CENTRO DE INVESTIGACION DE MATERIALES AVANZADOS, S.C.

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

CARACTERIZACION DE MEMORIAS ELECTRICAS DE CAMBIO DE FASE MATERIAL: $Ge_4Sb_1Te_5$

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA EN MATERIALES

PRESENTA

ROSALIA RUIZ SANTOS

DIRECTOR DE TESIS

Dr. EVGEN PROKHOROV FEDEROVICH

CHIHUAHUA, CHIH.

Agradecimientos

A través de estas líneas deseo agradecer profundamente al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico que he recibido durante toda mi maestría. No menos importante agradezco al Centro de Investigación de Estudios Avanzados que ha logrado consolidarse como una institución a nivel nacional como centro de investigación y desarrollo tecnológico, lo cual no se podría logar si no se contara con excelentes doctores y una magnifica planta de auxiliares de investigación. Por tal motivo, deseo agradecer especialmente al doctor: Evgen Prokhorov Federovich por apoyarme incondicionalmente en la realización de este trabajo y depositar toda su confianza. Un amplio agradecimiento a todos mis profesores que estuvieron conmigo a lo largo de toda mi preparación académica, gracias por sus valiosos conocimientos y experiencias.

A mis sinodales los doctores: Jesús González Hernández, Luis Fuentes Cobas y Juan Muñoz Saldaña, muchas gracias por escucharme y colaborar en la revisión de este trabajo.

Mil gracias a todos los auxiliares que directa e indirectamente participaron en la realización de este trabajo: Dr. Luis Fuentes Cobas por sus mediciones realizadas en el Sincrotrón, Ing. Alfredo Muñoz por la preparación de materiales y mediciones eléctricas, M.C. Enrique Torres Moye y Q. en A. Martín A. Hernandez por su ayuda en la caracterización en rayos X, Ing. Carlos Ornelas (TEM), Ing. Wilbert Antunez (SEM), M.C. Oscar Solís y M.C. Daniel Lardizabal (DSC), espero que vean reflejados todos los grandes esfuerzos que han hecho.

Resumen

El objetivo de este trabajo fue investigar el proceso de cristalización y las propiedades eléctricas de películas delgadas de $Ge_4Sb_1Te_5$ (material para memoria óptica y eléctricas con transformación reversible de cambio de fase) utilizando las técnicas de impedancia 4 puntas, reflexión óptica, rayos X, DSC y respuesta piezo-eléctrica en microscopia de fuerza atómica.

Con las mediciones isotérmicas de procesos de cristalización, utilizando el modelo JMAK modificado, se obtuvo el exponente cinético de Avrami n=1.8 el cual corresponde a un crecimiento controlado por difusión atómica, independiente de la forma de los núcleos pequeñas dimensiones con una velocidad de nucleación decreciente.

Resultados experimentales mostraron que $Ge_4Sb_1Te_5$ tanto en bulto como en película mostraron propiedades ferroeléctricas con un temperatura de transición ferroeléctrica-paraeléctrica T_c= 327°C. La transición de $Ge_4Sb_1Te_5$ fue reversible y probablemente relacionada con transformación cercana a la estructura GeTe fase cúbica centrada en las caras. Se encontró que las películas presentaron dominios ferroeléctricos con dimensión aproximadamente igual a la dimensión de granos. El campo eléctrico externo posiblemente incremente el grado de polarización de las películas de $Ge_4Sb_1Te_5$.

Las películas crecidas bajo campo eléctrico mostraton una variación de la capacitancia, incrementando la temperatura de transición ferroeléctrica-pareléctrica cerca de dos órdenes de magnitud, comparados con las películas cristalizadas sin la presencia de campo eléctrico.

Bajo la influencia del un campo eléctrico externo incrementa la dimensión de los granos, el cual puede ser relacionado con el incremento de la difusión atómica promoviendo el crecimiento de la fase cristalina durante el proceso de cristalización.

Abstract

The aim of this work is to investigate crystallization processes and electrical properties of thin $Ge_4Sb_1Te_5$ films (material for data storage) using 4 probe impedance, optical reflection, XRD, DSC and Piezoresponse Force Microscopy techniques.

From isothermal measurements of crystallization process using the modified model JMAK the Avrami kinetic exponent n = 1.8 have been obtained which corresponds to a growth-controlled diffusion, all shapes growing from small dimensions with decreasing of the nucleation rate.

Experimental results have shown that $Ge_4Sb_1Te_5$ both bulk alloy and thin films demonstrate ferroelectric properties with the temperature T_c of ferroelectric-paraelectric transition equal 327°C. This transition is reversible and probably relates to transformation of $Ge_4Sb_1Te_5$ material in the phase close to face-centered cubic GeTe structure. It was found that films have ferroelectric domains with dimension approximately equal to the dimension of grains. External electrical field increases the degree of polarization of $Ge_4Sb_1Te_5$ films which lead to increasing domains dimension and variation of the capacitance at the temperature of parelectric-ferroelectric transition about two orders compare with films crystallized without electrical field.

The crystallization in the external electric field leads to the increasing the size of the grains, which can be related to the increase of atomic diffusion by promoting the growth of the crystalline phase during the crystallization process.

I N D I C E

1. Introducción

1. Introducción 6
   1.1 Memoria Óptica 7
   1.2 Memoria Eléctrica 9

2. Antecedentes

2. Antecedentes 14
   2.1 Materiales Estequimetricos 15
   2.2 Material $Ge_4Sb_1Te_5$ 16
   2.3 Teoría de la Transformación de fase. 19
   2.4 Ferroelectricidad 23
      2.4.1 Teoría Transición de Desplazamiento 25
      2.4.2 Histéresis 28
      2.4.3 Dominios Ferroeléctricos 29
   2.5 Propiedades Ferroeléctrica de GeTe 29
      2.5.1 Resistencia DC GeTe 30

3. Objetivo

3. Objetivo 33

4. Materiales y Métodos

4. Materiales y Métodos 35
   4.1 Preparación de Películas $Ge_4Sb_1Te_5$ *36*
   4.2 Preparación de Películas por Evaporación Térmica 37
   4.3 Técnicas de caracterización 39
      4.3.1Espectroscopia de Impedancia 39
      4.3.2 DC Resistencia 42
      4.3.3 Reflexión óptica 44

5. Resultados y Discuciones

5. Resultados y Discuciones 50
   5.1 Propiedades de fase amorfa 50
   5.2 Procesos Isocinéticos de cristalización de películas $Ge_4Sb_1Te_5$. 51
      5.2.1 Mediciones Ópticas 51
      5.2.2 Mediciones eléctricas 52
      5.2.3 Mediciones Rayos X 53
      5.2.4 Mediciones Sincrotrón 55

5.3 Proceso de cristalización isotérmico de películas delgadas de $Ge_4Sb_1Te_5$. 56
5.4 Propiedades Fase Cristalina 59
5.4.1 Morfología del Material Cristalino 59
5.4.2 Analisis Estadistico de Tamaño de Particula..... 60
5.4.3 Propiedades eléctricas 65
5.5 Propiedades ferroelecticas de la Fase Cristalina 68
5.5.1 Mediciones DSC 68
5.5.2 Mediciones de Rayos X..... 70
5.5.2. a. Mediciones en temperatura ambiente. 70
5.5.2.b Mediciones de Rayos X in situ 71
5.5.2.c. Mediciones Rayos X hasta temperatura de Curie. 75
5.5.2.d Mediciones Rayos X pasando la temperatura de Curie. 76
5.5.2.e Resumen de Resultados de Rayos X..... 82
5.5.3 Dominios ferroeléctricos..... 83

6. Conclusiones y Recomendaciones

6 .Conclusiones y Recomendaciones 88

7. Referencias Bibliograficas

7. Referencias Bibliograficas 93

Índice de Figuras

		Pág.
Figura 1.1	Principio de grabado de materiales con cambio de fase	6
Figura 1.2	Evolución tecnológica de los materiales de grabación con cambio de fase	8
Figura 1.3	Estructura esquemática para discos de grabado óptico con cambio de fase.	9
Figura 1.4	Características Transferenciales de una Memoria Eléctrica.	10
Figura 1.5	Diagrama esquemático de una celda típica OUM.	12
Figura 2.1	Diagrama de fase de Ge:Sb:Te.	16
Figura 2.2	Patrones de difracción de películas de $Ge_4Sb_1Te_5$.	17
Figura 2.3	Esquema DTA para la muestra $Ge_4Sb_1Te_5$ con una rampa de calentamiento de 10°C/min.	18
Figura 2.4	Representación de la constante dieléctrica como función de campo eléctrico aplicado a temperatura ambiente y una frecuencia de 60 Hz. .Dependencia de la temperatura con la resistividad para la muestra $Ge_4Sb_1Te_5$.	19
Figura 2.5	Variación de la constante dieléctrica dependiente de la temperatura. Calor específica del $PbTiO_3$.	24
Figura 2.6	Constante dieléctrica en función 1/(T-Tc) en el estado paraeléctrico (T>Tc) para varias perovsquitas	26
Figura 2.7	Ciclo de histéresis ferroeléctrico.	28
Figura 2.8	Esquema de átomos desplazados en un lado de la frontera entre los dominios polarizados en direcciones opuestas en un cristal ferroeléctrico.	29
Figura 2.9	Estructura Cristalina de Ge:Te,	30
Figura 2.10	Dependencia de GeTe temperatura con resistencia DC.	31
Figura 4.1	Sistema de Evaporación Térmica.	38
Figura 4.2	Analizador Agilent Impedance y celda para medición en vacio.	40
Figura 4.3	Celda para medir reflexión, transmisión e impedancia.	41
Figura 4.4	Arreglo de cuatro puntas colineales para medir conductividad en DC.	43
Figura 4.5	Sistema 4 puntas colineales.	43

Figura 4.6	Equipo para obtener las mediciones de reflexión óptica para las películas de $Ge_4Sb_1Te_5$ celda de reflexión.	44
Figura 4.7	Acelerador de partículas, Stanford Sincriton Radiation Laboratory (SSRL).	46
Figura 5.1	Dependencia de la conductividad dc versus reciproco de la temperatura.	51
Figura 5.2	Dependencia de reflexión vs temperatura en medidas isocinéticas.	52
Figura 5.3	Dependencia de Resistencia vs temperatura de la película de $Ge_4Sb_1Te_5$.	52
Figura 5.4	DRX de la película de $Ge_4Sb_1Te_5$ a diferentes temperaturas.	53
Figura 5.5	Comparación de los resultados obtenidos por DRX, a) mediciones realizadas, b) mediciones realizadas por Wamwangi et al. [34] en temperatura ambiente.	54
Figura 5.6	Espectro de un difractograma realizado en el sincrotrón, para una muestra de $Ge_4Sb_1Te_5$ en bulto sin tratamiento térmico.	55
Figura 5.7	Fracción de volumen cristalizado obtenidos mediante la medición de reflexión óptica en la película $Ge_4Sb_1Te_5$.	57
Figura 5.8	Dependencia de las películas de $Ge_4Sb_1Te_5$ a diferentes temperaturas. ln[-ln(1-x)] versus ln(t-τ).	58
Figura 5.9	Imágenes de $Ge_4Sb_1Te_5$ en película a) en SEM, b) en TEM y c) AFM.	59
Figura 5.10	Histograma de los datos del diámetro de de grano para $Ge_4Sb_1Te_5$ calentado hasta 265°C.	61
Figura 5.11	Distribución Normal del tamaño de de grano para $Ge_4Sb_1Te_5$ calentado hasta 265°C.	62
Figura 5.12	Dependencia tamaño de grano con Temperatura de calentamiento para $Ge_4Sb_1Te_5$ en película.	63
Figura 5.13	Grafica de reflectancia a temperatura ambiente para $Ge_4Sb_1Te_5$ en película.	64
Figura 5.14	Grafica de reflectancia vs temperatura de calentamiento de $Ge_4Sb_1Te_5$ en película.	64
Figura 5.15	Dependencia de la resistividad DC con la temperatura y medidas de capacitancia a frecuencias de 200Hz y 2000Hz en películas cristalinas de $Ge_4Sb_1Te_5$.	66
Figura 5.16	Grafica $\ln(\sigma T^{1/2}), \Omega^{-1}cm^{-1}K^{1/2}$ vs 1000/T K^{-1}	67
Figura 5.17	Termograma de $Ge_4Sb_1Te_5$ en bulto con una rampa de calentamiento de 20°C/min.	68
Figura 5.18	Termograma de $Ge_4Sb_1Te_5$ en película con una rampa de calentamiento de 20°C/min.	69

Figura 5.19	Difractograma de $Ge_4Sb_1Te_5$ depositado en película después calentamiento hasta temperatura indicada en la figura.	70
Figura 5.20	Difractograma de $Ge_4Sb_1Te_5$ bulto antes y después de calentamiento.	71
Figura 5.21	Difractograma de $Ge_4Sb_1Te_5$ película mediciones realizadas in situ.	72
Figura 5.22	Desplazamiento del pico principal (200) del $Ge_4Sb_1Te_5$ película al incrementar temperatura.	72
Figura 5.23	Difractograma de $Ge_4Sb_1Te_5$ en bulto mediciones realizadas in situ.	73
Figura 5.24	Desplazamiento de los picos principales en el plano (200) (Figura 5.11a) y en el plano (220) (Figura 5.11b) de $Ge_4Sb_1Te_5$ material en bulto al incrementar temperatura. Las líneas horizontales representan posición de los picos de GeTe.	74
Figura 5.25	Movimiento de la posición del pico en el plano (200) de $Ge_4Sb_1Te_5$ película.	75
Figura 5.26	Difractograma $Ge_4Sb_1Te_5$ película, sometido a un proceso de calentamiento-enfriamiento.	76
Figura 5.27	Análisis de posición de movimiento de picos para $Ge_4Sb_1Te_5$ en película sometidos a un proceso de calentamiento enfriamiento.	77
Figura 5.28	Difractograma Difractograma $Ge_4Sb_1Te_5$ bulto, sometido a un proceso de calentamiento-enfriamiento	78
Figura 5.29	Análisis de posición de movimiento de picos para $Ge_4Sb_1Te_5$ en bulto sometidos a un proceso de calentamiento enfriamiento.	78
Figura 5.30	Espectro de un difractograma realizado en el sincrotrón, para una muestra de $Ge_4Sb_1Te_5$ después de análisis de Rayos X con aumento de temperatura.	79
Figura 5.31	Muestras de en película de $Ge_4Sb_1Te_5$ después una medición de rayos X.	82
Figura 5.32	Dependencia de la resistividad DC con la Temperatura y medidas de capacitancia a frecuencias de 200Hz y 2000Hz en películas cristalinas de $Ge_4Sb_1Te_5$ con campo eléctrico externo de 2500 V/cm.	84
Figura 5.33	Superficie topográfica (a,d), Amplitud PFM (b,e) y fase PFM (c,f) de películas cristalizadas sin campo eléctrico (a-c) y con aplicación de un campo eléctrico externo de 2500 V/cm (d-f). Las flechas muestran uno de los dominios ferroeléctricos en las películas de $Ge_4Sb_1Te_5$	85

Índice de Tablas.

		Pág.
Tabla 1.	Valores de n de la cinética de crecimiento.	22
Tabla 2.	Composición atómica para las películas $Ge_4Sb_1Te_5$ a diferentes evaporaciones	38
Tabla 3.	Temperaturas de Cristalización $Ge_4Sb_1Te_5$ obtenidos por diferentes técnicas.	54
Tabla 4.	Distancias interplanares de $Ge_4Sb_1Te_5$ según el espectro del sincrotrón, y rayos X.	56
Tabla 5.	Mediciones de tamaño de grano.	60
Tabla 6.	Frecuencias calculadas para tamaño de de grano para $Ge_4Sb_1Te_5$ calentado hasta 265°C.	61
Tabla 7.	Tamaño de grano de $Ge_4Sb_1Te_5$ en película en SEM y AFM.	62
Tabla 8.	Comparación de distancias interplanares obtenidas en mediciones rayos X y sincrontrón.	80
Tabla 9.	EDS para muestras de $Ge_4Sb_1Te_5$ en película.	81
Tabla 10.	Porcentaje de pérdida de Sb en la muestra de $Ge_4Sb_1Te_5$ en película.	81

1. Introducción

Como consecuencia del rápido incremento de los requerimientos de almacenamiento de información digital, se llevado la tarea de buscar nuevos

dispositivos que cuenten con altas capacidades de almacenamiento, rapidez de lectura/escritura, han sido requerido por los mercados, esto ha traído el desarrollo de nuevos materiales.

Los materiales calcogenuros son de especial interés ya que ellos tienen un amplio uso en la electrónica moderna, optoelectrónica, óptica integrada, electrofotografia, celdas solares [1]. Semiconductores calcogenuros contienen al menos uno de los siguientes elementos: azufre, selenio o telurio.

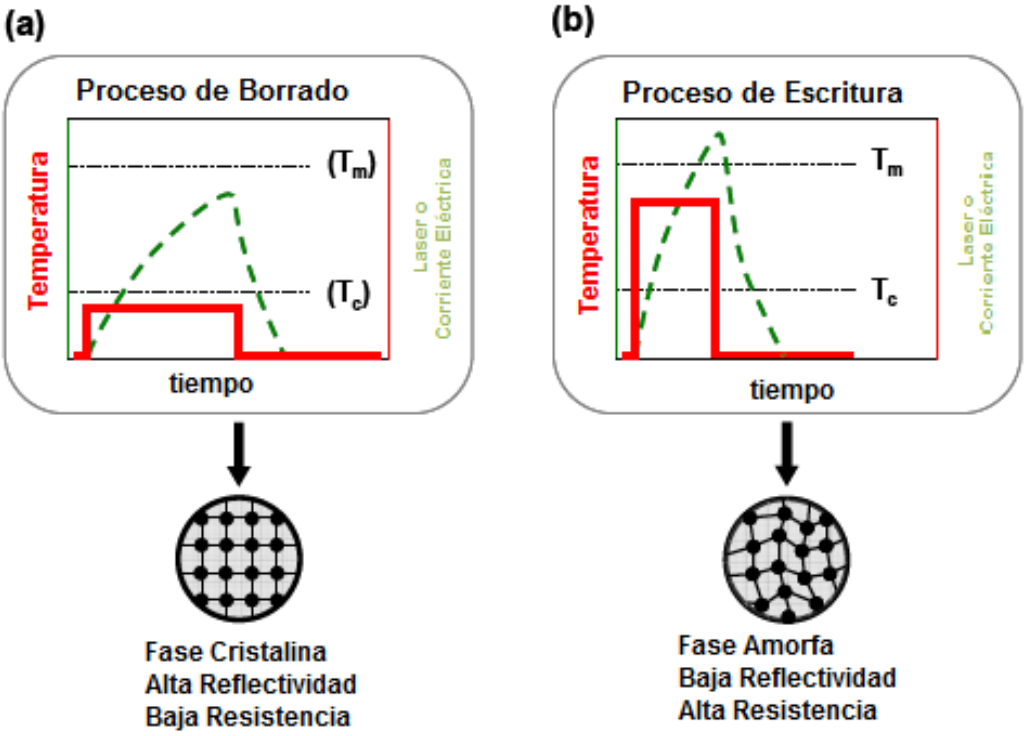


Figura 1.1 Principio de grabado de materiales con cambio de fase: a) un pulso óptico o eléctrico, calienta el material con cambio de fase sobre su temperatura de cristalización (Tc) pero por debajo de su temperatura de fusión (Tm). Este proceso da como resultado una baja resistividad y una alta reflectividad. B) El calentamiento del material sobre su temperatura de fusión Tm seguido por un enfriamiento muy rápido da como un resultado una alta resistividad y una baja reflectividad característico de la fase amorfa.

En los dispositivos de almacenamiento de datos como la muestra la figura 1.1, su función está basada en la transformación reversible del cambio de fase entre el estado amorfo y cristalino.

1.1 Memoria Óptica En un disco óptico, un bit de información, creado por un corto pero intenso pulso láser, está representado por un punto amorfo en un una

película cristalina. El pulso láser incrementa la temperatura local de la capa de almacenamiento sobre su punto de fusión y después es rápidamente enfriado a una velocidad de 10^9-10^{11} grados por segundo [2-4].

Para el borrado es este bit, la marca es recalentada por pulso de menor intensidad por un tiempo determinado, incrementando la temperatura de la capa de almacenamiento por encima de la temperatura de Cristalización pero debajo de la temperatura de fusión.

El tamaño de la marca hecha por el laser es determinada por la apertura de la lente y la longitud de onda del láser. En estos días, los diodos de los láser usadas en los CD tiene longitudes de onda de 780 a 650nm, mientras que para los DVD, es de 405 nm. [4, 5]

La nueva generación de memorias ópticas han propuesto utilizar laser azul-violeta con longitudes de onda de 405nm, esto provee un incremento de la densidad de almacenamiento en un factor de 2.5 con respecto del DVD, el cual utiliza el láser rojo. [6 ,7]

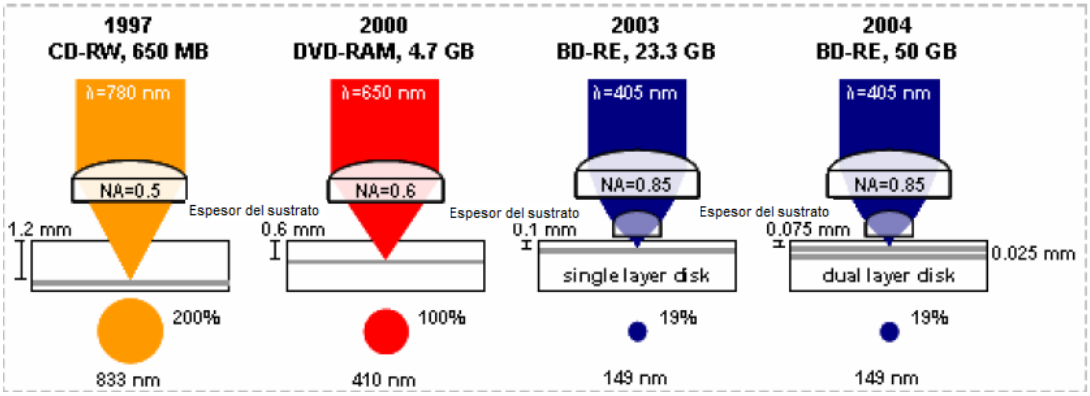


Figura 1.2 Evolución tecnológica de los materiales de grabación con cambio de fase, mostrando estructuras de discos y capacidad de densidad de datos. La longitud de onda del laser se reduce desde 780nm (red) hasta 405nm (blue-violet). La apertura numérica de la lente objetiva en el sistema incremente desde 0.5 hasta 0.85. El tamaño de la marca se reduce desde 800nm hasta 150nm.

La velocidad de transferencia de datos, en un medio óptico de reescritura está limitada por el tiempo que necesita para borrar (cristalizar) una marca amorfa (cerca de 50-100ns) y depende del espesor de la capa del material que tiene la propiedad de cambio de fase, mientras que el tiempo de la creación de una marca amorfizada es mucho más corto (aproximadamente 10ns) [8]. Por lo tanto, la cristalización de materiales con cambio de fase puede ser considerada una limitación para obtener una rápida trasferencia de datos. Este es el por qué, las recientes investigaciones se han enfocado en desarrollar nuevos materiales con un corto tiempo de cristalización para lograr una alta densidad de almacenamiento de datos.

Un disco óptico comercial, además de la capa activa de grabado, está formado por otras capas como lo indica la figura 1.3: dos capas protectoras (los compuestos ampliamente utilizados son ZnS o una mezcla de ZnS-SiO_2) envolviendo la capa activa, dos interfaces de uno cuantos nanómetros de espesor (GeN, SiC, Si_3N_4, AlO_xN_y, HfO_xN_y) [9] depositados en medio de las capas activas y de protección, finalmente este arreglo multicapa es cubierto un otra capa de metal (usualmente Ag o aleaciones de Al) actuando como espejo y repelente de calor.

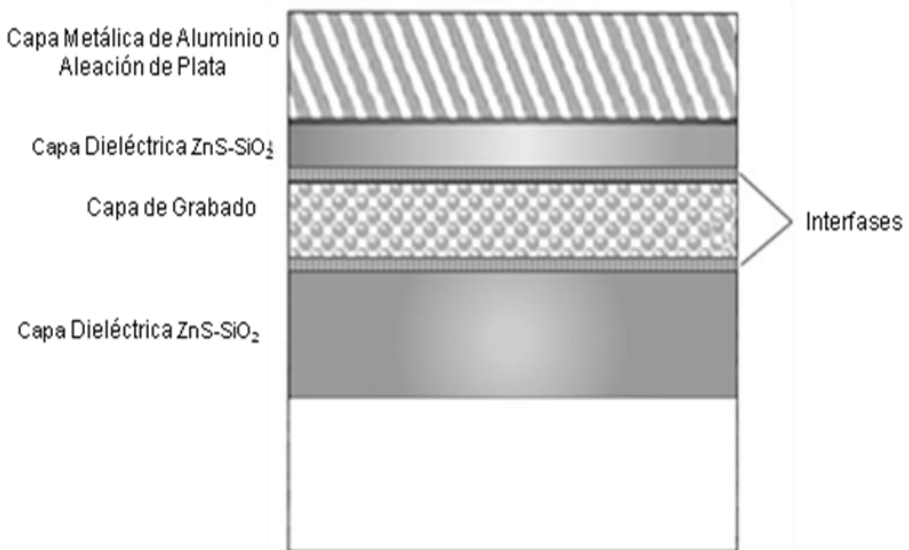


Figura 1.3 Estructura esquemática para discos de grabado óptico con cambio de fase.

Las capas dieléctricas tienen dos funciones principales: aislar la capa de cambio de fase del ambiente para evitar la oxidación y la segregación, y proteger el material de cambio de fase de la evaporación durante el proceso de escritura. Las delgadas capas de interface protegen al material de contaminación por difusión de sulfuro o de otros elementos presentes, en la capa dieléctrica reduciendo el número de ciclos de reescritura [10]. Particularmente, la contaminación puede pasar durante los procesos donde está presente una alta temperatura.

El espesor de la capa dieléctrica, interfaces y capa activa son generalmente optimizados para un buen contraste óptico (diferencia entre la reflexión de las fases amorfa y cristalina) y números de ciclos de sobre escritura, pero también es diseñado para producir una razonable velocidad de enfriamiento en un área localiza para la amorfización.

1.2 Memoria Eléctrica.

Los materiales de cambio de fase recientemente investigados para aplicaciones de almacenamiento de datos no volátiles, son llamados memorias de cambio de fase con acceso aleatorio (PRAM o PCRAM), memoria de calcogeruros con acceso aleatorio (CRAM) o Memoria Unificada Ovonic (OUM).

En estos dispositivos la diferencia de la resistencia eléctrica entre las fases amorfa y cristalina es utilizada como propiedad de grabación. Similar a los discos ópticos regrabables, la memoria eléctrica también utiliza el cambio reversible entre los estados amorfo y cristalino, utilizando pulsos eléctricos corto para lograr el cambio de fase. El estado de menor resistividad, el amorfo es utilizado como el bit de información.

La descripción figura 1.4, de la manera en que cómo se induce corriente para la cristalización de un material amorfo de cambio de fase aún es controversial. De acuerdo con literatura esta transformación puede ser explicada por dos distintos mecanismos físicos. El primer mecanismo, usualmente conocido como cambio en el umbral, de naturaliza electrónica aparece cuando el campo eléctrico excede 10^5 V/cm [8,10,11,13]. Cuando el voltaje del umbral V_{th} es rebasado, el material cambia rápidamente a un estado altamente conductivo con un diferencial de conductividad negativo tipo S.

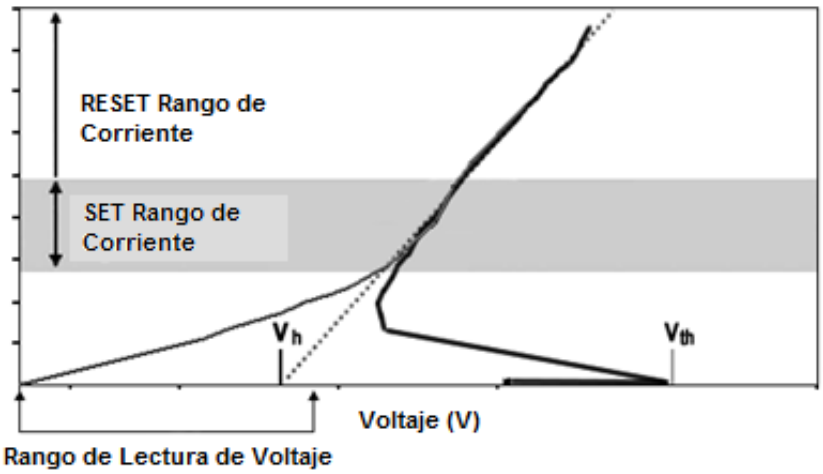


Figura 1.4 Características Transferenciales de una Memoria Eléctrica mostrando ambas condiciones Reset (amorfa, alta resistencia) y SET (cristalina, Baja resistencia). Mostrando los parámetros de: lectura/Reset/Set. V_h es el voltaje sostenido (el voltaje que cae a través del bulto en las regiones activas durante su programación) y V_{th} es el voltaje del umbral.

Solo cuando la resistividad de la fase amorfa decae, la corriente que pasa a través del dispositivo hace que este empiece a calentarlo, llevándolo a una transformación reversible correspondiente al cambio de fase, la transición de estado amorfo a estado cristalino [13].

Estos mecanismos han sido bien conocidos, pero han tratado de ser explicados en los siguientes términos: efecto Poole-Frenkel [14], ionización de impacto y recombinación vía alteración de pares de valencia.

La fase amorfa (RESET) es obtenida por un pulso corto de alta intensidad, tal que el material es calentado sobra su temperatura de fusión y rápidamente enfriado para llegar a su fase amorfa [11, 12].

La manera en la que se lee una memoria eléctrica es la siguiente: utilizando un pulso más bajo, que el empleado en el calentamiento para cristalización, se puede distinguir entre un alto (amorfa) y bajo (cristalina) estado de resistencia.

La figura 1.5 muestra una celda de un elemento con memoria de cambio de fase no volátil. La capa activa se encuentra en medio del la cabeza del contacto de metal y un electrodo vertical con una resistencia térmica

Las Memorias son programadas para cumplir 30-100 ns duración de pulso eléctrico a través de la celda, induciendo la fase de transición cerca de la capa del calcogenuro.

El transistor actúa como selector, llevando a la celda de corriente fuera de las fases de lectura y escritura. Una solución es usar diodos, transistores bipolares y MOSFETS como selectores [15,16]

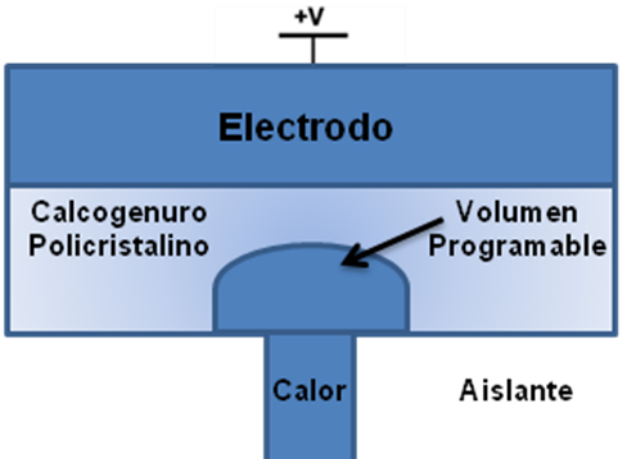


Figura 1.5. Diagrama esquemático de una celda típica OUM (acuerdo a la referencia [15,16])

Por lo tanto, los materiales potencialmente adecuados que en sus dos diferentes estados muestren un buen contraste entre sus propiedades ópticas y eléctricas son los calcogenuros basado en aleación de GeSbTe.

2. Antecedentes

S. Ovshinky [17], fue el primero en explorar esta transición amorfo-cristalino para las aleaciones de GeTeSbS, numerosas aleaciones de calcogenuros fueron examinadas para aplicaciones de cambio de fase. Estas aleaciones mostraron un rápido proceso de amorfización, pero requirieron largos tiempos de cristalización

en el orden de varios de cientos de nanosegundos lo que no es muy atractivo para una rápida operación de reescritura [18].

GeTe y GeTeSnAu fueron los primeros materiales que mostraron un corto tiempo de recristalizacion y un buen contraste óptico. Sin embargo el GeTe, mostró un tiempo de cristalización razonablemente corto debido a su compleja estructura cristalina. En general, los materiales que no cristalizan en una fase simple requieren tiempos de cristalización más largos, además de que muestran dificultades para aplicaciones prácticas.

La segunda generación de materiales de alta velocidad de cambio de fase fueron las aleaciones de Germanio-Antinomio-Telurio (GeTeSb), los cuales fueron descubiertos principalmente con composiciones a lo largo de la línea seudobinaria de GeTe-Sb_2Te_3 en el diagrama de fase de Ge:Sb:Te. Las combinaciones estequiometricas más comúnmente utilizadas son: $Ge_2Sb_2Te_5$, $Ge_1Sb_2Te_4$ y $Ge_1Sb_4Te_7$ [19].

Tales cambios de fases han sido usados en dispositivos de reescritura como CD-RW o DVD-RW (los cuales utilizan la diferencia de reflectividad de sus dos fases: amorfa y cristalina) y en estos días son investigados como dispositivos de almacenamiento de datos eléctricos no volátiles (utilizando la diferencia de resistividad sus dos fases). Más recientemente, una tercera generación de materiales basados en Sb:Te composiciones eutécticas han sido propuestos para aplicaciones de almacenamiento de datos eléctricos no volátiles, usados en discos ópticos que incluyen DVD+RW, DVD-RW, Blue-ray disk [20] y HD-DVD [21].

2.1 Materiales Estequimétricos

Entre la variedad de materiales de cambio de fase que han sido propuestos, las aleaciones con composición a lo largo de la línea pseudo-binaria de GeTe-Sb_2Te_3 (con composiciones estequimétricas) han llegado a ser ampliamente adoptados. Las capas de grabado de estos materiales tienen una alta velocidad de

cristalización, una buena diferencia de reflectividad y resistividad entre sus estados cristalino y amorfo, además de una buena estabilidad térmica.

El sistema GeTe-Sb_2Te_3 [22, 23] reporta que en equilibrio térmico, se tiene tres compuestos intermetálicos ternarios ($Ge_2Sb_2Te_5$, $Ge_1Sb_2Te_4$ y $Ge_1Sb_4Te_7$) pertenecientes a la serie homologa $(Ge\ Te)_n$-$(Sb_2Te_3)_m$ (donde n y m son enteros).

Además, otros compuestos intermetálicos como: $Ge_4Sb_2Te_7$ (n=4, m=1), $Ge_3Sb_2Te_6$ (n=3, m=1), $Ge_1Sb_6Te_{10}$ (n=1, m=3) $Ge_1Sb_8Te_{13}$ (n=1, m=4) han sido recientemente encontrados (Figura 6) [24,25]. Estos compuestos pueden ser descritos como una estructura cúbica cerrada con un empacamiento a-b-c-a-b-c-a-b-c periódico, donde el apilamiento de las capas de Ge, Sb, y Te difieren una de la otra [26]. Pero en memorias de cambio de fase solo las primeras tres aleaciones ($Ge_2Sb_2Te_5$, $Ge_1Sb_2Te_4$ y $Ge_1Sb_4Te_7$) se encuentra aplicación. Estas aleaciones tiene dos estructuras cristalinas: a baja temperatura FCC (como la sal común NaCl) y una estructura hexagonal a altas temperaturas. Cuando una película amorfa es calentada, la primera transición a la estructura FCC ocurre a temperaturas alrededor de 120-170°C, al aumentar su temperatura, esta película se transforma de su fase cúbica a una fase hexagonal estable cerca de los 200-250°C. La temperatura exacta de transición depende de la composición de la película. La estructura hexagonal permanece estable sobre un amplio rango de temperaturas desde -183°C hasta su punto de fusión 583-630°C dependiendo de su composición [27].

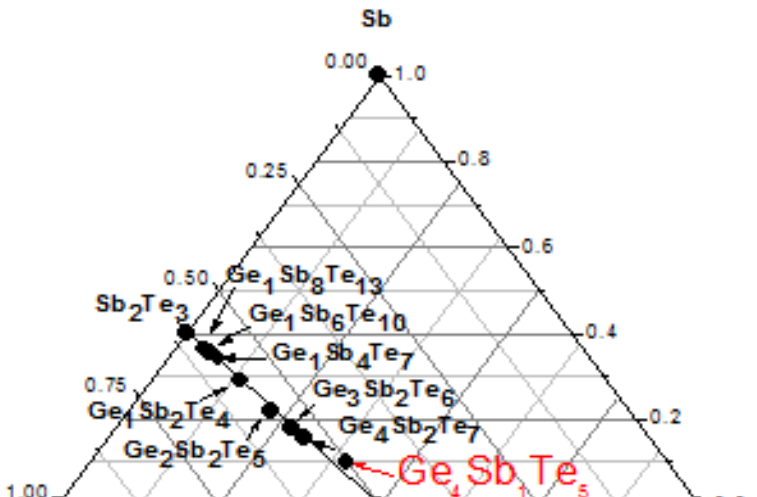


Figura 2.1. Diagrama de fase de Ge:Sb:Te

2.2 Material $Ge_4Sb_1Te_5$

Una nueva composición $Ge_4Sb_1Te_5$, por primera vez observado por Jesús González et al. [28] muestra solo una transformación al ser sometida a calentamiento: de amorfa a FCC. La existencia de esta nueva fase es de gran interés ya que para aplicaciones de grabación óptica esta estequiometria tiene el mayor contraste óptico entre sus estados amorfo y cristalino [29]. Además, que una sola fase es preferible para las aplicaciones de almacenamiento de datos, ya que no muestran ninguna separación de fases durante las operaciones de lectura, escritura y borrado de información [30].

La estructura exacta de este material no es clara, debido a que no pertenece a la serie homologa $(Ge\ Te)_n$-$(Sb_2Te_3)_m$, pero se encuentra cerca de la línea pseudo-binaria GeTe-Sb_2Te_3 . Coombs et al. [31] propusieron que esta aleación es una solución sólida entre GeTe y componente cerca de $Ge_4Sb_1Te_5$

Kato et al.[32] en 2004 compararon el proceso de cristalización de películas delgadas de $Ge_4Sb_1Te_5$ usando DRX, obteniendo la energía de activación la de transición con fase amorfa de fase cristalina FCC E_a = 1.13eV

Kato et al concluyeron que $Ge_4Sb_1Te_5$ comparado con $Ge_2Sb_2Te_5$ tienen una baja sensibilidad en la operación de borrado y una mejor estabilidad de datos para discos con materiales de cambio de fase [33]. De acuerdo con su análisis de difracción de rayos X figura 2.2, determinaron que la temperatura donde empieza la cristalización fue a 180°C, y que la fase FCC observada se mantuvo en un

intervalo de temperaturas de 180°C a 400°C, observando que no existe un desplazamiento en la posición de los picos en dicho intervalo.

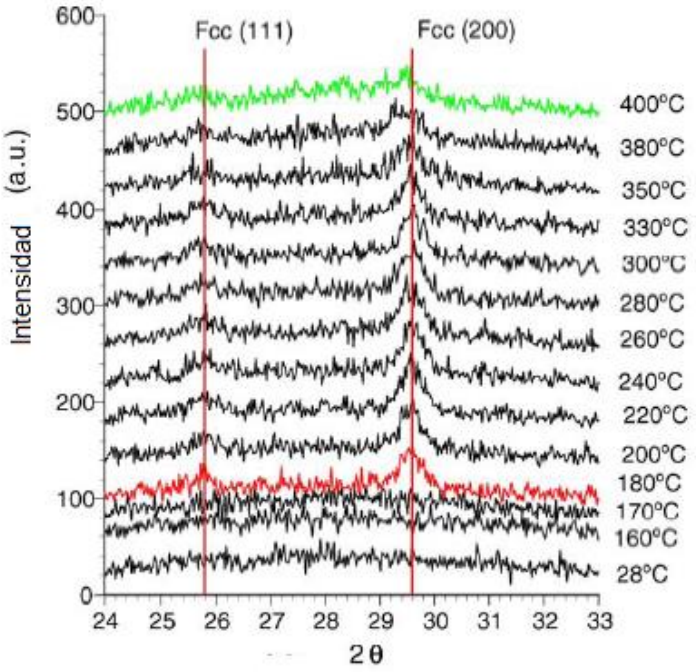


Figura 2.2 Patrones de difracción de películas de $Ge_4Sb_1Te_5$ (20nm) de 28°C hasta 400°C con una velocidad de calentamiento de 0.6°C/s.

Wamwangi [34] en 2002 correlacionó la cinética de cristalización de películas delgadas de $Ge_4Sb_1Te_5$. La resistividad superficial eléctrica de las muestras $Ge_4Sb_1Te_5$ decreció de 2 hasta 3.1 x10^{-5} Ω m encima de su temperatura de transición. La temperatura de transición varia en un rango de temperaturas de 167°C- 197°C con la velocidad de calentamiento (a mas alta velocidad de calentamiento, mayor la temperatura de cristalización). Corroborando por patrones de rayos X, el rápido cambio de resistividad a la transformación de material amorfo a una estructura cristalina FCC, estructura de roca de sal (a=5.974±0.0002Å). Estableciendo que la aleación $Ge_4Sb_1Te_5$ no forma una segunda estructura cristalina a altas temperaturas. Cuantificó y determinó la energía de activación en 3.48±0.12 eV usando el análisis de Kissinger.

En 2003 Morales et al. [35] reportaron la energía de activación de cristalización en $Ge_4Sb_1Te_5$ obteniendo un valor E_a=3.09 eV.

Utilizando la técnica DTA en 2006, Bahgat et al. [36]. caracterizaron muestras en bulto del material $Ge_4Sb_1Te_5$ encontrando que para esta aleación existe un pico endotérmico a 324°C atribuido a su temperatura de transición vítrea, mientras que su punto de fusión se encuentra a 655°C. Obteniendo en su trabajo la temperatura de transición ferroeléctrica, la cual se encontró a T_2=546°C y un cambio de estructura cristalina a T_1=530°C (Ver figura 2.3). Sin embargo el autor no explica el mecanismo de transición entre la fase ferroeléctrica y paraeléctrica

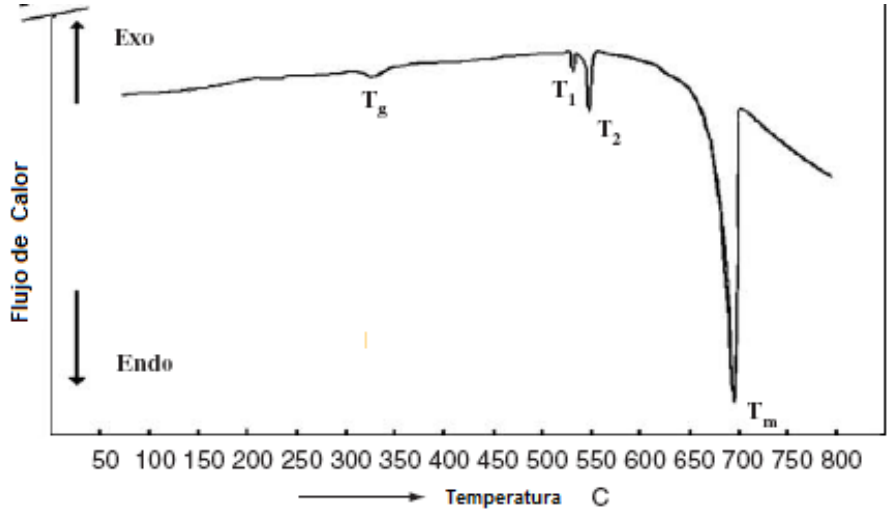


Figura 2.3 Esquema DTA para la muestra $Ge_4Sb_1Te_5$ con una rampa de calentamiento de 10°C/min

Además, sus mediciones de constante dieléctrica como función de la temperatura a una frecuencia de 60Hz mostraron que le material $Ge_4Sb_1Te_5$ presentó una transición de ferroeléctrica de primer orden figura 2.4a.

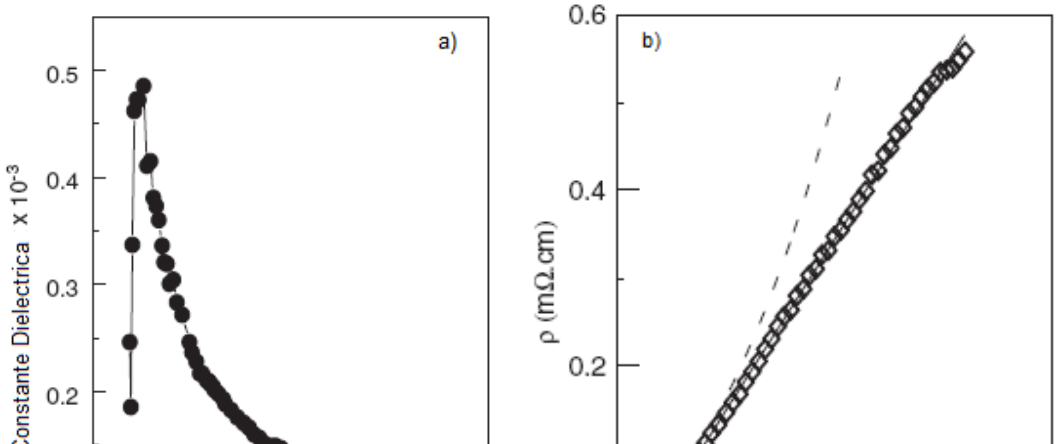


Figura 2.4 a) Representación de la constante dieléctrica como función de campo eléctrico aplicado a temperatura ambiente y una frecuencia de 60 Hz. b) Dependencia de la temperatura con la resistividad para la muestra $Ge_4Sb_1Te_5$.

2.3 Teoría de la Transformación de fase

La transformación de fase en reacciones heterogéneas de estado sólido suele estar descrita mediante mecanismo de nucleación y crecimiento de grano, mientras que las reacciones homogéneas se realizan principalmente por procesos de difusión, es decir que la transformación de fase se realiza simultáneamente en todo el arreglo sin dejar que exista una interfase. Eso es posible si la energía de nucleación decrece de tal modo que los núcleos sean pequeños pero que existan en todo el material permitiendo que la fase sea inestable y se transforme instantáneamente. Para el caso de que la transformación se realice sin cambio en la composición química se denomina transformación de fase controlada, como ocurre en la recristalización y en algunos otros procesos, pero para el caso de que si ocurra cambio en la composición del material el proceso está controlado por difusión y un claro ejemplo son las reacciones de precipitación por soluciones saturadas requiriendo transporte de átomos a largo alcance que entren y salgan de la región de crecimiento que permita la segregación.

Todos estos tipos de transformaciones son una base importante tanto en la investigación fundamental como en la aplicación técnica. Esto se debe a que en muchas aplicaciones tecnológicas los equipos de estado sólido requieren materiales que sean térmicamente estables en el tiempo y por supuesto en

fluctuaciones de temperatura durante su uso, la amorfización y cristalización de aleaciones o bien la recristalización de metales durante el trabajo de enfriamiento son solo algunos ejemplos representativos de este tipo de transformaciones.

La fracción de volumen transformado (x) puede ser calculada mediante un historial térmico utilizando diferentes técnicas experimentales, tales como: DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido), DTA (Análisis Térmico Diferencial), resistividad eléctrica, propiedades ópticas (reflexión y transmisión), TEM (Microscopio de Transmisión Electrónica), mediciones de dureza, difracción de rayos X (DRX), etc.

Desafortunadamente tanto en teoría como en la práctica los diferentes modelos y métodos para determinar los parámetros cinéticos está lejos de ser considerados universalmente. La relación cinética desarrollada independientemente por: Kolmogorov [37], John y Mehl [38], Avrami [40] y Yerofeev [41] (Ecuación JMAYK), ha sido ampliamente utilizada no solo para describir una gran variedad de transformaciones de estado sólido, sino también, en reacciones heterogéneas, tales como, descomposición sólido-gas.

La ecuación cinética JMAYK está basada en el concepto de “Volumen Extendido”, el cual consiste en genere un volumen dentro del material (amorfo) el cual ocupará la nueva fase formada (cristalina) en la ausencia de cualquier efecto externo e incluso de traslapes de fases transformadas en lugares adyacentes. Lo cual significa que es simplemente una relación de las leyes cinéticas de crecimiento.

Un cálculo extenso sobre la formulación de la ecuación cinética JMAYK fue realizada por Christian [42], el cual describe la evolución en el tiempo del volumen cristalino x en términos de la frecuencia de nucleación por unidad de volumen I_v y de la razón del crecimiento del cristal u, mediante la siguiente ecuación:

$$x = 1 - \exp\left[g \int_0^t I_v \left(\int_{t'}^t u \, d\tau \right)^m dt' \right] \qquad (1)$$

En donde:

g, es un factor geométrico que depende de la forma del crecimiento del cristal.

t, es el tiempo, m, es un entero o la mitad de un entero el cual depende del mecanismo de crecimiento y de la dimensión del cristal.

Por ejemplo, el crecimiento por interfase controlada y crecimiento del cristal (u) independiente del tiempo, m toma los valores de: 1, 2 y 3, para crecimientos de la fase en uno, dos y tres dimensiones respectivamente. Para el caso de crecimiento por difusión controlada, m toma los valores de ½, 1, 3/2, para crecimiento dimensionales respectivos.

Esta ecuación es válida bajo varias condiciones generales térmicos, a tal grado que no depende del tiempo inicial tanto para I_v como para u, la dependencia implícita del tiempo I_v[T(τ)] y u[T(θ)] pueden incluirse sin mayor problema. Por lo tanto, bajo condiciones isotérmicas y suponiendo una dependencia tipo Arrhenius para las velocidades de nucleación y crecimiento de grano se obtiene:

$$I_v = I_0 \exp\left(-E_N / \kappa_B T\right) \quad (2)$$

$$u(t) = u_0 \exp\left(-E_c / \kappa_B T\right) \quad (3)$$

Donde E_N y E_G son las energías de nucleación y de crecimiento respectivamente, k_B es la constante de Boltzman y T es la temperatura absoluta. Sustituyendo estos valores en la ecuación e integrando, se obtiene:

$$x = 1 - \exp\left[-\frac{g}{m+1} u_o^m I_o \exp\left(-\frac{E_N + mE_G}{\kappa_B T} \right) t^{m+1} \right] \quad (4)$$

Esta es la ecuación básica para el cálculo de la fracción de volumen. Redefiniendo constantes se obtiene la relación general propuesta por Avrami para transformaciones isotérmicas:

$$x = 1 - e^{-\mathrm{K}t^n} \quad (5)$$

Donde n es el exponente cinético y

$$\mathrm{K} = \mathrm{K}_0 e^{-E/\kappa_B T} \quad (6)$$

E es la energía de cristalización.

n es el exponente cinético con el cual se puede determinar el mecanismo de cristalización. En la Tabla 1 se define el valor de n y tipo de mecanismo de crecimiento en materiales amorfos

Tabla 1. Valores de n de la cinética de crecimiento

Tabla 1a. Cambios Polifórmicos, Precipitación discontinua, crecimiento controlado de interfase, etc.

CONDICION	N
Velocidad de nucleación aumentando	>4
Velocidad de nucleación constante	4
Velocidad de nucleación disminuyendo	3-4
Velocidad de nucleación igual a cero (saturación)	3
Nucleación en los bordes de grano, después saturación	2
Nucleación en la frontera de grano, después de saturación	1

Tabla 1b. Crecimiento de difusión controlada.

CONDICION	N
Todas las formas de crecimiento desde pequeñas dimensiones, Velocidad de nucleación aumentando	>2½
Todas las formas de crecimiento desde pequeñas dimensiones, Velocidad de nucleación constante	2½
Todas las formas de crecimiento desde pequeñas dimensiones, Velocidad de nucleación disminuyendo	1½ - 2½
Todas las formas de crecimiento desde pequeñas dimensiones, Velocidad de nucleación igual a cero	1½
Crecimiento de partículas de volumen inicial aceptable	1 - 1½
Agujas y láminas largas, pequeñas en comparación a la separación entre ellas.	1
Engrosamiento de cilindros largos (agujas)	1
Engrosamiento de muy largas láminas	½
Precipitaciones sobre dislocaciones (en muy temprana etapa)	≈2/3

2.4 Ferroeléctricidad

De acuerdo con Bagaht [34] el material $Ge_4Sb_1Te_5$ en bulto tiene propiedades ferroeléctricas. Razón por la cual se hace una pausa para hablar de materiales ferroléctricos.

Un cristal ferroeléctrico es aquel que muestra un momento dipolar, polarización espontanea, en ausencia de un campo eléctrico exterior, y por debajo de una

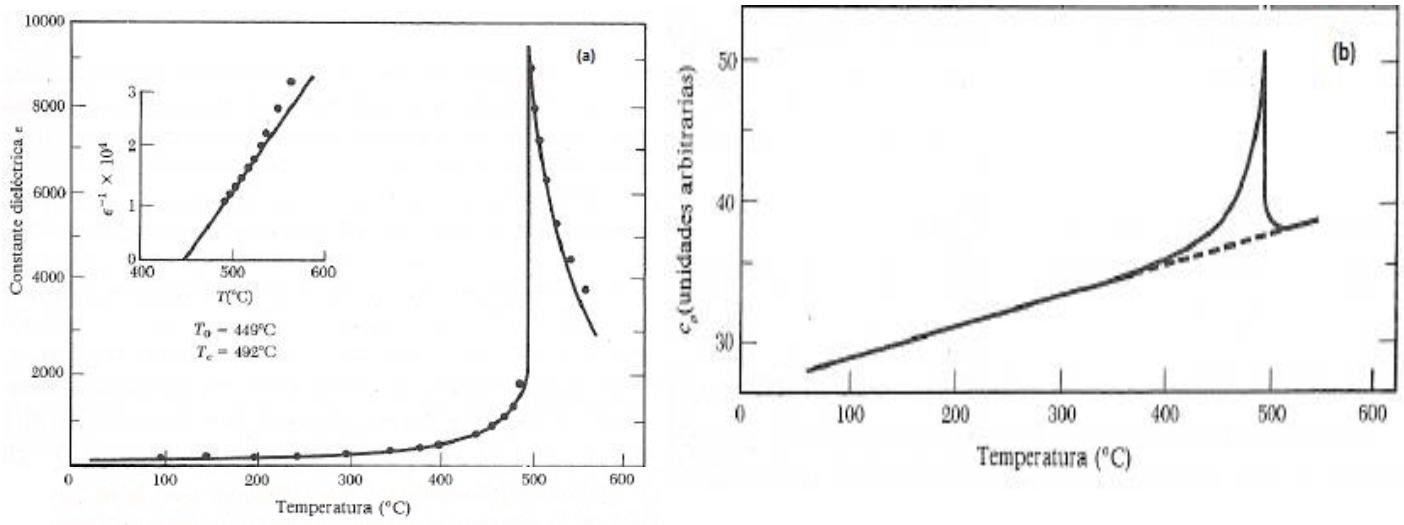
cierta temperatura, además es posible revertir la dirección de polarización aplicando campo eléctrico.

La transición al estado ferroeléctrico es un fenómeno cooperativo que se acompaña por un calor específico anómalo o por un calor latente. A la temperatura de transición la red se distorsiona espontáneamente hacia una estructura más complicada y de más baja simetría que posee un momento dipolar permanente.

La temperatura de transición T_c es la temperatura por encima de la cual desaparece la ferroelectricidad, generalmente asociada con un cambio de estructura cristalina, y el cristal se vuelve paraeléctrico con una disminución rápida de ε al aumentar T de acuerdo con la ley de Curie-Weiss:

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_C} \qquad (8)$$

En la figura 2.5 se puede observar claramente la variación de la constante dieléctrica de un material ferroeléctrico con la temperatura y de cómo ésta depende de la estructura cristalina del material, tal y como podemos apreciar indirectamente viendo la variación de la capacidad calorífica con la temperatura (la capacidad calorífica es un indicador de los cambios que se producen en la estructura cristalina del material).



igura 2.5 a) Variación de la constante dieléctrica dependiente de la temperatura. b) Calor específica del PbTiO3

Pueden distinguirse dos grupos principales de materiales ferroeléctricos

- Transición **orden-desorden**: transición asociada a la ordenación de iones y suele presentarse en cristales con enlaces de H en los que el movimiento de los protones está relacionado con la propiedades ferroeléctricas
- Transición de **desplazamiento**: transición asociada al desplazamiento de una sub-red de iones de un tipo con respecto a otra sub-red. Este incluye estructuras cristalinas similares a la perovskita. El cristal ferroeléctrico más simple es GeTe.

En el estado ferroeléctrico el centro de la carga positiva no coincide con el centro de la carga negativa.

2.4.1 Teoría Transición de Desplazamiento

Dos puntos de vista contribuyen a la compresión de las transiciones de desplazamiento ferroeléctrico.

1.- Catástrofe de polarización

La polarización crece exageradamente en alguna condición crítica, pues el campo eléctrico local que la causa supera la fuerza de restauración elástica del material. Se ve limitada por fuerzas de orden superior. De la relación Clausius-Mossotti, se tiene en estos casos una constante dieléctrica dada por:

$$\varepsilon = \frac{1 + \frac{3\pi}{3}\sum N_i \alpha_i}{1 - \frac{4\pi}{3}\sum N_i \alpha_i} \qquad (9)$$

Donde:

α es la polarizabilidad iónica y electrónica de un ion tipo i y N_i es el número de iones de este tipo por unidad de volumen..

Tal constante se vuelve infinita, por lo que permite una polarización finita cuando:

$$\sum N_i \alpha_i = \frac{3}{4\pi} \qquad (10)$$

La ecuación (10) es la condición para la catástrofe de polarización.

Es posible escribir la constante dieléctrica como:

$$\varepsilon \approx \frac{\delta}{T - T_C} \qquad (11)$$

Que se acerca a los datos experimentales en el estado para eléctrico como lo muestra figura 2.6

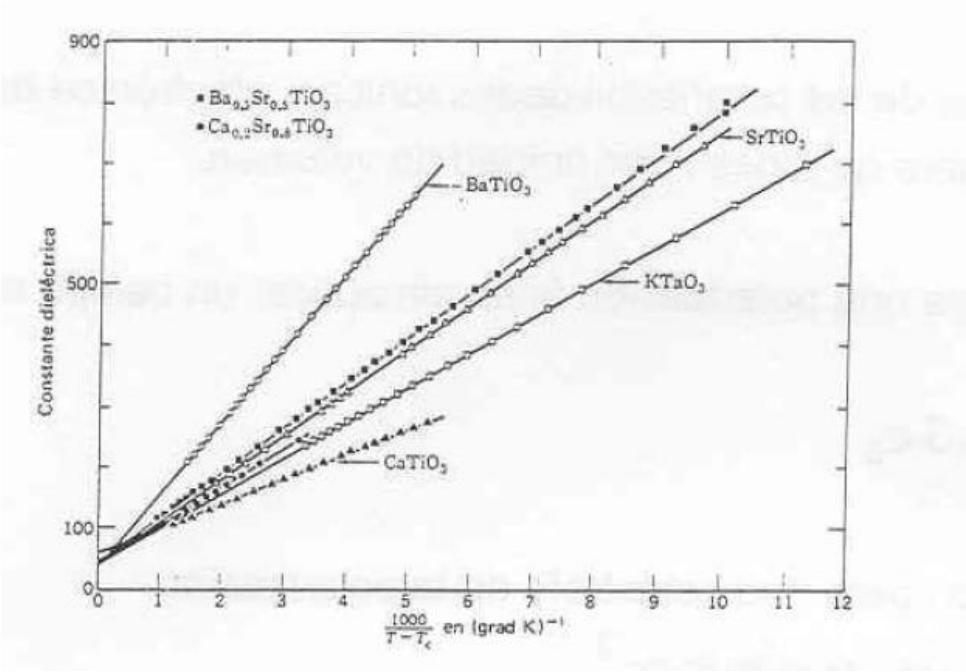


Figura 2.6 Constante dieléctrica en función 1/(T-Tc) en el estado paraeléctrico (T>Tc) para varias perovskitas

2.- Teoría de Landau de transición de Fase

Lev Laudau sugiere cambios de fase de primer y segundo orden, que dependen del "principio de simetría" del material. La transición de primer orden presenta una discontinuidad estructural entre ambas fases, impidiendo esto que sea continua al igual que medida de orden con calor latente (es decir durante la transición, el sistema entrega o absorbe energía típicamente grande). Durante el proceso la temperatura del sistema permanece constante. Si el cambio de fase es continuo, es decir que hay un punto en que ambas fases coexisten y no se pueden diferenciar, la transición es de segundo orden y su medida de orden es continua. Punto crítico, sin calor latente.

En una transición de fase continua (en el punto crítico), Wilson, Fisher y Kadanoff [43] sugirieron que las propiedades físicas de cualquier sistema son iguales, sea cual sea su naturaleza.

Las interacciones dominantes son aquellas de largo alcance, sin que trasciendan las individuales entre átomos o moléculas. Un superconductor en su etapa de transición presentará las mismas propiedades termodinámicas que el vapor de agua al sufrir una transición de segundo orden.

La teoría de Landua busca describir el comportamiento del parámetro de orden en ferroeléctricos (polarizabilidad) basándose en 3 premisas:

- ✓ Las transiciones de fase se deben al orden interno del cristal, el que es medido por la polarizabilidad espontánea.
- ✓ La polarizabilidad es igual a cero justo en el punto crítico del sistema (temperatura de Curie) y diferente a cero en temperaturas menores.

- ✓ El potencial termodinámico del cristal (energía libre de Gibbs) pude expandirse en serie de Taylor en la polarización, alrededor del punto crítico del sistema.

4.2 Histéresis

Se inicia con un cristal ferroeléctrico con un número igual de dominios en direcciones opuestas. Se aplica un campo eléctrico con dirección de uno de los ejes cristalográficos. Los dominios más paralelos al campo crecen a expensas de los más antiparalelos. Ver figura 2.7

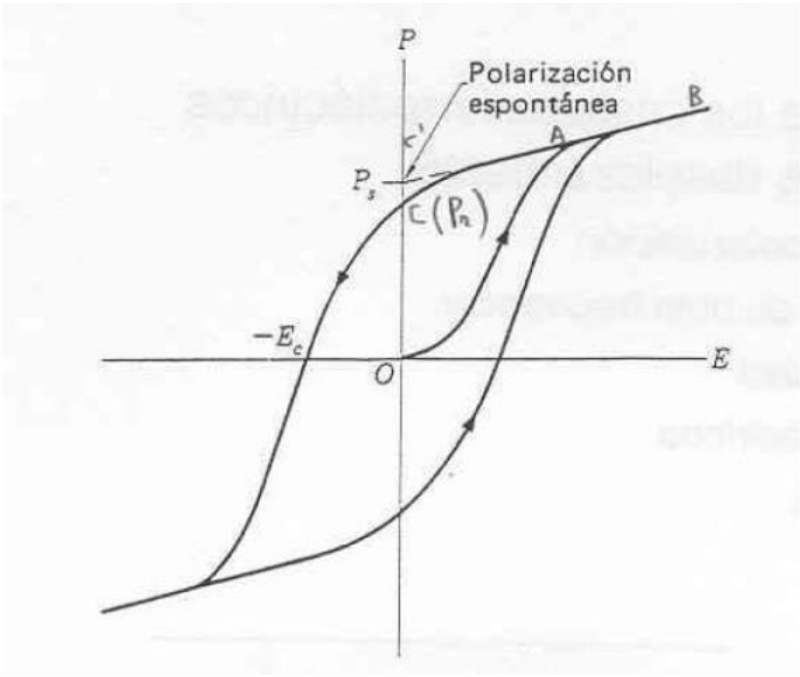


Figura 2.7 Ciclo de histéresis ferroeléctrico asociada a la presencia de dominios. La extrapolación de la línea AB define la polarización espontanea P_s, en esta región el material actúa como un único dominio, y la intersección con el eje "y" define la remanencia P_r y con el eje "x" la coercitividad E_c.

Al incrementarse el campo, la polarización total aumenta rápidamente, hasta el punto de saturación, que es cuando el cristal está compuesto por un solo dominio. El cristal normalmente se alarga en dirección de la polarización al llegar al punto de saturación. Cuando el campo se regresa a cero, varios dominios mantienen su orientación, de forma que la polarización no regresa a cero (polarización remanente). Es necesario aplicar un campo opuesto al primero para regresar al cristal a un estado de polarización cero. A este campo se le llama campo coercitivo.

2.4.3 Dominios Ferroeléctricos

Los cristales ferroeléctricos están compuestos por dominios, regiones dentro de las cuales la polarización tiene la misma dirección y es distinta en las regiones adyacentes. La figura 2.8 muestra el hecho que implica que la polarización neta del cristal depende de la diferencia entre los volúmenes de los dominios con dirección hacia arriba o hacia abajo.

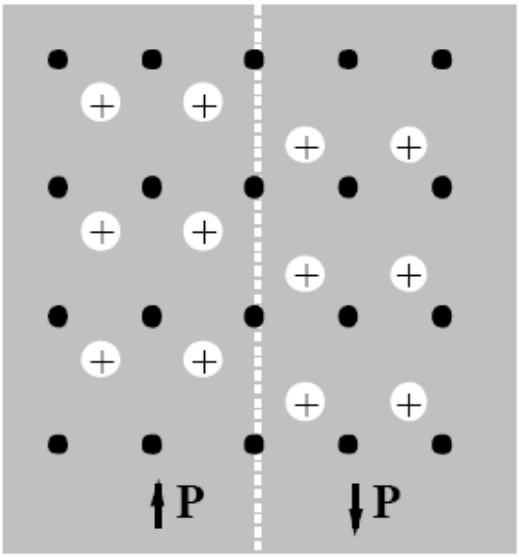


Figura 2.8 Esquema de átomos desplazados en un lado de la frontera entre los dominios polarizados en direcciones opuestas en un cristal ferroeléctrico.

La polarización de un material ferroeléctrico es la suma pesada de las polarizaciones de sus dominios. Se denomina pared de dominio a la frontera entre dos de ellos; la modificación de estas fronteras modifica el momento dipolar total del cristal.

2.5 Propiedades Ferroeléctrica de GeTe

Es bien sabido que GeTe es el ingrediente básico para las aleaciones pseudobinarias de GeTe-Sb_2Te_3 empleadas como medio activo en dispositivos de almacenamiento óptico, explotando su efecto de cambio de fase [45].

GeTe es un material ferroeléctrico diatómico con una transición de que estructura ferroeléctrica-paraeléctrica de 377- 437°C, ver figura 2.9 [46], dependiendo de varios factores: como su composición exacta y efectos de tamaño.

A temperaturas altas, GeTe posee un alta simetría estructura NaCl FCC (grupo espacial F3m), por debajo de su temperatura Tc, este se estabiliza en una estructura ferroeléctrica de baja simetría que existe como una estructura rombohedrica (grupo espacial R3m) con los iones de Ge y Te desplazados de los sitios que ocuparían los átomos en una estructura FCC. La transición ferroeléctrica está caracterizada por suave desfasamiento del centro del la red, propagándose en la dirección [111] y congelando en un desplazamiento relativo a la subredes del cristal [47]. Debido a que su Tc ~ 471°C, a temperatura ambiente GeTe existe como un material ferroeléctrico con 2 átomos por celda primitiva.

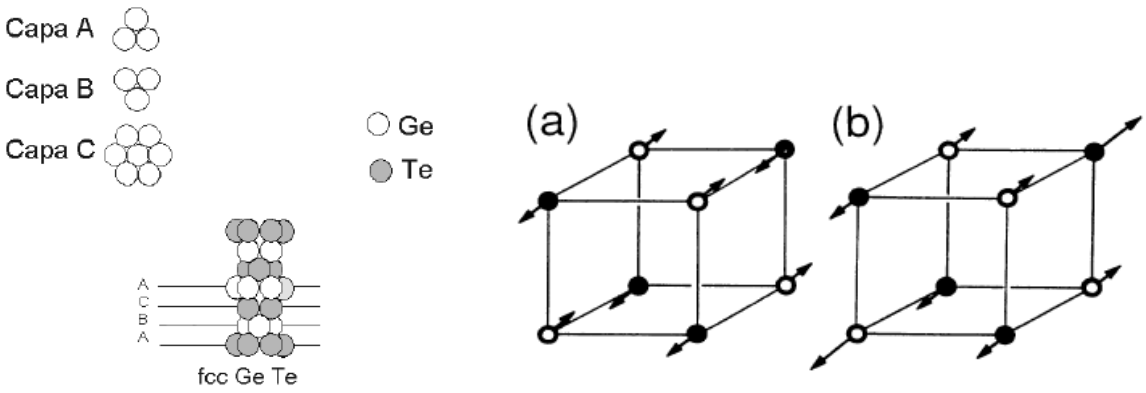


Figura 2.9 Estructura Cristalina de Ge:Te [45] a bajas temperaturas la estructura romboédrica del GeTe es obtenida por dos distorciones independientes de la estructrura NaCl: a) desplazamiento relativo de Ge y Te en las subredes por el a_0(111) y b) corta a lo largo de [111] reduciendo el ángulo romboédrico hasta 60°

2.5.1 Resistencia DC GeTe

Baggart [34] confirmo que aleación GeTe tiene un comportamiento de un metal conductor el cual puede ser explicado por la regla de Matthiessen [48,49]. Ver figura 2.10, cabe señalar que la resistividad aumenta con la temperatura. Estos resultados son consistentes con lo publicado por Chopar y Bahl en 1970 [50] para aleaciones de GeTe. Ellos afirmaron que, GeTe es un semiconductor degenerado tipo p con un nivel de Fermi el cual se extiende en la interior de la banda de valencia y origina la degeneración debido a la alta conductividad y a la alta concentración de huecos. Esto no es debido al solapamiento entre la banda de conducción y la banda de valencia, en realidad se debe a la ionización de las vacancias de los átomos de Ge [50]. Esperando que GeTe tuviera un comportamiento aproximado a un metal. Con estas bases, encontraron que la concentración de huecos es independiente de la temperatura, y ambos, conductividad y movilidad son inversamente proporcionales con la temperatura [50].

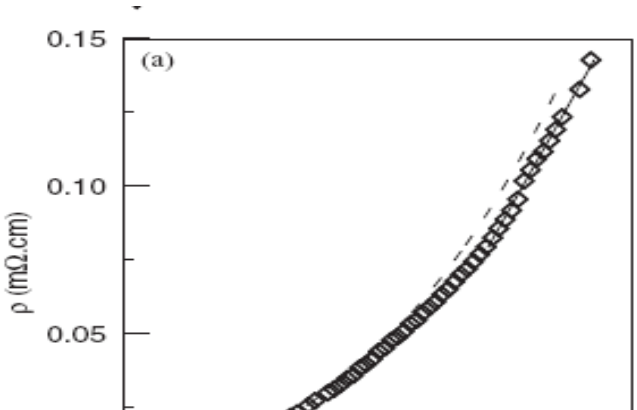


Figura 2.10 Dependencia de GeTe temperatura con resistencia DC

Conclusión de Antecedentes

1. Mecanismo de cristalización no conocido en material $Ge_4Sb_1Te_5$.

2. La energía de activación de transición fase amorfa a fase cristalina reporta en la literatura que tiene una dispersión entre 1 y 3.48 eV.

3. Mecanismo de transición ferroeléctricos-paraeléctrico para $Ge_4Sb_1Te_5$ no tiene explicación.

3. OBJETIVO

Investigar la cinética de transformación de fase (amorfo/cristal), propiedades eléctricas y ópticas de películas delgadas y en bulto, de la composición $Ge_4Sb_1Te_5$.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparación de películas delgadas sobres sustratos de vidrio y silicio con composiciones $Ge_4Sb_1Te_5$ mediante la técnica de evaporación térmica y mediciones de composición usando análisis EDS.
- Estudio de la cinética de transformación de fase en películas delgadas con composición $Ge_4Sb_1Te_5$ durante procesos isotérmicos e isocinéticos mediante técnicas, reflexión óptica y difracción de rayos X.
- Estudio mecanismo transformación de transición ferroeléctricos-paraeléctrico en películas y bulto usando DSC, espectroscopia de impedancia y AFM.

4. Materiales y Métodos

4.1 Preparación de Películas $Ge_4Sb_1Te_5$

Uno de los puntos que hay que tener cuidado es el de contar siempre con sustratos de los cuales estén totalmente libre de contaminantes, impurezas e imperfecciones en su superficie, ya que estos factores pueden afectar seriamente el comportamiento del material depositado. Por tal motivo a continuación se describen los pasos a seguir para que los sustratos cumplan con el mínimo requisito:

Material

1. Portaobjeto Corning
2. Jabón ALCONOX
3. Acetona
4. Xileno
5. Etanol
6. Acido Nítrico HNO_3 al 25%
7. Agua Desionizada

Además de contar con un baño ultrasónico marca Bransonic modelo 2510R-MT, celdas porta objetos, una plancha de calentamiento marcha Thermolyne modelo Sp18425 y un equipo de secado de sustratos a temperatura ambiente de nitrógeno (N_2).

Limpieza de Sustratos

1. Lavar los portaobjetos con jabón y enjuagarlos con agua corrientes, así mismo enjuagarlos con agua desionizada y sumergirlo con agua desionizada dentro de un celda portaobjetos para posteriormente meterlos al baño ultrasónico por 10 minutos.
2. Enjuagarlos con etanol y sumérgelos en una mezcla de acetona-xileno-etanol 1:1:1, para después meterlos en el baño ultrasónico por 10 minutos.
3. Enjuagarlos con etanol y sumergirlos en una mezcla de acetona y meterlos en el baño ultrasónico por 5 minutos.
4. Repetir el paso 3 pero ahora todo con etanol.
5. Por último secarlos con nitrógeno.

Ataque Químico

El ataque químico tiene como función eliminar todas las impurezas que puedan haber quedado las cuales no pudieron ser removidas con la simple limpieza, así como también eliminar la rugosidad de la superficie del sustrato debido al proceso de su fabricación, tratando siempre que el ataque químico no exceda y resulte contraproducente, para este proceso se realizaron los siguientes pasos:

1. Una vez secos los sustratos se sumergieron en una solución de HNO_3 con H_2O a 1:3, y calentarlos hasta el punto de ebullición de la solución durante media hora.
2. Dejarlos enfriar y enjuagarlos con agua desionizada.
3. Por último enjuagarlos con etanol y sumergirlos en etanol dentro de un recipiente especial para su posterior aplicación.

Dejar los sustratos limpios sumergidos en etanol, aseguran sustratos libres de polvo e impurezas que pueden adherirse del medio ambiente antes de ser ocupados. Al momento de la utilización del sustrato se extrae del recipiente y se seca a temperatura ambiente con nitrógeno.

4.2 Preparación de Películas por Evaporación Térmica

Utilizando los sustratos limpios y secos, estos se colocar en la base superior del sistema de evaporación térmica tal como lo muestra la figura 3.1, posteriormente se coloca el material activo de $Ge_4Sb_1Te_5$ (0.032g) en la chalupa de tungsteno que se encuentra dentro de la cámara de vacío, posteriormente se coloca la base superior y se verifica que se encuentren totalmente sellada.

Figura 4.1 Sistema de Evaporación Térmica

Se sujetan los cables a la tapa superior los cuales proporcionarán la corriente eléctrica necesaria para elevar la temperatura del material y sublimarlo. De igual forma se colocan los accesorios que proporcional los valores de diferencia de potencial (V), intensidad de corriente (A) y de la temperatura (°C).

Una vez instalados todos los accesorios, se inicia haciendo vacio en la cámara con la ayuda de una bomba turbo molecular la cual genera vacios de hasta 5 10^{-6} bar aproximadamente en un tiempo de 100 min. La temperatura de fusión del material es de alrededor de 655°C [34], el voltaje utilizado fue de 400 -450 mV, con un tiempo de depósito de 10 hasta 30 min, respectivamente, obteniendo películas sobre vidrio y silicio. Las muestras obtenidas sobre silicio fueron usadas principalmente para determinar la composición química en las películas, mediante la técnica de espectroscopia de energía dispersa (EDS) obteniéndose las siguientes composiciones:

Tabla 2 Composición atómica para las películas $Ge_4Sb_1Te_5$ a diferentes evaporaciones

Tratamiento	Ge, at. %	Sb	Te	Espesor de película, nm
Ev1	41.8	10.14	48.06	**288**
Ev2	40.57	8.62	50.81	**342**
Ev3	**36.29**	**13.38**	**50.33**	**631**

Los resultados de difracción de rayos X muestran que todas las películas obtenidas con estas composiciones están depositadas en la fase amorfa.

Otros equipos que se obtuvieron para la caracterización del material fueron:

- ☑ Difracción de Rayos X (DRX), PANALYTICAL X”pert Pro.
- ☑ Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS) para medir la composición química de las películas delgadas y tamaño de grano JEOL JSM-7491-F con el software Imagen Pro.
- ☑ Microscopia de Fuerza Atómica VEECO Instruments Multimode IVA para medir tamaño de grano y respuesta piezoeléctrica.

- ☑ Microscopio Electrónico de Transmisión CM200 Phillips, para obtener morfología del material, tamaño de granos a diferentes temperaturas y patrones de difracción.
- ☑ Dc 4 puntas.
- ☑ Espectroscopia de Impedancia.
- ☑ Reflectancia óptica.

4.3 Técnicas de caracterización

4.3.1Espectroscopia de Impedancia

La espectroscopia de impedancia (EI) es un método muy conocido, el cual es ampliamente usado en electroquímica y para la investigación de estructuras policristalinas [51]. Sin embargo, desde nuestro conocimiento la espectroscopia de impedancia no ha sido aplicada para el estudio de la modificación estructural en materiales amorfos, específicamente calcogenuros GeSbTe. Por esta razón se describe a continuación las principales interpretaciones de las mediciones de impedancia.

La espectroscopia de impedancia es un método de caracterización de las propiedades eléctricas de los materiales y de sus interfaces [51]. La impedancia es por definición una cantidad compleja que depende de la frecuencia. Se obtiene del cociente de un voltaje alterno aplicado y una corriente medida o viceversa.

$$Z(w) = \frac{V(w)}{I(w)} = |Z|e^{j\theta} = |Z|\cos\theta + j|Z|\sin\theta = Z' + jZ'' \quad (12)$$

Existen otras representaciones derivadas de la impedancia Z y que en general se denominan inmitancias. Principalmente se tiene a la admitancia Y, al Modulo M y a la permitividad dieléctrica E.

Cuando se realiza una medición por espectroscopia de impedancia en un sistema se pueden determinar una gran variedad de procesos fundamentales [52]

(generados por una estimulación eléctrica) como por ejemplo transporte de carga, fenómenos de oxidación-reducción, fronteras de grano, defectos, corrosión, porosidad, etc.

Sin embargo desde nuestro conocimiento, nadie ha aplicado el método de impedancia para la investigación de materiales calcogenuros. Las mediciones de impedancia se realizaron con un Analizador Agilent Impedance figura 3.2, en el rango de frecuencia de 40hz – 110 Mhz. La amplitud de la señal de medición fue de 200 mV-500 mV para estructuras planares y de 10 mV para estructuras de placas paralelas.

Para realizar estas medidas, se construyó un sistema especial de medición *in situ* de la impedancia eléctrica, temperatura, la transmisión y la reflexión de luz de la película delgada a temperatura controlada. Ver Fig. 3.3

Figura 4.2 Analizador Agilent Impedance y celda para medición en vacio

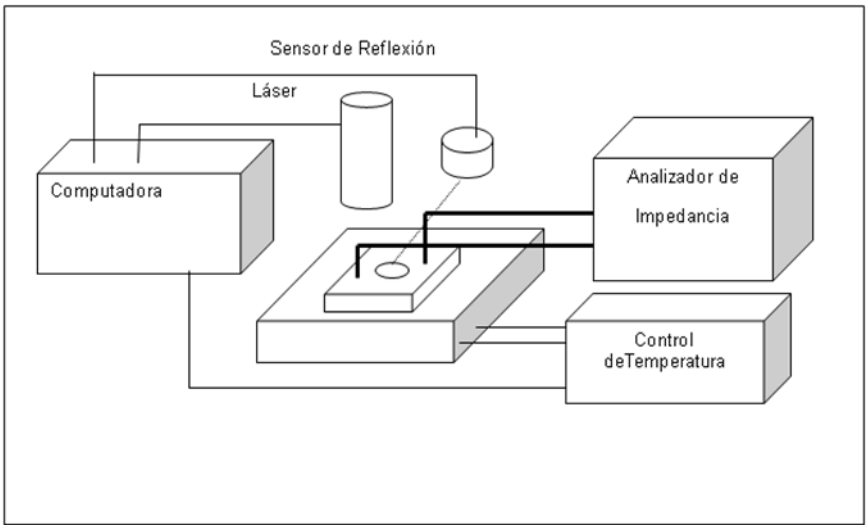


Figura 4.3 Celda para medir reflexión, transmisión e impedancia

La celda consta de una resistencia que establece la temperatura de trabajo. Esta resistencia es controlada por un control de temperatura que permite calentar a una razón de calentamiento específico y además permite obtener una temperatura constante en mediciones isotérmicas. El tamaño de la resistencia es de [7 cm X 7 cm X 1 cm]. La resistencia tiene un hoyo en el centro de un diámetro de 2 mm^2 por donde se puede medir la transmisión de luz láser. La resistencia está montada en una placa de asbesto para evitar que la temperatura de la resistencia caliente demasiado a la estructura de soporte. Se tienen dos o cuatro contactos en forma de aguja a una presión constante dada por resortes ajustables con tornillos. Estos contactos se colocan encima de la muestra para medir la impedancia eléctrica. La entrada del Analizador de Impedancia HP 4294A se conectan a estos contactos. También cuenta con un láser de 4mw, el cual se posesiona arriba de la muestra (por medio de soportes) aproximadamente a unos 10 cm de la celda para evitar calentamiento del láser. El rayo láser se apunta a la muestra y la luz reflejada es atrapada por un sensor de luz de silicio. La luz láser transmitida que atraviesa la muestra y sale por el hoyo de la resistencia es atrapada por otro sensor de luz de silicio. Cerca de la muestra se tienen dos termopares tipo K para medir la temperatura, un termopar está conectado al control de temperatura y el otro se utiliza para monitorear la temperatura de la muestra en una computadora.

El valor de la temperatura de la muestra y el valor de la reflexión y transmisión de luz es adquirido en una computadora por medio de una tarjeta de adquisición de datos. Se desarrollo un programa especial para graficar y guardar los datos en un archivo. El archivo de datos que se guarda consta de 4 valores: tiempo, temperatura, reflexión y transmisión de luz láser.

Para determinar que sé está midiendo la temperatura correcta se calibró la celda con Indio y con Estaño. El Indio tiene una temperatura de fusión de 156.6 ^{o}C y el Estaño una temperatura de fusión de 221.1^{o}C. Se hicieron los ajustes necesarios para que el valor de la temperatura medida correspondiera a los puntos de fusión de los elementos mencionados.

4.3.2 DC Resistencia

Existen varias formas para medir el valor de la resistividad en un material. La técnica de medición varía según la posición y el número de contactos a usarse sobre el material en estudio. Dentro de los más conocidos se encuentran:

a) Método de dos puntas.
b) Método de cuatro puntas colineales.

El método que se utilizo para describir los comportamientos eléctricos es el método de cuatro puntas colineales. La técnica de las cuatro puntas, que están ligeramente espaciadas entre si y linealmente organizadas, la corriente es aplicada en las terminales exteriores y el voltaje puede ser medido entre los contactos interiores. Esto hace despreciables los valores agregados de la resistencia de los contactos metálicos (R_m) y la resistencia entre el contacto y la superficie del semiconductor (R_c). Normalmente esta técnica es aplicable a muestras con un grosor superior a un micrómetro pero funciona muy bien para medir películas más delgadas, ya que estas pueden ser perforadas por las puntas.

Aparato utilizado para la medición 4 puntas:

Una técnica para medir la resistividad o conductividad en DC de películas amorfas y películas policristalinas es la denominada de 4 puntas colineales [53]. Esta técnica tiene la ventaja de que no utiliza contactos óhmicos en la superficie de la película. La Figura 3.4 muestra el arreglo de cuatro puntas colineales.

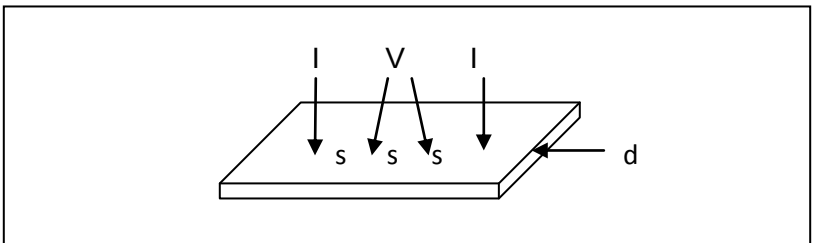


Figura 4.4. Arreglo de cuatro puntas colineales para medir conductividad en DC.

La resistividad para un arreglo de 4 puntas colineales se calcula por medio de la ecuación (13):

$$\rho = \frac{V}{I} * \left(\frac{\pi * d}{\ln 2} \right) = 4.5324 * d * \left(\frac{V}{I} \right) \quad (13)$$

Donde d es el grosor de la película.

Figura 4.5 Sistema 4 puntas colineales.

4.3.3 Reflexión óptica

Las mediciones de reflexión óptica se realizaron en celda de reflexión (figura 3.6) La reflexión óptica es una técnica que se utilizó para determinar la temperatura de cristalización (en mediciones isocinéticas) y el volumen fracción de fase cristalina en mediciones isotérmicas.

El modelo utilizado para determinar la fracción de volumen cristalino mediante la técnica de reflexión óptica es el denominado “modelo lineal”, el cual consiste en considerar que la intensidad de reflexión es directamente proporcional a la fracción de volumen cristalino, esto es [54]:

$$x = \frac{R(T) - R_a}{R_c - R_a} \qquad (14)$$

Donde *Ra* y *Rc*, son las intensidades de reflexión obtenidas para la fase amorfa y para la fase cristalina, respectivamente. Estos dos valores varían para cada muestra por lo que se tienen que determinar a partir de los cambios observados en las graficas obtenidos de reflexión contra temperatura.

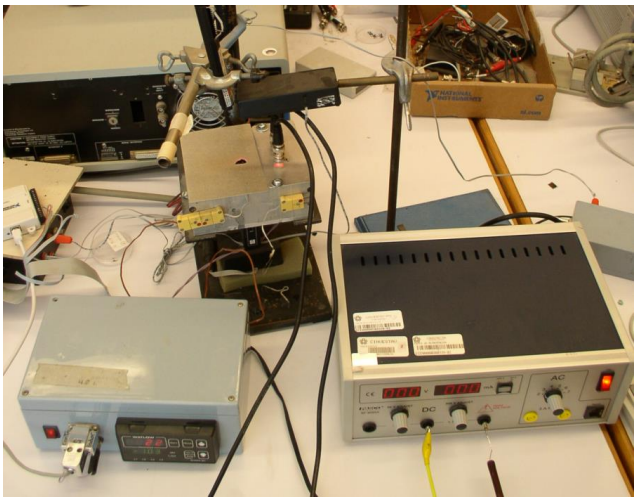


Figura 4.6 Equipo para obtener las mediciones de reflexión óptica para las películas de $Ge_4Sb_1Te_5$ celda de reflexión

Difracción de Rayos X, DRX.

Este método es utilizado para caracterizar la estructura cristalina de los materiales por medio de espectros característicos de difracción. Sin embargo en las bases de datos Internacionales de rayos X se encuentra únicamente los espectros de difracción para la de $Ge_2Sb_2Te_5$ and GeTe.

La posición de los picos de difracción para las aleaciones $Ge_4Sb_1Te_5$, se utilizó un difractómetro de rayos X marca **PANALYTICAL X"pert Pro,** con un dispositivo especial de calentamiento. Las condiciones de operación para las mediciones con temperatura se llevaron a cabo en vacio. Con el fin de evitar la oxidación de la muestra.

Acelerador de partículas, Sincrotrón

La luz de un sincrotrón, es una radiación electromagnética con múltiples aplicaciones en el estudio de las propiedades de la materia. Es una radiación emitida por electrones que circulan a altas velocidades en trayectorias curvilíneas bajo un intenso campo electromagnético. La luz sincrotrón tiene un rango espectral muy amplio que va desde el infrarrojo a los rayos gamma más energéticos. A efectos prácticos, aunque se puede utilizar la luz sincrotón en el visible o en el infrarrojo, el rango de mayor interés comprende el ultravioleta lejano y los rayos X, ya que para rangos menos energéticos existen fuentes de luz convencional de gran calidad como los láseres. Figura 3.7. Otra de las propiedades únicas de la luz sincrotrón es su alta intensidad, más concretamente su densidad de intensidad o brillo. Esta alta densidad de energía permite realizar experimentos en muy corto tiempo con un extraordinaria relación señal/ruido y con una alta resolución energética. El diámetro del haz de luz junto con su pequeña divergencia, permite mantener el haz con un tamaño menor de $1mm^2$ a varia decenas de metros de distancia, hace posible disminuir el error al seleccionar una determinada energía del fotón, es decir, permite aumentar la resolución en

energía. La posición de los picos de difracción para las aleaciones $Ge_4Sb_1Te_5$, se utilizo el sincrotrón **SSRL**.

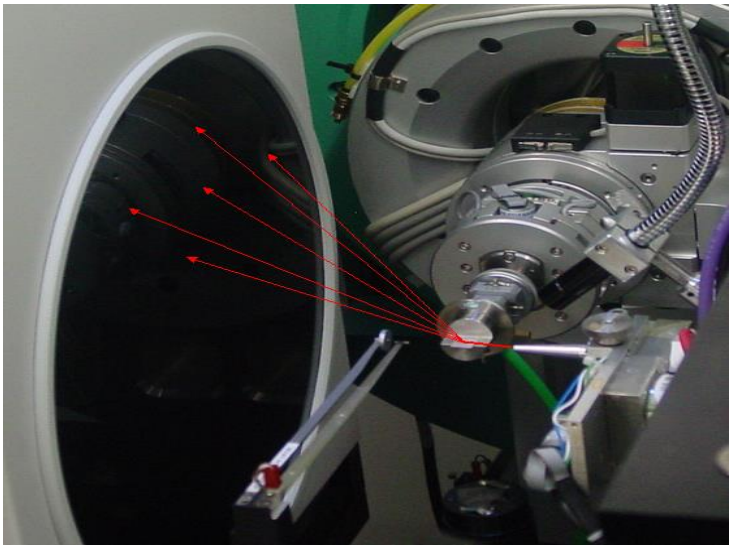


Figura 4.7 Acelerador de partículas, Stanford Sincrotrón Radiation Laboratory (SSRL).

Espectroscopia de energía dispersa (EDS).

Para medir y controlar la composición química de las películas delgadas preparadas se utilizo la espectroscopia de energía dispersa (EDS) usando un JEOL JSM-7491-F. Desviaciones no mayores al 2% se encontraron en la composición de las películas estudiadas. Estas medidas permitieron recibir resultados reproducibles en películas con diferentes grosores.

Microscopia electrónica de transmisión.

Se realizaron mediciones por microscopia de transmisión para determinar el tamaño de grano películas de $Ge_4Sb_1Te_5$ antes, en y después de la transformación de fase amorfa cristalina. Se utilizo CM200 Phillips.

Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC.

Se empleo calorimetría diferencial de barrido (DSC) para medir la temperatura de cristalización de películas amorfas a una razón de calentamiento constante de 20°C/ minuto. Para determinar la temperatura de transición ferroeléctrica-paraeléctrica se empleo la técnica de DSC. Las mediciones de calorimetría se realizaron en un DSC marca TA-2920 TA Instruments.

Microscopia de fuerza atómica, AFM

Se utilizo microscopia de fuerza atómica (AFM) para determinar dimensión de granos en películas delgadas de $Ge_4Sb_1Te_5$. Las mediciones se realizaron en un AFM VEECO Instruments Multimode IVA.

AFM configurado en el modo piezorespuesta (PR) se utiliza para medir la respuesta mecánica de un material piezoeléctrico en función de la posición de lateral cuando un momento de tensión variable se aplica a través de granos o dominios en el material.

La técnica de PFM se basa en el efecto piezoeléctrico inverso, que es un acoplamiento lineal entre las propiedades eléctricas y mecánicas de un material. Es decir, cuando la muestra se encuentre expuesta a un campo eléctrico, el material presentara cambios en sus dimensiones. Por lo tanto, un microscopio de fuerza atómica es operado en modo contacto con una tensión alterna aplicada en la punta.

La punta se mueve sobre la superficie de la muestra. El campo eléctrico generado en la muestra, hace que los dominios con polarización paralela al campo eléctrico se expandan y con polarización opuesta se contraigan.

Si el vector de polarización es perpendicular al campo eléctrico, no hay deformación piezoeléctrica a lo largo de la dirección del campo, si no una deformación de corte, dando lugar a desplazamientos de la superficie de la muestra paralelas a si misma a lo largo de la dirección de la polarización.

La punta de la sonda al estar en contacto con estos desplazamientos, ocasiona movimientos verticales o de torsión en el voladizo de AFM. La dirección de esta desviación depende de la orientación del campo eléctrico y la polarización del dominio. En caso general, mediante el análisis de las amplitudes y fases de las vibraciones de torsión o movimiento verticales del voladizo se puede reconstruir las estructuras de los dominios de la muestra [55].

Todas estas técnicas permitieron clarificar la interacción entre la micro estructura y las propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas de $Ge_4Sb_1Te_5$.

5. RESULTADOS Y DISCUCIONES

5.1 Propiedades de fase amorfa

En los calcogenuros amorfos, la conductividad depende de la temperatura. La figura 5.1 muestra la medición de conductividad utilizando la técnica de cuatro puntas versus el reciproco de la temperatura. La dependencia lineal de $\ln\sigma$ con el reciproco de la temperatura en la película amorfa indica que el mecanismo conducción dominante es a través de la banda de conducción. De acuerdo con mediciones Hall realizadas se determinó que la película amorfa presentó una

conductividad tipo p. Publicaciones previas han reportado un comportamiento similar en otros materiales calcogenuros amorfos [56,57]. Los resultados experimentales mostraron que la conductividad dc σ de $Ge_4Sb_1Te_5$ puede ser expresada por la relación de Arrehnius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\frac{\Delta E_\sigma}{kT}) , \qquad (15)$$

Donde el factor pre-exponencial σ_0 depende la composición de la película [58] y ΔE_σ es la energía de activación para la conducción.

Los resultados de la prueba de 4 puntas mostraron una ΔE_σ para un película amorfa fue de aproximadamente 0.294eV

En general, en un calcogenuro amorfo, el ancho de la banda óptica es dos veces la energía de activación de conductancia [58]. Así que el gap de la banda óptica para $Ge_4Sb_1Te_5$ fase amorfa fue cerca de 0.588 eV.

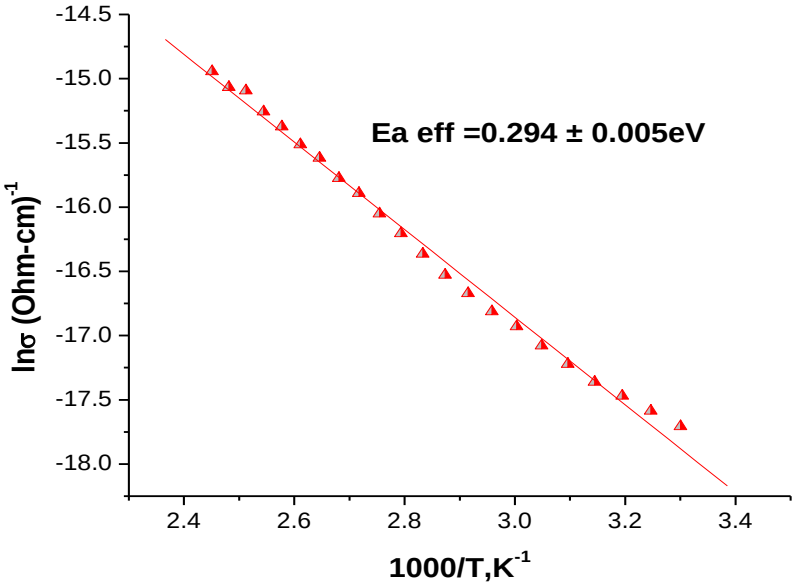


Figura 5.1 Dependencia de la conductividad dc versus reciproco de la temperatura

5.2 Procesos Isocinéticos de cristalización de películas $Ge_4Sb_1Te_5$

5.2.1 Mediciones Ópticas

En principio, para determinar el comportamiento óptico y eléctrico en un proceso isocinético sobre esta película, se utilizo la película depositada sobre vidrio la cual fue calentada mediante la celda de reflexión (figura 3.6), programada para producir una razón de calentamiento constante de 5°C/min. Los resultados obtenidos de la medición de reflexión óptica contra temperatura, se presentan en la figura 5.2.

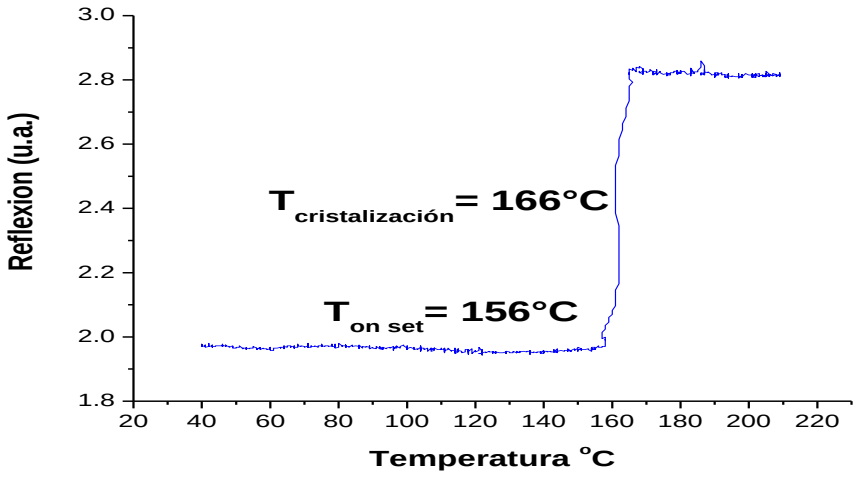


Figura 5.2 Dependencia de reflexión vs temperatura en medidas isocinéticas (con una rampa de calentamiento de 5°C/min). El salto abrupto de esta curva está asociado con la cristalización del material.

Se observa que la muestra se encuentra inicialmente en el estado amorfo hasta los 156°C a partir del cual ocurren cambios en la estructura de la película, a los 166°C presenta la completa transición de fase amorfa a la fase cristalina.

5.2.2 Mediciones eléctricas

Utilizando la técnica de resistividad de 4 puntas Figura 5.3, la temperatura donde empieza a ocurrir los cambios de estructura amorfa a cristalina (también llamada T_{onset} de cristalización) fue de 145.6°C a partir del cual ocurren cambios en la estructura de la película, a los 161°C completa la transición de fase amorfa a la fase cristalina.

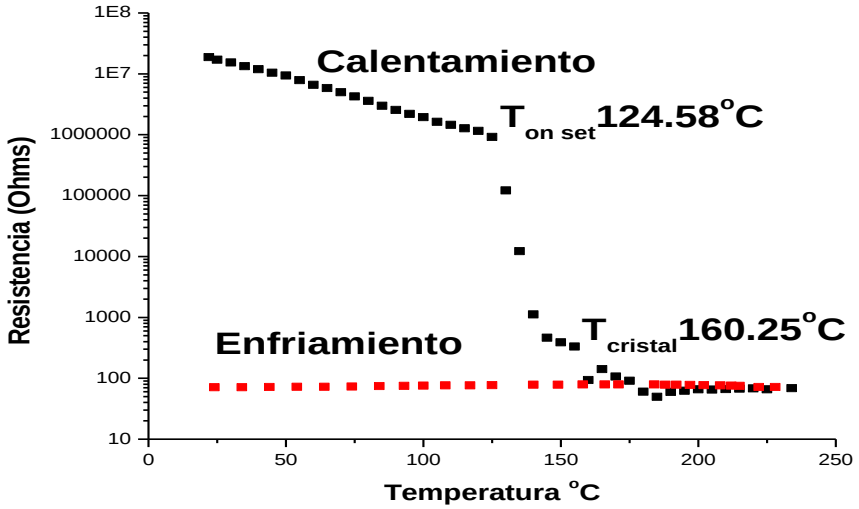


Figura 5.3 Dependencia de Resistencia vs temperatura de la película de $Ge_4Sb_1Te_5$. La caída en la resistencia corresponde a T_{onset} de cristalización del material.

5.2.3 Mediciones Rayos X

Las medidas por difracción de rayos X (DRX) fueron llevadas también en películas depositadas sobre sustratos de vidrio a temperatura ambiente en muestras previamente tratadas térmicamente a diferentes temperaturas, obteniendo:

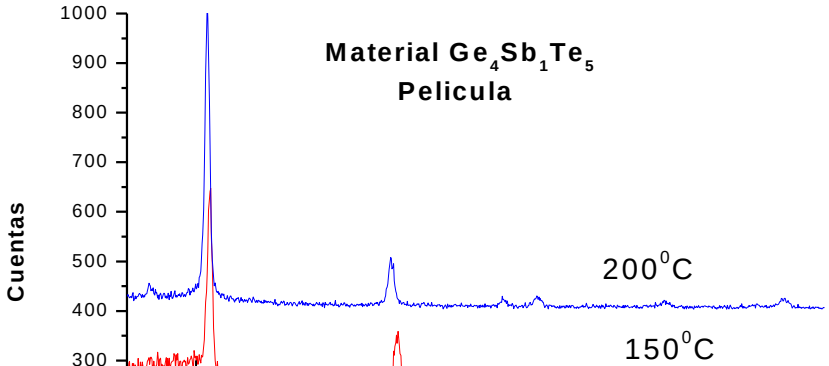


Figura 5.4 DRX de la película de $Ge_4Sb_1Te_5$ a diferentes temperaturas.

La figura 5.4 mostró que por debajo de la temperatura de cristalización, se presenta solamente la fase amorfa de $Ge_4Sb_1Te_5$. En la temperatura de 150°C correspondiente a la temperatura T_{onset} de cristalización en mediciones de 4 puntas colineales se aprecia las 2 fases, fase amorfa debajo del ruido de fondo y fase cristalina. En temperaturas más altas que la temperatura de cristalización solo presenta fase cristalina. Por lo tanto las mediciones de rayos X confirman los resultados obtenidos por las técnicas de mediciones ópticas y 4 puntas colineales.

Las mediciones realizadas en rayos X a temperatura ambiente en material cristalino (previo calentamiento a 200°C) corroboran las posiciones de picos reportadas en [34] (figura 5.5).

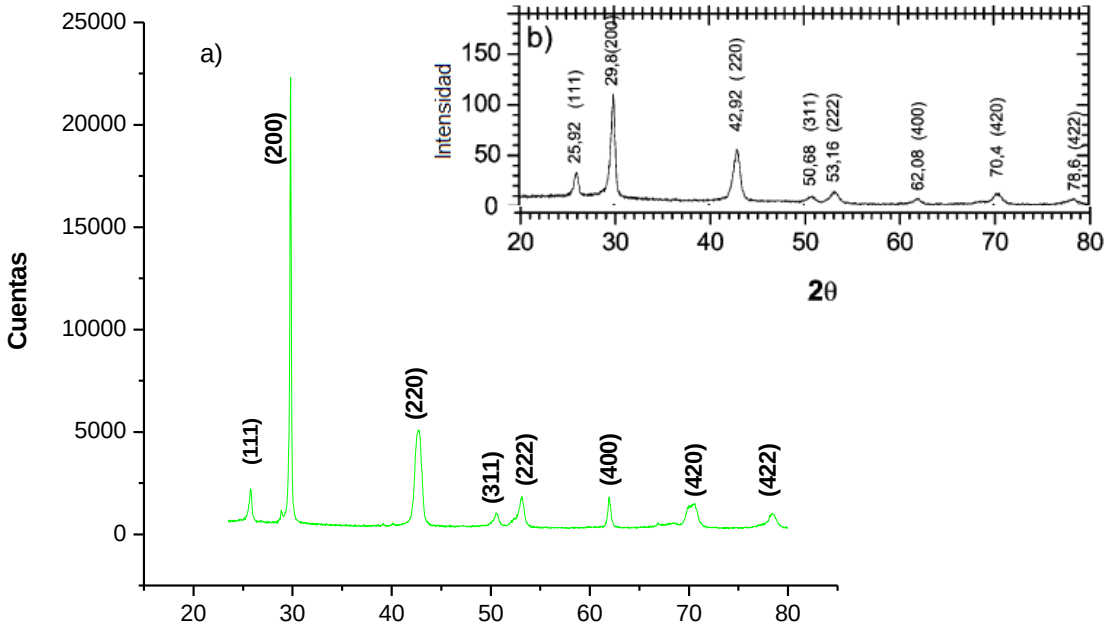


Figura 5.5 Comparación de los resultados obtenidos por DRX, a) mediciones realizadas, b) mediciones realizadas por Wamwangi et al. [34] en temperatura ambiente.

Estas técnicas empleadas (óptica, rayos X y medición de 4 puntas) mostraron diferentes valores en sus temperaturas de cristalización, debido a que en las mediciones se utilizaron rampas de calentamiento diferentes (en mediciones ópticas 5 °C/min y en mediciones eléctricas menor 1°C/min). Es bien conocido que temperatura de cristalización depende de la rampa y al aumentar la velocidad de calentamiento, la temperatura de cristalización aumenta [36].

Tabla 3 Temperaturas de Cristalización $Ge_4Sb_1Te_5$ obtenidos por diferentes técnicas.

Técnica de Medición	Opticas	Electricas 4 puntas colineales	DRX
T_{onset}*	156°C	145.6°C	----
$T_{cristalización}$	166°C	162.9°C	150°C

5.2.4 Mediciones Sincrotrón

Para confirmar las posiciones de los picos mediante la técnica de rayos X, el material fue sometido a una caracterización de un acelerador de partículas, sincrotrón.

Debido a la mayor intensidad del haz ya que $\lambda_{sinctroron}$ =1.0332Å, menor que λ_{cobre}=1.54Å, los picos en un espectro sincrotrón son de mayor intensidad y ocurren a menos ángulos. Las mediciones fueron realizadas en muestras bulto en temperatura ambiente (Figura 5.6).

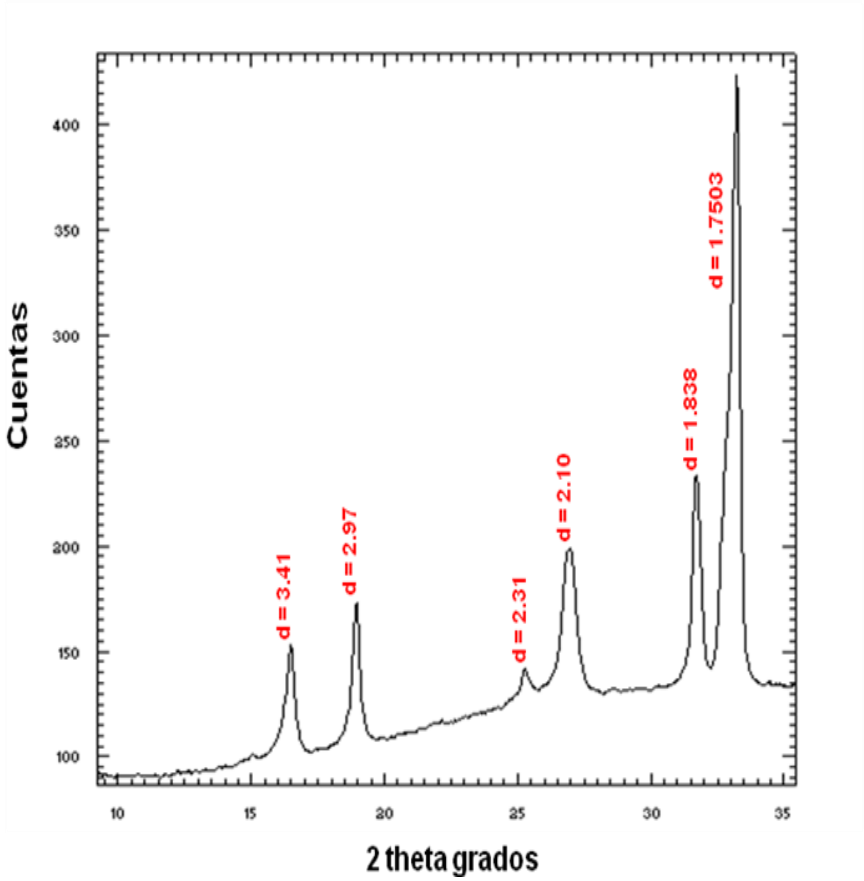


Figura 5.6 Espectro de un difractograma realizado en el sincrotrón, para una muestra de $Ge_4Sb_1Te_5$ en bulto sin tratamiento térmico

En la tabla 5 se muestran los resultados de las mediciones obtenidas por diferentes técnicas rayos X y Sincrotrón

Tabla 4 Distancias interplanares de $Ge_4Sb_1Te_5$ según el espectro del sincrotrón, y rayos X

	$Ge_4Sb_1Te_5$	
Distancia Interplanar	X-ray Å	Mediciones Sincrotrón Å
	3.46	3.41
	2.99	2.97
	2.11	2.10

	1.80	1.838
	1.72	1.7503

Dos distintas técnicas de medición mostraron la misma distancia interplanar.

5.3 Proceso de cristalización isotérmico de películas delgadas de $Ge_4Sb_1Te_5$

Así entonces, para determinar el mecanismo de cristalización en un proceso isotérmico mediante la técnica de reflexión óptica, se tomaron diferentes muestras todas con la misma geometría y calentada mediante la celda de la figura 4.3, a diferentes temperaturas: 143, 139 y 135°C respectivamente para cada una de las muestras.

Con estas mediciones se determinó la fracción de volumen cristalizado utilizando el modelo lineal, ecuación 14 (figura 5.7).

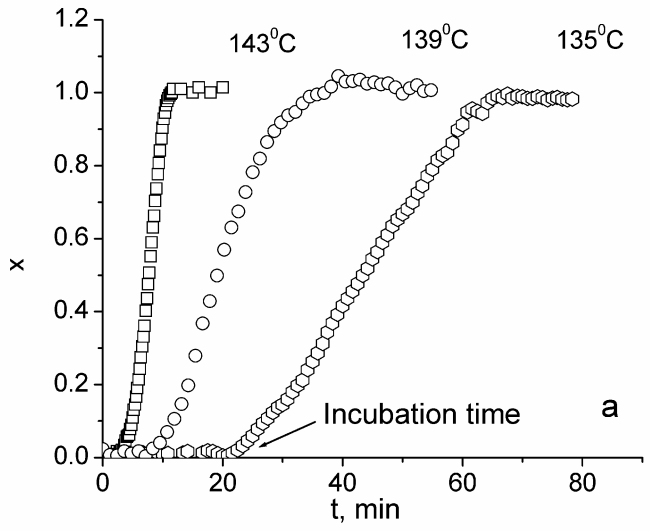


Figura 5.7 Fracción de volumen cristalizado obtenidos mediante la medición de reflexión óptica en la película $Ge_4Sb_1Te_5$.

La cinética de cristalización de cambio de fase en películas, son frecuentemente analizadas por medio del modelo Johnson-Mehl-Avarami-Kolmogorov (JMAK) para enfriamiento isotérmico [38,39,40,41,42]. De acuerdo con el modelo JMAK la transformación del volumen de fracción x puede ser determinado por la siguiente expresión:

$$x = 1 - \exp(-Kt^n) \ , \qquad (16)$$

Donde: $K = \gamma \exp(-E/kT)$,γ es el factor de frecuencia, -*E* es la energía efectiva de activación, *t*- tiempo de mediciones, y n- es el exponente de Avrami .

El exponente de Avrami, provee información sobre de los mecanismos de cristalización, pueden ser evaluados calculando el valor de la pendiente de la gráfica ln[-ln(1-x)] contra ln(t) en donde los materiales con una nucleación aleatoria e isotrópica su comportamiento es lineal. El modelo JMAK está basado en las siguientes suposiciones como: sistema homogéneo, nucleación aleatoria y uniforme, la velocidad de nucleación se lleva acabo al principio de la transformación, el tiempo es independiente y el crecimiento isotrópico es a velocidad constante.

Todas las películas de $Ge_4Sb_1Te_5$ mostraron un largo tiempo de incubación τ para la cristalización, es decir τ es el tiempo de crecimiento requerido para encontrar el tamaño crítico del nucleación o para observar un abrupto incremento en la fracción de volumen cristalino. En estos casos la ecuación JMAK puede ser modificada de la siguiente manera [58]:

$$x = 1 - \exp[-K(t-\tau)^n] \qquad (17)$$

De acuerdo con la figura 5.8 muestra la gráfica *ln[-ln(1-x)]* versus *ln(t-τ) para* películas de $Ge_4Sb_1Te_5$ demostrando su dependencia lineal. Es decir, el proceso de cristalización de $Ge_4Sb_1Te_5$ muestra una nucleación aleatoria y un crecimiento isotrópico.

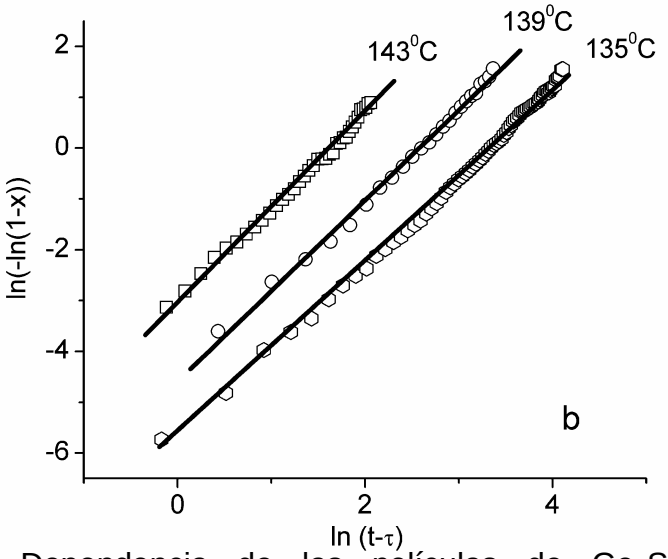


Figura 5.8 Dependencia de las películas de $Ge_4Sb_1Te_5$ a diferentes temperaturas. ln[-ln(1-x)] versus ln(t-τ)

El valor de n para fue cercano a 1.8 de acuerdo con [41] corresponde a una difusión controlada para pequeñas dimensiones de grano con una velocidad de nucleación decreciente. Adicionalmente, el cálculo de la energía de activación efectiva fue determinada por el modelo Avrami a diferentes temperaturas, usando la relación de Arrhenius para determinar el valor de K, el cual fue 3.46 ± 0.22 eV, concordando con otros valores reportados en la literatura (3.48 ± 0.12 eV) obtenidos usando el análisis de Kinssinger [39]

5.4 Propiedades Fase Cristalina

5.4.1 Morfología del Material Cristalino

Para determinar la morfología del material se utilizaron tres técnicas: Microscopía Electrónica de Barrido, Microscopia Electrónica de Transmisión y Fuerza Atómica. (Figura 5.9). De acuerdo con las imágenes de cada una de las técnicas se pudo

concluir que $Ge_4Sb_1Te_5$ consiste de granos, con una deposición muy uniforme y homogénea. Las imágenes obtenidas sirvieron para determinar tamaño de grano.

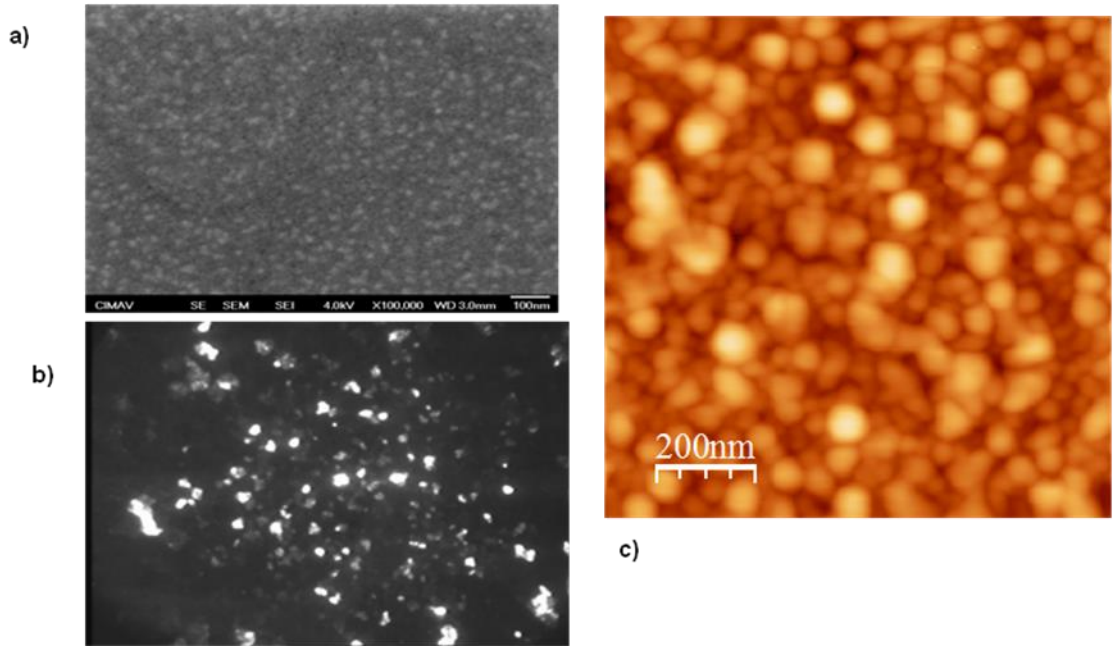


Figura 5.9 Imágenes de $Ge_4Sb_1Te_5$ en película a) en SEM, b) en TEM y c) AFM.

Se realizó un análisis estadístico del tamaño de granos de la muestra de $Ge_4Sb_1Te_5$ en película calentadas a diferentes temperaturas, el ejemplo siguiente muestra la manera en la que se realizó el análisis estadístico.

5.4.2 Análisis Estadístico de Tamaño de Partícula Muestra $Ge_4Sb_1Te_5$ Calentado Hasta la Temperatura de 265°C, Microscopia de Fuerza Atómica

A diferentes temperaturas se realizaron mediciones en AFM, con las fotografías obtenidas y utilizando el Analizador de imágenes Image Pro (tabla 6) se determinó el tamaño de grano para $Ge_4Sb_1Te_5$, la tabla 7 se refiere a la clasificación de la información, la figura 5.10 muestra el histograma, y la figura 5.11 es la distribución normal de esta medición.

Tabla 5. Mediciones de tamaño de grano.

Muestra	***Longitud nm***		***Muestra***	***Longitud nm***
Fotografía 1	45.52			48.37

Valor Max	66.6900
Valor Min	35.8000
Número de mediciones	66
Numero de Clases	8

	46.28			51.51
	60.05			55.68
	55.46			53.016
	41.84			42.94
	64.27			54.15
	55.19			45.19
	50.59			55.47
	57.64			50.59
	36.35		Fotografía 4	52.54
	53.34			59.14
	54.27			58.62
	55.73			51.63
	61.82			50.087
	56.205			42.13
	55.49			47.72
	58.26			52.89
	52.227			47.43
	56.996			50.33
	59.85			52.22
	55.068			49.16
	58.77			49.52
	55.036			57.06
	58.96			56.044
	59.76			45.38
	57.504			53.46
	50.15			48.308
	45.78			48.104
Fotografía 2	39.84			60.88
	35.8			54.64
	46.552		**Promedio**	**52.5379**
	66.69			
	56.76		**Desviación Estándar**	**6.217**
	52.087			
	55.051			
	52.104			

Tabla 6. Frecuencias calculadas para tamaño de de grano para $Ge_4Sb_1Te_5$ calentado hasta 265°C.

	Longitud de Partícula				Frecuencia	Frecuencia Acumulada	Frecuencia Relativa	Frecuencia RA
1	35.8000	≤ x <	39.6613		2	2	0.0303	0.030
2	39.66125	≤ x <	43.5225		4	6	0.0606	0.091
3	43.5225	≤ x <	47.3838		6	12	0.0909	0.182
4	47.38375	≤ x <	51.2450		12	24	0.1818	0.364
5	51.245	≤ x <	55.1063		17	41	0.2576	0.621
6	55.10625	≤ x <	58.9675		17	58	0.2576	0.879
7	58.9675	≤ x <	62.8288		6	64	0.0909	0.970
8	62.82875	≤ x <	66.6900		2	66	0.0303	1.000
				Total	66		1.0000	

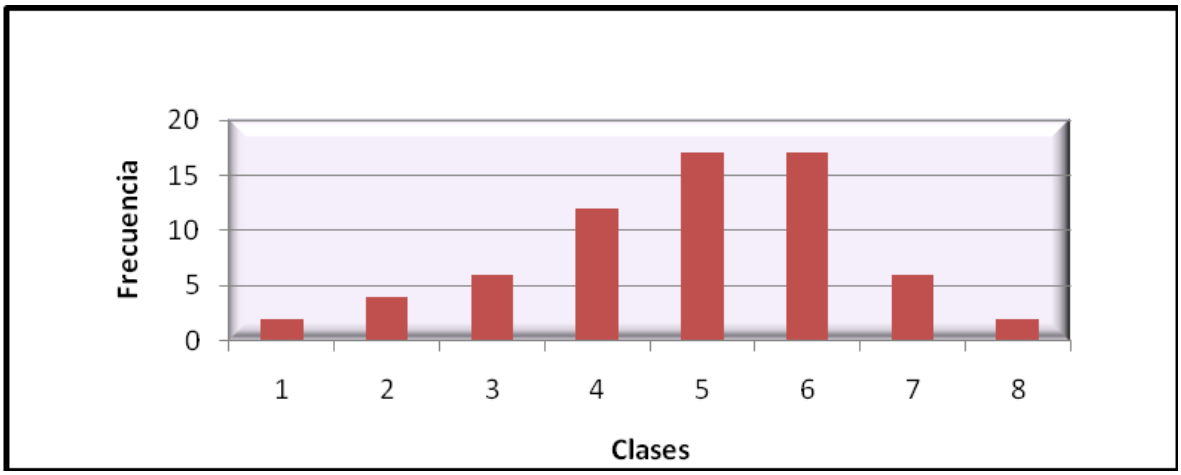


Figura 5.10 Histograma de los datos del diámetro de de grano para $Ge_4Sb_1Te_5$ calentado hasta 265°C.

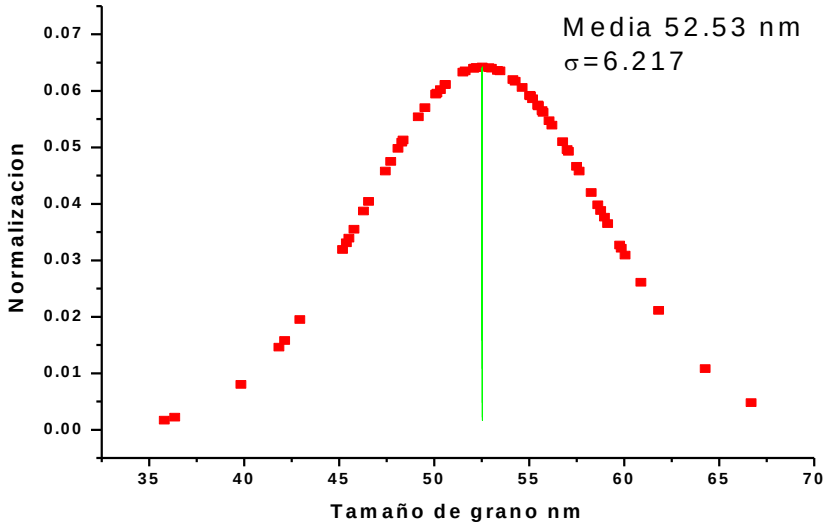


Figura 5.11 Distribución Normal del tamaño de de grano para $Ge_4Sb_1Te_5$ calentado hasta 265°C

La tabla 8 muestra los resultados obtenidos en las técnicas de AFM y SEM de la dimensión de los granos a una temperatura determinada, la figura 5.12 muestra el comportamiento del crecimiento de grano dependiente de la temperatura.

Tabla 7. Tamaño de grano de $Ge_4Sb_1Te_5$ en película en SEM y AFM.

MEDICIONES SEM

TEMPERATURA °C		***PROMEDIO*** **Longitud de grano nm**
140		30.9076
155		29.5266
170		35.0210
185		36.1786
205		34.3283
215		32.1624
220		41.6401
245		47.8395
260		47.3599
400		37.9878

MEDICIONES AFM

TEMPERATURA °C		***PROMEDIO*** **Longitud de grano nm**
145		32.2068
175		37.4018
190		35.7779
220		35.1288
250		49.9538
265		52.5379
300		54.7004
350		57.9281
400		59.2043

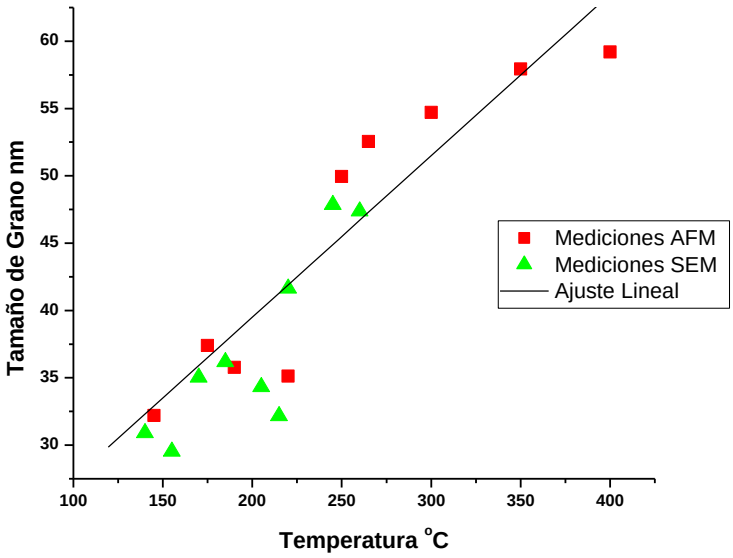


Figura 5.12 Dependencia tamaño de grano con Temperatura de calentamiento para $Ge_4Sb_1Te_5$ en película

Dos técnicas diferentes mostraron la misma dependencia, por lo tanto, se puede concluir que el material consiste de granos dependientes al aumento de temperatura de calentamiento de la muestra y son más grandes que los cristalitos obtenidos por las mediciones de rayos X.

De acuerdo con los análisis realizados con Rayos X, aplicando la ecuación de Scherrer.

$$tamaño-de-cristalito = \frac{K\lambda}{\mathrm{B}Cos\theta} \qquad (18)$$

Donde K es el factor de estructura, λ longitud de onda del cobre 1.54 Å, B Ancho medio y θ ángulo de incidencia.

El tamaño de cristalitos fue de 11-20 nm. Los granos consisten de 2-3 cristalitos.

Microscopia Electrónica de Transmisión presentó la limitante que, en las fotografías tomadas, aparecieron poco granos, los que hizo que el análisis estadístico tuviera una menor confiabilidad.

En las mediciones de reflectancia para $Ge_4Sb_1Te_5$, se utilizo el aparato filmetrix 790, en donde la figura 5.13 muestra curvas de reflectividad en función de λ. El incremento en la temperatura de tratamiento provoca un incremento en la reflectividad. Todas estas mediciones fueron realizadas en temperatura ambiente.

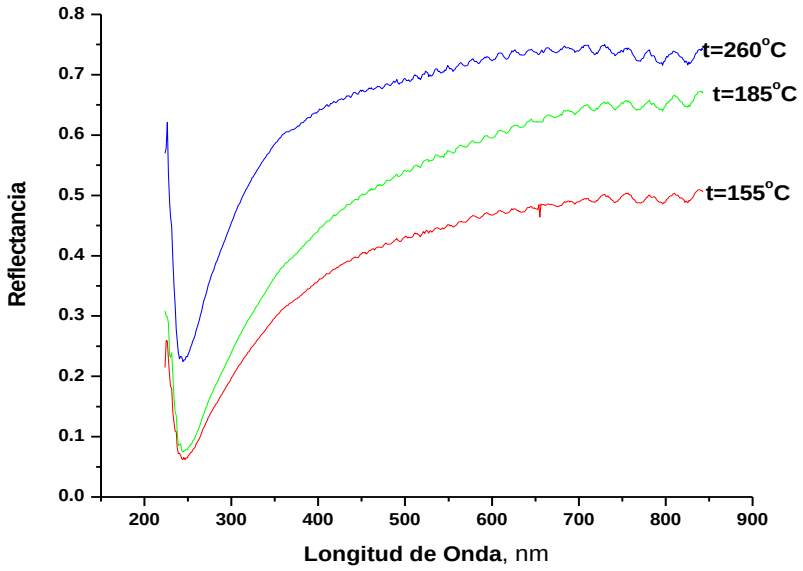


Figura 5.13 Grafica de reflectancia a temperatura ambiente para $Ge_4Sb_1Te_5$ en película

Adicionalmente se graficó la dependencia de la reflectancia de temperatura previo calentamiento a longitudes de onda utilizando el CD y DVD (figura 5.10) λ_{CD}=650nm y λ_{DVD}=405nm.

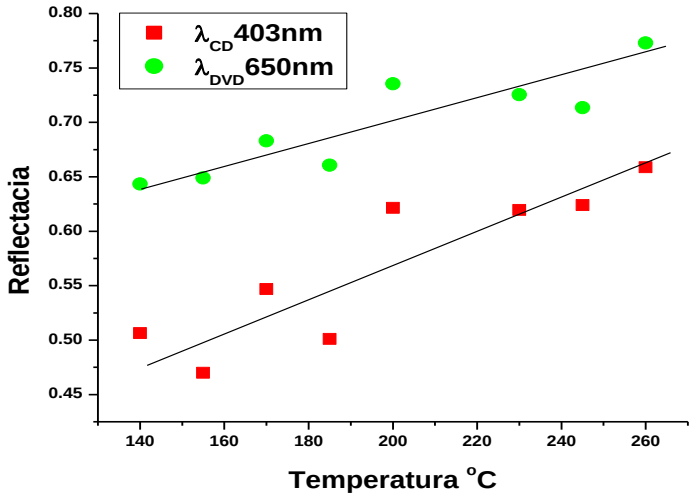


Figura 5.14 Grafica de reflectancia vs temperatura de calentamiento de $Ge_4Sb_1Te_5$ en película.

Tomando en cuenta, que el comportamiento de tamaño de grano (figura 5.8) y la tendencia de reflectancia (figura 5.14) ambas bajo una variación de temperatura, presentaron una dependencia lineal muy parecida por lo que se puede concluir, que al aumentar la dimensión del grano, la reflectancia aumenta. Tal dependencia es bien conocida en otros materiales policristalinos [59].

5.4.3 Propiedades eléctricas

La figura 5.15 muestra la dependencia de la resistividad DC (obtenidas con mediciones DC 4 puntas) y la capacitancia medidas en frecuencias de 200Hz y 2000Hz en una película cristalina de $Ge_4Sb_1Te_5$ (previamente calentada a la

temperatura de 200°C). El cálculo de la constante dieléctrica, en una medida utilizando simetría plana con 4 puntas o contactos, es difícil de obtener, sin embargo, se ha mostrado [54] que en esta situación la constante dieléctrica, es proporcional a la capacitancia del sistema.

En las películas cristalinas la resistividad es dependiente de la temperatura, en $Ge_4Sb_1Te_5$ fue observado un pico de resistividad (en un rango de temperatura 147°C-177°C) el cual puede ser asociado con la transición metal-aislante. Para temperatura más bajas al pico de resistividad, T_{mi} presentó un comportamiento metálico (la resistividad ρ incremente proporcionalmente con la temperatura), pero en el momento en que $T>T_{mi}$ se observó un comportamiento característico a un material semiconductor.

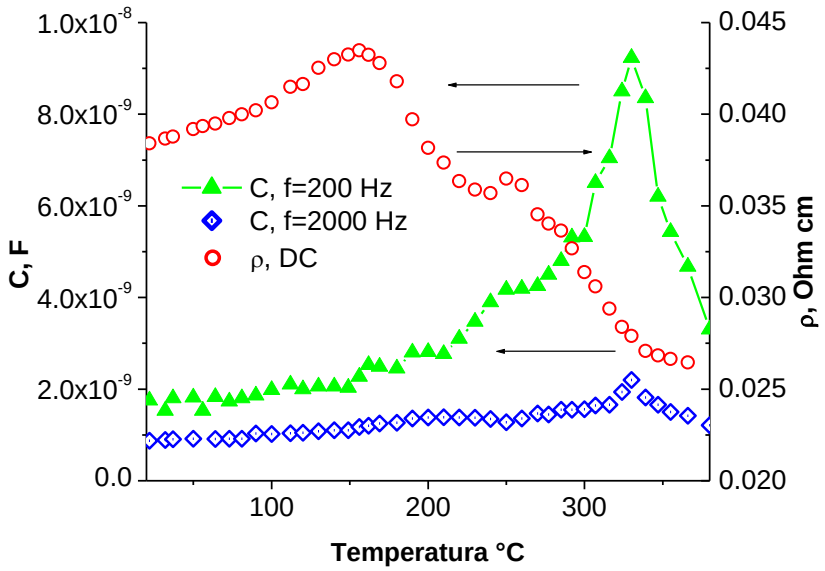


Figura 5.15 Dependencia de la resistividad DC con la temperatura y medidas de capacitancia a frecuencias de 200Hz y 2000Hz en películas cristalinas de $Ge_4Sb_1Te_5$.

Las mediciones de resistividad demostraron que la transición metal- aislante en el rango de temperatura de 157-177°C fue más bajo que el valor reportado en la transición ferroeléctrica-paraeléctrica (327°C). Tal efecto fue observado en muchos materiales ferroeléctricos y ferromagnéticos. Dicho efecto es dependiente de las fronteras de grano, las cuales juegan un papel importante en transporte del material [58-62].

La presencia de una alta resistividad en las fronteras de grano (como se ha sido determinada desde la mediciones de impedancia) representa la diferencia esencial entre una película monocristalina y una película policristalina. La presencia de fronteras de granos con átomos desordenados y cargas atrapadas en la interface permite la aparición de barreras de potencial [60]. En un material policristalino, el modelo de conducción más aceptado, propone la emisión termoiónica a través de las barreras de potencial formada en las interfaces de los granos.

Para películas policristalinas, el mecanismo de transporte es dominado por la emisión termoiónica, la conductividad σ puede ser expresada como:

$$\sigma = Lq^2 p\left(\frac{1}{2\pi m^* kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_\sigma}{kT}\right), \quad (19)$$

donde L, q, p, m*, k y E_σ son respectivamente, el tamaño promedio de grano, la carga del electrón, la concentración de los portadores, la masa efectiva, la constante de Boltzmann y el valor de la barrera de potencial en la frontera de granos.

De acuerdo con esta ecuación el gráfico $ln(\sigma T^{1/2})$ versus T^{-1} para muestras policristalinas, debe mostrar una dependencia lineal en donde la pendiente determina la altura de la barrera de potencial. La figura 5.16 muestra dependencia de $ln(\sigma T^{1/2})$ como función de 1000/T, la cual tiene 2 regiones lineales. La primera, en el rango de temperatura ambiente hasta160°C, con una energía de barrera de potencial de 7.76 10^{-3} eV. La segunda en el rango de 160°C con una energía de barrera de potencial en la frontera de granos de 0.126 eV. Esto significa que antes de 160°C prácticamente las fronteras de grano no tienen influencia en el transporte de la corriente. Después de la transición metal-aislante el transporte de corriente depende de las fronteras de grano, que corresponde al pico que aparecen en la grafica de la dependencia de la resistividad a la temperatura (figura 5.16).

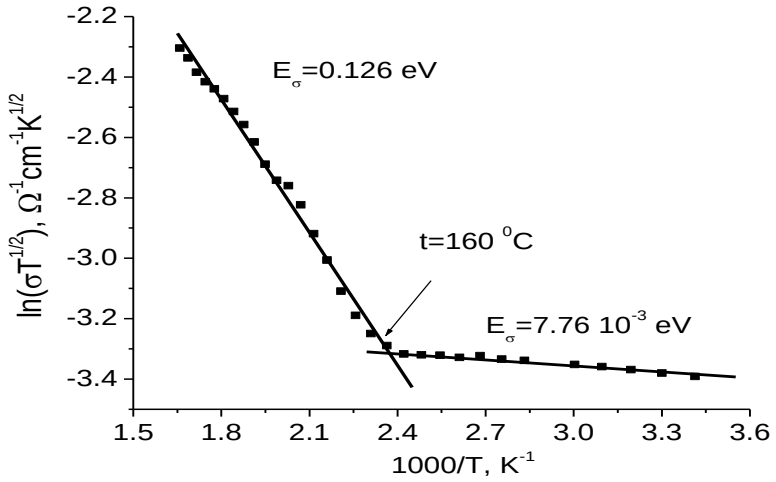


Figura 5.16. Grafica $\ln(\sigma T^{1/2}),\Omega^{-1}cm^{-1}K^{1/2}$ vs 1000/T K^{-1}

5.5 Propiedades ferroelecticas de la Fase Cristalina5.5.1 Mediciones DSC

Apoyado en la técnica Análisis Diferencial de Barrido, se realizaron mediciones en $Ge_4Sb_1Te_5$ en bulto y en película. Para el material en bulto en el primer barrido, el pico endotérmico a la temperatura T=324.8°C, en el segundo barrido apareció el mismo pico endotérmico. La temperatura de este pico corresponde de temperatura de abrupto cambio de capacitancia (Fig.5.15) por lo que se puede concluir que esta temperatura corresponde a la transición ferroeléctrico-paraeléctrico (Figura 5.17).

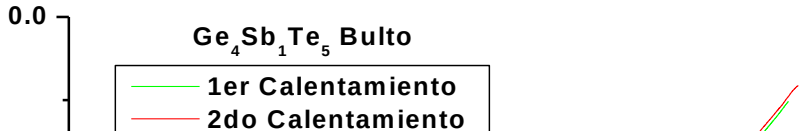


Figura 5.17 Termograma de $Ge_4Sb_1Te_5$ en bulto con una rampa de calentamiento de 20°C/min

$Ge_4Sb_1Te_5$ en película en el primer barrido, se observó un pico exotérmico bien definido, correspondiente a la temperatura de cristalización T= 178°C (Figura 5.17). La temperatura de cristalización fue mayor, comparada con las técnicas de mediciones ópticas, eléctricas y rayos X, debido a que se utilizo una rampa de calentamiento de 20°C/min. Es bien conocido que temperatura de cristalización depende de la rampa y al aumentar la velocidad de calentamiento, la temperatura de cristalización aumenta [36]. Adicional al pico exotérmico se observó un pico endotérmico ancho a la temperatura de 327°C, el cual corresponde al pico endotérmico del material en bulto.

En el segundo barrido, (Figura 5.18) el pico endotérmico aparece apropiadamente en la misma temperatura, igual que el material en bulto. Esta temperatura corresponde también temperatura en donde ocurrió un cambio abrupto en la capacitancia del material (Fig 5.15.), por lo que se concluye que es transición ferroeléctrico-paraeléctrico de $Ge_4Sb_1Te_5$

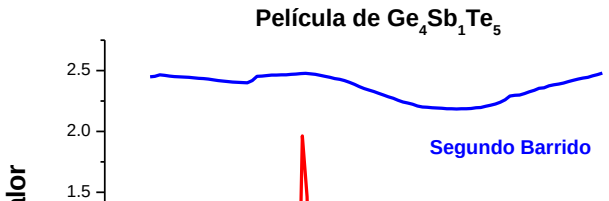


Figura 5.18 Termograma de $Ge_4Sb_1Te_5$ en película con una rampa de calentamiento de 20°C/min.

Para entender mecanismo de transición ferroeléctrico-paraeléctrico se realizaron mediciones en rayos X.

5.5.2 Mediciones de Rayos X

5.5.2. a. Mediciones en temperatura ambiente

Se realizaron mediciones de $Ge_4Sb_1Te_5$ en película a temperatura ambiente después de calentamiento hasta 500°C en sistema de vacío (Figura 5.19).

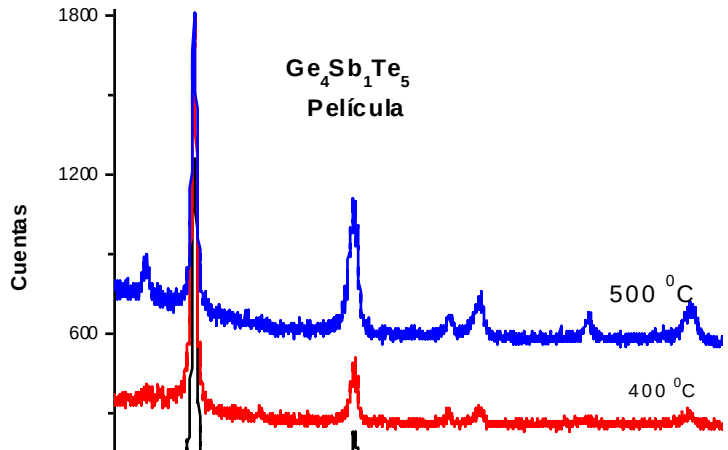


Figura 5.19 Difractograma de $Ge_4Sb_1Te_5$ depositado en película después calentamiento hasta temperatura indicada en la figura

La Figura 5.20 muestra, los patrones de difracción de $Ge_4Sb_1Te_5$ en bulto antes y después de calentamiento hasta 500°C. Para obtener las mediciones de $Ge_4Sb_1Te_5$ en bulto y alcanzar una temperatura de calentamiento de 500°C sin oxidación, se utilizo el equipo DSC en atmosfera de nitrógeno y obtener así, sus patrones de difracción.

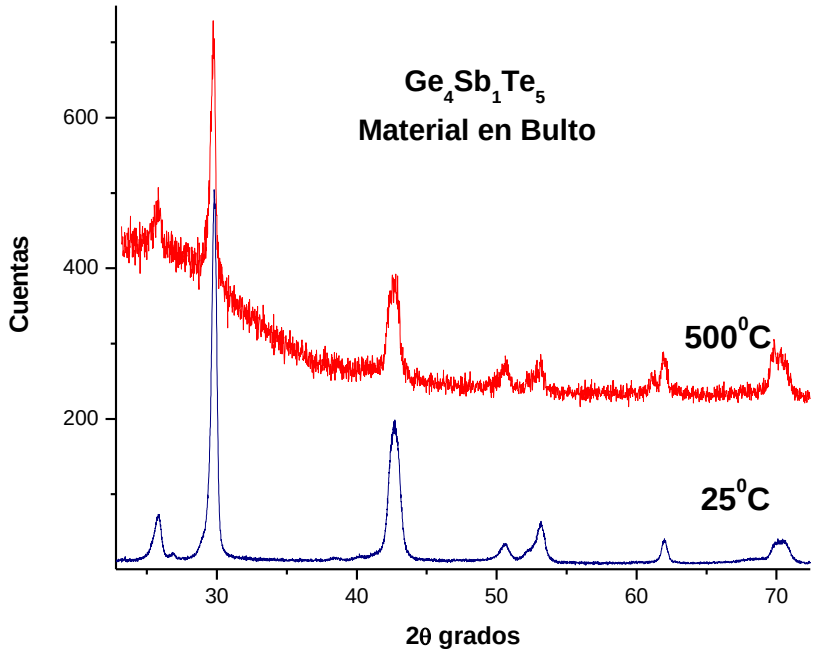


Figura 5.20 Difractograma de $Ge_4Sb_1Te_5$ bulto antes y después de calentamiento.

Por lo tanto, las mediciones a temperatura ambiente en películas y en bulto no mostraron diferencia en las posiciones de los picos de difracción después de calentamiento. Siendo congruente con lo reportado por Wamwangi et al. [34] (mediciones a temperatura ambiente) que el material tiene una sola fase FCC. Este resultado confirma, lo obtenido en el análisis térmico de material en bulto y en película, donde la posición el pico endotérmico no mostró desplazamiento. Por lo tanto, $Ge_4Sb_1Te_5$ no presenta cambios en sus propiedades en su proceso de calentamiento hasta temperatura de 500°C y su transición ferroeléctrica-paraeléctrica es reversible.

5.5.2.b Mediciones de Rayos X in situ

Al realizar mediciones con aumento de temperatura, la posición de los picos en $Ge_4Sb_1Te_5$ en película presentó un desplazamiento a valores bajos de 2θ (figura 5.21). Una mejor manera de ver este desplazamiento, es lo que muestra la figura 5.22 donde, la posición del pico principal en la dirección (200), con el incrementado de temperatura, se presentó un desplazamiento a valores bajos de 2θ. En las cercanías de la temperatura de 320°C (correspondiente a las mediciones realizadas en DSC donde se observa pico endotérmico correspondiente a la temperatura de Curie del material) la posición de los picos es constante y correspondiente a la posición de picos de GeTe fase FCC (ICSD 600823). La posición de los picos GeTe FCC se pueden ver en la figura 5.22 como línea horizontal.

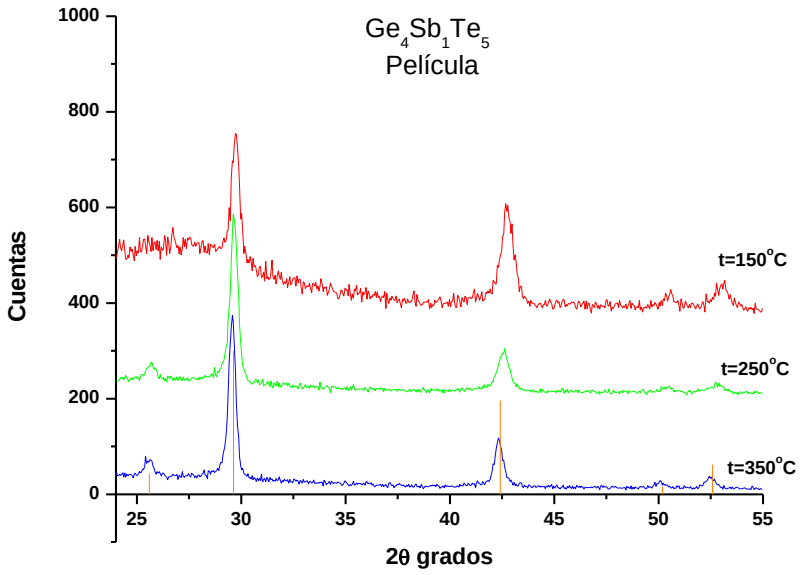


Figura 5.21 Difractograma de $Ge_4Sb_1Te_5$ película mediciones realizadas in situ. Líneas verticales corresponde a la posición de GeTe FCC
.

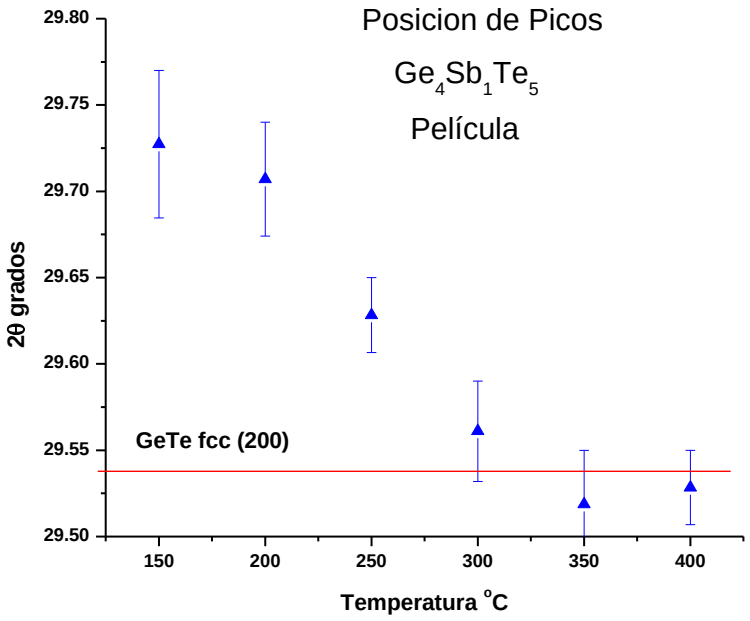


Figura 5.22 Desplazamiento del pico principal (200) del $Ge_4Sb_1Te_5$ película al incrementar temperatura. Línea roja corresponde a la posición del pico en la dirección (200) de GeTe fase FCC.

La influencia de la temperatura en los difractrogramas de $Ge_4Sb_1Te_5$ para muestras en bulto también presentó un deslizamiento a bajos valores de 2θ (Figura 5.23). La figura 5.24 muestra la manera clara, en que las posiciones de los picos en el plano (200) y en el plano (220) de $Ge_4Sb_1Te_5$ se mueven a bajos valores de 2 θ, pero aproximadamente en la temperatura de 320°C se presentó una saturación en la posición de los picos. A partir de esta temperatura los picos coinciden con GeTe FCC (ICSD 600823).

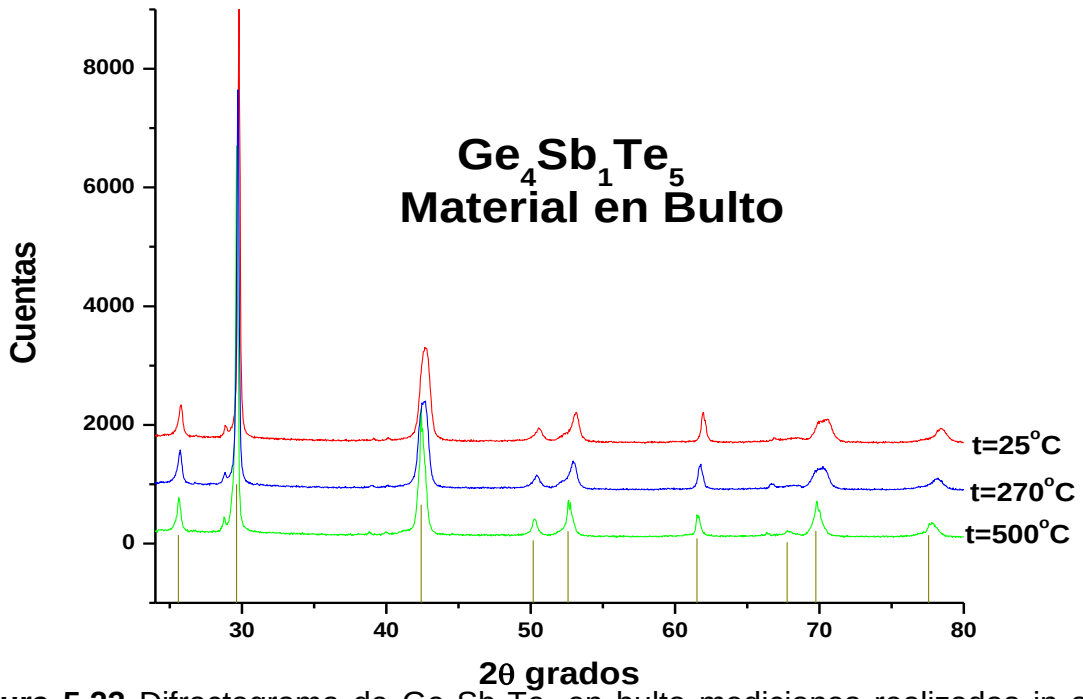


Figura 5.23 Difractograma de $Ge_4Sb_1Te_5$ en bulto mediciones realizadas in situ. Líneas verticales corresponde a la posición de GeTe FCC.

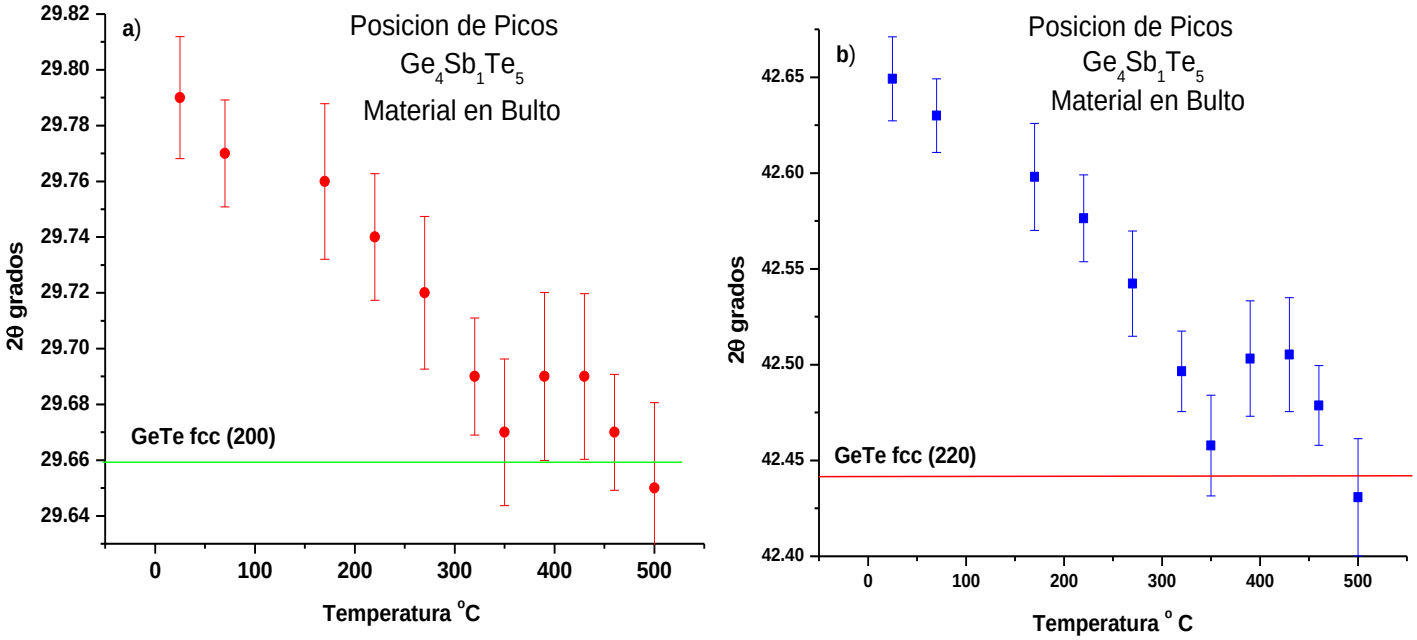


Figura 5.24 Desplazamiento de los picos principales en el plano (200). (Figura 5.11a) y en el plano (220) (Figura 5.11b) de $Ge_4Sb_1Te_5$ material en bulto al incrementar temperatura. Las líneas horizontales representan posición de los picos de GeTe.

Es conocido GeTe fase FCC no tiene propiedades ferroeléctricas, por lo tanto se concluye, $Ge_4Sb_1Te_5$ en película como en material en bulto, a partir de temperatura de 320°C, su temperatura de transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica se transforma a estructura cercana de GeTe y pierde todas sus propiedades ferroeléctricas. Por la tanto, mediciones in situ de rayos X, $Ge_4Sb_1Te_5$ en película como en bulto presentaron una transformación ferroeléctrica clasificada del tipo desplazamiento.

Los resultados de estas mediciones, llevo a la siguientes cuestiones: cuando el material se transforma a la estructura cercana de GeTe que pasa con el Sb? Para obtener respuesta en la siguiente sección del capítulo, se investigó con la

técnica rayos X el comportamiento del material con un proceso calentamiento-enfriamiento hasta diferentes temperaturas.

5.5.2.c. Mediciones Rayos X hasta temperatura de Curie

En esta sección se muestran los resultados de las mediciones de $Ge_4Sb_1Te_5$, en película en un proceso de calentamiento hasta 300°C (menor a su temperatura de Curie 324.8°C), registrando también su comportamiento en proceso de enfriamiento de 300°C hasta temperatura ambiente.

Durante las mediciones, en proceso de calentamiento, la película mostró desplazamiento en la posición de su pico principal en el plano (200) (figura 5.25), en el momento en que la temperatura disminuye la posición de pico principal regresa a su posición original, lo que indicó que se presentó un proceso reversible en el movimiento de los picos de $Ge_4Sb_1Te_5$ película hasta la temperatura de Curie. La misma situación se observó para la muestra $Ge_4Sb_1Te_5$ en bulto.

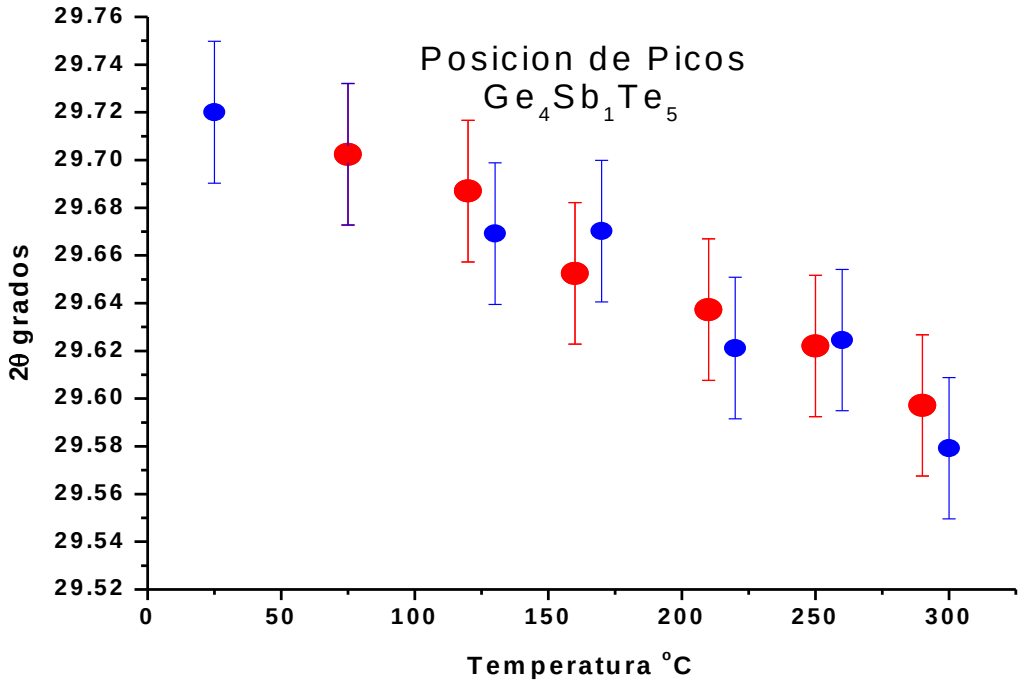


Figura 5.25 Movimiento de la posición del pico en la dirección (200) de $Ge_4Sb_1Te_5$ película.

5.5.2.d Mediciones Rayos X pasando la temperatura de Curie

El siguiente difractograma, mostró el comportamiento de $Ge_4Sb_1Te_5$ al aplicarle temperatura hasta 450°C, mayor que su temperatura de transición ferroeléctrica-paraeléctrica (figura 5.26). En el momento en que empieza a disminuir la temperatura, el pico principal plano (200), presentó una nueva fase. El análisis de la posición de picos (figura 5.24) mostró que el primer pico probablemente corresponde a GeTe (Archivo 00-022-312 Xpert Data) plano (323) fase ortorrómbica, el segundo pico indicó el proceso reversible anteriormente visto, del desplazamiento de picos para $Ge_4Sb_1Te_5$,

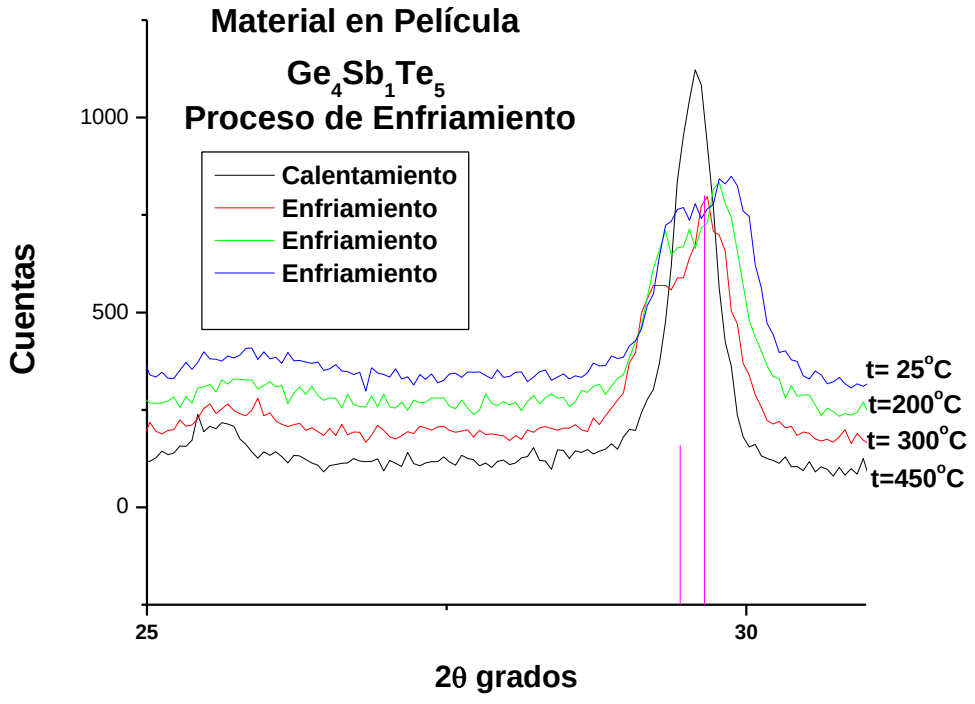


Figura 5.26 Difractograma $Ge_4Sb_1Te_5$ película, sometido a un proceso de calentamiento-enfriamiento Las líneas verticales corresponden GeTe fase ortorrómbica.

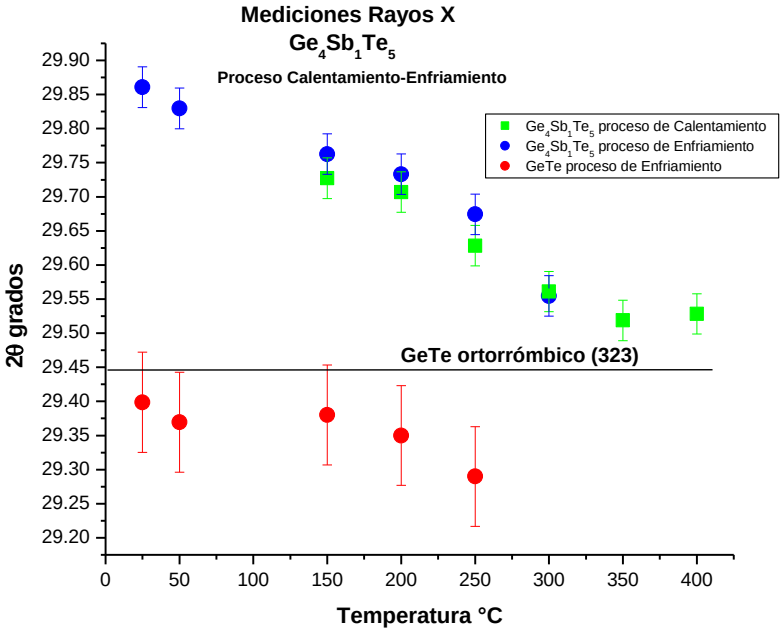


Figura 5.27. Análisis de posición de movimiento de picos para $Ge_4Sb_1Te_5$ en película sometidos a un proceso de calentamiento enfriamiento. Línea horizontal corresponde GeTe fase ortorrómbica.

El material en bulto presentó la misma situación (figura 5.25), la muestra al llegar a su temperatura máxima de 450°C, y comenzar el proceso de enfriamiento se produjo una nueva fase en los picos principales del plano (200) y del plano (220). El análisis de posición de picos (figura 5.26) mostró el desplazamiento reversible de picos para $Ge_4Sb_1Te_5$, además presentó la posición de picos característicos de GeTe fase FCC (ICSD 600823).

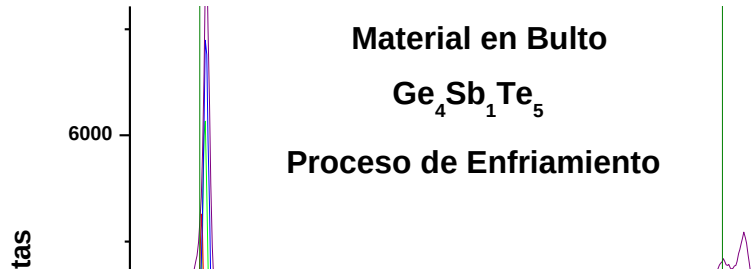


Figura 5.28 Difractograma Difractograma $Ge_4Sb_1Te_5$ bulto, sometido a un proceso de calentamiento-enfriamiento Las líneas verticales corresponden GeTe fase FCC.

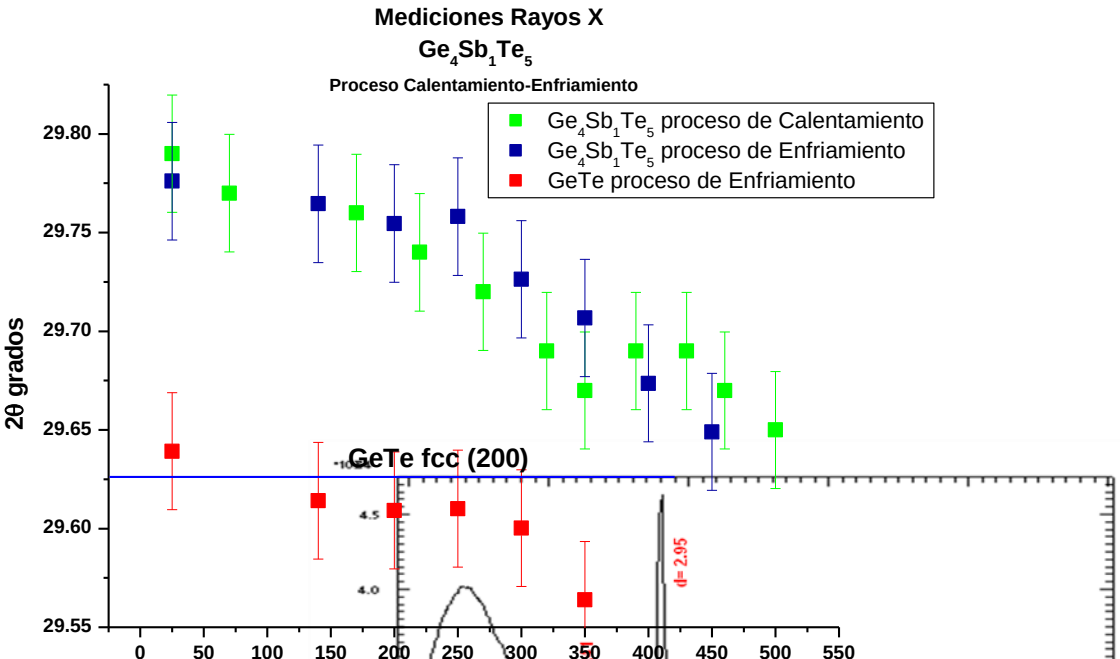


Figura 5.29 Análisis de posición de movimiento de picos para $Ge_4Sb_1Te_5$ en bulto sometidos a un proceso de calentamiento enfriamiento. Línea horizontal corresponde a GeTe fase FCC.

Para confirmar el desplazamiento de picos y la aparición de la fase GeTe, las muestras en bulto calentadas previamente a la temperatura de 450°C, mismas que se utilizaron en las mediciones de rayos X, se les realizó un análisis utilizando el acelerador de partículas en Sincrotrón **SSRL** (Figura 5.27)

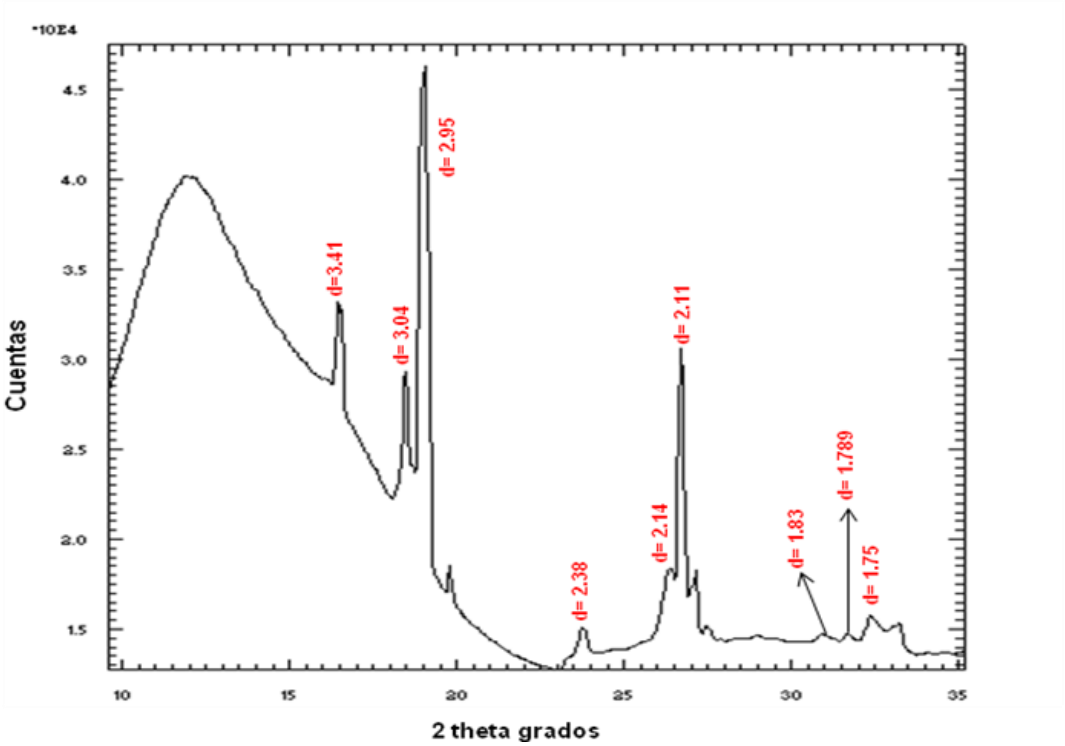


Figura 5.30 Espectro de un difractograma realizado en el sincrotrón, para una muestra de $Ge_4Sb_1Te_5$ después de análisis de rayos X con aumento de temperatura.

Las mediciones en el sincrotrón se realizaron en condiciones de temperatura ambiente, en la muestra en bulto previo calentamiento en el sistema de rayos X hasta temperatura 450°C. Los resultados de comparación de mediciones de rayos X y el sincrotrón en temperatura ambiente aplicados a la misma muestra en bulto se pueden observar en la siguiente tabla 6. Debido a que $\lambda_{sincrotrón}$ =1.0332Å, es diferente a la λ_{cobre}=1.54Å, los resultados de la tabla 9 se muestran en unidades de la distancia interplanar, ya que esta no depende de la longitud de onda utilizada en las diferentes técnicas de análisis.

Tabla 8. Comparación de distancias interplanares obtenidas en mediciones rayos X y sincrontrón (los números en azul corresponden a la fase GeTe teorico, número en negro a $Ge_4Sb_1Te_5$)

	Resultados de mediciones Sincrotrón	GeTe fase FCC (ICSD 600823)	Resultados de mediciones Rayos X
Distancia Interplanar Å	3.41		3.46
	3.04	3.012	3.012
	2.95		2.99
	2.38		
	2.14	2.129	2.13
	2.11		2.11
	1.83		
	1.81	1.81	1.805
	1.75		1.72

La tabla 9 demostró que dos técnicas diferentes confirman la presencia de dos fases en el material en bulto: GeTe (FCC) y $Ge_4Sb_1Te_5$, ambos sometidos a la incidencia de los rayos X hasta la temperatura de 450°C.

Estos resultados mostraron diferencias con lo obtenido en las mediciones de rayos X para material en bulto y en película a temperatura ambiente. Previo calentamiento hasta la temperatura 500°C, observándose una sola fase del material, sin desdoblamiento de pico, es decir, no se observa la fase GeTe.

Se complemento este análisis con la técnica EDS. Dos películas de $Ge_4Sb_1Te_5$ fueron sometidas a los siguientes tratamientos: calentamiento previo hasta 200°C (sin descomposición de fase de acuerdo a los resultados obtenidos en la sección de mediciones rayos X hasta la temperatura de Curie) y la otra película se coloco bajo la incidencia de rayos X calentándola hasta la temperatura de 400°C.

El análisis EDS (Tabla 9), mostró que la composición de las películas calentadas hasta 200°C, es la misma, que las películas amorfas mostradas en la Tabla 2 que se encuentra en la sección de materiales y métodos. La segunda muestra, de la película de $Ge_4Sb_1Te_5$ calentada hasta la temperatura de 400°C mostró una composición diferente en comparación con la primera película. De acuerdo con la Tabla 10 la muestra perdió un 46.78% de átomos de Sb.

A una temperatura mayor de 450°C físicamente se puede observar el lugar donde incide los rayos X (Figura 5.28) y el material se evapora. Es claro que la evaporación no es efecto solamente de la temperatura, si no la combinación del efecto de la temperatura con la energía de rayos X incidentes en la muestra.

Tabla 9. EDS para muestras de $Ge_4Sb_1Te_5$ en película.

Calentamiento 200°C % atómico	Después de rayos X, Calentamiento 400°C % atómico

Elemento / Medición	Ge	Sb	Te	Ge	Sb	Te
1	39.75	11.09	49.16	48.08	5.3	46.62
2	37.96	12.72	49.32	45.31	7.26	47.43
3	39.48	10.41	50.11	43.72	5.65	50.63
Promedio	**39.063**	**11.407**	**49.530**	**45.703**	**6.070**	**48.227**
Desviación STD	**0.965**	**1.187**	**0.509**	**2.206**	**1.045**	**2.120**

Tabla 10. Porcentaje de pérdida de Sb en la muestra de $Ge_4Sb_1Te_5$ en película.

Elemento / Muestra	% atómico Sb
Temperatua ambiente	11.407
Despues de rayos X	6.070
% perdida atomico	**46.787**

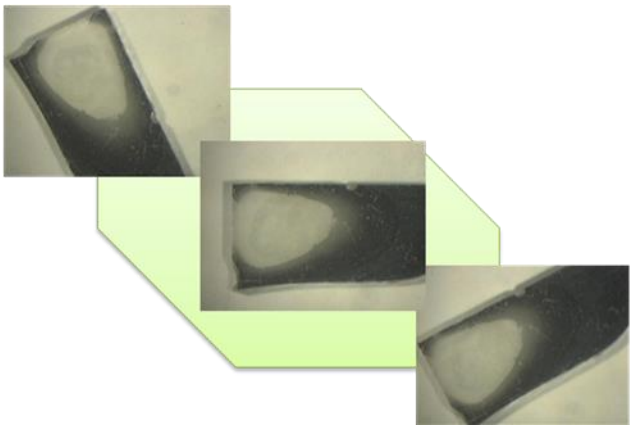


Figura 5.31 Muestras de en película de $Ge_4Sb_1Te_5$ después una medición de rayos X. Las muestras fueron calentadas hasta temperatura de 450°C bajo la incidencia de los rayos X.

5.5.2.e Resumen de Resultados de Rayos X

- Los resultados obtenidos de rayos X a temperatura ambiente, de las muestras de bulto y película con previo calentamiento hasta 500°C indican no hay cambio en la estructura y composición del material $Ge_4Sb_1Te_5$.
- La transición ferroeléctrica-paraeléctrica aparece como resultado del desplazamiento de picos de $Ge_4Sb_1Te_5$ a la posición de GeTe fase FCC el cual pierde sus propiedades ferroeléctricas.
- En las mediciones de rayos X se demostró que después de la temperatura de Curie se aparece fase adicional de GeTe FCC, además se presenta la evaporación de Sb.

Basados en estos hechos se propone una segunda hipótesis.

El motivo por el cual las mediciones a temperatura ambiente, previo calentamiento no presentaron ningún cambio de fase, posiblemente se deba a que presenta un rompimiento de los enlaces de Sb-Te a altas temperaturas, generando la movilidad del Sb a otras posiciones de la red cristalina del material. Pero al disminuir la temperatura y llegar a la temperatura ambiente los átomos libres de Sb regresan a su posición atómica original en la red cristalina.

Caso contrario ocurre en las mediciones in situ de rayos X con aumento de temperatura, donde posiblemente también ocurra un rompimiento de enlaces de Sb-Te a altas temperaturas. También se generan vacancias en la red cristalina del material y átomos libres de Sb. No obstante, en el proceso de enfriamiento estos átomos libres, no pueden regresar a su posición atómica original, debido a que la energía de los rayos X pueda ser superior a la energía de de evaporación de

átomos libres de Sb. Disminuyendo la concentración de átomos de Sb, lo que produce que en el material coexistan dos fases: $Ge_4Sb_1Te_5$ y GeTe.

5.5.3 Dominios Ferroeléctricos.

La dependencia de la capacitancia con la temperatura, mostró un cambio abrupto muy bien definido cerca de la temperatura T_c de 327°C, el cual se correlaciona con la temperatura de reacción endotérmica reportada en las mediciones DSC Esta dependencia es característica de los materiales ferroelécticos y T_c fue relacionado con la transición ferroeléctrica-paraeléctrica [61]. Pero este cambio en la capacitancia no es tan grande en comparación de los resultados reportados en el material en bulto [34]. Los materiales ferroeléctricos presentan una polarización espontanea cuando se aplica un campo eléctrico externo. Basado en estas propiedades, y en las mediciones de 4 puntas que fueron realizadas en películas cristalizadas en un campo eléctrico externo DC 2500 V/cm (Figura 5.28). En esta figura se puede observar que la dependencia de la resistencia con la temperatura en una película cristalizada sin campo eléctrico no cambia, pero las variaciones de temperatura incrementan la capacitancia en más de un orden.

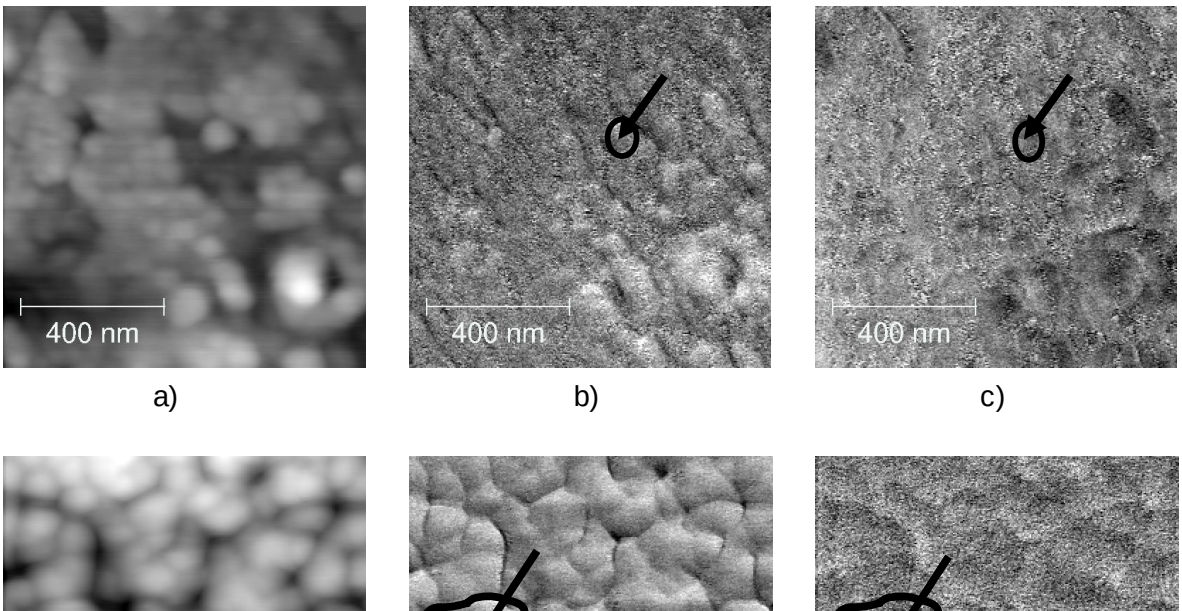
Para entender tal diferencia en las propiedades eléctricas en películas cristalizadas en dos condiciones diferentes, con y sin campo eléctrico es necesario realizar mediciones con la técnica de microscopia de fuerza atómica en modalidad de piezo respuesta (PFM), para investigar las propiedades electromecánicas locales para estos dos tipos de películas. La Figura 5.29 muestra imágenes PFM de la superficie topográfica (a y d), amplitud PFM (b y e) y fase PFM (c y f) de películas calentadas previamente a una temperatura de 200°C sin campo eléctrico (figura 5.29 a,b,c) y con campo eléctrico (figura 5.29 4d,e,f).

La amplitud PFM y la fase de las oscilaciones del cantiléver revelan información sobre la fuerza y la señal de respuesta electromecánicas locales. Por lo tanto, la amplitud PFM normalmente muestra imágenes de la frontera de los dominios

ferroeléctricos, mientras que las imágenes de fase muestran la zona del dominio ferroeléctrico [62,63].

Figura 5.32 Dependencia de la resistividad DC con la Temperatura y medidas de capacitancia a frecuencias de 200Hz y 2000Hz en películas cristalinas de $Ge_4Sb_1Te_5$ con campo eléctrico externo de 2500 V/cm.

Sin embargo la imágenes presentadas en la figura 5.33, no mostraron suficiente evidencia para asegurar que en todas las películas de $Ge_4Sb_1Te_5$ las dimensiones de grano y los dominios ferroeléctricos en las películas cristalizadas bajo un campo eléctrico externo, fueran más grandes que las películas cristalizadas sin campo eléctrico).



a) b) c)

Figura 5.33 Superficie topográfica (a,d), Amplitud PFM (b,e) y fase PFM (c,f) de películas cristalizadas sin campo eléctrico (a-c) y con aplicación de un campo eléctrico externo de 2500 V/cm (d-f). Las flechas muestran uno de los dominios ferroeléctricos en las películas de $Ge_4Sb_1Te_5$

Los materiales ferroeléctricos generalmente consisten de dominios ferroeléctricos los cuales son polarizados en la misma dirección.

Incrementar la dimensión de los dominios, conduce a un incremento de cerca de un orden de magnitud en la capacitancia de la estructura y esta variación de la capacitancia aumenta la T_c en cerca de dos órdenes de magnitud.

Bajo la influencia del un campo eléctrico externo incrementa la dimensión de los granos, este mismo fenómeno también ha sido observado en vidrios metálicos. El aumento en la dimensión de granos puede ser relacionado con el incremento de la difusión atómica promoviendo el crecimiento de la fase cristalina durante el proceso de cristalización [62].

6. Conclusiones y Recomendaciones

En investigaciones de las propiedades eléctricas y estructurales del $Ge_4Sb_1Te_5$ se obtuvieron los siguientes resultados:

- En una película amorfa de $Ge_4Sb_1Te_5$, el mecanismo de conducción dominante es a través los estados extendidos en la banda de conducción de, con una energía de activación de 0.294eV.

- La transformación isotérmica de amorfo a cristalino FCC en películas delgadas de $Ge_4Sb_1Te_5$ se puede describir utilizando el modelo JMAK modificado, obteniendo con un exponente cinético de Avrami n=1.8 el cual corresponde a una difusión controlada en granos de dimensiones pequeñas con una velocidad de nucleación decreciente.

- La energía de activación efectiva, en el proceso de cristalización fue determinada por el modelo Avrami, el cual fue 3.46 ± 0.22 eV.

- El material $Ge_4Sb_1Te_5$ consiste de granos, con dimensión (35-59nm) dependiendo de la temperatura de calentamiento de la muestra y fueron más grandes que los cristales obtenidos por las mediciones de rayos X (11-20nm). Esto nos indica que cada grano consisten de 2-3 monocristales.

- El aumento en el tamaño de grano y en la reflectividad ($\lambda_{CD} = 650nm$, $\lambda_{DVD} = 405nm$) con la temperatura indica un aumento en la reflectancia con el tamaño de grano.

- La dependencia de la resistividad de temperatura mostró que la fase cristalina de $Ge_4Sb_1Te_5$, a la temperatura de160°C presentó una transición metal- aislante. A temperatura a bajo de 160°C, las fronteras de grano no tienen influencia en el transporte de la corriente. Después de la transición metal-aislante el transporte de la corriente depende de la emisión termoiónica sobre la barrera de potencial (0.126 eV) de las fronteras de grano.

- Basados en las técnicas DSC e Impedancia se obtuvo la transición reversible ferroeléctrica-paraeléctrica de $Ge_4Sb_1Te_5$, (T_c = 324.8°C), tanto en material en bulto como en película. En las mediciones de rayos X in situ, se obtuvo que la posición de los picos en $Ge_4Sb_1Te_5$ en película y en bulto presentaron un desplazamiento a la posición de picos de GeTe fase FCC, es decir, se presentó una transformación ferroeléctrica-paraeléctrica clasificada del tipo desplazamiento.

- Se propuso una hipótesis que explique el mecanismo de transición ferroeléctrica-paraeléctrica: posiblemente ocurra un rompimiento de enlaces de Sb-Te a altas temperaturas, que generen vacancias en la red cristalina del material y átomos libres de Sb. En el proceso de enfriamiento estos átomos libres regresan a su posición original, lo que corresponde a una transición reversible. En las mediciones de DRX in situ, bajo la incidencia de los rayos X los átomos de Sb no regresan a su posición dentro de la red cristalina, debido a que la energía de los rayos X puede ser superior a la energía de de evaporación de átomos libres de Sb. Al final del enfriamiento en el material coexisten dos fases: $Ge_4Sb_1Te_5$ FCC y GeTe FCC.

Recomendaciones

De los resultados obtenidos en este trabajo se propone lo siguiente:

- Investigar los mecanismos de cristalización $Ge_4Sb_1Te_5$ bajo la presencia de un campo eléctrico.

- Basándose en los resultados obtenidos se propone que el campo eléctrico influye en la cinética de cristalización en otros materiales de la familia Ge:Sb:Te como: $Ge_2Sb_2Te_5$ y $Ge_1Sb_2Te_4$
- Determinar la velocidad de cristalización y de amorfización de $Ge_4Sb_1Te_5$, con el objetivo de encontrar la rapidez de lectura/escritura en memorias ópticas y eléctricas con cambio de fase.
- Demostración de presencia de dominios ferroléctricos.

Artículos Enviados

- R. Ruiz Santos, Evgen Prokorov, J. Gonzalez-Hernandez, G. Luna Bárcena, Yu Kovalenko.“Thermal Relaxation Process in Stochiometric Ge:Sb:Te amorphous films.” Journal of Non-Crystalline Solids.

- R. Ruiz Santos, Evgen Prokorov, J. Gonzalez-Hernandez, F.J. Espinoza Beltran, L.G. Trapaga Martinez."Cristallization and Ferroelectric propieties of $Ge_4Sb_1Te_5$ Film". Journal of Non-Crystalline Solids

Trabajos Presentados

Publicados en Resumen.

- R. Ruiz Santos, Evgen Prokorov, J. Gonzalez-Hernandez, G. Luna Bárcena, Yu Kovalenko."Thermal Relaxation Process in Stochiometric Ge:Sb:Te amorphous films." XII International Conference on Physics of Non-Cristalline Solids. 6-10 September 2009. Iguazu Falls Brasil.
- R. Ruiz Santos, Evgen Prokorov, J. Gonzalez-Hernandez, F.J. Espinoza Beltran, L.G. Trapaga Martinez."Cristallization and Ferroelectric propieties of Ge4Sb1Te5 Film". 9th International Symposium on Crystallizacion in Glases and Liquids. Semptember 10-13. Iguazu Falls Brasil.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Popescu, M. *J. Optoelectron. Adv. Mater*. 2005, *vol.* 7, 2189-2210
2. Yamada, N., Ohno, E., Nishiuchi, K., Akahira, N., and Takao, M., *J. Appt. Phys.* 1991, *vol.* 69, 2849-2856
3. Hamann, H. F.; O'Boyle, M.; Martin, Y. C.; Rooks, M.; Wickramasinghe H. K. *Nature Mat.* 2006, *vol.* 5, 383-387.

4. Hellmig, J. *Physics Word* 2004, *vol.* 7, 21-24.
5. Tieke, B.; Dekker, M.; Pfeffer, N., Van Woudenberg, R.; Zhou, G.F.; Ubbens, I. P. D. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2000, *vol.* 39, 762-765.
6. Motohiro, T. *R&D Review Toyta CRDL* 2003, *vol.* 38, 3-7.
7. Ohmachi, N.; Asida, S.; Yusu, K.; Nakai, T.; Ichhara, K.; Nakamura, N. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2004, *vol.* 43, 4978-4982.
8. Martens, H. C. F.; Vlutters, R.; Prangsma, J. C. *J. Appl. Phys*. 2004, *vol.* 95, 3977-3983.
9. Kuiper, A. E. T.; Van Schijndel, M.; Tamminga, Y. *Appl. Phys. Lett.* 2003, *vol.* 82, 1383-1385.
10. Yamada, N.; Otoba, M.; Kawahara, K.; Miyagava, N.; Ohta, H.; Akahira, N.; Matsunaga, T. *Jpn. J. Appl. Phys*. 1998, *vol.* 37, 2104-2110.
11. Hudgens, S.; Johnson, B. *MRS Bulletin* 2004, *vol*. 29, 829-832.
12. Czubatyj, W.; Lowrey, T.; Kostylev, S. *Proc.E*PCOS06* 2006.
13. Redaelli, A.; Pirovano, A.; Pellizzer, F.; Lacaita, A. L.; Ielmini, D.; Bez, R. *IEEE Electron. Dev. Lett.* 2004, *vol.* 25, 684-686.
14. Wicker, G. *SPIE Conf. Electron. Struct. MEMS* 1999, *vol.* 3891, 2-9.
15. Hudgens, S.; Johnson, B. *MRS Bulletin* 2004, *vol*. 29, 829-832.
16. Lacaita, A.L. *Solid-State Electronics* 2006, *vol.* 50, 24–31.
17. J. Feineleb, J. de Neufville, S.C. Moss and S.R. Oveshinky, *Appl. Phys*. Lett18,251 (1971)
18. Borg H.J., A14, Ullmans Encyclopedia, Information Storage Materials (2004)
19. Ohshima N., J. Appl. Phys. 79, 8357 (1996)
20. J. Hellmig, A.V. Mijiritskii, H.J. Borg, K. Musiolkova and Vromans, Jpn. J. *Appl. Phys. Part 1* 42, 754 (2003)
21. D. Chang, D. Yoon, M. Ro, I. Hwang, I. Park and D. Shin, Jpn. J. *Appl. Phys. Part 1 42*, 754 (2003)
22. Abrikosov, N. K.; Karpinskii, O. G.; Shelimova, L. E.; Korzhuev, M.A. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 1977, *vol.* 13, 2160–2164.
23. Bordas, S.; Clavaguera-Mora, M. T.; Legendre, B.; Hancheng, C. *Thermochim. Acta* 1986, *vol.* 107, 239–265.

24. Shelimova, L. E.; Karpinskii, O. G.; Konstantinov, P. P.; Kretova, M. A.; Avilov, E. S.; Zemskov, V. S. *Inorganic Mat.* 2001, *vol.* 37, 342–348.
25. Shelimova, L. E.; Karpinskii, O. G.; Konstantinov, P. P.; Kretova, M. A.; Avilov, E. S.; Zemskov, V. S. *Inorganic Mat.* 2001, *vol.* 37, 342–348.
26. Karpinskii, O. G.; Shelimova, L. E.; Kretova, M. A.; Fleurial, J. P. *J. Alloys Compounds* 1998, *vol.* 268, , 112-117.
27. Matsunaga, T., Yamada, N. *Phys. Rev*. B 2004, *vol.* 69, 104111.
28. Matsunaga, T. Kojima, R.; Yamada, N.; Kifune, K.; Kubota, Y.; Tabata, Y.; Takata, M. *Appl. Phys. Lett.* 2007, *vol.* 90, 161919.
29. Gonzalez-Hernandez, J.; Chao, B. S.; Strad, D.; Ovshinsky, S. R.; Pawlik, D.; Gasiorowski, P. *Appl. Phys. Com.* 1992, *vol.* 11, 557-563.
30. Kato, N.; Takeda, Y.; Fukano, T.; Motohiro, T.; Kawai, S.; Kuno, H. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1999, vol. 38, 1707-1708.
31. Kato, N.; Takeda, Y.; Fukano, T.; Motohiro, T.; Kawai, S.; Kuno, H. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1999, vol. 38, 1707-1708.
32. Coombs, J. H.; Jongenelis, A. P. J. M.; Van Es-Spiekman, W.; Jacobs, B. A. J. *J. Appl. Phys.* 1995, *vol.* 78, 4918-4922.
33. Kato,N.; Konomi,I; Seno,Y; Motohiro,T; Applied Surface Science.2005 4980-1192
34. Wamwangi, D; Njoroge, W.K.; Wutting,M. Thin Solid Films 2002 310-315
35. Morales-Sanchez, E.; Prokhorov, E.; Mendoza-Galvan, A.; Gonzalez-Hernandez, J. *Vacuum* 2003, *vol.* 69, 361-364.
36. Bahgat,A.A.; Mahmoud,E.A.; Rabo A.S. Mahdy. I.; Physica B 2006, 217- 278
37. LT.H. Jeong, H. Seo, K.L. Lee, S.M. Choi, S.J. Kim, S.Y. Kim, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (3B); pp. 1609-1612, 2001.
38. Kolmogotov A.N., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Mater., 1; p. 355 (1937).
39. Johnson W.A. and K. E. Mehl K.E, Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., 195; p. 416, 1939.
40. Avrami M, J. Chem. Phys., 7; p. 103, 1939.
41. Yerofeev B.V, Dokl, Akad. Nauk SSSR, 52, 511, 1946.l

42. Christian J.W. 1975 The Theory of Transformation in Metal an Alloys (Pergamon Press-Oxford)
43. Wilson K.G., Kadanoff L.P. Fisher M. Rev. Mod Phys. 47 (1974)
44. Ohta T,; Oveshinsky S.R.; 2003, Photo-inuced Metastability in Amorphous Semiconductors, ed A VKolobov (New York: Wiley-VCH) pp310-326
45. Chattopadhyay, T; Boucherle,J.X.; Schnerig, H.G. 1987 J. Phys C 20, 1431
46. Steigmeier, E.F y Harbeke G. ,1970, Solid State Commun vol 8 1275
47. Noboru Yamada, Eiji Ohno, Kenichi Nishiuchi, and Nobuo Akahira Rapid-phase transitions of GeTe-Sb, Te, pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory. J. Appt. Phys. 69 (5), 1 March 1991p.2849-2856
48. Weidenhof V., Friedrich I., Ziegler S., Wuttig M. J., Appl. Phys. 2001; 89: 3168-7
49. Laine B., Trapaga G., Prokhorov E., Morales-Sanchez E., Gonzalez-Hernandez J. Appl. Phys. Lett. 2003; 24: 4969-71.
50. Ohshima N. J. Appl. Phys. 1996; 79, 8357-63.
51. Macdonald, J. Impedance Spectroscopy Wiley and Sons. Inc 1987
52. Bauerle J E 1969 *J. Phys*. *Chem*. *Solids* **30** 2657
53. Neamen Donald Semiconductors physics and devices (3rd edition) Mcgraw Hill. 1987.
54. Ohshima N, J. Appl. Phys. 79, 8357 (1996)
55. Sarid D., Scanning Force Microscoy. Oxford University Press, London 1994
56. Yamada N, Matsunaga T. J. Appl. Phys. 2000; 88:7020-28.
57. Wamwangi D, Njoroge W K and Wuttig M 2002 *Thin Solid Films* **408** 310
58. S.V. Kalinin, B.J. Rodriguez, S. Jesse, B.Mirman, E.Karapetian, E.A. Eliseev, A.N. Morozovska, Annu. Rev. Mat. Sci. 37, 189 (2007).
59. Ciucivara A, B. R. Sahu, L Kleinman1 PHYSICAL REVIEW B **73**, 214105, 2006.
60. Lee S.B., Yoon S.H, Kim H. Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 2465–2470.

61. Li X.H,. Sun Y.P,. Lu W.J,. Ang R,. Zhang S.B,. Zhu X.B,. Song W.H,. Da J.M i. Solid State Communications 145 (2008) 98–102.
62. Bose E, Taran, Karmakar S., Chaudhuri B.K., Pal S., Sun C.P., Yang H.D. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 314 (2007) 30–36
63. Ren G.M., Yuan S.L., Guan H.G., Xiao X., Yu G.Q, Miao J.H., Wang Y.Q., Yin S.Y. Materials Letters 61 (2007) 767–769
64. Tang J., Li S., Mao X., Du Y. J. Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005) 729–732