

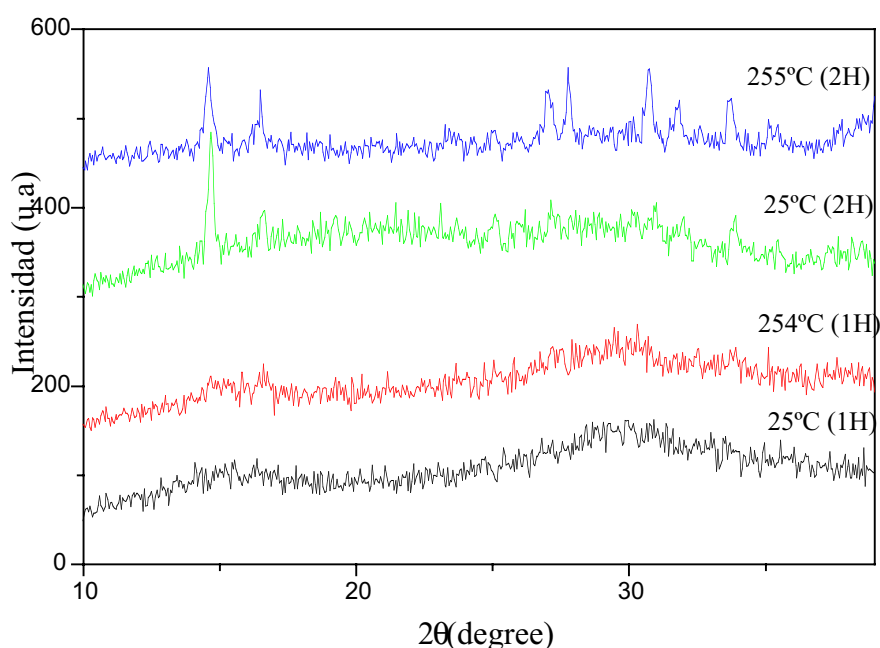


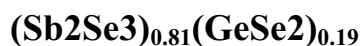
Fig.6.17a: Representación de los difractogramas a 25°C y a 254±1°C durante el primer (1H) y el segundo calentamiento (2H) de la muestra $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.33}(\text{GeSe}_2)_{0.67}$ calentada a 0,75K/min

Los dos difractogramas registrados a 25°C y a 254°C de la muestra recién preparada $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.33}(\text{GeSe}_2)_{0.67}$ calentada a 0.57K/min muestran la existencia de una fase amorfa tal como se ve en la figura 6.17a. En cambio, los dos difractogramas registrados a las mismas temperaturas de la misma muestra durante el segundo ciclo de calentamiento muestran la existencia de unos núcleos de la fase cristalina GeSe_2 a 25°C. A 255°C, la muestra es cristalina y los picos identificados en el difractograma 255(2H) de la Fig.6.16a corresponden a las dos fases GeSe_2 y Sb_2Se_3 .

La intensidad relativa en el caso de los difractogramas correspondientes a la figura 6.17 es mucho menor que aquella correspondiente a la figura 6.16b. Esto es debido a la poca cantidad de la muestra utilizada en el caso del segundo ciclo de calentamiento continuo, fig.6.17.

6.4 Recristalización de las muestras cristalinas Sb_2Se_3 , $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.81}(\text{GeSe}_2)_{0.19}$

6.4.1 Estudio de la recristalización de la muestra



En las figuras 6.18 y 6.19, se presentan dos difractogramas de dos muestras, sucesivamente, una obtenida por enfriamiento lento y la otra obtenida por temple en agua de la muestra $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.81}(\text{GeSe}_2)_{0.19}$.

Se constata que el difractograma correspondiente a la muestra obtenida por temple en agua contiene unos picos cuya anchura a media altura es mayor que aquella de los picos del difractograma correspondiente a la muestra obtenida por enfriamiento lento.

De otra parte, se constata también que todos los picos del difractograma de la muestra obtenida por enfriamiento lento son más agudos y más intensos comparándolos con aquellos obtenidos por temple. Esto se justifica por el hecho de que en la muestra obtenida por enfriamiento lento el tamaño cristalino es superior que en aquella obtenida directamente por temple en agua

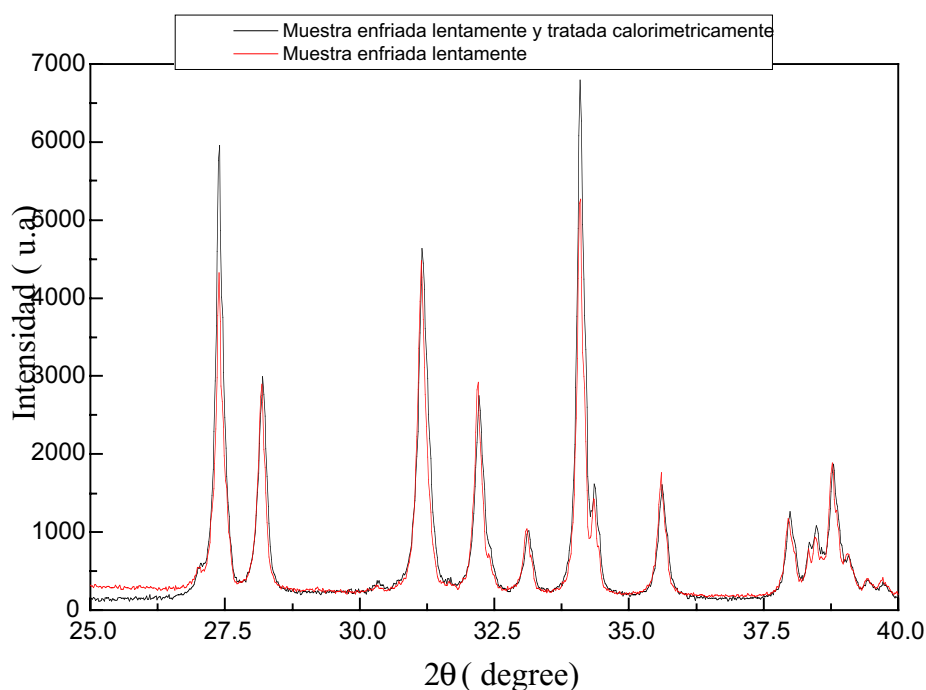


Fig.6.18: Difractograma de una muestra obtenida por enfriamiento lento

Se constata que la muestra enfriada lentamente y calentada por DSC es un poco mas cristalina que la muestra obtenida directamente por enfriamiento lento (Fig.6.18).

En la figura 6.19 se nota la diferencia entre el difractograma de la muestra obtenida por temple en agua y recrystalizada en el DSC y el difractograma de la muestra obtenida directamente por temple en agua. La anchura a media altura de los picos en el caso de la muestra enfriada rápidamente y calentada por el DSC es mucho menor que aquella obtenida en el caso de los picos del difractograma correspondiente a la muestra obtenida directamente por temple en agua.

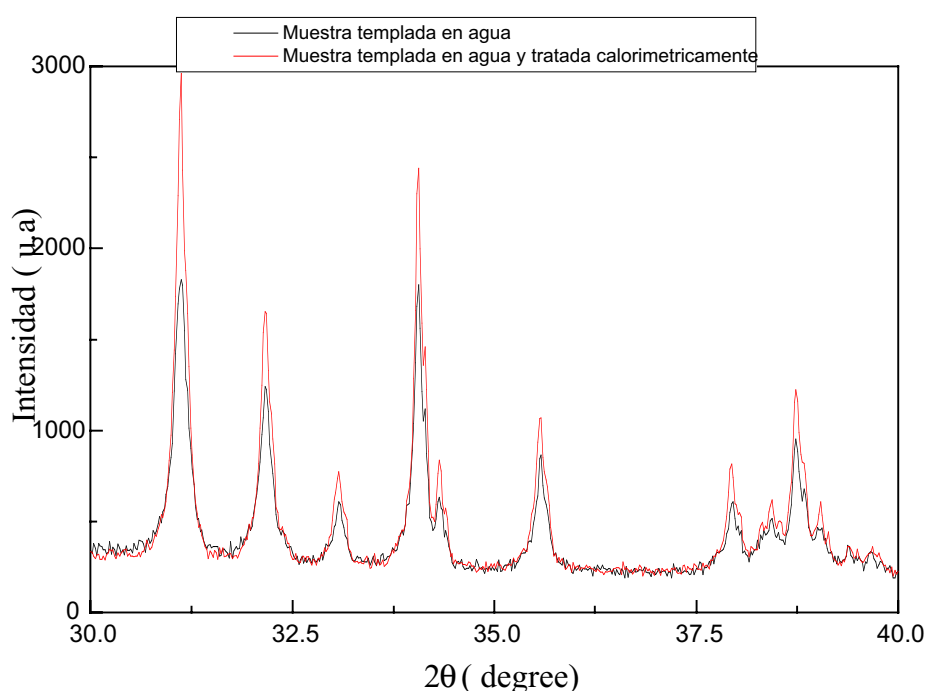


Fig.6.19: Difractogramas de una muestra templada en agua

Se realizó un estudio de difracción de rayos X en función de la temperatura para ver como evoluciona la anchura a media altura de los picos en función de la temperatura.

Para realizar este estudio, se eligió un rango angular donde figuran los picos mas intensos y se hizo un estudio en función de la temperatura para ver el comportamiento de estos picos.

Según lo que muestra la figura 6.20, aumentando la temperatura, la muestra obtenida por enfriamiento lento tiene picos que devienen más finos que los de la muestra obtenida por temple en agua.

Se constata que la anchura a media altura del pico de Sb_2Se_3 va decreciendo a medida que aumenta la temperatura, y es menor en el caso de la muestra obtenida por enfriamiento lento que para la muestra obtenida por temple.

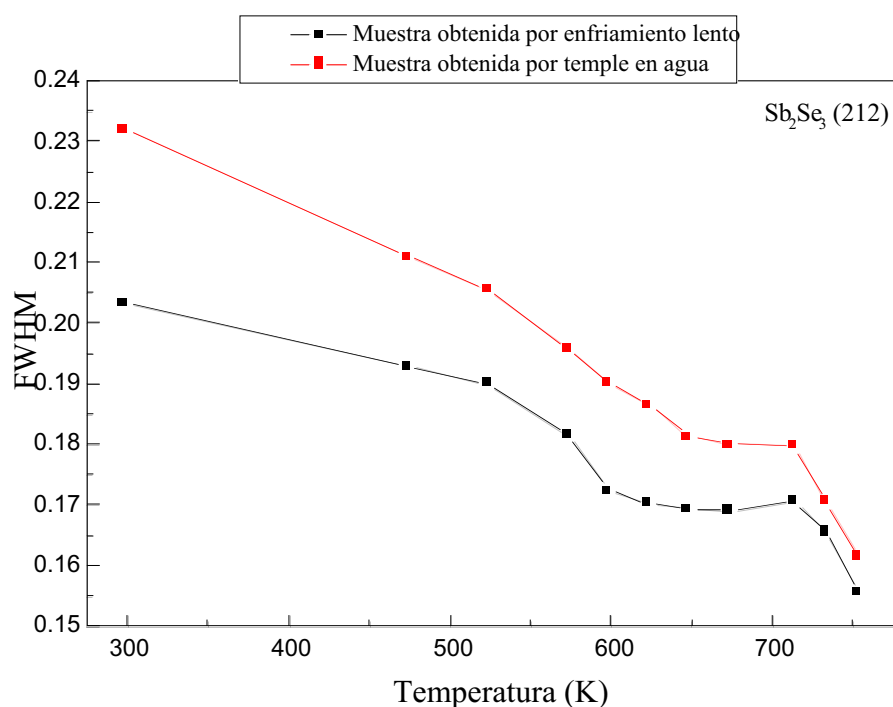


Fig.6.20: Representación de la anchura a media altura del pico (212) de la fase Sb_2Se_3 de las dos muestras de la aleación $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{81.2}(\text{GeSe}_2)_{18.8}$.

6.4.2 Estudio de la recrystalización de la muestra (Sb_2Se_3)

El compuesto Sb_2Se_3 obtenido por temple en agua y analizado calorimétricamente por el *DSC7* presenta un difractograma muy semejante al de la muestra obtenida directamente por temple en agua. La única diferencia que se ve comparando estos dos difractogramas es que en el caso de la muestra obtenida por temple en agua y recrystalizada por DSC los picos son más finos que los de la muestra obtenida directamente por temple tal como se ve en la figura 6.21.

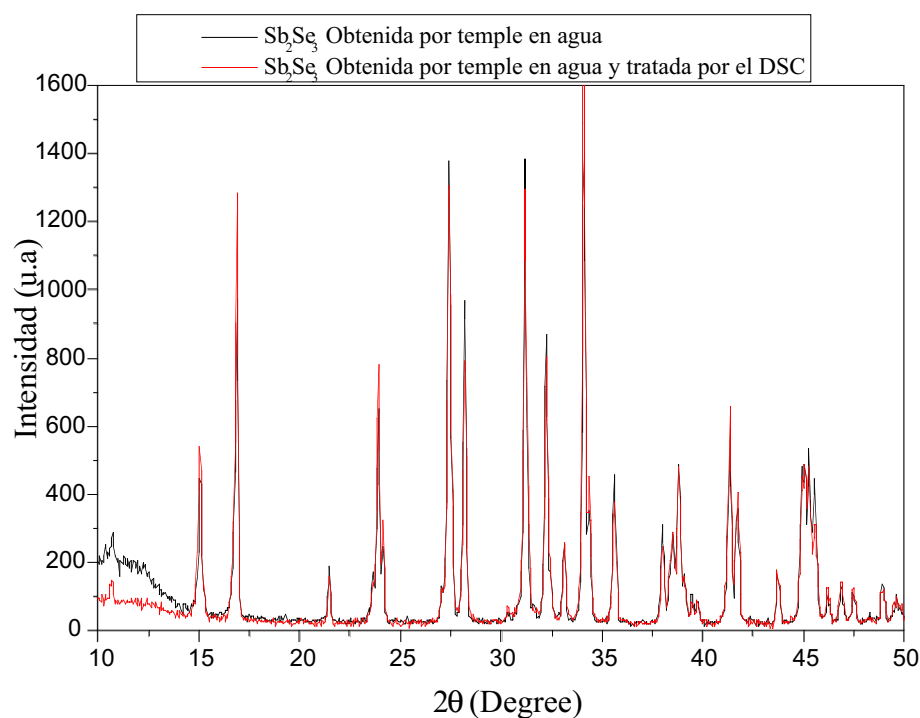


Fig.6.21: Difractogramas de una muestra obtenida por temple en agua

Los dos difractogramas representados en la figura 6.21 son muy semejantes y no presentan una gran diferencia. Este hecho indica que la ausencia de GeSe_2 en esta muestra da lugar a un tamaño medio de grano ya relativamente importante incluso en las muestras obtenidas por temple en agua.

Capítulo 7

Estudio estructural y morfológico mediante (SEM) y (EDX)

Para completar este estudio caracterizando la cinética de cristalización de las muestras del sistema binario $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$, se han efectuado unos estudios estructurales y morfológicos mediante microscopía electrónica de barrido y microscopía óptica.

En estos estudios, la cristalización de las muestras ha sido efectuada tanto mediante un proceso de calentamiento continuo como por proceso isotérmico.

Todas las muestras han sido preparadas usando la calorimetría diferencial de barrido tratando siempre de hacer una cristalización en volumen de las muestras, por eso usamos muestras en forma de trozos pequeños en lugar de polvo.

Una vez la muestra ya está preparada, se saca del DSC y la rompemos en trozos más pequeños para que se pueda hacer un estudio detallado de la microestructura de la muestra. A continuación como la muestra es semiconductor entonces es metalizada con oro para que podamos ver la morfología de la muestra con claridad mediante microscopía electrónica de barrido.

7.1. Estudio morfológico de las muestras $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-\alpha}(\text{GeSe}_2)_\alpha$ (con $\alpha \in \{0.5, 0.58\}$)

Calorimétricamente se realizó un tratamiento no isotérmico de las muestras a una velocidad de $20\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta ciertas temperaturas previamente seleccionadas, correspondientes a los puntos a, b, c, d, e, f y g de la figura 7.1. Dado que se trata de muestras macizas se han tenido en cuenta los corrimientos en temperatura de los correspondientes tratamientos efectuados por DSC.

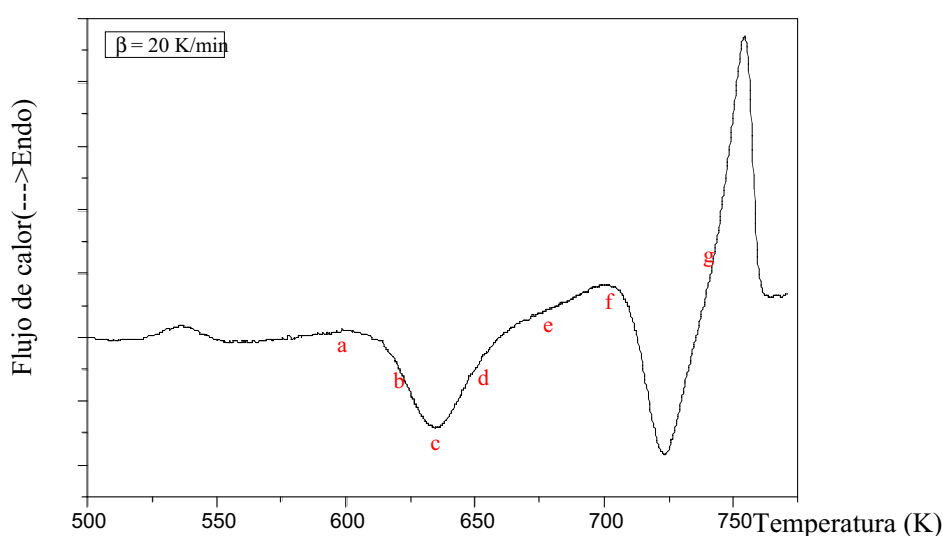


Fig.7.1: Curva de DSC obtenida a velocidad de calentamiento de $20\text{K}/\text{min}$ de un trozo pequeño de la muestra tratada. Los puntos (a, b,...g) indican el grado de la cristalización.

El análisis de la morfología de núcleos cristalinos de las muestras parcialmente cristalinas se ha efectuado para los puntos de la curva de DSC esquematizada en la figura anterior. Nos centraremos en la aleación $(\text{GeSe}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}$.

La muestra tratada hasta el punto a de la curva de DSC no revela ninguna estructura definida, solamente un volumen de amorfo.

Una vez se llega al punto b de la curva de cristalización de la muestra, se puede ver la presencia de gérmenes cristalinos distribuidos típicamente al azar en todo el volumen de la muestra, tal como se observa en la fig.7.2.

En esta figura se muestran gérmenes cristalinos en forma de que crecen preferentemente en una dirección presentando en el frente de cristalización una morfología fibrosa piramidal.

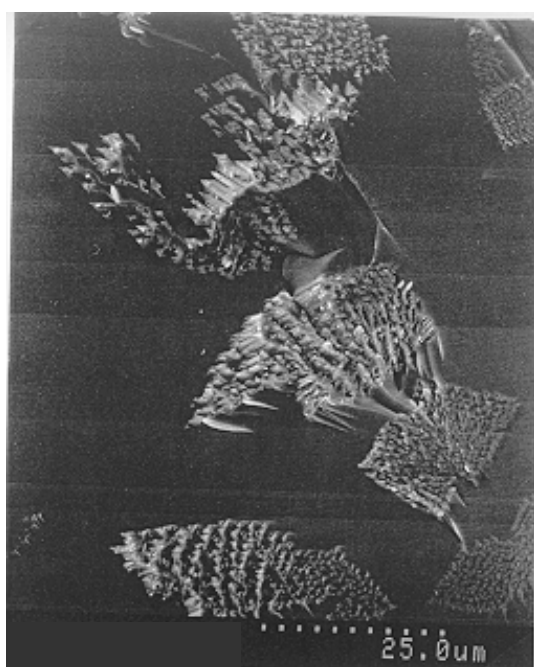


Fig.7.2: Microfotografías correspondientes al punto b de la curva de DSC

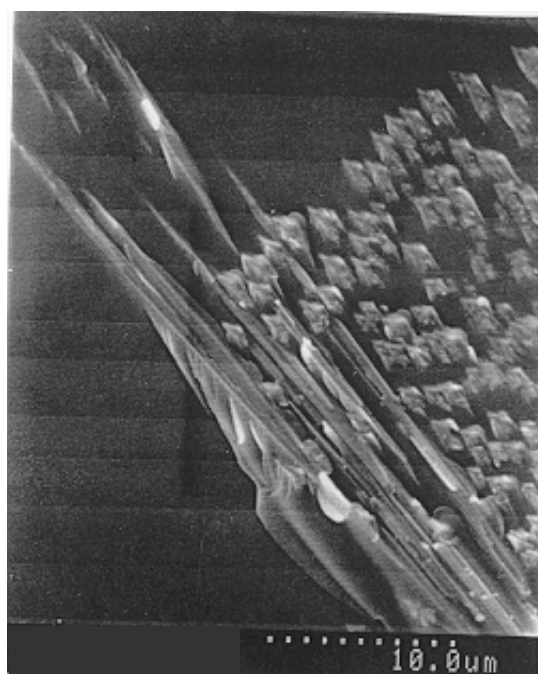


Fig.7.3

En algunas zonas de la muestra tratada hasta el punto b se observan dos tipos de estructuras morfológicas cristalinas. En la fig.7.3, por ejemplo, se muestra como coexisten las morfologías fibrosas piramidales, con otras estructuras que se desarrollan mediante un crecimiento preferencial en dos direcciones dando lugar a morfología lamelar.

Una vez se llega al punto c de la curva de DSC, se puede notar la presencia de algunas zonas amorfas dentro del volumen tal como se muestra en la fig.7.4. Las líneas de fractura constituyen el centro del inicio de gérmenes que van a desarrollarse posteriormente. En otras zonas de la muestra tratada hasta el punto c se visualiza (ver

fig.7.5) una fractura en un plano perpendicular al de crecimiento de las estructuras fibrosas y puede apreciarse que dichas estructuras están rodeadas de material amorfo.

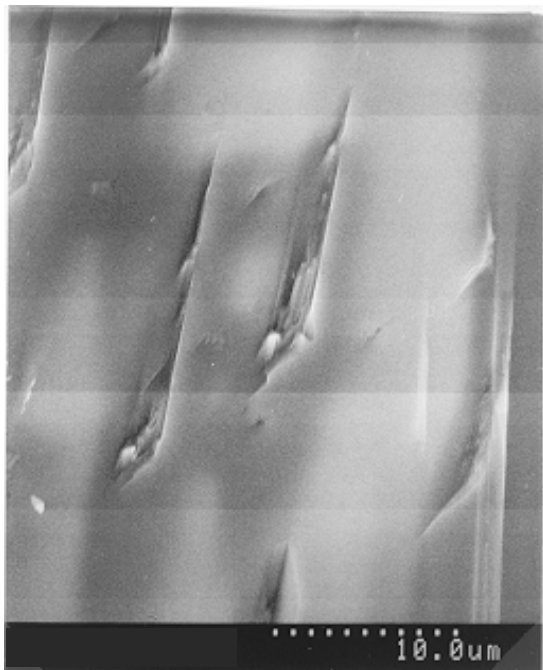


Fig.7.4

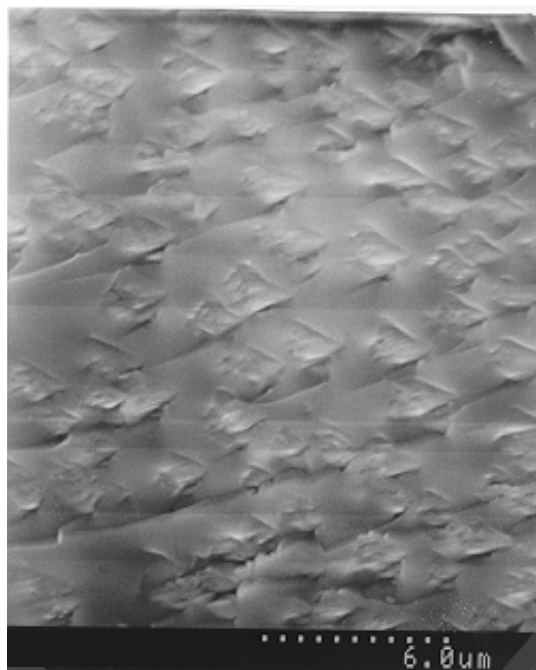


Fig.7.5

Microfotografías correspondientes al punto c de la curva de DSC indicando el avance de la cristalización

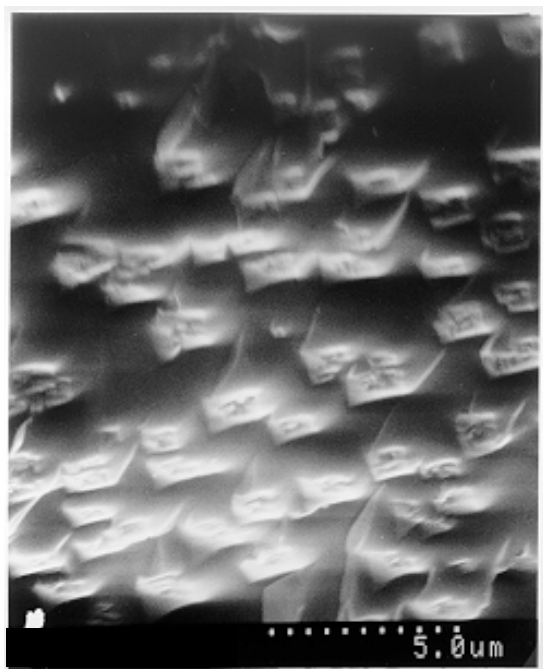


Fig.7.6

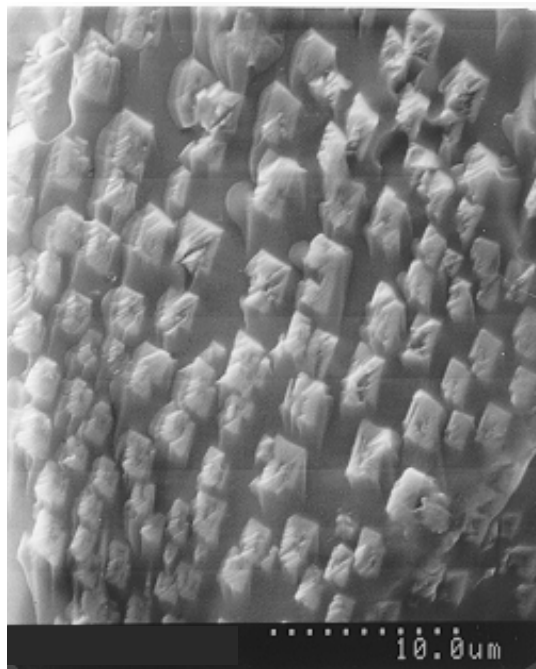


Fig.7.7

Microfotografías del crecimiento cristalino de los gérmenes piramidales (punto c de la curva de DSC)

En otras zonas, tales como las que se muestran en las figuras 7.6 y 7.7, la fractura muestra con detalle el aspecto fibroso de los gérmenes con morfología piramidal. Puede estimarse que el grosor de las fibras es del orden de $2\mu\text{m}$, sensiblemente más gruesas que cuando la muestra se ha tratado por calentamiento hasta el punto b.

En algunas observaciones se aprecia muy bien la estructura piramidal del frente de cristalización, como la estructura piramidal (ver la figura 7.8). Esta figura revela que la forma piramidal es muy perfecta para las fibras que tienen mayor grosor, es decir aquellas cuyo crecimiento es más desarrollado.

También se observa en varias zonas las estructuras lamelares interconectadas con las estructuras fibrosas. Como ejemplo se presenta la fig.7.9. Esta mezcla íntima de dos fases con diferente morfología es propia de la cristalización eutéctica. Ambas estructuras también pueden visualizarse por microscopía óptica. En las figuras 7.8.1 y 7.9.1 se muestran fotografías que ilustran las observaciones realizadas por microscopía óptica sobre muestras pulidas.

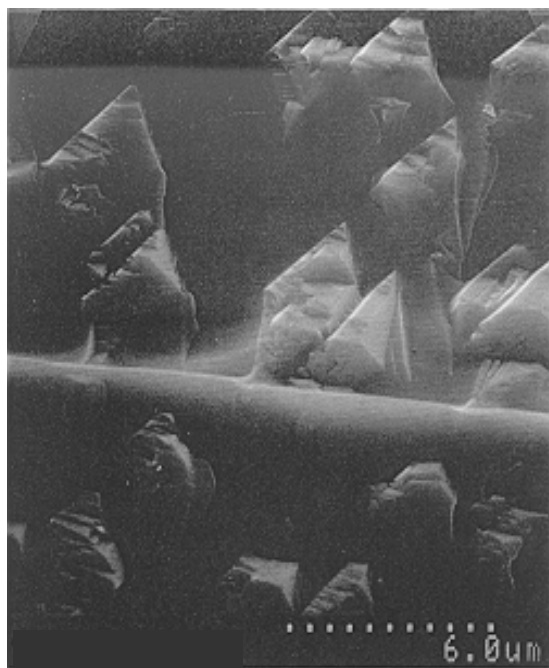


Fig.7.8



Fig.7.9

Microfotografías SEM mostrando el crecimiento de los gérmenes piramidales
(punto c de la curva de DSC)

A medida que aumenta la temperatura del tratamiento (del punto c hasta el punto f de la curva de DSC) los dos tipos de estructura con morfología específica crecen y desarrollan en casi todo el volumen de la muestra. Como consecuencia de la variación de densidad (la densidad de los cristales es mayor que la del amorfo)