

Capítulo 3

Estudio de la transición vítrea

3.1. Estudio experimental de la transición vítrea

En la Fig.3.1 se representa un sistema ternario Ge-Se-Sb indicando las dos zonas formadoras de vidrio tanto la teórica como la experimental según Bordas et al. 1982. Nuestro estudio va a tratar muestras del mismo sistema. De forma mas concreta, serán muestras del sistema binario Sb_2Se_3 - $GeSe_2$

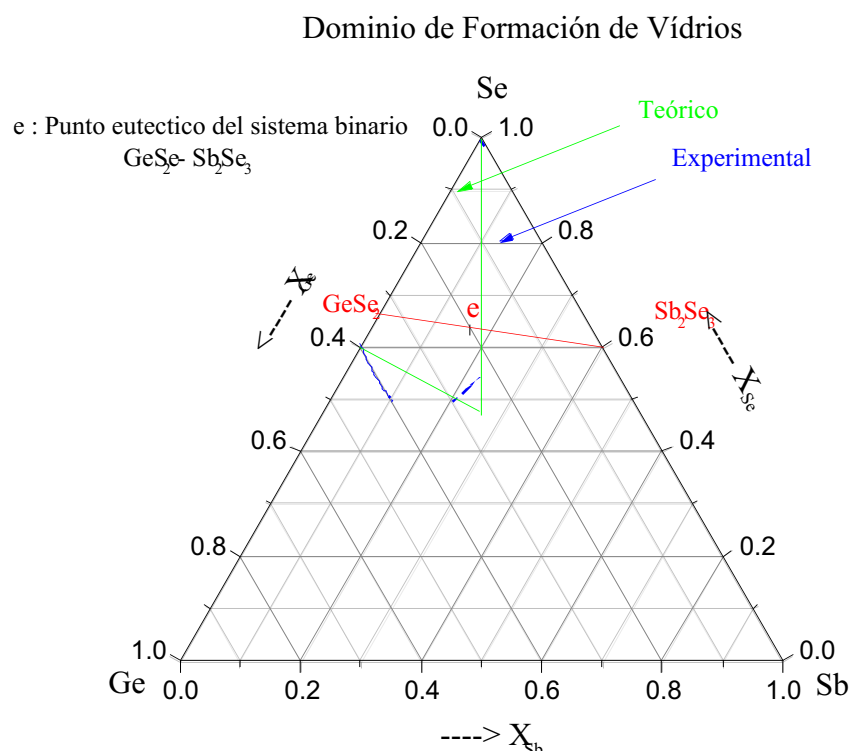


Fig.3.1: Representación del diagrama de fase del sistema ternario indicando tanto el dominio teórica como el experimental donde se forman los vidrios calcogenuros. [Bordas, tesis doctoral, U.P.B, 1977]

Se han realizado diferentes estudios calorimétricos para ver el comportamiento térmico de las aleaciones vítreas $(GeSe_2)_\alpha(Sb_2Se_3)_{1-\alpha}$. Las muestras estudiadas corresponden a $\alpha = 0.5, 0.58, 0.63$ y 0.67 .

La transición vítrea se observa por DSC mediante la variación de la capacidad calorífica desde una fase amorfa (sólida) a la fase líquida sub-enfriada. Se debe a los cambios en las propiedades macroscópicas producidos por modificaciones en la estructura a nivel microscópico (Angell 1968).

3.1.1 Influencia de la velocidad de calentamiento, enfriamiento, en la transición vítrea

En el caso de las muestras objeto de estudio, se ha analizado la influencia de la velocidad de calentamiento, de enfriamiento y la historia térmica en los valores de la capacidad calorífica.

El estudio calorimétrico de las muestras $(\text{GeSe}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}$ y $(\text{GeSe}_2)_{0.58}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.42}$ nos permite obtener la variación del flujo de calor correspondiente a la muestra en función de la temperatura.

Un calentamiento continuo de la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}$ a 10K/min desde la temperatura ambiente hasta la temperatura 773 K permite obtener una transición vítrea cuya temperatura T_g es 513K. Una vez la muestra llega a 773 K se enfría lentamente a $\beta' = 10\text{K/min}$ y se vuelve a iniciar un nuevo ciclo de calentamiento a 10K/min, Fig.3.2.

El mismo proceso realizado por la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.58}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.42}$ permite obtener las curvas de la figura 3.3.

En ambas figuras se constata que la transición vítrea vuelve a aparecer en el segundo ciclo de calentamiento.

En el caso del segundo ciclo de calentamiento, la temperatura de la transición vítrea T_g correspondiente a la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.58}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.42}$ crece mientras que aquella que corresponde a $(\text{GeSe}_2)_{0.58}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.42}$ decrece.

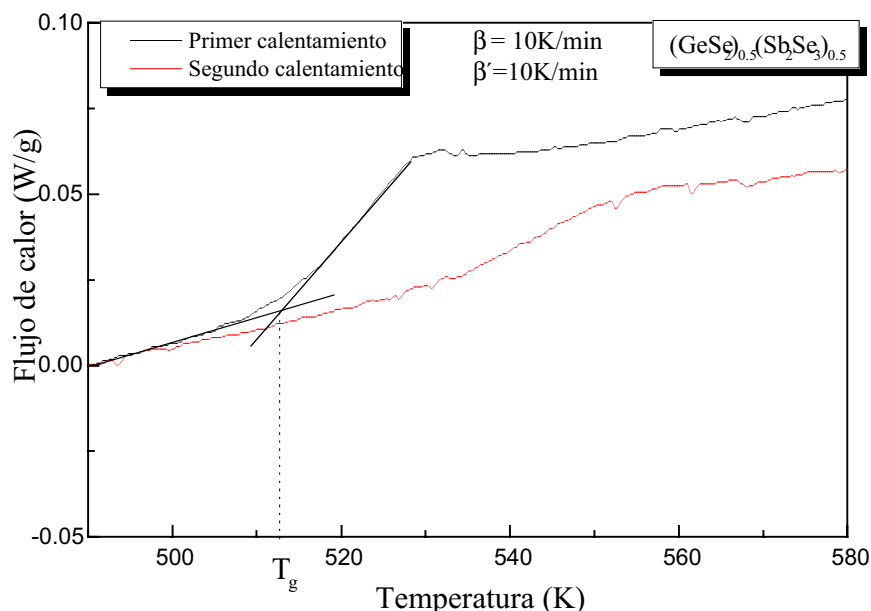


Fig.3.2: Representación de la transición vítrea correspondiente a los dos ciclos de calentamiento continuo de la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}$ ($\beta = \beta' = 10\text{K/min}$)

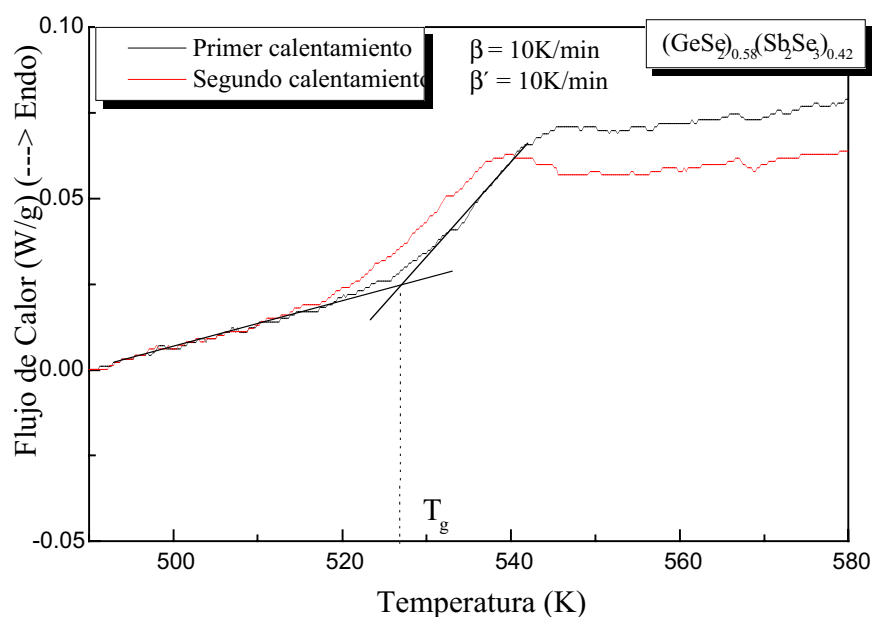


Fig.3.3: Representación de la transición vítrea correspondiente a los dos ciclos de calentamiento continuo de la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.58}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.42}$ ($\beta = \beta' = 10 \text{ K/min}$)

Quando la velocidad de enfriamiento β' es muy elevada (200K/min), tendremos las dos representaciones gráficas la Fig.3.4 y la Fig.3.5 correspondientes sucesivamente a las muestras $(\text{GeSe}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}$ y $(\text{GeSe}_2)_{0.58}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.42}$.

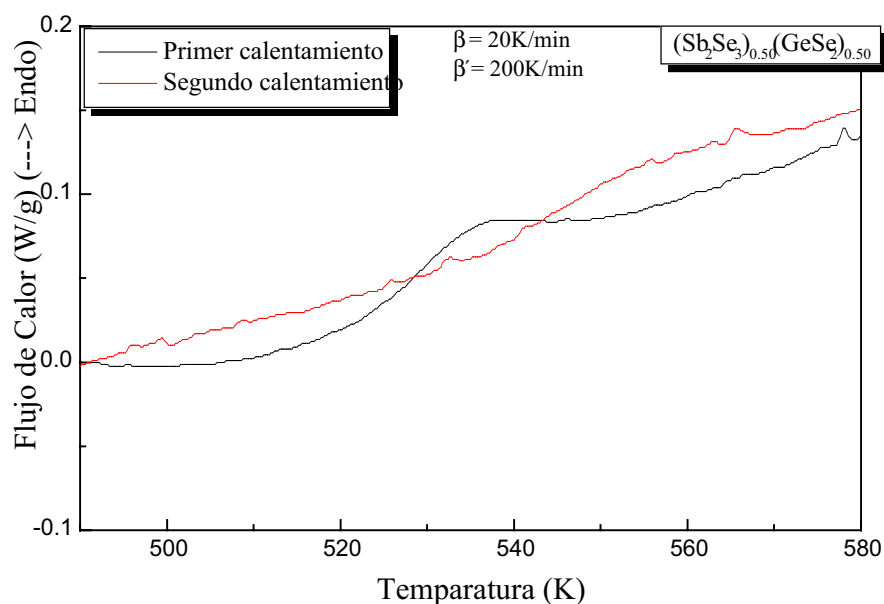


Fig.3.4: Representación de la transición vítrea correspondiente a los dos ciclos de calentamiento continuo de la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}$ ($\beta = 20$ y $\beta' = 200 \text{ K/min}$)

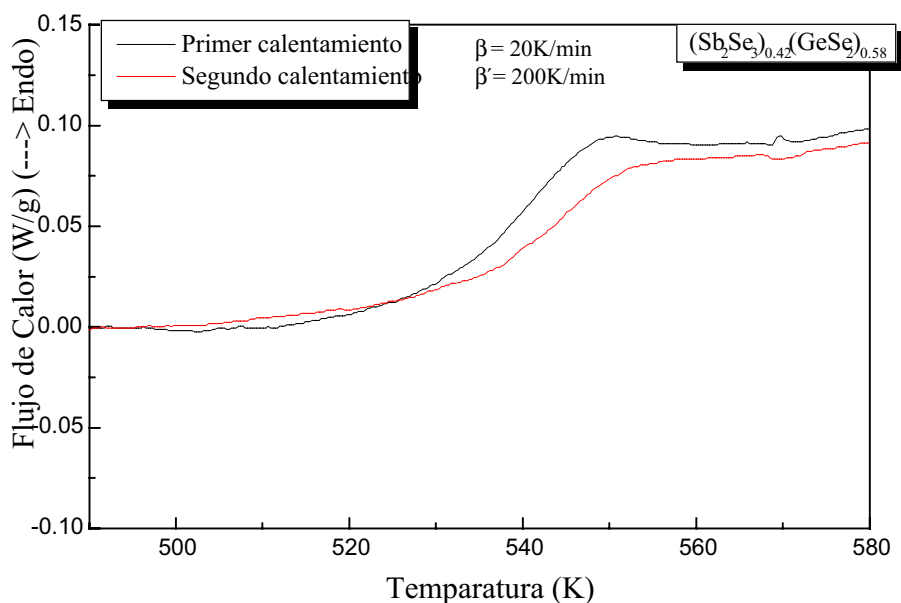


Fig.3.5: Representación de la transición vítrea correspondiente a los dos ciclos de calentamiento continuo de la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.58}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.42}$ ($\beta = 20$ y $\beta' = 200\text{K/min}$)

Cuando la velocidad de enfriamiento es 200K/min , el segundo ciclo de calentamiento correspondiente a la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}$ la transición vítrea no está bien definida, en cambio, en el caso de la muestra eutéctica, se logra la obtención de una transición vítrea cuya T_g es mayor que aquella obtenida en el caso del primer ciclo de calentamiento de la misma muestra.

Se constata que a medida que la fracción molar “ α ” correspondiente a la aleación $(\text{GeSe}_2)_\alpha(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-\alpha}$ aumenta ($\alpha > 0.5$), la temperatura de la transición vítrea T_g aumenta y la aleación es buena formadora de vidrios de tal forma que se puede obtener una transición vítrea cada vez que se inicie un nuevo ciclo de calentamiento.

A continuación analizaremos de forma detallada el comportamiento de la transición vítrea de la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.33}$, compuesto que tiene una fracción molar “ α ” muy importante. Esta aleación presenta un comportamiento de forma cíclica. Es decir, cada vez que se inicia un ciclo de calentamiento continuo existe una transición vítrea, por eso es interesante hacer un estudio completo del valor de T_g de esta muestra.

Se realizó un estudio detallado de la influencia de la velocidad de calentamiento y enfriamiento así como el estudio de la influencia del recocido en esta muestra.

En las figuras 3.6, 3.7 y 3.8 se representa la señal calorimétrica obtenida por DSC a través del intervalo de temperaturas de la transición vítrea para una muestra calentada de forma cíclica para tres valores de la velocidad de calentamiento.

La figura (3.6) se ha obtenido para una velocidad de calentamiento de 2,5 K/min. En ella se representan cuatro curvas que corresponden a cuatro ciclos consecutivos de una muestra calentada siempre a 2,5K/min hasta la temperatura de fusión $T_f = 720$ K y enfriada a 200K/min dentro del equipo de DSC .

En las figuras (3.7) y (3.8) se realizan representaciones similares a las de la figura (3.6) para las velocidades de calentamiento de 5 y 10K/min, respectivamente. Se constata que a cada nuevo ciclo de calentamiento, la temperatura de la transición vítrea sigue bajando lentamente en los sucesivos ciclos, aunque la variación mayor se experimenta entre el primer y el segundo ciclo.

Se constata que hay una variación importante del valor de la temperatura de transición vítrea entre el primer y el segundo calentamiento. Así, en el segundo ciclo de calentamiento, la temperatura de la transición vítrea decrece respecto al primer ciclo. Pero en los sucesivos ciclos de calentamiento T_g vuelve a crecer ligeramente, al menos a bajas velocidades de calentamiento, tal como se muestra en la figura 3.9.

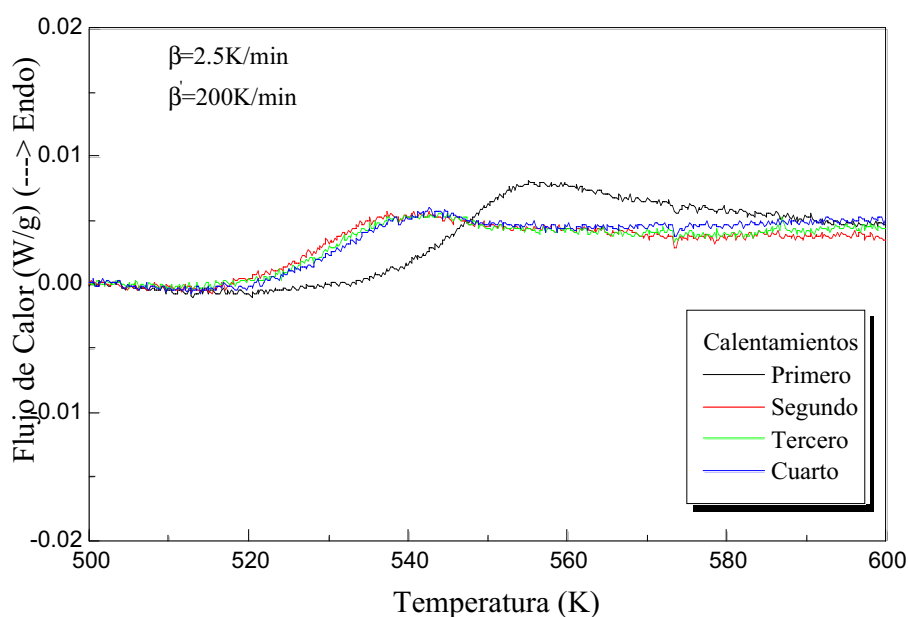


Fig.3.6: Representación de la transición vítrea de la misma muestra para cuatro ciclos de calentamiento continuo consecutivos a 2,5K/min.

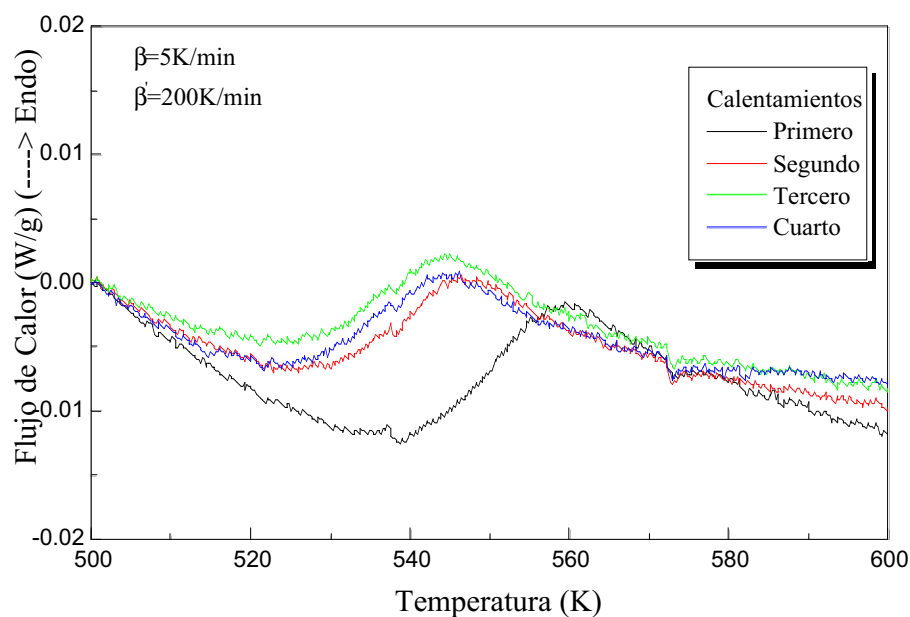


Fig.3.7 Representación de la transición vítrea de la misma muestra para cuatro ciclos de calentamiento continuo consecutivos a 5 K/min.

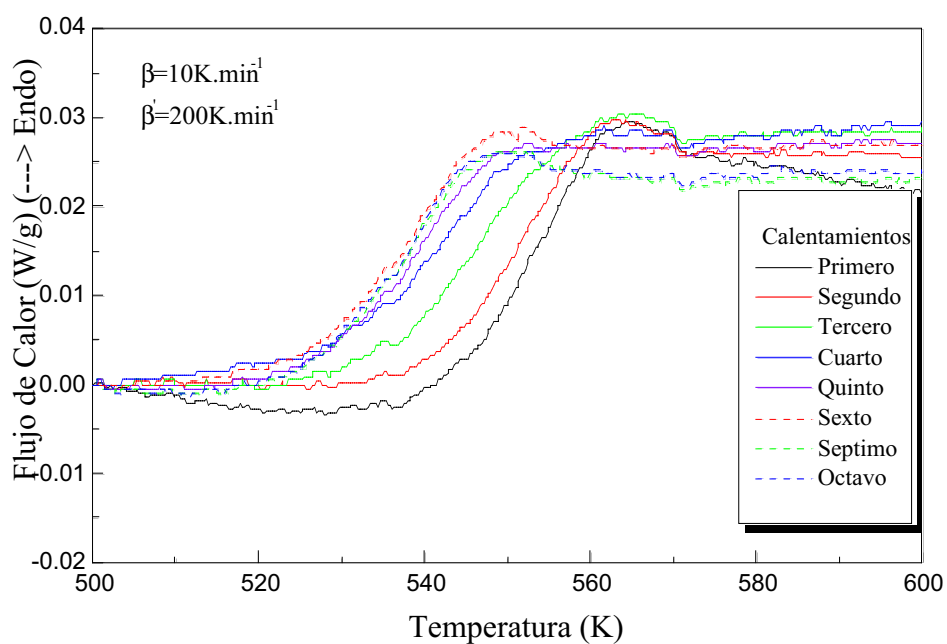


Fig.3.8: Representación de la transición vítrea de la misma muestra para ocho ciclos de calentamiento continuo consecutivos a 10 K/min.

En la figura 3.9 se ha representado la variación del valor de T_g en función de la velocidad de calentamiento para los diferentes ciclos de calentamiento. En esta

representación se muestra de manera muy clara la variación de T_g tanto en función de los ciclos como en función de la velocidad de calentamiento utilizada para su medida. En esta figura todavía se ve con mayor claridad la influencia de la historia térmica de la muestra en el valor de la temperatura de la transición vítrea. Así, en el primer calentamiento partimos de una muestra recién preparada por temple al aire, lo que supone un enfriamiento medio de unos 100-1000 K/s desde el estado líquido estable. Por el contrario, en el segundo calentamiento la velocidad de enfriamiento es de 200K/min, lo que supone un enfriamiento entre 30 y 300 veces más lento. Este es el motivo más importante de la disminución del valor de T_g entre el primer y el segundo calentamiento.

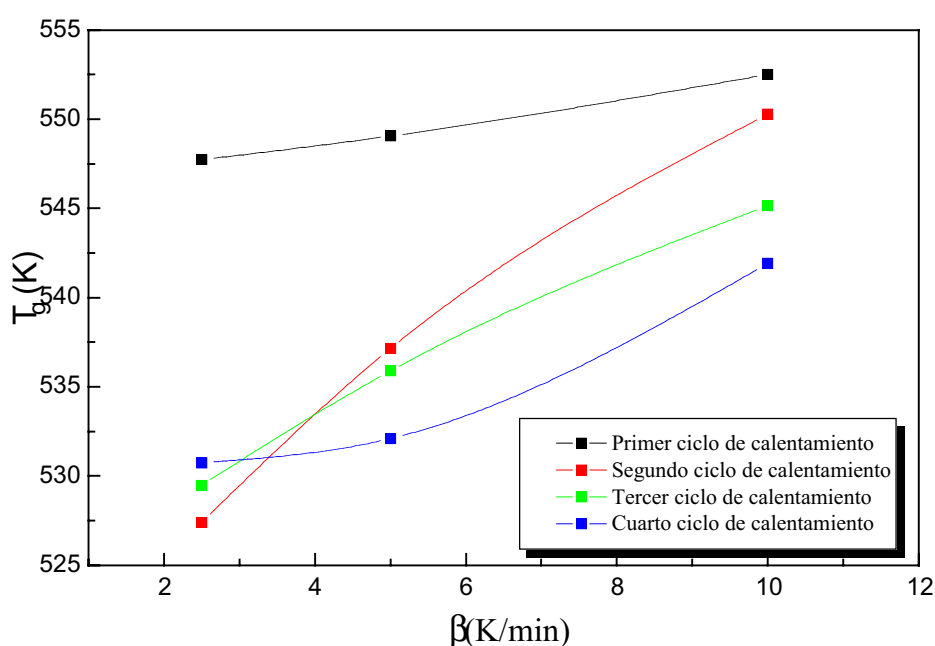


Fig.3.9: Representación de T_g en función de la velocidad de calentamiento para los diferentes ciclos de calentamiento.

Más adelante comentaremos la variación de T_g con la velocidad de calentamiento y las diferencias observadas entre el segundo y los sucesivos ciclos de calentamiento.

3.1.2. Influencia del recocido en el proceso de la transición vítrea

Se han realizado recocidos de una muestra a la temperatura de 518K durante varios intervalos de tiempo consecutivos con los sucesivos ciclos de calentamiento. Es decir, se ha calentado la muestra hasta la temperatura 518K y recocido a esta temperatura durante un intervalo de tiempo t dado. Una vez se ha acabado el recocido, se sigue calentando la muestra a una velocidad de 10K/min, hasta llegar a la temperatura de fusión. A

continuación, se ha enfriado la muestra (siempre dentro del equipo de DSC) a 200K/min hasta la temperatura ambiente. Este mismo proceso se vuelve a realizar por segunda vez (segundo ciclo), tercera vez (tercer ciclo), y así sucesivamente.

En las figuras 3.10 y 3.11 se presentan los resultados obtenidos por DSC sobre las muestras recocidas durante 1h 30min y 24 h, respectivamente. En ambas figuras se constata que:

- La transición vítrea se acompaña de un pico endotérmico
- En cada nuevo ciclo de calentamiento, la temperatura del pico de la transición vítrea va decreciendo.
- A medida que el tiempo de recocido es más importante el pico endotérmico de la transición vítrea del primer ciclo de calentamiento es más intenso.
- Los picos endotermicos de las transiciones vítreas del segundo y tercer ciclo de calentamiento son muy comparables en área sea cual sea el tiempo de recocido.

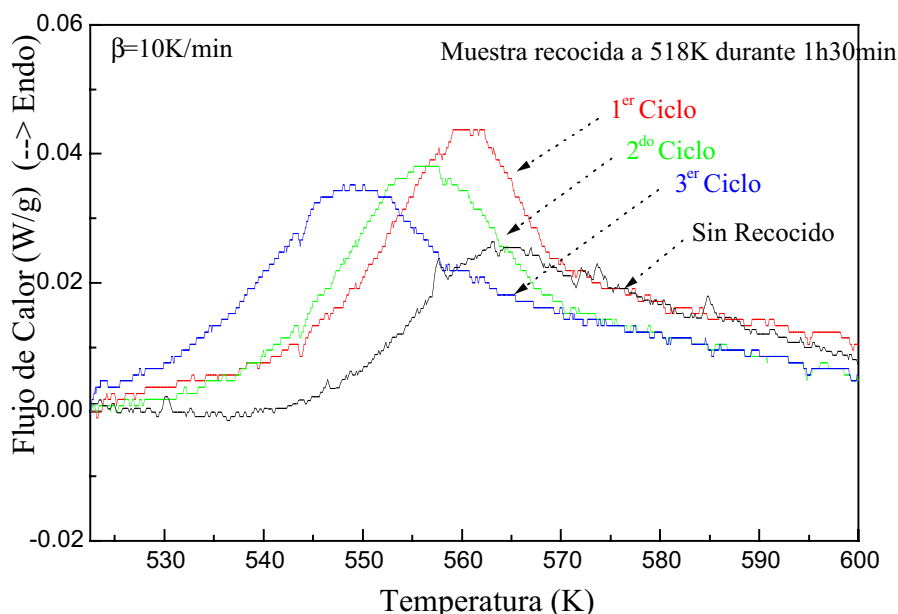


Fig.3.10: Representación de las curvas DSC a través de la transición vítrea de una muestra recocida a 518K durante 1h30min en tres ciclos de calentamiento sucesivos.

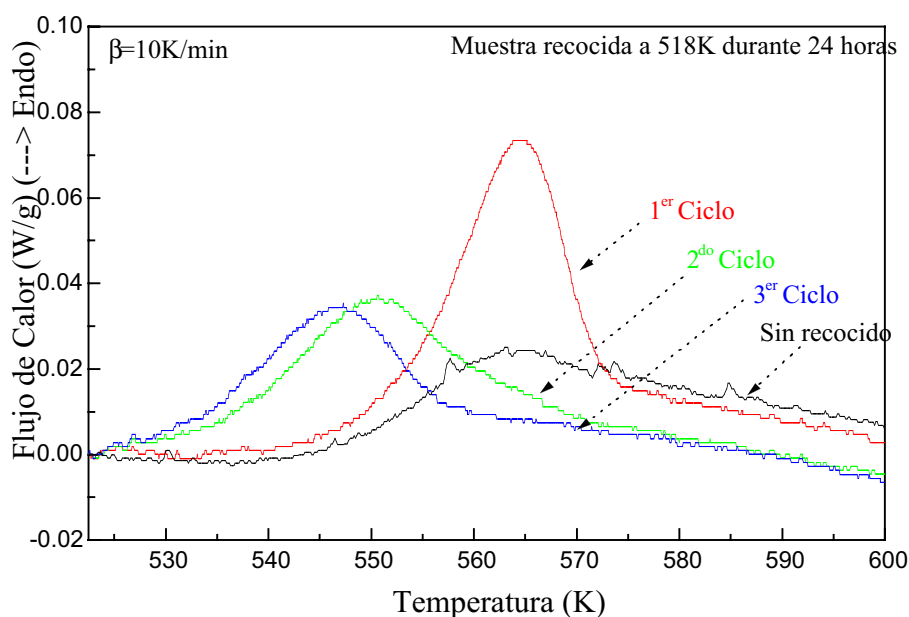


Fig.3.11: Representación de las curvas DSC a través de la transición vítrea de una muestra recocida a 518K durante 24h en tres ciclos de calentamiento sucesivos.

3.2. Medidas calorimétricas de la relajación estructural de la muestra

La relajación estructural calorimétrica observada es el resultado de las modificaciones estructurales producidas por un tratamiento térmico y se manifiesta claramente en el valor de la capacidad calorífica aparente en el intervalo de temperaturas en el marco de la transición vítrea. La entalpía de relajación, ΔH_r , es la cantidad de calor desprendido durante el proceso de la relajación, en condiciones isotermas, dependiendo de la temperatura del tratamiento y del tiempo durante el cual se efectúa este tratamiento. Dicha entalpía de relajación, debe ser re-absorbida por el sistema al pasar a líquido subenfriado: por esto se observa el pico endotérmico durante la transición vítrea. Las medidas de la relajación estructural por calorimetría diferencial de barrido muestran que el pico endotérmico cambia en posición y en área a medida que cambia el tiempo de recocido de la muestra.

El equipo de DSC tiene la ventaja de que se puede utilizar a la vez para realizar el tratamiento térmico y para la determinación experimental de $C_{p,app}$ y de ΔH_r . Dado que ΔH_r es el área del pico endotérmico correspondiente a una muestra relajada, el procedimiento utilizado para la determinación de la entalpía de relajación es el siguiente:

Se relaja el vidrio recién preparado a una temperatura $T < T_g$ durante un tiempo t y se analiza a continuación en calentamiento continuo para obtener calorimétricamente un pico

endotermico. Se compara dicha curva a la de un vidrio recién preparado. Entonces la entalpia de relajación es la área que existe entre ambas curvas (Stephens 1976, Saurina et al. 1997).

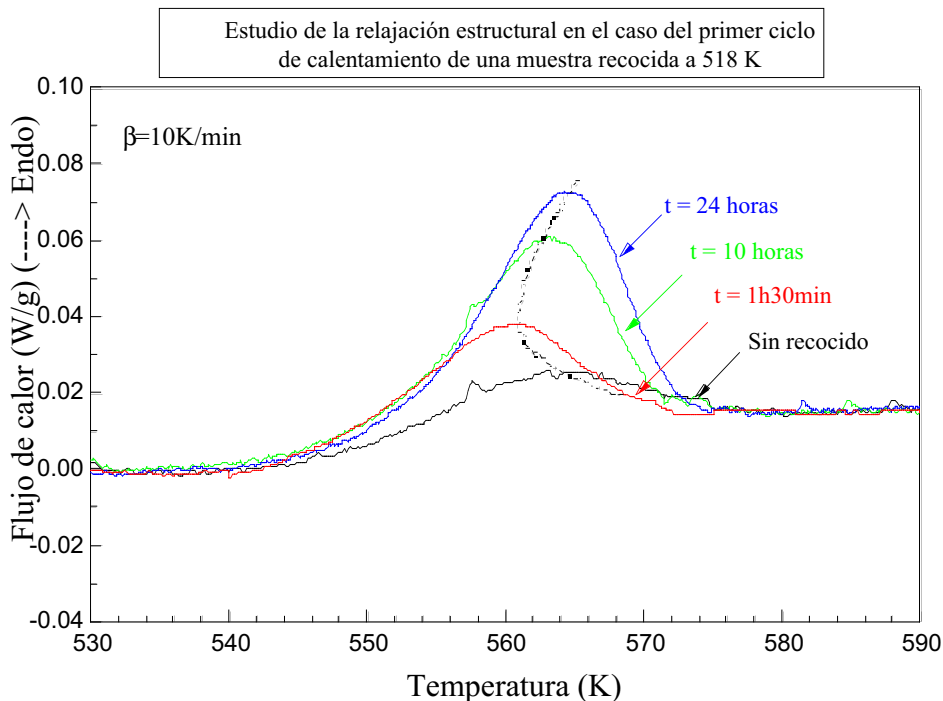


Fig.3.12: Representación de la variación del flujo de calor en la transición vítrea en función de la temperatura para diferentes valores del tiempo de recocido.

En la figura 3.12 se muestra las curvas DSC a través de la transición vítrea durante el primer ciclo de calentamiento de muestras recocidas a la temperatura $T = 518\text{K}$ durante un tiempo t comprendido entre 1h y 24 h comparadas a la de la muestra sin recocer. Se constata que a medida que el tiempo de recocido aumenta, la transición vítrea se acompaña de un pico endotérmico más intenso.

En la figura 3.13 se representa la temperatura del pico de la transición vítrea en función del tiempo del recocido. La temperatura del recocido utilizada es 518 K.

Tal como se ve en la gráfica, la temperatura del pico de la transición vítrea decrece cuando el tiempo de recocido es menor y vuelve a crecerse a medida que el tiempo de recocido es importante.

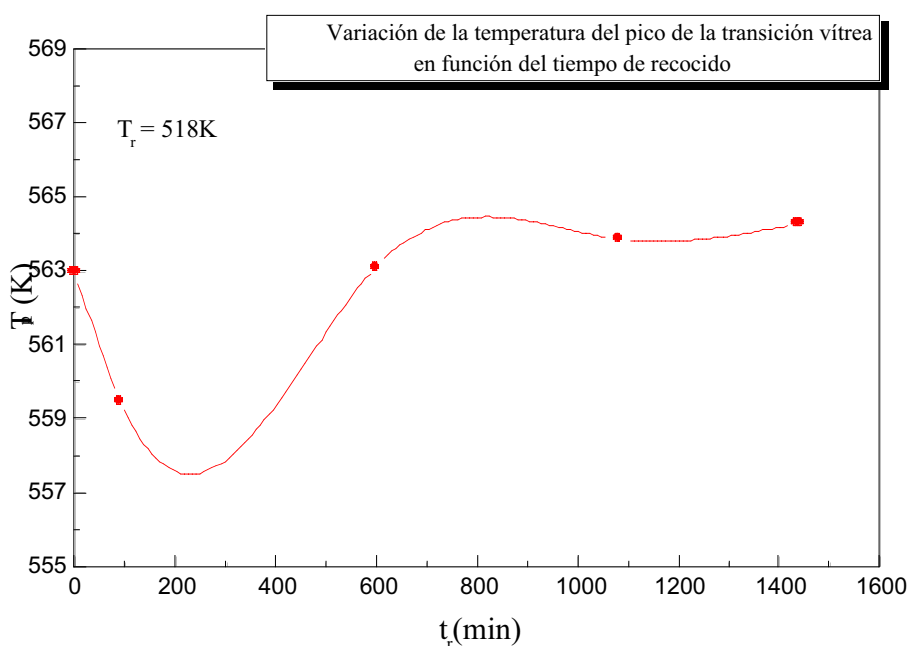


Fig.3.13: Variación de la temperatura del pico de la transición vítrea en función del tiempo de recocido.

3.2.1. Determinación de la entalpía de relajación de las muestras

En la figura.3.14 se representa la capacidad calorífica de todas las aleaciones $(\text{GeSe}_2)_\alpha(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-\alpha}$ ($\alpha = 0.5, 0.58, 0.63, 0.67$). La velocidad de calentamiento que se usó para las medidas calorimétricas en este caso es 20K/min.

Se constata que todas las curvas de la capacidad calorífica de todas las muestras salen del mismo punto cuando se trata de una aleación amorfa, ($C_p = 0.280 \pm 0.015$ J/g.K) a la temperatura de 490K.

A medida que aumenta la temperatura, la capacidad calorífica de todas las muestras alcanza un máximo ($C_p = 0.525 \pm 0.027$ J/g.K) a temperatura creciente con el contenido de GeSe₂.

El salto de la capacidad calorífica a T_g esta relacionado con el valor de la fracción molar " α ". Al aumentar el valor de " α ", el salto del C_p ocurre a temperaturas mas altas. Cuando la temperatura es del orden de 590K, la capacidad calorífica de las muestras estudiadas se estabiliza entre dos valores, $C_p = 0.451 \pm 0.025$ J/g.K y $C_p = 0.523 \pm 0.025$ J/g.K tal como se ve en la representación gráfica de la Fig.3.14:

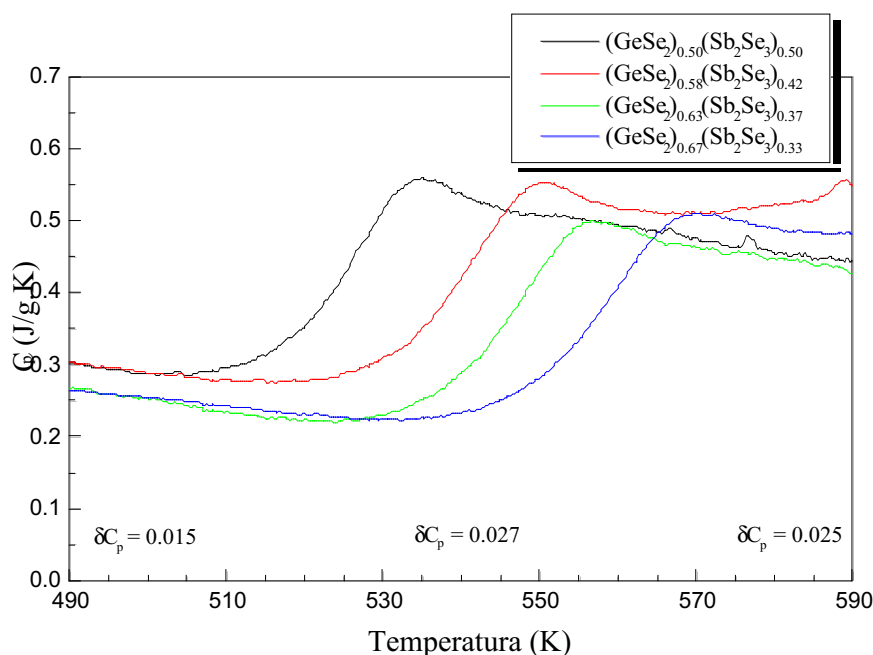


Fig.3.14: Representación de la capacidad calorífica de las muestras $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ ($x= 0.5, 0.58, 0.63, 0.67$) en función de la temperatura.

Una vez determinado el valor de la capacidad calorífica de las muestras estudiadas en el intervalo de temperaturas desde 400 a 600 K, se ha procedido a la evaluación de las variaciones entálpicas que experimenta la sustancia.

En la figura 3.15 se representó la evolución de la entalpía de las muestras en sus distintas fases y transformaciones. Para realizar la dicha representación se ha elegido el estado de referencia como el correspondiente al sólido cristalino a 298 K de tal forma que :

$$\Delta H = H(T) - H^s(298) = \int_{298}^T C_p dT \quad (3.1)$$

En las gráficas, se realizó una representación de “ $H(T) - H(600)$ ” con el propósito de tener un mismo punto de salida para todas las curvas de la entalpía correspondientes a las muestras calcogenuras.

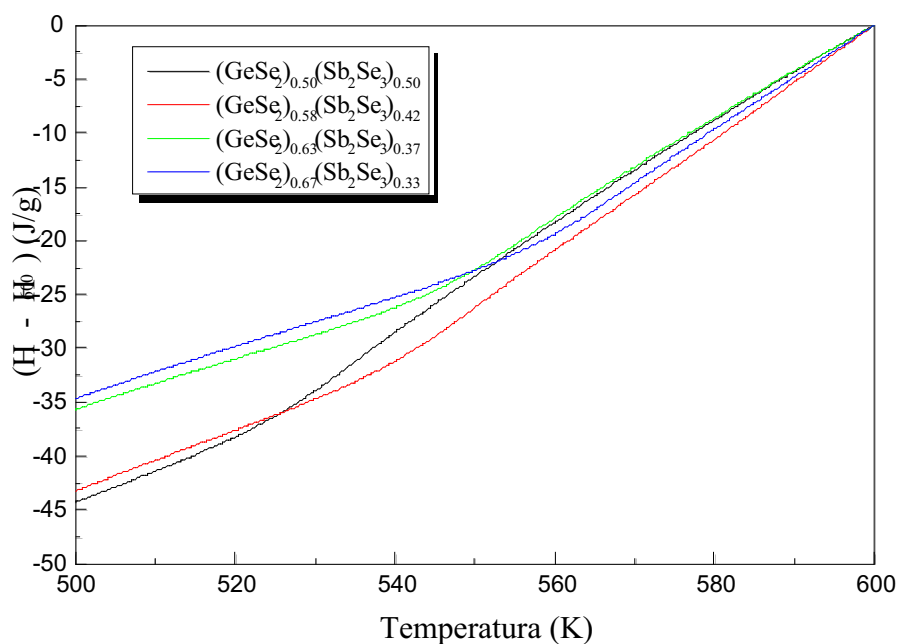


Fig.3.15: Representación gráfica de la evolución de la entalpía en función de la temperatura por diversas muestras del sistema Ge-Se-Sb

Se constata que $H(T_g)$ aumenta a medida que aumenta la fracción molar del compuesto GeSe_2 tal como se presenta en la gráfica siguiente:

El estudio de la relajación estructural de la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.33}$ a una temperatura de 518 K durante un tiempo de 1h30min, 10 horas y 24 horas nos permite la obtención de las curvas de la entalpía $[H(T) - H(600)]$ correspondiente a la relajación estructural y muestra como se cambia la transición vítrea a medida que aumenta el tiempo del recocido.

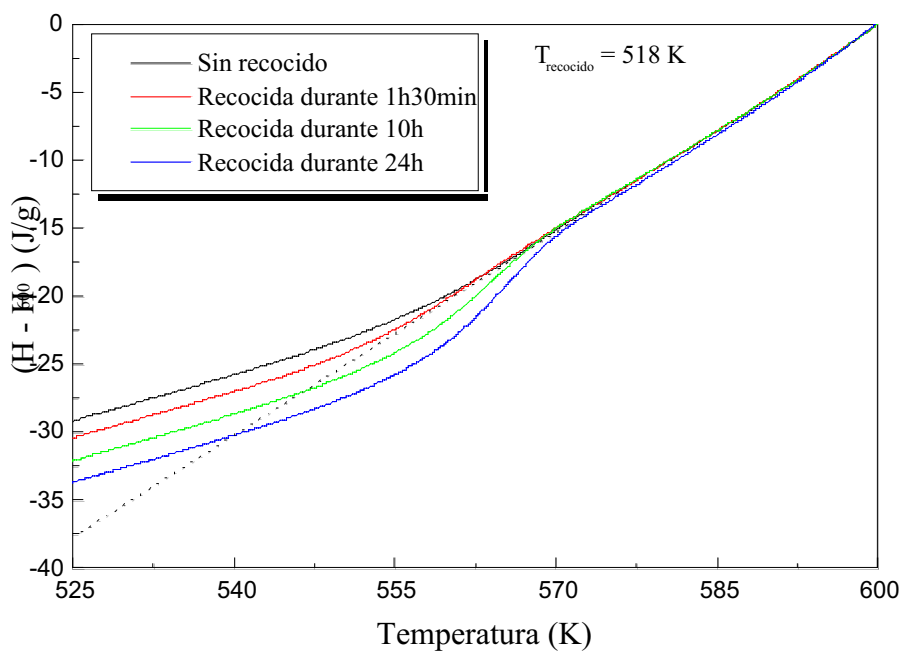


Fig.3.16: Representación de la evolución de la entalpía de relajación de la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.33}$ en función de la temperatura.

Si integramos los picos de la transición vítrea obtenidos durante el recocido substrayendo el área de la transición vítrea obtenida sin recocido, obtendremos la curva correspondiente a la figura 3.17. Esta integración, por definición, corresponde a la entalpía de relajación obtenida a medida que aumenta el tiempo del recocido a la temperatura $T = 518\text{K}$.

En la figura 3.16 se representa la $\Delta H_r = f(t_{\text{rec}})$ de la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.33}$ correspondiente a la temperatura del recocido $T_{\text{rec}} = 518\text{K}$. Tanto en los datos de la tabla 3.1 como a la representación gráfica 3.17, se muestra que a medida que aumenta el tiempo del recocido de la dicha muestra a la temperatura $T_{\text{rec}} = 518\text{K}$, la entalpía de relajación ΔH_r aumenta sucesivamente. La entalpía de relajación está evaluada en función del tiempo del recocido.

Tabla.3.1: Entalpía de relajación de la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.33}$ a $T_{\text{rec}} = 518\text{K}$ para diferentes valores del tiempo

	$T_{\text{rec}} = 518\text{K}$			
Tiempo de recocido (min)	$t_1 = 0$	$t_2 = 90$	$t_3 = 600$	$t_4 = 1440$
$H_{ti} (\text{J/g}) = H(T_{\text{reco}}) - H(600)$	-30.77	-32	-33.8	-35.6
$\Delta H_{\text{relaj}} (\text{J/g}) = H_{t1} - H_{ti}$	0	1.23	3.03	4.83

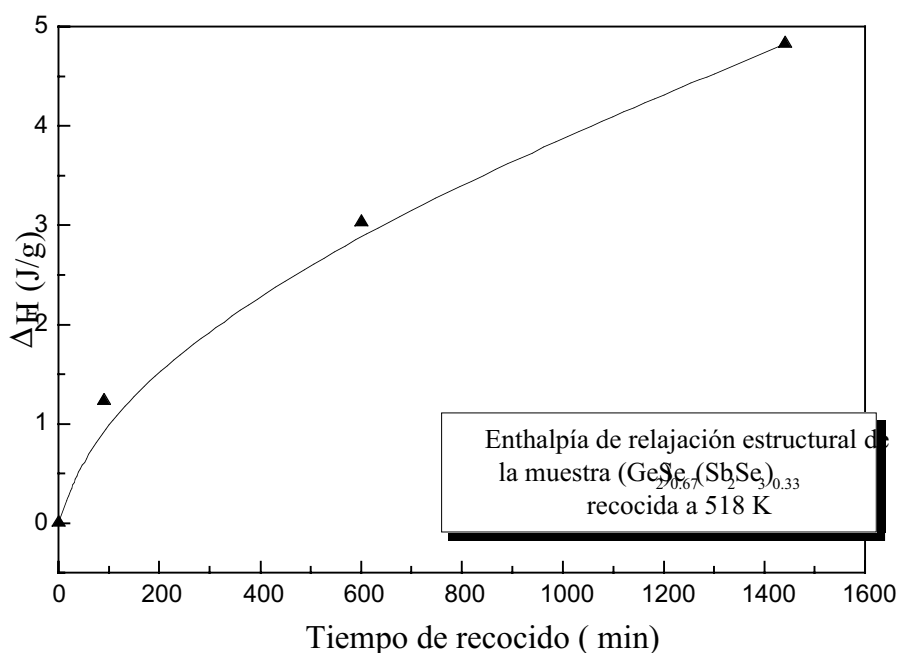


Fig.3.17: Representación de la entalpía de relajación de la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.33}$ a $T_{\text{rec}} = 518\text{K}$ en función del tiempo

3.3. Estudio cinético de la transición vítrea:

En el estudio experimental se confirmó que la temperatura de la transición vítrea depende de la velocidad de calentamiento (enfriamiento) utilizado. Esta dependencia es una característica general que presentan todas las sustancias vítreas.

Se han utilizado velocidades de calentamiento comprendidas entre 2.5 y 80 K/min. La temperatura de la transición vítrea, T_g , está definida como la temperatura del punto de inflexión de la curva calorimétrica. En la figura 3.18 se muestra dicha dependencia para las aleaciones $(\text{GeSe}_2)_\alpha(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-\alpha}$ donde $\alpha \in \{0.5, 0.58, 0.63, 0.67\}$. Se ha determinado que T_g aumenta linealmente con el logaritmo de la velocidad de calentamiento, lo que se corresponde con la existencia de una energía de activación del proceso.

3.3.1. Determinación de la energía de activación correspondiente a la transición vítrea

Puede considerarse que la transición vítrea se produce a la temperatura para la cual el tiempo de relajación estructural, τ , es del mismo orden de magnitud que el tiempo

característico a medida experimental, Δt . En primera aproximación se cumple que (Mohynihan 1974, Larmagnac 1981)).

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta h^*}{RT}\right) \tag{3.1}$$

donde Δh^* es la energía de activación del proceso de relajación.

Se puede considerar que:

$$\Delta t = k/\beta \tag{3.2}$$

donde k es una constante y β es la velocidad de calentamiento. Si consideramos que a $T = T_g$ tenemos $\tau = \Delta t$, entonces resulta la ecuación siguiente:

$$\tau(T_g)\beta = k \tag{3.3}$$

o, introduciendo la dependencia en temperatura de τ dada por la ecuación (3.1)

$$- d(\ln(\tau)/dT)_{T=T_g} = d(\ln\beta)/dT_g = \Delta h^*/RT_g^2$$

Entonces tenemos la ecuación siguiente:

$$\Delta h^* = RT_g^2 \frac{d(\ln(\beta))}{dT_g} \tag{3.4}$$

En la tabla 3.2 se indican los valores correspondientes a la temperatura de la transición vítrea en función de las diferentes velocidades de calentamiento para las aleaciones estudiadas.

Tabla 3.2: Temperatura de la transición vítrea de las muestras $(\text{GeSe}_2)_\alpha(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-\alpha}$

α	β (K/min)			
	120	80	40	20
	T_g (K)			
0.50	534.78	531.80	528.49	525.38
0.58	550.03	546.54	541.80	539.12
0.63	556.26	552.65	549.16	546.59
0.67	568.15	564.97	559.87	556.26

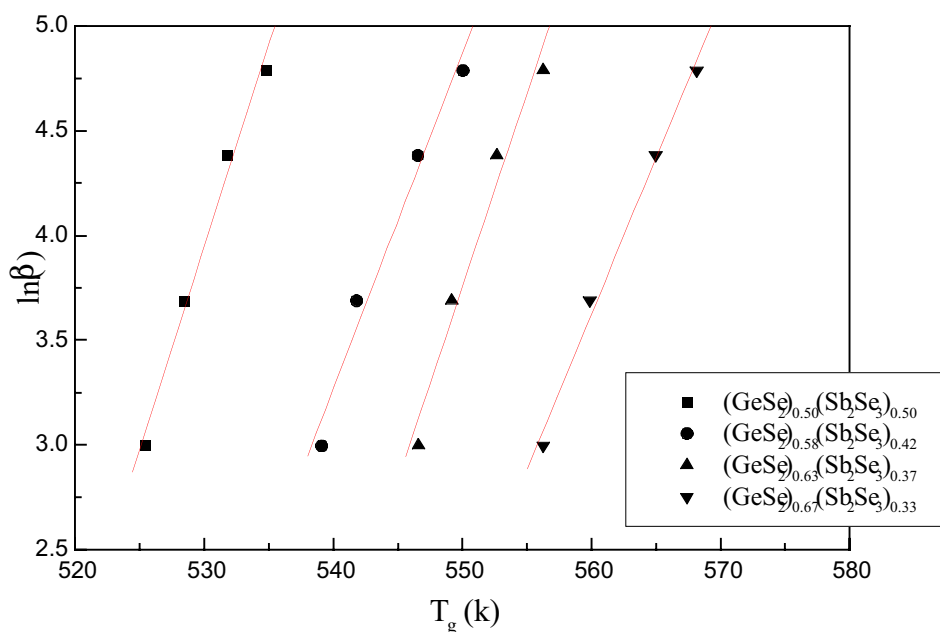


Fig. 3.18: Representación de $\ln(\beta)$ en función de T_g para las diferentes muestras calcogenuras estudiadas en este trabajo

En la Tabla 3.3 se presentan los valores obtenidos de la energía de activación Δh^* para las aleaciones estudiadas, cuando la velocidad de calentamiento se sitúa en el entorno de 80 K/min. Tal como se ve en esta tabla, tanto los valores de la energía de activación correspondiente a la transición vítrea como los valores correspondientes a $d(\ln\beta)/dT_g$ varían a medida que varía la fracción molar α de la aleación $(\text{GeSe}_2)_\alpha(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-\alpha}$.

Tabla 3.3: Valores de la energía de activación Δh^* para las diferentes muestras calcogenuras.

Aleación	$d(\ln\beta)/dT_g$ (K^{-1})	Δh^* (kJ/mol) $\beta \approx 80\text{K/min}$
$(\text{GeSe}_2)_{0.50}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.50}$	0.193 ± 0.014	453.581 ± 32.902
$(\text{GeSe}_2)_{0.58}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.42}$	0.160 ± 0.018	397.159 ± 44.680
$(\text{GeSe}_2)_{0.63}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.37}$	0.184 ± 0.023	467.002 ± 58.375
$(\text{GeSe}_2)_{0.67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.33}$	0.148 ± 0.009	392.567 ± 23.872

3.3.2. Estudio de la variación de T_g en función de $\langle r \rangle$

Nos interesamos ahora a la representación del número de coordinación en función de la temperatura de la transición vítrea T_g (Sreeram et al. 1991, Zhang et al. 1992). El número de coordinación, $\langle r \rangle$, se evalúa mediante la ecuación:

$$\langle r \rangle = \sum_i (\alpha_i Z_i) \quad (3.5)$$

donde i indica el compuesto puesto en evidencia; α_i es el valor de la fracción molar del compuesto correspondiente; y Z_i es la suma de los electrones libres en la capa periférica de cada elemento del compuesto correspondiente dividido por el número de los átomos:

$$Z_i = \sum_j \left(\frac{n_j e_j^-}{N} \right) \quad (3.6)$$

donde $N = \sum_j n_j$ es la suma de todos los átomos j del compuesto i y e_j^- es el número de los electrones libres en la capa periférica del elemento atómico j del compuesto i .

En el caso concreto de las aleaciones vítreas de $(\text{GeSe}_2)_\alpha(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-\alpha}$, resulta

$$\langle r \rangle = 2,4 + 0,266 \cdot \alpha \quad (3.7)$$

En la figura 3.19 se presentan los valores de T_g en función del número de coordinación medio para los diferentes valores de la velocidad de calentamiento.

Para el ajuste de los datos representados en esta figura se parte de que T_g es sensible a la conectividad, $C = \langle r \rangle - 2$, es decir, al grado de entrecruzamiento entre los enlaces covalentes de la estructura vítrea cuyo valor representa C . Es frecuente describir tal dependencia de la forma:

$$T_g = \frac{T_g^\circ(\beta)}{1 - B \cdot C} \quad (3.8)$$

donde T_g° representa el hipotético valor de la temperatura de transición vítrea para una cadena de enlaces lineales ($C=0$, ó $\langle r \rangle=2$) y donde hemos incluido su posible dependencia con la velocidad de calentamiento y B es una constante característica del sistema calcogenuro considerado.

Atendiendo a la definición de Δh^* podemos considerar que T_g° sigue la ecuación

$$T_g^\circ(\beta_i) = T_g^\circ(\beta_o) \cdot \{1 + (R T_g^\circ(\beta_o) / \Delta h^*) \ln(\beta_i / \beta_o)\}$$

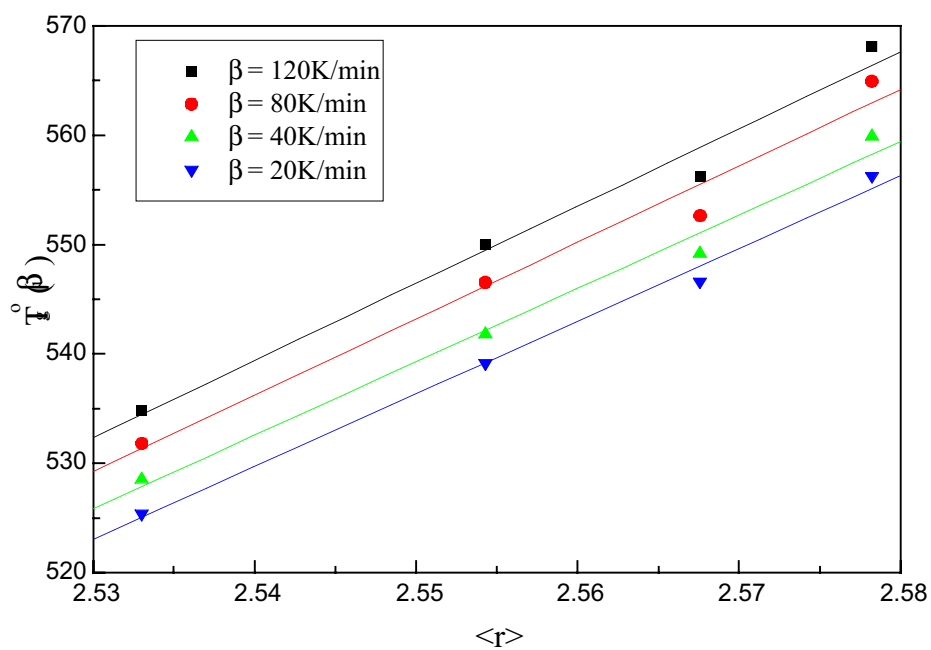


Fig. 3.19: Representación de la temperatura de la transición vítrea en función del valor del número de coordinación $\langle r \rangle$

En esta representación, se constata que transición vítrea T_g aumenta con el valor del número de coordinación medio $\langle r \rangle$, es decir con el contenido en GeSe_2 .