

Propiedades ferroeléctricas de películas delgadas de GeSbTe

J.J. Gervacio Arciniega, E. Prokhorov y F.J. Espinoza Beltrán
*Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Unidad Querétaro,
Libramiento Norponiente No. 2000, Juriquilla, 76230, Querétaro, México,
e-mail: jgervacio@qro.cinvestav.mx*

Recibido el 25 de octubre de 2010; aceptado el 28 de febrero de 2011

El objetivo de este trabajo es investigar y comparar las propiedades ferroeléctricas de películas delgadas de $\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$ (con propiedades ferroeléctricas bien definidas) y $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ usando técnicas de impedancia, reflexión óptica, XRD, DSC y de microscopía de fuerza por piezorrespuesta. La dependencia de la capacitancia con la temperatura en ambos materiales muestra un cambio abrupto a la temperatura que corresponde a la transición ferroeléctrico-paraeléctrico y la dependencia tipo Curie-Weiss. En las películas de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ esta transición corresponde al fin de la transformación de la estructura tipo NaCl a la hexagonal. La microscopía de fuerza por piezorrespuesta halló dominios ferroeléctricos de dimensiones aproximadamente iguales a la de los granos.

Descriptores: Ferroeléctrico; dominios; capacitancia; dependencia Curie-Weiss.

The aim of this work is to investigate and compare ferroelectrical properties of thin GeSbTe films with composition $\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$ (with well defined ferroelectrical properties) and $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ using impedance, optical reflection, XRD, DSC and Piezoresponse Force Microscopy techniques. The temperature dependence of the capacitance in both materials shows an abrupt change at the temperature corresponding to ferroelectric-paraelectric transition and the Curie-Weiss dependence. In $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films this transition corresponds to the end from a NaCl-type to a hexagonal transformation. Piezoresponse Force Microscopy measurements found ferroelectric domains with dimension approximately equal to the dimension of grains.

Keywords: Ferroelectric; domains; capacitance; Curie-Weiss dependence.

PACS: 64.60.Cn; 77.80.Bh; 77.80.Bh

1. Introducción

Las películas de GeSbTe son de gran interés debido a sus aplicaciones en memorias ópticas de almacenamiento de datos de cambio de fase. Esta aplicación se basa en la bien definida y reversible transformación de fase amorfa a cristalina que presenta este material; en estos dispositivos se utiliza la diferencia de reflexión óptica entre ambos estados. En los últimos años las aplicaciones de GeSbTe en la tecnología de super-resolución (resolución mucho más pequeña que el límite de difracción) para discos ópticos ha llamado mucho la atención por su capacidad de ultra alta densidad de almacenamiento de datos [1]. Sin embargo, el mecanismo con el que trabaja la tecnología de super-resolución no está claramente entendido. De acuerdo con la literatura, el efecto de super-resolución en películas de GeSbTe se ha explicado por diferentes modelos que incluyen el modelo de termo reflectancia, expansión térmica local, absorción saturable asistida y por transición de fase ferroeléctrica [2].

Entre la familia de las aleaciones GeSbTe el efecto de super-resolución se ha observado en las películas de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, que cristalizan a una fase tipo NaCl en el intervalo de 130-160°C. En la Ref. 3 basándose en mediciones de EXAFS y XANES, se propone que la estructura del material $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, es tipo NaCl con un desplazamiento de los átomos de Ge y Sb, lo cual le da el carácter no centrosimétrico a la estructura, por ello esta estructura puede tener propiedades ferroeléctricas. A más altas temperaturas (alrededor de 200-300°C) la fase tipo NaCl se transforma en una fase hexagonal más estable, la existencia de esta fase hexagonal

no permite observar la transición ferroeléctrica-paraeléctrica por medio de los métodos estándar de calorimetría diferencial de barrido (DSC) o difracción de rayos X (XRD), los cuales usualmente permiten la directa observación de la transición ferroeléctrica-paraeléctrica en los materiales. En contraste, otro material de esta familia con composición $\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$ tiene solo una fase cristalina tipo NaCl y en la Ref. 4 se reporta que las aleaciones en bulto de $\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$ muestran propiedades ferroeléctricas, además de una clara transición ferroeléctrica-paraeléctrica. La estructura y la posición de los átomos para este material no es clara como sucede para el material $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ de acuerdo con la Ref. 5 y se propone que esta aleación es una solución sólida entre GeTe y un compuesto con composición cerca a $\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$.

Como regla general, el comportamiento ferroeléctrico se observa en óxidos ferroeléctricos con alta resistividad. Sin embargo, la fase cristalina de GeSbTe presenta baja resistividad (alrededor de $10^{-2} - 10^{-3}$ Ohm cm) por lo que las mediciones eléctricas en estos materiales son complicadas.

El objetivo de este trabajo es investigar y comparar las propiedades ferroeléctricas de películas delgadas de GeSbTe con composición $\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$ y $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ usando las técnicas de impedancia, reflexión óptica, XRD, DSC y microscopía de fuerza atómica en modo de piezorrespuesta (PFM).

2. Procedimiento experimental

Las películas delgadas de GeSbTe se prepararon sobre sustratos de vidrio por erosión catódica en corriente continua (DC)

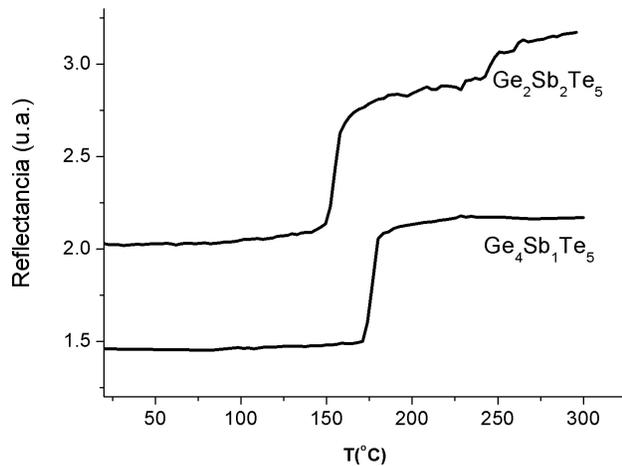


FIGURA 1. Reflectancia vs temperatura de las muestras de GeSbTe, se observan las muestras $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ y $\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$

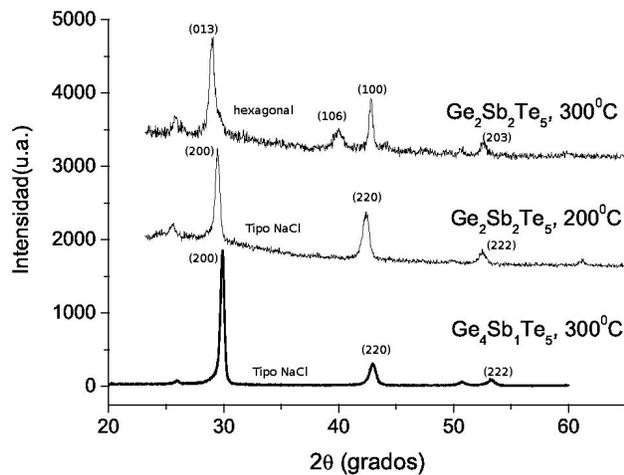


FIGURA 2. Patrones de difracción de rayos x de películas de GeSb-Te cristalizadas a 200°C y 300°C

de blancos de las aleaciones en bulto. De acuerdo con difracción de rayos X (Rigaku modelo ULTIMA IV con radiación de Cu), las películas depositadas (con un espesor alrededor de 200 nm) están en fase amorfa. Las películas cristalinas se obtienen por cristalización del estado amorfo.

La composición de las películas se determinó por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (Phillips brand Model XL 30 microscopia electrónica de barrido con EDS análisis), las desviaciones respecto a la composición nominal de la aleación no fue más de 2 % para cada elemento.

Las propiedades eléctricas de las películas cristalinas fueron obtenidas a partir de las mediciones de espectroscopia de impedancia (4294 A Agilent Precision Impedance Analyzer, en el rango de frecuencias de 100 Hz-100 MHz con una amplitud de señal medida de 50 mV) sobre las muestras con configuración planar y dos contactos de oro.

Para obtener imágenes de los dominios ferroeléctricos [6] de las películas, se utilizó microscopia de fuerza por piezo-respuesta (PFM) trabajando en el modo de resonancia de contacto (SPM Veeco system Dimension 3100 Nanoscope IV).

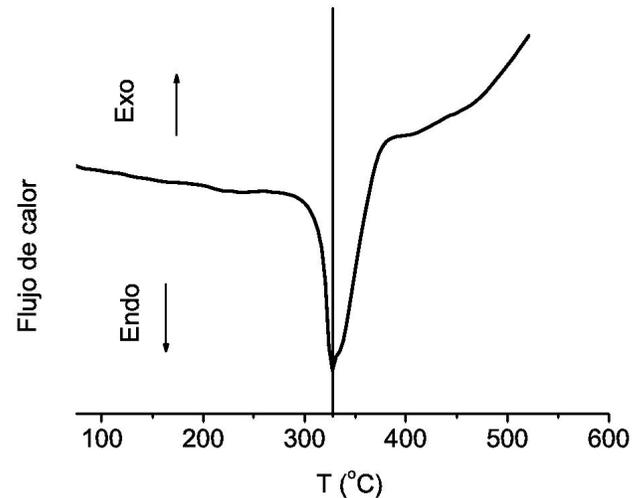


FIGURA 3. Termograma DSC para una película de $\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$

3. Resultados y discusión

La Fig. 1 muestra la reflectancia óptica en función de la temperatura para las películas de $\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$ y $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Todas las curvas tienen un súbito incremento en la reflectancia indicando la cristalización de película amorfa a la fase tipo NaCl. El inicio de la cristalización ocurre en temperaturas de 171 y 151°C para las películas $\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$ y $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, respectivamente. El segundo cambio en la reflectancia, el cual comienza alrededor de 227°C para la película $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, corresponde a la transición de la fase tipo NaCl a la estructura hexagonal.

Las mediciones de difracción de rayos X sobre las películas llevadas a la temperatura indicada en la Fig. 2 confirman estas transiciones. Los picos de difracción en ambas películas $\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$ (calentada hasta 300°C) y $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (calentada hasta 200°C) revelan la fase tipo NaCl, mientras que para la película $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ calentada hasta 300°C corresponde a la fase hexagonal.

Adicionalmente, las mediciones DSC sobre la aleación en bulto (Fig. 3) con una razón de calentamiento de 20°C/min muestran un pico endotérmico asimétrico en la temperatura de 326°C, el cual es típico para la transición ferroeléctrica-paraeléctrica. En la aleación $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ esta transición no se observa debido a la transformación de la fase NaCl a la fase hexagonal.

Es bien conocido que en la vecindad de la temperatura de Curie, la constante dieléctrica ϵ presenta un pico y por arriba de esta temperatura ϵ sigue la ecuación de Curie-Weiss [7]:

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_0}, \quad (1)$$

donde C es una constante positiva, T_0 es llamada la temperatura de Curie-Weiss, la cual es más baja que la temperatura de transición. Ésta es la razón por la cual las medidas de capacitancia y resistencia eléctrica se llevaron a cabo en

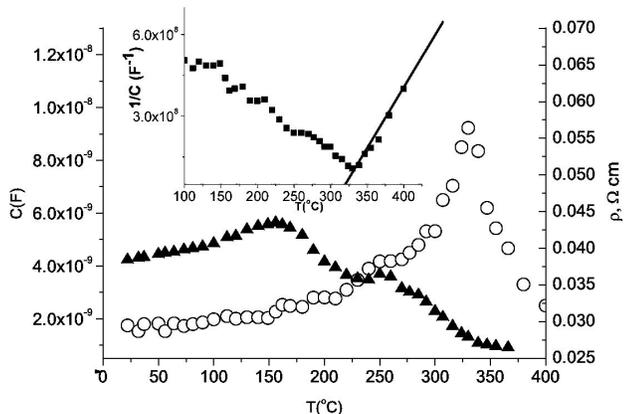


FIGURA 4. Mediciones de capacitancia (círculos) y resistencia eléctrica (triángulos negros) vs temperatura. Dentro de la figura se grafica el inverso de la capacitancia contra la temperatura, para la muestra Ge₄Sb₁Te₅

ambos materiales llevados a una temperatura de 200°C (los cuales están en la fase tipo NaCl), con una configuración planar y dos contactos de oro en la frecuencia de 50 kHz. Esta frecuencia fue elegida debido a que está en la región de saturación de las curvas de resistencia-frecuencia y capacitancia-frecuencia, esto para evitar la oscilación de la capacitancia y la variación de la resistencia, debido al efecto de los contactos en el rango de bajas frecuencias. Al realizar medidas de impedancia en configuración planar es difícil calcular la constante dieléctrica, pero en la Ref. 8 se muestra que para esta geometría, la capacitancia es proporcional a la constante dieléctrica.

Las Figs. 4 y 5 muestran la resistividad eléctrica (triángulos negros) y la capacitancia (círculos) a 50 kHz como función de la temperatura para la muestra cristalina Ge₄Sb₁Te₅ y Ge₂Sb₂Te₅, respectivamente. La resistividad fue calculada de la relación $\rho = R * d * h / l$, donde R , d , l y h son la resistencia eléctrica, ancho de la muestra, la distancia entre los contactos y el espesor, respectivamente.

Las mediciones de resistividad en las películas Ge₄Sb₁Te₅ cristalinas contra la temperatura muestran un

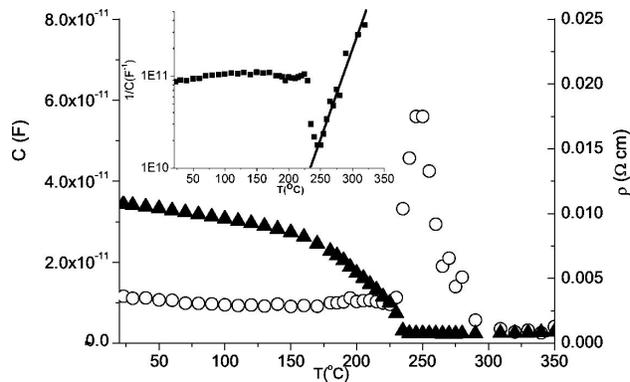


FIGURA 5. Mediciones de capacitancia (círculos) y resistencia eléctrica (triángulos negros) en función de la temperatura. Dentro de la figura se grafica el inverso de la capacitancia contra la temperatura, para la muestra Ge₂Sb₂Te₅.

máximo (T_m) a la temperatura de 156°C, el cual es un comportamiento típico de una transición metálica-aislante. Para temperaturas por debajo de T_m , ρ aumenta con el incremento de la temperatura (comportamiento metálico), mientras que para temperaturas por arriba de T_m , ρ decrece con el incremento en la temperatura (comportamiento de semiconductor). T_m es menor que el valor correspondiente a la transición ferroeléctrica-paraeléctrica (326°C). Este efecto se ha observado en algunos materiales ferroeléctricos-ferromagnéticos y depende de las propiedades de las fronteras de grano, cuando éstas juegan un papel importante en el transporte de portadores [9,10].

La dependencia de la capacitancia respecto a la temperatura muestra un cambio abrupto a la temperatura T_c de alrededor de 330°C; la misma temperatura que la medida por DSC en la transición endotérmica. Dentro de la Fig. 4 se muestra la dependencia del recíproco de la capacitancia (de acuerdo a la Ref. 8, la constante dieléctrica es proporcional a la capacitancia) para los materiales investigados respecto a la temperatura. Para temperaturas por encima de T_c (línea continua en la figura) se observa un típico comportamiento

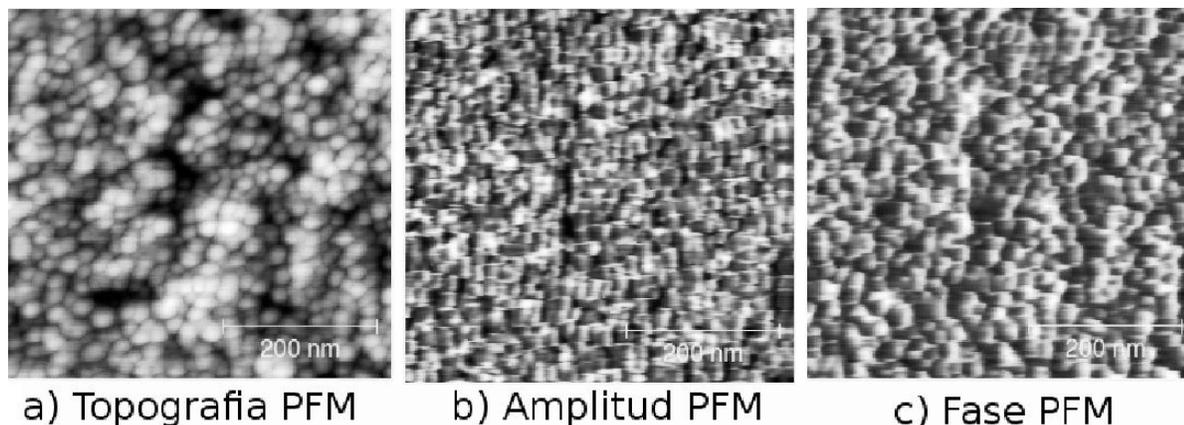


FIGURA 6. Imágenes PFM de: a) topografía, b) amplitud y c) fase. En c) las áreas claras y oscuras corresponden a los dominios ferroeléctricos, los cuales tienen orientación opuesta.

Curie-Weiss. El comportamiento observado en DSC, y en las curvas de capacitancia y del recíproco de la capacitancia como función de la temperatura, son características de materiales ferroeléctricos y están relacionadas con la transición ferroeléctrica-paraeléctrica [7].

En contraste, la resistividad contra la temperatura en la película $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, muestra un comportamiento típico de semiconductores, la resistividad eléctrica cae a una temperatura alrededor de 200°C , que corresponde al comienzo de la formación de la fase hexagonal. La dependencia de la capacitancia respecto a la temperatura muestra un cambio abrupto con un máximo en $T_c=258^\circ\text{C}$, la cual corresponde al fin de la transición de fase tipo NaCl a hexagonal (Fig. 5). El recíproco de la capacitancia (gráfico insertado dentro Fig. 5) para temperaturas por arriba T_c (línea continua en la figura) sigue un comportamiento típico de Curie-Weiss. Los resultados obtenidos confirman los cálculos presentados en la Ref. 11, en la cual la localización descentrada de los átomos de Ge en la estructura tipo NaCl del material $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ es responsable de la aparición de un momento dipolar y sugiere que la fase tipo NaCl es un material ferroeléctrico.

Los materiales ferroeléctricos generalmente presentan dominios ferroeléctricos en los cuales la polarización está en la misma dirección. En la Fig. 6 se muestra la topografía de la superficie de la película delgada de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ en la fase tipo NaCl (Fig. 6a), amplitud PFM (Fig. 6b) y fase (Fig. 6c). Las imágenes de amplitud en las medidas de PFM típicamente muestran los bordes de los dominios ferroeléctricos, mientras que la imagen de la fase representa el área de los dominios ferroeléctricos [12]. Estas medidas muestran que para la película de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, lo mismo que para la película de $\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$ (no mostrada) tiene dominios ferroeléctricos; y

la dimensión de los dominios es aproximadamente igual a la dimensión de los granos.

4. Conclusiones

Resultados experimentales han mostrado que ambas películas cristalinas fase tipo NaCl $\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$ y $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ muestran propiedades ferroeléctricas y una transición ferroeléctrica-paraeléctrica. La existencia de la fase hexagonal no permite observar la transición ferroeléctrica-paraeléctrica usando los métodos de DSC o difracción de rayos X. Sólo la comparación de las medidas de la capacitancia contra la temperatura en los materiales $\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$ y $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (de los cuales el primero tiene las propiedades ferroeléctricas clásicas) permiten concluir acerca de la naturaleza ferroeléctrica de la fase tipo NaCl de la película $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Se encontró que los dos materiales tienen dominios ferroeléctricos con dimensión aproximadamente igual a la dimensión de los granos. Los resultados experimentales confirman la idea propuesta en la Ref. 1 en la cual se menciona que durante la segunda transición de fase, el índice de refracción cambia intensamente debido a la transición ferroeléctrica en la vecindad de la temperatura de Curie, lo cual puede ser responsable del efecto de super-resolución.

Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente financiado por CONACYT, México. Los autores agradecen a M.A. Hernández Landaverde por su asistencia técnica en rayos X y a J.A. Muñoz Salas en las mediciones eléctricas.

1. J. Tominaga *et al.*, *Nanotechnology* **15** (2004) 411.
2. H.S. Lee *et al.*, *J. Appl. Phys.* **46** (2007) L277.
3. A.V. Kolobov *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005).
4. A.A. Bahgat, E.A. Mahmoud, A.S. Abd Rabo y I.A. Mahdy, *Physica B* **382** (2006) 271.
5. J.H. Coombs, A.P.J.M Jongenelis, W. Van Es-Spiekman y B.A.J. Jacobs, *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 4918.
6. J.J. Gervacio Arciniega, E. Prokhorov, F.J. Espinoza Beltran y J. Gonzalez-Hernandez, *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 063504.
7. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley and Sons, Inc. New York 1998).
8. E. Morales-Sánchez, E. Prokhorov, A. Mendoza-Galván y J. González-Hernández, *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 697.
9. A. Ciucivara, B.R. Sahu y L. Kleinman, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 214105.
10. S.B. Lee, S.H. Yoon y H. Kim, *J. Europ. Ceramic Society* **24** (2004) 2465.
11. A. V. Kolobov *et al.*, *J. Appl. Phys.* **44** (2005) 3345.
12. S.V. Kalinin *et al.*, *Annu. Rev. Mat. Sci.* **37** (2007) 189.