz láser con diferente potencia y duración,



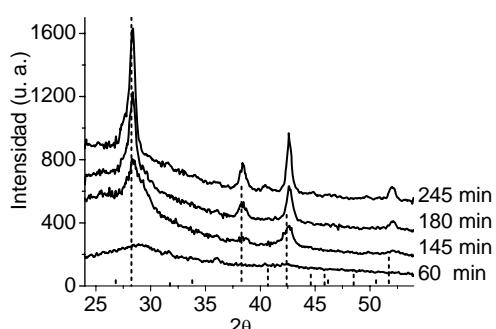
**Figura 1.** Tiempo de nucleación contra porcentaje de oxígeno a potencia del láser de 7.5 y 11.5 mW, de películas amorfas de  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4\text{-O}$ .



**Figura 2.** Reflectancia en función de la duración de un pulso láser, a una potencia de 11 mW, sobre películas amorfas de  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  con 4.6, 12.2 y 18.2% at. de oxígeno.



**Figura 3.** Variación de la reflectancia con respecto a la duración del pulso láser a una potencia del láser de 11 mW de  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4\text{-O}$  con 18.2%.



**Figura 4.** Difracción de rayos X a películas delgadas de  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4\text{-O}$  con 18.2% en un proceso isotérmico a 110°C.

proceso denominado “cristalización inducida por láser”. La diferencia en reflectividad óptica entre ambas fases (amorfa y cristalina) es detectada empleando un haz láser de baja potencia y un foto-detector, proporcionando de esta manera información contenida en la capa activa de la MOR.

Se ha reportado que películas de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  amorfos dopados con oxígeno, presentan cambio en la temperatura de cristalización [3-8], razón de cristalización y estructura, así como un incremento en los ciclos de sobre escritura, una mejor razón de señal-ruido y una más rápida razón de cristalización de la capa activa de la memoria óptica de cambio de fase [5,9]. Investigaciones anteriores han propuesto alternativas para explicar como la presencia de oxígeno afecta la estructura y propiedades de las películas. Un primer modelo propone que el oxígeno esta localizado en los sitios intersticiales aumentando el parámetro de red [4,5], otro modelo propone que los átomos de oxígeno en la capa gravable están en forma de óxidos como:  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  o  $\text{TeO}_2$ , los cuales son segregados en la frontera de grano [3,6], cual sea la forma presente del oxígeno, este producen cambios en las constantes ópticas del material.

El objetivo de este trabajo fue estudiar el mecanismo de transformación de la fase amorfa a cristalina en películas delgadas de la composición estequiométrica  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  dopada con oxígeno en un intervalo de 0 a 30 % at. de oxígeno, con el propósito de desarrollar un nuevo material de capa activa que permita grabar la información en más de un nivel de reflectividad como tradicionalmente se ha hecho.

## 2. Materiales y métodos

Películas delgadas con espesores de 100 nanómetros de Ge:Sb:Te, fueron sintetizadas mediante la técnica de Sputtering reactivo asistido con un magnetrón en Corriente Directa (DC) a partir de un blanco con composición  $\text{Ge}_{14.2}\text{Sb}_{28}\text{Te}_{57.8}$ , en presencia de oxígeno y Argón.

El contenido de oxígeno en las películas delgadas fue determinado por medio de Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS), teniendo como fuente de electrones la de un microscopio electrónico de barrido (Phillips XL30 ESEM). El análisis cuantitativo de composición elemental tiene una desviación máxima del 2%.

Las mediciones de cristalización inducida por láser fueron llevadas a cabo en un Medidor Estático de Reflectividad por Laser MERL. Este dispositivo MERL fue especialmente diseñado y construido para esta aplicación y permite variar la duración del pulso del haz láser de 5 ns hasta 1,275 ns en pasos de 5 ns, así como también permite variar la potencia de salida del láser desde 0 hasta 37 mW a un tamaño de “spot” de 1 micra. La potencia empleada del láser para leer la información fue de 0.8 mW.

Isotermas de reflectancia óptica in situ fueron llevadas a cabo en una celda especialmente diseñada, utilizando un diodo láser (con una longitud de onda en 650 nm) y un detector de Si para medir la intensidad de la luz reflejada.

Se desarrolló un sistema de adquisición de datos para su posterior procesamiento por PC.

La estructura cristalina de las películas fue determinada empleando difracción de rayos x con un difractómetro marca Rigaku modelo Dmax/2100 a temperatura ambiente con un tubo de cobre (longitud de onda 1.5406) y a una velocidad de escaneo de 1.2° min.

### 3. Discusión y resultados

Las películas delgadas sintetizadas, con composición estequiométrica de  $Ge_1Sb_2Te_4$ , dopadas con oxígeno, muestran comportamientos similares en tres regiones, que corresponde al porcentaje atómico de oxígeno presente en las muestras. Primera región, películas de  $Ge_1Sb_2Te_4$  con menor del 10% at. de oxígeno, segunda región, películas de  $Ge_1Sb_2Te_4$  entre 10 y 15% at. de oxígeno y por último, películas de  $Ge_1Sb_2Te_4$  con más del 15% at. de oxígeno. En este trabajo se muestran los resultados obtenidos en películas de  $Ge_1Sb_2Te_4-O$  con 2.9, 12.2 y 18.2%, que corresponden a la primera, segunda y tercera región respectivamente.

De acuerdo a estudios anteriores [8, 9, 10] el tiempo de nucleación  $t_{nuc}$  esta definido como la mínima duración del pulso láser necesario para iniciar una cristalización inducida (inicio de incremento en reflectividad) y el tiempo de cristalización  $t_{crys}$  se define como la mínima duración del pulso láser para lograr cristalizar totalmente el material. En la figura 1 se muestra el comportamiento del tiempo de nucleación (inicio de la cristalización) contra porcentaje de oxígeno a una potencia del laser de 7.5 mW y a 11.5 mW. Como se observa existe una relación ascendente y proporcional entre tiempo de nucleación y porcentaje de oxígeno aun a diferente potencia del laser. A partir de este experimento se escogió aplicar una potencia de 11 mW a los experimentos posteriores para determinar el comportamiento de la reflectancia en función del tiempo del pulso.

En la Figura 2, se muestran las gráficas obtenidas de reflectancia vs. Tiempo de duración de un pulso laser, a una potencia de 11 mW, en películas de  $Ge_1Sb_2Te_4-O$  con 2.9, 12.2 y 18.2% at., se puede observar que la  $t_{nuc}$  se incrementa de 30 a 100 ns, indicando claramente que el oxígeno retarda la cristalización inducida. Además muestra que la  $t_{crys}$  se comporta de diferente manera dependiendo de la concentración de oxígeno presente en la muestra. Por ejemplo, en películas de  $Ge_1Sb_2Te_4-O$  con 2.9% de oxígeno, la  $t_{crys}$  aumenta abruptamente indicando una transformación rápida de un estado a otro. Con concentración de 12.2% de oxígeno, la  $t_{crys}$  aumenta casi linealmente y a una concentración de 18.2% de oxígeno presente en la muestra, la  $t_{crys}$  se comporta totalmente en forma proporcional con respecto al tiempo de pulso laser.

Materiales con este comportamiento (reflectancia con ajuste lineal) pueden ser utilizados para obtener diferentes niveles de reflectancia. La figura 3 muestra la variación de la reflectividad de películas de  $Ge_1Sb_2Te_4$  con 16.4% de contenido de oxígeno con respecto al incremento en la

duración del pulso del láser a una potencia constante de 11 mW. La duración del pulso es mostrada en esta figura con línea punteada. Primeramente se aplica un pulso de 200 nanoseg y se alcanza un valor de 8 unidades de reflexión. Despues a esta misma muestra se le aplica un pulso de 300 nanoseg alcanzando un nivel de reflexión de 15 unidades y por último se le aplica un pulso de 1000 nanoseg alcanzando un nivel de reflexión de 22 unidades, con un error de  $\pm 2.5$  unidades en cada ensayo, error asociado al ajuste instrumental del equipo utilizado.

Por lo tanto, diferente duración del pulso del láser produce diferentes niveles de reflectancia, esta característica puede ser utilizada para grabación multinivel es decir que los códigos de almacenamiento de datos no sea solamente binario (nivel 0 y nivel 1) sino ternario (nivel 0, nivel 1 y nivel 2) o hasta cuaternario (0, 1, 2, 3). El margen de error es la limitante para el número de niveles que se pueda utilizar. En la grafica 3 se escogieron tres niveles para asegurar que el error fuera un 20% del rango de cada nivel. Sin embargo, el máximo número de niveles serian de cinco para obtener un error del 50% del rango de cada nivel, esto por supuesto es relativo a la sensibilidad del equipo que se desea utilizar para este tipo de tecnología.

Para explicar el proceso de cristalización por láser en películas de  $Ge_1Sb_2Te_4-O$  con diferentes concentraciones de oxígeno, se realizaron experimentos de calentamiento isotérmico y de difracción de rayos X para determinar la estructura cristalina de las muestras a diferentes tiempos.

La literatura reporta que la estructura cristalina de la composición  $Ge_1Sb_2Te_4$  corresponde a una fase cúbica FCC y que la cristalización empieza por medio de una nucleación generada por fluctuaciones composicionales en la red. La figura 3 muestra los patrones de difracción de rayos X, en un proceso isotérmico a 110° C, para películas de  $Ge_1Sb_2Te_4-O$  con 18.2% at. de oxígeno. Los espectros de difracción de rayos X revelan la formación de estructuras cristalinas romboédricas de  $Sb_2Te_3$  como la única fase cristalina que se forman. Las posiciones de los picos de difracción para el  $Sb_2Te_3$  están señalados por líneas punteadas en la figura 4.

De acuerdo a la literatura [5, 6] en películas de  $Ge:Sb:Te$  dopadas con oxígeno, se han localizado pequeñas cantidades de oxígeno en los sitios intersticiales tetraédricos. En estas películas de  $Ge_1Sb_2Te_4-O$ , debido a la segregación de  $Sb_2Te_3$  suponemos que es posible que se genere óxido de germanio  $GeO$ . En difracción de rayos X no se detecta óxido de germanio debido a que éste se encuentra en fase amorfa.

De acuerdo a los resultados anteriores en donde la fase cristalina que se forma es la correspondiente a la del  $Sb_2Te_3$  y no la cúbica  $Ge_1Sb_2Te_4-O$ , proponemos que la cinética de cristalización en estos materiales con alto contenido de oxígeno puede ser interpretado utilizando un modelo en el cual la fase precipitada es  $Ge$  convirtiéndose en  $GeO$  amorfo y generando la aparición de la fase cristalina de  $Sb_2Te_3$ . Reacciones similares han sido reportadas en la literatura acerca de metales vítreos [11].

#### 4. Conclusiones

Mediciones de reflexión, difracción de rayos X y de los tiempos de nucleación y cristalización, nos permiten concluir que el proceso de cristalización en películas delgadas de  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4\text{-O}$  con un alto porcentaje de átomos de oxígeno empieza con la formación de un óxido de Ge amorfó. Esta formación de óxido disminuye la cantidad disponible de Ge para conservar la fase  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  generando la formación del compuesto  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Este proceso de difusión limitada ocasiona que la reflexión del material y por lo tanto la cristalización sea un proceso lento cuya dependencia con respecto al tiempo del pulso es lineal, permitiendo que estas películas puedan ser utilizadas en memorias ópticas de multinivel y/o en memorias ópticas analógicas.

#### Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente financiado por CONACYT México y desarrollado en el CINVESTAV del IPN, Unidad Querétaro.

#### Referencias

- [1]. K. Uchino, K. Takada, T. Ohno, H. Yoshida and Y. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 5354 (1993).
- [2]. N. Yamada, Erasable phase-change optical materials, *MRS Bulletin*, **21**, 48(1996).
- [3]. A. Ebina, M. Hirasaka, and K. Nakatani, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 3463 (1999).
- [4]. T.H. Jeong, H. Seo, K.L. Lee, S.M. Choi, S.J. Kim, and S.Y. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 1609 (2001).
- [5]. T. Jeong, M.R. Kim, H. Seo, C. Yeon, J.W. Park, and C. Yeon, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 2775 (2000).
- [6]. A. Takase, G. Fujinawa, A. Ebina, M. Hirasaka, and I. Sugiyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** 2189 (2002).
- [7]. G. Zhou, and B. A. J. Jacobs, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 1625 (1999).
- [8]. D. Z. Dimitrov, Y. Lu, M. Tseng, W. Hsu, and H. Shien, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** 1656 (2002).
- [9]. T. Ohta, M. Takenaga, N. Akahira and T. Yamashita, *J. Appl. Phys.*, **53**, 8497 (1982).
- [10]. V. Weidenhof, I. Friedrich, S. Ziegler, and M. Wuttig, *J. Appl. Phys.* **89**, 3168 (2001).
- [11]. T. Pradell, D. Crespo, N. Clavaguera, and M.T. Clavaguera-Mora, *J. Phys.: Condens. Matter*. **10**, 3833 (1998).