

## CARACTERIZACIÓN LOCAL TÉRMICA, ELÉCTRICA Y MECÁNICA, MEDIANTE TÉCNICAS SPM, DE TELURO DE GERMANIO

Bakkali, H., Dominguez, M., Blanco, E., Ramírez, M., González, J.M., Garitaonandia, J.S.

Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica y Departamento de Física de la Materia Condensada, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz. Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU).

Los dispositivos basados en materiales calcogenuros con cambio de fase, en particular los que contienen Teluro (Te) y Selenio (Se), ofrecen una funcionalidad atractiva, ya que pueden hacer una transición reversible, repetida y no volátil entre las fases cristalina y amorfa, que difieren drásticamente en propiedades ópticas, electrónicas y mecánicas.

Estos materiales constituyen la base de múltiples tecnologías de memoria no volátil, incluidos medios de almacenamiento óptico de datos, como los CD y DVD regrabables, donde la información se codifica mediante el aumento de la reflectividad que se produce cuando el material amorfo se cristaliza, y las memorias electrónicas de acceso aleatorio (PC-RAM), donde los bits se caracterizan por el contraste de múltiples órdenes de magnitud en la conductividad eléctrica entre ambas fases, ya que el estado amorfo presenta una gran resistencia (corresponde a los ceros), mientras que el estado cristalino tiene una baja resistencia y representa los unos.

Un método que permita controlar las propiedades ópticas de una película de estado sólido de este tipo de compuestos en un amplio rango de longitudes de onda sería muy deseable y podría tener un impacto comercial significativo. Una reciente aplicación es el uso de Ge<sub>20</sub>Te<sub>80</sub> en la tecnología de acristalamiento inteligente en la cual la radiación solar del infrarrojo cercano se absorbe en invierno y se refleja en verano, algo imposible para los materiales con propiedades térmicas y ópticas fijas [Ref: N. Youngblood et al. ACS Photonics 2022, 9, 90–100].

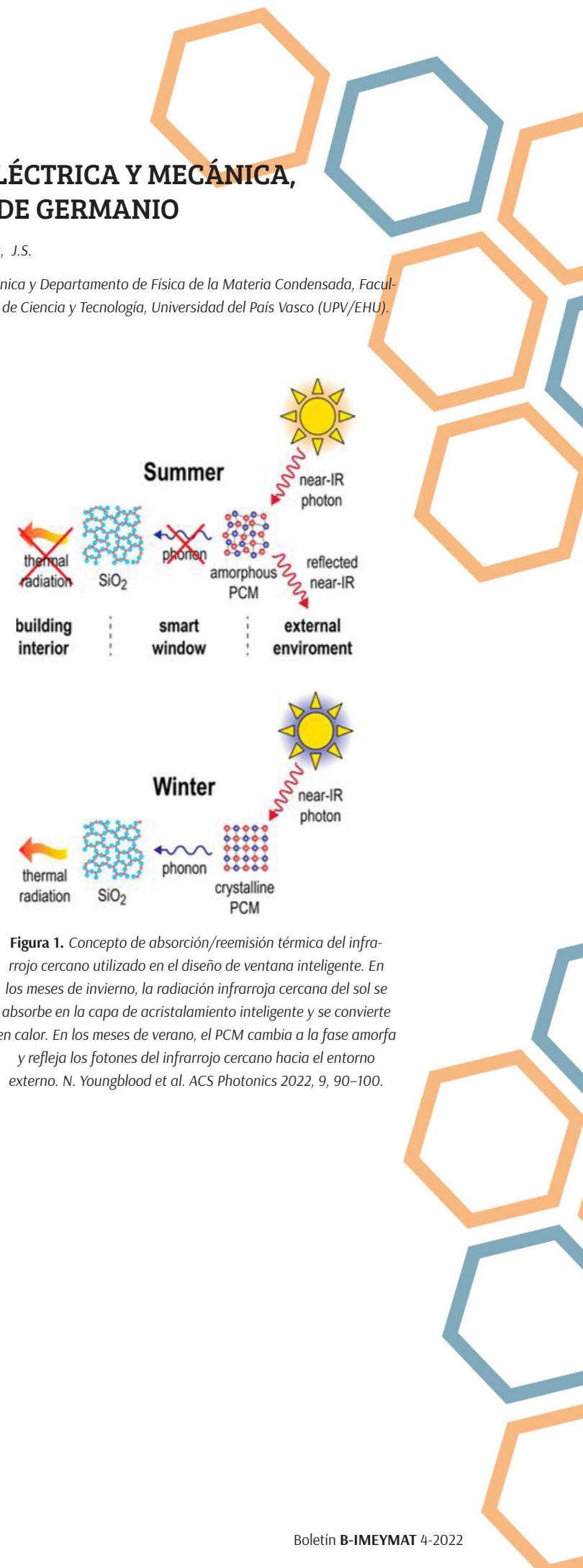


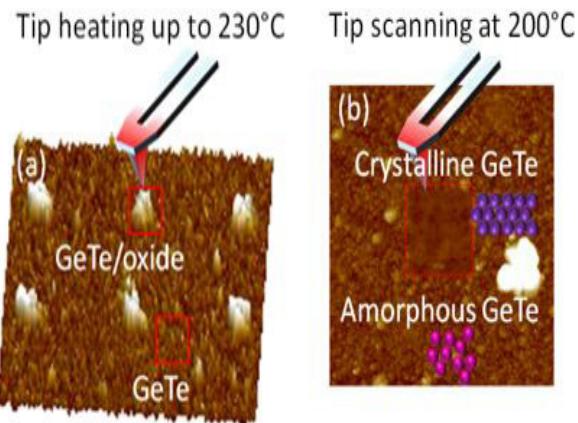
Figura 1. Concepto de absorción/reemisión térmica del infrarrojo cercano utilizado en el diseño de ventana inteligente. En los meses de invierno, la radiación infrarroja cercana del sol se absorbe en la capa de acristalamiento inteligente y se convierte en calor. En los meses de verano, el PCM cambia a la fase amorfa y refleja los fotones del infrarrojo cercano hacia el entorno externo. N. Youngblood et al. ACS Photonics 2022, 9, 90–100.

## Un método que permita controlar las propiedades ópticas de una película de estado sólido de este tipo de compuestos en un amplio rango de longitudes de onda sería muy deseable y podría tener un impacto comercial significativo.

El calentamiento con un pulso de más de 10  $\mu$ s a una temperatura de 280 °C permite que el Ge<sub>20</sub>Te<sub>80</sub> cristalice, lo que aumenta significativamente la absorción a longitudes de onda del infrarrojo cercano, mientras que el calentamiento con un pulso de menos de 10  $\mu$ s a una temperatura superior a 450 °C desordena de nuevo los átomos en la red, recuperándose así el estado amorfo con baja absorción en el infrarrojo cercano. Este proceso es no volátil y reversible, lo que significa que la energía solo se consume durante el proceso de conmutación real y no se necesita ningún campo eléctrico para mantener el estado amorfo o cristalino. Por otra parte, la temperatura de fusión y la cinética de cristalización se pueden ajustar significativamente controlando la relación atómica de Ge a Te, mientras que el dopaje con Sn reduce suficientemente la temperatura de fusión. Esto hace que el cambio reversible sea más fácil de lograr.

“Las diferencias entre las fases GeTe amorfís y cristalina producen características incrustadas a nanoescala con un fuerte contraste topográfico, eléctrico y mecánico. Esto podría permitir un nuevo enfoque para la fabricación de dispositivos monolíticos a nanoescala”

En este proyecto, logramos cristalizar y oxidar localmente películas delgadas de GeTe mediante una sonda de AFM calentada eléctricamente. Las películas de GeTe fueron depositadas sobre los sustratos de SiO<sub>2</sub> mediante la técnica de pulverización catódica de radiofrecuencia RF (sputtering), utilizando una presión de argón de  $1.9 \times 10^{-5}$



**Figura 2.** Esquema general de inducción de (a) oxidación localizada a través de una punta AFM de sonda calentada mediante una rampa de temperatura de 5°C /s desde 35 a 235°C, y (b) cristalización localizada mediante barrido de punta calentada a 200 °C

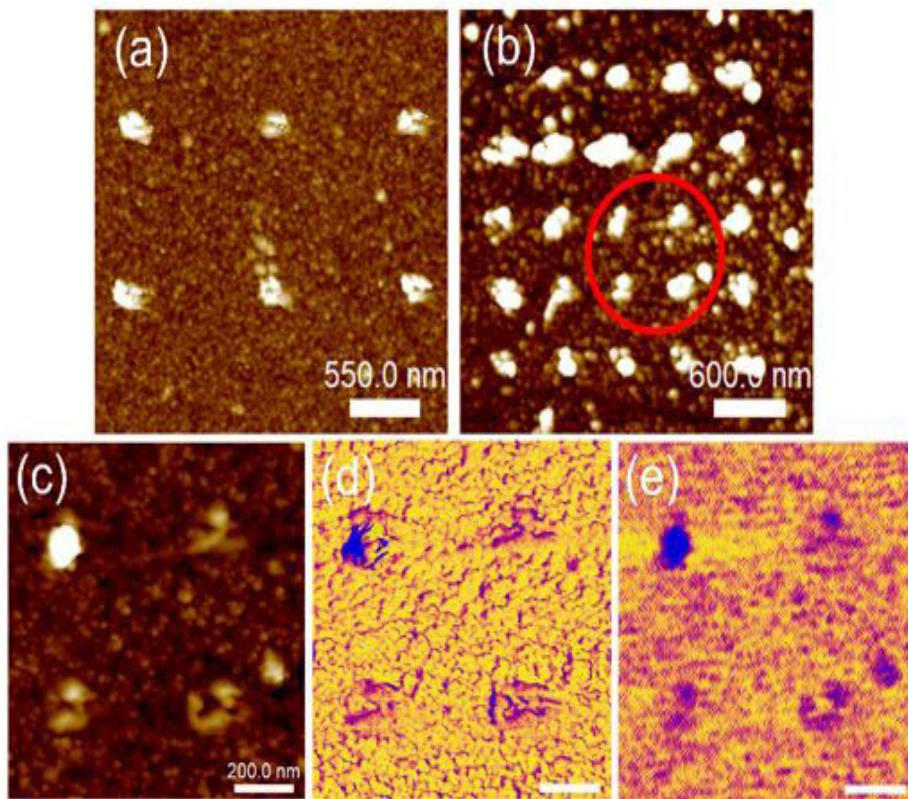
2 mbar, potencia de magnetrón de 50 W y un tiempo de deposición de 30 min.

El GeTe amorfís posee una mayor predisposición a la oxidación que el GeTe cristalino cuando se expone al aire a una temperatura mayor que 100°C. La mayor tendencia de las películas de GeTe a oxidarse durante la transición de fase es una consecuencia de la ruptura de los enlaces

Ge-Ge en presencia de átomos de oxígeno, lo que posteriormente conduce a la formación adicional de enlaces Ge-O durante la cristalización. Los enlaces Ge-O son más fuertes y, por lo tanto, más estables que los enlaces Ge-calcogenuro (S, Se, Te), lo que inevitablemente conduce a la oxidación espontánea e irreversible en materiales de GeTe. Una pequeña cantidad de oxígeno incorporado en Ge-Sb-Te aumenta la temperatura de cristalización, lo cual es de gran interés para las aplicaciones de memoria de cambio de fase en la industria del automóvil.

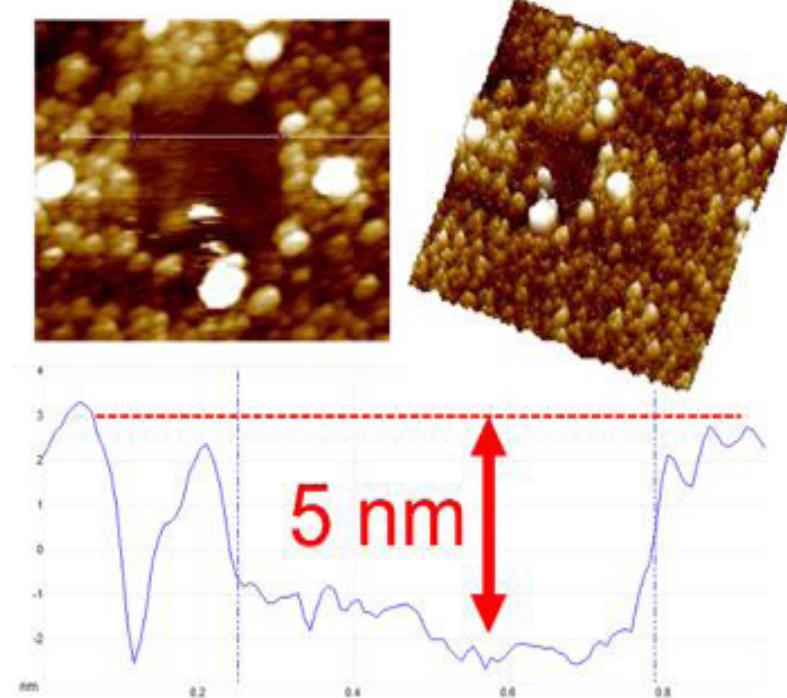
La oxidación de películas delgadas de GeTe amorfó se controla con una resolución a nanoescala utilizando el

calor generado por la propia sonda de AFM térmica (en este caso se utilizó una sonda de nano-análisis térmico o nano-TA). Las diferencias pronunciadas entre las fases GeTe amorfa y cristalina producen características integradas a nanoescala con un fuerte contraste topográfico, nanomecánico y eléctrico. Empleamos el modo PeakForce Tapping para extender las capacidades de medida de los microscopios AFM y obtener mapas de las propiedades mecánicas a escala nanométrica de las películas, como la indentación de la sonda en la superficie (Figura 3(d)). También se obtuvieron mapas de propiedades eléctricas mediante la microscopía de barrido de impedancia de microondas (sMIM), una técnica que permite caracterizar



**Figura 3.** Diferentes matrices obtenidas con nanopatrones de óxidos de GeTe (a) matriz de 2×3 con una separación de 1 μm en óxidos (b) matriz de 5×5 con una separación de 500 nm en óxidos (c) ampliación de la región señalada en rojo (d), (e) imágenes de mapeo de propiedades nanomecánica de indentación y capacitiva sMIM-C.

**Este proceso es no volátil y reversible, lo que significa que la energía solo se consume durante el proceso de conmutación real y no se necesita ningún campo eléctrico para mantener el estado amorfo o cristalino.**



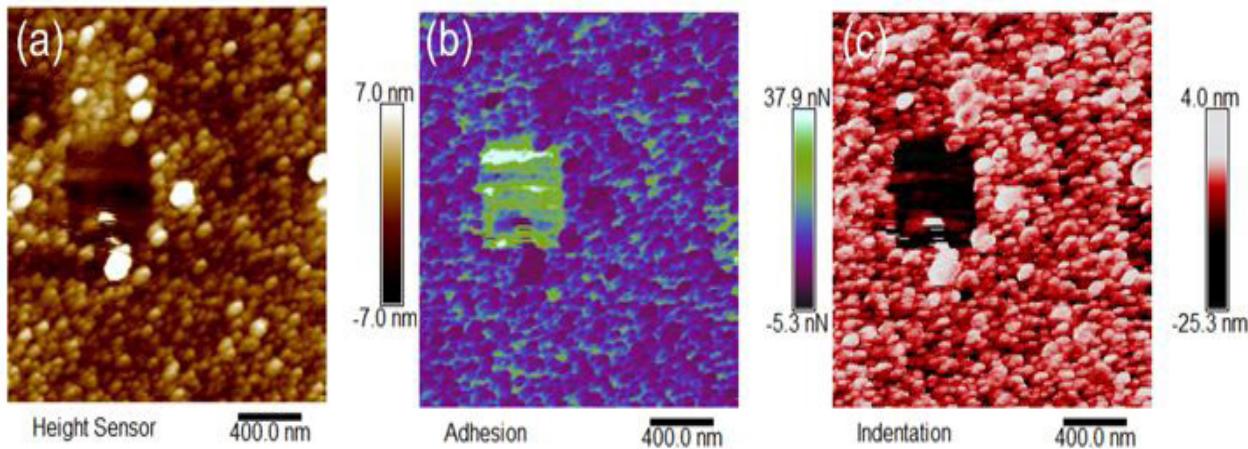
**Figura 4.** Imagen topográfica obtenida mediante el modo PeakForce Tapping. El patrón topográfico más profundo se debe al aumento del 8- 9% en la densidad de GeTe tras la cristalización.

eléctricamente el GeTe sin la necesidad de hacer contacto eléctrico entre la sonda, la muestra y el sustrato, la cual es capaz de generar imágenes de variaciones en las propiedades capacitivas de la muestra (sMIM-C), como las presentadas en la Figura 3(e).

Por otro lado, cuando la sonda de AFM de nano-TA, calentada a 200°C, se utiliza para barrer la superficie de la muestra en modo contacto, se generan depresiones superficiales locales en la región barrida, patrones topográficos

más profundos de 5nm como los mostrados en la Figura 4, atribuidos a la cristalización local inducida por la energía térmica suministrada por la punta durante el barrido de la superficie.

Dado el aumento de un 8-9% de la densidad del GeTe tras la cristalización,  $\rho_{\text{amorfo}} \approx 5600 \text{ kgm}^{-3}$ ,  $\rho_{\text{cristalino}} \approx 6100 \text{ kg m}^{-3}$ , las medidas cuantitativas nanomecánicas (QNM) permiten poner de manifiesto esta transición amorfo-cristalina usando varias de las propiedades na-



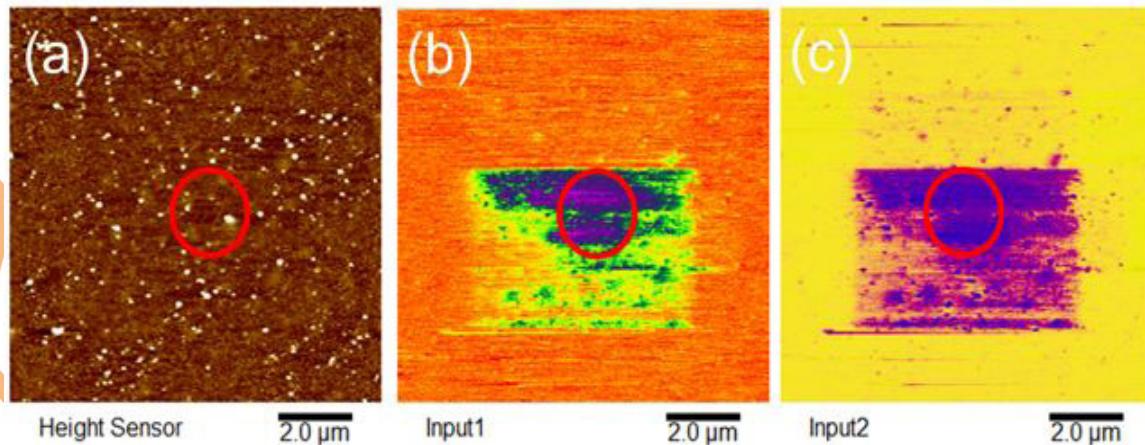
**Figura 5.** Propiedades mecánicas a nanoescala (a) topografía AFM con patrón topográfico más profundo de tamaño de 500×500 nm (b) mapeo de adhesión (c) mapeo de indentación.

nómeicas disponibles, que incluyen la adhesión y la indentación, (véase Figura 5).

Para sondear eléctricamente el alcance de la cristalización de GeTe inducida por la punta calentada, la técnica de sMIM permite registrar tanto el canal capacitivo (sMIM-C) como resistivo (sMIM-R). La dependencia de la transición de fase con el aumento del tiempo de interacción punta-superficie y la considerable diferencia en la conductividad térmica entre el GeTe amorfo y cristalino dan lugar a una variación significativa en el comportamiento tras la cristalización con el aumento de la temperatura de la película a medida que varía la velocidad de

barrido de punta. A velocidades rápidas, el cambio de fase está dominado por la cinética de nucleación y solo se cristaliza un pequeño volumen de GeTe. A velocidades de punta lentes, (frecuencia de barrido de 0.5Hz, figura 6), después de que ocurre la nucleación, la cristalización creciente mueve el límite de fase más lejos del contacto de la punta, lo que reduce el flujo de calor debido a la transición de fase, mientras que la conductividad térmica más alta del GeTe cristalino aumenta el transporte de calor lejos de la punta, afectando así a un área de la muestra mayor que la que está directamente en contacto con la punta.

## A velocidades rápidas, el cambio de fase está dominado por la cinética de nucleación y solo se cristaliza un pequeño volumen de GeTe.



**Figura 6.** Propiedades eléctricas a nanoescala (a) topografía AFM con patrón topográfico más profundo de tamaño de  $500\times500$  nm (b) canal resistivo (sMIM-R) (c) canal capacitivo (sMIM-C). Ambos canales capa-cito-resistivo revelan la dimensión de la característica cristalina.

En conclusión, hemos podido controlar localmente la oxidación y la cristalización de películas delgadas de GeTe mediante una sonda de AFM de nano-TA calentada eléctricamente. Tanto la oxidación de GeTe como las diferencias pronunciadas entre las fases GeTe amorfá y cristalina producen características incrustadas a nanoescala con un fuerte contraste topográfico, eléctrico y mecánico. La

temperatura de la sonda y su velocidad de barrido permite controlar la extensión de cristalización lo cual podría permitir un nuevo enfoque para la fabricación de dispositivos nanoelectrónicos y optoelectrónicos.



El Dr. Hicham Bakkali es Licenciado en Física por la Universidad Abdelmalek Essaadi (UAE-Marruecos). Se doctoró en el programa de Doctorado en Nanociencia y Tecnologías de Materiales en la Universidad de Cádiz (UCA) en 2017 y en el programa “Doctorat en Sciences et Techniques” en la UAE en 2019. Es miembro del grupo de investigación de Óptica y Magnetismo Aplicado-FQM335 desde 2014. Su interés de investigación se centra en la preparación por pulverización catódica “Sputtering” y caracterización eléctrica, óptica y magnética de láminas delgadas de metales granulares y metamateriales plasmónicos. Realizó varias etapas de investigación en centros nacionales e internacionales, incluyendo UPV/EHU, UB e ICMM-CSIC (España), CNRS-Versailles (Francia), Rowan University (NJ, EEUU), CCADET e ICAT Labs en la UNAM (México) donde desarrolló sólidas habilidades en técnicas avanzadas como la Microscopía de Sonda de Barrido. Actualmente es Profesor Sustituto Interino de la UCA.