

## Algunas aplicaciones de los Vidrios Calcogenuros a la Nano-Optoelectrónica

J. BLÉTRY

Prof. Honorario INPG (Grenoble, Francia) y UNS (Bahía Blanca, Argentina)

La primera aplicación de los vidrios de calcogenuro tuvo lugar en el campo de la xerografía, pero ya en los años 60 encontraron utilidad en el campo de las nano-tecnologías aprovechando la diferencia de conductividad eléctrica entre una fase vítrea y otra cristalina de los mismos, lo que dio lugar a su primera incorporación en circuitos opto-electrónicos. El proceso tiene lugar por la amorfización y re-cristalización local de una capa de vidrio de calcogenuro. Se calienta localmente la capa cristalizada hasta una temperatura superior a su punto de fusión por medio de un impulso láser. Después del impulso láser la zona caliente se enfría con una velocidad del orden de  $10^{10}$  -  $10^{11}$  K/s, muy superior a la velocidad crítica de amorfización del calcogenuro, dando lugar a la formación en la matriz cristalizada de una marca amorfa con una conductividad eléctrica diferente. Mediante la medida de la reflectividad óptica es posible leer la información registrada en el disco. Fue primeramente la empresa MATSUSHITA la que comenzó la fabricación de DVD y posteriormente INTEL y SAMSUNG las que introdujeron nuevas memorias RAM capaces de alcanzar velocidades de conmutación más grandes con consumos eléctricos más bajos y densidades de información altísimas.

*Palabras clave: Vidrios de calcogenuro; Cristalización; Nanotecnología; Optoelectrónica*

### Some applications of chalcogenide glasses on Nano and Optoelectronics

Since the first application of chalcogenide glasses in xerography, they have found numerous applications in nanotechnology, due to the different electrical conductivity of their crystalline and amorphous phases, thus giving rise to the development of optoelectronic devices. The process takes place by a local amorphisation and re-crystallisation of a chalcogenide glassy film. The crystallised area is heated up to a temperature beyond its melting point through a laser, then his hottest spot is cooled down at a rate of  $10^{10}$  -  $10^{11}$  K/s, which is higher than the critical rate for the material to become amorphous. The optical reflectivity is then measured on the localised amorphous area and it is possible to extract the information registered through the whole material. Matsushita began with the manufacture of DVD and Intel and Samsung were the first to introduce RAM memories capable to reach much higher speeds needing of lower energy and delivering a higher density of information.

*Keywords: Chalcogenide glasses; Crystallisation; Nanotechnology; Optoelectronics*

### 1. INTRODUCCIÓN HISTÓRICA

Los vidrios calcogenuros son constituidos por elementos de la columna VI (S, Se, Te), (llamados calcogenos porque están asociados con los minerales de cobre, en griego χαλκος) aliados con elementos de las columnas III (In, Tl), IV (Si, Ge, Pb) y V (P, As, Sb). Encontraron su primera aplicación muy importante con la invención del procedimiento de xerografía basado en la carga y descarga de vidrios de selenio o de  $As_2Se_3$  sometidos a la acción combinada de un campo eléctrico y de luz visible ([1], [2]).

Pero el interés de los vidrios calcogenuros para eventuales aplicaciones en el campo de las nano-tecnologías nació en el decenio de los 1960 cuando S.OVSHINSKY observó la "conmutación" de vidrios calcogenuros entre dos estados de alta y baja conductividad eléctrica ya sea bajo la acción de un impulso eléctrico [3] o de un impulso laser [4]. Después de un periodo de incertidumbre se interpretó esta conmutación por un cambio de fase entre un estado cristalino y un estado vítreo (o amorfo) en 1970 [4]. Enseguida numerosas empresas en micro-nanotecnologías emprendieron investigaciones y desarrollos sistemáticos para optimizar la composición de estos vidrios (con el objetivo de aumentar la velocidad y la

ciclabilidad de la transición y de aumentar la vida útil del vidrio), reducir el tamaño de los componentes elementales hasta dimensiones sub-micrónicas y realizar circuitos opto-electrónicos.

Después de unos 20 años de esfuerzos la sociedad MATSUSHITA publicó en 1990 una composición óptima para registrar, borrar y leer ópticamente la información en un Digital Versatile Disc - ReWritable (DVD-RW) i.e.:  $Ge_2Sb_2Te_2$  [5]. Este vidrio calcogenuro tiene un tiempo de conmutación menor que 100 ns [6] y una ciclabilidad mayor que  $10^6$  [7]. Su vida útil a una temperatura de 85 C supera los 30 años ([8], [9]) y el tamaño de un "bit" de información es del orden de la longitud de onda usada es decir de  $0.4 \mu m$  [9], [10].

Después de unos 15 años de investigaciones suplementarias basadas en acuerdos industriales con la sociedad precursora ECDOVONICS (co-fundada por S.OVSHINSKY, www.ovonics.com) y su licenciada exclusiva OVONYX, las sociedades INTEL en 2003 [8] y SAMSUNG en 2006 [11] han presentado nuevas memorias RAM usando un calentamiento por efecto Joules para hacer transitar estos mismos compuestos entre su estado cristalino y su estado vítreo. Así es como se han conseguido

tiempos de conmutación del orden de 20ns y ciclabilidades de  $10^{12}$  [8] y se han realizado memorias RAM (Random Access Memory) de 64-Mb usando tecnologías sub-micrónicas de 0.12  $\mu\text{m}$  [11]. De acuerdo con S.LAI [8] se podría extrapolar estos resultados a una escala de 22 nm y luego alcanzar velocidades de conmutación más grandes, consumos eléctricos más bajos y densidades de información altísimas. Por lo tanto el futuro de estas memorias a cambio de fase eléctrico es muy prometedor. Además estas memorias tienen varias ventajas:

- i) Son robustas porque no se basan en un registro por cargas eléctricas o momentos magnéticos vulnerables,
- ii) Su proceso de fabricación es "sencillo" y podría resultar más barato que el proceso de fabricación de las memorias usando las tecnologías "clásicas" del silicio,
- iii) Y pueden ser usadas en aplicaciones variadas incluso en aplicaciones embarcadas.

Por lo tanto podrían superar las actuales memorias RAM basadas en las tecnologías del silicio y son desarrolladas por la gran mayoría de las compañías de electrónica incluyendo IBM, ST MICROELECTRONICS, INFINEON etc.

## 2. DVD-RW

Ilustremos ahora esta introducción histórica con el ejemplo de los DVD-RW desarrollados por la compañía precursora MATSUSHITA\*.

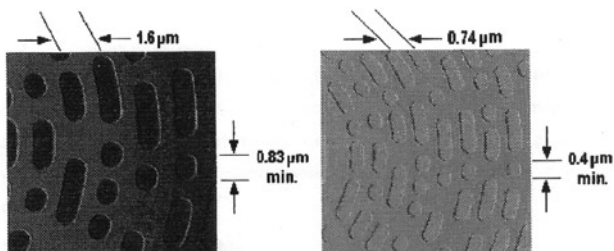


Figure 2 : Comparaison des micro-cavités du CD et du DVD.

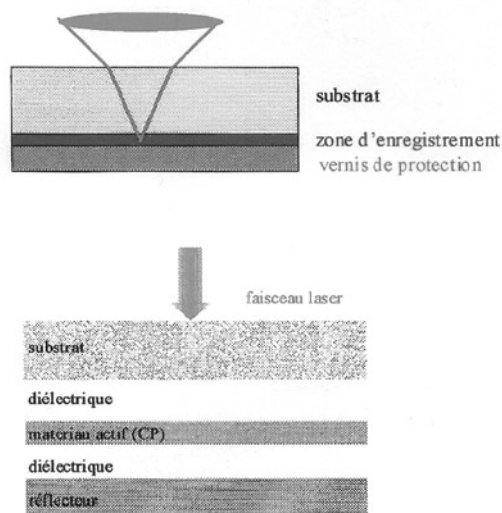


Fig. 1 según [9]. Principio de almacenamiento de la información en un CD o un DVD

La información se registra siguiendo una "pista" en forma de espiral, de paso 0.74  $\mu\text{m}$ , centrada en el disco (giratorio) (FIG. 1, [9]). La capa sensitiva del disco está constituida por el compuesto calcogenuro a cambio de fase  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_2$ . Esta capa está inicialmente cristalizada y su espesor nanométrico es del orden de 15nm (es decir mucho menor que el espesor crítico para la amorfización del orden de  $e_c \approx 250\text{nm}^{**}$ ).

Las operaciones de escritura o borrado del DVD-RW se realizan respectivamente por transiciones de amorfización o re-cristalización local de la capa calcogenura.

i) Para escribir un "bit" de información se calienta localmente la capa cristalizada hasta una temperatura superior a su punto de fusión  $T_f$  (610C) por medio de un impulso laser intenso (orientado perpendicularmente al disco) (FIG. 1). La potencia del laser es de unos 10mW, la duración del impulso es de unas decenas de nano-segundos y el tamaño del spot de focalización del laser (determinado por la longitud de onda usada de 0.65 $\mu\text{m}$ ) es de 0.4 $\mu\text{m}$ . Después del impulso laser la zona caliente se enfría con una velocidad del orden de  $10^{10} - 10^{11}$  K/s muy superior a la velocidad crítica de amorfización del calcogenuro (del orden de  $R \approx (T_f - T_N)/t_N \approx 10^9$  K/s (en donde  $T_N$  es la temperatura correspondiendo al tiempo mínimo  $t_N$  para cristalizar una fracción  $\alpha(T,t) = 10^{-6}$  [12],[6]). Luego se forma en la matriz cristalizada una marca amorfa de diámetro 0.4  $\mu\text{m}$  que constituye el bit elemental (FIG. 2, [9]). Esta marca amorfa tiene una conductividad eléctrica y luego una reflectividad óptica mucho más baja que la matriz cristalizada.

ii) Para borrar este bit se vuelve a calentar la marca amorfa con el mismo laser usando una potencia intermedia del orden de 5 mW. Entonces la marca, alcanza una temperatura  $T_x$  (del orden de 500C) intermedia entre su temperatura de fusión y su temperatura de transición vítrea  $T_g$  ( $\approx 120\text{C}$ ) y vuelve a cristalizar (FIG. 2) i.e. se borra. El enfriamiento que sigue este impulso laser no cambia más nada ya que la marca cristalizada está en su estado de equilibrio termodinámico\*.

iii) Para leer la información registrada en el disco se mide la reflectividad de la capa calcogenura usando el mismo laser con una potencia reducida a 1 mW para no afectar el estado de la capa calcogenura. El contraste de reflectividad óptica (del orden de 25%, [9]) entre la marca amorfa y la matriz cristalizada permite identificar la marca i.e. el bit de información.

Por otra parte, la realización de las operaciones de escritura, borrado y lectura de la capa sensitiva necesita su integración en un apilamiento de cuatro capas delgadas depositadas sobre el sustrato de policarbonato transparente (con algunos décimos de milímetro de espesor) que asegura la rigidez mecánica del disco. En efecto la capa sensitiva no puede por sí sola enfriarse suficientemente rápido para la operación de escritura. Luego se le añade una capa de aluminio de unos 100 nm para evacuar el calor después del impulso laser. ¡Sin embargo esta capa metálica no puede estar en contacto directo con la capa calcogenura porque no se alcanzaría a calentar

\* Otras sociedades como SONY, FUJI, TDK, RICOH ... usan el compuesto calcogenuro Ag In Sb Te para formar la capa sensitiva de sus DVD-RW y han alcanzado también capacidades de almacenamiento de 4.7GB.

\*\*  $e_c = \sqrt{D_T t_N}$  siendo  $D_T = 4.5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  el coeficiente de difusión térmica de la capa sensitiva y  $t_N = 150 \text{ ns}$  el tiempo mínimo para cristalizar una fracción  $\alpha(T,t) = 10^{-6}$  [9], [12].

suficientemente la capa calcogenura durante el impulso laser! Luego se intercala una capa dieléctrica de  $ZnS-SiO_2$  de unos 30 nm entre la capa sensitiva y la capa metálica. Al final hay que intercalar una cuarta capa dieléctrica de  $ZnS-SiO_2$  de unos 100 nm de espesor entre la capa sensitiva y el substrato de plástico con el doble propósito de proteger el substrato contra un calentamiento excesivo y de ajustar la reflectividad global del apilamiento de capas (FIG. 1). Estos estudios físicos de materiales se apoyan naturalmente en una simulación numérica de la térmica y de la óptica del apilamiento de capas [9]. Tienen que ser complementados por complejos estudios de las señales de control-mando del laser encargado de la escritura, del borrado y de la lectura de la información, para evitar fenómenos de acumulación térmica y borrados intempestivos y asegurar una lectura correcta.

Resumiendo lo antedicho, la tecnología de los DVD-RW MATSUSHITA se basa en tres propiedades ejemplares de la transición vítrea en los compuestos  $Ge_2Sb_2Te_3$ :

- i) Su altísima velocidad de enfriamiento crítico, del orden de  $10^9$  K/s, que permite alcanzar velocidades de escritura y de borrado por encima de los 10 Mb/s [5],
- ii) Su increíble reversibilidad que permite ciclar la transición más de  $10^{12}$  veces [8]
- iii) Y la excelente estabilidad de la fase amorfa cuya vida útil a la temperatura ambiente supera ampliamente los 30 años.

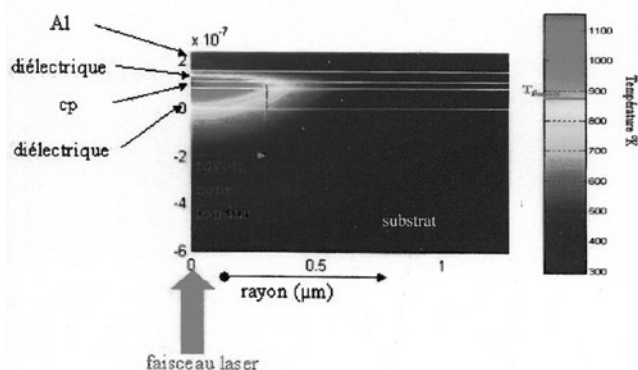
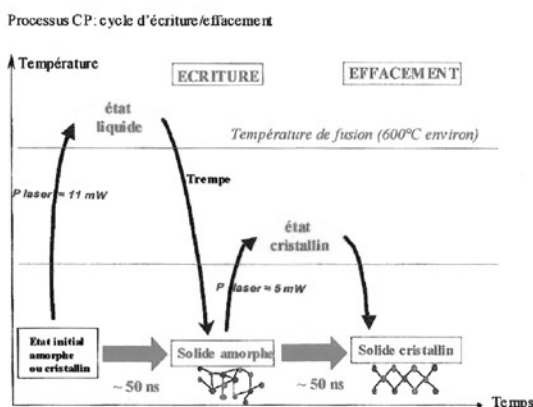


Fig. 2 según [9]. Ciclos térmicos de escritura y borrado en un DVD-RW

\* En el caso del compuesto  $Ge_2Sb_2Te_3$ , se forma en realidad una fase cristalina metaestable cúbica con caras centradas.

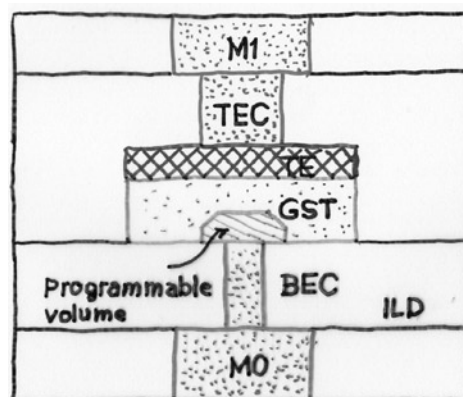
### 3. MEMORIAS RAM

Quince años más tarde, las cualidades excepcionales de los compuestos  $Ge_2Sb_2Te_3$  han desembocado en la realización de memorias RAM a cambio de fase [8], [11]. En esta aplicación reciente (2006), los procesos de escritura y borrado están asegurados por un calentamiento eléctrico Joules y la lectura se hace por una medición eléctrica del contraste de resistencia entre las fases amorfas y cristalizadas (FIG. 3, [8]). Además se usan las máscaras y las técnicas de grabado puestas a punto por la industria electrónica del silicio y se reduce el tamaño de los bits de información hasta dimensiones "nanométricas" muy inferiores a las dimensiones mínimas de los bits de DVD (del orden de la longitud de onda del laser).

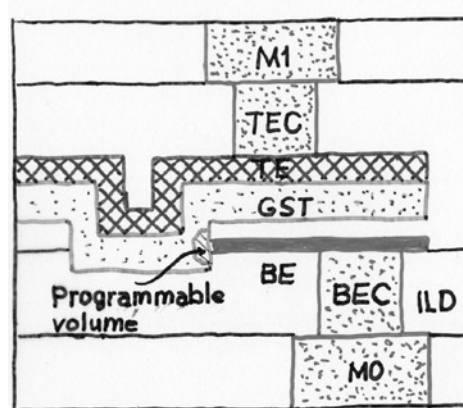
### 4. CONCLUSIÓN

Las investigaciones y los desarrollos llevados a cabo por los hombres desde la edad de bronce han llevado la elaboración y el conformado de los vidrios de óxidos a su madurez industrial y difundido su uso en la vida cotidiana (acristalamientos de edificios y de automóviles, botellas y envases, fibras aislantes y de refuerzo mecánico para compuestos con plástico etc).

Las cinco últimas décadas han permitido diversificar las composiciones y miniaturizar las dimensiones de los objetos de vidrio y han extendido su uso a las llamadas tecnologías



i) Contacto central



ii) Contacto lateral

Fig. 3 según [8]. Bit elemental de una memoria RAM a cambio de fase

avanzadas. Los vidrios calcogenuros han contribuido en forma espectacular a estos adelantos de la industria optoelectrónica (xerografía, DVD-RW) y podrían hasta desplazar las tecnologías del silicio en el campo de las memorias RAM para computadoras. Por lo tanto estos nuevos vidrios calcogenuros son el objeto de las investigaciones y desarrollos más avanzados en el campo de las nano-tecnologías y participan ahora de la historia multi-milenaria de los vidrios.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. Zallen, *The physics of amorphous solids*, John Wiley & Sons Inc. (1983)
- [2] N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*, Clarendon press – Oxford (1971)
- [3] S. R. Ovshinsky, Reversible electrical switching phenomena in disordered structures. *Phys.Rev.Let.*, **21**, 1450 (1968)
- [4] J. Feinleib, J. De Neuville, S.C. MOSS, S.R. OVSHINSKY, Rapid reversible light-induced crystallisation of amorphous semiconductors, *Appl.Phys. Let.*, **18**, 254 (1971)
- [5] N.Yamada, E.Ohno, K.Nishiuchi, N. Akahira, Rapid-phase transitions of GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory, *J.Appl.Phys.*, **69**, 2849 (1991)
- [6] N. Akahira, N. Yamada, K. Kimura, M. Takao, Recent advances in erasable phase-change optical disks, *SPIE* **899**, 188 (1988)
- [7] T.Ohta, M. Uchida, K.Yoshioka, K. Inoue, T. Akiyama, S. Furukawa, K. Kotera, S. Nakamura, Million cycle overwritable phase change optical disk media, *SPIE* **1078**, 27 (1989)
- [8] Stefan Lai, Current status of the phase change memory and its future, *IEEE, IEDM* 03-255 (2003)
- [9] B. Hyot, Étude physique et théorique des matériaux à changement de phase pour disques optiques, Thèse INPG – Spécialité: Science et génie des matériaux, Grenoble (France), Directeur : Prof. P.DESRÉ, 22/10/2001
- [10] B. Hyot, C. Largeton, Y. Lee, L. Poupinet, B. Rolland, R. Templier, S. Danto, Development of rewritable discs at 400 nm in the European “Bluespot” project, MINATEC Workshop on “Innovative mass storage technologies”, Grenoble, 23-24 sept 2006
- [11] Hyung-Rok Oh, Beak-Hyung Cho, Woo Yeong Cho, Sangbeom Kang, Byung-Gil Choi, Hye-Jin Kim, Ki-Sung Kim, Du-Eung Kim, Choong-Keun Kwak, Hyun-Geun Byun, Gi-Tae Jeong, Hong-Sik Jeong, Kinam Kim, Enhanced write performance of a 64-Mb phase-change random access memory, *IEEE J. Sol. Sta. Cir.*, **41**, 122 (2006)
- [12] M. Blétry, J. Blétry, *Verre*, **11**, 3-4-5-6 (2005) “Les verres métalliques massifs à base de zirconium - Principes théoriques”.

Recibido: 17-6-09

Aceptado: 23-7-09

