

CURVA MAESTRA PARA LA CRISTALIZACIÓN DE ALEACIONES AMORFAS $Sb_{70}Te_{30}$

MASTER CURVE FOR CRYSTALLIZATION OF $Sb_{70}Te_{30}$ AMORPHOUS ALLOYS

J. A. Rocca^{1,2}, M. A. Ureña^{1,2} y M. R. Fontana^{*1,2}

¹Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ingeniería. Laboratorio de Sólidos Amorfos.
Av. Paseo Colón 850 (C1063ACV), Buenos Aires, Argentina

²CONICET - Universidad de Buenos Aires. Instituto de Tecnologías y Ciencias de la Ingeniería "Hilario Fernández Long"
(INTECIN). Av. Paseo Colón 850 (C1063ACV), Buenos Aires, Argentina

Recibido: 15/11/2022; Aceptado: 17/2/2023


Uno de los posibles usos de los vidrios calcogenuros es su aplicación en dispositivos de memoria de cambio de fase. El funcionamiento de estas memorias no volátiles se basa en el uso de una aleación con elementos calcogenuros como material sensible, aprovechando el gran contraste en la resistencia eléctrica entre los estados amorfo y cristalino. Se destaca la aleación $Sb_{70}Te_{30}$ (porcentaje atómico) entre los materiales calcogenuros con estas propiedades. Por otro lado, el conocimiento de los mecanismos microscópicos de la cristalización de aleaciones amorfas permite el control microestructural para optimizar propiedades. En este punto, la calorimetría diferencial de barrido (DSC) ha sido ampliamente utilizada para la determinación de la estabilidad térmica de las aleaciones amorfas. Previamente hemos comenzado el estudio de la cinética de cristalización de aleaciones amorfas $Sb_{70}Te_{30}$. En este trabajo se ha aplicado un procedimiento basado en la denominada hipótesis isocinética para realizar el análisis cinético de los datos calorimétricos de calentamiento continuo. En particular la denominada curva maestra de la cinética de cristalización de esta aleación es determinada.

Palabras Clave: materiales de cambio de fase (PCM), vidrios calcogenuros, calorimetría.

One of the possible uses of chalcogenide glasses is their application in phase change memory devices. The operation of these non-volatile memories is based on the use of an alloy with chalcogenide elements as a sensitive material, taking advantage of the great contrast in electrical resistance between the amorphous and crystalline states. The $Sb_{70}Te_{30}$ (atomic percentage) alloy stands out among the chalcogenide materials with these properties. On the other hand, the knowledge of the microscopic mechanisms of the amorphous alloys crystallization allows microstructural control to optimize properties. At this point, differential scanning calorimetry (DSC) has been widely used for the determination of the thermal stability of amorphous alloys. Previously we have started the study of the crystallization kinetics of $Sb_{70}Te_{30}$ amorphous alloys. In this work, a procedure based on the so-called isokinetic hypothesis has been applied to carry out the kinetic analysis of the calorimetric data of continuous heating. In particular, the so-called master curve of the crystallization kinetics of this alloy is determined.

Keywords: phase change materials, chalcogenides glasses, calorimetry.

<https://doi.org/10.31527/analesafa.2023.34.1.22>

 ISSN 1850-1168 (online)

I. INTRODUCCIÓN

Los materiales de cambio de fase (phase change materials, PCM) usados en dispositivos de almacenamiento de datos suelen estar basados en calcogenuros (elementos de la columna VI de la tabla periódica, esto es S, Se o Te). Particularmente las aleaciones PCM obtenidas como películas delgadas exhiben propiedades físicas excepcionales: transformaciones de fase rápidas y reversibles cuando se cambia entre los estados cristalino y amorfo. En consecuencia, las propiedades ópticas y eléctricas en estos estados son notablemente diferentes [1, 2]. La fase amorfa exhibe una resistividad eléctrica alta, en contraste con la fase cristalina, caracterizada por una resistividad significativamente menor. Estas propiedades sobresalientes son la base del enfoque distintivo utilizado en esta nueva tecnología de almacenamiento de datos.

Uno de los materiales más adecuados para el almacena-

miento no volátil es el de composición $Sb_{70}Te_{30}$ [2]. Como se ha reportado anteriormente, materiales amorfos de composición $Sb_{70}Te_{30}$ cristalizan en una estructura de grupo espacial trigonal P_{-3m1} [3, 4]. Las estructuras cristalinas del sistema binario SbTe son del tipo $(Sb_2Te_3)_m(Sb_2)_n$ que consisten en capas tipo Sb_2 y capas tipo Sb_2Te_3 apiladas en la dirección [001]. Dependiendo del número total de capas (y de la proporción entre las de un tipo y las del otro tipo), se suelen formar estructuras con grupo espacial P_{-3m} (fases cristalinas Sb_2Te , SbTe) o R_{-3m} (fases cristalinas Sb_2Te_3 , Sb_8Te_3 , Sb_4Te_3) [5, 6].

Como motivación de esta investigación, es de vital importancia comprender la particularidad de la evolución cinética de la transición amorfo-cristal en estos materiales. En este trabajo realizamos experiencias de calorimetría diferencial de barrido y hemos aplicado un método denominado "curva maestra" que ha sido introducido en trabajos previos [7-10] y que a continuación se resume.

* mfontan@fi.uba.ar

El método de la curva maestra [10]

El análisis cinético de las reacciones de estado sólido generalmente se realiza considerando que la velocidad de transformación $\frac{dx}{dt}$ se puede expresar en términos de una ecuación diferencial separable de primer orden. Bajo condiciones isotérmicas, imponiendo una dependencia de la temperatura tipo Arrhenius tanto para la nucleación como para la velocidad de crecimiento, la velocidad de transformación $\frac{dx}{dt}$ puede expresarse como [7-10]:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)}{P(x)} \quad (1.a)$$

donde x es la fracción transformada, T es la temperatura, k es la constante de Boltzmann, E_a es la energía de activación aparente y $P(x)$ es la función cinética.

Bajo condiciones de calentamiento continuo a velocidad de calentamiento constante $\beta = \frac{dT}{dt}$, la forma equivalente de la Ec. (1.a) nos permite obtener la velocidad de transformación $\frac{dx}{dt}$ como:

$$\frac{dx}{dT} = \frac{\exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)}{\beta P(x)}. \quad (1.b)$$

En las Ecs. (1.a) y (1.b), E_a se supone constante. En general, esta hipótesis es válida en un rango acotado de temperaturas (por ejemplo, en el rango de medidas de calorimetría diferencial de barrido).

En las Ecs. (1.a) y (1.b) $P(x)$ puede ser escrito usando el modelo clásico de cristalización de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami [11]:

$$P(x) = P_o \frac{[-\ln(1-x)]^{(1-n)/n}}{[n(1-x)]} \quad (2)$$

donde n es el denominado exponente de Avrami y P_o es una constante.

El método de la curva maestra se basa en la validez de la Ec. (1.b) para la velocidad de transformación bajo calentamiento continuo a una velocidad de calentamiento constante β . Dado que es una ecuación diferencial separable de primer orden, se puede integrar de la siguiente manera:

$$\int_0^x P(x)dx = \frac{\int_{T_o}^T \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) dT}{\beta} \quad (3)$$

donde T_o es la temperatura de comienzo, T_o y T son medidas a una determinada velocidad β .

La integral de la izquierda es independiente de la historia térmica y depende únicamente de la evolución de x , involucrando los mecanismos de transformación. Entonces, para diferentes velocidades de calentamiento, β y β' se puede escribir:

$$\begin{aligned} \int_0^x P(x)dx &= \frac{\int_{T_o}^T \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) dT}{\beta} = \frac{\int_{T_o}^{T'} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) dT}{\beta'} = \\ &= \frac{\int_{T_o}^{T_{eq}} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) dT}{\beta_{eq}} \quad (4.a) \end{aligned}$$

donde se puede generalizar para una velocidad de calenta-

miento equivalente β_{eq} y una temperatura equivalente T_{eq} . Además, si $E_a/RT \gg 1$, el término derecho de Ec. (4.a) se puede escribir como [7-10]:

$$\frac{T^2}{\beta} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) = \frac{T_{eq}^2}{\beta_{eq}} \exp\left(\frac{-E_a}{kT_{eq}}\right) \quad (4.b)$$

Esta suposición $E_a/RT \gg 1$ es razonable porque para la gran mayoría de las reacciones en estado sólido se cumple que $15 < E_a/RT < 60$ [12, 13].

En el rango de temperatura donde ocurre la transformación, la ecuación (4.b) puede usarse para un conjunto de datos DSC de calentamiento continuo (curvas $\{T_i, (dx/dT)_i\}$) obtenidos a la velocidad de calentamiento β_i con ($i = 1, \dots, p$), para convertirlos en una sola curva $\{T_{eq}, dx/dT_{eq}\}$ a la velocidad de calentamiento equivalente β_{eq} . La energía de activación se obtiene realizando el solapamiento de las diferentes curvas. Ver detalles en los trabajos previos [7-10].

La energía de activación determinada por este método es un promedio "ponderado" en el rango de temperatura limitado donde se realizaron las mediciones.

Además, proporciona una curva calorimétrica, la curva maestra $\{T_{eq}, dx/dT_{eq}\}$ para la velocidad de calentamiento dada β_{eq} . Esta curva maestra es el promedio de todas las mediciones de calentamiento continuo experimentales. Tiene una mejor relación señal/ruido que las curvas individuales. El conocimiento de esta curva maestra determina experimentalmente la función $P(x)$ usando la ec. (1.b):

$$P(x) = \frac{\exp\left(\frac{-E_a}{kT_{eq}}\right)}{\beta_{eq} \frac{dx}{dT_{eq}}}. \quad (5)$$

II. EXPERIMENTAL

Se prepararon películas delgadas mediante deposición por láser pulsado (PLD) a partir de blancos de vidrios calco-genuros de composición $Sb_{70}Te_{30}$ (expresada como porcentaje atómico). Inicialmente se prepararon muestras en volumen por síntesis directa en la composición indicada a partir de elementos puros (4N) en ampollas de cuarzo evacuadas y selladas [14]. Las muestras así obtenidas fueron cortadas y pulidas para ser utilizadas como blancos en el proceso de PLD. Se depositaron películas delgadas sobre sustratos estáticos (portaobjetos de vidrio de microscopio limpiados químicamente) a temperatura ambiente dentro de una cámara de vacío. El proceso de PLD se realizó utilizando un láser pulsado de Nd:YAG (Spectra-Physics Quanta-Ray Lab-150) con tiempos de deposición de 60-75 minutos, operando a una longitud de onda de 355 nm, con una duración de pulso de 5 ns y una frecuencia de repetición de 10 Hz. La densidad de energía utilizada fue de 4.0 a 5.8 J/cm² [15]. El material depositado fue extraído mecánicamente para ser analizado por técnicas calorimétricas.

El análisis térmico se llevó a cabo en un calorímetro de barrido diferencial (DSC) Perkin Elmer Pyris 1 bajo atmósfera dinámica de Ar utilizando cazuelas de aluminio selladas. La masa de las muestras que se encontraba entre 2.0 y 4.5 mg fue determinada con precisión de 10 μ g. Se realizaron experimentos de calentamiento continuo a velocidades

de barrido $\beta = 10, 20, 40$ y 80 K/min.

El análisis estructural de las muestras en forma de película delgada y sus productos de cristalización luego de las experiencias de calorimetría fue hecho usando un difractor de rayos x Rigaku Smart-Lab con radiación $K\alpha$ de Cu.

III. RESULTADOS

La Fig. 1 muestra la señal calorimétrica normalizada por la masa y la velocidad de calentamiento $\frac{dH}{dT}$ para la cristalización de la aleación amorfa estudiada a diferentes velocidades de calentamiento β . El comportamiento observado al cambiar la velocidad de calentamiento es representativo de un único proceso de transformación y vemos que el pico mantiene la forma para todas las velocidades tratadas. Los cambios en las temperaturas de pico de cristalización T_p y las entalpías de cristalización ΔH_{crist} , determinadas para los diferentes valores de β , así como la temperatura de fusión T_{fusion} y la entalpía de fusión ΔH_{fusion} se presentan en la Tabla 1.

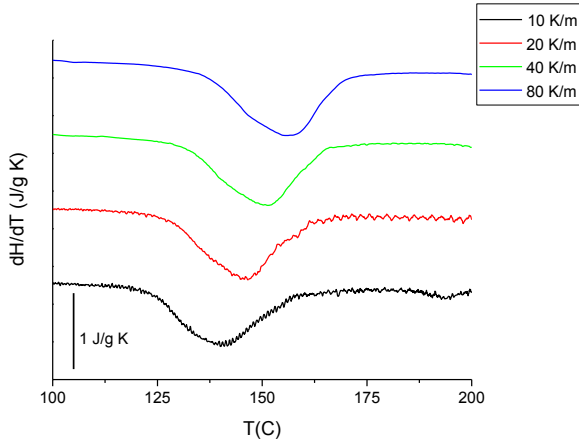


FIG. 1: Curvas DSC (dH/dT vs T) obtenidas para la cristalización a diferentes velocidades de calentamiento.

En la Fig. 2 se muestran los difractogramas de rayos X de las películas delgadas obtenidas por PLD y de la muestra tratada térmicamente por calorimetría. Las películas obtenidas por PLD son mayoritariamente amorfas con un componente minoritario cristalino que se puede asociar a la fase de estructura trigonal P_{-3m1} , ya observada en trabajos previos [3, 4]. Es de destacar que esta fase tiene un rango de solubilidad grande [5, 6]. En el proceso de calentamiento por DSC se observa el crecimiento de la misma fase de estructura trigonal P_{-3m1} .

TABLA 1: Magnitudes térmicas obtenidas.

T_{fusion}	540 °C	
ΔH_{fusion}	138 J/g	
$E_a(Kissinger)$	(191 ± 16) kJ/mol	
β (K/min)	T_p (°C)	ΔH_{crist} (J/g)
10	140.1	17.1
20	146.5	17.8
40	151.3	17.8
80	155.4	19.1

Como se observa en la Fig. 1, al aumentar β , la transformación se desplaza a temperaturas más altas, mostrando la naturaleza térmicamente activada del proceso. La energía de activación E_a se puede determinar por el método de Kissinger [16]:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \frac{E_a}{RT_p} + cte, \quad (6)$$

siendo R la constante universal de los gases ideales y T_p la temperatura en la cual se alcanza el mínimo del pico de cristalización. Por lo tanto, la energía de activación E_a se obtiene de la pendiente de la recta en el gráfico $\ln(\beta/T_p^2)$ versus $1000/T_p$. El resultado obtenido de la energía de activación se muestra en la Tabla 1.

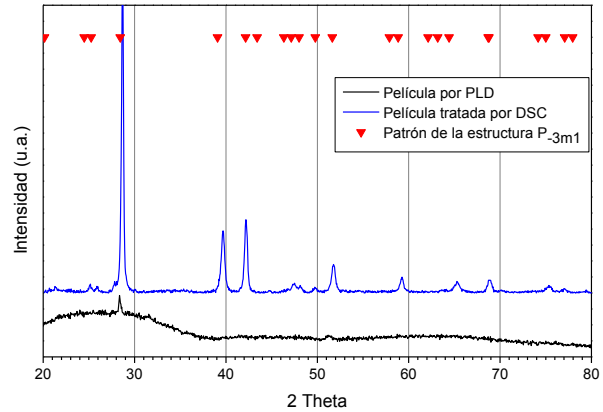


FIG. 2: Difractogramas de rayos X de las películas delgadas obtenidas por PLD y de la muestra tratada térmicamente por calorimetría. Las líneas del patrón de difracción de la fase estructura trigonal P_{-3m1} es mostrada.

El hecho que la transformación observada para la muestra binaria sea debida a un único proceso permite hacer un análisis más profundo de la cinética de cristalización y se puede determinar para cada velocidad de calentamiento la dependencia con la temperatura de la velocidad de transformación $\frac{dx}{dt}$ y la fracción transformada x a partir de la relación [17]:

$$x(T) = \frac{\Delta H(T)}{\Delta H_{crist}} = \frac{\int_{T_0}^T \frac{dH}{dT} dT}{\int_{T_0}^{T_f} \frac{dH}{dT} dT} \quad (7)$$

donde $\Delta H(T)$ es el área parcial desde T_0 hasta la temperatura T de la señal calorimétrica normalizada por la masa y la velocidad de calentamiento, T_0 y T_f son las temperaturas de comienzo y fin del pico.

En Fig. 3 se muestran x y su derivada respecto a la temperatura $\frac{dx}{dt}$ para la cristalización en función de la velocidad de calentamiento β .

IV. DISCUSIÓN

El método denominado de la curva maestra y presentado en la introducción es aplicado para los barridos experimentales de DSC. La energía de activación aparente que optimiza la superposición de los datos experimentales es 200.4 kJ/mol, que es levemente mayor al valor obtenido por el método de Kissinger reportado en Tabla 1. Es de destacar que este método proporciona una determinación de E_a más

precisa que los procedimientos basados en la temperatura de pico de las curvas DSC. En la Fig. 4 se muestra los datos experimentales (dx/dT vs T_{eq}) transformados usando la Ec. (4.b) y la curva maestra obtenida. El ajuste entre los datos experimentales y la curva maestra es muy bueno. El hecho de que la transformación sea prácticamente independiente de la velocidad de calentamiento (para las velocidades experimentales empleadas) es una demostración de la validez de la hipótesis isocinética.

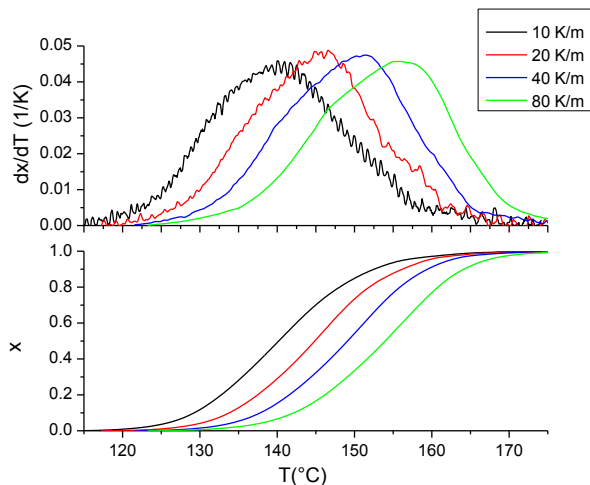


FIG. 3: Fracción transformada y dx/dT para la cristalización de la muestra binaria para distintos β .

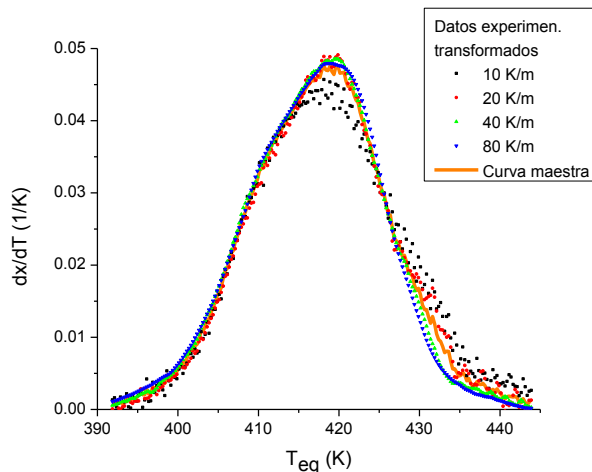


FIG. 4: Datos experimentales (dx/dT vs T_{eq}) transformados y la curva maestra obtenida.

La función cinética “experimental” $P(x)^{-1}$ es determinada usando la Ec. (5) y su grafica en función de la fracción transformada es mostrada en la Fig. 5. Aplicando el modelo clásico de cristalización de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami se puede obtener el exponente Avrami que brinda información sobre los mecanismos de cristalización. El exponente de Avrami obtenido por este método en función de la fracción transformada (para $x > 0.03$) es mostrado en la Fig. 6. Se observa un decrecimiento monótono del exponente de Avrami desde un valor inicial. Un ajuste de la expresión para $P(x)$ dada por la Ec. (2) permite obtener para valores chicos de la fracción transformada ($x < 0.1$) el valor del

exponente de Avrami inicial, resultando ser $n_{inicial}=1.402$. Es muy conocido que la determinación de este parámetro permite inferir los mecanismos de cristalización y en el caso de estudio en este trabajo el valor obtenido se encuentra cercano a $n = 3/2$ que se asocia con el crecimiento tridimensional controlado por difusión de núcleos pre-existentes (con frecuencia de nucleación nula) [11]. Siguiendo este resultado se puede concluir que los núcleos pre-existentes aparecen en el proceso de fabricación de las películas delgadas, se destaca que como se observa en la Fig. 2, las películas son mayoritariamente amorfas con una componente cristalina minoritaria de la fase de estructura trigonal P_{-3m1} [5, 6] que es la que crece cuando se realiza la experiencia de calentamiento por DSC.

Por otro lado, el decrecimiento monótono del exponente de Avrami mostrado en la Fig. 6 puede ser asociado a un cambio en el coeficiente de difusión a medida que la transformación avanza. Asumiendo que la composición de la fase cristalina que crece es diferente a la del material sin transformar, la disminución en el coeficiente de difusión es debido a una modificación en la composición de la matriz del material no transformado a medida que la transformación avanza, por lo tanto, el crecimiento del cristal se ve dificultado resultando en un avance del frente de velocidades menores. Esta situación se la denomina habitualmente como choque suave o “soft impingement” [7, 8, 10, 18].

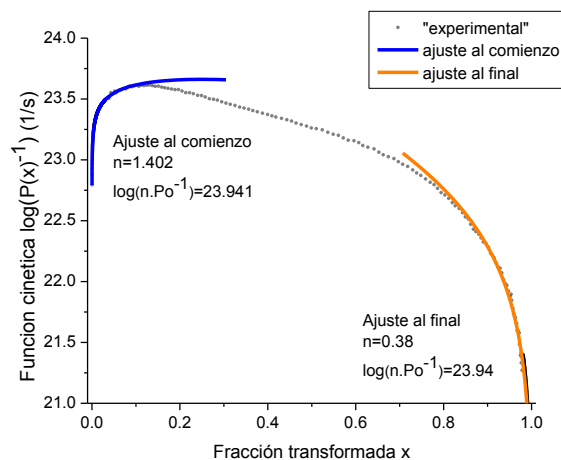


FIG. 5: Función cinética “experimental” $P(x)^{-1}$ en función de la fracción transformada. Los ajustes al comienzo y al final usando la Ec. (2) son mostrados.

V. CONCLUSIONES

En este trabajo se hace el análisis detallado de la cristalización de películas delgadas de composición $Sb_{70}Te_{30}$ obtenidas por ablación láser. Las experiencias de calorimetría muestran un único pico exotérmico, se reportan las temperaturas de cristalización, de fusión, así como sus correspondientes entalpías y la energía de activación aparente obtenida por dos métodos diferentes.

La cristalización de esta aleación se muestra como isocinética obteniéndose la curva maestra de la transformación y la función cinética correspondiente. Los resultados obtenidos para el exponente de Avrami permiten concluir que la cinética de cristalización se explica considerando el cre-

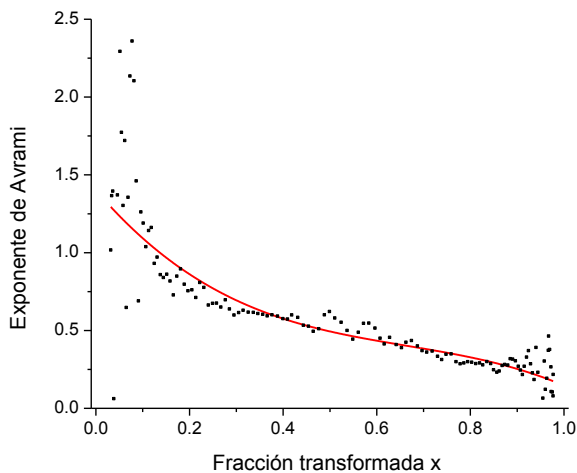


FIG. 6: Exponente de Avrami en función de la fracción transformada para $x > 0.03$.

cimiento tridimensional controlado por difusión de núcleos preexistentes, con frecuencia de nucleación nula y con un mecanismo de “soft impingement”.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Facultad de Ingeniería, a la Universidad de Buenos Aires, a CONICET y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Técnica por la financiación de la presente investigación.

REFERENCIAS

- [1] G. Liu, L. Wu, M. Zhu, Z. Song, F. Rao, S. Song e Y. Cheng. The investigations of characteristics of Sb₂Te as a base phase-change material. *Solid State Electron.* **135**, 31-36 (2017).
- [2] M. Wuttig y N. Yamada. Phase-change materials for rewritable data storage. *Nat. Mater.* **6**, 824-832 (2007).
- [3] J. A. Rocca, V. Bilovol, D. Errandonea, A. V. G. Rebaza, A. M. M. Navarro, H. H. M. Chanduví, L. A. Errico, B. Arcondo, M. Fontana, O. C. Rodríguez y M. A. Ureña. Structural and Mössbauer study of (Sb_{0.70}Te_{0.30})_{100-x}Sn_x alloys with $x=0, 2.5, 5.0$ and 7.5 . *J. Alloys Compd.* **795**, 27-33 (2019).
- [4] V. Bilovol, M. Fontana, J. Rocca, H. M. Chanduví, A. M. Navarro, A. G. Rebaza, L. Errico, A. Liang, D. Errandonea y A. Ureña. Structural, vibrational and electronic properties in the glass-crystal transition of thin films Sb₇₀Te₃₀ doped with Sn. *J. Alloys Compd.* **845**, 156307 (2020).
- [5] K. Kifune, Y. Kubota, T. Matsunaga y N. Yamada. Extremely long period-stacking structure in the Sb-Te binary system. *Acta Crystallogr. B. Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **61**, 492-497 (2005).
- [6] P. F. P. Poudeu y M. G. Kanatzidis. Design in solid state chemistry based on phase homologies. Sb₄Te₃ and Sb₈Te₉ as new members of the series (Sb₂Te₃)_m-(Sb₂)_n. *Chem. Commun.*, 2672-2674 (2005).
- [7] D. Jacovkis, Y. Xiao, J. Rodríguez-Viejo, M. Clavaguera-Mora y N. Clavaguera. Mechanisms driving primary crystallization of Al₈₇Ni₇Cu₃Nd₃ amorphous alloy. *Acta Mater.* **52**, 2819-2826 (2004).
- [8] D. Jacovkis, J. Rodríguez-Viejo y M. T. Clavaguera-Mora. Isokinetic analysis of nanocrystallization in an Al-Nd-Ni amorphous alloy. *J. Phys. Condens. Matter* **17**, 4897-4910 (2005).
- [9] M. Fontana, B. Arcondo, M. Clavaguera-Mora y N. Clavaguera. Mechanisms controlling primary crystallisation of Ga₂₀Te₈₀ glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 2131-2142 (2007).
- [10] M. Fontana, M. Ureña, B. Arcondo y M. Clavaguera-Mora. The isokinetic behavior in diffusion controlled growth processes. *Int. J. Therm. Sci.* **109**, 33-43 (2016).
- [11] J. W. Christian. *The theory of transformations in metals and alloys* (Pergamon Press, Oxford, 2002).
- [12] M. J. Starink. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. *Thermochim. Acta* **404**, 163-176 (2003).
- [13] J. J. M. Órfão. Review and evaluation of the approximations to the temperature integral. *AIChE Journal* **53**, 2905-2915 (2007).
- [14] M. Ureña, M. Fontana, B. Arcondo y M. Clavaguera-Mora. Crystallization processes of Ag-Ge-Se superionic glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **320**, 151-167 (2003).
- [15] J. Rocca, J. L. García, M. A. Ureña, M. Fontana y B. Arcondo. Temperature Dependence of Electrical Resistance in Ge-Sb-Te Thin Films. *Mater. Res.* **22** (2019).
- [16] H. E. Kissinger. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Anal. Chem.* **29**, 1702-1706 (1957).
- [17] N. Clavaguera, M. T. Clavaguera-Mora y M. Fontana. Accuracy in the experimental calorimetric study of the crystallization kinetics and predictive transformation diagrams: Application to a Ga-Te amorphous alloy. *J. Mater. Res.* **13**, 744-753 (1998).
- [18] M. Fontana, B. Arcondo, M. T. Clavaguera-Mora y N. Clavaguera. Crystallization kinetics driven by two simultaneous modes of crystal growth. *Philos. Mag. B* **80**, 1833-1856 (2000).