

UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA
DEPARTAMENT DE FÍSICA
Grup de Física de Materials

Memòria presentada per Joan Saurina Canals per
optar al Grau de Doctor en Ciències Físiques

**CONTRIBUCIÓ A L'ESTUDI
DE LA RELAXACIÓ ESTRUCTURAL
DE VIDRES DEL SISTEMA Ge-Se
MITJANÇANT MESURES
CALORIMÈTRIQUES**

Bellaterra, 1993

UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA
DEPARTAMENT DE FÍSICA
Grup de Física de Materials

Memòria presentada per Joan Saurina Canals per
optar al Grau de Doctor en Ciències Físiques

**CONTRIBUCIÓ A L'ESTUDI
DE LA RELAXACIÓ ESTRUCTURAL
DE VIDRES DEL SISTEMA Ge-Se
MITJANÇANT MESURES
CALORIMÈTRIQUES**



Bellaterra, 1993

A la meva esposa Itziar i al
meu fill Zigor.

AGRAÏMENTS

En primer lloc vull expressar el meu sincer agraïment a la Dra. M.T. Mora Aznar, catedràtica de Física Aplicada i responsable del Grup de Física de Materials de la Universitat Autònoma de Barcelona, per la confiança dipositada en mi al proposar-me el present treball. La seva direcció i assessorament, dels quals he gaudit en tot moment, n'han fet possible la seva execució.

Al Dr. S. Suriñach, professor titular de la U.A.B., per la seva col.laboració, posant en tot moment a la meua disposició els medis necessaris per dur a terme aquest treball.

Al Sr. V. Chaparro, personal d'administració i serveis de la E.P.S.G. (U.D.G), pel seu ajut en la tasca d'impressió i encuadernació.

A la Sra. C. Saurina, professora titular de la U.D.G., pel seu suport en la Informàtica.

Al Dr. N. Clavaguera, professor titular de la U.B., al Dr. S. Bordas, professor titular de la U.A.B., al Dr. D. Jou, catedràtic de la U.A.B., i als Drs. Montserrat i P. Pagès, catedràtics de la E.P.S.T. (U.P.C.), els hi vull agrair la seva presència en el tribunal.

Als companys de la secció de Física Aplicada de la E.P.S.G. (U.D.G.), i els del Grup de Física de Materials de la U.A.B., per l'ajut que d'alguna o altra manera m'han dispensat.

A la meua esposa Itziar, pel seu suport i paciència, essent del tot fonamental en els moments difícils i imprescindible per continuar endavant.

A tots aquells que directa o indirectament han contribuït a la realització d'aquest treball.

ÍNDEX

1.- INTRODUCCIÓ

1.1 Vidres semiconductors	3
1.2 Descripció fenomenològica del comportament dels vidres	5
1.3 Tendència a la formació de vidres	12
1.4 Transició vítria	13
1.5 Condicionants geomètrics en models senzills de vidres	20

2.- TRANSICIÓ VÍTRIA I RELAXACIÓ ESTRUCTURAL

2.1 Consideracions termodinàmiques	23
2.2 Cinètica de la relaxació estructural	29
2.2.1 Hipòtesis d'una energia d'activació constant	35
2.2.2 Hipòtesis d'un espectre d'energies d'activació	36
2.3 Aproximació empírica de Kohlrausch-Williams-Watts	38
2.4 Mesura calorimètrica de la relaxació estructural	39
2.5 Objectiu del present treball	40

3.- SISTEMA Ge-Se

3.1 Diagrama de fases	44
3.2 Propietats vítries	48
3.3 Estabilitat dels vidres rics en Se	50

4.- TÈCNIQUES EXPERIMENTALS

4.1 Preparació dels aliatges	52
4.2 Anàlisi calorimètrica diferencial	53

1.- INTRODUCCIÓ

1.1 VIDRES SEMICONDUCTORS

Sota l'àmplia denominació de vidres, sòlids amorfs o sòlids no-cristal·lins queda compresa una gran varietat de substàncies que no poden considerar-se sòlids en el sentit tradicional malgrat que a temperatura ambient tenen la rigidesa mecànica pròpia de cossos sòlids, ja que manquen de l'estructura cristal·lina que caracteritza l'estat sòlid i, des del punt de vista del seu desordre estructural, les seves semblances amb els líquids són molt més acusades.

Dintre dels diferents tipus de vidres que existeixen, els més coneguts i utilitzats en les aplicacions tecnològiques són obviament els vidres d'òxid. Com a característiques essencials s'ha de destacar que són transparents a la regió del visible, aïllants tèrmics i poc conductors, ja que la seva conductivitat elèctrica és essencialment iònica. La tendència a formació de vidres no està de totes maneres limitada a aquests materials. De fet, els calcogenurs, donat el seu enllaç covalent direccional, són materials gairebé tan formadors de vidre com els d'òxid. Per descomptat, les seves característiques essencials s'allunyen bastant de les dels vidres d'òxid. Són opacs dins la regió del visible, poc aïllants tèrmicament i elèctricament semiconductors, amb una conductivitat essencialment electrònica.

Els materials semiconductors calcogenurs estan constituïts per elements del grup VIA del sistema periòdic com, per exemple, S, Se i Te; del grup Va com, per exemple, P, As i Sb; del grup IVa, Si i Ge, i, en alguns casos, per elements del grup IIIa com, per exemple, Ga, In, Tl i llurs combinacions.

El 1955 B.T. Kolomiets manifestà que alguns semiconductors cristal·lins en la seva forma vítria també podien actuar com a semiconductors, aïllants o metalls, i, fins i tot en alguns casos com a superconductors a temperatures molt baixes.

El 1960 Ioffe i Regel suggeriren que les propietats electròniques dels vidres calcogenurs tenien l'origen en l'ordre a curta distància, en comptes de tenir-lo en l'ordre a llarga distància. Aquest fet actualment està confirmat del tot i esdevé evident, amb la qual cosa la clau de la comprensió de les propietats dels sòlids no rau en llur estructura periòdica o ordre a llarga distància, sinó en la natura de llurs àtoms constituents i en llur forma d'enllaçar-se, és a dir, en les unitats estructurals que poden formar. Per tant, cal esperar que les propietats de les formes cristal·lina i vítria d'una determinada composició estiguin relacionades entre elles.

És evident que en els sòlids cristal·lins la periodicitat simplifica molt els càlculs quantitativs; en canvi, la complexitat matemàtica del tractament d'un sistema no periòdic ha dificultat la comprensió teòrica de les propietats macroscòpiques dels semiconductors vitris, retardant llur possible utilització com a dispositius electrònics.

Les aplicacions tecnològiques dels semiconductors cristal·lins són innumbrables i conegudes, però també ho són les possibilitats dels semiconductors vitris, els quals, a més a més, tenen l'avantatge d'ésser insensibles al dopatge i, consegüentment, llur producció industrial pot esdevenir considerablement menys costosa perquè no requereix l'elevadíssima puresa que requereixen els cristal·lins. (Bordas et al (1989)).

1.2 DESCRIPCIÓ FENOMENOLÒGICA DEL COMPORTAMENT DELS VIDRES

En l'estat líquid, un material està caracteritzat per un mòdul de rigidesa nul, una fluïdesa elevada i una invariància translacional promitjada en el temps, si el material és homogeni. (Hansen (1976), Croxton (1975)).

És ben conegut que quan una barreja líquida es refreda lentament, el sistema normalment cristal·litza, mitjançant una transformació de primer ordre (calor latent finit) a la temperatura de fusió T_m . A aquesta temperatura, la viscositat augmenta bruscament i el sistema passa a un estat sòlid estable i ordenat translacionalment. De totes maneres, és freqüent observar un sotarrefredament, per sota de T_m , abans que el líquid solidifiqui. Es més, si es sotmet el material a un refredament molt ràpid (Turnbull (1969), Duwez (1976)) és possible, en alguns sistemes, que el pas de líquid a sòlid no es manifesti com una transformació de primer ordre sinó com un augment continuat de la viscositat, fins assolir un valor idèntic al dels sòlids cristal·lins (10^{15} p), acompanyat d'una disminució de la calor específica, C_p , sense reacció exotèrmica, augment de densitat, variació de conductivitat tèrmica i elèctrica, etc. Quan això succeeix s'anomena "vidre" al sistema sòlid obtingut. La temperatura a la qual es produeix la disminució de C_p rep el nom de temperatura de transició vítria, T_g .

A temperatures en la regió de transició vítria, el material adquireix una gran rigidesa, augmentant la seva viscositat en varis ordres de magnitud. Aleshores per sota de T_g el material es pot considerar un sòlid ja que és capaç de transmetre esforços tallants i ones acústiques transversals (Suriñach (1982)).

El vidre, es considera com un sòlid, format per la contínua solidificació d'un líquid sotarrefredat, malgrat

que s'ha de diferenciar d'un sòlid, format per solidificació discontinua. Durant la solidificació, s'incrementa la resistència a les forces que provoquen la fluïdesa al material. La mesura quantitativa d'aquesta resistència és la viscositat (Turnbull (1969)). Aquesta propietat canvia contínuament en la zona de la transició vítria. Aleshores, és necessari escollir un valor de la viscositat per sobre del qual un material es considera un sòlid i no un líquid. Aquest valor és habitualment de 10^{15} Poise, ja que la viscositat de la majoria dels líquids, per exemple, aigua, alcohol, mercuri a temperatura ambient és de l'ordre de 10^{-2} poise. Es evident, que pel canvi de 10^{-2} poise a 10^{15} poise, la viscositat ha d'incrementar-se ràpidament sobre alguna part de l'interval de temperatures en la zona de la transició vítria.

Les viscositats dels líquids que es consideren bons formadors de vidre estan ben descrites entre 10^{-2} i 10^7 Poise per l'equació de Vogel-Tammann-Fulcher (1), la qual té la forma:

$$\eta = A \cdot \exp\left(\frac{a}{T - T_0}\right) \quad (1)$$

on A , a i T_0 són constants que depenen del material i T és la temperatura absoluta. Quan $T_0 = 0$ l'equació esdevé en la forma d'Arrhenius.

$$\eta = A \cdot \exp\left(\frac{a}{T}\right)$$

La viscositat η s'incrementa si la temperatura decau, i ho fa molt ràpidament o bé si a és molt gran comparat amb l'interval de temperatures considerat, o be quan la

temperatura decau fins quasi a T_0 . Així doncs, al refredar continuadament un líquid des de la temperatura de fusió, la viscositat inicialment és baixa i augmenta amb el sotarrefredament. El canvi de líquid a sòlid desordenat o vidre, succeeix sobre un interval de temperatures estret per sobre de T_0 . El comportament isobàric de la viscositat davant la temperatura en substàncies formadores de vidre en els seus diferents estats es mostra esquemàticament en la fig. 1.

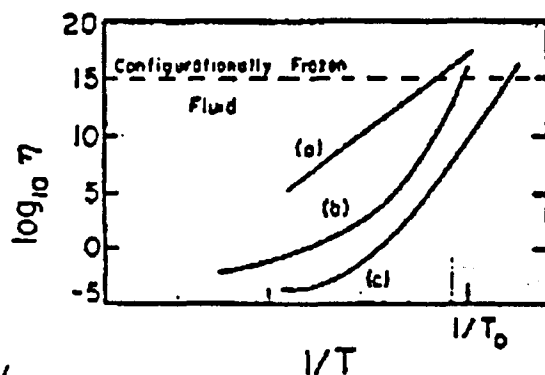


Fig 1.- Representació esquemàtica del logaritme de la viscositat η en funció de la inversa de la temperatura (quan el líquid es refreda des de l'estat líquid fins a l'estat vítri). (Grest et al (1981)).

(a) Corba corresponent al comportament d'Arrhenius, $T \rightarrow 0$
 (b) i (c) Corbes típiques de diferents substàncies formadores de vidre.

Si tornem a escalfar aquest vidre passarà, a través de la transició vítria, a líquid sotarrefredat; després, en funció de la velocitat d'escalfament i/o de les característiques pròpies del material pot cristal·litzar o bé passar directament de líquid sotarrefredat a líquid en equilibri si és superada la temperatura de "liquidus".

La formació d'un cristall a partir d'un líquid exigeix la minva de l'energia lliure total del sistema ΔG . Si anomenem ΔG_v la diferència d'energia lliure per unitat de volum entre el líquid i el sòlid, ΔG minvarà en aquesta quantitat per cada unitat de volum solidificat, mentre que degut al cost energètic de creació de la interfície augmentarà en una quantitat σ per unitat d'àrea de la interfase sòlid-líquid, de tal manera que

$$\Delta G = -V\Delta G_v + A\sigma \quad (2)$$

on V és el volum de cristall format i A és l'àrea de la interfície. Els dos termes del segon membre creixen en valor absolut en augmentar la mida del nucli: per tant aquest haurà de tenir una mida superior a un valor crític perquè l'evolució de ΔG afavoreixi el creixement del nucli.

La formació homogènia de nuclis cristal·lins de mida igual o superior al crític, requereix que es reuneixin en una configuració anàloga a la cristal·lina un nombre $i \geq i_c$ d'àtoms o molècules i que romanguin en aquesta configuració durant un temps mínim $t_m = i\tau_i$, en el qual i varia amb la temperatura i τ_i amb la viscositat. Només seran capaços de subsistir en el si del fluid aquells nuclis la mida dels quals sigui superior al crític; com que, d'altra banda, els nuclis necessaris per a iniciar el procés de cristal·lització, segons l'equació 2, hauran d'ésser de mida superior al crític, el qual minva amb la temperatura, per tal que proliferin els nuclis cristal·lins i pugui iniciar-se el creixement del cristall caldrà situar-se per dessota d'una temperatura T_N .

Un cop iniciada la nucleació, el creixement del cristall és un procés ràpid; tanmateix, tot i que hauria de començar, teòricament, a la temperatura T_N , no acostuma a fer-ho perquè les condicions experimentals poden variar

fins i tot durant una mateixa experiència. Efectivament, les partícules estranyes en el si del fluid, o bé les irregularitats que puguin presentar les mateixes parets del recipient, poden ésser capaces de catalitzar i originar nuclis, la qual cosa desplaça la cristallització vers temperatures diferents de T_N ; això és anomenat nucleació heterogènia.

Suposant nucleació homogènia, el nombre de nuclis n que apareixen durant el temps δt en un volum V_1 a temperatura constant pot ésser expressat així

$$\delta n = I V_1 \delta t$$

on I , freqüència de nucleació per unitat de volum i de temps, és funció de la temperatura i de la mobilitat dels àtoms. En el procés de refredament durant un període de temps t s'esdevé

$$n = V_1 \int_0^t I dt \quad (3)$$

ja que V_1 no varia sensiblement amb t . La probabilitat de nucleació augmenta amb el volum i el temps esmerçat en el refredament. Perquè es formi un vidre cal que n sigui petita o bé, és el mateix, que V_1 i t també ho siguin. Aquest últim requisit consisteix a utilitzar velocitats elevades quan hom desitgi obtenir vidres i reduïdes quan hom desitgi obtenir cristalls.

La representació de la figura 2 mostra la variació de l'entalpia, H , d'un material durant el seu refredament a pressió constant. Canvis similars s'observen en altres propietats termodinàmiques extensives com el volum, V , o l'entropia, S . Si les condicions experimentals del refredament ho permeten, el material cristal·litza a la temperatura de fusió T_m , observant-se una abrupta caiguda

en el valor de l'entalpia. Pel contrari, si la velocitat de refredament és suficientment alta com per evitar la cristal·lització, el punt de transformació A és ignorat i el material romandrà a l'estat metastable corresponent al líquid sobrerrefredat (tros AB).

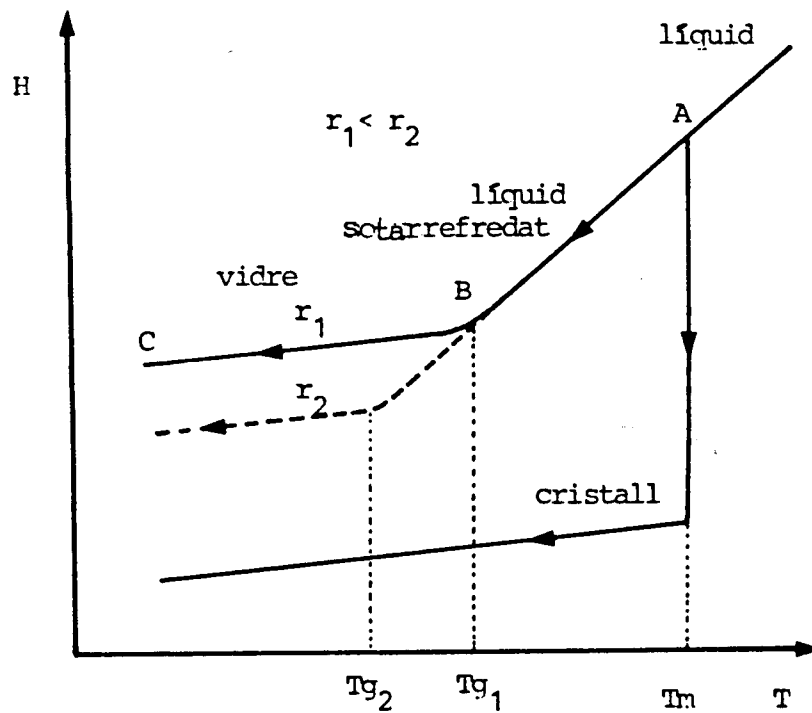


Fig 2.- Variació de l'entalpia amb la temperatura durant el refredament d'un material a pressió constant.

L'efecte de la velocitat de refredament en l'entalpia es tradueix en un canvi de posició de la zona corresponent a la transició vítria, de manera que una velocitat de refredament (r) més baixa origina una disminució de la temperatura de transició vítria, T_g . Així, la línia discontinua de la figura 2 implica un procés de refredament més lent que el corresponent a la línia continua. D'aquesta manera és possible obtenir vidres amb diferents característiques per unes mateixes condicions de pressió i temperatura, el que mostra el caràcter metastable de l'estat vitri.

En conseqüència, mentre que en els estats de líquid i líquid sotarrefredat, la magnitud H (ó una altre anàloga) pot ser determinada unívocament en funció de la pressió i la temperatura,

$$H = H(T, P)$$

no passa el mateix en el cas del vidre en el que són possibles diferents estats per uns mateixos valors de P i T , pel que es fa necessari introduir com a mínim un nou paràmetre, Y , per caracteritzar l'estat vitri del mateix, així:

$$H = H(T, P, Y)$$

El paràmetre Y descriu l'estat configuracional del vidre de manera que romandrà constant per un vidre donat (a l'escala de temps experimental) sempre que aquest no evolucioni cap a un nou estat configuracional i depèn, per tant, de les condicions de fabricació i de la seva història tèrmica posterior.

1.3 TENDÈNCIA A LA FORMACIÓ DE VIDRES

Certes característiques estructurals (Suriñach (1982)) o propietats, poden afavorir l'aparició de la fase vítria, la qual cosa condueix a classificar els materials com formadors o no formadors de vidres segons es comportin davant la tècnica de preparació utilitzada.

Un factor crític important en la formació de vidres és la velocitat de refredament; la creència general és que quasi tots els líquids poden formar vidres si són refredats amb la suficient rapidesa i han de cristal·litzar si són refredats en condicions quasiestàtiques. Existeix doncs una velocitat crítica de refredament del líquid per formar vidre que pot tenir un valor diferent per cada material.

A partir de (2) i (3) i suposant nucleació homogènia i velocitat de creixement independent del temps, la velocitat crítica de refredament que garanteix la formació de vidre pot estimar-se a partir dels anomenats diagrames TTT (transformació-temperatura-temps) (fig 3), amb les corbes característiques en forma de C, corresponents a diferents graus de transformació compresos entre l'inici i el final de la cristal·lització.

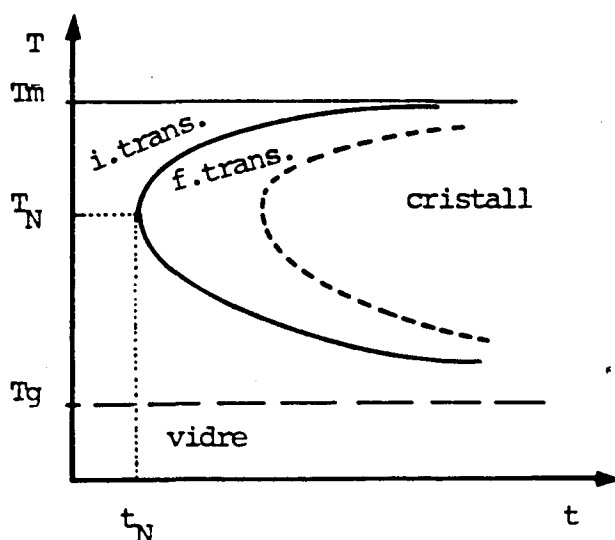


Fig 3.- Diagrama TTT (transformació-temperatura-temps).

En particular, el node de la corba corresponent a l'inici de la cristal·lització indica el temps mínim, t_N , a la temperatura T_N , necessari per tal que comenci aquest procés. Si durant el refredament es travessa la zona de temperatures corresponent a aquest node en un temps $t < t_N$, s'haurà evitat la cristal·lització. Així doncs la velocitat crítica de refredament del líquid per formar vidre val

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{(T_m - T_N)}{t_N}$$

Dins la regió de temperatures corresponent a la transició vítria, nombroses propietats físiques (coeficient de dilatació, calor específica, constant dielèctrica, mòdul d'elasticitat,...) es modifiquen notablement. En conseqüència, l'estudi de l'evolució d'alguna d'aquestes propietats permet caracteritzar aquesta transició.

1.4 TRANSICIÓ VÍTRIA

S'anomena així a la transició líquid $\Leftrightarrow$ vidre. Està ben definida experimentalment i es pot observar gràcies l'existència de discontinuïtats característiques, per exemple, calor específica, compressibilitat i expansió tèrmica a la temperatura de transició vítria, T_g . L'origen físic d'aquestes discontinuïtats es podria explicar per la "congelació" del moviment de difusió atòmic en el si del líquid. En qualsevol cas, la transició vítria continua essent un fet enigmàtic de l'estat vitri d'un material malgrat els moltíssims esforços per modelar teòricament aquesta transició. (Clavaguera-Mora (1989)).

La naturalesa de la transició vítria ha sigut una qüestió àmpliament debatuda (Rehage (1973)). Es tracte d'un efecte purament cinètic o d'una veritable transició termodinàmica?.

Les transicions termodinàmiques de primer ordre, tals com la fusió, presenten en les derivades primeres de la funció de Gibbs (H, V, S), on H és l'entalpia, V és el volum i S l'entropia, una discontinuïtat en el punt de transició, que fa tendir a infinit les derivades segones (C_p, α, X_T), on C_p és la calor específica, α el coeficient de dilatació tèrmica i X_T el coeficient de compressibilitat isoterm de la mencionada funció en aquest punt. Anàlogament, les transicions de segon ordre presenten la discontinuïtat en les derivades segones de la funció de Gibbs, seguint ara les derivades terceres les que tendeixen a infinit. La figura 4 mostra de forma esquemàtica l'evolució isobàrica tant de G com de les seves derivades primeres (H, V, S) i segones (C_p, α, X_T) per ambdós tipus de transicions termodinàmiques i pel cas de la transició vítria. En aquesta figura poden observar-se certes similituds entre la transició vítria i les transicions de segon ordre:

- * Canvi de pendent en $H(T)$.
- * Salt que té lloc en $C_p(T)$.

De totes maneres, hi ha diferències importants a nivell qualitatiu entre ambdós tipus de transicions. Així els valors de C_p, α i X_T decreixen bruscament amb la temperatura per una transició de segon ordre, mentre que el salt es produeix en un estret interval de temperatures en la transició vítria. Una altra diferència apareix al analitzar el possible desplaçament del punt de transició amb la velocitat d'escalfament: la transició de segon ordre succeeix a una temperatura fixada, mentre que la transició vítria té lloc a temperatures diferents depenent de les velocitats d'escalfament o refredament i de la història tèrmica. Però la diferència fonamental és que en una transició de 1er o de 2on ordre els estats inicial i final són estats d'equilibri termodinàmic estables mentre que en la transició vítria ni l'estat inicial ni l'estat final són estats d'equilibri termodinàmic estables.

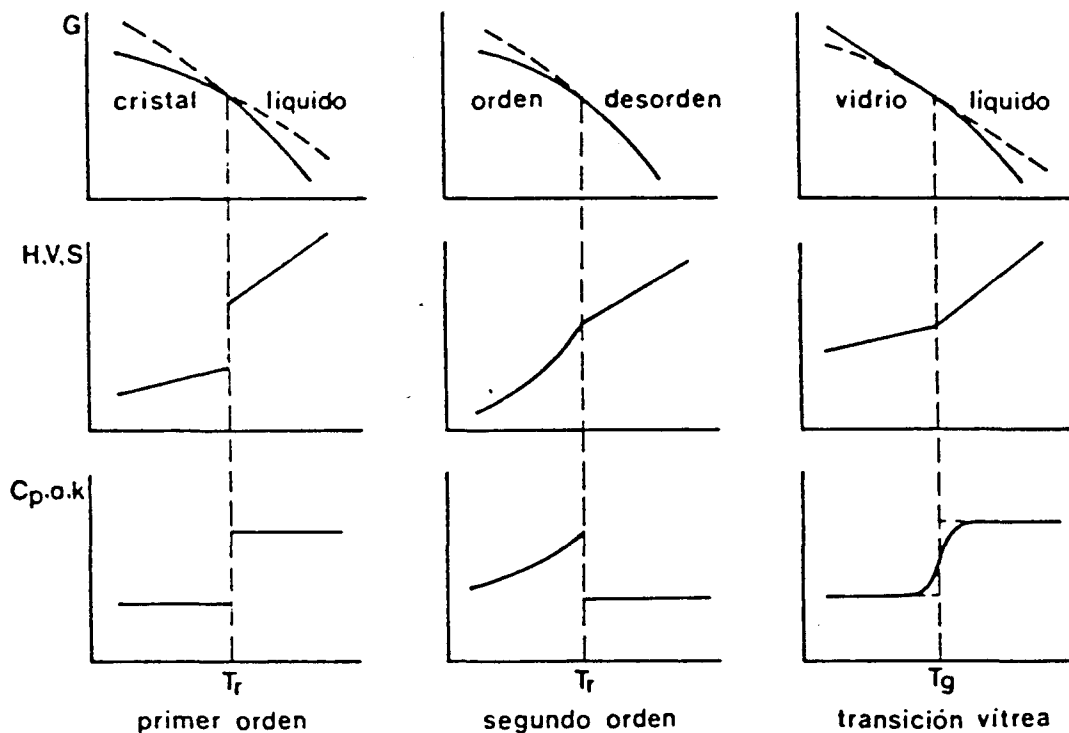


Fig 4.- Representació esquemàtica de la variació de la funció de Gibbs i de les seves derivades primeres i segones amb la temperatura, per les transicions termodinàmiques de primer i segon ordre i per la transició vítria (Muñoz (1988)).

Per les raons anteriors, la vitrificació no es pot entendre com una veritable transició termodinàmica. En aquest sentit, són nombrosos els autors que consideren que la transició que té lloc a T_g és únicament aparent, de manera que el fenomen observat no és sinó una conseqüència de que en aquesta zona de temperatures els temps propis de relaxació de l'estructura són del mateix ordre de magnitud que els de l'escala de temps experimental. Per tant, aquest fenomen pot considerar-se com una inhibició dels processos cinètics de retorn a l'equilibri metastable (allà on el sistema tendeix en temps molt llargs) i no com una veritable transició termodinàmica, en la que l'equilibri és atrapat a ambdós costats de la mateixa.

Per altra banda, si es tractés d'una transició de segon ordre a la temperatura T_c , la continuïtat de l'entropia condueix a

$$\frac{dT_c}{dP} = T_g V \cdot \frac{\Delta \alpha_T(T_c)}{\Delta C_p(T_c)} \quad (4)$$

i la continuïtat del volum en la transició es tradueix tal com estableix la teoria d'Ehrenfest de les transicions de segon ordre en

$$\frac{dT_c}{dP} = \frac{\Delta X_T(T_c)}{\Delta \alpha_T(T_c)} \quad (5)$$

les dues relacions es combinen per donar

$$\frac{\Delta C_p(T_c) \cdot \Delta X_T(T_c)}{T_c V [\Delta \alpha_p(T_c)]^2} = 1 \quad (6)$$

Si volem aplicar aquesta equació a la transició vítria, s'ha de reemplaçar T_c per la temperatura de transició vítria T_g , determinada experimentalment durant un procés d'escalfament o refredament. Per la majoria de materials investigats, només es satisfà la primera relació (4). Aquesta primera relació implica que el líquid i el vidre tenen a un i altre costat de la línia de transició idèntica entropia, independentment de la pressió a la qual s'hagi format el vidre. No obstant, la segona relació no es compleix. Com a conseqüència, l'equació (6) només es compleix com una desigualtat en el cas de la transició vítria. Es defineix Γ per la relació

$$\Gamma = \frac{\Delta C_p(T_g) \cdot \Delta X_T(T_g)}{T_g V [\Delta \alpha_p(T_g)]^2} > 1$$

i s'anomena el quocient de Prigogine-Defay. Aquest paràmetre Γ assolix valors entre 2 i 5 (Gupta i Moynihan 1976, Moynihan i Lesikar 1981). La violació de la segona equació d'Ehrenfest (5) no es pot explicar només per la manca de definició de la transició vítria i la incertesa de T_g , respecte la seva dependència temporal, sinó que també per la naturalesa de no-equilibri de la transició. Aquest raonament es fonamenta en la descripció termodinàmica de la transició vítria en funció de paràmetres interns anomenats "paràmetres d'ordre", els valors dels quals queden fixats quan l'interval de transformació entra dins el domini del vidre en el pla (T, P) (Davies i Jones 1953). Com a mínim es necessiten dos d'aquests paràmetres, i són: la temperatura fictícia T_f i la pressió fictícia P_f .

La mostra vítria amb una temperatura i pressió fictícia donada es pot obtindre mantenint primer el líquid a la temperatura T_f i pressió P_f el temps suficient per assolir l'equilibri i després refredant-lo ràpidament, obtenint així el vidre. T_f i P_f es troben dins l'interval de transformació observat experimentalment. Si la pressió es manté constant durant i per sota de la transformació, la pressió fictícia té el mateix valor. En aquest cas, l'estat de no-equilibri del líquid sotarrefredat i del vidre es poden caracteritzar només per la temperatura fictícia.

Per refredaments lents a través de l'interval de transformació, la temperatura fictícia es pot definir projectant el valor d'alguna propietat, per exemple: entropia, entalpia o índex de refracció, sobre la corba del líquid en equilibri, extrapolada per la mateixa propietat. A més, es pot establir una equació fenomenològica que descriu la relaxació de no-equilibri de la temperatura fictícia cap a un valor instantani de la temperatura ambient (Tool 1946, Ritland 1954, Narayanaswamy 1971, Moynihan et al 1976b, Brawer 1983).

A causa d'aquesta relaxació la temperatura fictícia es comporta diferent davant l'escalfament i el refredament, la qual cosa provoca un efecte d'histèresi a les corbes de la calor específica, mesurades durant un procés d'escalfament i refredament.

A partir de les mesures de calor específica es poden determinar les entalpies i entropies del vidre, líquid sotarrefredat i fases cristal·lines respecte a l'estat estàndard (fases cristal·lines a 298 K). Segons va exposar per primer cop Kauzmann en el 1948 l'existència de la transició vítria és conseqüència dels requeriments entròpics expressats en les lleis de la Termodinàmica. Segons Kauzmann, si fos possible continuar refredant el líquid sotarrefredat sense que aquest experimentés la transició vítria arribaria un moment en que l'entropia del líquid sotarrefredat seria menor a la del cristall format a la temperatura de fusió, violant-se per tant el tercer principi de la Termodinàmica. Aquesta situació rep el nom de "paradoxa de Kauzmann". Per evitar aquesta catàstrofe entròpica s'ha de produir la transició vítria a una temperatura igual o superior a la temperatura T_g a la qual l'entropia del líquid sotarrefredat seria igual a la del cristall.

Varis models donen suport a la idea de que la transició vítria és una transició de fase termodinàmica. Entre ells hi ha la teoria desenvolupada per Gibbs i coautors (Gibbs et al (1958), Adam et al (1965)), on l'entropia configuracional de les cadenes moleculars lineals es relaciona amb la viscositat. En aquesta teoria, la T_g experimental està directament relacionada amb el retorn a l'equilibri del sistema, per a valors baixos de l'entropia configuracional. Per a assolir els diferents estats configuracionals es requereix un grau molt alt de cooperativitat. En una altra proposició, Goldstein (Goldstein (1969)(1977)) considera tres principals

contribucions a la calor específica "configuracional" d'excés dels líquids, per sobre la transició vítria. Aquestes són les següents: processos de reorganització molecular, canvis en freqüències vibracionals entre líquid i vidre, i la inharmonicitat deguda a les reorganitzacions estructurals.

Per sota de la transició vítria, la calor específica del vidre és molt propera a la del material cristal·lí. La diferència és deguda principalment a les diferències de les propietats vibracionals entre el vidre i el cristall i a la relaxació que esdevé per sota de la transició vítria.

Una altra contribució a la transició vítria és la teoria del volum lliure (Hirschfelder et al (1935), Turnbull et al (1970)). Aquesta, es fonamenta en la disminució del volum i fluïdesa durant la formació del vidre dins la regió de sotarrefredament, per la qual cosa, la lentitud en el transport molecular s'atribueix a la manca de volum lliure, i no tant a l'existència de barreres d'energia.

En aquesta teoria, l'origen principal de la transició vítria és degut a la contracció del volum lliure per sota d'un valor límit. Per sota d'aquest valor crític el transport de les partícules esdevé impossible. Aquesta teoria s'ha ampliat recentment (Cohen et al (1979), Grest et al (1981)) amb la incorporació de la teoria de percolació.

Per una altra banda, Angell i Rao (Angell i Rao (1972)) discuteixen la transició vítria emprant conceptes del model Ising, desenvolupat per les transicions de fase cristal·lines. Angell i Rao abstenen una xarxa d'enllaços de l'estructura vítria no periòdica i consideren les conseqüències d'una excitació dels enllaços. Si la concentració d'enllaços trencats al voltant d'una partícula és apropiada, aleshores facilita el seu transport.

1.5 CONDICIONANTS GEOMÈTRICS EN MODELS SENZILLS DE VIDRES

Phillips 1979, Döhler et al 1980, Thorpe 1983 van estudiar els lligams que governen l'estructura aleatòria de la xarxa dels vidres calcogenurs. Es considera que la coordinació dels àtoms constituents segueix la norma $8-n$ (Mott 1969). Segons aquesta norma, el número de coordinació m d'un àtom és

$$m = 8-n$$

si n és el número de la columna de l'element dins la taula periòdica. Tenint en compte el cas ideal on les longituds i angles d'enllaç covalent es consideren rígids, Phillips calcular el número N_c , número de lligams per àtom.

El seu raonament va ser considerar que la capacitat d'un aliatge calcògen per formar vidre seria major per aquella composició per la qual $N_c=3$, número de graus de llibertat per àtom en tres dimensions. Si $N_c>3$, la xarxa en qüestió es trobaria desestabilitzada i amb excés de lligams a causa de l'energia resultant dels enllaços. Per altre banda, si $N_c<3$ semblaria intuitivament factible esperar que els $(3-N_c)$ graus de llibertat sobrants donessin flexibilitat a l'estructura de la xarxa, reduint així la viscositat del líquid sotarrefredat i per tant reduint també la capacitat per formar vidre.

Aquesta reducció de la viscositat es pot explicar també gràcies a la teoria d'Adam-Gibbs (apartat 1.4), la qual relaciona l'entropia configuracional del líquid sotarrefredat amb la viscositat. Dins d'aquesta teoria, l'anomenada temperatura de Kauzmann, per la qual l'entropia configuracional extrapolada desapareix, s'identifica amb la temperatura T_0 de l'equació de Vogel-Tammann-Fulcher, on la viscositat esdevé infinita. El raonament justificant

és que els $(3-N_c)$ graus de llibertat sobrants aporten un augment de l'entropia configuracional, la qual cosa implica tenir valors baixos de la viscositat, per sota de T_0 .

La transició des d'una xarxa amb pocs lligams a una altra amb molts lligams fou interpretada per Thorpe (1983), introduint la percolació de rigidesa en un mitjà no homogeni on hi hagués regions rígides i flexibles. Si es suma el número de condicionants de les longituds i angles d'enllaç, s'obté per un aliatge binari A_xB_{1-x} on B és un element calcògen (S, Se o Te) i A un element de la columna n ($n=4$ o 5)

$$N_c = 2 + \frac{5(m-2)x}{2}$$

on $m=8-n$ és el número de coordinació de l'àtom A. Aquí es considera que l'angle d'enllaç de l'àtom B té un valor fixat. La "condició vítria" $N_c=3$ es compleix per

$$x_g = \frac{2}{5(m-2)} \quad (7)$$

per altre banda el número de coordinació mig val

$$\bar{m} = mx + 2(1-x)$$

substituint x per x_g resulta $m_g=12/5$. Així doncs, el número de coordinació promig és independent de m .

Pel sistema Ge_xSe_{1-x} , s'obté una $x_g=1/5$ com la composició vítria òptima. La confirmació d'aquest resultat es pot trobar en els resultats experimentals d'Azoulay, el qual utilitza una velocitat de refredament mínima necessària perquè aquest sistema formi vidre (Azoulay et al 1975).

Segons Gilroy i Phillips (1983), la dependència de la composició amb el pic de relaxació a baixa temperatura

en l'atenuació ultrasònica suggereix que l'angle d'enllaç del Se és flexible i per tant no es contabilitza com un lligam rígid. Aquesta discrepància, planteja una dificultat inherent al mètode que utilitza la suma dels lligams i és, l'arbitrarietat associada amb la substitució de finites forces restauradores variables per lligams rígids. Així, l'explicació de la qual deriva la "condició vítria" $N_c=3$ es pot resumir dient que la xarxa covalent plena de lligams, condueix a un màxim de la viscositat del líquid sotarrefredat, condició favorable per la formació del vidre. Per altre banda, una xarxa amb excés de lligams seria inestable davant la descomposició química i la cristallització de fases separades. En qualsevol cas, la condició (7) només garanteix l'existència d'una estructura de xarxa cristal·lina lliure de tensions. Per produir un vidre cal una quantitat considerable de distorsió, per tant sempre s'aprecia l'entropia configuracional del vidre.

2.- TRANSICIÓ VÍTRIA I RELAXACIÓ ESTRUCTURAL

2.1 CONSIDERACIONS TERMODINÀMIQUES

Un líquid que ha estat sotarrefredat fins una temperatura compresa entre la de la fusió i la de la transició vítria es troba en un estat metastable d'equilibri. En la majoria d'experiències es comprova que aquest estat és independent de la història prèvia, per tant, està ben definit en termes de les variables d'estat termodinàmiques (Davies i Jones (1953)). Per sobre de la transició vítria, els temps de relaxació dels graus de llibertat moleculars són molt curts comparats amb l'escala de temps experimental. Es diu que un líquid ha atravesat la transició vítria si a la temperatura final T , es comporta com un sòlid en totes les possibles escales de temps experimental. Això vol dir que el vidre pot existir en un estat metastable perquè per sota T_g els temps de relaxació per la reorganització molecular són molt més grans que els de l'escala de temps experimental, i l'estructura esdevé "congelada". Es en aquest sentit, que els canvis observats en les propietats termodinàmiques a T_g es poden explicar qualitativament per la transició des d'un sistema ergòdic, el líquid metastable, a un de no-ergòdic, el vidre (Edwards (1976), Palmer (1982)). Aleshores, a pressió constant l'eix de les temperatures es pot dividir (Jackle (1981)) en la regió del líquid sotarrefredat, la regió del vidre i la regió intermitja de la transició vítria.

Els límits de la regió de transició vítria depenen del procés experimental de refredament o escalfament, però en general estan ben definits a causa de que la dependència en la temperatura del temps de relaxació molecular és molt ràpida.

El problema de la transició vítria és la irreversibilitat. En la transició vítria el canvi d'entropia es pot separar en dos termes.

$$dS = d_m S + d_i S$$

on $d_m S$ és el canvi mesurat d'entropia debut al bescanvi de calor amb l'entorn, i $d_i S (\geq 0)$ és la producció d'entropia, i no prové dels bescanvis amb l'exterior. Si el sistema només bescanvia calor i volum amb el seu entorn, les pressions interna i externa són iguals, i la pressió i la temperatura en el material són homogènies durant tot el procés, aleshores, la producció d'entropia $d_i S$ vindrà donada per

$$T \left(\frac{d_i S}{dt} \right) = - \left(\frac{dG}{dt} \right) - S \left(\frac{dT}{dt} \right) \geq 0$$

En aquesta equació, S , és l'entropia, G l'energia lliure de Gibbs, T la temperatura i t el temps. Seguint Cugat i Hertz (Cugat i Hertz (1984)), l'equació anterior es pot escriure

$$\left(\frac{T}{S} \right) \left(\frac{d_i S}{dt} \right) = - \left(\frac{1}{S} \right) \left(\frac{dG}{dt} \right) - \left(\frac{dT}{dt} \right) \geq 0$$

i es mostra en la figura 5.

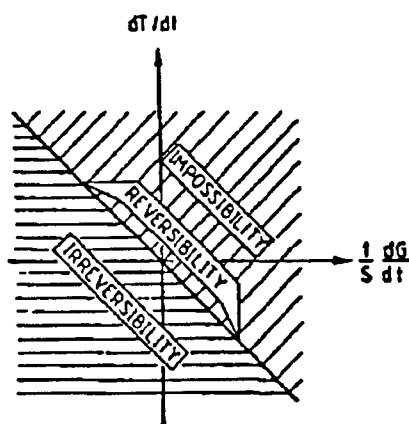


Fig 5.- Diagrama esquemàtic del domini de la irreversibilitat i de la línia de reversibilitat. (Clavaguera-Mora (1989)).

Aquest mètode de representació, on s'inclou l'eix de temperatures, permet entendre com succeeix la irreversibilitat quan es refreda el líquid. Això es mostra en la figura 6.

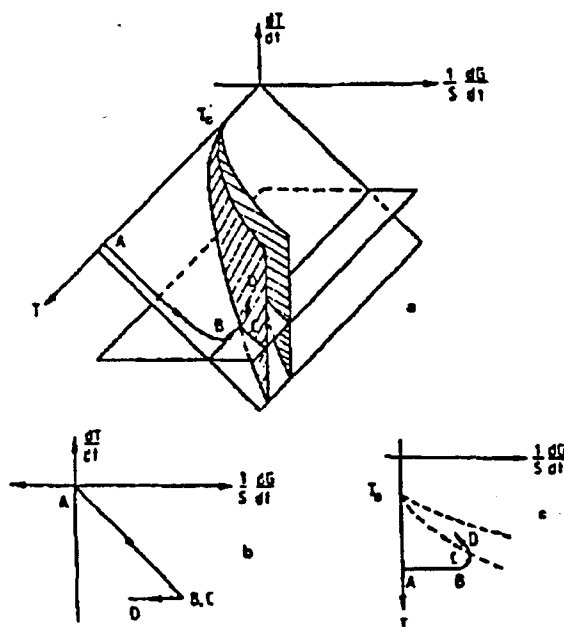


Fig 6.- Representació esquemàtica d'una experiència de refredament. (Clavaguera-Mora (1989)).

- a) En un espai de tres dimensions.
- b) i c) en un espai de dos dimensions.

Considerant que el líquid es troba inicialment a la temperatura T_A , durant un refredament molt ràpid, el sistema segueix el camí, en l'espai $(T, (dT/dt), (1/S)(dG/dt))$ (figura 6a) o en la projecció en dos dimensions (figures

6b i 6c), donat per la corba ABC, continguda en el pla reversible.

En l'etapa C, s'intercepte el límit superior de la regió de transició vítria i aquí el canvi de temperatura és molt ràpid comparat amb el procés de reorganització estructural. Així, el sistema abandona el pla reversible i entra dins el domini de la irreversibilitat. En la figura 6, es considera que en el límit on la velocitat de refredament val zero, la transició vítria es produeix a una temperatura definida, T_0 . El traçat de la figura no és una prova teòrica definitiva, i no es pot obtenir cap prova experimental a partir de mesures directes, ja que quan decreix la velocitat de refredament, la sensibilitat de les mesures de transició vítria també decreix. Malgrat això, mentre el sistema roman dins de la regió de transició vítria, hi ha una producció d'entropia i per tant, és en aquesta regió on poden succeir els processos de relaxació a escala de temps experimentals de mesura.

Si s'anomena ΔS al veritable canvi d'entropia del sistema quan s'escalfa a través de la regió de transició vítria, la relació amb el canvi aparent de l'entropia mesurat $\Delta_m S$ ve donada per

$$\Delta S \geq \Delta_m S = \int \frac{C_{p,app}}{T} dT$$

la diferència $\Delta S - \Delta_m S$ és la producció d'entropia, ΔS_i , i $C_{p,app}$ és la calor específica aparent mesurada (per exemple amb DSC). En la regió de transició vítria, $C_{p,app}$ no coincideix amb la veritable capacitat calorífica del material.

Jackle (Jackle (1981)) dóna una estimació de la incertesa de l'entropia a través de la transició vítria

$$|\delta S_{\text{exp}}| \leq \frac{C_p(T_g) \left(\frac{\Delta T}{T_g} \right)^2}{2}$$

on ΔT , és l'amplada de la regió de transició vítria. Desafortunadament, $C_{p,\text{app}}$ canvia continuament amb la temperatura, essent difícil fixar experimentalment els límits de la regió de transició vítria.

Per lliurar a la capacitat calorífica aparent de la seva contribució irreversible Xu i Ichikawa (Xu i Ichikawa (1986)) proposen utilitzar una "funció pseudograonada" en lloc de $C_{p,\text{app}}$, donada per

$$C_{p,\text{app}} \left\{ \begin{array}{ll} C_{p,g}(T) & T < T_f \\ C_{p,l}(T) & T > T_f \end{array} \right\}$$

on els subíndex g i l es refereixen al vidre i al líquid sotarrefredat respectivament. La temperatura fictícia T_f , a la pressió de mesura P_f , és la temperatura a la qual el vidre es trobaria en equilibri amb el líquid si es portés des del seu estat actual suficientment ràpid per evitar la relaxació. En general, la corba de la capacitat calorífica aparent davant la temperatura es desplaça a temperatures més altes quan s'augmenta la velocitat d'escalfament (Moynihan et al (1974)). Com a conseqüència, la T_g i T_f "aparentment" augmenten amb la velocitat d'escalfament.

Quan el vidre descriu un cicle a través de la regió de transició vítria sense cristal·litzar, aleshores es pot mesurar la producció total d'entropia per cicle.

Les corbes de $C_{p,\text{app}}$ i S_{app} davant la temperatura obtingudes escalfant i refredant el vidre "as-quenched" a través de la regió de transició vítria es poden veure a la figura 7. Les corbes 2 i 3 formen un camí tancat i

el canvi d'entropia veritable total respecte aquest camí és zero. Aleshores, la producció d'entropia total es pot evaluar i ve donat per

$$\oint d_i S = -\oint \frac{C_{p,app}}{T} dT = -\oint S_{app} = 0$$

si es segueix el camí indicat per les corbes 2 i 3.

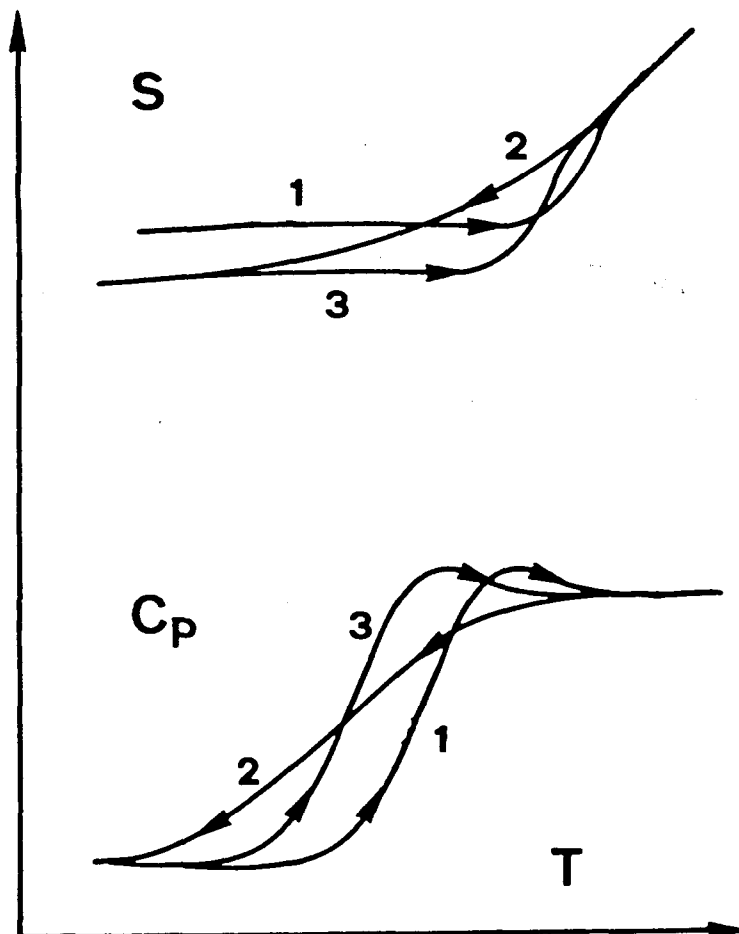


Fig 7.- Esquema del comportament de C_p i S en front la temperatura.

Corba 1: primer escalfament.
Corba 2: primer refredament.
Corba 3: segon escalfament.

2.2 CINÈTICA DE LA RELAXACIÓ ESTRUCTURAL

Anem a analitzar breument la descripció fenomenològica de la cinètica de la relaxació estructural en el cas en que el sistema es troba fora d'equilibri. Suposarem que l'allunyament del sistema de l'estat d'equilibri es produeix a pressió constant, que és el cas experimental. La relaxació condueix a canvis de qualsevol propietat específica P en el decurs del temps, si la relaxació té lloc a temperatura constant o bé, en el decurs del temps i la temperatura si la relaxació té lloc durant un escalfament o un refredament.

Les variacions de la magnitud P són debudes a la modificació de les posicions atòmiques, que en última instància repercuteixen sobre el valor d'aquesta propietat. Des del punt de vista fenomenològic, s'ha de descriure els desplaçaments de les partícules, responsables de la modificació de les posicions d'aquestes (Evetts (1985)).

En un principi es pot suposar l'existència d'una barrera de potencial, d'alçada E , que s'oposa als desplaçaments de les partícules que tendeixen a aproximar l'estat real a l'estat de més baixa energia corresponent a la configuració més estable. En la figura 8 es representa esquemàticament diferents tipus de processos atòmics. Els desplaçaments d'una partícula depenen de la col·locació de les partícules del seu entorn, en conseqüència, hi haurà una àmplia distribució d'energies característiques de les configuracions atòmiques.

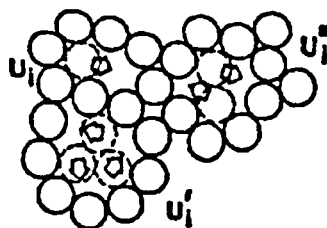


Fig 8.- Representació esquemàtica de diferents tipus de processos atòmics (Evett (1985)).

En la figura 9 es representa esquemàticament (Anderson (1979)) la variació de l'energia potencial $U(x)$ en funció d'un paràmetre configuracional x . Aquest model suposa l'existència de "valls" de potencial separats per "muntanyes" distribuïdes aleatoriament.

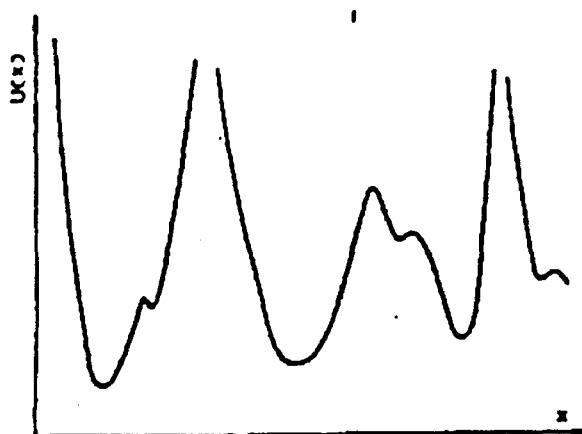


Fig 9.- Esquema de la variació de l'energia potencial $U(x)$ en funció d'un paràmetre configuracional x .

A temperatures inferiors a la transició vítria certes barreres són impossibles d'ultrapassar malgrat que són sempre possibles certs desplaçaments. D'aquesta manera, no té sentit parlar de l'estat vitri ideal, depenent l'estructura de la forma en que s'ha obtingut el vidre a partir de l'estat líquid. En base a aquesta distribució d'alçades de les barreres de potencial és possible (Hoffmann (1954), Ferry (1961)) introduir la idea de l'existència d'un espectre de temps de relaxació.

Per produir el desplaçament atòmic és necessari activar el moviment a través de la barrera d'energia U_i . Per aquest motiu, aquesta energia reb el nom d'energia d'activació. En la descripció precedent, es suposa que diferents parts del vidre tenen associades diferents valors de l'energia d'activació. Una descripció molt més senzilla de la relaxació es pot obtindre considerant que només hi ha un sol valor de l'energia d'activació.

Si es suposa coneguda l'energia d'activació del procés de relaxació, es pot descriure el procés com un procés cinètic activat tèrmicament, el qual segueixi una cinètica de reacció de primer ordre (Primak (1955)). La propietat P depèn de la configuració del sistema. Si s'anomena q la concentració de processos que poden ser activats en un determinat instant de temps, l'equació d'evolució de q es pot escriure

$$\frac{dq}{dt} = -K(T) \cdot q \quad (8)$$

ja que s'ha suposat una evolució cinètica de primer ordre. $K(T)$ és la constant de velocitat de reacció, i es suposa que depèn de la temperatura en la forma

$$K(T) = A \cdot \exp(-E/RT)$$

Si a més es suposa que no hi ha un sol valor per l'energia d'activació, E , sinó un espectre continu de valors de E , l'expressió de la constant de velocitat de reacció s'escriuria

$$K(T, E) = A \cdot \exp(-E/RT)$$

en aquest últim cas, q , representa la concentració de processos que poden ser activats tèrmicament amb una energia d'activació E , per tant $q=q(E)$ i tindria expressions tals com l'equació 8 per cada valor de E .

El desenvolupament de la descripció dels processos de relaxació emprant una energia d'activació constant, és equivalent al de considerar un temps de relaxació constant, ja que l'equació cinètica també es pot escriure de la forma

$$\frac{dq}{dt} = -\frac{q}{\tau}$$

$$\text{on } \tau = \frac{1}{K(T)} = \tau_0 \cdot e^{E/RT} \quad i \quad \tau_0 = \frac{1}{A}$$

Generalment, els canvis de $q(E)$ no es poden mesurar directament. El que es mesura experimentalment és alguna de les propietats físiques P relacionades amb la distribució de $q(E)$. El pas des de la distribució de $q(E)$ i de la seva evolució temporal fins a la relació que comporta amb la propietat física mesurada no és trivial.

La hipòtesi que generalment es fa (Gibbs et al (1981)) és la de suposar que hi ha una relació de proporcionalitat entre la concentració de processos $p(E)$ disponibles per a contribuir a la relaxació de la propietat mesurada P i $q(E)$, de la forma

$$p(E) = C \cdot q(E)$$

sempre i quan $q(E)$ sigui molt més gran que $q_t(E)$, on $q_t(E)$ és la concentració de processos que podrien ésser activats tèrmicament si el sistema es trobés en un estat d'equilibri estable.

D'aquesta manera, el canvi " δP " en la propietat mesurada, provocat per processos de relaxació amb energies d'activació compreses en l'interval des de E fins a $E+dE$ tindrà la forma (Gibbs et al (1983))

$$\delta P = p(E) dE = C q_t(E) dE$$

on $q_t(E)$ és la densitat de processos amb energies d'activació E que han contribuït a la relaxació des de l'instant inicial fins a l'instant t . El valor de $q_t(E)$, s'obté per integració de l'equació 8, des de l'instant inicial en el que hi ha $q_0(E)$ processos que poden relaxar, fins a l'instant t en que la densitat de processos que encara han de relaxar és $q_0(E) - q_t(E)$. En condicions isoterms es pot escriure

$$\frac{dq(E)}{q(E)} = -A \cdot \exp(-E/RT) dt$$

que per integració dóna

$$[\ln q(E)]_{q_0(E)}^{q_0(E) - q_t(E)} = -[At \cdot \exp(-E/RT)]_0^t$$

per tant, resulta

$$q_t(E) = q_0(E) \cdot \{1 - \exp[-At \cdot \exp(-E/RT)]\}$$

Es pot definir la relació equivalent a aquesta equació emprant, en lloc de la distribució de processos $q(E)$, que

poden ser activats per modificar les configuracions de les partícules, la concentració de processos $p(E)$ disponibles per a contribuir a la relaxació de la propietat mesurada P . En efecte, tenint en compte que s'ha suposat una relació de proporcionalitat entre ambdues magnituds, es pot escriure

$$P(E) = p_0(E) \cdot \theta(E, T, t)$$

on $\theta(E, T, t)$ és l'anomenada funció característica del recuit, definida per la relació

$$\theta(E, T, t) = 1 - \exp[-At \cdot \exp(-E/RT)]$$

La funció $\theta(E, T, t)$ mesura la proporció de processos disponibles de tipus $q(E)$ a l'energia E que han contribuït a la relaxació de la propietat $P(E)$, després d'un recuit durant un temps t a la temperatura T .

La forma de $\theta(E, T, t)$ es pot veure en la figura 10, on dos punts són particularment coneguts: $\theta(E, T, t)$ canvia des de 0.01 a 0.99 en un interval estret de E (per exemple, $7RT$ a $473K$). I si T es fixa, la $\theta(E, T, t)$ es mou a través de l'eix de E linialment amb el logaritme del temps de recuit. Per tant, si l'espectre d'energies d'activació és ampli, la funció $\theta(E, T, t)$ es pot substituir amb bona aproximació per una funció graonada a una energia E_0 (Primak (1955)), on

$$E_0 = RT \ln(At)$$

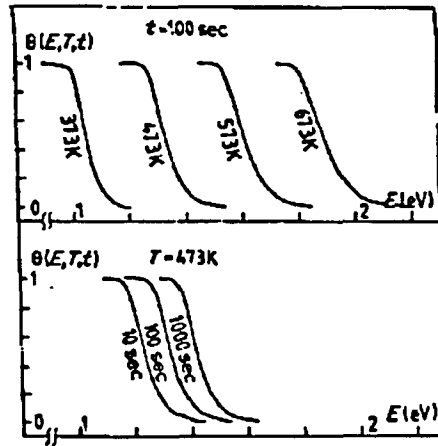


Fig 10.- Representació esquemàtica de la funció característica del recuit $\theta(E, T, t)$ en front la temperatura T i el temps t (Gibbs et al (1983)).

2.2.1 Hipòtesis d'una energia d'activació constant

Si es fa la hipòtesis senzilla de suposar una energia d'activació constant, el canvi ΔP de la propietat P , des de l'instant inicial P_0 fins a l'instant P_t , debuda a un recuit durant un temps t a una temperatura T vindrà donada per

$$\Delta P = P_0 - P_t = p_0 \cdot \theta(E, T, t)$$

Si s'anomena P_∞ al valor de la propietat P totalment relaxada, l'expressió anterior es podrà escriure

$$\frac{P_\infty - P_t}{P_\infty - P_0} = \exp(-At e^{-E/RT})$$

mostrant que el procés de relaxació té una dependència

exponencial amb el temps. Experimentalment s'observa que els processos de relaxació segueixen una expressió aproximadament logarítmica en funció del temps de recuit en condicions isoterms. Per aquest motiu, cal emprar un model que indueixi un espectre d'energies d'activació.

2.2.2 Hipòtesis d'un espectre d'energies d'activació

Com ja s'ha dit abans, es té un discret de valors de les energies U_i d'activació dels diferents processos. Els primers en analitzar la cinètica de relaxació tenint en compte aquest fet per un aliatge metàl·lic, foren Argon i Kuo (Argon i Kuo (1980)) i Bothe i Neuhäuser (Bothe i Neuhäuser). En aquest cas, l'expressió de ΔP es pot escriure de la forma

$$\Delta P = \sum_i P_i(U_i)$$

amb

$$P_i(U_i) = P_0(U_i) \theta_i(U_i, T, t)$$

Si s'admet que es té un espectre quasi continu d'energies d'activació, es pot reemplaçar la suma per una integral, de manera que

$$\Delta P = \int_0^E P(E) dE$$

L'altre simplificació que es pot emprar és debuda a que la forma de la funció característica de recuit és gairebé un graó. En conseqüència, es pot escriure

$$P(E) = P_0(E) \text{ per } E < E_0 = RT \ln(At)$$

$$P(E) = 0 \text{ per } E > E_0$$

de manera que

$$\Delta P = \int_0^{E_0} p_0(E) dE \quad (9)$$

L'evolució en funció del temps de recuit encara pot adquirir una forma més senzilla si es considera que p_0 és aproximadament constant per a valors de l'energia d'activació inferiors o iguals a E_0 . En aquestes condicions, l'integració de l'equació anterior és directe i s'obté

$$\Delta P = p_0 RT \ln(At)$$

Es a dir, s'observa una cinètica de relaxació donada per una expressió logarítmica en funció del temps de recuit.

En general, aquesta aproximació és massa dràstica i és millor alliberar-se de la imposició d'un espectre de processos amb una distribució constant d'energies. Per a seguir l'evolució en funció del temps de recuit de la propietat P , es pot diferenciar l'equació 9 respecte del temps, i s'obté

$$\frac{d\Delta P}{dt} = - \frac{dP_t}{dt} = \frac{RT}{t} \cdot p_0(E_0)$$

expressió que també es pot escriure de la forma

$$p_0(E_0) = - \frac{1}{RT} \cdot \frac{dP_t}{d\ln(t)}$$

Aquesta fórmula és molt important, perquè permet obtenir la distribució de processos que poden relaxar per a diferents valors de l'energia d'activació a partir de mesures de l'evolució de la propietat que relaxa en funció del temps, en condicions isoterms.

2.3 APROXIMACIÓ EMPÍRICA DE KOHLRAUSCH-WILLIAMS-WATTS

Es convenient representar la resposta física P_t a la relaxació estructural utilitzant una funció resposta adimensional associada amb la propietat P (Weiss et al (1985), Williams et al (1970)).

Es defineix la funció $M_p(T, t)$ de la forma

$$M_p(T, t) = \frac{P_t - P_\infty}{P_0 - P_\infty}$$

essent P_0 i P_∞ els valors inicials i de saturació de la propietat P a la temperatura T .

La relació empírica de Kohlrausch-Williams-Watts estableix que

$$M_p(T, t) = \exp \left[-\frac{t}{\tau(T)} \right]^b$$

essent b un exponent que si té un valor comprès entre 0 i 1 indica que $M_p(T, t)$ es pot descriure com una superposició de respostes exponencials amb diferents temps de relaxació. Es a dir, el procés està controlat per una distribució de temps de relaxació.

Per trobar els valors de b i $\tau(T)$, la relació anterior es transforma en

$$\ln \left[\ln \frac{1}{M_p(T, t)} \right] = b \ln t - b \ln \tau(T)$$

Una representació de $\ln [-\ln M_p(T, t)]$ en funció de $\ln t$ ha de donar lloc a una recta que llur pendent val b i que llur ordenada en l'origen és $\tau(T)$.

2.4 MESURA CALORIMÈTRICA DE LA RELAXACIÓ ESTRUCTURAL

La magnitud P més utilitzada per estudiar la relaxació estructural mitjançant mesures calorimètriques és l'entalpia de relaxació ΔH_r (Abkowitz et al (1980), Chen (1981), Suzuki et al (1984), Clavaguera et al (1988), Shöm-Olsen et al (1988), Suriñach et al (1988), Clavaguera-Mora (1989), Clavaguera-Mora et al (1991). El motiu és debut a que la calor específica aparent $C_{p,app}$ d'un vidre és molt sensible a les modificacions estructurals, les quals succeeixen durant la relaxació estructural produïda per tractament tèrmic i que es manifesten clarament en el valor de $C_{p,app}$ en l'interval de temperatures al voltant de la transició vítria.

L'entalpia de relaxació, ΔH_r , és igual a la quantitat de calor despresada durant la relaxació i, en condicions isoterms, depèn de la temperatura de tractament i del temps durant el qual s'afectua aquest tractament.

En el cas de vidres que es poden mantindre en l'estat líquid sotarrefredat sense que es devingui l'inici de cristallització, el valor de ΔH_r s'obté per diferència entre la calor absorvida a l'escalfar la mostra relaxada en l'interval de temperatures en que travessa la transició vítria, i la calor absorvida durant l'escalfament en el mateix interval de temperatures per una mostra no relaxada.

La mesura de la relaxació estructural per calorimetria diferencial de rastreig mostra, que una mostra prèviament relaxada presenta, durant el posterior escalfament, un pic endotèrmic en la corba de DSC. A més, l'equip de DSC té la ventatge de que es pot utilitzar a la vegada per realitzar el tractament tèrmic i per la determinació experimental de $C_{p,app}$ i de ΔH_r .

El procediment més utilitzat per obtindre l'entalpia de relaxació és el següent. El vidre recent preparat s'escalfa fins a una temperatura $T_{\max}$ suficientment per sobre de la transició vítria perquè la mostra es trobi en equilibri intern (metastable) però per sota de la temperatura d'inici de cristal·lització. A continuació es refreda fins a una temperatura $T_{\min}$ per sota de la transició vítria. Com a conseqüència d'aquest tractament inicial, el vidre obtingut s'ha format a partir del líquid sotarrefredat mitjançant un procés controlat i pot considerar-se un vidre de referència sobre el qual podrà analitzar-se llur evolució posterior al ser sotmès a tractament tèrmic. La diferència entre la calor absorvida a l'escalfar-lo des de $T_{\min}$ a $T_{\max}$ segons hagi sigut o no sotmès a tractament tèrmic permetrà obtindre el valor de ΔH_r .

2.5 OBJECTIU DEL PRESENT TREBALL

Dins dels materials no-cristal·lins, un tema d'estudi molt actual és el de la relaxació estructural. Donat que els sòlids no cristal·lins no constitueixen de cap manera un material estable, és raonable pensar que en determinades condicions es pot produir relaxació cap estats més estables. De fet, el fenomen de la relaxació estructural es dona de manera molt acusada a temperatures per sota però molt a prop de la transició vítria, provocant una modificació important de les propietats físiques del material.

S'ha especulat recentment sobre la naturalesa microscòpica de la prèviament dita relaxació estructural, ja que com a conseqüència de la mateixa, la densitat del material augmenta de forma irreversible. Es suposa que la

component irreversible de la relaxació estructural està relacionada amb la disminució de volum lliure en el sí del vidre. Ara bé, també s'observa una component reversible de la relaxació estructural i les seves característiques depenen de la temperatura a la que es sotmet el material per deixar-lo relaxar.

Aquesta component reversible s'ha associat a un canvi en l'ordre químic a curt abast del vidre, de manera que aquest ordre a curt abast està regit per una mena de reacció amb una constant d'equilibri que depèn de la temperatura.

Aquesta idea és molt atractiva però difícil de comprovar. La dificultat més gran per acceptar-la ve del fet que a temperatures inferiors a la de la transició vítria, qualsevol alteració de l'ordre químic a curt abast requereix el moviment cooperatiu d'un gran nombre d'àtoms, el qual és un fet molt improbable que es pugui traduir amb una única constant d'equilibri.

Més suggerent és la idea que la component reversible de la relaxació estructural esdevé d'una gran varietat de processos, amb energies d'activació distribuïdes en un ampli interval, que poden contribuir tots ells al fenomen global.

Molts autors han desenvolupat les seves investigacions en aquesta línia, entre d'altres ens trobem amb O'Reilly (O'Reilly (1979)) que definí un temps de retard entàlpic, Larmagnac et al (Larmagnac (1985)) que va donar a les forces d'interacció de curt abast un paper preponderant a la formació de vidres calcogenurs, definint també un temps de relaxació estructural, Hodge (Hodge (1987)) que va tractar els aspectes no lineals de la relaxació en l'entalpia amb polímers, etc.

L'objectiu del present treball és la caracterització dels processos de relaxació estructural en aliatges vítris

del sistema Ge-Se. Aquesta caracterització s'ha dut a terme per l'anàlisi calorimètric diferencial, la qual permet la determinació precisa de la calor específica del material en funció de la temperatura. Qualsevol canvi estructural afecta sensiblement el valor de la calor específica, d'aquí ve la seva utilitat per detectar i mesurar la relaxació estructural.

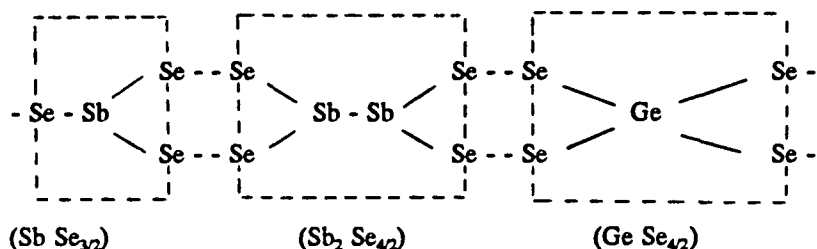
Per una altra banda, la relaxació estructural té associada una evolució cap a un estat més estable, el que suposa en general un alliberament d'energia en forma de calor. De les mesures de calor específica s'en pot deduir la disminució d'entalpia, ΔH_r , experimentada pel material. Aquesta magnitud és molt important per analitzar el fenomen, i depèn de la temperatura T a la qual s'ha sotmès el material i del temps t que dura el tractament tèrmic. Coneguda la funció $\Delta H_r(T,t)$ és possible analitzar la relaxació estructural i veure si s'ajusta a un model amb una única constant d'equilibri o bé a un model amb un ampli espectre d'energies d'activació del procés (AES). En aquest últim cas es pot inclús determinar l'espectre d'energies.

3.- SISTEMA Ge-Se

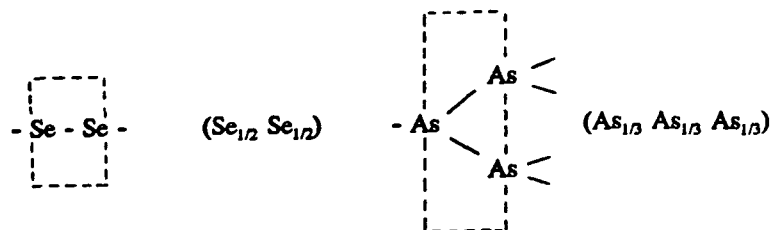
Una família notable, entre els sòlids vitris, la constitueixen els vidres calcogenurs, materials que contenen un o més dels elements calcògens de la columna VIA de la taula periòdica.

Aquests sistemes presenten en general una gran facilitat de formació de vidre, que és conseqüència del caràcter covalent del seu enllaç químic (Borisova (1981)). De totes maneres, aquesta capacitat disminueix quan intervenen elements més metàl·lics tals com el teluri, l'antimoni o el bismut que modifiquen la naturalesa de l'enllaç.

En relació amb l'estructura d'aquests materials (Myuller (1965)) s'ha d'assenyalar que els diferents elements que en formen part no han de ser considerats aïlladament sinó formant part d'unitats estructurals constituïdes per àtoms de diferents espècies. Per exemple, en els compostos Sb_2Se_3 , $SbSe$ i $GeSe_2$, aquestes unitats poden representar-se en les formes:



i els nombres de coordinació del Se, Sb i Ge són respectivament 2, 3 i 4. Aquesta representació en forma d'unitats estructurals pot fer-se també en el cas d'elements purs com el Se ó el As



L'interès despertat durant les últimes dècades per l'estudi dels vidres de calcogenurs ha permès importants avenços en el seu coneixement. De totes maneres, són encara molts els problemes que hi ha al voltant de la comprensió profunda de l'estructura i processos electrònics d'aquests materials, possiblement degut al caràcter desordenat de les mencionades estructures. Per un determinat sistema multicomponent podem definir el domini de formació de vidres per una mateixa tècnica de preparació, com la regió o zona de composicions que s'obtenen en forma vítria. Per una determinada composició, les propietats que presenta una mostra vítria són únicament funció de la velocitat de refredament i de la seva posterior història tèrmica, ja que els altres paràmetres es poden fixar experimentalment. És per això, que per un determinat sistema, el domini de formació de vidres variarà segons la tècnica de preparació o en definitiva segons la velocitat de refredament (Suriñach (1982)).

3.1 Diagrama de fases

Liu Ch'un-Hua et al (Liu Ch'un Hua et al (1962)) van ser els primers autors que van intentar determinar el diagrama de fases d'aquest sistema, amb base als compostos GeSe_2 i GeSe , el primer de fusió congruent a una temperatura de 743°C i el segon incongruent a una temperatura pròxima als 670°C . Karbanov et al en successius treballs (Karbanov et al (1968)), (Karbanov et al (1970)), (Karbanov et al (1970)) varen fer un traçat complet del diagrama i Quenez et al (Quenez et al (1972)) realitzaren l'estudi exhaustiu

en la regió compresa entre el Ge i el GeSe_2 , indicant l'existència de dos zones d'inmiscibilitat a ambdós costats del compost GeSe .

És interessant veure la forma que té el diagrama de fases del sistema Ge-Se que es presenta tot seguit en la figura 11.

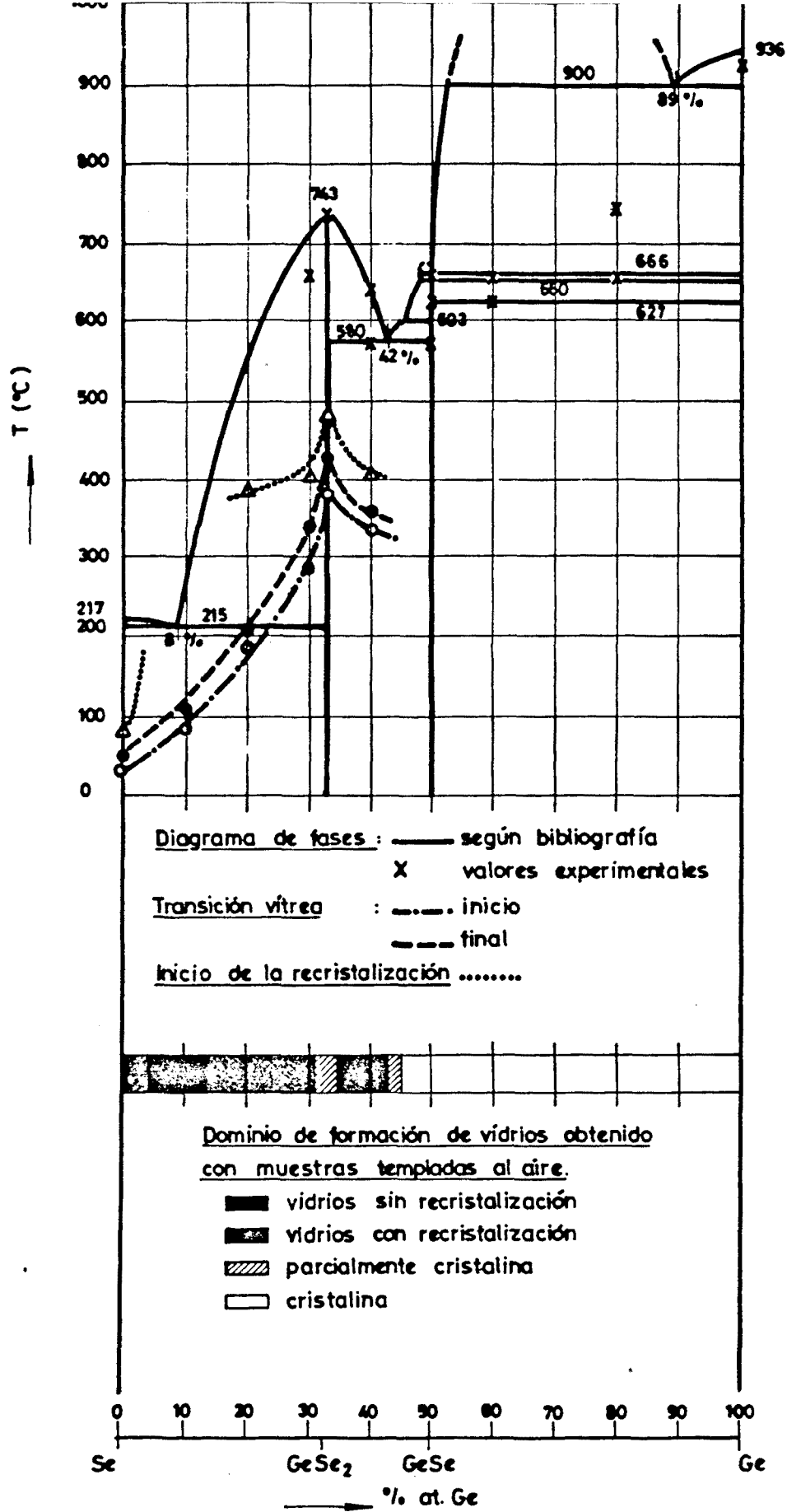


Fig 11.- Diagrama de fases del sistema Ge-Se (Bordas (1977)).

En el diagrama es pot veure l'existència de dos compostos GeSe_2 i GeSe de fusió congruent i incongruent respectivament, com ja hem dit, dos eutèctics, un ric en Se (8% at en Ge) i l'altre situat entre el GeSe_2 i el GeSe (amb un 42% at en Ge), dos zones d'inmiscibilitat pròximes al GeSe i diversos invariants: dos monotèxies (una a 900°C entre el Ge i un 52.5% at en Ge i l'altre a 666°C entre el Ge i un 47% at en Ge), una peritèxia, entre els mateixos límits que l'anterior monotèxia, un canvi del sistema cristal·lí del GeSe a 627°C , l'invariant a 580°C corresponent a l'eutèctic situat entre els compostos GeSe i GeSe_2 , i, per acabar l'invariant de l'eutèctic entre el Se i el GeSe_2 , a 215°C .

Totes les composicions analitzades (Bordas (1977)) a excepció del Se i el $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$, presenten com a característica comú i més destacada la pèrdua de pes a temperatures inferiors a la de líquidus, seguint els vapors alliberats altament corrosius i, per tant, nocius per la instrumentació, el que dificulta enormement la realització de cicles complets en algunes composicions. Aquest problema unit a la dificultat per cristal·litzar que presenten algunes composicions pròximes a l'eutèctic amb un 8% at de Ge no permet obtenir més dades que confirmin el diagrama de fases.

Seguidament s'analitzaran algunes de les composicions d'aquest sistema (Bordas (1977)). La mostra de composició $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$, obtinguda per trempa a l'aire, és un vidre molt estable que no recrystal·litza al ser escalfat a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ i, per tant, no pot fondre. Tot això fa que no subministri informació respecte al diagrama de fases. S'ha d'indicar no obstant, que a 580°C presenta una descomposició brusca molt acusada, indicada per la corba TG, que provoca un desplaçament endotèrmic en la línia base de ATD.

La composició $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ té unes característiques molt semblants a l'anterior, però recrystal·litza parcialment

a l'escalfar-la. La composició $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ presenta una recristal·lització també abans de fondre. En aquesta mostra la temperatura de líquidus obtinguda és inferior a la que l'hi correspon en el diagrama de fases, degut a que la mostra ha perdut pes per descomposició, que s'interpreta com pèrdua de seleni.

Les mostres obtingudes per trempa a l'aire amb un contingut en Ge entre el 31 i el 36% són cristal·lines.

El termograma de la mostra de composició GeSe_2 presenta un pic de fusió, únic i agut com correspon a un compost de fusió congruent, la descomposició no afecta a la temperatura de fusió.

3.2 Propietats vítries

El domini de formació de vidres per trempa a l'aire de les mostres analitzades (Bordas (1977)) s'estén des del seleni fins al voltant d'un 45% at de Ge, amb una petita llacuna al voltant de GeSe_2 (entre el 31% i el 36% at de Ge), i entre el 45 i el 47% at de Ge els aliatges són parcialment cristal·lins.

Si la velocitat de refredament és de 5 °C/min, el domini de formació de vidres s'estén des del 3% fins aproximadament el 25% at de Ge, seguint parcialment vítries les composicions que es troben entre el Se i el 3% at en Ge i des del 25% fins el 31% at en Ge.

Els vidres pròxims a l'eutèctic amb un 8% at de Ge són extremadament estables. A mesura que ens separem d'aquesta composició, ja sigui augmentant o disminuint la proporció de Se, progressivament i de forma contínua els vidres passen a ser més inestables, presentant la recristal·lització més separada de la fusió.

Azoulay et al (Azoulay et al (1975)) obtenen per trempa a l'aire un domini de vidres semblant al presentat aquí (Bordas (1977)). Haisly i Krebs (Haisly i Krebs (1969)) en un estudi a partir de mesures elèctriques del sistema Ge-Sb-Se, amb mostres per trempa a l'aigua, obtenen uns resultats similars, malgrat el GeSe_2 , se'ls hi presenta en forma vítria.

La temperatura de la transició vítria augmenta quasi linialment amb el contingut en Ge en les composicions entre el Se i el GeSe_2 , malgrat al acostar-se a aquest últim augmenta molt més ràpidament, mentre que per les composicions més riques en Ge torna a disminuir.

En els termogrames (Bordas (1977)) corresponents a mostres vítries obtingudes per trempa a l'aire, amb composicions corresponents a $x = 0, 30$ i 40 , es pot observar la recristal·lització; en la $x = 20$ unes ondulacions i en el GeSe_2 , una recristal·lització de la part vítria en aquesta mostra parcialment cristal·lina.

Tomura et al (Tomura et al (1975)) detecten per les composicions amb 0.2% , 0.5% i 1% at de Ge, la recristal·lització a una velocitat de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ en un DSC Perkin-Elmer, creixent la temperatura d'inici linialment amb el contingut en Ge, i entre aquestes composicions i el $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$. Azoulay et al (Azoulay et al (1975)) no observa cap recristal·lització per mostres amb composició pròxima a l'eutèctic entre el Se i el GeSe_2 . A partir d'un 15% at de Ge els termogrames d'aquestes mostres vítries presenten a més de la transició vítria unes ondulacions, que es poden interpretar com una separació de fases vítries degut a una inmiscibilitat latent en fase vítria. Aquesta inmiscibilitat ja fou previnguda per Nemilov (Nemilov (1964)) en el seu estudi de la viscositat d'aquest sistema. Les altres ondulacions corresponen a la recristal·lització d'una fase intermitja inestable, seguida de la recristal·lització del GeSe_2 .

Per la composició $x=40$ s'observen dos pics de recristal·lització solapats, interpretats per Ludwig et al (Ludwig et al (1974)) mitjançant difracció de raigs X, que indiquen que el primer pic correspon a la recristal·lització del GeSe i el segon a la del GeSe₂. Per mètodes d'electrodeposició s'ha conseguit estendre el domini de vidres més enllà del GeSe i inclòs arribar al Ge.

Bàsicament, l'estructura dels aliatges vitris, per composicions amb un contingut en Ge inferior al 33.3%, sembla ser que està formada per unitats estructurals de Se₂₂ i GeSe₄₂ reunides en doble cadena (Suchet (1971)), el que implica que $Se \geq 2 Ge$, però com que el domini de vidres s'estén més enllà del GeSe₂, és d'esperar que es formin unitats estructurals GeSe₂₂, essent aquelles molt més estables i aquestes estadísticament molt menys probables per a composicions amb un contingut en Ge entre el 33.3% i el 50%.

Els estudis realitzats per Molnar i Dove (Molnar i Dove (1974)) per microscopia electrònica i difracció de raigs X indiquen que l'ordre local en capes primes vítries de GeSe difereix considerablement del de la seva forma cristal·lina, conclusió anàloga a les de Ulmura et al (Ulmura et al (1974)). A més, aquest últim autor remarca que existeix molt poca diferència en l'ordre local entre les estructures cristal·lina i vítria del GeSe₂ i determina el número de coordinació mig, que augmenta progressivament desde 2.2 pel Se pur fins 3.8 pel Ge, amb l'excepció de que en la regió pròxima al GeSe₂ presenta valors lleugerament més elevats.

3.3 Estabilitat dels vidres rics en Se

Els vidres amb una composició entre el 10% i el 25% at en Ge s'han estudiat per difracció de neutrons (Torrelles (1993)).

La composició amb un 10% at en Ge no recristal·litza a l'escalfar-la fins i tot amb velocitats d'escalfament tant baixes com 0.2 K/min.

Les composicions amb un 15%, 20% i 25% at en Ge presenten al ser escalfades a la velocitat de 0.2 K/min un inici de recristal·lització a temperatures de l'ordre de 300°C. Al seguir escalfant la mostra, fon abans de que es completi totalment la cristal·lització.

L'espectre de neutrons de les mostres vítries es pot interpretar com que l'ordre a curt abast prové dels enllaços Se-Se i Ge-Se. El coeficient de dilatació tèrmica dels vidres disminueix al augmentar la concentració de Ge. És a dir, l'estructura vítria es fa més rígida al anar incrementant els enllaços Ge-Se.

4.- TÈCNIQUES EXPERIMENTALS

4.1 PREPARACIÓ DELS ALIATGES.

Per aconseguir els diferents aliatges del sistema $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$, s'han pesat, mitjançant una balança Mettler H-51, amb una precisió de 10^{-5} g, petits fragments dels elements Ge i Se en proporcions convenients per obtenir 2 grams d'aliatge. El grau d'impuresa de les matèries primeres fou de 1 en 100.000.

Una vegada fetes les pesades corresponents, s'han introduït les diferents mostres en tubs de quars opacs, de 5 mm de diàmetre interior, 1 mm de gruix de paret i d'uns 150 a 200 mm de longitud, tancats per un extrem mitjançant un soplet d'oxigen i butà, i per l'altre s'ha fet el buit, a dins d'ells, entre 10^{-2} i 10^{-3} torr, posteriorment s'han tancat els tubs hermèticament amb l'ajuda novament del soplet, quedant finalment amb una longitud de 70 a 80 mm.

Acabat el procés de preparació dels tubs, aquests s'introdueixen dins un forn i es mantenen a una temperatura de 300°C durant 12 hores, tot seguit s'augmenta la temperatura fins 1000°C i se'ls deixa a aquesta 12 hores més.

Al tenir el Se una temperatura de fusió de 217°C i el Ge de 937.4°C , utilitzant l'anterior mètode s'aconsegueix que primer, obviament fongui el Se i així per difusió es barregi amb els trocets de Ge que hi ha dins del tub, i després al assolir la temperatura de 1000°C el Ge ja fos es barreja completament amb el Se i així s'aconsegueixen uns bons aliatges homogenis.

Després d'acabar el procés anterior, es treuen del forn els diferents tubs de quars que contenen les mostres a estudiar, conseguint així que es refredin ràpidament, provocant el que s'anomena una trempa a l'aire amb una velocitat de refredament, en mitjana, de 10^2 K/s entre els 700°C i 200°C.

Un cop acabat el refredament, es trenquen els tubs, i se'n treuen les diferents mostres compactes, les quals presenten unes o altres característiques segons la composició.

4.2 ANÀLISI CALORIMÈTRICA DIFERENCIAL

L'anàlisi calorimètrica diferencial (DSC) està basada en la determinació del flux calòric diferencial necessari per mantenir una mostra d'un material, i una referència inerta a la mateixa temperatura, quan la primera experimenta un canvi d'estat físic o reacciona químicament absorbint o alliberant calor en aquests processos. La temperatura pot ser programada per a mantenir-se constant en el decurs del temps o per a abarcar un rang de temperatures, augmentant o disminuint linealment a una velocitat β preestablerta.

En aquesta tècnica, la mostra i la referència són escalfades per separat mitjançant elements calefactors individuals (fig 12).

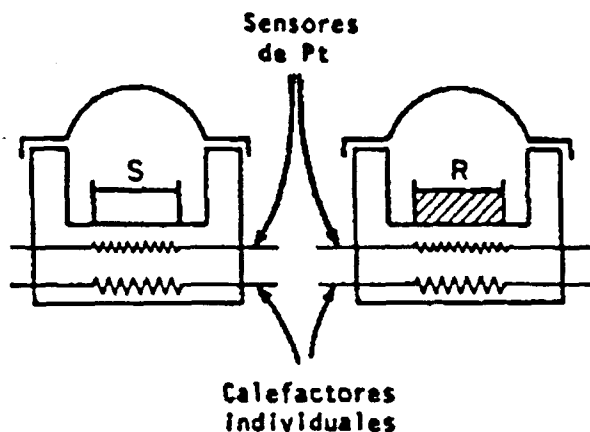


Fig 12.- Representació esquemàtica del sistema d'anàlisi calorimètrica diferencial: DSC. (Surinach (1982)).

Per a les mesures calorimètriques s'ha fet servir un aparell d'anàlisi calorimètrica diferencial Perkin-Elmer DSC-2, que permet treballar en un interval de temperatures de 0°C fins 725°C.

En la figura 13 es presenta l'esquema electrònic en blocs del calorímetre diferencial.

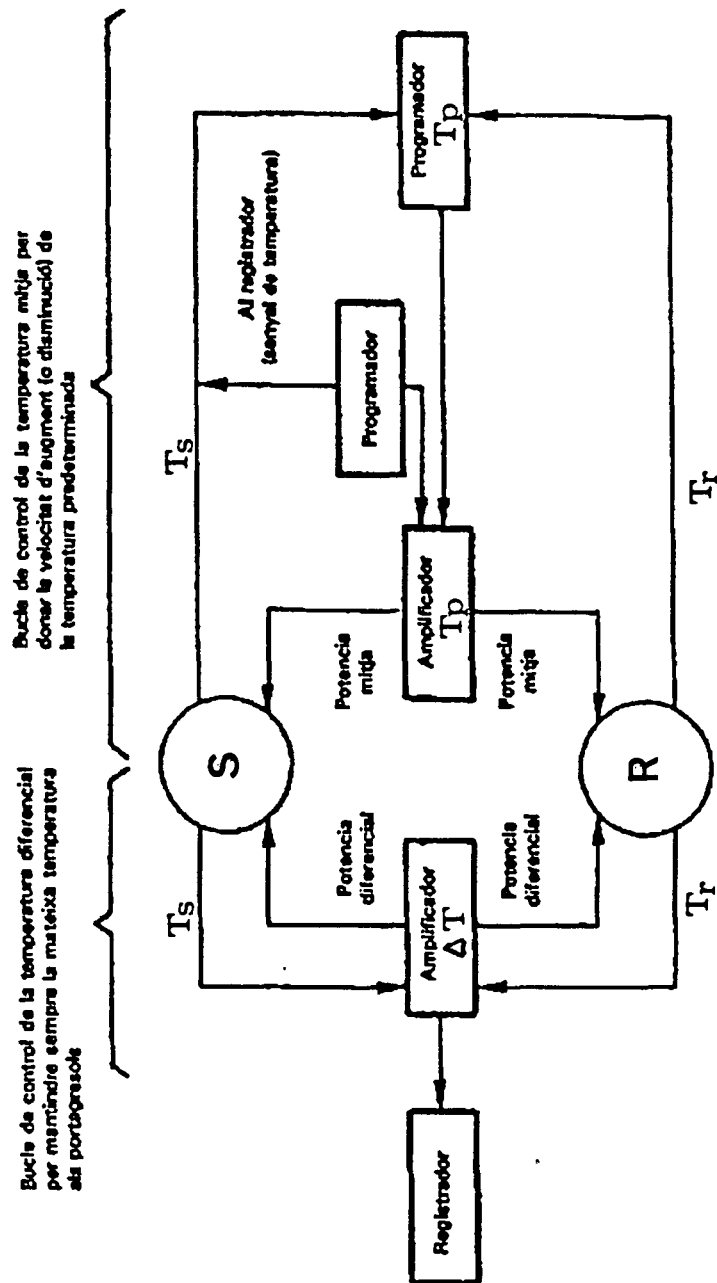


Fig 13.- Esquema electrònic del DSC. (Surinach (1982)).

El sistema està dividit en dos bucles diferents; un d'ells controla la temperatura mitjana del sistema T_p , de manera que la temperatura T_s de la mostra i la temperatura T_r de la substància de referència augmentin a una velocitat predeterminada. L'altre té com a funció assegurar que la diferencia de temperatures entre la substància problema i la patró sigui nul·la, de manera que si apareix una diferència entre T_s i T_r , degut a una reacció exotèrmica o endotèrmica de la mostra, es modifica la potència d'entrada per anul·lar aquesta diferència. D'aquesta manera les temperatures dels portamostres es mantenen iguals mitjançant un ajust continu i automàtic de la potència calefactora; això s'anomena principi del "balanç nul" de temperatura.

Tant el senyal produït, proporcional a la diferència del calor d'entrada a la substància patró i a la mostra, dQ/dt , com la temperatura mitjana del sistema, T_p , són enviats al registrador.

En aquesta tècnica, la massa tèrmica dels portamostres és mínima, reduïnt-se al mínim la resistència tèrmica R entre el gresol i el portamostres (fig 14).

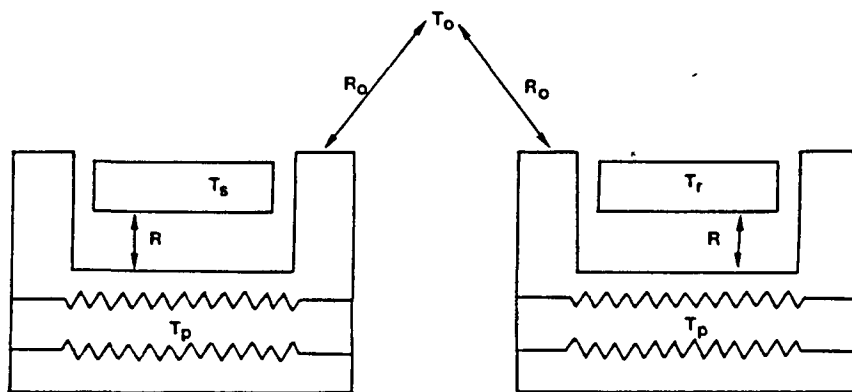


Fig 14.- Resistències tèrmiques en el sistema de DSC.

A més a més, es fa servir un "bucle d'elevat guany" en circuit tancat, pel control diferencial de potència. Aquestes característiques asseguren que la resposta del sistema sigui ràpida, per tant és vàlid suposar que ambdós portamostres es troben a la mateixa temperatura T_p . La resposta del sistema depèn de la resistència tèrmica R_0 entre els portamostres i el seu entorn, però no està afectada per un canvi produït en la mostra.

a) Cèl.lula de calorimetria

La cèl.lula de calorimetria o capçal és del tipus anomenat "bloc" format per una peça sòlida d'alumini amb dos forats, separats un de l'altre, a on es troben situats uns portamostres de platí. El principi de calorimetria diferencial requereix que cada portamostres tingui un element calefactor i un sensor de temperatura independents. Tant l'element calefactor com el sensor són resistències de platí; aquest últim actua com un termòmetre de resistència. Dins d'un dels portamostres es col.loquen les substàncies a analitzar, encapsulades en gresols d'alumini o d'or tancats hermèticament mitjançant una premsa. En el treball que aquí s'exposa s'han fet servir els gresols d'alumini. L'altre portamostres conté la substància patró. Normalment s'hi posa un gresol d'alumini buit.

b) Programador

El programador està construït segons el principi de calorimetria directa, deixant fer una calibració lineal de temperatures, des de 273 K a 1000 K, amb una desviació màxima de la temperatura verídica respecte a la programada de menys d'un grau. El control de temperatures és completament digital, deixant fer escalfaments o refredaments, a velocitats de rastreig de 0.3125 a 320

K/min, isoterms o cicles entre uns límits de temperatura inferior i superior concretats fins la dècima de grau (0.1 K).

c) Connexió A/D

La connexió A/D uneix el DSC amb un ordinador personal, el qual capta directament les dades obtingudes de les respectives experiències permetent posteriorment tractar-les amb programes desenvolupats pel grup de Física de Materials de la U.A.B.

d) Control d'atmosfera

El control d'atmosfera es porta a terme mitjançant una purga del capçal per un flux de 20 cm³/min de gas argó sec d'elevada puresa.

e) Calibració de l'aparell

Per la calibració de l'equip de DSC s'ha procedit a la determinació exacta de l'escala de temperatures així com a la determinació de la constant calorimètrica de calibració. La calibració de temperatures s'ha dut a terme mitjançant l'ajust de les temperatures de fusió de l'indi (In): ($T_f = 429.8 \pm 0.2$ K) i del dicromat potàsic (K_2CrO_4): ($T_f = 943.7 \pm 0.5$ K) obtenint una precisió en les temperatures intermèdies de fusió de ± 2 K, a una velocitat de rastreig de 10 K/min. La correcció en temperatura necessària per velocitats de rastreig diferents a 10 K/min s'ha determinat a partir de l'equació:

$$T = T_{real} - T_{obs} = -C\beta + D$$

siguent T_{real} la temperatura real, T_{obs} la temperatura observada, β la velocitat de rastreig i C i D constants.

A la taula 1 es presenta la correcció de temperatures en funció de la velocitat de rastreig, agafant-se com a referència la velocitat de 10 K/min.

Taula 1: Correcció de temperatures en funció de la velocitat.

β (K/min)	320	160	80	40	20	10	5	2.5	1.25	0.62	0.31
T (°C)	-26	-13	-6	-2.6	-0.9	0	+0.4	+0.65	+0.75	+0.80	+0.82

Per la determinació de la constant calorimètrica de calibració s'ha procedit a l'avaluació de l'àrea del pic de fusió de l'indi ja que té una entalpia de transformació coneguda ($In: \Delta H_f = 6.8 \text{ cal/g}$) i perquè fon a la temperatura de $429.8 \pm 0.2 \text{ K}$ que es correspon amb les temperatures de treball.

Passem ara a interpretar les corbes resultants del DSC. Si la substància problema no presenta quan és escalfada o refredada cap canvi tèrmic en un interval de temperatures, la diferència de flux d'energia dQ/dt , entre la substància patró i la substància problema serà nul·la, i la línia registrada serà una recta paral·lela a l'eix de temperatures, coneguda per línia base. Si la substància problema presenta un canvi energètic, la línia base canvia de forma, dibuixant en alguns casos un pic, i en altres un simple desplaçament. En el primer cas, es tracte d'una

transformació amb una variació de l'entalpia de la substància, el que provoca que el dQ/dt de la substància problema no sigui igual al de la substància patró; si la transformació és endotèrmica, s'ha d'aportar un flux d'energia suplementari a la mostra problema perquè la seva temperatura sigui en tot moment igual a la de la substància patró, aleshores dQ/dt és negatiu. Si la transformació és exotèrmica, tenim que dQ/dt és positiu. Després d'acabada la transformació dQ/dt torna a ser nul, i d'aquesta manera, la línia torna a la seva posició inicial, com si fos una continuació de la línia base abans de la transformació.

Quan la línia base experimenta un desplaçament, aquest és degut a una variació de la calor específica de la substància problema. Si la calor específica augmenta s'ha d'incrementar el flux d'energia i per tant, dQ/dt passa de ser nul a ser negatiu a partir de la temperatura en que hi ha el canvi de calor específica. És imprescindible doncs, amb la tècnica del DSC, el mantenir l'estabilitat de la línia base en absència de transformacions tèrmiques de la substància problema. A més, s'ha d'evitar que la línia base presenti una deriva com a conseqüència de les múltiples característiques del sistema experimental i de la mostra a analitzar, deriva que faria impossible amplificar dQ/dt el suficient com per detectar els canvis tèrmics de la substància problema. Per això es fa un escalfament amb un gresol buit en el lloc de la substància problema, tal com hem comentat anteriorment.

Tot seguit es presenta la terminologia adoptada per ICTA III (3rd International Conference of Thermal Analysis) (Mackenzie (1972)) en la interpretació de les corbes de DSC. (fig 15).

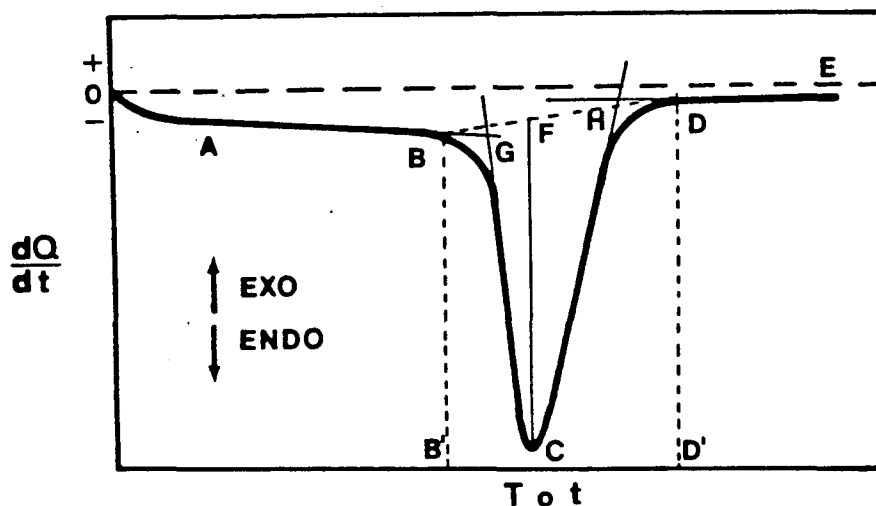


Fig 15.- Interpretació d'una corba segons les normes de l'ICTA 111.

Línia base: correspon a la part o parts de la corba de DSC en que dQ/dt és aproximadament zero (tros AB).

Pic: és la part de la corba que després de desplaçar-se de la línia base, torna a ella (tros BCD). El pic és endotèrmic (exotèrmic) quan el flux d'energia que rep la mostra disminueix (augmenta) respecte al de la substància patró, aleshores dQ/dt és negatiu (positiu).

Amplada del pic: és l'interval de temperatures o de temps entre els punts en que la corba de DSC no coincideix amb la línia base (B'D').

Altura del pic: és la distància, perpendicular a l'eix de temperatures o de temps, entre la interpolació de la línia base i el vèrtex del pic (CF).

Area del pic: és l'àrea tancada pel pic i la interpolació de la línia base (BCDB); l'àrea és directament proporcional a l'entalpia de reacció.

Temperatura d'inici de la transformació: és la temperatura corresponent al punt d'intersecció entre la tangent dibuixada des del punt que té més pendent en el començament del pic i la interpolació de la línia base (punt G). En el cas d'un desplaçament de la línia base degut a un canvi de la calor específica, es segueix el mateix criteri.

Temperatura final de la transformació: és la temperatura corresponent al punt d'intersecció entre la tangent dibuixada des del punt que té més pendent al final del pic i la interpolació de la línia base (punt H).

A continuació, anem a explicar el mètode experimental utilitzat per determinar quantitativament la calor específica C_p d'una substància. Per calcular la C_p d'una substància es parteix de la base que el senyal de sortida del DSC, dQ/dt , és a dir la calor subministrada a un material per unitat de temps, quan se'l sotmet a un augment progressiu i lineal de la temperatura, és proporcional a la calor específica en cada instant. .

$$\frac{dQ}{dt} \propto m C_p \beta$$

on m i β són respectivament, la massa de la substància i la velocitat d'escalfament. Així, una mesura de dQ/dt en

funció de la temperatura, comparada amb la mesura, en idèntiques condicions experimentals, d'una substància patró ens permet obtenir la C_p en funció de la temperatura de la substància problema. La substància que s'ha utilitzat com a patró ha estat un disc sintètic de safir (Al_2O_3). Per tal d'obtenir el senyal net de cada aliatge estudiat, s'ha procedit a restar a cada experiència el senyal degut al gresol buit.

Un cop fetes les experiències, el valor de dQ/dt , a una temperatura arbitrària T , s'obté a partir de la distància entre la línia base a la temperatura T i la línia base ideal, obtinguda interpolant les isoterms inicial i final (fig 16).

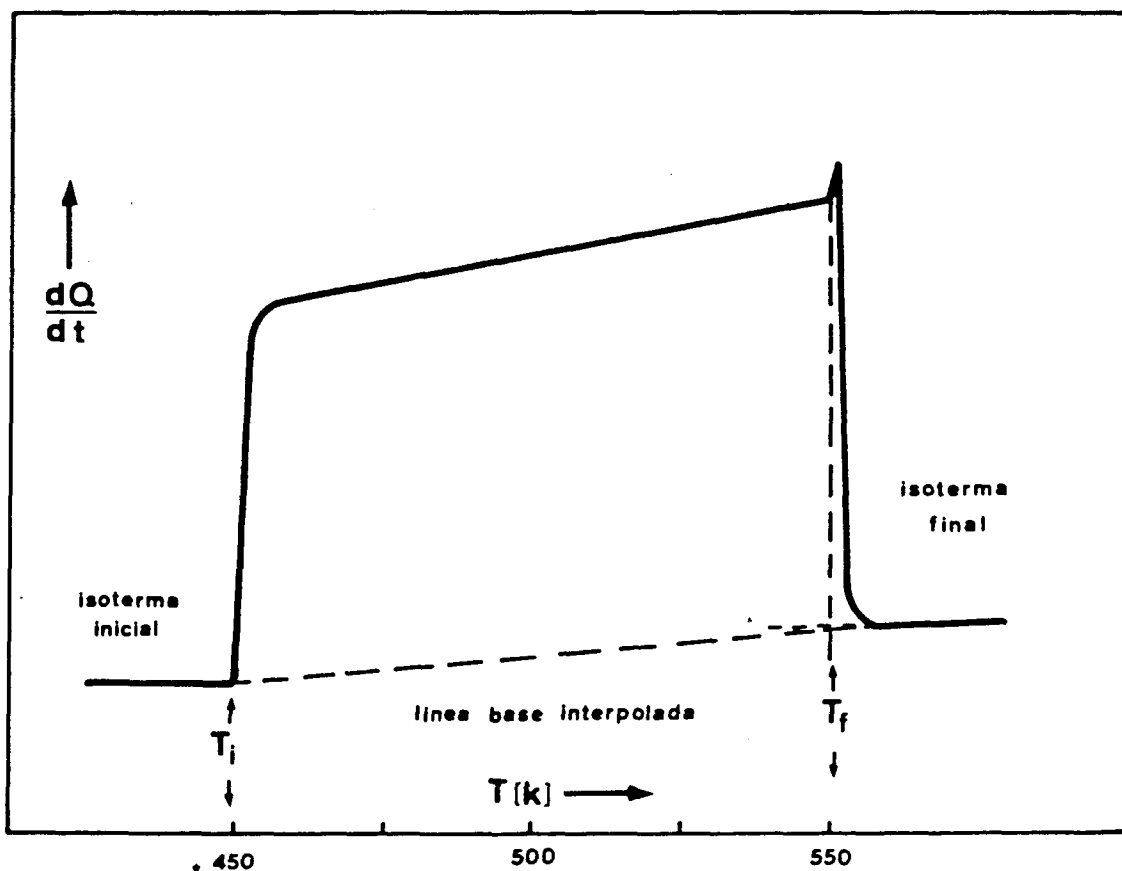


Fig 16.- Diagrama esquemàtic de la senyal de sortida del DSC en funció de la temperatura, en un programa d'escalfament.

Així, si anomenem a $[dQ/dt]_T^g$ i $[dQ/dt]_T^z$, respectivament els valors nets de la calor absorbida per unitat de temps, per a la mostra en estudi i per a la substància patró, a una temperatura arbitrària T, la calor específica de la mostra, $C_{ps}(T)$, vindrà donada per la relació:

$$C_{ps}(T) = \frac{[dQ/dt]_T^g}{[dQ/dt]_T^z} \cdot \frac{m_z}{m_s} \cdot C_{pz}(T)$$

on $C_{pz}(T)$ és la calor específica del safir a la mateixa temperatura i m_s i m_z són les masses de la substància en estudi i de la substància patró respectivament.

Una vegada ha estat determinat el valor de la calor específica de la substància en estudi en l'interval de temperatures corresponent a cada mostra, els càlculs de les variacions entàlpiques i entròpiques que experimenta la substància han estat immediats, utilitzant les següents relacions:

$$\Delta H = \int C_p dT \quad i \quad \Delta S = \int \frac{C_p}{T} dT \quad (10)$$

En el cas en que dins l'interval de temperatures d'estudi, la mostra evolucioni irreversiblement, com succeeix quan hi ha relaxació estructural, l'equació 10 es pot aplicar igualment, però aleshores $C_{ps}(T)$ no és la calor específica, sinó la calor específica aparent de la mostra. Malgrat això, es pot realitzar el càlcul de la variació entàlpica utilitzant la relació $\Delta H_r = \int C_{p,app} dT$, però no es pot emprar la relació corresponent pel ΔS ja que el procés és irreversible.

En la presentació dels resultats experimentals, es parlarà de la calor específica C_p , entenent que en general es tracta d'una calor específica aparent.

5.- RESULTATS EXPERIMENTALS

En el present treball s'han preparat diversos aliatges del sistema Ge-Se, amb composicions compreses entre un 5% i un 30% at de Ge. A la taula 2 es reflecteixen les composicions preparades, així com s'indiquen els aliatges pels que s'ha fet també un recuit.

Taula 2.- Numeració i tractament tèrmic realitzat dels aliatges.

Numeració d'aliatges	Composició % at Ge	Tractament tèrmic realitzat
60	0	] refredament per trempa a l'aire i posterior recuit
50	5	
45	10	
46	15	
51	17.5	
47	20	
53	27.5	] refredament per trempa a l'aire
49	30	

Tots els aliatges han estat refredats per la tècnica de trempa a l'aire, presentant cadascun d'ells un aspecte extern, segons el percentatge de Ge que continguin. Així per exemple, les mostres 60, 50, 45, 46, 51 i 47 presenten un aspecte lluent, de color grisos amb superfícies no estriades i una certa duresa, característica dels vidres, en canvi les mostres 53 i 49, que són parcialment cristal·lines, presenten una tonalitat groguenca, gens lluentes i molt fràgils. Aquest aspecte és degut a la seva proximitat al GeSe_2 .

L'estudi calorimètric es fonamentarà en les mostres vítries. En aquest treball s'ha utilitzat la velocitat d'escalfament i refredament de $\beta = 20 \text{ K/min}$. Aquesta velocitat no és ni molt ràpida ni molt lenta dintre de les disponibles, evitant doncs que la mostra cristal·litzi, al ser suficientment ràpida i permetent així determinar la temperatura de transició vítria.

Per analitzar les mostres amb el DSC, s'ha procedit a introduir uns 20 mg de mostra prèviament pulveritzada dins dels gresols d'alumini de $25 \mu\text{l}$ de capacitat. S'ha agafat el gresol amb la respectiva mostra que es vol estudiar i s'ha introduït dins el portamostres del DSC en el lloc de la substància problema, i el lloc de la substància de referència s'ha deixat buit. A continuació s'escalfa la mostra amb una velocitat d'escalfament de $\beta=20\text{K/min}$ en un interval de temperatures de 270 K fins com a màxim 570 K depenent de la composició. Posteriorment, s'ha seguit el mateix procediment, amb els mateixos intervals de temperatures i amb la mateixa velocitat d'escalfament però canviant el gresol de la mostra per un de buit per fer la resta de les dues corbes resultants i així anular la desviació de la línia base. La precisió en la determinació de temperatures és d'un $\pm 0.05\%$ mentre que el error a la calor específica és d'un 2%

5.1 INFLUÈNCIA DE LA HISTÒRIA TÈRMICA

En els aliatges d'aquest sistema, degut a la baixa temperatura de transició vítria del component Se ($T_g=326\text{K}$), el temps transcorregut des de que una mostra ha estat trempada i analitzada és el factor dominant en l'estudi de la relaxació estructural. A la figura 17 es presenta la influència del temps en el procés de relaxació a temperatura ambient per una mostra de composició d'un 10% de Ge (Suriñach et al).

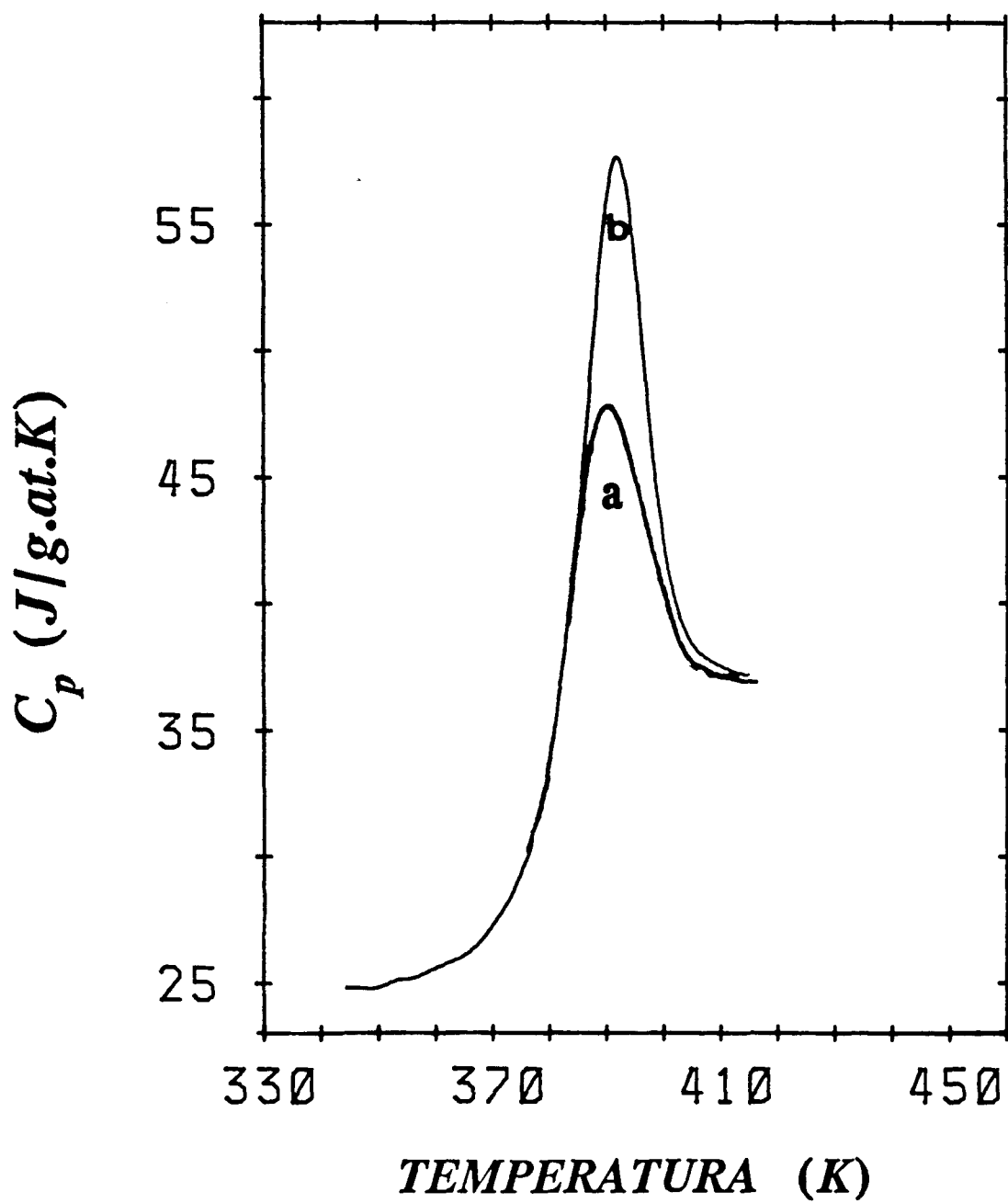


Fig 17.- Influència del temps de recuit en l'evolució del pic endotèrmic associat a la relaxació estructural de la mostra de composició $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$

a) 7 dies a T_{amb} ; b) 10 dies a T_{amb} .

Com pot intuir-se, l'abast de la relaxació estructural en una mostra donada està íntimament lligat a la magnitud del pic endotèrmic que apareix dins de l'interval de temperatures de la regió de transició vítria, podent-se afirmar que quan més energètic és aquest pic més relaxada està la mostra en estudi.

D'ara endavant anomenarem "as-quenched" a les mostres que després d'haver sofert la trempa a l'aire, estiguin un cert temps a temperatura ambient abans d'ésser estudiades.

Per tal de controlar amb precisió el tractament tèrmic hem de procedir a anular l'efecte que produeix el recuit a temperatura ambient sobre la relaxació estructural de les mostres. Així doncs, procedirem a esborrar la història tèrmica de les mostres escalfant-les amb el DSC a una velocitat de $\beta = 20$ K/min fins que el pic endotèrmic associat a la relaxació estructural s'hagi completat, refredant a continuació a una velocitat de $\beta = 20$ K/min fins a la temperatura inicial. Les mostres resultants que anomenarem "as-prepared" són sotmeses immediatament als recuits convenients per tal d'estudiar els seus efectes sobre la relaxació estructural de les mostres. A la taula 3, donem la temperatura fins a la que han estat escalfats els diversos aliatges per tal d'esborrar-lis la seva història tèrmica.

L'estudi de les corbes de DSC de les mostres "as-quenched", servirà per analitzar la influència del mètode de preparació sobre la transició vítria i per veure si apareix recristal·lització o no. En fi, tots els canvis estructurals de la mostra quan és escalfada a la velocitat de 20 K/min.

Taula 3.- Temperatures a les que han estat escalfats els diversos aliatges per tal d'esborrar-lis la seva història tèrmica.

Mostra	T (K)
60	370
50	390
45	420
46	435
51	460
47	470

Per cada composició l'interval de temperatures en el que es mesura la calor específica, abarca de la temperatura de 270 K fins a les temperatures donades a la taula 3.

En les figures 18 a 23 presentem els valors de la calor específica en funció de la temperatura per les mostres numerades com a 60, 50, 45, 46, 51 i 47 respectivament. En cada un dels gràfics la corba (a) correspon a la mostra "as-quenched", mentre que la corba (b) correspon a la mostra sense història tèrmica ó "as-prepared".

A la taula 4 venen reflectides, per cada composició, les temperatures d'inici de la transició vítria, T_g , tant per les mostres "as quenched" com per les "as-prepared".

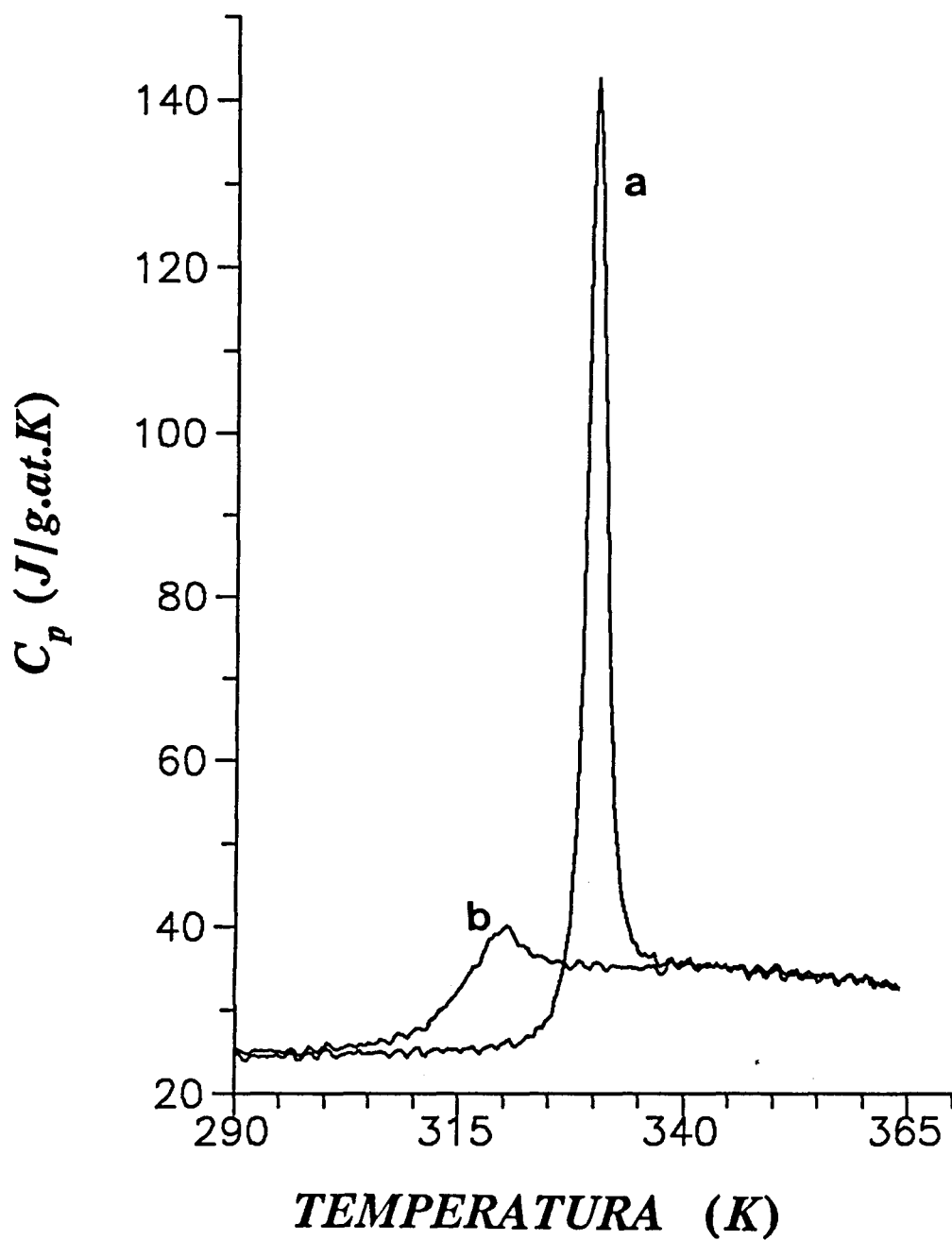


Fig 18.- Calor específica en funció de la temperatura, per la mostra 60 (0% at Ge)

a) mostra as-quenched; b) mostra as-prepared.

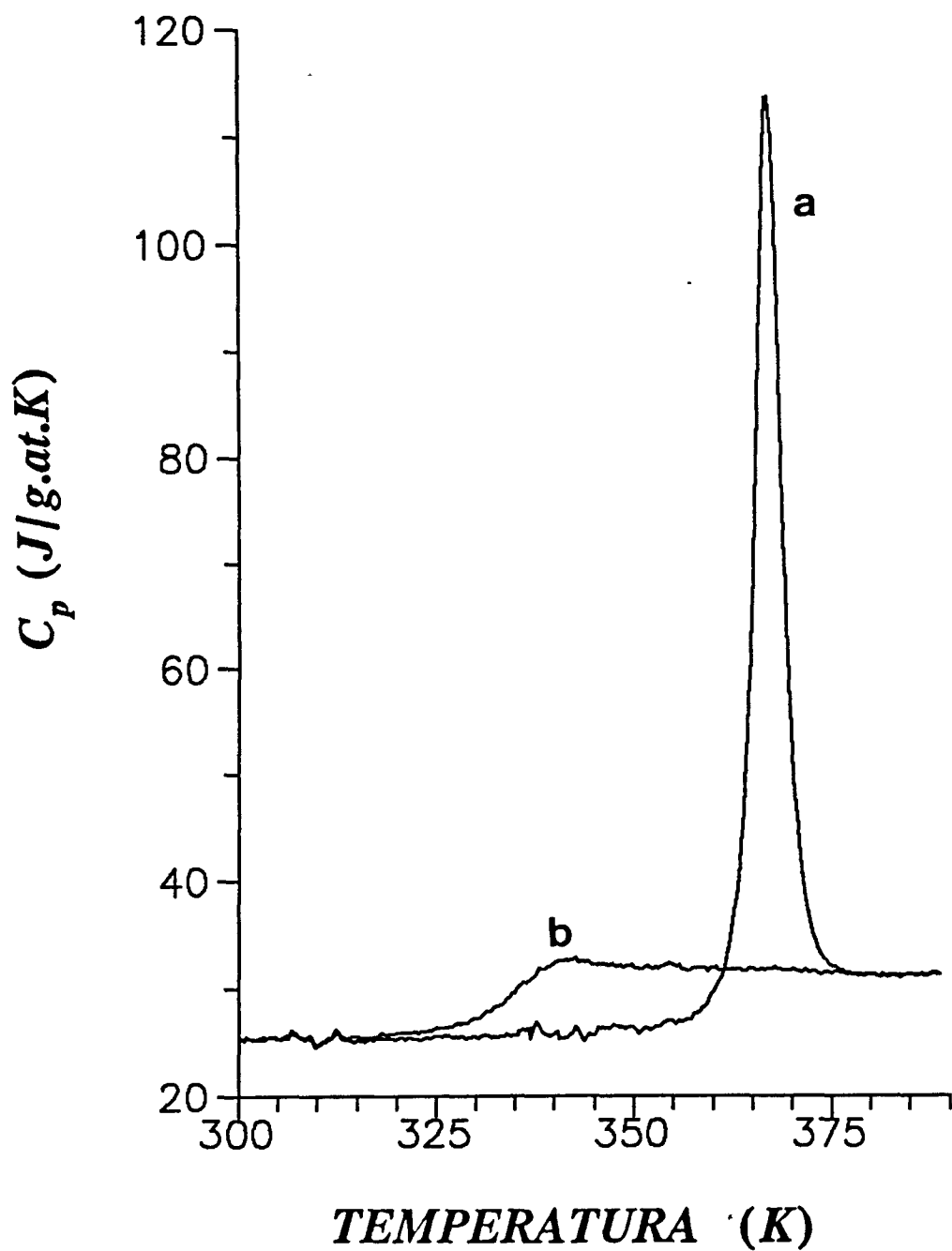


Fig 19.- Calor específica en funció de la temperatura, per la mostra 50 (5% at Ge)

a) mostra as-quenched; b) mostra as-prepared.

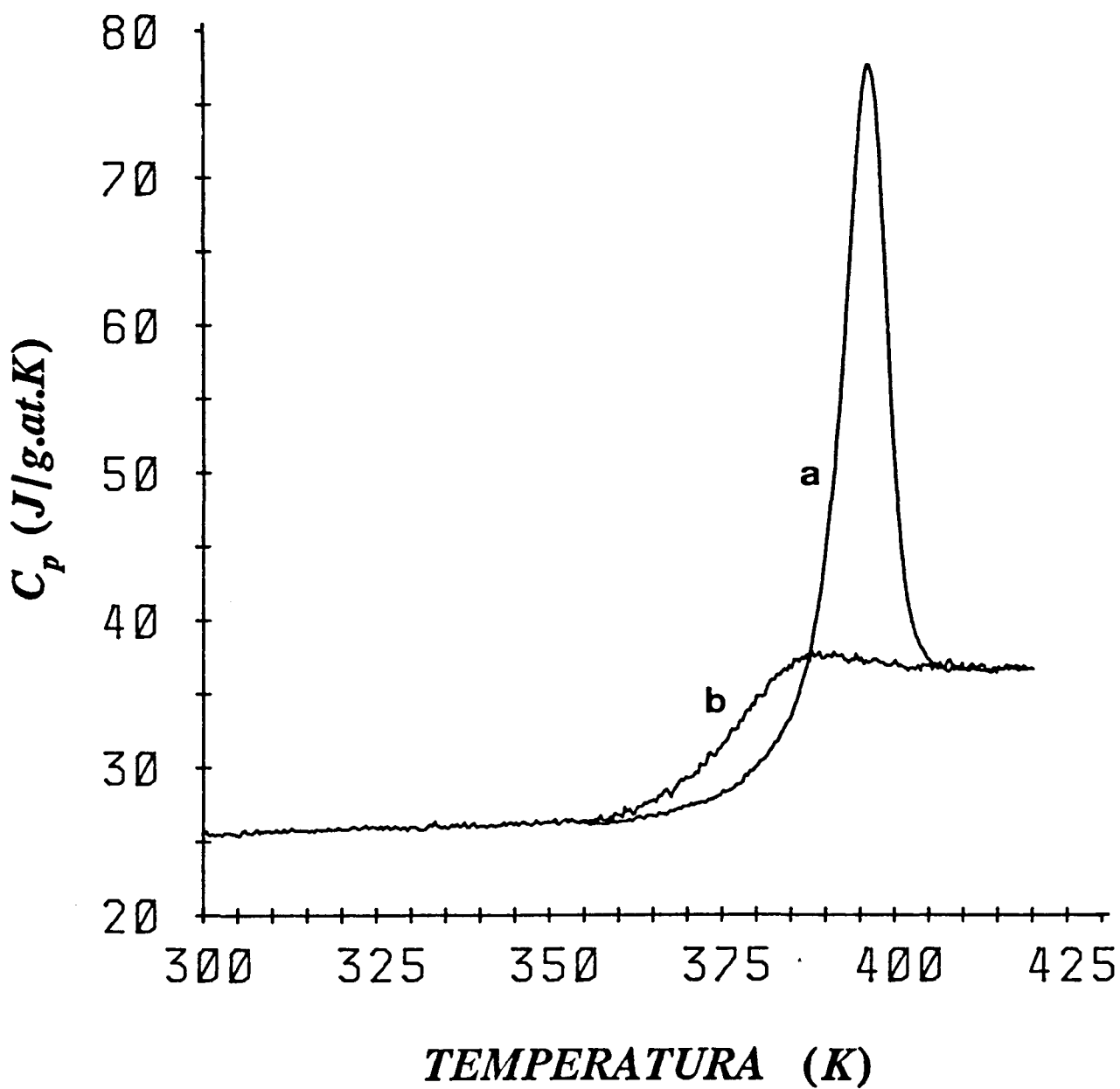


Fig 20.- Calor específica en funció de la temperatura, per la mostra 45 (10% at Ge)

a) mostra as-quenched; b) mostra as-prepared.

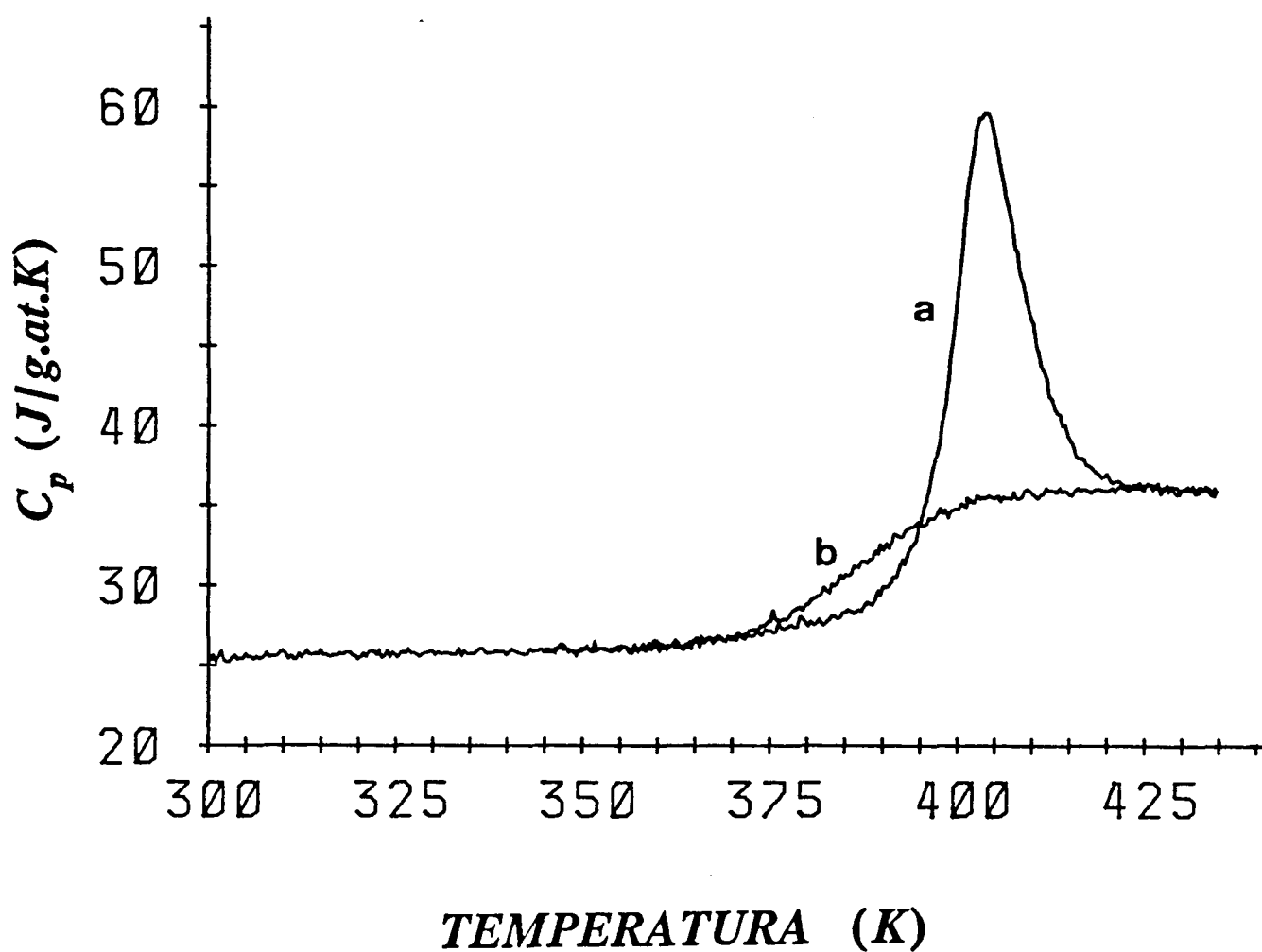


Fig 21.- Calor específica en funció de la temperatura, per la mostra 46 (15% at Ge)

a) mostra as-quenched; b) mostra as-prepared.

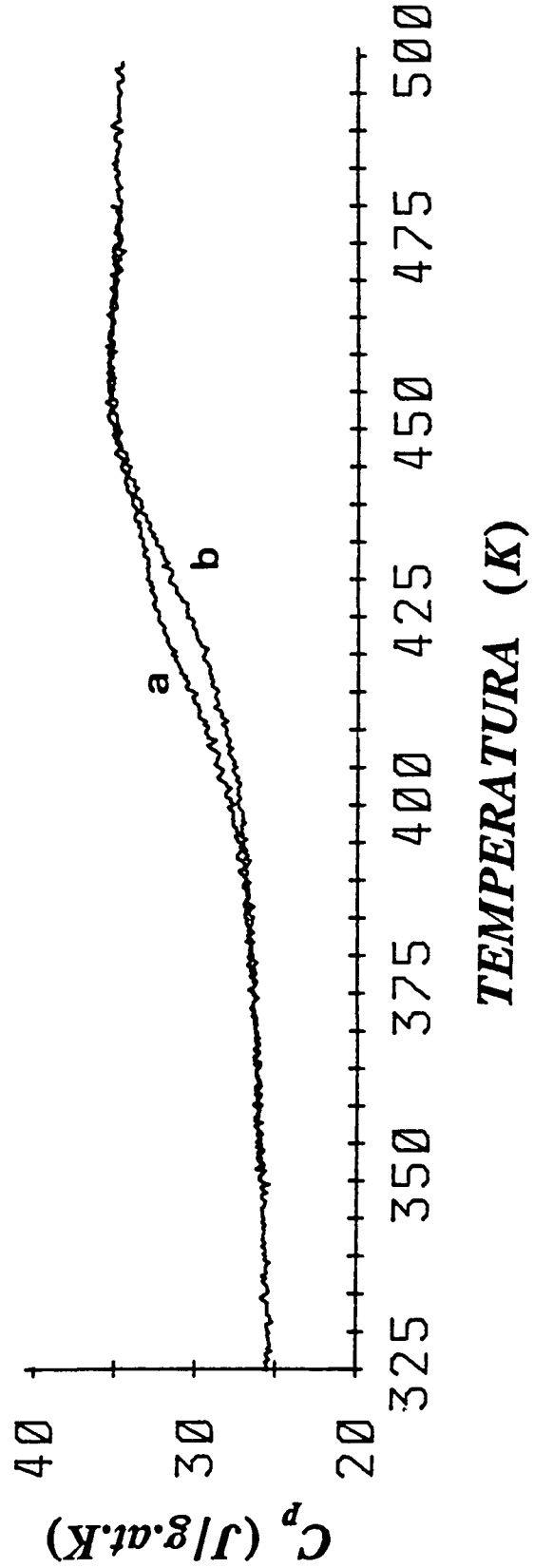


Fig 22.- Calor específica en funció de la temperatura, per la mostra 51 (17.5% at Ge)

a) mostra as-quenched; b) mostra as-prepared.

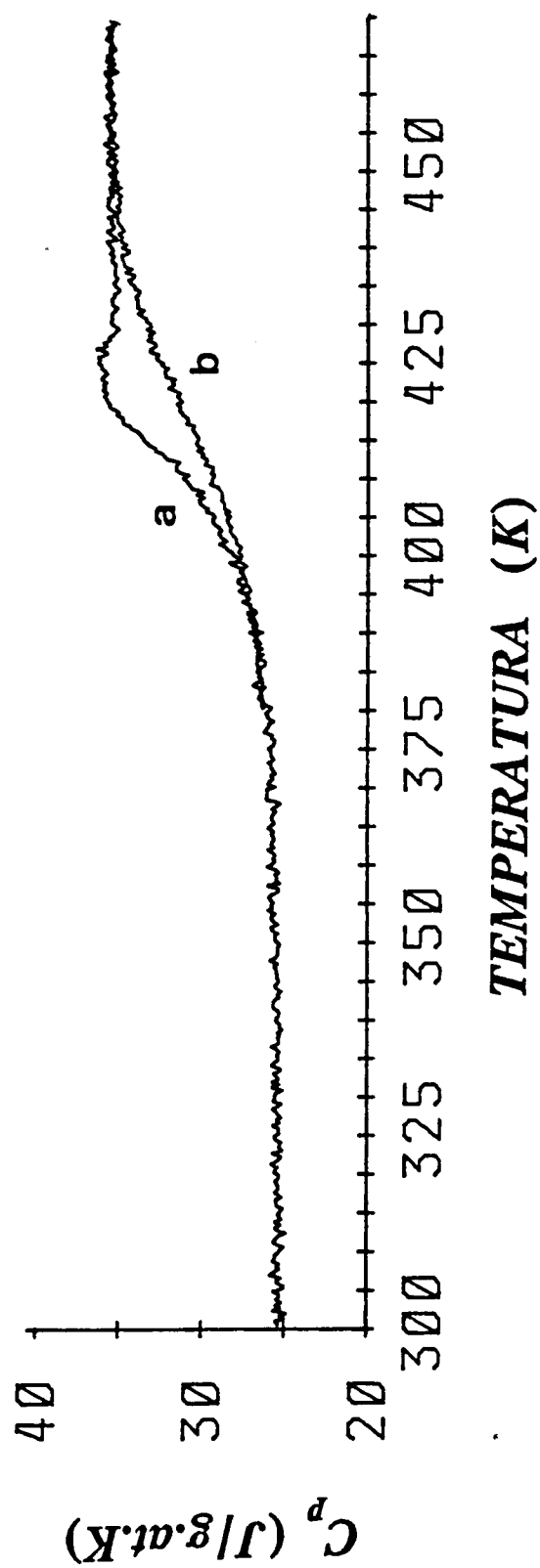


Fig 23.- Calor específica en funció de la temperatura, per la mostra 47 (20% at Ge)

a) mostra as-quenched; b) mostra as-prepared.

Taula 4.- Temperatura d'inici de la transició vítria de les mostres "as quenched" i "as-prepared".

Mostra	T_g (K)	
	as-quenched	as-prepared
60	326	311
50	360	330
45	387	365
46	395	372
51	407	397
47	398	393

A partir de l'observació de les figures presentades i dels valors reflectits a la taula 4, podem adonar-nos que hi ha un corriment de les temperatures de transició vítria cap a valors més grans, de les mostres "as-quenched" respecte a les mostres "as-prepared", per cadascuna de les composicions estudiades. Es pot veure també que les T_g de les mostres "as-quenched" i "as-prepared", creixen a mesura que augmenta la composició de germani, excepte per la mostra 51. Així doncs es pot concloure que aquesta mostra és atípica en aquest aspecte, al menys respecte a la temperatura d'inici de la transició vítria.

Per poder visualitzar el diferent comportament que presenten les mostres analitzades, es mostra a la figura 24 la variació de la calor específica de les mostres "as-prepared", davant la temperatura, per totes les composicions en estudi, per així fer-se una idea més completa de la variació de la calor específica en front de la composició durant la transició vítria des que hi ha una manca total de germani fins que assolim el 20% at de germani.

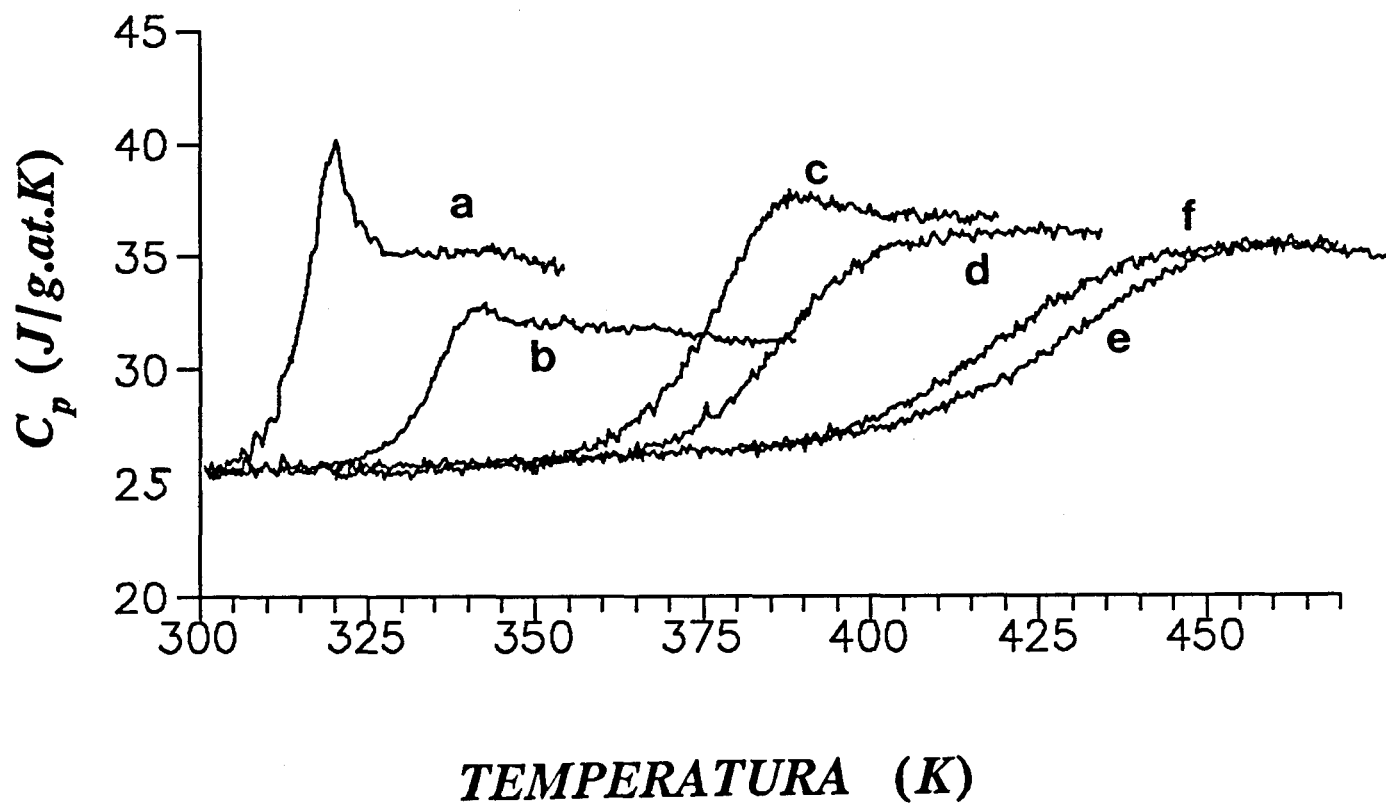


Fig 24.- Influència de la composició de Ge en la transició vítria pels diversos aliatges as-prepared del sistema Ge-Se

- a) 0% at Ge (60); b) 5% at Ge (50);
 c) 10% at Ge (45); d) 15% at Ge (46);
 e) 17.5% at Ge (51); f) 20% at Ge (47).

A partir de la figura 24 podem deduir que a mesura que augmenta la composició de Ge, l'interval de temperatures associat a la transició vítria creix i la temperatura de transició vítria es desplaça cap a temperatures més elevades. Per altra banda, la calor específica del líquid sotarrefredat de composició Ge_3Se_5 , és inferior a la dels altres líquids sotarrefredats.

Abans de continuar, caldria analitzar quina és la influència de la velocitat de refredament en la preparació del vidre a partir del líquid sotarrefredat i quin és el efecte de refredar i escalfar, efectuant cicles, a una mateixa velocitat, sobre la mostra en estudi. A la figura 7 (pàg 26 del present treball) s'esquematitzen els comportaments usuals de C_p i S en front la temperatura, quan una mostra "as-quenched" és escalfada (corba 1) i refredada (corba 2) a través de la regió de transició vítria. Com pot apreciar-se, és possible escalfar un vidre per sobre de la transició vítria i posteriorment refredar-lo, a una velocitat donada, sense que cristal·litzi. Però, degut a que les propietats del vidre són sensibles al mètode de preparació, pot observar-se que l'entropia del vidre obtingut per refredament lent del líquid sotarrefredat és menor que la del vidre "as-quenched" degut a que el vidre s'ha relaxat cap a un estat més estable. Diversos autors (Larmagnac. J.P.) (Hodge. I.M.) han trobat que experimentalment les corbes de DSC de successius escalfaments (corba 3) i refredaments (corba 2), a la mateixa velocitat, són totalment superposables, produint-se d'aquesta forma sempre els mateixos increments d'entalpia i entropia en els processos d'escalfament o refredament, respectivament. Es en aquest sentit que s'ha intentat verificar que en el procés d'obtenció de la mostra "as-prepared" a partir del líquid sotarrefredat no es produeix cap fenòmen de relaxació. Per tal de justificar aquest punt s'ha procedit a avaluar la calor específica de la mostra 45 (10% at Ge) durant el procés de refredament, des del líquid sotarrefre-

dat, i el seu posterior escalfament, fins a tornar a obtenir el líquid sotarrefredat, a la mateixa velocitat de rastreig. A la figura 25, es presenten les corbes de DSC corresponents als processos anteriorment esmentats. A partir d'aquests gràfics s'ha avaluat l'increment d'entropia del cicle, entre les temperatures d'intersecció de les corbes d'escalfament i de refredament abans i després de la regió de transició vítria.

Els resultats obtinguts ens permeten concloure que

$$\oint d_i S = -\oint \left(\frac{C_{p,app}}{T} \right) dT = -\oint S_{app} = 0 \quad \text{dintre dels límits de}$$

l'error experimental ($\delta(\Delta S) = \pm 0.05 \text{ J/g.at.K}$). D'aquesta manera hem justificat "a posteriori" l'elecció de la mostra as-prepared com a mostra sense història tèrmica i per tant no relaxada.

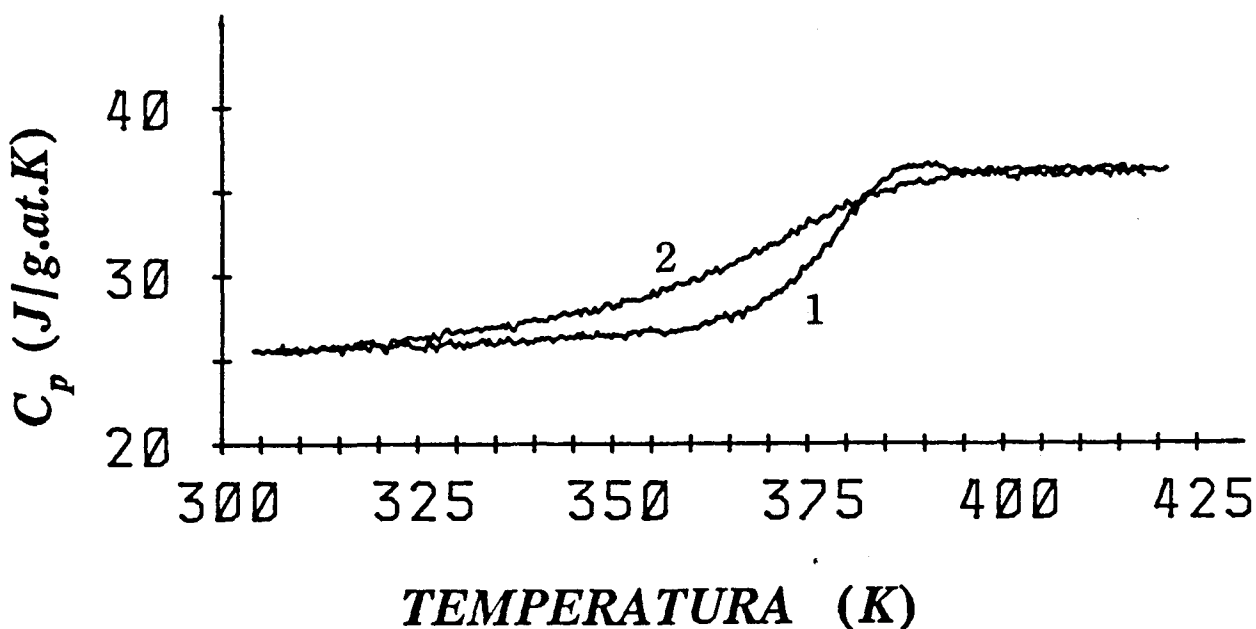


Fig 25.- Corbes de DSC per la mostra 45 (10X at Ge)

Corba 1: primer escalfament.
Corba 2: primer refredament.

5.2 TRACTAMENTS TÈRMICS

Com ja s'ha indicat anteriorment, per tal d'estudiar la influència del temps de recuit en la relaxació estructural de les mostres del nostre sistema, s'han realitzat diversos tractaments tèrmics (recuits isoterms i isòcrons) a les mostres "as-prepared". En un recuit isotherm, la mostra "as-prepared" es porta a la temperatura corresponent i es manté a aquesta durant diferents intervals de temps, mentre que en un recuit isòcron l'interval temporal es manté constant i la temperatura del recuit varia.

Inicialment, el tractament tèrmic efectuat va consistir en un anàlisi de la influència de la composició en la relaxació estructural. Així, es varen tractar les mostres as-prepared (45, 46, 51 i 47) amb un 10%, 15%, 17.5% i 20% at Ge respectivament a diverses temperatures (255 K, 303 K i 323 K) durant diferents períodes de temps (15 dies, 1 mes i 2 mesos). D'aquesta manera s'han pogut triar les composicions adients per fer diferents estudis corresponents a recuits isoterms i isòcrons. Aquest estudi també va permetre d'acotar les temperatures de recuit.

Després de comparar les corbes de DSC de les mostres "as-quenched", es va decidir escollir les que presentaven una velocitat de relaxació més elevada per prosseguir amb els tractaments tèrmics. Les mostres que en estat "as-quenched" presenten una velocitat de relaxació més elevada, o sigui, les que tenen el pic endotèrmic més pronunciat són les més riques en Se: 60, 45 i 50 (0%, 10% i 5% at Ge). Ara bé, la mostra 60 presenta un petit pic endotèrmic en la corba de DSC en la mostra "as-prepared", indicant aquest fet que ja s'havia produït relaxació estructural durant el refredament controlat, al contrari del que passa amb

les mostres 45 i 50.

S'han fet tractaments tèrmics isòcrons i isoterms en les mostres 45, 50 i 60 "as-prepared". Els recuits de llarga durada ($t > 6h$) foren fets dins de banys termostatats, i els recuits de curta durada ($t < 6h$) es realitzaren en el DSC.

MOSTRA 45 (10% at Ge)

En els recuits isòcrons, la mostra va ser sotmesa durant el temps de recuit de 6 hores a diferents temperatures. Això es va fer per veure a quina temperatura la mostra presentava una velocitat de relaxació més elevada per un mateix temps de recuit. Aquesta temperatura va resultar ser 345 K, i així sabent aquest valor es prosseguí amb els recuits isoterms que consistien en sotmetre la mostra a 345 K durant diferents temps, podent veure a quin temps de recuit la mostra es relaxava més ràpidament per una mateixa temperatura. A partir d'aquesta informació es realitzaren altres tractaments tèrmics que consistien en fer tres recuits isoterms més de la mostra 45. En aquests casos es posà la mostra "as-prepared" a les temperatures de 323 K, 338 K i 353 K durant diferents temps i d'aquesta manera podíem obtenir els temps necessaris pels quals la mostra relaxava totalment a unes temperatures que no eren la de la màxima velocitat de relaxació.

A la taula 5 s'indiquen les diferents temperatures i temps de recuit de les experiències efectuades a la mostra 45.

Taula 5.- Tractaments tèrmics efectuats a la mostra 45 (10% at Ge)

Recuit Isòcron	Recuit Isoterm			
t = 6 h	T=323 K	T=338 K	T=345 K	T=353 K
Temperatura (K)	temps (h)			
323	1	1	0.16	0.16
330	3	3	1	0.33
338	6	6	3	0.50
345	24	12	6	1
353	48	24	12	2
360	96	48	24	4
368	168	96	48	6
375	360	192	96	8
383	744	360	192	16
398	1344	744		24
		1344		48

MOSTRES 50 I 60 (5% i 0% at Ge)

En els recuits isòcrons, les mostres 50 i 60 van ser sotmeses durant el temps de recuit de 1 hora a diferents temperatures. Les temperatures a les quals les mostres presentaven una velocitat de relaxació més elevada per un mateix temps de recuit foren de 315 K per la mostra 50 i de 305 K per la mostra 60, i així sabent aquests valors es prosseguí amb els recuits isoterms corresponents. Els recuits isoterms de la mostra 50 "as-prepared" van ser fets a les temperatures de 305 K, 315 K, 325 K i 335 K. Els recuits isoterms de la mostra 60 "as-prepared" van ser fets a les temperatures de 285 K, 295 K, 305 K i 315K.

A les taules 6 i 7 s'indiquen les diferents temperatures i temps de recuit de les experiències efectuades a les mostres 50 i 60 respectivament.

Taula 6.- Tractaments tèrmics efectuats a la mostra 50 (5% at Ge)

Recuit Isòcron	Recuit Isoterm			
t = 1 h	T=305 K	T=315 K	T=325 K	T=335 K
Temperatura (K)	temps (h)			
305	0.5	0.25	0.5	0.5
315	1	0.5	1	1
325	3	1	3	3
335	6	3		
	8	6		
	13	8		
	20	15		
	26			
	40			
	48			

Taula 7.- Tractaments tèrmics efectuats a la mostra 60 (0% at Ge)

Recuit Isòcron	Recuit Isoterm			
t = 1 h	T=285 K	T=295 K	T=305 K	T=315 K
Temperatura (K)	temps (h)			
285	0.5	0.25	0.25	1
295	1	0.5	0.5	2
305	3	1	1	3
315	4	3	3	
	6	5	6	
	8	6		
	15	8		
	22			

5.3 RESULTATS DE LES MESURES ISÒCRONES EN FUNCIÓ DE LA COMPOSICIÓ

Tot seguit es presenten els resultats obtinguts dels recuits isòcrons de dos mesos realitzats a les temperatures de 255 K, 303 K i 323 K. La influència de la temperatura de recuit, en el procés de relaxació, en funció de la composició, es mostra en els gràfics 26, 27 i 28. En aquests gràfics, les corbes corresponents a les mostres 45, 46, 51 i 47 (10%, 15%, 17.5% i 20% at Ge) venen etiquetades, respectivament, com a: a, b, c i d.

A partir de l'anàlisi d'aquests gràfics, es fa evident que no hi ha relaxació estructural mesurable quan el recuit es fa a 255 K, i que el pic endotèrmic associat a la relaxació estructural creix a mesura que augmenta la temperatura de recuit, siguent més accentuat per les mostres amb un contingut baix en germani, o sigui les mostres 45 i 46. A partir d'aquestes dades de la calor específica s'obté l'entalpia de relaxació, ΔH_r , com s'ha indicat en l'apartat 4.2. L'error experimental, relatiu, de ΔH_r és d'un 3%.

A continuació es presenten a la taula 8 les dades de l'entalpia de relaxació en funció de la temperatura de recuit de les mostres estudiades. L'entalpia de relaxació ha estat avaluat respecte de les mostres "as-prepared", és a dir sense història tèrmica, per cada composició.

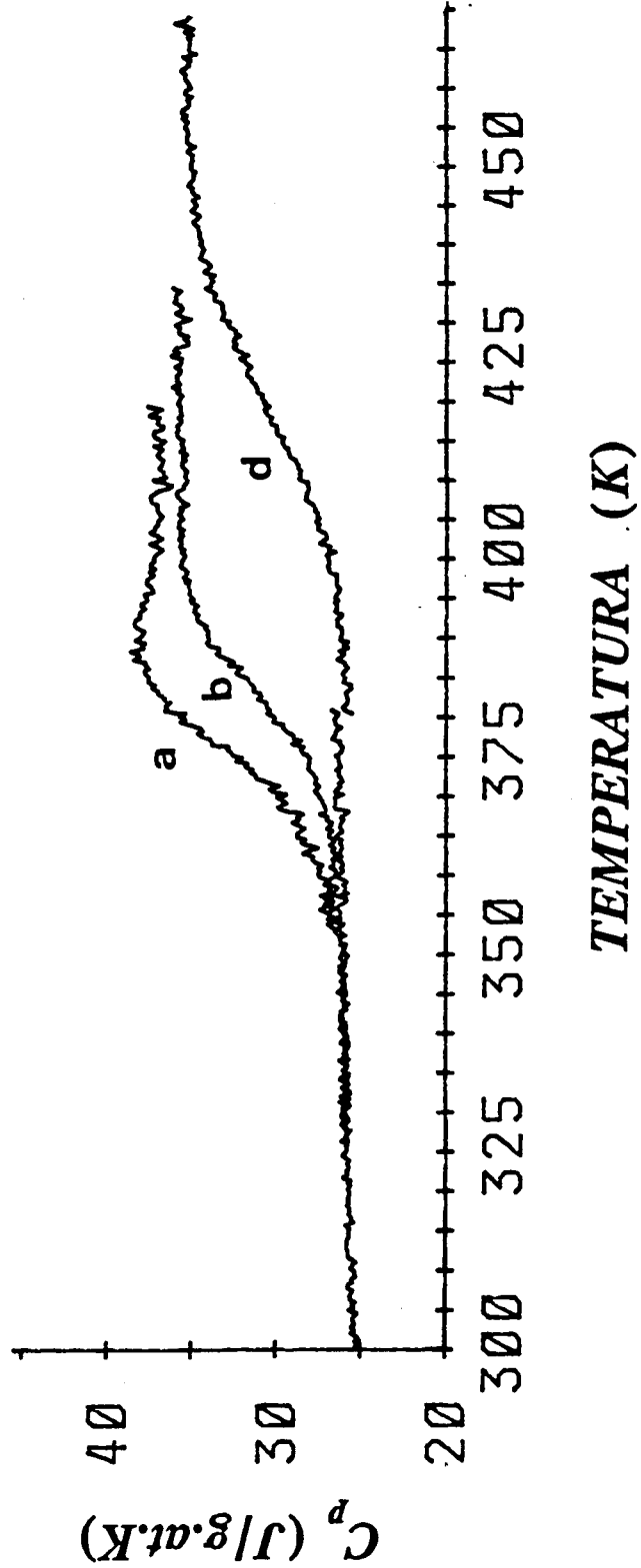


Fig 26.- Variació de la calor específica en funció de la temperatura per les mostres: 45(a), 46(b) i 47(d) sotmeses a un recuit de 2 mesos a 255 K.

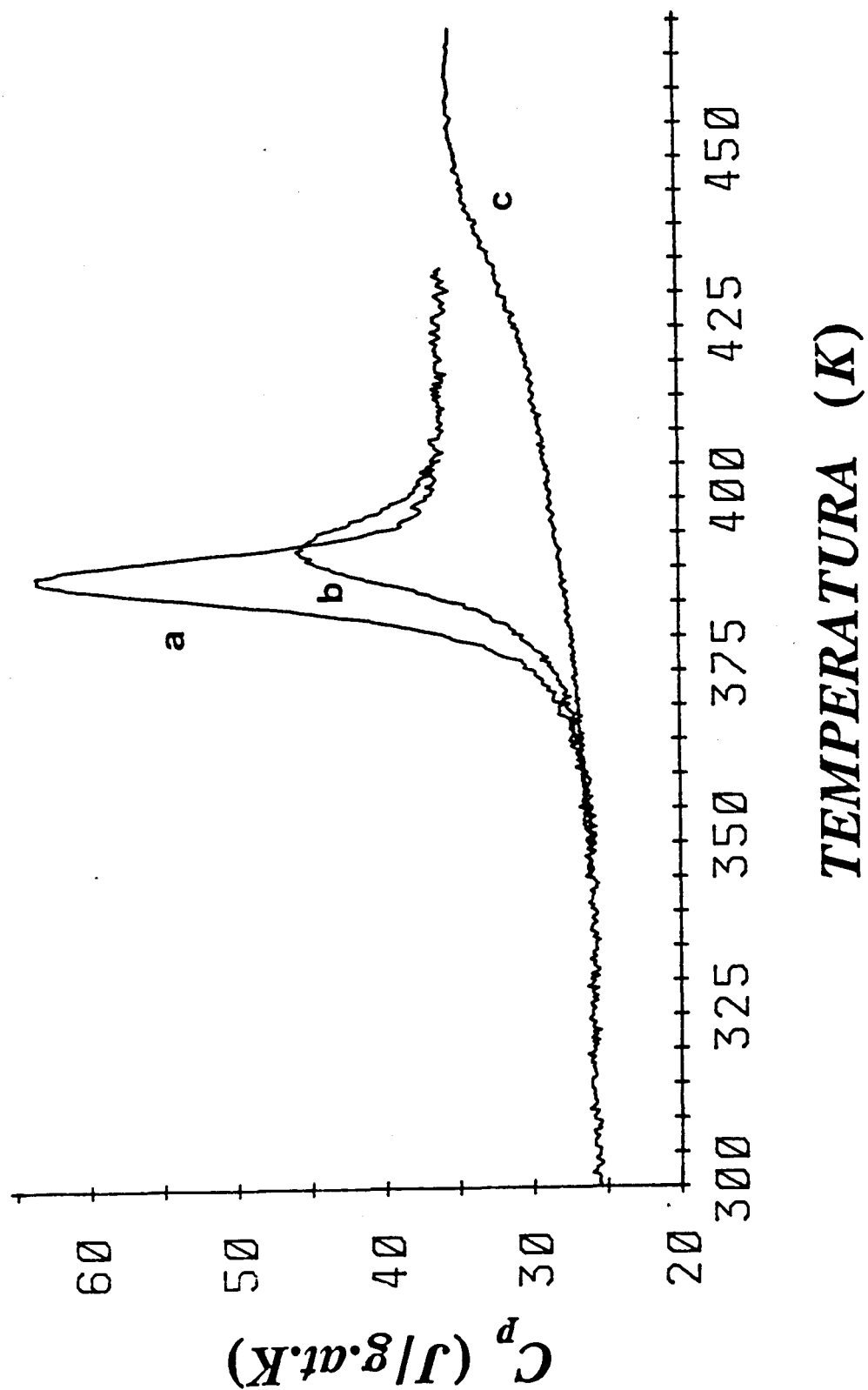


Fig 27.- Variació de la calor específica en funció de la temperatura per les mostres: 45(a), 46(b) i 51(c) sotmeses a un recuit de 2 mesos a 303 K.

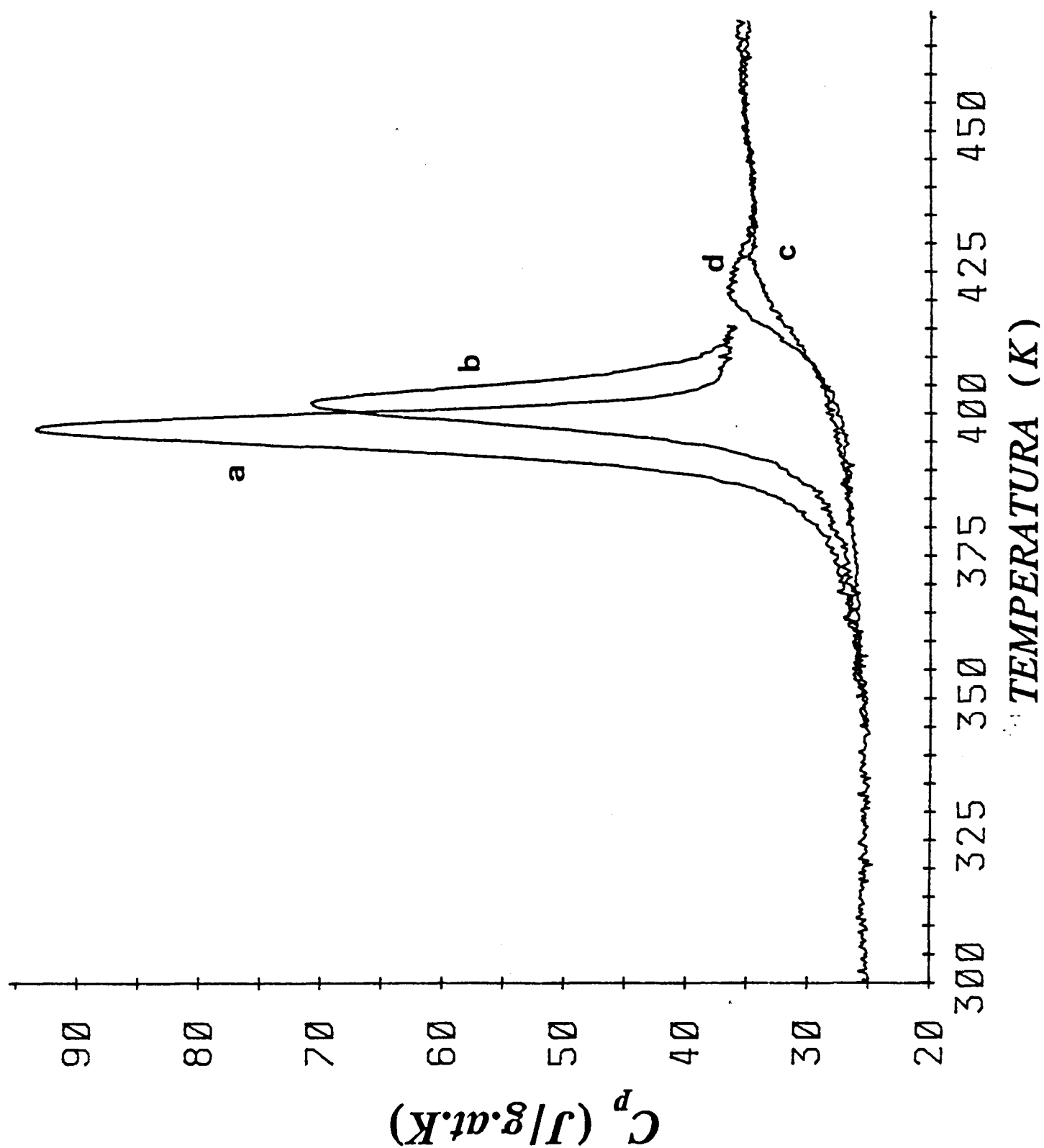


Fig 28.- Variació de la calor específica en funció de la temperatura per les mostres: 45(a), 46(b), 51(c) i 47(d) sotmeses a un recuit de 2 mesos a 323 K.

Taula 8.- Entalpia de relaxació, respecte a la mostra as-prepared, en funció de la composició per un recuit de 2 mesos a diverses temperatures.

Entalpia de relaxació ΔH_r (J/g.at)	Temperatura de recuit (K)		
mostra	255	303	323
45	0	193	325
46	0	175	278
51	---	84	161
47	0	---	77

A partir de les dades de la taula 8 s'ha construït el gràfic 29 a on es visualitza la variació de ΔH_r en funció de la temperatura de recuit de les diferents mostres tractades durant 2 mesos.

Observant els resultats de la taula 8 i amb l'ajut del gràfic 29 es pot concloure que la mostra 45 (10% at Ge), que és la que té el contingut en germani més baix, és la que presenta una entalpia de relaxació més elevada tant a 323 K com a 303 K, confirmant el fet que aquesta mostra és la que relaxa més ràpidament a aquestes temperatures. Les mostres que la succeeixen són la 46, 51 i 47 (15%, 17.5% i 20% at Ge) respectivament. Així mateix pot afirmar-se que els recuits efectuats a 255 K no provoquen efectes de relaxació en les mostres estudiades, com ja s'ha indicat.

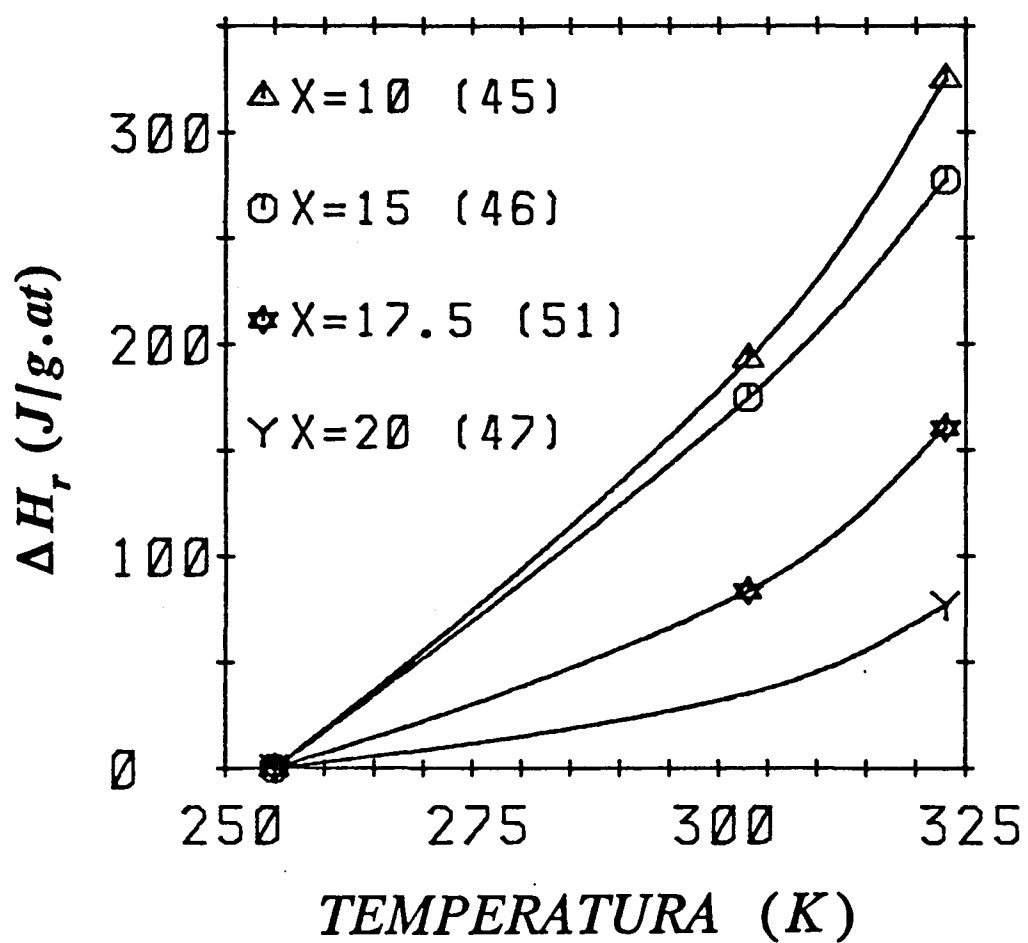


Fig 29.- Entalpia de relaxació en funció de la composició per un recuit de 2 mesos a diverses temperatures.

5.4 ESTUDI DE LA MOSTRA DE COMPOSICIÓ DE 10% EN GE:

5.4.1 Isòcrones.

En aquest apartat s'exposen els resultats obtinguts en els recuits isòcrons durant el temps de recuit de 6 hores duts a terme per la mostra 45.

A la figura 30 (gràfics A i B) pot observar-se la influència de la temperatura en el procés de relaxació. Com pot apreciar-se, els diversos pics endotèrmics associats a les temperatures de recuit es superposen. Degut a això s'han fet dos gràfics per poder diferenciar millor les corbes representades. En el gràfic A s'hi representen les corbes associades a les temperatures de recuit de 323, 330, 338 i 345 K. En el gràfic B, s'hi representen les corbes associades a les temperatures de recuit de 345, 353, 368, 375 i 383 K, introduint-se a ambdós gràfics la corba de la mostra "as-prepared", per així poder veure millor la influència dels recuits a les temperatures mencionades; la corba corresponent a la temperatura de 383 K es superposa totalment amb la corba de la mostra "as-prepared", podent-se afirmar que per sobre d'aquesta última temperatura la mostra no relaxa com a mínim en un recuit de 6 hores. Notem que la temperatura de 383 K correspon a una temperatura situada aproximadament a la segona meitat de la regió de transició vítria, confirmant-se el fet experimental que els recuits realitzats a temperatures situades en aquesta zona no provoquen processos de relaxació estructural, degut a que la mostra ja es troba a l'estat de líquid sotarrefredat (Clavaguera-Mora et al. (1988)).

A la taula 9 s'hi poden observar els valors de l'entalpia de relaxació en funció de les temperatures de recuit per un temps de recuit constant de 6 hores per la mostra 45.

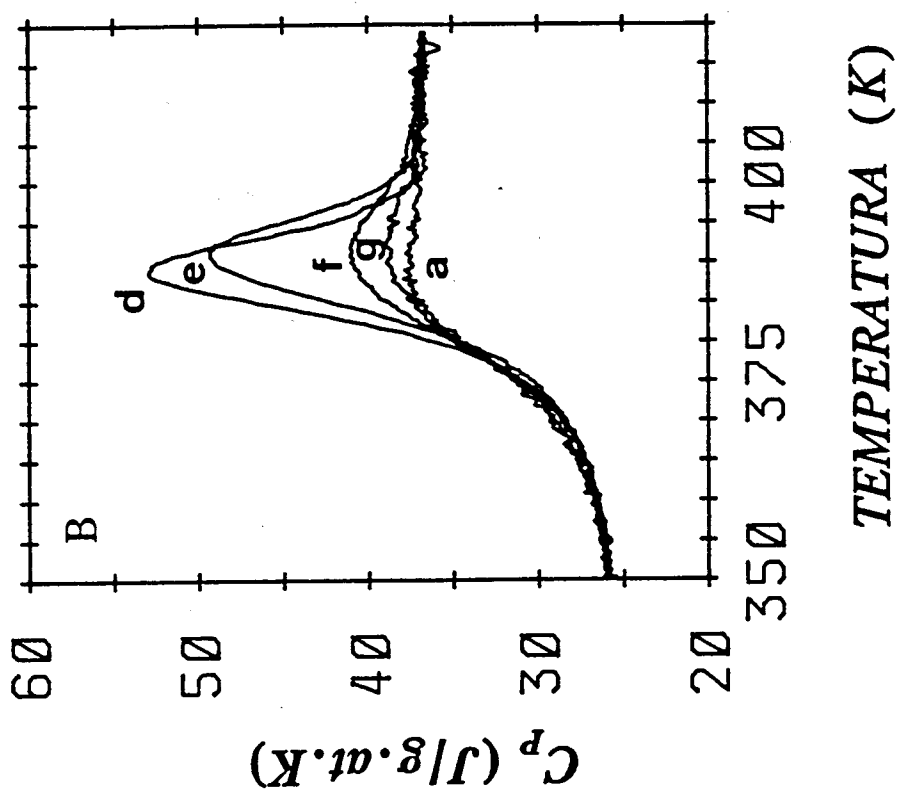
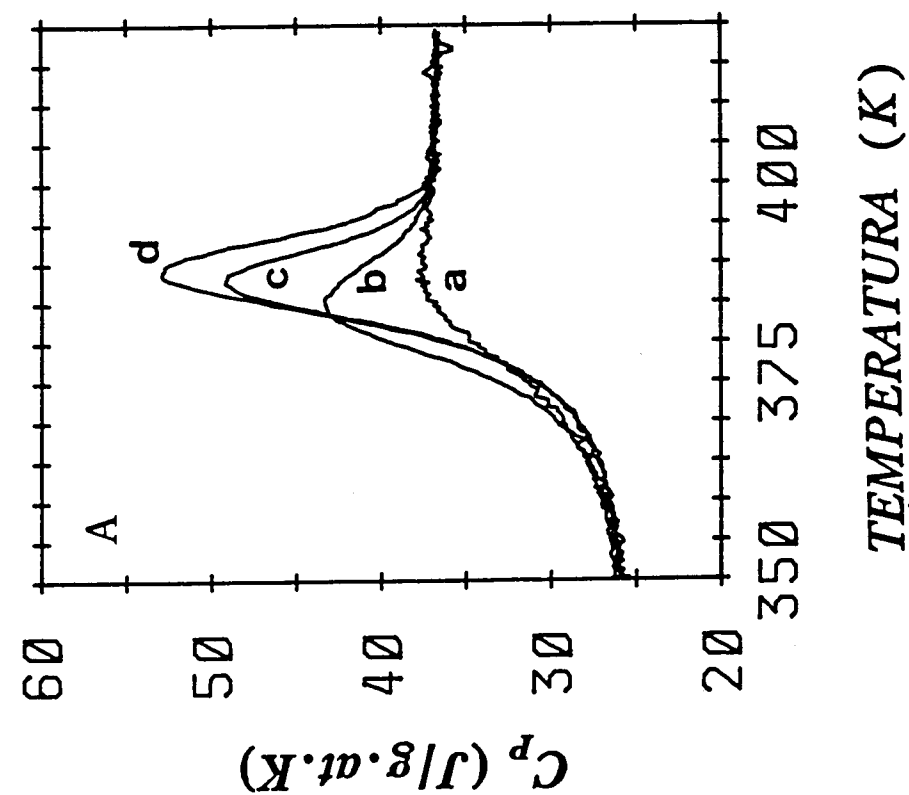


Fig 30 (A i B).- Evolució del pic endotèrmic associat a la relaxació estructural en els recuits isòcrons (dh) realitzats sobre la mostra 45:

- a) as-prepared (referència); b) 323 K; c) 338 K;
- d) 345 K; e) 353 K; f) 368 K i g) 375 K.

Taula 9.- Entalpia de relaxació en funció de la temperatura en el recuit isòcron de 6 h, per la mostra 45.

T (K)	ΔH_r (J/g.at)
255	0
323	86
330	110
338	133
345	151
353	123
360	85
368	48
375	20
383	2
398	0

A continuació es presenta la figura 31 on s'hi representen les dades de la taula 9.

A partir dels resultats obtinguts, podem adonar-nos que l'entalpia associada al procés de relaxació va creixent des de la temperatura de 323 K fins a la temperatura de 345 K, allà on es presenta el màxim, per decreïxer progressivament des d'aquesta temperatura fins a la temperatura de 383 K. Per tant es pot afirmar que la mostra 45 presenta la màxima velocitat de relaxació a la temperatura de recuit de 345 K.

5.4.2 isoterms.

En el gràfic 32 es mostra l'evolució de la calor específica davant la temperatura, obtinguda pel recuit isoterm a 323 K durant diferents temps. Els temps que s'han representat han estat: 1, 6, 48, 168, 744 i 1344 h; s'ha inclòs aquí també la corba de la mostra "as-prepared", que correspon al temps de recuit de 0 h, per tal de mostrar millor l'evolució del procés.

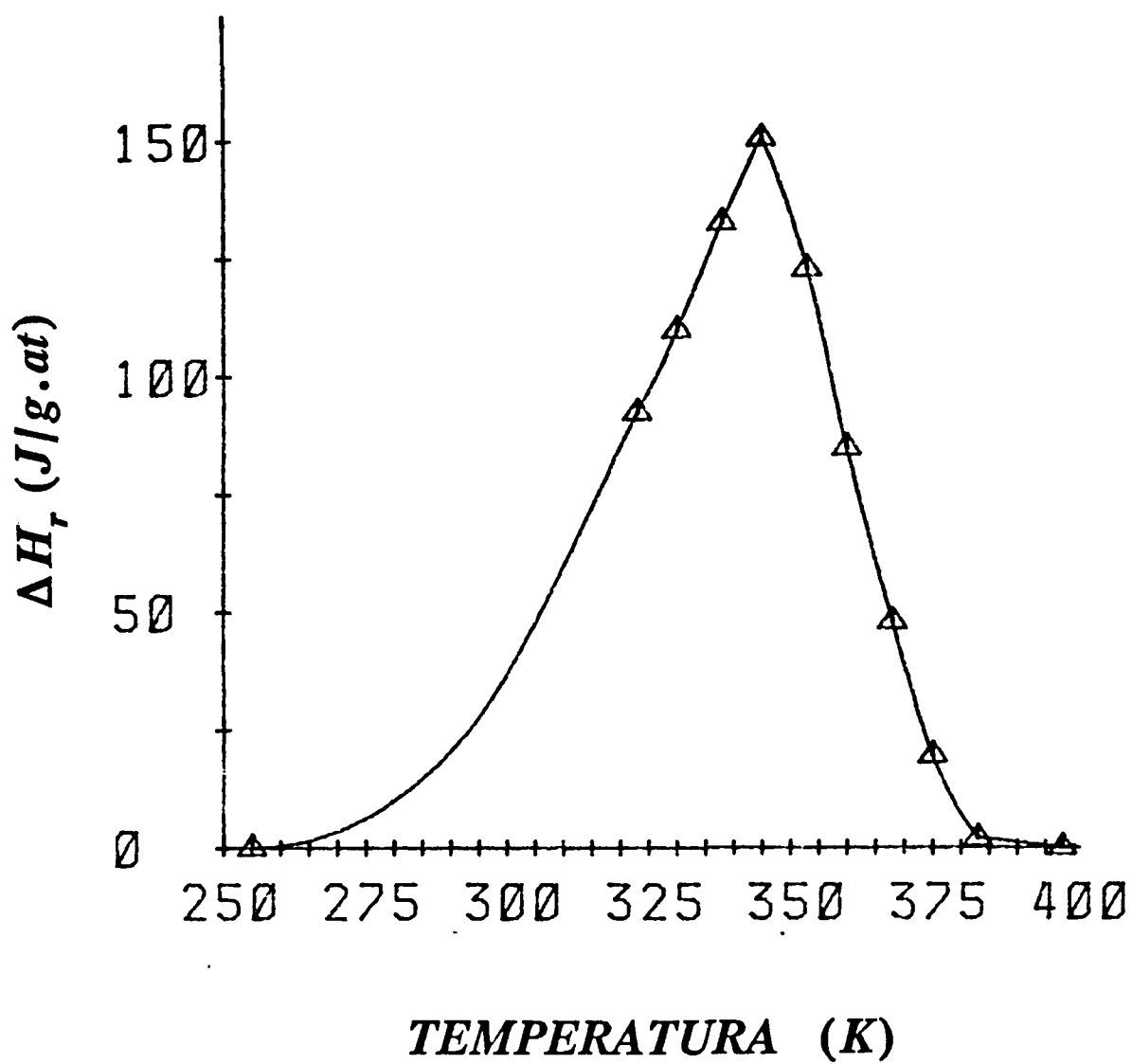


Fig 31.- Evolució de l'entalpia de relaxació en funció de la temperatura per la mostra 45 sotmesa a un recuit isòcron de 6 hores.

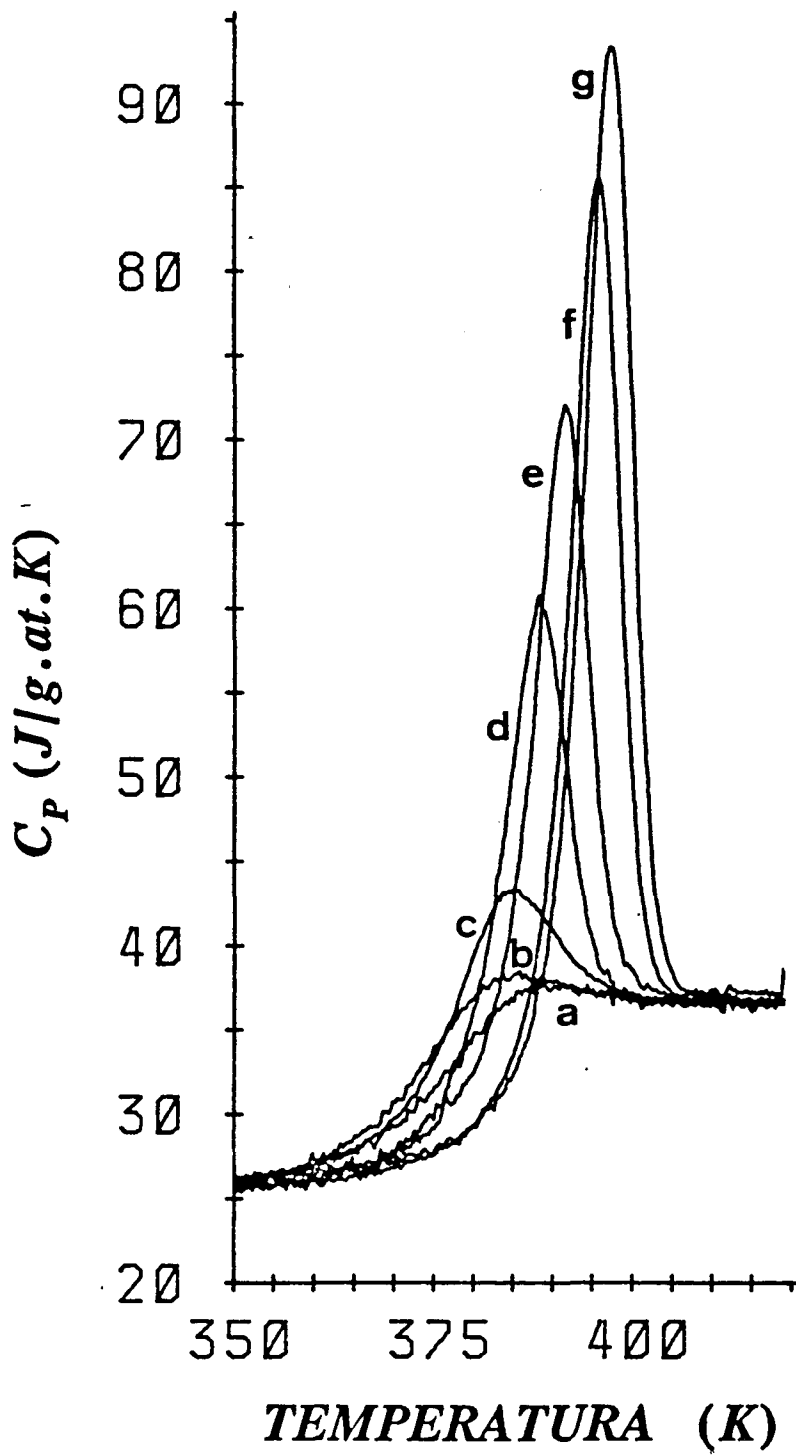


Fig 32.- Influència del temps de recuit a la temperatura de 323 K en la relaxació estructural de la mostra 45. Les corbes corresponents als temps de recuit de 0, 1, 6, 48, 168, 744 i 1344 hores han sigut etiquetades respectivament com a: a, b, c, d, e, f i g.

Es pot veure en el gràfic 32 que el pic endotèrmic associat al procés de relaxació creix i es desplaça cap a temperatures més altes al anar augmentant el temps de recuit, assolint el seu valor màxim pel temps de recuit de 2 mesos. Com ja s'ha fet en els altres casos, es presenta a continuació la taula 10 on es reflecteixen els valors de l'entalpia de relaxació en funció del temps de recuit per la temperatura de recuit constant de 323 K.

Taula 10.- Entalpia de relaxació en funció del temps de recuit a la temperatura de 323 K, per la mostra 45.

t (h)	ΔH_r (J/g.at)
0	0
1	44
3	68
6	86
24	136
48	166
96	205
168	240
360	279
744	310
1344	325

Amb els valors de la taula 10 es comprova el que s'ha comentat amb anterioritat, veiem doncs que el valor de l'entalpia de relaxació més elevat correspon al temps de recuit de 2 mesos.

Tot seguit es presenta el gràfic 33 on es representa la calor específica davant la temperatura, corresponent al recuit isoterm a 338 K durant diferents temps. Els temps de recuit aquí representats han estat els de 3, 24, 48, 96, 192 i 1344 h, introduint-se la corba de la mostra "as-prepared" per la mateixa raó que en el cas anterior.

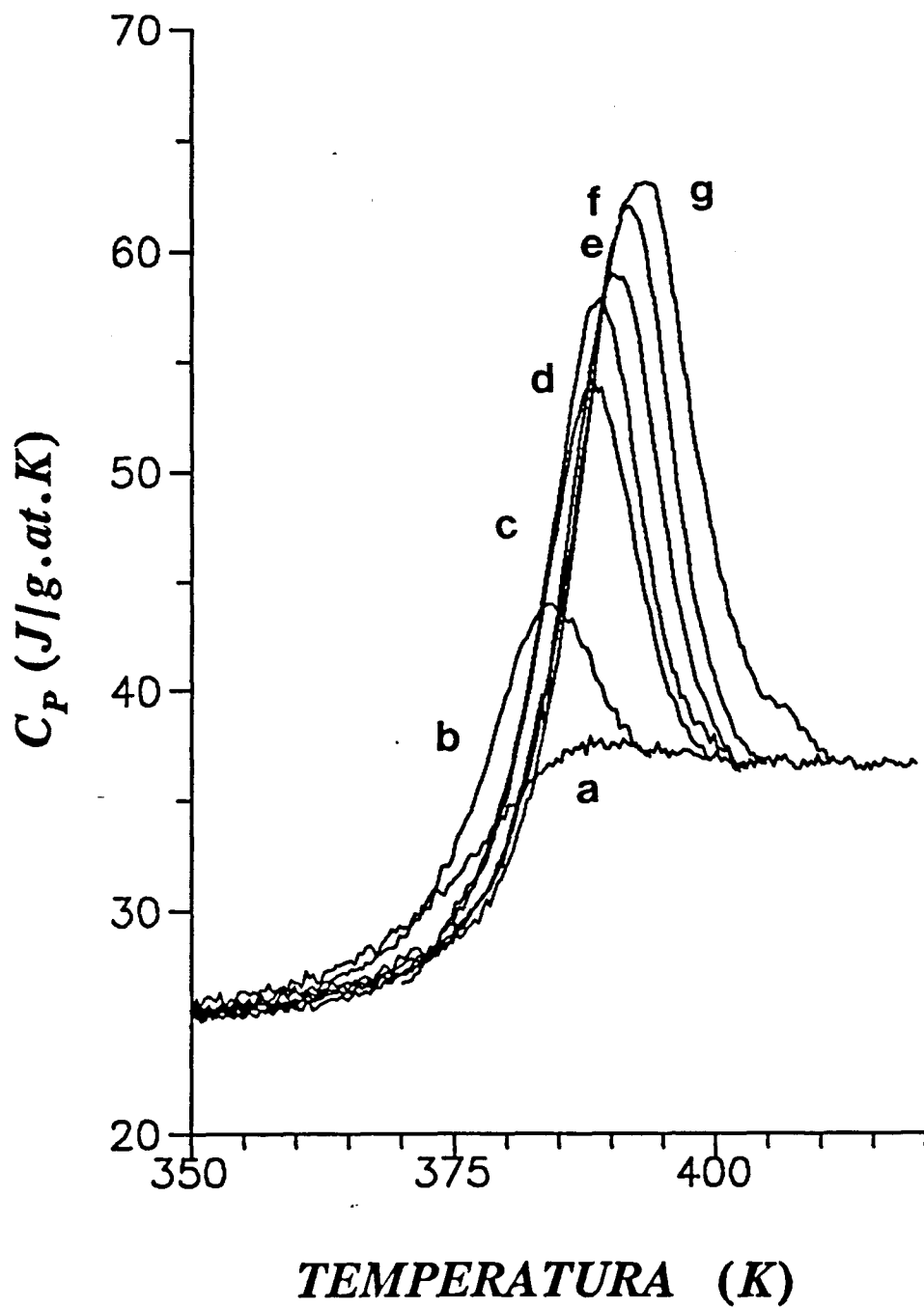


Fig 33.- Influència del temps de recuit a la temperatura de 338 K en la relaxació estructural de la mostra 45. Les corbes corresponents als temps de recuit de 0, 3, 24, 48, 96, 192 i 1344 hores han estat etiquetades respectivament com a: a, b, c, d, e, f i g.

Observant el gràfic 33 ens adonem que el pic endotèrmic associat a la transició vítria, igual que en el cas anterior, creix i es desplaça cap a temperatures més altes quan augmenta el temps de recuit, arribant a la saturació pel temps de recuit de 2 mesos. Tot seguit es mostren a la taula 11 els valors de l'entalpia de relaxació en funció del temps de recuit.

Taula 11.- Entalpia de relaxació en funció del temps de recuit a la temperatura de 338 K, per la mostra 45.

t (h)	ΔH_r (J/g.at)
0	0
1	76
3	107
6	133
12	183
24	226
48	275
96	315
192	366
360	395
744	418
1344	422

Amb els valors de la taula 11 es comprova el que s'ha comentat amb anterioritat, i a més ens adonem que la diferència en l'entalpia de relaxació corresponent als temps de recuit de 744 i 1344 h és menyspreable, indicant això que en un temps de 1344 h la mostra ha arribat gairebé a la saturació.

En el gràfic 34 es mostra l'evolució de la calor específica davant la temperatura, obtinguda pel recuit isoterm a 345 K durant diferents temps. Els temps que s'han

representat han estat: 1, 3, 6, 48 i 192 h, introduint-se la corba de la mostra "as-prepared" per la mateixa raó que en els casos anteriors.

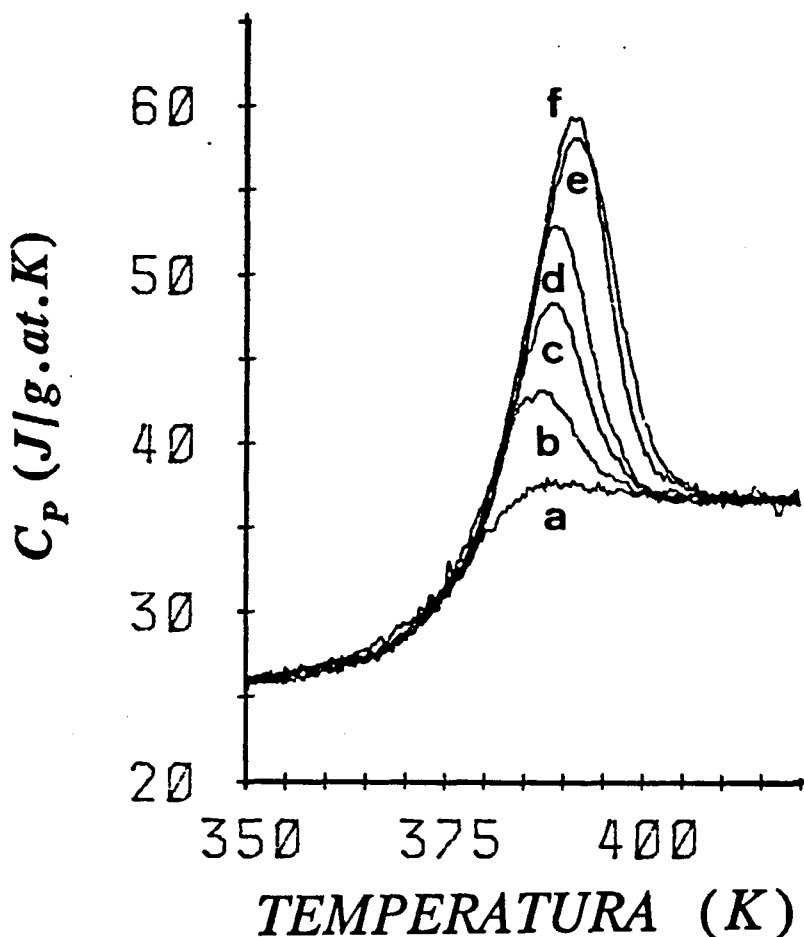


Fig 34.- Influència del temps de recuit a la temperatura de 345 K en la relaxació estructural de la mostra 45. Les corbes corresponents als temps de recuit de 0, 1, 3, 6, 48 i 192 hores han estat etiquetades respectivament com a: a, b, c, d, e i f.

Es pot veure en el gràfic 34 que el pic endotèrmic associat al procés de relaxació, igual que en els casos anteriors, creix i es desplaça cap a temperatures més altes al anar augmentant el temps de recuit, assolint el seu valor màxim pel temps de recuit de 192 h. Tot seguit es mostren a la taula 12 els valors de l'entalpia de relaxació en funció del temps de recuit.

Taula 12.- Entalpia de relaxació en funció del temps de recuit per la temperatura de 345 K, per la mostra 45.

t (h)	ΔH_r (J/g.at)
0	0
0.16	32
1	61
3	103
6	151
12	185
24	205
48	220
96	233
192	237

Amb els valors de la taula 12 es constata el que hem dit anteriorment i a més ens adonem que la diferència en l'entalpia de relaxació corresponent als temps de recuit de 96 i 192 h és molt petita, indicant això que en un temps de 192 h la mostra ha arribat gairebé a la saturació.

Tot seguit es presenta el gràfic 35 on es representa la calor específica davant la temperatura corresponent al recuit isoterm a 353 K durant diferents temps. Els temps de recuit aquí representats han estat els de: 1, 4 i 48h, introduint-se la corba de la mostra "as-prepared" per la mateixa raó que en els casos anteriors.

Observant el gràfic 35 ens adonem que el pic endotèrmic associat a la transició vítria, igual que en els casos anteriors, creix i es desplaça cap a temperatures més altes quan augmenta el temps de recuit, arribant a la saturació pel temps de recuit de 48 h. Tot seguit es mostren a la taula 13 els valors de l'entalpia de relaxació en funció del temps de recuit.

Taula 13.- Entalpia de relaxació en funció del temps de recuit a la temperatura de 353 K, per la mostra 45.

t (h)	ΔH_r (J/g.at)
0	0
0.5	68
1	86
2	104
4	117
6	123
8	130
16	142
24	151
48	156

Amb la taula 13 es comprova el que s'ha comentat amb anterioritat, veiem doncs que el valor de l'entalpia de relaxació més elevat correspon al temps de recuit de 48 hores.

Per poder comparar el comportament de la mostra 45 davant de les temperatures de recuit de 323, 338, 345 i 353 K durant diferents temps, es presenta, en un gràfic de la figura 36 l'entalpia de relaxació reduïda, $\Delta H/\Delta H_{\infty}$, en front del temps reduït $t/t_{0.5}$. ΔH_{∞} correspon al valor de l'entalpia de la mostra totalment relaxada i $t_{0.5}$ és el temps pel que $\Delta H/\Delta H_{\infty} = 0.5$. Amb aquestes coordenades no s'aprecia l'efecte de la temperatura de recuit en la relaxació.

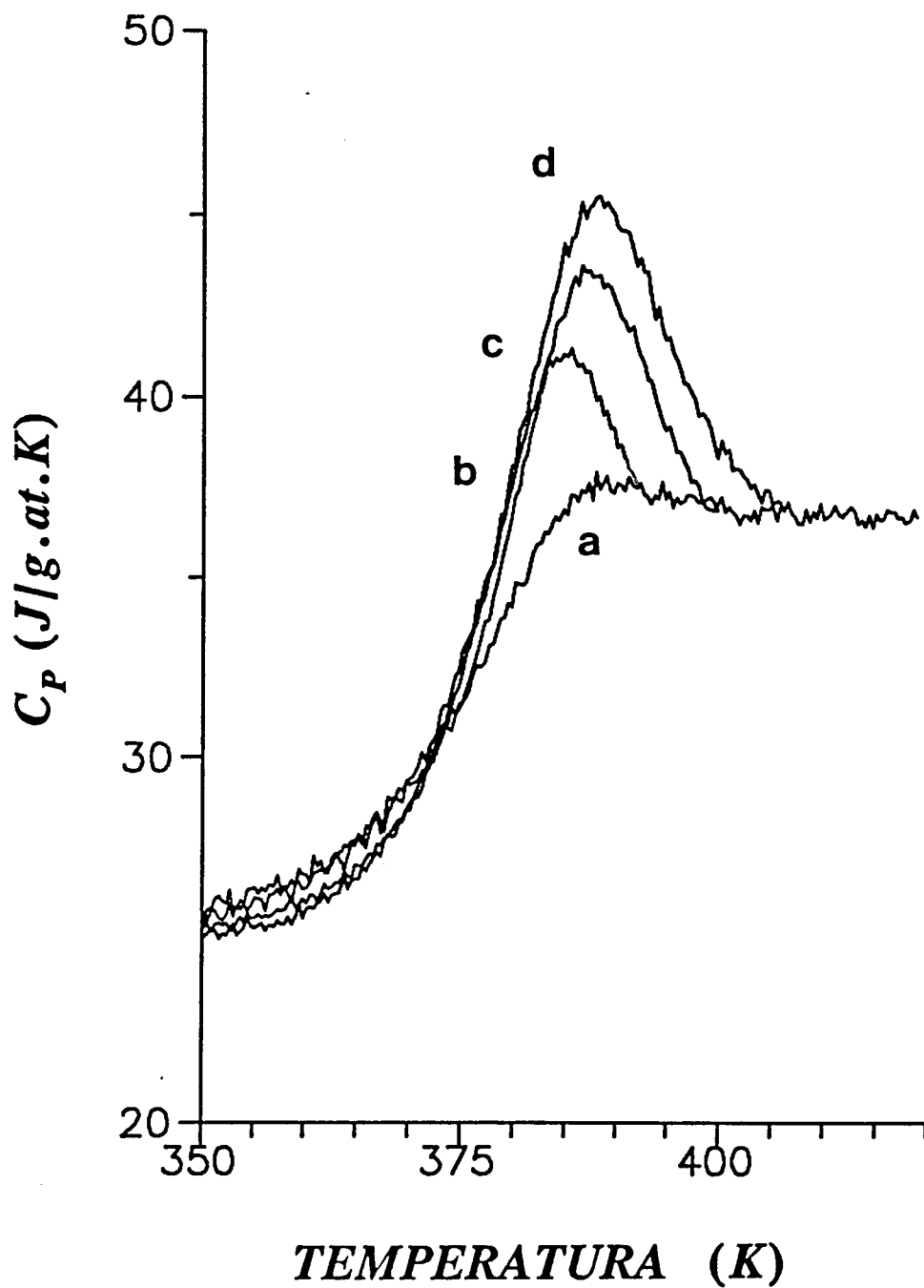


Fig 35.- Influència del temps de recuit a la temperatura de 353 K en la relaxació estructural de la mostra 45. Les corbes corresponents als temps de recuit de 0, 1, 4 i 48 hores han sigut etiquetades respectivament com a: a, b, c i d.

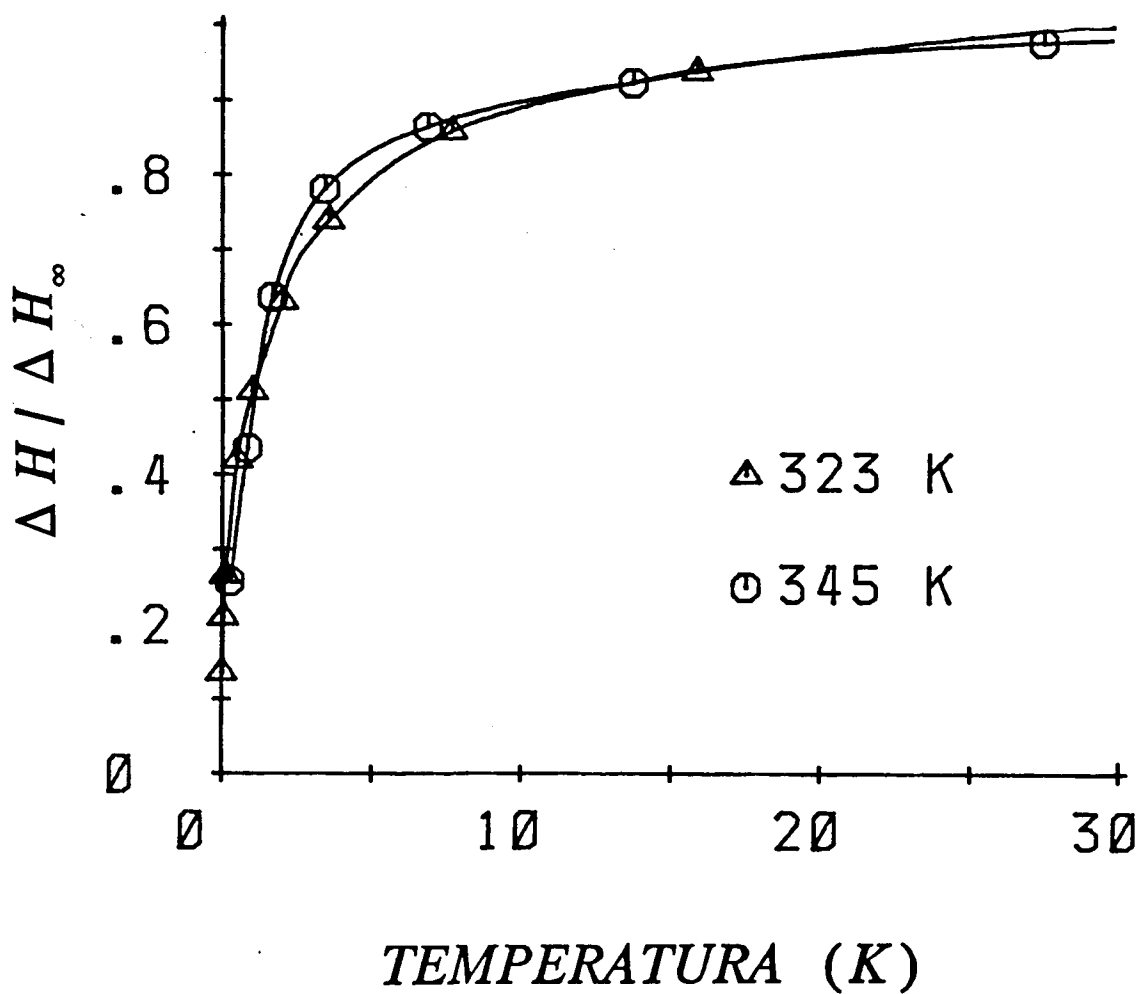


Fig 36.- Entalpia de relaxació reduïda, $\Delta H / \Delta H_{\infty}$, en front del temps reduït $t/t_{0.5}$ en els recuits fets a quatre temperatures, per la mostra 45.

5.5 ESTUDI DE LA MOSTRA DE COMPOSICIÓ DE 5% EN Ge:

5.5.1 isòcrones

En aquest apartat s'exposen els resultats obtinguts en els recuits isòcrons durant el temps de recuit de 1 hora duts a terme per la mostra 50.

A la figura 37 pot observar-se la influència de la temperatura en el procés de relaxació. En aquest gràfic s'hi representen les corbes de la calor específica associades a les temperatures de recuit de 305, 315, 325 i 335 K, introduint-se la corba de la mostra "as-prepared", per així poder veure millor la influència dels recuits a les temperatures mencionades; la corba corresponent a la temperatura de 335 K es superposa totalment amb la corba de la mostra "as-prepared", podent-se afirmar que per sobre d'aquesta última temperatura la mostra no relaxa com a mínim en un recuit de 1 hora. Notem, igual que fèiem pel recuit isòcron de 6 hores de la mostra 45 (10% at Ge), que la temperatura de 335 K correspon a una temperatura situada aproximadament a la segona meitat de la regió de transició vítria.

A la taula 14 s'hi poden observar els valors de l'entalpia de relaxació en funció de les temperatures de recuit per un temps de recuit constant de 1 hora per la mostra 50.

Taula 14.- Entalpia de relaxació en funció de la temperatura, en el recuit isòcron de 1h, per la mostra 50

T (K)	ΔH_r (J/g.at)
295	0
305	22
315	63
325	59
335	0

A continuació es presenta la figura 38 on s'hi representen les dades de la taula 14.

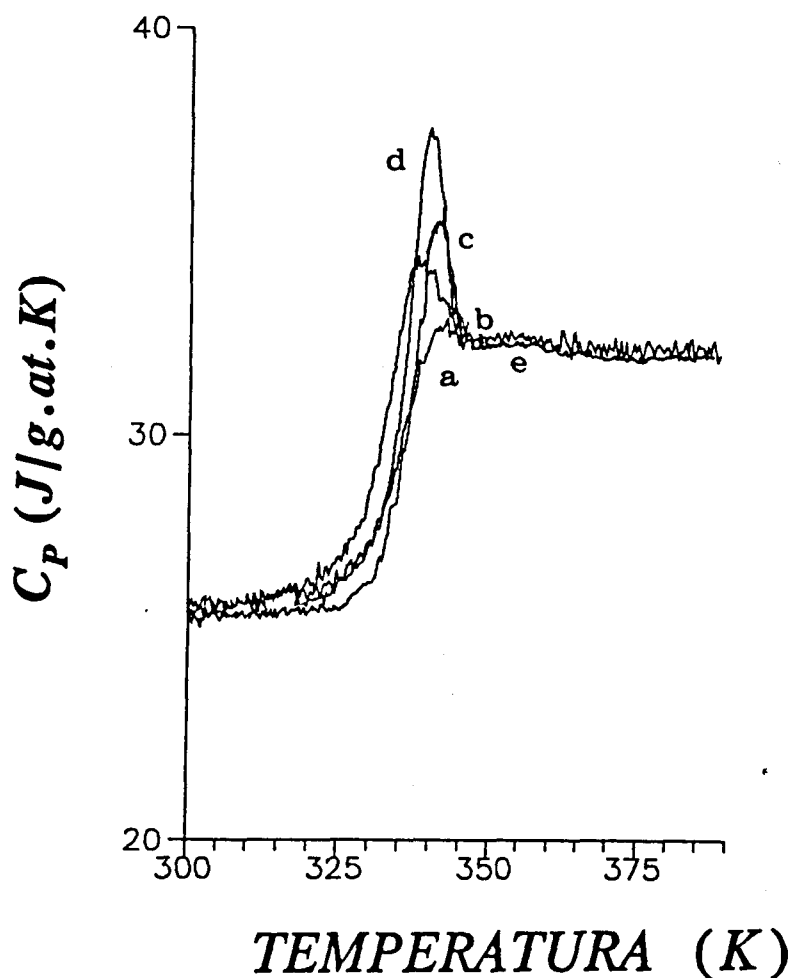


Fig 37.- Evolució del pic endotèrmic associat a la relaxació estructural en els recuits isòcrons (1h) realitzats sobre la mostra 50:

a) as-prepared (referència); b) 305 K;
c) 315 K; d) 325 K i e) 335 K.

A partir dels resultats obtinguts, podem adonar-nos que l'entalpia associada al procés de relaxació va creixent des de la temperatura de 295 K fins a la temperatura de 315 K, allà on es presenta el màxim, per decreixer progressivament des d'aquesta temperatura fins a la temperatura de 335 K. Per tant es pot afirmar que la mostra 50 presenta la màxima velocitat de relaxació a la temperatura de recuit de 315 K.

5.5.2 isoterms

En el gràfic 39 es mostra l'evolució de la calor específica davant la temperatura, obtinguda pel recuit isoterm a 315 K durant diferents temps. Els temps que s'han representat han estat: 1, 3, 8 i 15 h; s'ha inclòs aquí també la corba de la mostra "as-prepared", que correspon al temps de recuit de 0 h, per tal de mostrar millor l'evolució del procés. S'ha de dir que la corba associada al temps de recuit de 6 h es superposa pràcticament amb la corba de 8 h, per això, no s'ha representat.

Es pot veure en el gràfic 39 que el pic endotèrmic associat al procés de relaxació creix i es desplaça cap a temperatures més altes al anar augmentant el temps de recuit, igual que ens trobàvem per la mostra 45 (10% at Ge), assolint el seu valor màxim pel temps de recuit de 15 h. Com ja s'ha fet anteriorment, es presenta a continuació la taula 15 on es reflecteixen els valors de l'entalpia de relaxació en funció del temps de recuit per la temperatura de recuit constant de 315 K.

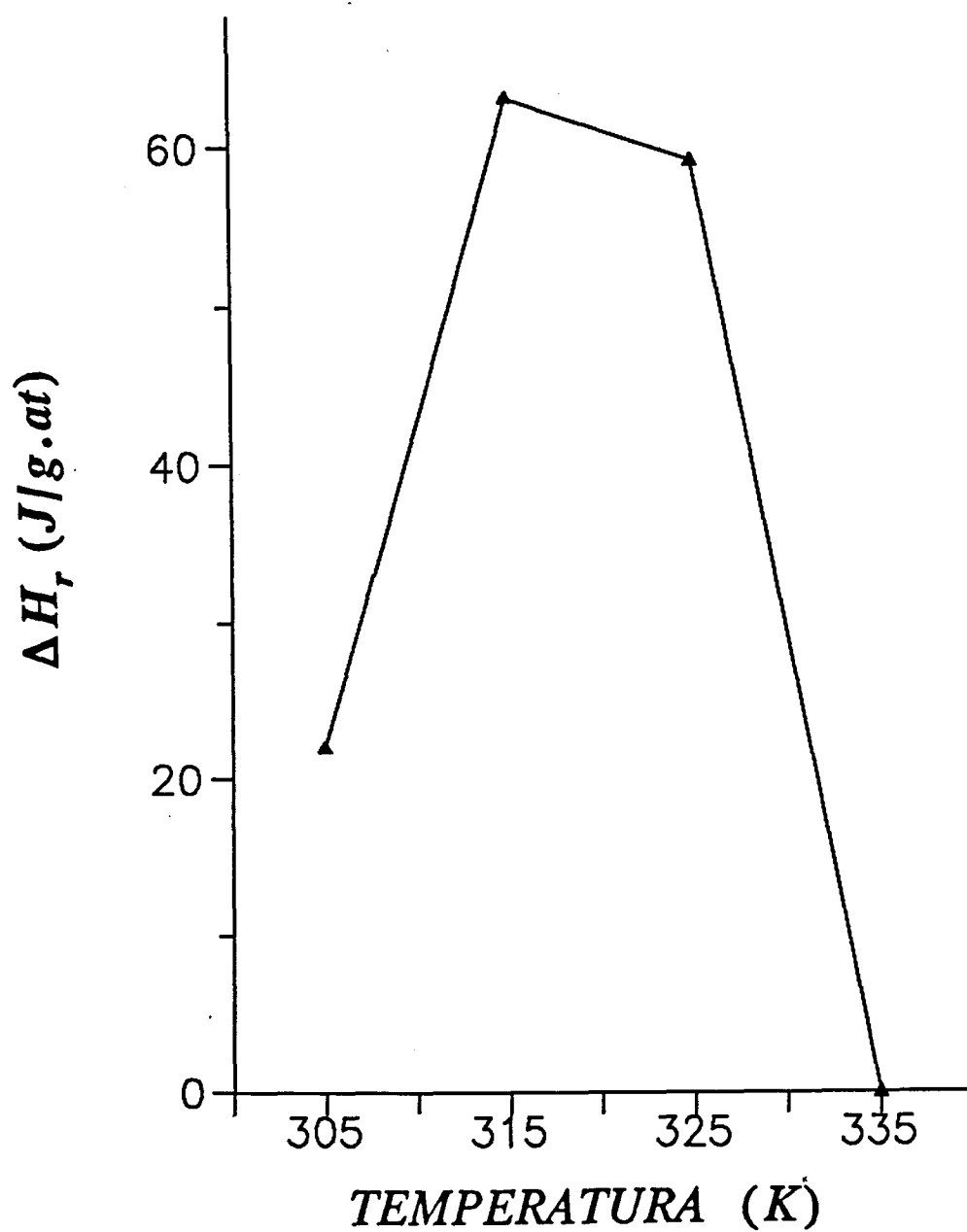


Fig 38.- Evolució de l'entalpia de relaxació en funció de la temperatura per la mostra 50 sotmesa a un recuit isòcron de 1 hora.

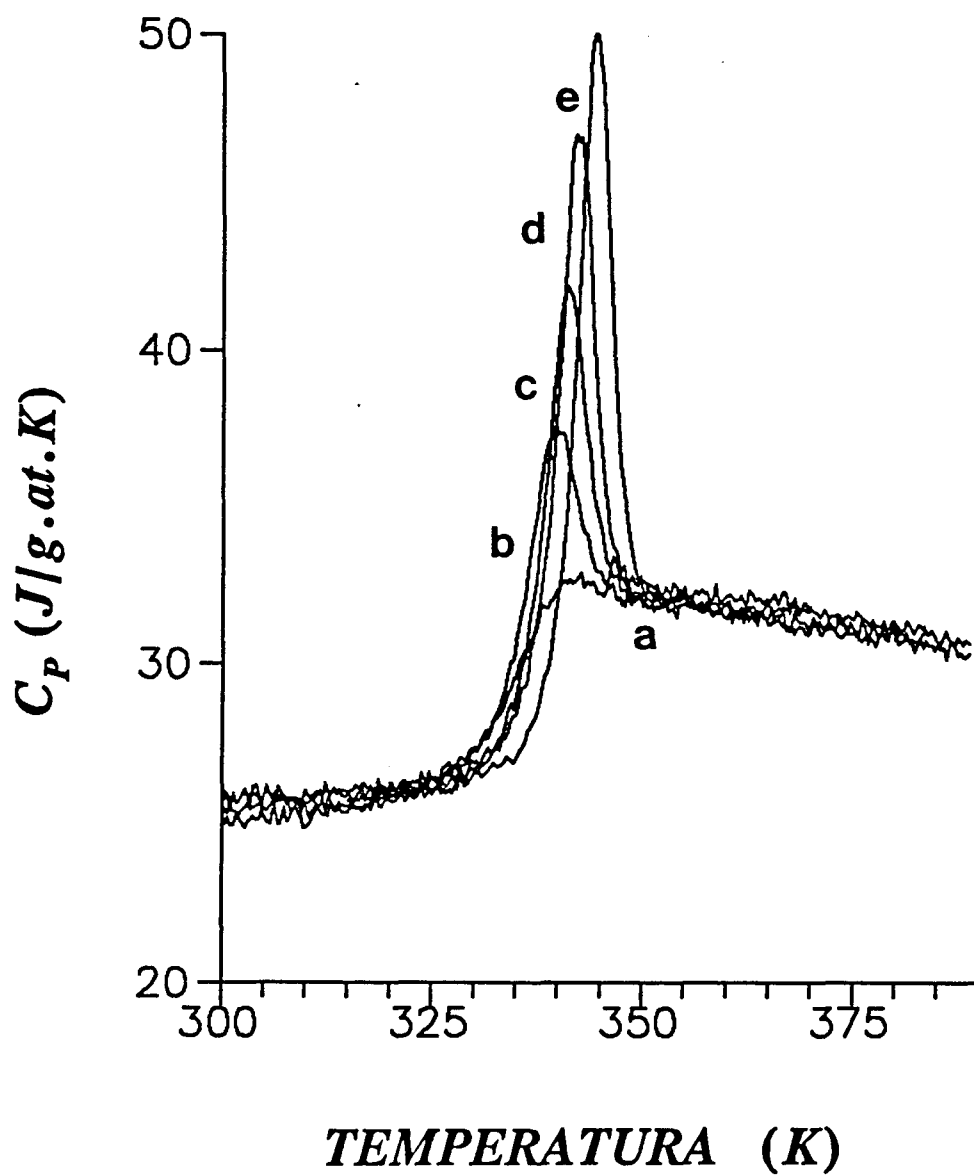


Fig 39.- Influència del temps de recuit a la temperatura de 315 K en la relaxació estructural de la mostra 50. Les corbes corresponents als temps de recuit de 0, 1, 3, 8 i 15 hores han estat etiquetades respectivament com a: a, b, c, d i e.

Taula 15.- Entalpia de relaxació en funció del temps de recuit per la temperatura de 315 K, per la mostra 50.

t (h)	ΔH_r (J/g.at)
0	0
0.25	26
0.5	42
1	63
3	99
6	142
8	154
15	165

Amb els valors de la taula 15 es constata el que hem dit anteriorment i a més podríem afirmar que en un temps de 15 h la mostra ha arribat pràcticament a la saturació.

Tot seguit es presenta el gràfic 40 on es representa la calor específica davant la temperatura corresponent al recuit isotherm a 305 K durant diferents temps. Els temps de recuit aquí representats han estat els de : 6, 13, 26 i 48 h introduint-se la corba de la mostra "as-prepared" per la mateixa raó que en els casos anteriors.

Observant el gràfic 40 ens adonem que el pic endotèrmic associat a la transició vítria, igual que en els casos anteriors, creix i es desplaça cap a temperatures més altes quan augmenta el temps de recuit, arribant a la saturació pel temps de recuit de 48 h. Tot seguit es mostren a la taula 16 els valors de l'entalpia de relaxació en funció del temps de recuit.

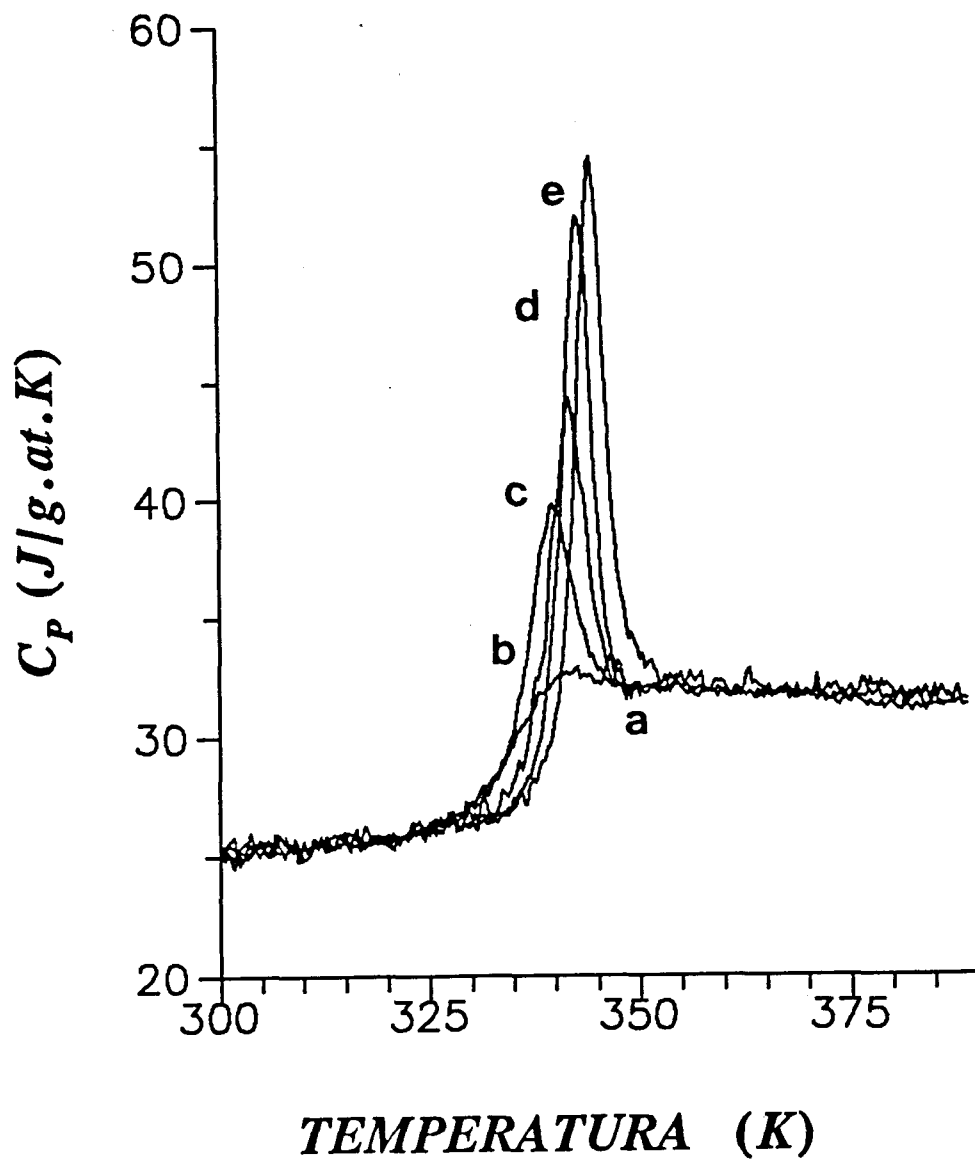


Fig 40.- Influència del temps de recuit a la temperatura de 305 K en la relaxació estructural de la mostra 50. Les corbes corresponents als temps de recuit de 0, 6, 13, 26 i 48 hores han sigut etiquetades respectivament com a: a, b, c, d i e.

Taula 16.- Entalpia de relaxació en funció del temps de recuit a la temperatura de 305 K, per la mostra 50.

t (h)	ΔH_r (J/g.at)
0	0
0.5	13
1	22
3	58
6	78
8	93
13	123
20	147
26	190
40	204
48	206

Amb la taula 16 es comprova el que s'ha comentat amb anterioritat, veiem doncs que el valor de l'entalpia de relaxació més elevat correspon al temps de recuit de 8h.

Per poder comparar el comportament de la mostra 50 davant de les temperatures de recuit de 315 i 305 K durant diferents temps, es presenta, igual que es va fer per la mostra 45 (10% at Ge), en un gràfic de la figura 41 l'entalpia de relaxació reduïda, $\Delta H/\Delta H_{\infty}$, en front del temps reduït $t/t_{0.5}$.

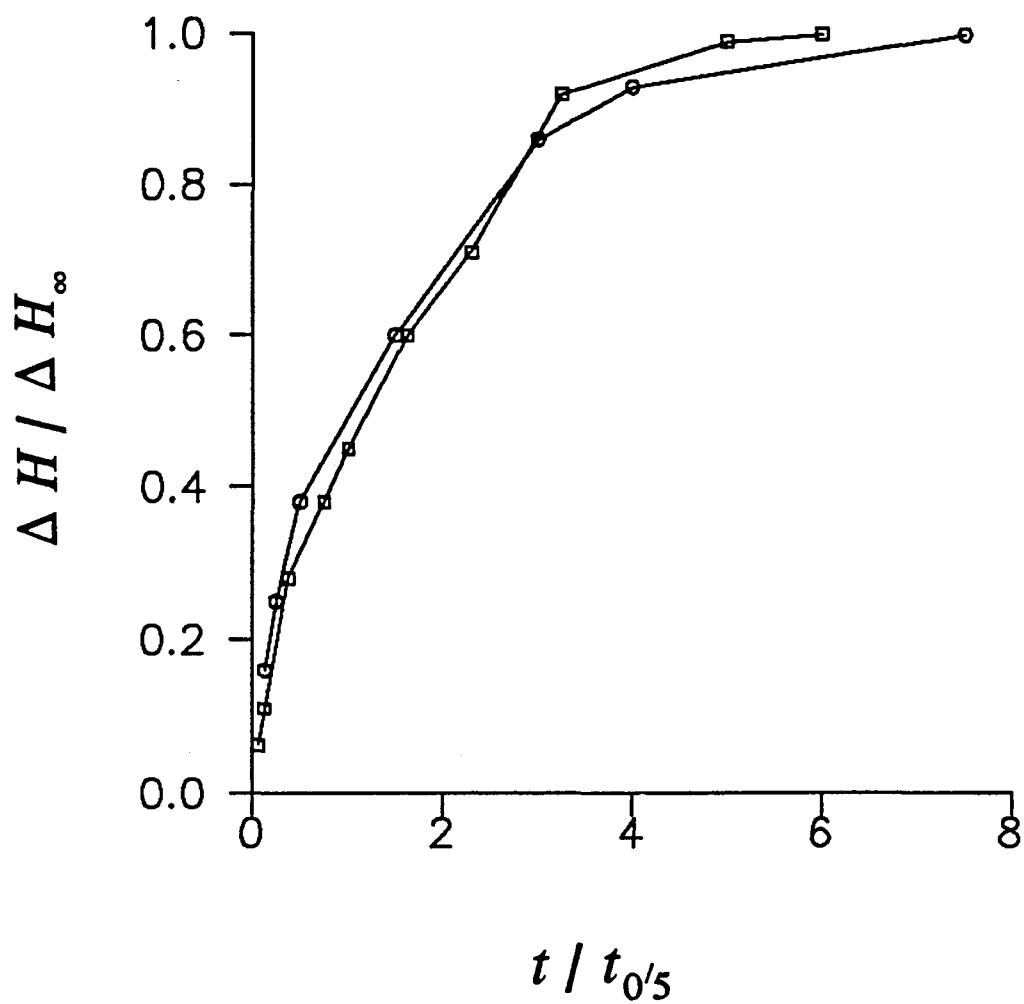


Fig 41.- Entalpia de relaxació reduïda, $\Delta H / \Delta H_{\infty}$, en front del temps reduït $t/t_{0.5}$ en els recuits fets a dues temperatures, per la mostra 50.

5.6 ESTUDI DE LA MOSTRA DE COMPOSICIÓ DE 0% EN GE:

5.6.1 isòcrones

En aquest apartat s'exposen els resultats obtinguts en els recuits isòcrona durant el temps de recuit de 1 hora duts a terme per la mostra 60.

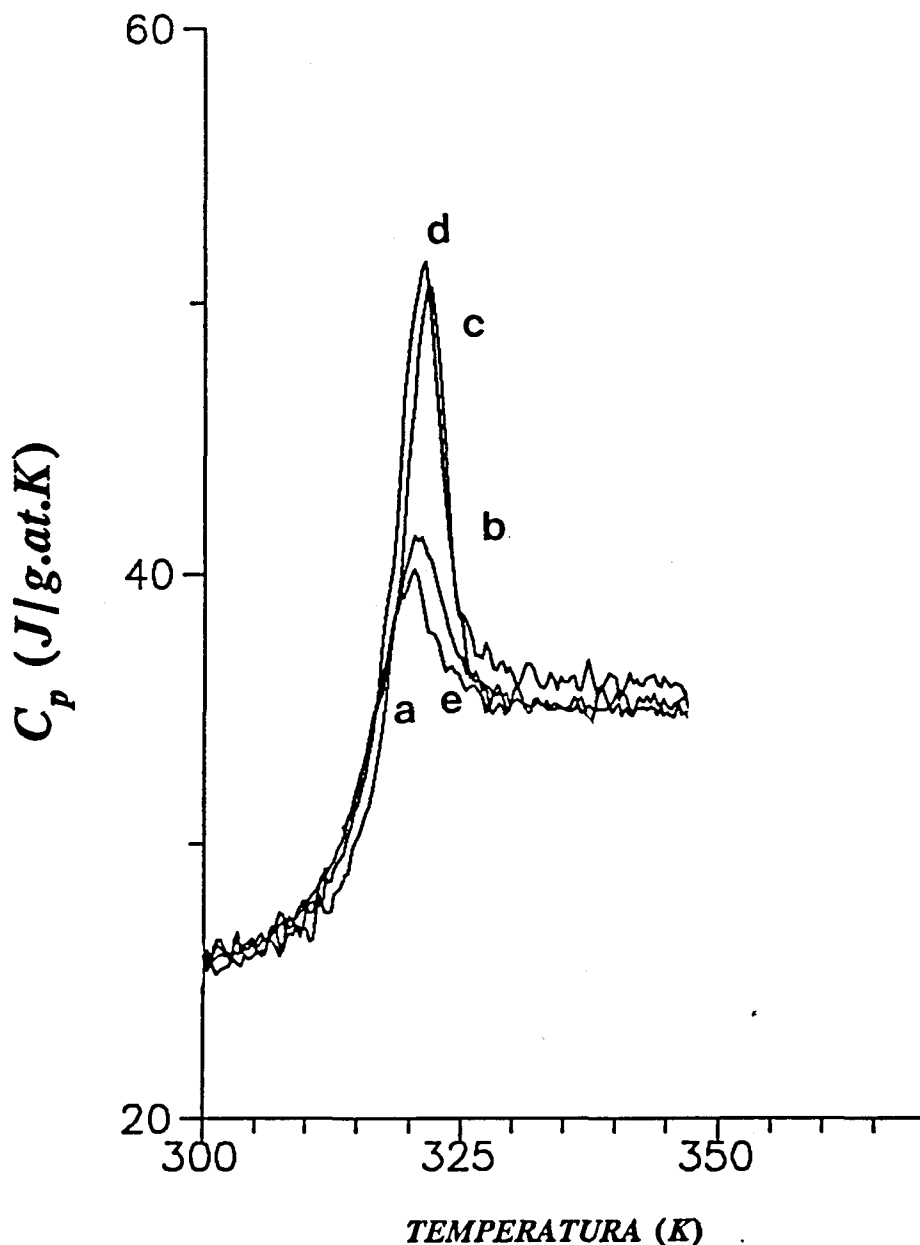


Fig 42.- Evolució del pic endotèrmic associat a la relaxació estructural en els recuits isòcrona (1h) realitzats sobre la mostra 60:

a) as-prepared (referència); b) 285 K;
c) 295 K; d) 305 K i e) 315 K.

A la figura 42 pot observar-se la influència de la temperatura en el procés de relaxació. En aquest gràfic s'hi representen les corbes associades a les temperatures de recuit de 285, 295, 305 i 315 K, introduint-se la corba de la mostra "as-prepared" com ja s'ha vingut fent en els casos anteriors. La corba corresponent a la temperatura de 315 K es superposa totalment amb la corba de la mostra "as-prepared", podent-se afirmar que per sobre d'aquesta última temperatura la mostra no relaxa com a mínim en un recuit de 1 hora. Notem que la temperatura de 315 K, igual que s'ha fet en els casos anteriors, correspon a una temperatura situada aproximadament a la segona meitat de la regió de transició vítria.

A la taula 17 s'hi poden observar els valors de l'entalpia de relaxació en funció de les temperatures de recuit per un temps de recuit constant de 1 hora per la mostra 60.

Taula 17.- Entalpia de relaxació en funció de la temperatura, en el recuit isòcron de 1 h, per la mostra 60.

T (K)	ΔH_r (J/g.at)
285	25
295	69
305	79
315	0

A continuació es presenta la figura 43 on s'hi representen les dades de la taula 17.

A partir dels resultats obtinguts, podem adonar-nos que l'entalpia associada al procés de relaxació va creixent des de la temperatura de 285 K fins a la temperatura de 305 K, allà on es presenta el màxim, baixant fins a un valor de zero per la temperatura de 315 K. Per tant es pot afirmar que la mostra 60 presenta la màxima velocitat de relaxació a la temperatura de recuit de 305 K.

5.6.2 isoterme

En el gràfic 44 es mostra l'evolució de la calor específica davant la temperatura, obtinguda pel recuit isotherm a 285 K durant diferents temps. Els temps que s'han representat han estat els de: 1, 3, 6, 8, 15 i 22 h, introduint-se la corba de la mostra "as-prepared" per la mateixa raó que en els casos anteriors.

Es pot veure en el gràfic 44 que el pic endotèrmic associat al procés de relaxació, igual que ja havíem vist per les altres composicions estudiades, creix i es desplaça cap a temperatures més altes al anar augmentant el temps de recuit, assolint el seu valor màxim pel temps de recuit de 22 h. Com ja és habitual, es presenta a continuació la taula 18 on es reflecteixen els valors de l'entalpia de relaxació en funció del temps de recuit per la temperatura de recuit constant de 285 K.

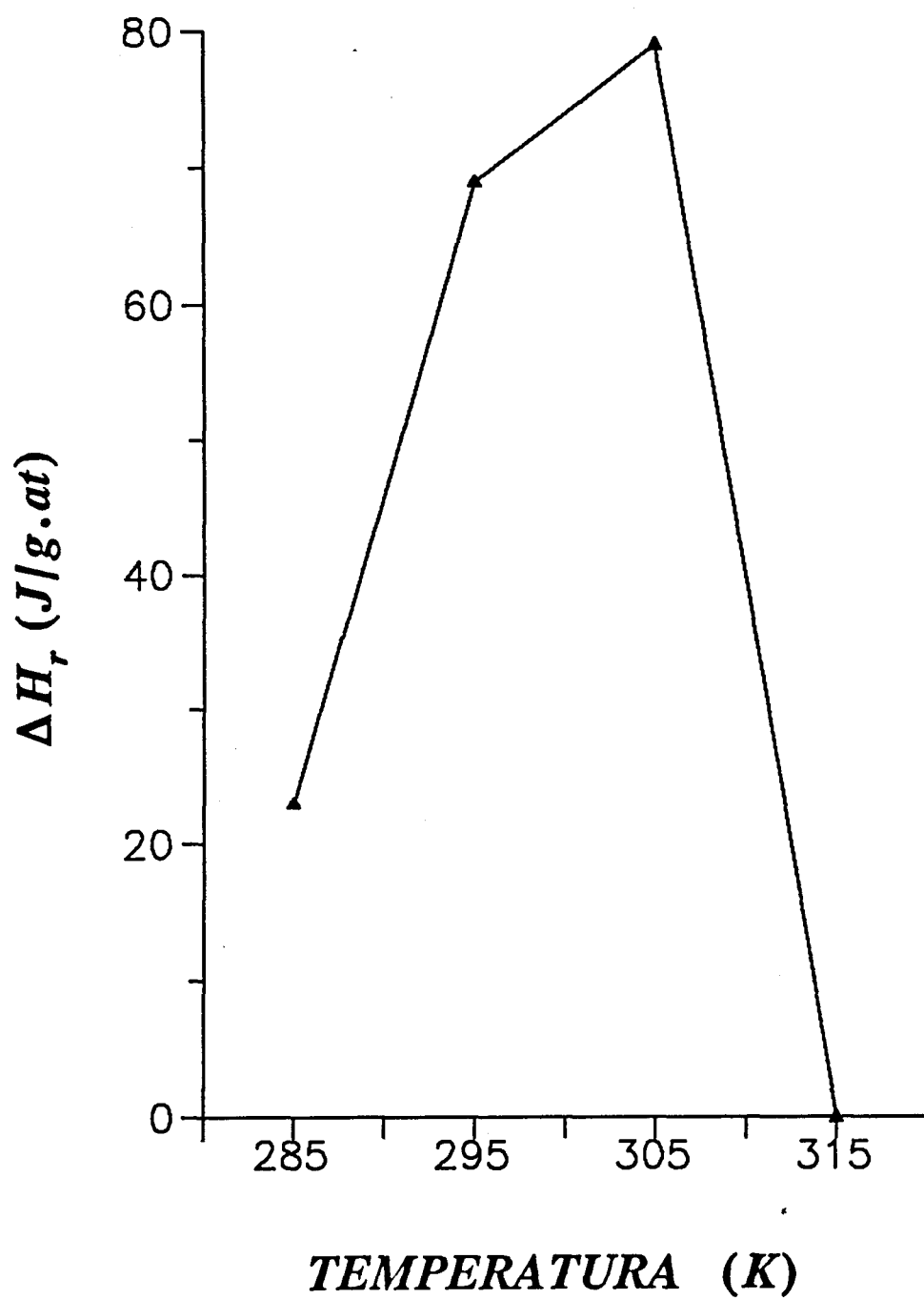


Fig 43.- Evolució de l'entalpia de relaxació en funció de la temperatura per la mostra 60 sotmesa a un recuit isòcron de 1 hora.

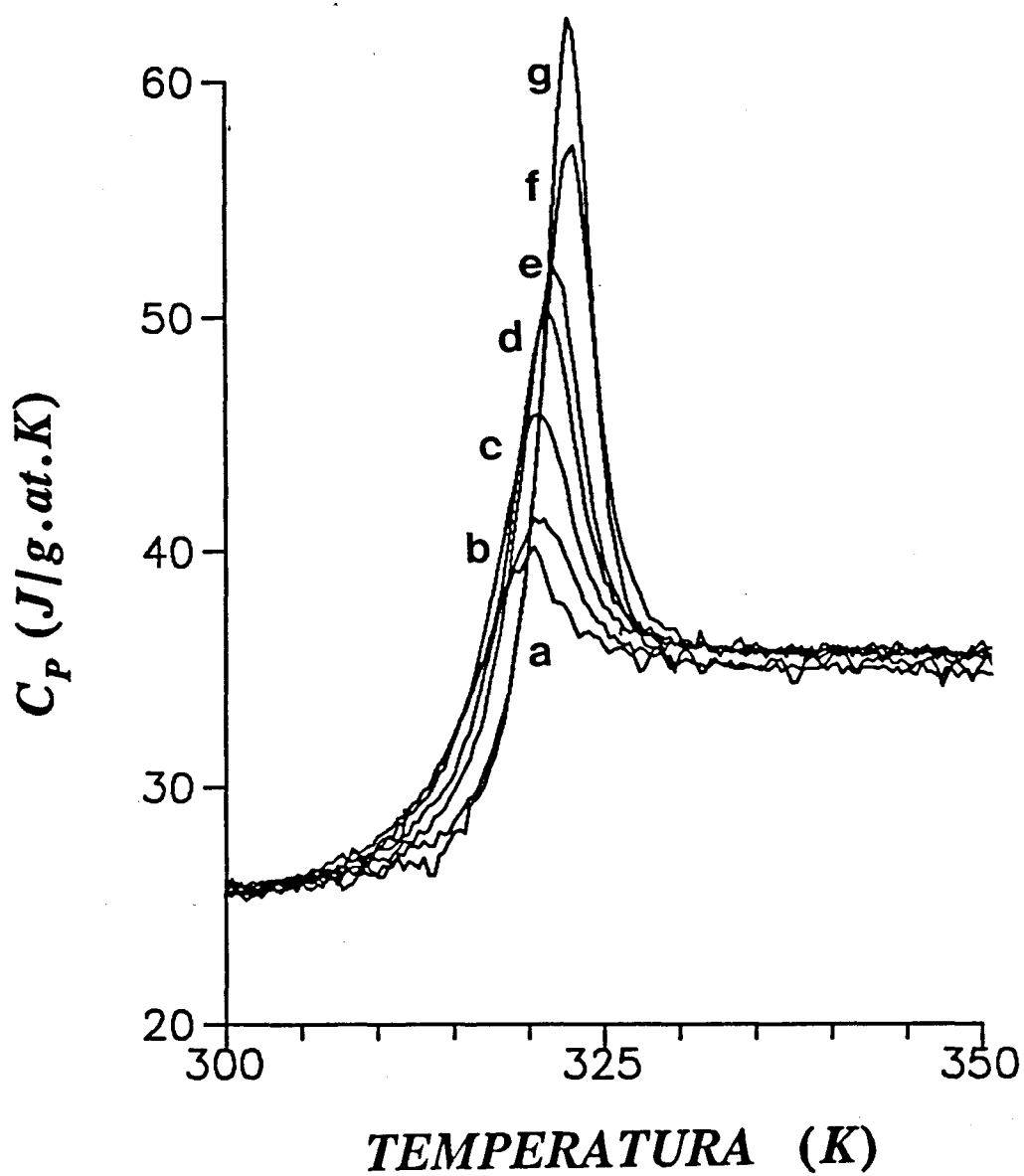


Fig 44.- Influència del temps de recuit a la temperatura de 285 K en la relaxació estructural de la mostra 60. Les corbes corresponents als temps de recuit de 0, 1, 3, 6, 8, 15 i 22 hores han sigut etiquetades respectivament com a: a, b, c, d, e, f i g.

Taula 18.- Entalpia de relaxació en funció del temps de recuit a la temperatura de 285 K, per la mostra 60.

t (h)	ΔH_r (J/g.at)
0	0
0.5	17
1	25
3	48
4	53
6	68
8	80
15	113
22	121

Els valors de la taula 18 ratifiquen el que hem dit anteriorment, veiem doncs que el valor de l'entalpia de relaxació més elevat correspon al temps de recuit de 22 h.

A continuació es presenta el gràfic 45 on es representa la calor específica davant la temperatura corresponent al recuit isoterm a 295 K durant diferents temps. Els temps de recuit aquí representats han estat els de: 1, 3, 6 i 8 h, introduint-se la corba de la mostra "as-prepared".

Observant el gràfic 45 podem veure aquí també el creixement i desplaçament cap a temperatures més altes del pic endotèrmic associat a la transició vítria, quan augmenta el temps de recuit, arribant gairebé a la saturació pel temps de recuit de 8 h. Tot seguit es mostren a la taula 19 els valors de l'entalpia de relaxació en funció del temps de recuit.

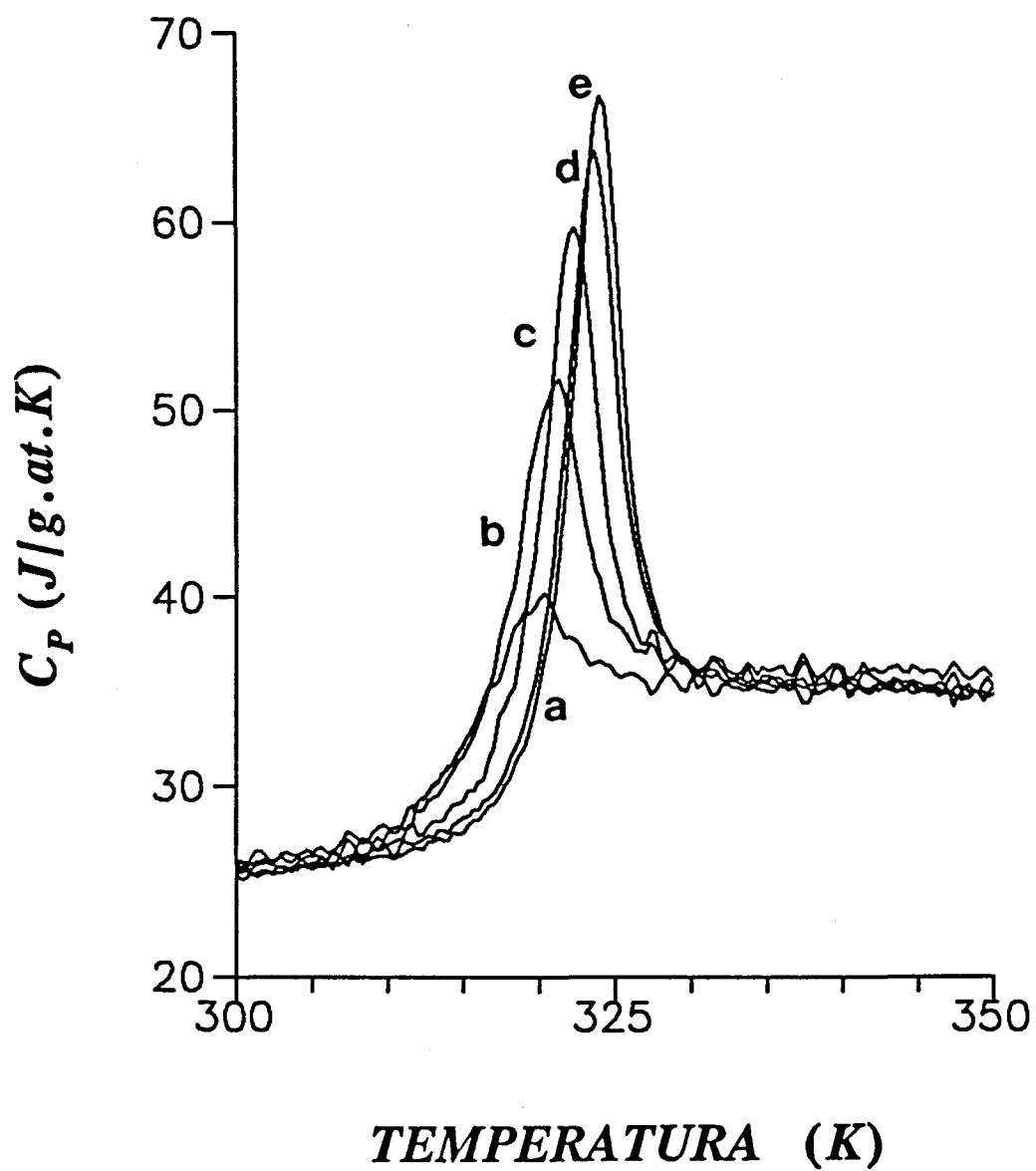


Fig 45.- Influència del temps de recuit a la temperatura de 295 K en la relaxació estructural de la mostra 60. Les corbes corresponents als temps de recuit de 0, 1, 3, 6 i 8 hores han estat etiquetades respectivament com a: a, b, c, d i e.

Taula 19.- Entalpia de relaxació en funció del temps de recuit a la temperatura de 295 K, per la mostra 60.

t (h)	ΔH_r (J/g.at)
0	0
0.25	41
0.5	53
1	69
3	117
5	144
6	149
8	153

Amb els valors de la taula 19 es comprova el que s'ha comentat amb anterioritat, veiem doncs que el valor de l'entalpia de relaxació més elevat correspon al temps de recuit de 8 h.

A continuació es pot veure en el gràfic 46 la representació de la calor específica davant la temperatura corresponent al recuit isoterm a 305 K durant diferents temps. Els temps de recuit aquí representats han estat els de: 1 i 6 h, introduint-se la corba de la mostra "as-prepared". S'ha de dir que en aquest gràfic no s'han representat les corbes associades als temps de recuit de 0.5 i 3 h, ja que la primera es superposa pràcticament amb la corba del temps de recuit de 1 h, i la segona es superposa pràcticament amb la corba del temps de recuit de 6 h.

Observant el gràfic 46 ens adonem que el pic endotèrmic associat al procés de relaxació, igual que en els casos anteriors, creix i es desplaça cap a temperatures més altes quan augmenta el temps de recuit, arribant gairebé a la saturació pel temps de recuit de 6 h. Tot seguit es mostren a la taula 20 els valors de l'entalpia de relaxació en funció del temps de recuit.

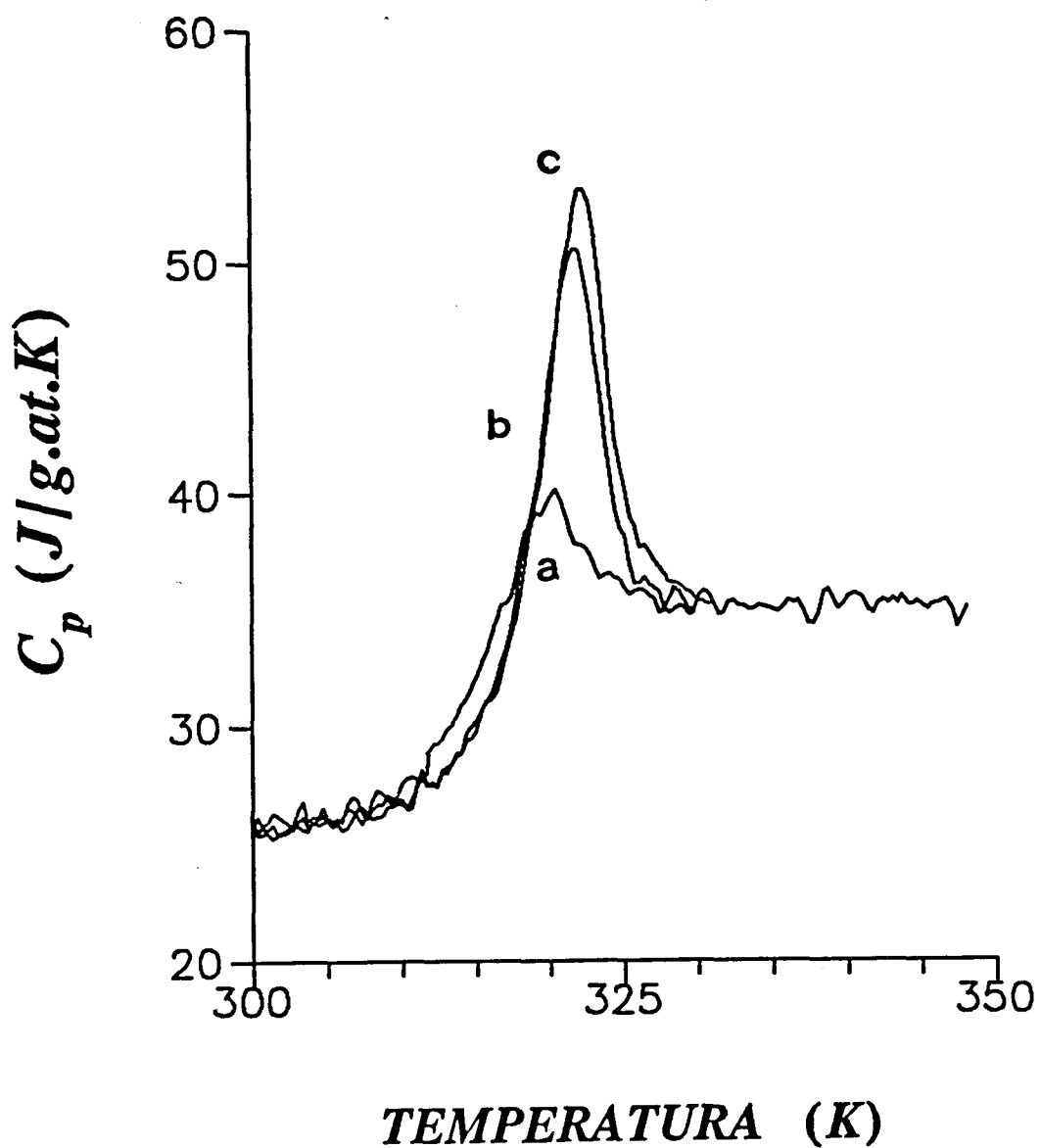


Fig 46.- Influència del temps de recuit a la temperatura de 305 K en la relaxació estructural de la mostra 60. Les corbes corresponents als temps de recuit de 0, 1 i 6 hores han sigut etiquetades respectivament com a: a, b i c.

Taula 20.- Entalpia de relaxació en funció del temps de recuit per la temperatura de 305 K, per la mostra 60.

t (h)	ΔH_r (J/g.at)
0	0
0.25	46
0.5	62
1	79
3	82
6	86

Amb els valors de la taula 20 es constata el que hem dit anteriorment i a més ens adonem que la diferència en l'entalpia de relaxació corresponent als temps de recuit de 3 i 6 h és molt petita, indicant això que en un temps de 6 h la mostra ha arribat pràcticament a la saturació.

Per poder comparar el comportament de la mostra 60 davant de les temperatures de recuit de 285, 295 i 305K durant diferents temps, es presenta com ja s'ha vingut fent per totes les composicions estudiades, en un gràfic de la figura 47 l'entalpia de relaxació reduïda, $\Delta H/\Delta H_{\infty}$, en front del temps reduït $t/t_{0.5}$.

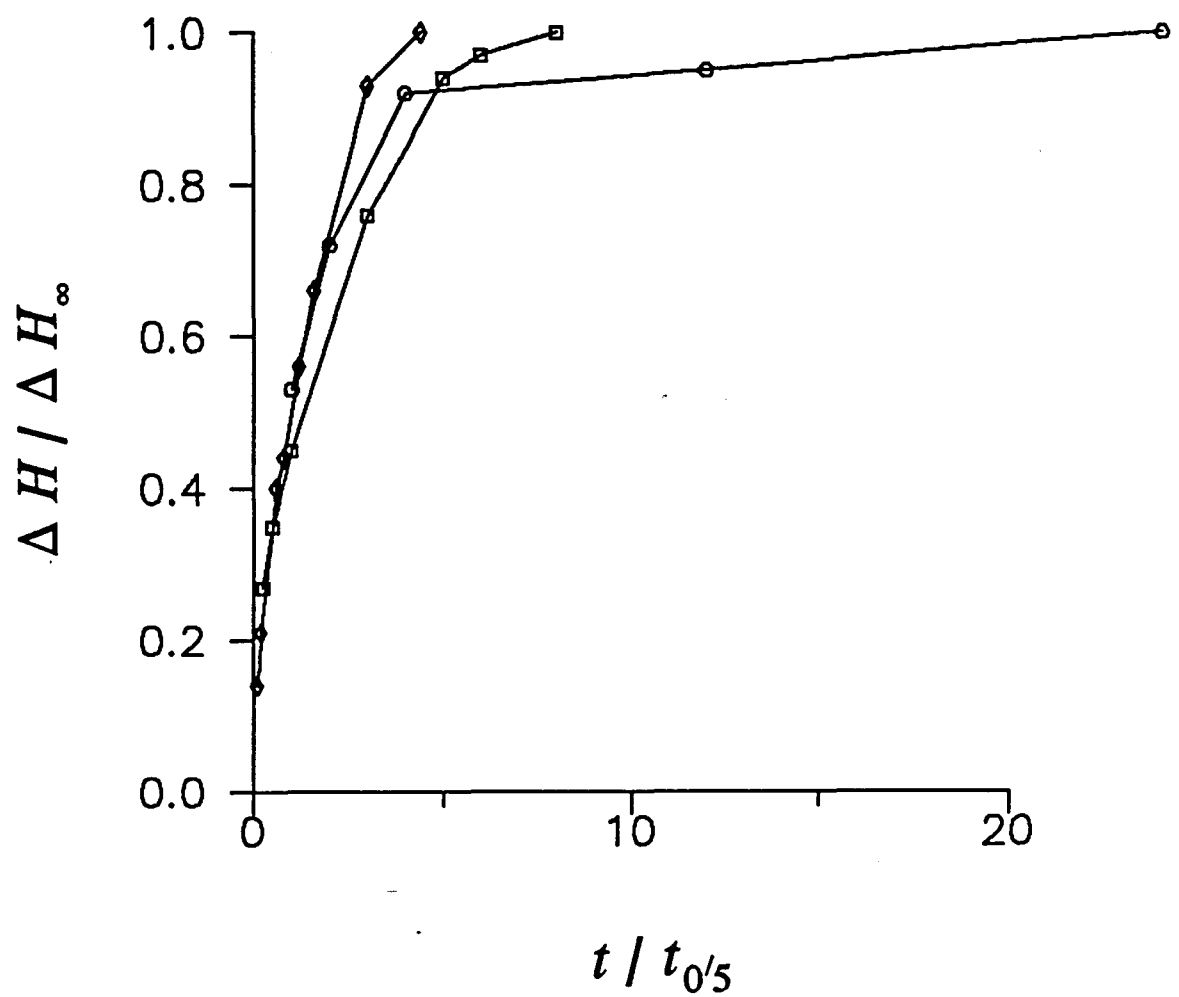


Fig 47.- Entalpia de relaxació reduïda, $\Delta H / H_{\infty}$, en front del temps reduït $t / t_{0.5}$ en els resultats fets a tres temperatures, per la mostra 60.

6.- INTERPRETACIÓ DELS RESULTATS EXPERIMENTALS

El conjunt de resultats obtinguts mostra la complexitat del comportament vitri dels aliatges del sistema Ge-Se rics en Se. Anem a passar revista a continuació a aquests resultats i extreurem les conclusions que correspongui.

6.1 INFLUÈNCIA DE LA COMPOSICIÓ

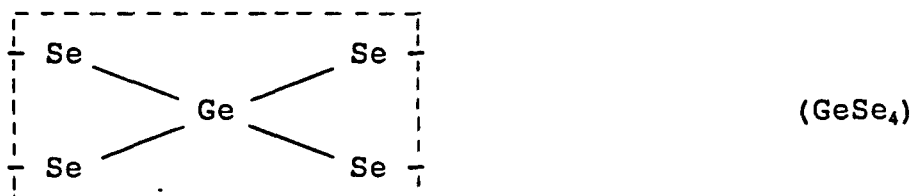
Una primera constatació que s'imposa és que aquests materials són bons formadors de vidre ja que es poden preparar per trempa a l'aire. No obstant el seu comportament depèn de la composició i aquest estudi mostra que hi ha dos aspectes diferents: i) variació de la temperatura de transició vítria; ii) diferent relaxació estructural.

Respecte a la temperatura de la transició vítria la taula 4 reflecteix que l'inici de la transició generalment augmenta amb el contingut en germani. Es poden evocar dos tipus d'arguments per justificar aquesta variació de la temperatura de transició vítria en funció de la composició. El primer és macroscòpic, d'origen termodinàmic, i fa referència a la variació de la temperatura de líquidus en funció de la composició per aquestes mostres. En la figura 11 es presentava el diagrama de fases del sistema. Allà es pot veure que la temperatura de líquidus passa de 490 K per l'eutèctic ric en Se fins a 1013 K per la composició estequiomètrica GeSe_2 . Si tenim en compte que el vidre és fonamentalment un líquid congelat no sorprendrà que la temperatura de la transició vítria tingui un comportament anàleg a la temperatura de líquidus, com és freqüent en molts vidres. També s'ha de considerar que per les mostres "as-quenched" l'inici de la transició té lloc més tard que per les mostres "as-prepared". Això cal atribuir-ho al fet

que la velocitat de refredament per obtenir el vidre és més lenta per les mostres "as-prepared" que per les mostres "as-quenched" i per tant el corriment de la temperatura de transició reflecteix aquest fet. Així, quant més lenta sigui la velocitat de refredament utilitzada, més baixa serà la temperatura de la transició vítria, ampliant-se la zona de líquid sotarrefredat cap a les baixes temperatures.

Un segon tipus d'argument per justificar la tendència general de la temperatura de transició vítria a augmentar amb el contingut en germani és d'origen microscòpic. Com s'ha assenyalat en el capítol 3, l'estructura dels vidres de Ge-Se és de tipus covalent on els nombres de coordinació del Se i el Ge són respectivament de 2 i 4. Aquesta estructura és idèntica, a curt abast, a la que presenten els dos elements en fase cristal·lina i també la que presenta el compost GeSe_2 cristal·lí. Així doncs si pensem amb el seleni pur en estat vitri aquest estarà format per fibres microscòpiques obtingudes al posar un seleni a darrera l'altre. En estat cristal·lí també es presenten aquestes fibres però aleshores estan ben ordenades entre sí i formen una estructura exagonal. Una altra possibilitat és que les fibres es tanquin sobre sí mateixes formant-se anells. La varietat alotròpica monoclínic del Se està construïda a base d'anells que tenen vuit àtoms de Se cadascuna. Considerem de nou el vidre però ara no el seleni pur sinó introduint àtoms de Ge. Aquests àtoms de Ge, al tenir un nombre de coordinació de 4 permeten que les fibres es creuin amb un punt comú allà on es troba l'àtom de Ge. Aleshores a mesura que augmenta la quantitat de Ge l'entremat de fibres entrecreuades és més abundant i per tant el sòlid resultant és més rígid. D'aquí que la temperatura de la transició vítria, que d'alguna manera mesura la rigidesa de l'entremat vitri, augmenti amb el contingut de Ge.

Hi ha una excepció a aquest comportament general en funció de la composició. Tal com s'ha indicat en el capítol precedent l'aliatge vitri de $\text{Ge}_{17,5}\text{Se}_{82,5}$ té una temperatura de transició vítria més alta que la de l'aliatge de $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ (veure taula 4 i fig.24). No s'ha estudiat detalladament el comportament per mostres amb contingut més elevat en Ge de tal manera que no es pot descartar cap de les dues hipòtesis següents: a) l'aliatge $\text{Ge}_{17,5}\text{Se}_{82,5}$ té una transició vítria més alta del normal; b) l'aliatge $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ té una transició vítria més baixa del normal. Des d'un punt de vista microscòpic (estructural) la segona hipòtesi sembla prou raonable ja que per l'estequiometria GeSe_4 l'ordre a curt abast es podria explicar amb un únic tipus d'unitat estructural, a saber:



el que donaria un caràcter excepcional a l'aliatge amb aquesta composició. Per altra banda, en Phillips (Phillips (1979)) ha demostrat que els vidres de Ge-Se amb un contingut superior al 20% en Ge són mecànicament inestables, la qual cosa marca que hi ha una modificació de la rigidesa de l'enllaç que pot influir en el valor de la temperatura de transició vítria.

El segon aspecte important a destacar del comportament vitri en funció de la composició és el que fa referència a la relaxació estructural. Una primera estimació de la importància de la relaxació estructural d'aquests vidres s'obté al comparar l'evolució de la calor específica al voltant de la temperatura de la transició vítria per les mostres "as-quenched" i per les mostres "as-prepared". Les mostres "as-quenched" s'han mantingut a temperatura ambient

el temps suficient per tal que tingui lloc la relaxació cap a estats d'equilibri més estables. Al contrari, les mostres "as-prepared" s'analitzen immediatament després de ser obtingudes i per tant no han tingut temps per a relaxar. Així doncs, qualsevol diferència entre elles és fonamentalment deguda a la relaxació estructural. En les figures 18 a 23 incloses es mostra l'evolució de la calor específica en funció de la temperatura per ambdós tipus de mostra al anar augmentant el contingut en Ge. Encara que no es pugui establir una relació quantitativa entre els diferents aliatges, només a partir d'aquests resultats es pot concloure que la relaxació estructural a temperatura ambient decreix bruscament quan el contingut en Ge supera el 15% at.

6.2 ANÀLISI DETALLADA DE LA RELAXACIÓ ESTRUCTURAL

Donat que la temperatura de la transició vítria canvia d'una composició a l'altra calia pensar que la temperatura ambient era una temperatura adequada per a la relaxació estructural d'alguna composició mentre que d'altres composicions podien necessitar temperatures més altes o més baixes per a poder relaxar. Els resultats experimentals presentats a les figures 26 a 28 indiquen que: i) a la temperatura de 255 K no s'observa relaxació inclòs després d'un temps d'estada a aquesta temperatura durant dos mesos; ii) si es mantenen les mostres durant aquest mateix interval de temps a 303 K aleshores la relaxació és important per les mostres $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$ i $\text{Ge}_{15}\text{Se}_{85}$ essent més forta per la primera; iii) la mateixa estada a 323 K produeix un reforçament de la relaxació observada a 303 K. Així doncs queda palesa la particularitat de l'aliatge $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$ ja que és el que presenta una major relaxació estructural a temperatures per sota de la transició vítria (dintre de les composicions estudiades)

6.2.1 Influència de la temperatura en recuits isòcrons

Com ja s'ha explicat en el capítol precedent, si es realitza un recuit isòcron de 6 hores a temperatures diferents sobre l'aliatge de $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$ s'obté la figura 30 (A i B), en la que s'observa que per a temperatures per sota de 250 K no hi ha relaxació apreciable, així com tampoc n'hi ha per temperatures per sobre de 390 K. Recordem que aquesta última temperatura és inferior però molt propera a la temperatura de fi de transició vítria, el que confirma el fet que el líquid sotarrefredat està sempre en un estat totalment relaxat. En l'interval de temperatures entre 250 i 390 K s'observa una relaxació que es pot quantificar amb la mesura de l'entalpia de relaxació ΔH_r . Aquesta última és màxima a la temperatura de 345 K, el que vol dir que a aquesta temperatura la velocitat de relaxació és la més elevada, si prenem com a referència un recuit de 6 hores.

Si es realitza un recuit isòcron de 1 hora a temperatures diferents sobre l'aliatge de $\text{Ge}_3\text{Se}_{97}$ s'obté la figura 37, en la que s'observa que per a temperatures per sota de 300 K no hi ha relaxació apreciable, així com tampoc n'hi ha per temperatures per sobre de 335 K. En l'interval de temperatures entre 300 i 335 K s'observa una relaxació quantificada amb la mesura de l'entalpia de relaxació ΔH_r , assolint aquesta el seu valor màxim a la temperatura de 315 K, la qual cosa comporta que a aquesta temperatura la velocitat de relaxació és la més elevada, si prenem ara com a referència un recuit de 1 hora.

Finalment, si es realitza un recuit isòcron de 1 hora a temperatures diferents sobre la mostra de seleni pur s'obté la figura 42, en la que s'observa que per a temperatures per sota de 280 K no hi ha relaxació apreciable, així com tampoc n'hi ha per temperatures per sobre de 315 K. En l'interval de temperatures entre 280 i 315 K s'observa una relaxació quantificada també amb la

mesura de l'entalpia de relaxació ΔH_r , assolint aquesta el seu valor màxim a la temperatura de 305 K, el que vol dir que a aquesta temperatura la velocitat de relaxació és la més elevada, si prenem com a referència un recuit de 1 hora.

6.2.2 influència del temps en recuits isoterms

Com que tenim un fenomen de relaxació, cal esperar que la velocitat de relaxació sigui molt gran en els primers instants del recuit i que després vagi disminuint fins arribar a una velocitat nul·la quan hi ha saturació o relaxació total. A fi i efecte de veure com s'arriba a la saturació és preferible analitzar el fenomen en un recuit isoterm. Aquests resultats s'han exposat a les taules 10, 11, 12 i 13 per recuits fets a temperatures respectives de 323, 338, 345 i 353 K per la mostra 45 (10% at Ge), a les taules 15 i 16 per recuits fets a temperatures respectives de 315 i 305 K per la mostra 50 (5% at Ge), i a les taules 18, 19 i 20 per recuits fets a temperatures respectives de 285, 295 i 305 K per la mostra 60 (0% at Ge). També en les figures 36, 41 i 47 per les mostres 45, 50 i 60 respectivament. En la figura 36 s'aprecia que, efectivament, per temps petits la velocitat de relaxació és molt gran i després disminueix a mesura que el temps augmenta tendint cap a zero per temps superiors a $30 t_{0,5}$. Una única corba pot utilitzar-se per descriure el comportament isoterm a les quatre temperatures de 323, 338, 345 i 353 K, sempre i quan, com a la figura, s'utilitzin coordenades reduïdes. El que sí varia en funció de la temperatura és ΔH_m i $t_{0,5}$. Així els valors respectius de ΔH_m a 323, 338, 345 i 353K són de 325, 422, 237 i 156 J/g.at mentre que els valors respectius de $t_{0,5}$ són 48, 24, 4.2 i 1 h. És a dir, es necessita un temps unes cinquanta

vegades més gran a 323 K que a 353 K per obtenir una entalpia de relaxació igual a la meitat de l'entalpia total de relaxació possible a aquella temperatura encara que correspongui a un valor de ΔH_m més gran a 323 que a 353K.

S'ha de dir també, que el valor de ΔH_m a 338 K és superior que el valor corresponent a 323 K, la qual cosa mostra la complexitat de la relaxació estructural.

Seguint el mateix procediment que s'ha dut a terme per la mostra 45 (10% at Ge), per la mostra 50 (5% at Ge) els valors respectius de ΔH_m a 315 i 305 K són de 165 i 206 J/g.at mentre que els valors respectius de $t_{0,5}$ són de 2 i 8 h. És a dir, es necessita un temps unes quatre vegades més gran a 305 K que a 315 K per obtenir una entalpia de relaxació igual a la meitat de l'entalpia total de relaxació possible a aquella temperatura encara que correspongui a un valor de ΔH_m més gran a 305 que a 315K.

Igual que s'ha fet per les dues mostres anteriors, per la mostra 60 (0% at Ge) els valors respectius de ΔH_m a 285, 295 i 305 K són de 121, 153 i 86 J/g.at mentre que els valors respectius de $t_{0,5}$ són 5, 2 i 0.25 h. És a dir, es necessita un temps unes vint vegades més gran a 285 K que a 305 K per obtenir una entalpia de relaxació igual a la meitat de l'entalpia total de relaxació possible a aquella temperatura encara que correspongui a un valor de ΔH_m més gran a 285 que a 305 K.

S'ha de dir també que per la mostra 60 (0% at Ge) es repeteix el mateix fet que per la mostra 45 (10% at Ge). És a dir, que el valor de ΔH_m a 295 K és superior que el valor corresponent a 285 K, la qual cosa mostra una altra vegada la complexitat de la relaxació estructural.

a) El valor de ΔH_r augmenta al disminuir la temperatura, excepte pels recuits a més baixa temperatura.

b) La velocitat de relaxació augmenta amb la temperatura de recuit.

De manera esquemàtica, es pot representar el comportament de la variació de l'entalpia de relaxació davant el logaritme del temps de recuit isoterm, tal com s'indica a la figura 48.

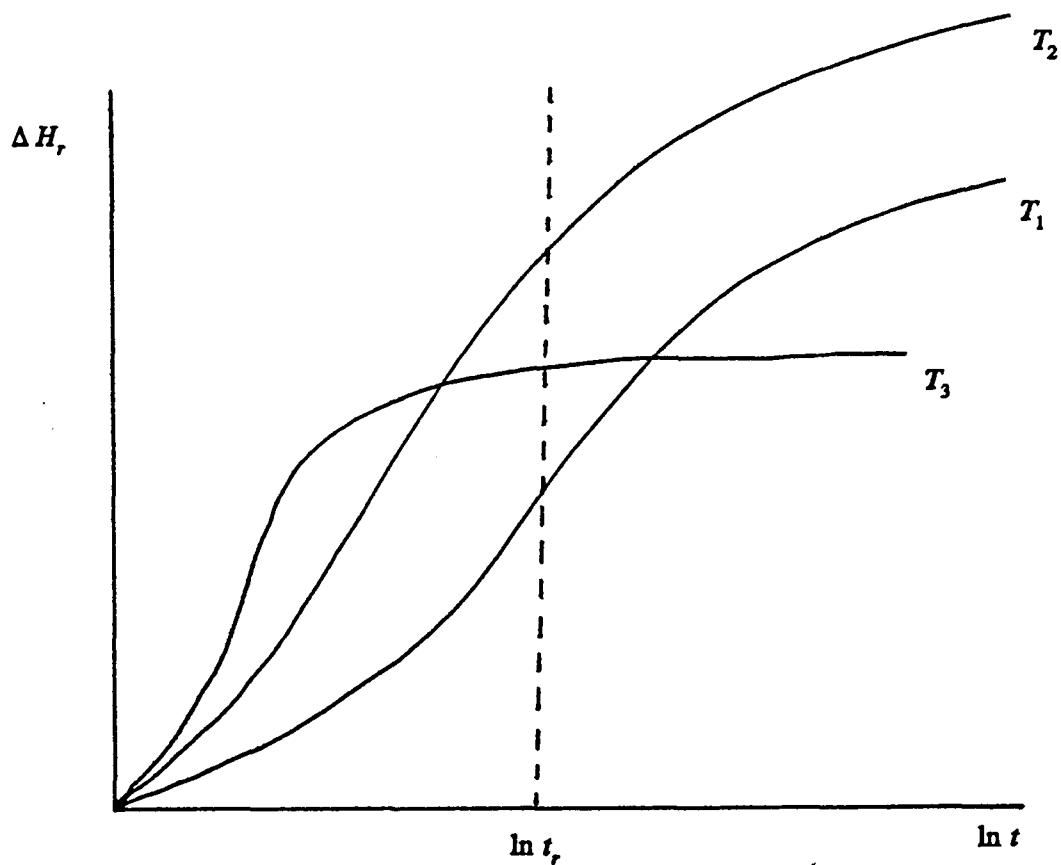


Fig 48.- Representació esquemàtica de la variació de ΔH_r en funció del logaritme del temps de recuit isoterm a diferents temperatures T_1 , T_2 i T_3 , amb $T_1 < T_2 < T_3$.

Si es comparen les mesures isòcrones amb un temps de recuit feble (t_r a la figura 48), el valor de ΔH_r per aquest recuit tindrà un màxim a la temperatura intermitja T_2 . Això també es correspon amb l'observació experimental.

L'explicació de la influència important de la temperatura en el valor de $t_{0.5}$ es troba al considerar que el fenomen de la relaxació estructural és activat tèrmicament. Així s'explica que a mesura que disminueix la temperatura de recuit es fa més lent el fenomen fins a ser impossible la seva observació experimental, reforçant la idea que el vidre és un sistema en un equilibri "congelat" corresponent a una temperatura superior a la considerada.

Queda però el fet, aparentment estrany, que l'entalpia de relaxació pot adquirir un valor més alt a temperatures baixes que a temperatures altes i queda també per explicar el fet que la relaxació estructural no sols decreix al disminuir la temperatura sinó també al augmentar la temperatura. Ambdós fets estan íntimament relacionats entre sí. Per explicar-los tornarem a representar, com a la introducció (fig.2 per exemple), l'entalpia del vidre i del líquid sotarrefredat en funció de la temperatura al voltant de la transició vítria.

En primer lloc considerem en la figura 49 la situació del vidre "as-prepared". Per sota de la temperatura de la transició vítria aquest vidre pot relaxar i de fet relaxa si el mantenim a la temperatura T^1 , per exemple, ja que posseeix un excés d'entalpia respecte a altres vidres que podrien existir a la mateixa temperatura i pressió. Si el deixem prou temps a la temperatura T^1 , podrà relaxar fins a la saturació, és a dir, fins que l'entalpia es redueixi al valor assenyalat a la figura 49.

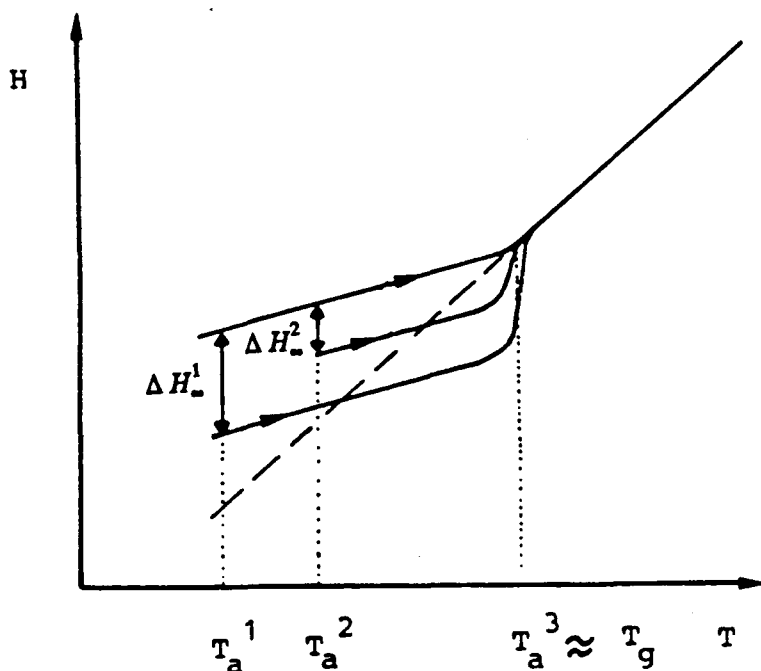


Fig 49.- Entalpia del vidre i del líquid sotarrefredat en front la temperatura.

L'entalpia alliberada durant el recuit a T_a^1 , tindria un valor ΔH_m^1 , també representat a la figura 49. Ara bé, si en lloc de deixar-lo recoure a la temperatura T_a^1 , el portem a la temperatura T_a^2 , ($T_a^2 > T_a^1$), el procés serà qualitativament idèntic però ara l'entalpia total que pot arribar a alliberar val $\Delta H_m^2 < \Delta H_m^1$. Per altra banda si el recuit el féssim a la temperatura T_a^3 , l'entalpia de relaxació seria menyspreable ja que a aquesta temperatura el vidre "as-prepared" i el vidre totalment relaxat tenen gairebé el mateix valor de l'entalpia.

6.3 CÀLCUL DE L'ESPECTRE D'ENERGIES D'ACTIVACIÓ

Amb freqüència, els resultats d'experiències de relaxació s'interpreten basant-se en una energia d'activació única, E . De totes maneres, la complexitat dels mecanismes responsables de la relaxació estructural difícilment permeten suportar aquesta hipòtesi; a més, la presència de fenòmens de memòria exigeix acceptar una multiplicitat de mecanismes moleculars de relaxació (Muñoz (1988)), caracteritzats cada un d'ells per una energia d'activació o un temps de relaxació propi. D'aquesta manera, les distribucions d'energies d'activació o de temps de relaxació venen a ser descripcions alternatives dels processos de relaxació. En primer lloc recordarem el formalisme matemàtic que posteriorment aplicarem a les nostres dades. Seguint a Primak (Primak (1955)) i Gibbs et al. (Gibbs (1983)) considerarem que els processos que relaxen mitjançant recuits isoterms durant un temps t a una temperatura T responen a una cinètica de primer ordre donada per una equació diferencial de la forma

$$dp_i^T(E)/dt = K(T,E) (p_0(E) - p_i^T(E))$$

Aquí, p_i^T significa el canvi de la propietat relacionada a la densitat de processos amb energia d'activació E que han contribuït a la relaxació després d'un temps t a la temperatura T , p_0 està relacionada a la densitat de processos total que són possibles per relaxar (p.e. aquells que relaxaran en $t \rightarrow \infty$) i K és una constant que té la forma d'Arrhenius

$$K(T,E) = A \exp(-E/RT)$$

on A és un factor de freqüència.

El canvi total en la propietat mesurada, P , després d'un recuit en un temps t a la temperatura T ve donada per:

$$P(T, t) = \int p_1^T(E) dE = \int p_0(E) \Theta(E, T, t) dE \quad (11)$$

on

$$\Theta(E, T, t) = 1 - \exp(-At \exp(-E/RT))$$

és la funció característica de recuit, que descriu la proporció de processos que ja han contribuït a la relaxació.

Si la història tèrmica d'un vidre pot ser caracteritzada per un pre-recuit durant un temps t_1 a una temperatura T_1 (incluint a la temperatura ambient per les mostres asquenched) aleshores, l'espectre possible per la ulterior relaxació ve donat per (Sinning et al (1984))

$$p_0(E) = p_0 (1 - \Theta(E, T_1, t_1))$$

Tornant a l'equació 11, si l'espectre d'energies d'activació és ampli (amplada $\gg RT$), la funció $\Theta(E, T, t)$ pot ser substituïda (Gibbs et al (1983)) (Sinning et al (1984)) en una bona aproximació per una funció escalo en una energia E_0 , on:

$$E_0 = RT \ln(At) \quad (12)$$

Això ens porta a

$$P(T, t) = \int p_0(E) dE$$

$$p_0(E_0) = -1/RT \cdot dP/d\ln(t) \quad (13)$$

Per aplicar aquesta anàlisi als nostres resultats experimentals és necessari parametritzar el comportament de la relaxació mitjançant l'elecció de la propietat P . Com hem vist, una mesura de la relaxació s'obté a partir de l'entalpia alliberada pel vidre "as-prepared" a mesura que relaxa (Clavaguera-Mora et al (1986)), és a dir, a partir de l'entalpia de relaxació $\Delta H_r(T, t)$. Així doncs s'utilitzarà ΔH_r per la propietat P .

Per tal de poder determinar l'espectre d'energies d'activació (AES), cal representar ΔH_r en funció de $\ln t$ ja que aleshores es podrà utilitzar l'equació (13) per determinar el AES doncs tot el que es necessita és p_0 en funció de E_0 .

En les figures 50, 51 i 52 s'han representat el conjunt de resultats obtinguts pels aliatges de composició $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$, $\text{Ge}_5\text{Se}_{95}$ i $\text{Ge}_0\text{Se}_{100}$ respectivament en la forma adequada per extreure els AES corresponents. En la figura 50 hi ha quatre corbes que corresponen a les quatre temperatures a les que s'han realitzat recuits isoterms en una àmplia gamma de valors del temps de recuit. Queda palesa en aquesta figura la major entalpia de relaxació de saturació de l'aliatge a 338 i 323 K respecte a 345 K, així com el ralentiment del procés a 338 i 323 K respectivament i la menor entalpia de relaxació de saturació de l'aliatge a la temperatura de 353 K. En la figura 51 hi ha dues corbes que corresponen a les dues temperatures a les que s'han

dut a terme recuits isoterms en un ampli ventall de valors del temps de recuit. En aquesta figura es pot veure que la major entalpia de relaxació de saturació de la mostra 50 (5% at Ge) correspon a la temperatura de 305 K, així com el ralentiment del procés a aquesta temperatura respecte a 315 K. En la figura 52 hi ha tres corbes que corresponen a les tres temperatures a les que s'han fet recuits isoterms amb un gran número de valors del temps de recuit. En aquesta figura es reflecteix que la major entalpia de relaxació de saturació de la mostra 60 (0% at Ge) correspon a la temperatura de 295 K, el procés més lent correspon a 285 K, i l'entalpia de relaxació de saturació més baixa correspon a 305 K.

Per uniformitzar els resultats es pot representar l'entalpia de relaxació reduïda en funció del logaritme del temps, com a les figures 53, 54 i 55. En aquest cas les corbes corresponents a cada aliatge representades en cadascuna d'aquestes figures, haurien de ser iguals excepte un desplaçament de l'eix horitzontal. Això no és exactament el que s'observa encara que les diferències no són significatives com veurem més endavant.

Si es calcula el pendent d'aquestes corbes s'obté p_0 en funció de T i t . Per trobar-lo en funció de E_0 cal utilitzar l'equació (12) i per tant conèixer el valor del factor de freqüència A .

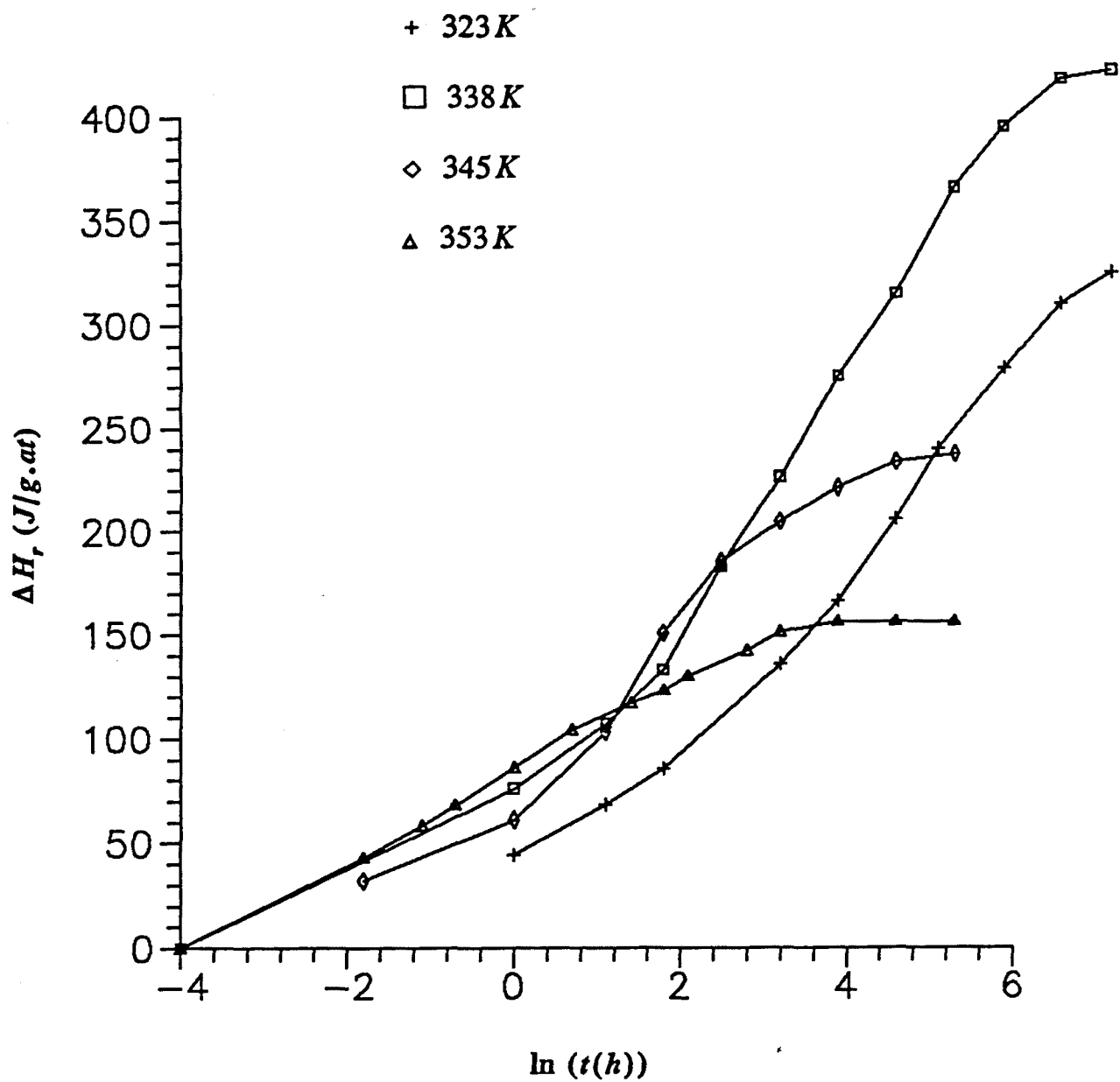


Fig 50.- Entalpia de relaxació, ΔH_r , en front el $\ln t$, per la mostra 45, a les temperatures de recuit de 323 K, 338 K, 345 K i 353 K.

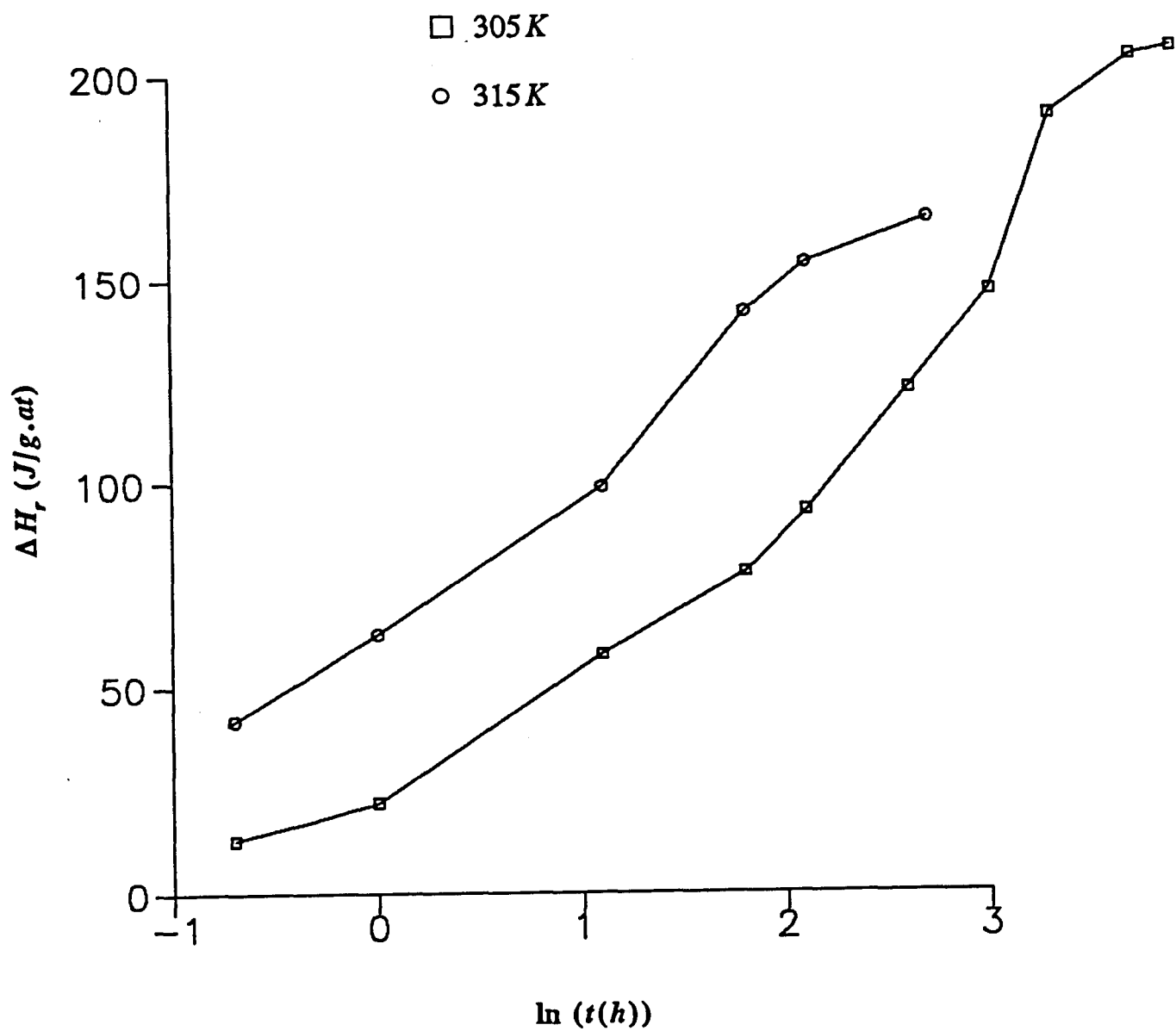


Fig 51.- Entalpia de relaxació, ΔH_r , en front el $\ln t$, per la mostra 50, a les temperatures de recuit de 305 K i 315 K.

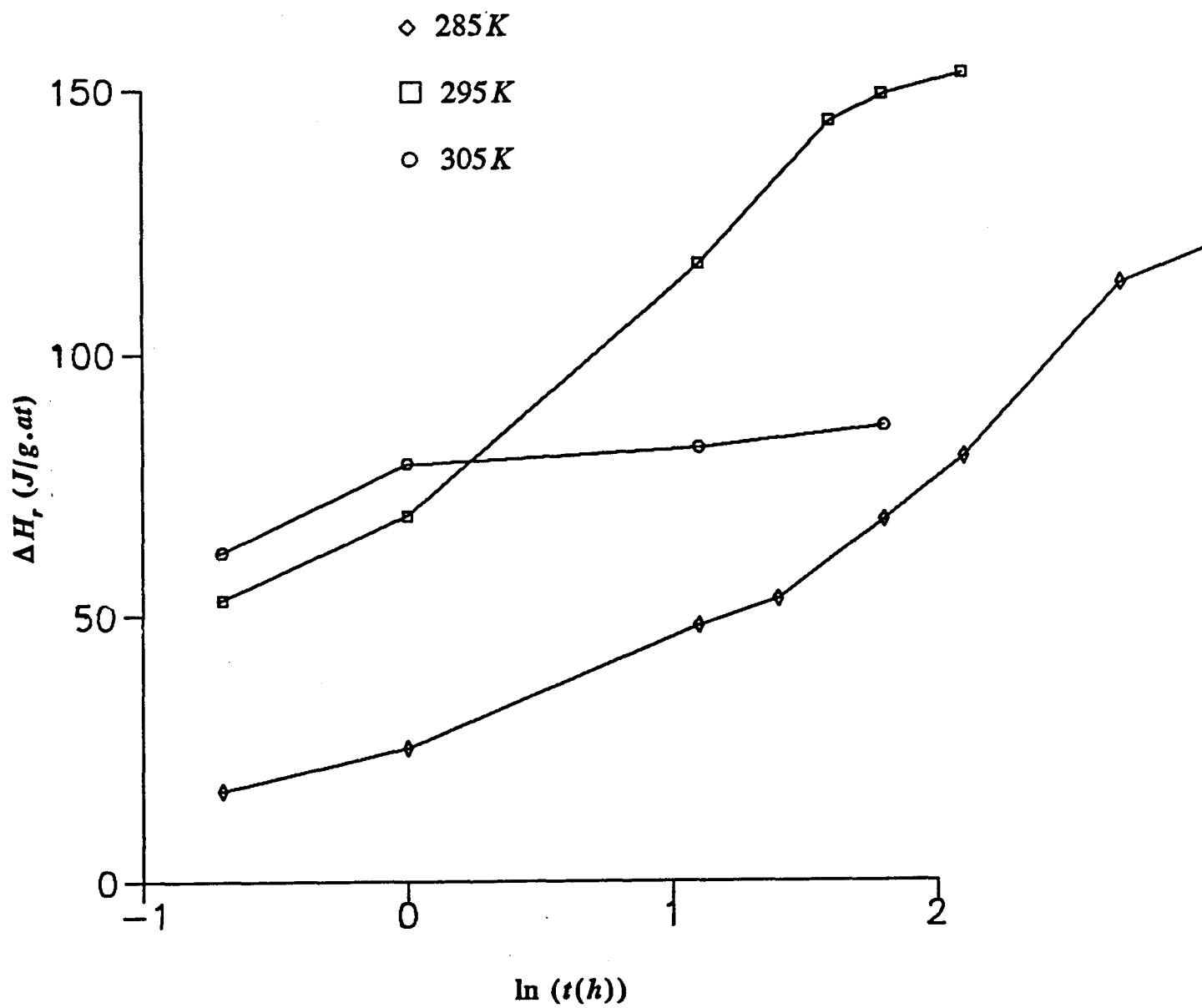


Fig 52.- Entalpia de relaxació, ΔH_r , en front el $\ln t$, per la mostra 60, a les temperatures de recuit de 285 K, 295 K i 305 K.

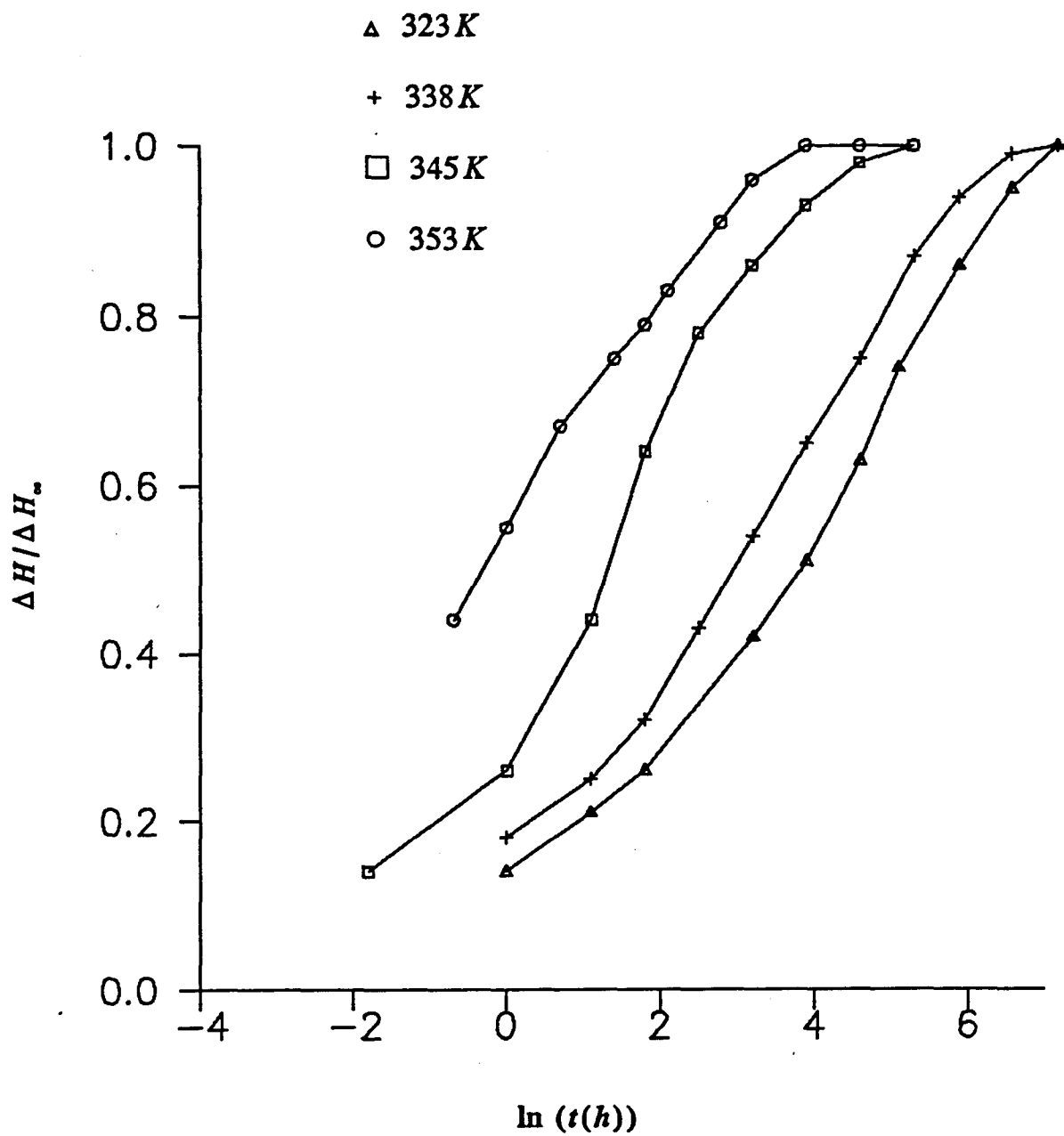


Fig 53.- Entalpia de relaxació reduïda, $\Delta H/\Delta H_{\infty}$, en front al $\ln t$, per la mostra 45, a les temperatures de recuit de 323 K, 338 K, 345 K i 353 K.

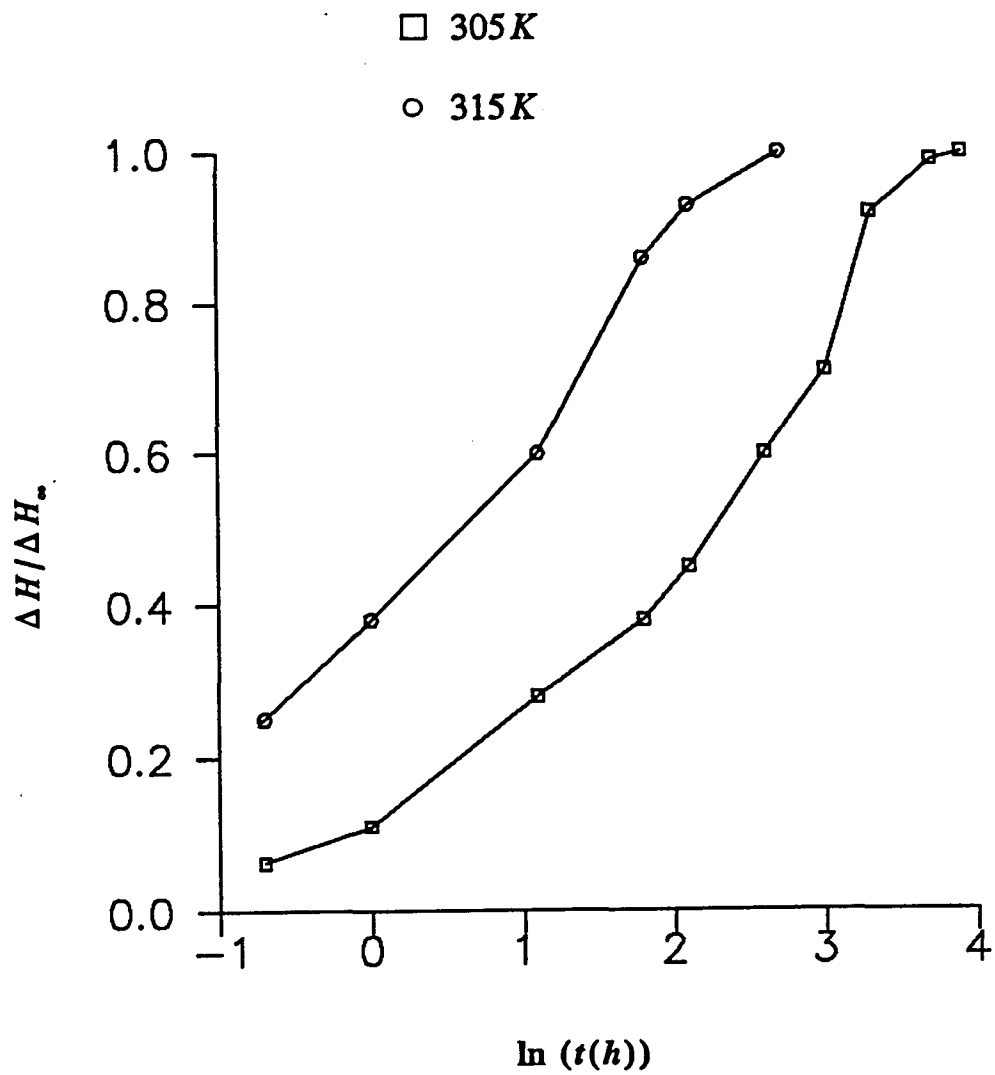


Fig 54.- Entalpia de relaxació reduïda, $\Delta H/\Delta H_{\infty}$, en front el $\ln t$, per la mostra 50, a les temperatures de recuit de 305 K i 315 K.

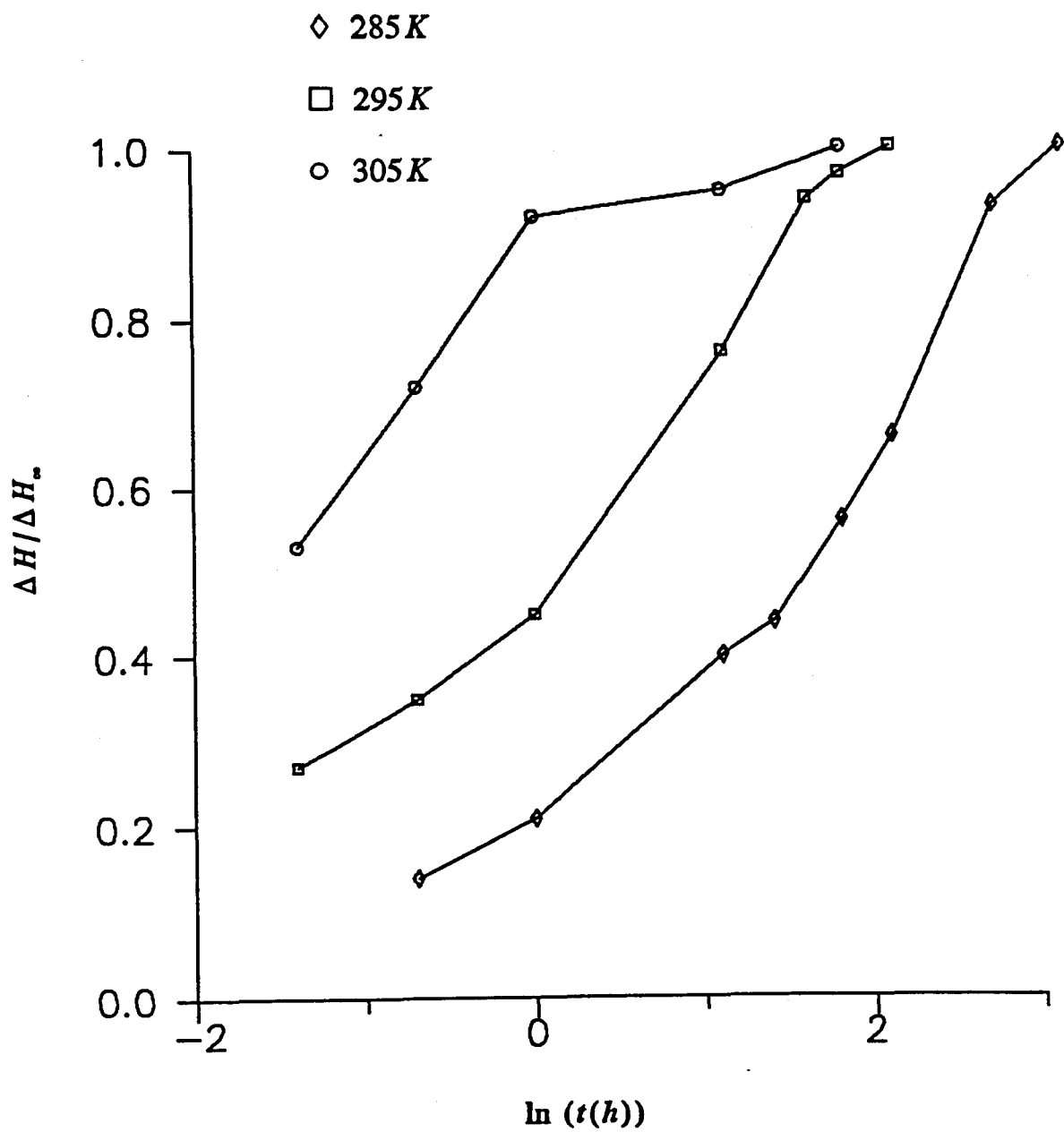


Fig 55.- Entalpia de relaxació reduïda, $\Delta H/\Delta H_\infty$, en front al $\ln t$, per la mostra 60, a les temperatures de recuit de 285 K, 295 K i 305 K.

En relació al valor d'aquest factor de freqüència A , necessari per situar correctament els espectres en l'escala d'energies, nombrosos autors adopten valors de l'ordre de les freqüències típiques de Debye, que pels calcogenurs oscil·len entre 10^{11} i 10^{13} s^{-1} . En el nostre cas vàrem utilitzar el valor de $A = 10^{11} \text{ s}^{-1}$. A les taules 21, 22 i 23 s'hi reflecteixen els valors del temps de recuit i de l'energia d'activació, corresponent a les mostres 45, 50 i 60 (10%, 5% i 0% at Ge) respectivament, pels quals el AES és màxim per les temperatures de recuit corresponents.

Taula 21.- Valors que caracteritzen el màxim de l'AES per un factor de freqüència $A = 10^{11} \text{ s}^{-1}$ per la mostra 45.

T (K)	$t_{\text{màxim}}$ (h)	$E_{\text{màxim}}$ (eV)
323	132.7	1.067
338	36.2	1.079
345	4.5	1.039
353	1.4	1.028

Taula 22.- Valors que caracteritzen el màxim de l'AES per un factor de freqüència $A = 10^{11} \text{ s}^{-1}$ per la mostra 50.

T (K)	$t_{\text{màxim}}$ (h)	$E_{\text{màxim}}$ (eV)
305	22.7	0.961
315	4.7	0.950

Taula 23.- Valors que caracteritzen el màxim de l'AES per un factor de freqüència $A = 10^{11} \text{ s}^{-1}$ per la mostra 60.

T (K)	$t_{\text{màxim}}$ (h)	$E_{\text{màxim}}$ (eV)
285	7.1	0.870
295	3.9	0.885
305	0.4	0.855

De totes maneres, cal acceptar el principi de simplicitat termorreològica (Schwarzl et al (1952)), segons el qual un canvi en la temperatura és equivalent a un desplaçament en l'escala del logaritme del temps. Així, els AES obtinguts a diferents temperatures per una mateixa composició haurien de sobreposar-se sobre un únic AES (Kimmel et al (1969)). Per tant el valor de l'energia corresponent al màxim dels espectres ha de coincidir.

$$RT_1 \ln At_1 = RT_2 \ln At_2 = \dots = RT_n \ln At_n$$

obtinguent un factor de freqüència per la mostra 45 de $A = 4 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}$ i una energia d'activació màxima de $E_{\text{màx}} = 1.49 \text{ eV}$. Un factor de freqüència de $A = 4 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$ i una energia d'activació màxima de $E_{\text{màx}} = 1.31$ per la mostra 50, i un factor de freqüència de $A = 4 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ i una energia d'activació màxima de $E_{\text{màx}} = 1.08$ per la mostra 60.

Es presenten tot seguit a les taules 24, 25 i 26 per les mostres 45, 50 i 60 respectivament els valors p_0 en front E_0 per les diferents temperatures de recuit.

Taula 24.- Valors de p_0 en front E_0 per les temperatures de recuit de 323, 338, 345 i 353 K per la mostra 45.

T = 323 K		
t (h)	$p_0 \cdot 10^3$	E_0 (eV)
1	6.22	1.35
3	8.01	1.38
6	10.01	1.40
12	----	----
24	14.30	1.44
48	17.70	1.46
96	20.70	1.48
168	21.50	1.49
192	----	----
360	16.80	1.51
744	12.20	1.53
1344	----	----

T = 338 K	
$p_0 \cdot 10^3$	E_0 (eV)
7.83	1.42
10.68	1.45
13.70	1.47
16.90	1.49
19.79	1.51
20.53	1.53
19.00	1.55
----	----
16.00	1.57
12.10	1.59
5.34	1.61
1.36	1.63

T = 345 K		
t (h)	$p_0 \cdot 10^3$	E_0 (eV)
0.5	----	----
1	8.72	1.44
2	----	----
3	19.90	1.48
4	----	----
6	19.90	1.50
8	----	----
12	14.90	1.52
16	----	----
24	8.50	1.54
48	5.77	1.56
96	4.83	1.58

T = 353 K	
$p_0 \cdot 10^3$	E_0 (eV)
7.50	1.46
10.22	1.48
7.79	1.50
----	----
6.13	1.52
5.14	1.53
5.12	1.54
----	----
4.01	1.56
2.57	1.58
0.00	1.60
----	----

Taula 25.- Valors de p_0 en front E_0 per les temperatures de recuit de 305 i 315 K per la mostra 50.

T = 305 K			T = 315 K	
t (h)	$p_0 \cdot 10^3$	E_0 (eV)	$p_0 \cdot 10^3$	E_0 (eV)
0.25	----	----	7.64	1.22
0.5	6.70	1.20	9.16	1.24
1	9.07	1.22	12.60	1.26
3	13.01	1.25	18.71	1.29
6	18.53	1.26	25.20	1.31
8	26.82	1.27	10.31	1.32
13	27.61	1.29	----	----
15	----	----	6.49	1.33
20	35.89	1.30	----	----
26	28.79	1.31	----	----
40	9.07	1.32	----	----
48	0.00	1.32	----	----

Taula 26.- Valors de p_0 en front E_0 per les temperatures de recuit de 285, 295 i 305 K per la mostra 60.

T = 285 K			T = 295 K	
t (h)	$p_0 \cdot 10^3$	E_0 (eV)	$p_0 \cdot 10^3$	E_0 (eV)
0.25	----	----	6.52	1.03
0.5	4.64	1.01	8.97	1.05
1	5.91	1.03	14.27	1.06
3	7.60	1.05	19.98	1.09
4	10.13	1.06	----	----
5	----	----	16.31	1.10
6	16.04	1.07	8.15	1.11
8	19.84	1.08	3.26	1.12
15	15.19	1.09	----	----
22	7.60	1.10	----	----

T = 305 K		
t (h)	$p_0 \cdot 10^3$	E_0 (eV)
0.25	9.46	1.06
0.50	11.83	1.08
1	4.73	1.10
3	2.76	1.13
6	1.58	1.15

En les figures 56, 57 i 58 es presenten els AES obtinguts a les temperatures analitzades de les mostres 45, 50 i 60 respectivament. Com s'esperava, els espectres tenen aproximadament la mateixa forma a les temperatures estudiades dins d'una mateixa composició. De totes maneres, els valors trobats pels diferents factors de freqüència estan subjectes a un gran error que dóna una incertesa als valors de l'energia de 0.2 eV. Els extrems dels espectres d'energia d'activació són difícils d'obtenir, però la tendència general és la d'una distribució simètrica en forma de campana en l'interval de 1.35 a 1.55 eV amb una energia del pic de 1.5 eV per la mostra 45, de 1.25 a 1.35 eV amb una energia del pic de 1.30 eV per la mostra 50, i de 1.04 a 1.10 amb una energia del pic de 1.08 eV per la mostra 60.

D'acord amb Pauling, les energies d'enllaç de Ge-Ge, Se-Se i Ge-Se són respectivament, 1.63, 1.91 i 2.13 eV respectivament. Mesures recents fetes per calorimetria de combustió (O'Hare et al (1987)) donen un valor de 2.436 eV per l'energia d'enllaç de Ge-Se en la composició vítria de GeSe_2 . Es pot veure doncs que l'espectre d'energies obtingut dóna valors d'energia més baixos comparats amb els valors de les energies d'enllaç. Aquest fet es podria explicar si considerem els processos cinètics que representen l'activació tèrmica dels àtoms o el moviment cooperatiu de grups d'àtoms entre uns nivells d'energia concrets.

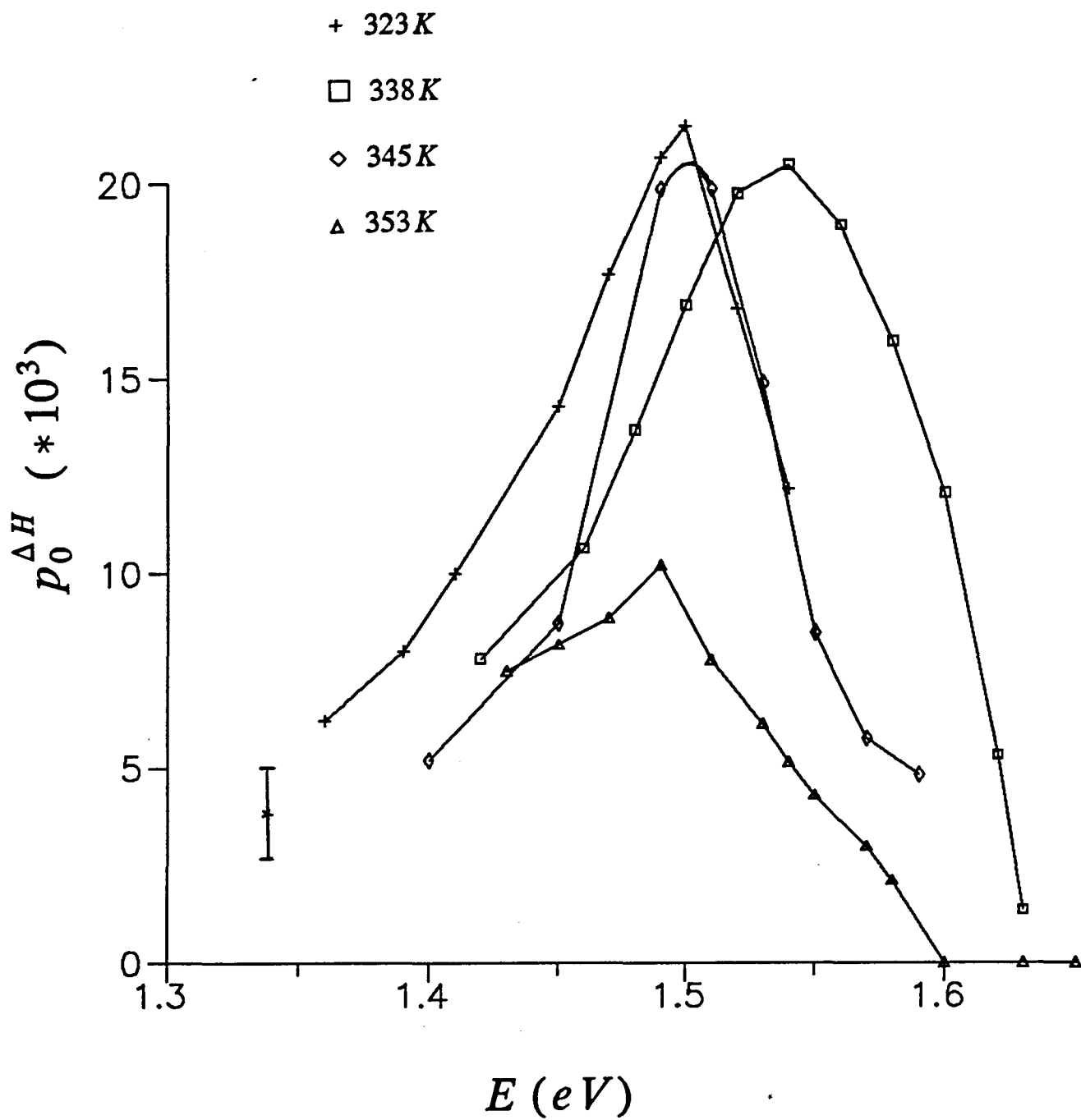


Fig 56.- Espectre d'energies d'activació, AES, per la mostra 45, a les temperatures de recuit de 323 K, 338 K, 345 K i 353 K. (Inclou la barra d'error).

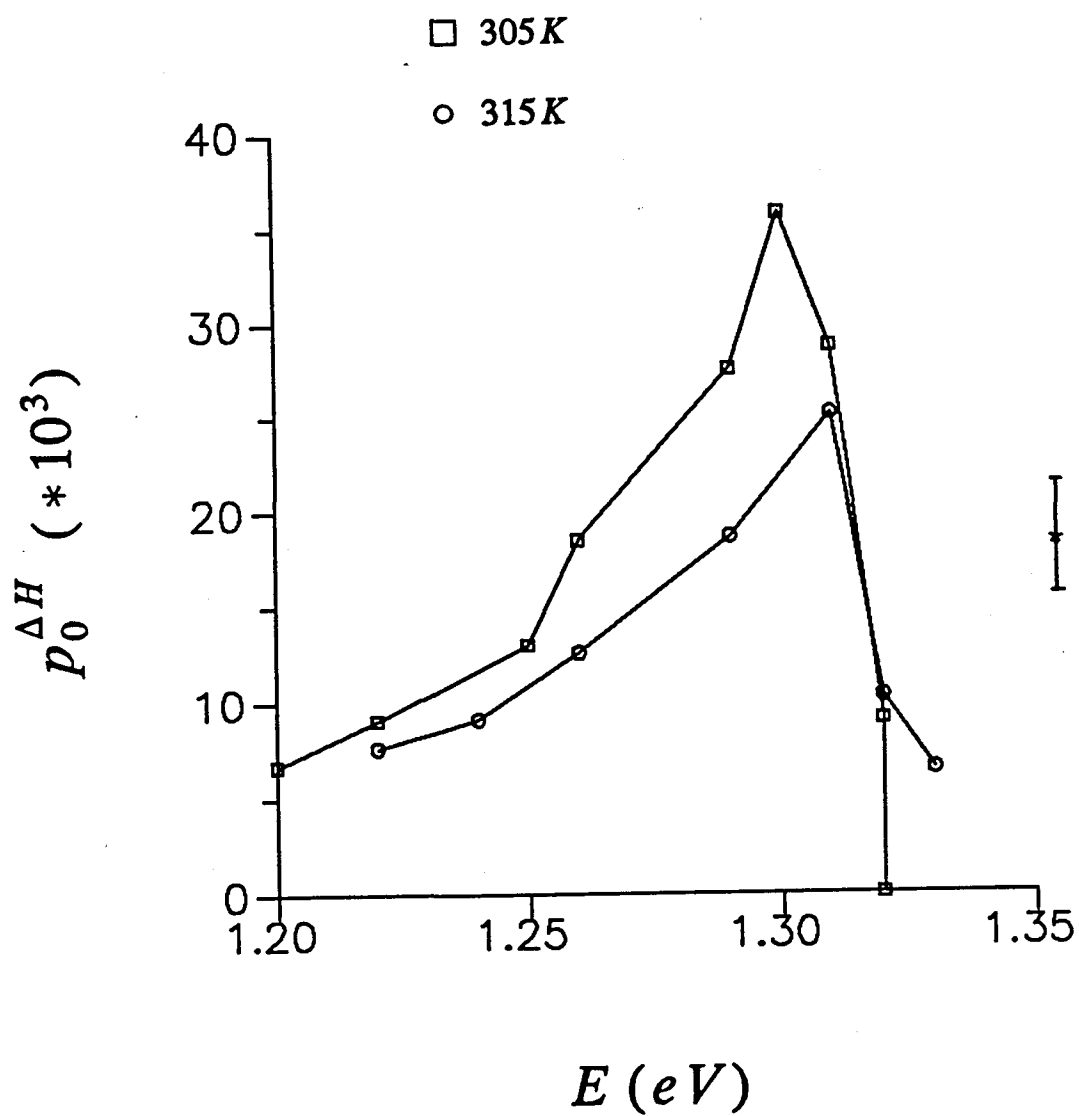


Fig 57.- Espectre d'energies d'activació, AES, per la mostra 50, a les temperatures de recuit de 305 K i 315 K. (Inclou la barra d'error).

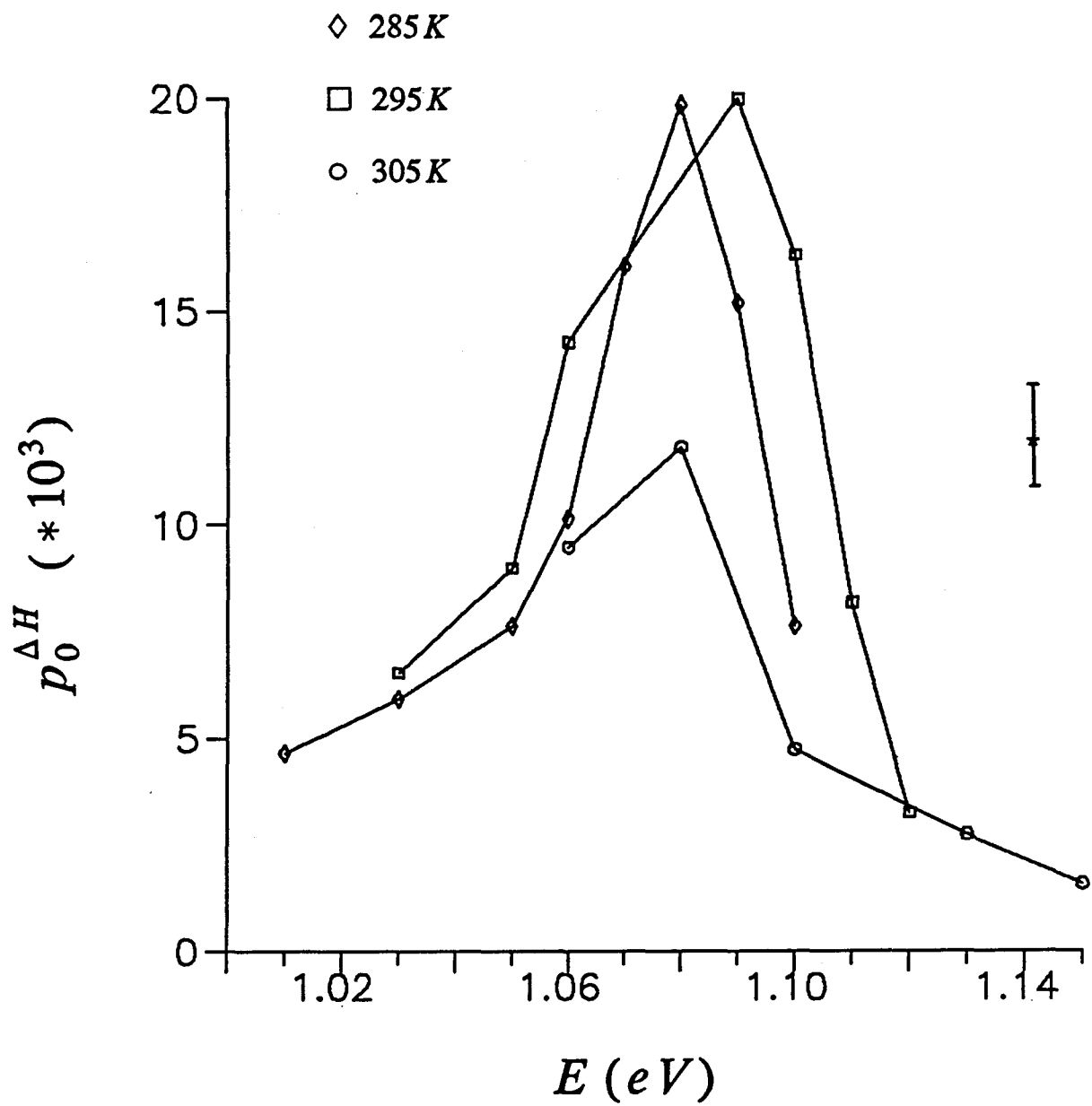


Fig 58.- Espectre d'energies d'activació, AES, per la mostra 60, a les temperatures de recuit de 285 K, 295 K i 305 K. (Inclosa la barra d'error).

Un dels avantatges de conèixer l'espectre d'energies d'activació d'un aliatge vitri és que permet no solament reproduir, amb la teoria que hi ha darrera, els resultats experimentals sinó que permet de preveure el que succeirà en altres casos. Així, per exemple, per a que puguin relaxar els processos de la mostra 45 amb energia d'activació més baixa (1.3 eV) a temperatura ambient, caldria deixar-hi la mostra durant un temps t que es pot calcular a partir de l'equació (12) i resulta ser de 6 hores. Es a dir, no es pot evitar la relaxació si el material es deixa a temperatura ambient. Aquesta és una justificació "a posteriori" del fet que sempre s'hagin fet els estudis a partir d'una mostra "as-prepared". Si reféssim el càlcul anterior per a la temperatura de 255 K, trobaríem que el temps necessari per a que puguin relaxar els processos amb la mateixa energia d'activació (1.3 eV) resulta ser de l'ordre de 5 anys, fent-se evident la marcada influència de la temperatura de recuit en el procés de relaxació, i explicant-se la feble relaxació observada després de mantenir la mostra uns dos mesos a 255 K.

BIBLIOGRAFIA

- Abkowitz, M., Enck, R.C., J. Non-Cryst. Solids, 36, 1980, 358.
- Adam, G., Gibbs, J.H., J. Chem. Phys, 43, 1965, 139.
- Anderson, P.W., "La Matière mal condensée". Ecole d'Eté des Houches, North-Holland, Amsterdam, 1979.
- Angell, C.A., Rao, K.J., J. Chem. Phys, 57, 1972, 470.
- Argon, A.S., Kuo, H.Y., J. Non-Cryst. Solids, 37, 1980, 241.
- Azoulay, R., Thibierge, H., Brenac, A., J. Non-Cryst. Solids, 18, 1975, 33.
- Bordas, S., Baró, M.D., Clavaguera, N., Mora, M.T., Suriñach, S., [Butll. Soc. Cat. Ciènc.], IX (1), 1989.
- Bordas, S., Tesis Doctoral. U.A.B., 1977.
- Borisova, Z.V., "Glassy Semiconductors", Ed. Plenum Press, New York, 8, 1981.
- Bothe, K., Neuhäuser, H., Scripta Metall. Submitted.
- Brawer, S.A., "Relaxation in viscous liquids and glasses". Am. Ceram. Soc, 1983.
- Chen, H.S., J. Non-Cryst. Solids, 46, 1981, 289.
- Clavaguera, N., Clavaguera-Mora, M.T., Suriñach, S., Baró, M.D., J. Non-Cryst. Solids, 104, 1988, 283.
- Clavaguera-Mora, M.T., J. Thermal Analysis, 35, 1989, 1787.
- Clavaguera-Mora, M.T., Baró, M.D., Suriñach, S., Saurina, J., Clavaguera, N., J. Non-Cryst. Solids, 131-133, 1991, 479.
- Clavaguera-Mora, M.T., Suriñach, S., Baró, M.D., Clavaguera, N., J. Non-Cryst. Solids, 86, 1986, 311.

- Clavaguera-Mora, M.T., Suriñach, S., Baró, M.D., Clavaguera, N., J. Non-Cryst. Solids, 1988.
- Clavaguera-Mora, M.T., Thermochemica Acta, 148, 1989, 261.
- Cohen, M.H., Grest, G.S., Phys. Rev, B20, 1979, 1077.
- Croxton, C.A., "Introduction to Liquid State Physics", Wiley, New York, 1975.
- Cunat, C., Hertz, J., "In amorphous metals and non-equilibrium processing". Editions de Physique, 1984, 241.
- Davies, R.O., Jones, G.O., Adv. Phys, 2, 1953, 370.
- Döhler, G.H., Dandolo, R., Bilz, H., J. Non-Cryst. Solids, 42, 1980, 87.
- Duwez, P., [Trans. Amer. Soc. Met.], 60, 1967, 607., Ann. Rev. Mater. Sci, 6, 1976, 83.
- Edwards, S.F., Polymer, 17, 1976, 933.
- Evetts, J.E., Rapidly Quenched Metals, 1985, 607.
- Ferry, J.D., "Viscoelastic properties of polymers", Wiley, New York, 1961.
- Gibbs, M.R.J., Evetts, J.E., Leake, J.A., J. Materials Science, 18, 1983, 278.
- Gibbs, J.H., DiMarzio, E.A., J. Chem. Phys, 28, 1958, 373.
- Gibbs, M.R.J., Evetts, J.E., Rapidly Quenched Metals, 1981, 479.
- Gilroy, K.S., Phillips, W.A., Phil. Mag, B47, 1983, 655.
- Goldstein, M., J. Chem. Phys, 67, 1977, 2246.
- Goldstein, M., J. Chem. Phys, 51, 1969, 3728.
- Grest, G.S., Cohen, M.H., Adv. Chem. Phys, 48, 1981, 455.
- Gupta, P.K., Moynihan, C.T., J. Chem. Phys, 65, 1976, 4136.

- Haisly, R.W., Krebs, H., J. Non-Cryst. Solids, 1, 1969, 399.
- Hansen, J.P., McDonald, J.R., "Theory of Simple Liquids", Academic Press, New York, 1976.
- Hirschfelder, J., Stevenson, D., Eyring, H., J. Chem. Phys, 5, 1935, 896.
- Hodge, I.M., "Macromolecules", 20, 1987, 2897.
- Hoffmann, J.D., J. Chem. Phys, 22, 1954, 156.
- Jackle, J., Phil. Mag, B44, 1981, 533.
- Karbanov, S.G., Zlomanov, V.P., Ukrainskij., Izvest. Akad. Nauk. S.S.R.R., Neorg. Mater, 6, 1970, 125.
- Karbanov, S.G., Zlomanov, V.P., Novoselova, A.V., Vestn. Mosk. Univ. Khim., 11, 1970, 57.
- Karbanov, S.G., Zlomanov, V.P., Novoselova, A.V., Vestn. Mosk. Univ. Khim., 23, 1968, 96.
- Kimmel, R.M., Uhlmann, D.R., J. Appl. Phys, 40, 1969, 4254.
- Larmagnac, J.P., Dervev, T., Saiter, J.M., Vantier, C., Materials Letters, 3, 1985, 308.
- Liu Ch'un Hua., Pashinkin, A.S., Novoselova, A.V., Dokl. Akad. Nauk. S.S.R.R., 146, 1962, 1096.
- Ludwig, W., Voigt, B., Lippmann, H.J., Feltz, A., Proccedings ICTA IV, Budapest, Heyden and Son Ltd., London, 1, 1974, 893.
- Mackenzie, R.C., Procc. ICTA III, Birkhäuser Verlag, Basel, Stuttgart, 1, 1972, 609.
- Molnar, B.J., Dove, D.B., J. Non-Cryst. Solids, 16, 1974, 149.
- Mott, N.F., Phil. Mag, 19, 1969, 835.
- Moynihan, C.T., Lesikar, A.V., Ann. NYAcad. Sci, 371, 1981, 151.
- Moynihan, C.T., Macedo, P.B., Montrose, C.J., Gupta, P.K., De Bolt, M.A., Dill, J.F., Dom, B.E., Drake, P.W., Easteal, A.J., Elterman, P.B., Moeller, R.P., Sasabe, H. and Wilder, J.A., Ann. NYAcad. Sci, 279, 1976, 15.

- Moynihan, C.T., Easteal, A.J., Wilder, J., Tucker, J., J. Phys. Chem, 78, 1974, 2673.
- Muñoz, A., Tesis Doctoral. Sevilla, 1988.
- Myuller, R.L., Chemistry of Solids, Izd. LGU, 9, 1965.
- Narayanaswamy, O.S., J. Am. Ceram. Soc, 54, 1971, 491.
- Nemilov, S.V., Zh. Prike Khim., 37, 1964, 1020.
- O'Reilly, J.M., J. Appl. Phys, 50, 1979, 6083.
- Palmer, R.G., Adv. Phys, 31, 1982, 669.
- Phillips, J.C., J. Non-Cryst. Solids, 34, 1979, 153.
- Primak, W., Phys. Rev, 100, 1955, 1677.
- Quenez, P., Khodadad, P., Ceolin, R., [Bull. Soc. Chim. Fran.], 1, 1972, 117.
- Rehage, G., Borchard, W., "The Physics of Glassy Polymers", Wiley, New York, 54, 1973.
- Ritland, H.N., J. Am. Ceram. Soc, 37, 1954, 370.
- Schwarzl, F., Staverman, A.J., J. Appl. Phys, 23, 1952, 838.
- Shöm-Olsen, J.O., Brüning, R., Altounian, Z., Ryan, D.H., J. Less-Common Metals, 145, 1988, 327.
- Sinning, H.R., Leonardsson, L., Cahn, R.W., Interm. J. of Rapid Solidification, 1, 1984, 175.
- Suchet, J.P., Mat. Res. Bull., 6, 1971, 491.
- Suriñach, S., Tesis Doctoral. U.A.B., 1982.
- Suriñach, S., Baró, M.D., Comunicació privada.
- Suriñach, S., Clavaguera, N., Baró, M.D., Mater. Sci. Eng, 89, 1988, 533.
- Suzuki, R.O., Shingu, P.H., J. Non-Cryst. Solids, 62, 1984, 618.
- Thorpe, M.F., J. Non-Cryst. Solids, 57, 1983, 355.

- Tomura, K., Maekawa, H., Yoshizawa, M., Jap. J. Appl. Phys, 14(12), 1975, 2085.
- Tool, A.Q., J. Am. Ceram. Soc, 29, 1946, 240.
- Torrelles, J., Tesis Doctoral. U.A.B., 1993.
- Turnbull, D., Cohen, M.H., J. Chem. Phys, 52, 1970, 3038.
- Turnbull, D., J. Non-Cryst. Solids, 1964, 41., Contemp. Phys., 10, 1969, 473.
- Ulmura, O., Sagara, Y., Satow, T., Phys. Stat. Sol, 26, 1974, 99.
- Weiss, G.H., Bendler, J.T., Dishou, M., J. Chem. Phys, 83, 1985, 1424.
- Williams, G., Watts, D.C., [Trans. Faraday Soc], 66, 1970, 80.
- Xu, Q., Ichikawa, K., J. Phys. Chem, 19, 1986, 7145.

CONCLUSIONS

En el present treball s'han preparat diversos aliatges del sistema Ge-Se, amb composicions compreses entre un 5% i un 30% at de Ge. Tots els aliatges han estat refredats per la tècnica de trempa a l'aire.

L'estudi calorimètric s'ha realitzat en les mostres vítries. En aquest treball s'ha utilitzat la velocitat d'escalfament i refredament de $\beta = 20$ K/min. Aquesta velocitat no és ni molt ràpida ni molt lenta dintre de les disponibles, evitant doncs que la mostra cristal·litzi, al ser suficientment ràpida i permetent així determinar la temperatura de transició vítria.

Per tal de controlar amb precisió la relaxació estructural s'ha procedit a anular l'efecte que produeix el recuit a temperatura ambient sobre la relaxació estructural de les mostres. S'ha determinat la calor específica aparent, $C_{p,app}$, en funció de la temperatura en la zona de la transició vítria per les mostres acabades de preparar per trempa a l'aire, i les mostres en que s'ha esborrat la història tèrmica prèvia a la mesura de $C_{p,app}$.

A mesura que augmenta la composició de Ge, l'interval de temperatures associat a la transició vítria creix i la temperatura de transició vítria es desplaça cap a temperatures més elevades. Per altre banda, la calor específica del líquid sotarrefredat de composició $Ge_{50}Se_{50}$ és inferior a la dels altres líquids sotarrefredats.

Per tal d'estudiar la influència del temps de recuit en la relaxació estructural de les mostres del nostre sistema, s'han realitzat diversos tractaments tèrmics (recuits isoterms i isòcrons) a les mostres vítries.

L'anàlisi de les mesures isòcrones, mostra que el pic endotèrmic associat a la relaxació estructural creix a mesura que augmenta la temperatura de recuit, essent més accentuat per les mostres amb un contingut baix en germani.

A partir dels resultats de l'entalpia de relaxació, en funció de la composició per un recuit de 2 mesos a diverses temperatures, es pot concloure que la mostra 45 (10% at Ge), que és la que té el contingut en germani més baix, és la que presenta una entalpia de relaxació més elevada, evidenciant el fet que aquesta mostra és la que relaxa més ràpidament a les temperatures estudiades.

Els recuits realitzats a temperatures situades aproximadament a la segona meitat de la regió de transició vítria no provoquen processos de relaxació estructural, degut a que la mostra ja es troba a l'estat de líquid sotarrefredat.

En els recuits isòcrons realitzats a la mostra 45 (10% at Ge) es pot veure que l'entalpia associada al procés de relaxació va creixent des de la temperatura de 323 K fins a la temperatura de 345 K, allà on es presenta el màxim, per decreixer progressivament des d'aquesta temperatura fins a la temperatura de 383 K, per tant es pot afirmar que la mostra 45 presenta la

màxima velocitat de relaxació a la temperatura de recuit de 345 K.

En els recuits isoterms duts a terme per aquesta mostra ens adonem que a la temperatura de recuit de 323 K la mostra ha arribat gairebé a la saturació en un temps de 1344 h, per 338 K, 1344 h, per 345 K, 192 h, i per 353 K, 48 h.

En els recuits isòcrons realitzats a la mostra 50 (5% at Ge) es constata que l'entalpia associada al procés de relaxació va creixent des de la temperatura de 295 K fins a la temperatura de 315 K, allà on es presenta el màxim, per decreixer progressivament des d'aquesta temperatura fins a la temperatura de 335 K. Per tant es pot afirmar que la mostra 50 presenta la màxima velocitat de relaxació a la temperatura de recuit de 315 K.

En els recuits isoterms duts a terme per aquesta mostra ens adonem que a la temperatura de recuit de 305 K la mostra ha arribat gairebé a la saturació en un temps de 48 h, i per 315 K, 15 h.

En els recuits isòcrons realitzats a la mostra 60 (0% at Ge) es pot veure que l'entalpia associada al procés de relaxació va creixent des de la temperatura de 285 K fins a la temperatura de 305 K, allà on es presenta el màxim, baixant fins a un valor de zero per la temperatura de 315 K. Per tant es pot afirmar que la mostra 60 presenta la màxima velocitat de relaxació a la temperatura de recuit de 305 K.

En els recuits isoterms realitzats a aquesta mostra s'evidencia que a la temperatura de recuit de 285 K la mostra ha arribat gairebé a la saturació en un temps de 22 h, per 295 K, 8 h, i per 305 K, 6 h.

Aquests materials són bons formadors de vidre ja que es poden preparar per trempa a l'aire. No obstant el seu comportament depèn de la composició i aquest estudi mostra que hi ha dos aspectes diferents: i) variació de la temperatura de transició vítria; ii) diferent relaxació estructural.

La complexitat dels mecanismes responsables de la relaxació estructural difícilment permeten soportar la hipòtesi de una única energia d'activació, per tant, les distribucions d'energies d'activació o de temps de relaxació venen a ser descripcions alternatives dels processos de relaxació. Per aplicar aquest anàlisi als nostres resultats experimentals és necessari parametritzar el comportament de la relaxació utilitzant, per exemple, l'entalpia alliberada pel vidre "as-prepared" a mesura que relaxa, és a dir, a partir de l'entalpia de relaxació.

Per tal de poder determinar l'espectre d'energies d'activació (AES), s'ha representat l'entalpia de relaxació en funció del logaritme del temps de recuit pels aliatges de composició $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$, $\text{Ge}_5\text{Se}_{95}$ i $\text{Ge}_0\text{Se}_{100}$ respectivament. A partir d'aquests gràfics queda comprovat, per la mostra 45 (10% at Ge) la major entalpia de relaxació de saturació a 338 K i 323 K respecte a 345 K, així com el ralentiment del procés a 338 K i 323 K respectivament, i la menor entalpia de relaxació de saturació a la temperatura de 353 K. Per la mostra 50 (5% at Ge), la major entalpia de relaxació de saturació correspon a la temperatura de

305 K, i es pot veure el ralentiment del procés a aquesta temperatura respecte a 315 K. Finalment, la mostra 60 (0% at Ge) presenta la major entalpia de relaxació de saturació a la temperatura de 295 K, el procés més lent correspon a 285 K, i l'entalpia de relaxació de saturació més baixa correspon a 305 K.

A partir dels (AES) obtinguts per les mostres 45, 50 i 60 les energies d'activació màximes trobades han estat de 1.49 eV, 1.31 eV i 1.08 eV respectivament. Com s'esperava, els espectres tenen aproximadament la mateixa forma a les temperatures estudiades dins d'una mateixa composició. Els extrems dels espectres d'energia d'activació són difícils d'obtindre, però la tendència general és la d'una distribució simètrica en forma de campana en l'interval de 1.35 a 1.55 eV per la mostra 45, de 1.25 a 1.35 eV per la mostra 50, i de 1.04 a 1.10 eV per la mostra 60.



 UAB
Universitat Autònoma de Barcelona

Servei de Biblioteques

Reg. 225162

Sig. _____

Ref. 12500

