

Capítulo 4

Estudio de la cinética de cristalización

Los sólidos cristalinos son termodinámicamente inestables por encima de la temperatura de fusión. En el caso de los sólidos amorfos, la fase sólida deviene cinéticamente inestable por encima de la temperatura de transición vítrea. El calentamiento continuo da lugar a que la muestra pase de un estado amorfo a un estado líquido subenfriado, desde el que tiende a transformarse al estado cristalino. La microestructura de las fases cristalinas depende de la competición entre los núcleos y del tipo de crecimiento cristalino. Por lo tanto, el estudio de las condiciones y los mecanismos de cristalización es útil para predecir las microestructuras que pueden obtenerse después del tratamiento térmico.

La cinética de cristalización de las muestras calcogenuras dentro el sistema binario $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ se analizó usando DSC. En este capítulo se presentan los resultados obtenidos usando el método del calentamiento continuo o bien del tratamiento isotérmico de las muestras amorfas de composición $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-\alpha}(\text{GeSe}_2)_\alpha$ para $\alpha \in \{.50, .58, .63, .67\}$. Estas composiciones son próximas a la del eutéctico del sistema $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$, situado en $x=0.58$. Se han determinado los parámetros cinéticos que rigen el proceso de cristalización de los materiales estudiados. Las muestras han sido fabricadas mediante la técnica del temple en agua.

Finalmente se obtendrán las curvas de transformación T-HR-T (par los tratamientos en régimen de calentamiento continuo) y T-T-T (para tratamientos isotérmicos). A partir de estas curvas se seleccionarán posteriormente los diferentes tratamientos térmicos desarrollados en los temas siguientes. La parte mas importante de nuestro estudio consiste en las medidas calorimétricas.

Se han realizado experiencias en condiciones isoterms y condiciones no isoterms. En ambos casos la transformación vidrio-cristal da lugar a un desprendimiento del calor de reacción que corresponde a la entalpía de cristalización. La medida de la velocidad de transformación se obtiene a partir de la determinación del flujo calorífico exotérmico de la transformación.

Se ha hecho un estudio detallado de la cinética de cristalización de las muestras calcogenuras $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-\alpha}(\text{GeSe}_2)_\alpha$ donde $\alpha \in \{.50, .58, .63, .67\}$ para ver su comportamiento térmico y su utilidad en el mundo industrial como semiconductores en el dominio de aplicación. En la primera parte del capítulo se presentan los resultados obtenidos para las dos primeras composiciones y más adelante se presentan los resultados del estudio cinético de las restantes.

4.1. Estudio de la cinética de cristalización de las muestras



Las muestras de composiciones $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}(\text{GeSe}_2)_{0.5}$ y $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.42}(\text{GeSe}_2)_{0.58}$ presentan comportamientos térmicos muy similares. En las figuras 4.1 y 4.2 se representan respectivamente dos gráficas, correspondientes a las curvas DSC obtenidas por calentamiento continuo a la velocidad de calentamiento $\beta = 20\text{K/min}$ de las dos muestras amorfas preparadas por temple (primer calentamiento) y después de ser llevadas hasta fusión (segundo calentamiento). En ambas figuras se constata que las dos muestras presentan en el primer calentamiento una transición vítrea y dos picos exotérmicos de cristalización acompañados de un pico endotérmico de fusión.

La única diferencia que se puede destacar es que en el caso de la muestra $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.42}(\text{GeSe}_2)_{0.58}$, el segundo calentamiento presenta una transición vítrea más importante.

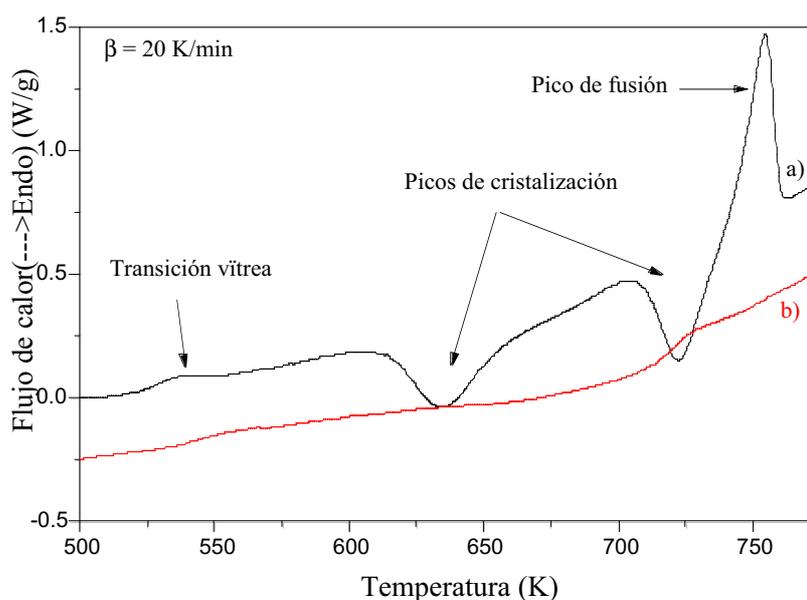


Fig.4.1: Primer a) y segundo b) calentamiento de la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}$ a una velocidad de 20K/min.

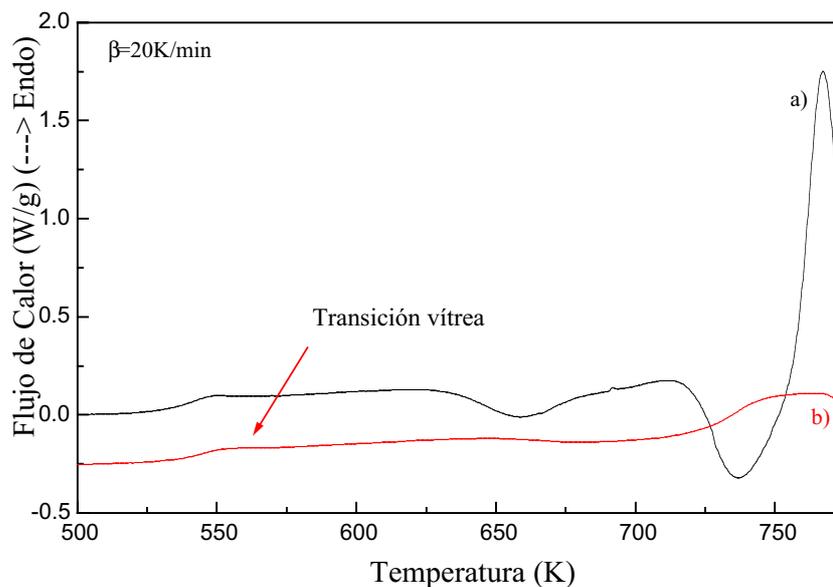


Fig.4.2: Primer a) y segundo b) calentamiento de la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.58}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.42}$ a una velocidad de 20K/min.

En general, la forma de las curvas DSC cambia con la velocidad de calentamiento. En la figura 4.3 se muestran las curvas obtenidas para el primer calentamiento a velocidades comprendidas entre 10 y 40K/min para las muestras $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}(\text{GeSe}_2)_{0.5}$. El estudio detallado de la influencia de la velocidad de calentamiento en las transformaciones se realiza a continuación.

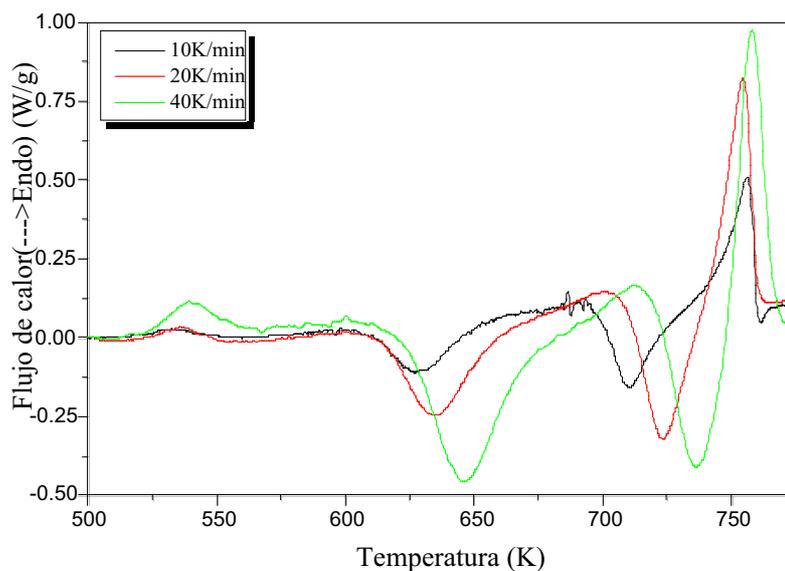


Fig.4.3: Curvas de DSC obtenidas para diversas velocidades de calentamiento de la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}$

4.1.1 Estudio del comportamiento térmico de la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}$

4.1.1.1 Estudio No isotérmico del primer pico de cristalización

En la figura 4.4 se representa el primer pico exotérmico de cristalización a cuatro velocidades de calentamiento para la aleación $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}(\text{GeSe}_2)_{0.5}$ obtenidas haciendo una sustracción de la línea base del primer calentamiento. Tal como corresponde a un proceso activado térmicamente, al incrementar la velocidad de calentamiento la cristalización se desplaza hacia temperaturas más elevadas (El Souaidi et al. 1996).

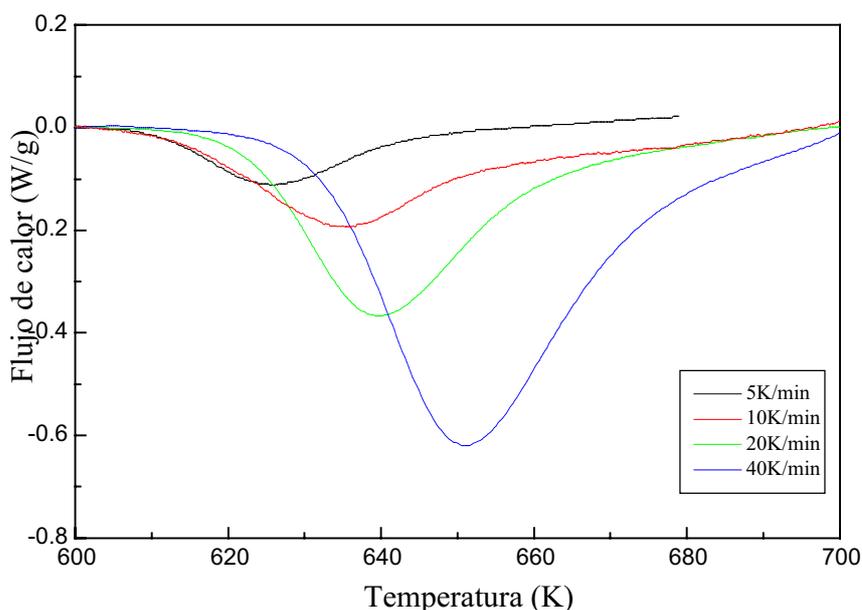


Fig.4.4: Representación del primer pico exotérmico de cristalización a cuatro velocidades de calentamiento

a. Obtención de la velocidad de reacción, $d\alpha/dt$, y de la fracción transformada α .

Tal como indicábamos en la presentación de las técnicas experimentales, se ha evaluado el flujo de entalpía específica, la fracción transformada, y la evolución logarítmica de la velocidad de reacción en función de la fracción transformada y de la inversa de la temperatura, utilizando el programa *CINÉTICA*. En las figuras 4.5 a 4.8 se presentan los resultados del análisis para las muestras $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}(\text{GeSe}_2)_{0.5}$. En las figuras 4.5 y 4.6 se representan, respectivamente, dh/dt y α en función de la temperatura. En la figura 4.7 se muestra una representación de Arrhenius de la evolución de la fracción transformada con la temperatura. Así mismo, la dependencia de la velocidad de reacción con la fracción transformada, $(1-\alpha)$, se representa en escala logarítmica en la Fig.4.8.

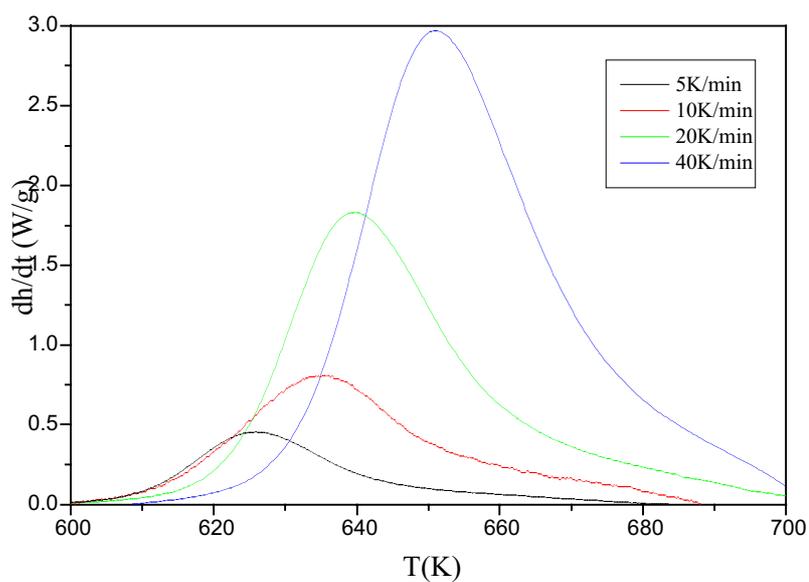


Fig.4.5: Representación del flujo de entalpía específica en función de la temperatura para las diferentes velocidades de calentamiento para las muestras $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}(\text{GeSe}_2)_{0.5}$.

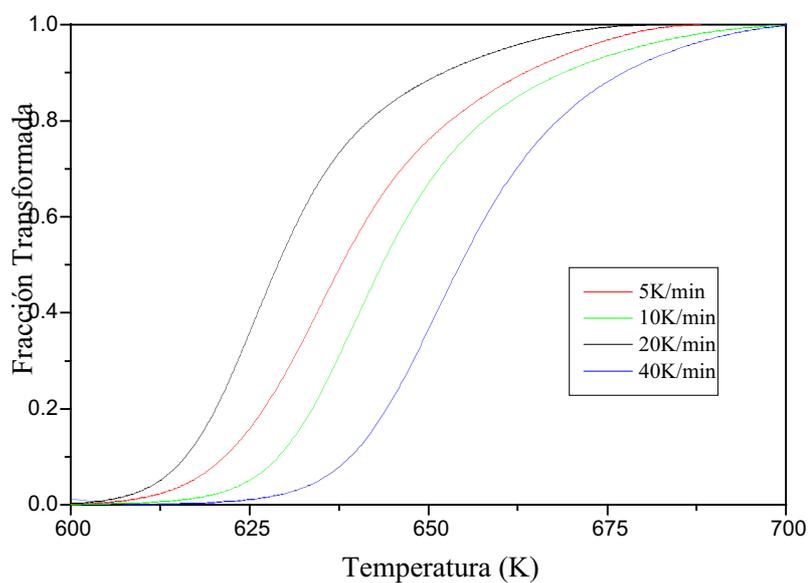


Fig.4.6: Representación de la fracción transformada en función de la temperatura para las diferentes velocidades de calentamiento para las muestras $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}(\text{GeSe}_2)_{0.5}$.

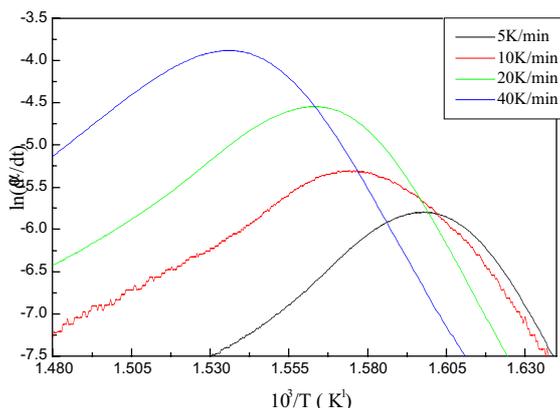


Fig.4.7: Representación de $\ln(d\alpha/dt)$ en función de $(10^3/T)$

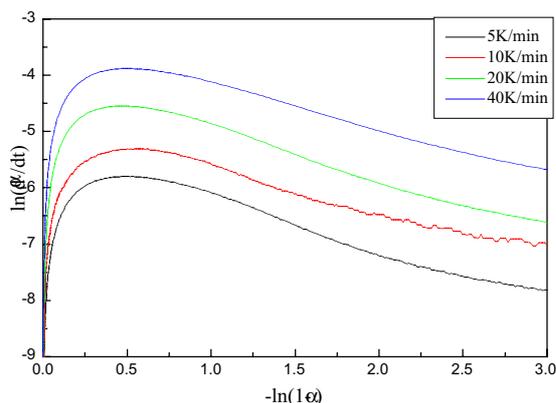


Fig.4.8: Representación de $\ln(d\alpha/dt)$ en función de $-\ln(1-\alpha)$

b. Determinación de la energía de activación:

Para el cálculo de la energía de activación se han utilizado dos métodos: el método de Kissinger y el método de múltiples de barridos.

b.1. Método de Kissinger

El método de Kissinger se basa en la determinación de la variación de la temperatura del pico de cristalización, T_p , en función de la velocidad de calentamiento, β . Se obtiene la energía de activación, E , a partir de la representación gráfica del $\ln(\beta/T_p^2)$ en función de $1/T_p$, que tiene un comportamiento lineal cuya pendiente es $(-E/R)$.

Los datos utilizados para aplicar este método, han sido obtenidos a partir de diferentes barridos de DSC realizados a distintas velocidades (ver Tabla.4.1). En la figura 4.9 se representa la recta obtenida en la representación de Kissinger. La regresión lineal da como resultado:

$$\ln(\beta/T_p^2) = - 32.8502 \cdot (10^3/T_p) + 41.2183$$

Tabla.4.1: Valores de las temperaturas de los picos de cristalización correspondientes a diferentes velocidades de calentamiento

β (K/min)	T_p (K)
5	625.85 ± 0.55
10	635.70 ± 0.55
20	639.80 ± 0.55
40	651.33 ± 0.55

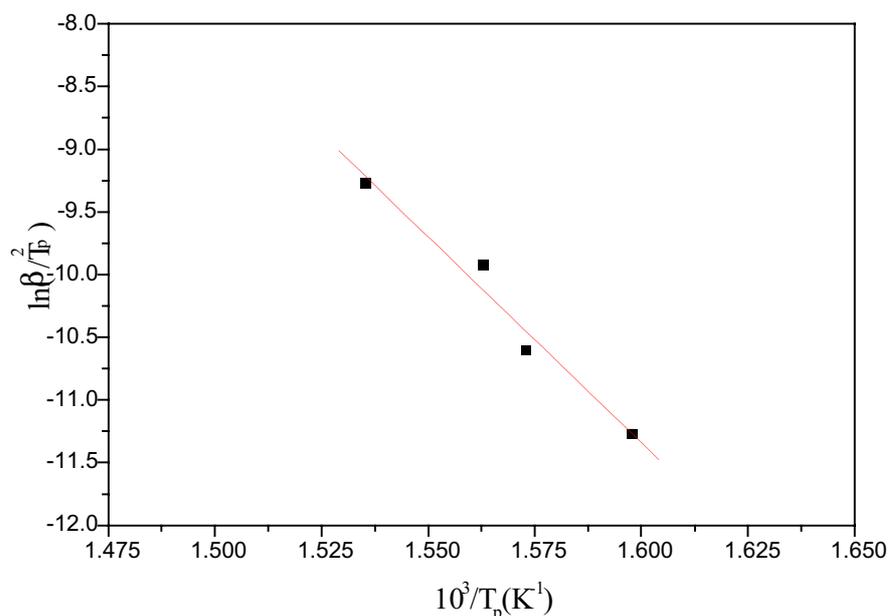


Fig.4.9: Representación de $\ln(\beta/T_p^2)$ en función de $(10^3/T_p)$

Entonces, la energía de activación para el primer pico de cristalización de las muestras $(Sb_2Se_3)_{0.5}(GeSe_2)_{0.5}$ según el método de Kissinger es:

$$E = (272.98 \pm 2.10) \text{ kJ/mol}$$

b.2. Método de los múltiples barridos

Se ha analizado el valor de la energía de activación por el método de los múltiples barridos, utilizando los datos presentados en la figura 4.10 para los siguientes valores de la fracción cristalizada: $\alpha = 0.1, 0.3, 0.6, 0.7, 0.8$ y 0.9 . Dichos datos se indican en la Tabla 4.2.

En todos los casos se admite que la velocidad de reacción sigue la ecuación:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln|K_0 f(\alpha)| - \frac{E}{RT} \tag{4.1}$$

Sobre las gráficas se han señalado los puntos correspondientes al mismo valor de α para barridos a distinta velocidad de calentamiento. Como puede apreciarse dichos puntos siguen un comportamiento lineal, de forma que se obtiene una familia de rectas paralelas, a partir de cuya pendiente puede evaluarse la energía de activación del proceso.

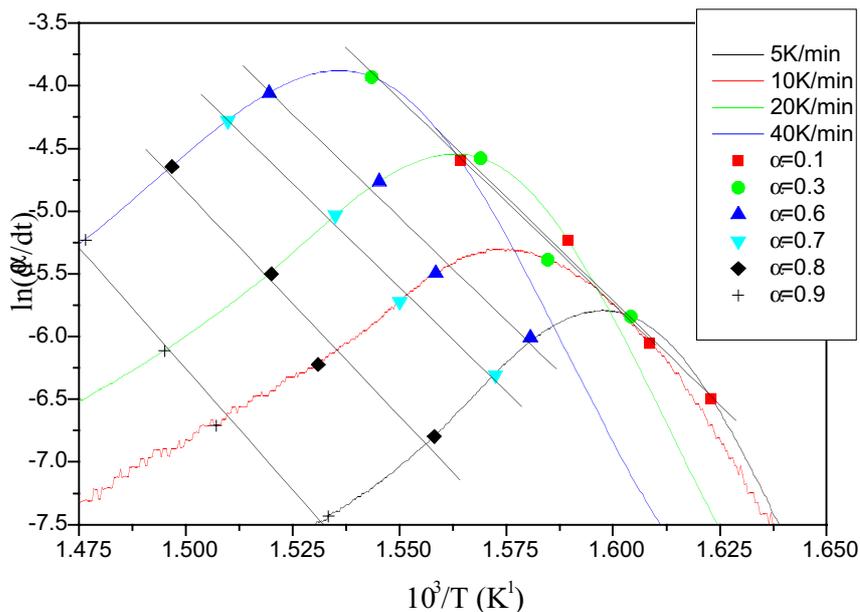


Fig.4.10: Representación de $\ln(d\alpha/dt)$ en función de $(10^3/T)$.

Tabla.4.2: Valores utilizados para la determinación de la energía de activación en el método de los múltiples barridos, Fig.4.10.

β (K/min)	α	0.1	0.3	0.6	0.7	0.9
5	$\ln(d\alpha/dt)$	-6.49	-5.84	-6.01	-6.31	-7.43
	$10^3/T$ (K)	1.62	1.60	1.58	1.57	1.53
10	$\ln(d\alpha/dt)$	-6.05	-5.39	-5.49	-5.72	-6.71
	$10^3/T$ (K)	1.61	1.58	1.56	1.55	1.51
20	$\ln(d\alpha/dt)$	-5.23	-4.58	-4.76	-5.04	-6.11
	$10^3/T$ (K)	1.59	1.57	1.54	1.53	1.50
40	$\ln(d\alpha/dt)$	-4.60	-3.93	-4.06	-4.28	-5.23
	$10^3/T$ (K)	1.56	1.54	1.52	1.51	1.48

*($d\alpha/dt$) en s^{-1} .

Las rectas de regresión correspondientes a los diferentes valores de α se presentan en la Tabla 4.3. Para la evaluación del valor de E/R se ha tomado el valor medio de los valores señalados en dicha Tabla.

Tabla.4.3: Rectas de regresión para los distintos valores de la fracción transformada

Fracción transformada (α)	Recta de regresión
0.1	$y = -33132.3(1/T) + 47.2964$
0.3	$y = -32756.3(1/T) + 47.2964$
0.6	$y = -32926.2(1/T) + 47.2964$
0.7	$y = -33136.0(1/T) + 47.2964$

Se obtiene

$$E = (274.23 \pm 8.31) \text{ kJ/mol}$$

Observamos que existe un gran similitud entre el valor de E obtenido por el método de Kissinger y por el método de múltiples barridos.

c. Determinación del modelo de cristalización

La determinación de las curvas L-L (es decir, $\ln(K_0 f(\alpha))$ en función de $-\ln(1-\alpha)$) permite establecer la dependencia en α de la función $f(\alpha)$. Esta dependencia traduce cual es el mecanismo predominante de cristalización y, si se admite que se cumple el modelo de Jhonson-Mehl-Avrami-Erofeev (JMAE) conduce al valor del exponente cinético o de Avrami, n, dado que la función $f(\alpha)$ se expresa de la forma:

$$f_n(\alpha) = n(1-\alpha) | - \ln(1-\alpha) |^{n-1/n} \tag{4.2}$$

En la figura 4.11 se muestran las diversas gráficas de $\ln(K_0 f(\alpha))$ en función de $(-\ln(1-\alpha))$ para distintas velocidades de calentamiento.

Así mismo, en la figura 4.12 se presenta la expresión JMAE en función de $-\ln(1-\alpha)$ para los valores del exponente de Avrami $n = 1.3$ a 1.7 . La comparación de las curvas de esta figura con las de la figura 4.11 nos permiten deducir que las primeras etapas de la cristalización podrían explicarse con valores de n próximos y superiores a la unidad. Sin embargo, las etapas posteriores de la transformación sólo son compatibles con valores de $n \leq 1$. Tales valores se corresponden, en general, con la nucleación y crecimiento uni- o bi-dimensional limitado por difusión.

Si se considera que la cristalización sigue una ley de reacción de orden n tendríamos

$$f_{nr}(\alpha) = (1-\alpha)^n \tag{4.3}$$

En la figura 4.13 se representa $\ln(f_{nr}(\alpha))$ en función de $-\ln(1-\alpha)$ para valores de n comprendidos entre 1.2 y 1.7. Estas curvas sugieren, al compararlas con las de la figura 4.11, una nucleación heterogénea o núcleos pre-existentes, de manera que la cinética viniese gobernada por el crecimiento cristalino.

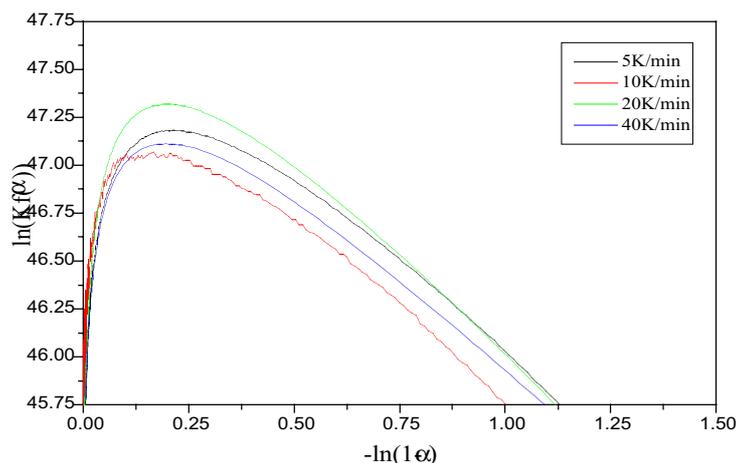


Fig.4.11: Representación de $\ln\{K_0 f(\alpha)\}$ en función de $-\ln(1-\alpha)$.

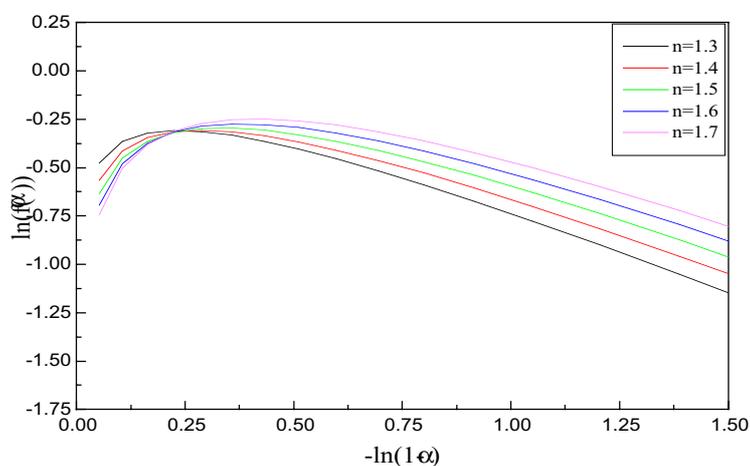


Fig.4.12: Representación de la función de JMAE para distintos valores del exponente cinético, n .

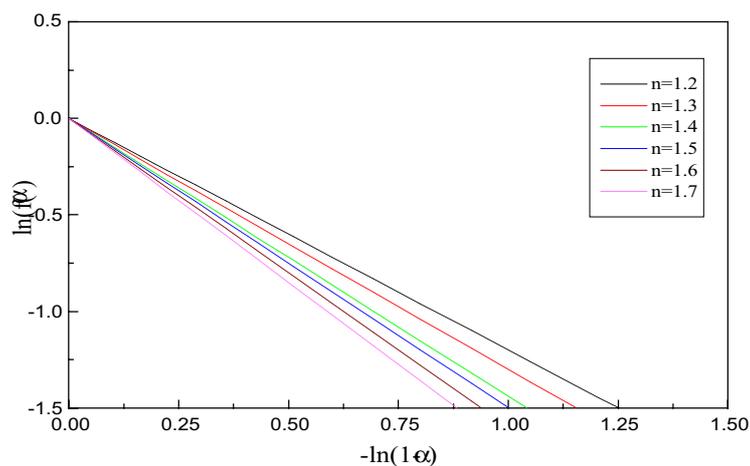


Fig.4.13: Representación de las gráficas L-L para una reacción de orden n : ($f_{nr}(\alpha) = (1-\alpha)^n$)

d. Determinación de las curvas T-HR-T y T-T-T

Tal como se indicó anteriormente, los datos cinéticos obtenidos por DSC nos permiten traducir el comportamiento experimental en las curvas de Transformación-Temperatura-Velocidad de calentamiento, (T-HR-T), y las curvas de Transformación-Temperatura-Tiempo, (T-T-T): Presentamos a continuación los resultados del análisis cinético realizado, partiendo de las experiencias en régimen de calentamiento continuo. Los diagramas T-HR-T y T-T-T están representados en las figuras 4.14 y 4.15, respectivamente.

Comprobamos que existe un buen ajuste entre las curvas T-HR-T calculadas y los datos experimentales, tal como se muestra en la figura 4.14.

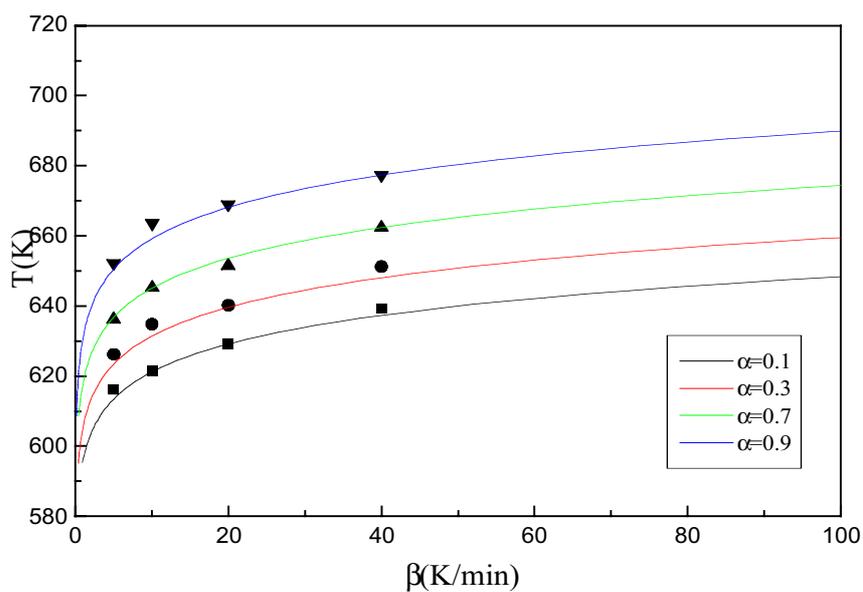


Fig.4.14: Representación de las curvas T-HR-T para diferentes valores de α .

En la figura 4.15 se presentan las curvas T-T-T calculadas deducidas de los datos procedentes del tratamiento no isotérmico, para distintos valores de la fracción transformada.

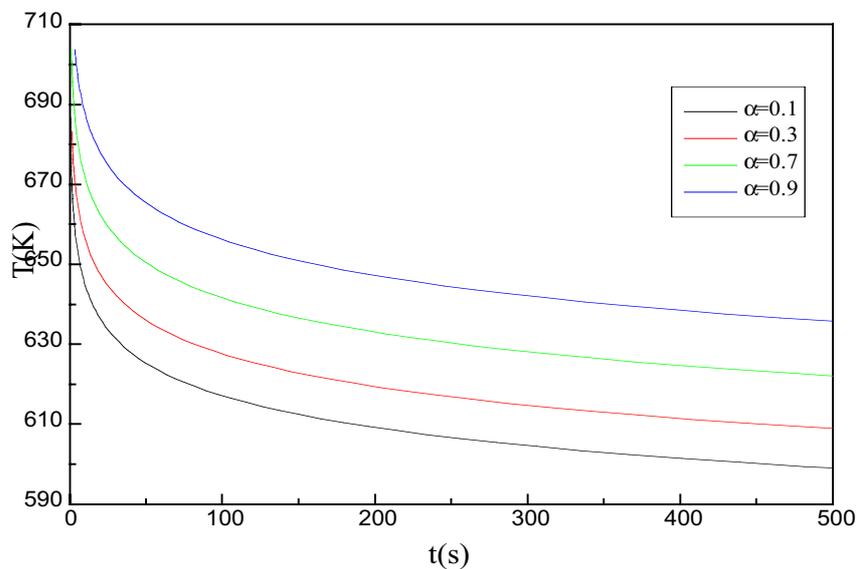


Fig.4.15: Representación de las curvas T-T-T para diferentes valores de α

4.1.1.2. Estudio isotérmico del primer pico de cristalización de la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}$

La evolución térmica de la cristalización de la muestra en régimen isoterma caracterizando el primer pico, ha sido realizado partiendo de temperatura ambiente con muestras amorfas y realizando el calentamiento hasta la temperatura isoterma a una velocidad de calentamiento constante. Se ha hecho diversas experiencias a velocidades constantes; $\beta = 320, 80$ y 40K/min . La duración temporal de la isoterma ha sido de $t=30\text{min}$.

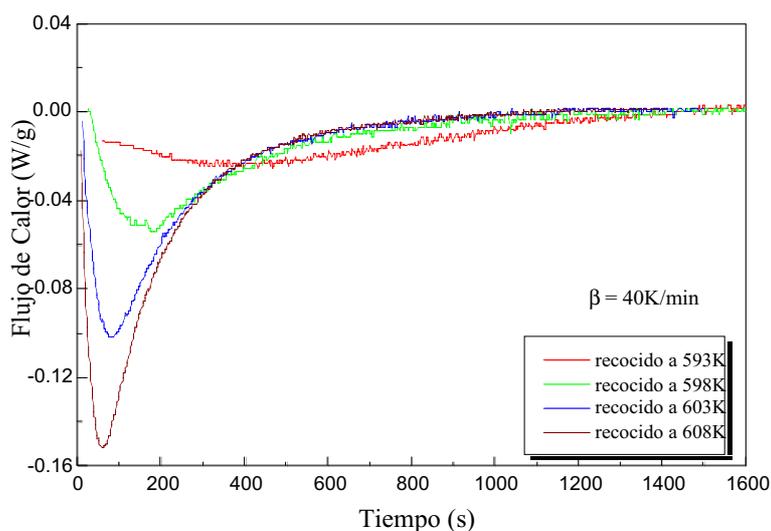


Fig.4.16: Representación del flujo de calor en función del tiempo para $\beta = 40\text{K/min}$

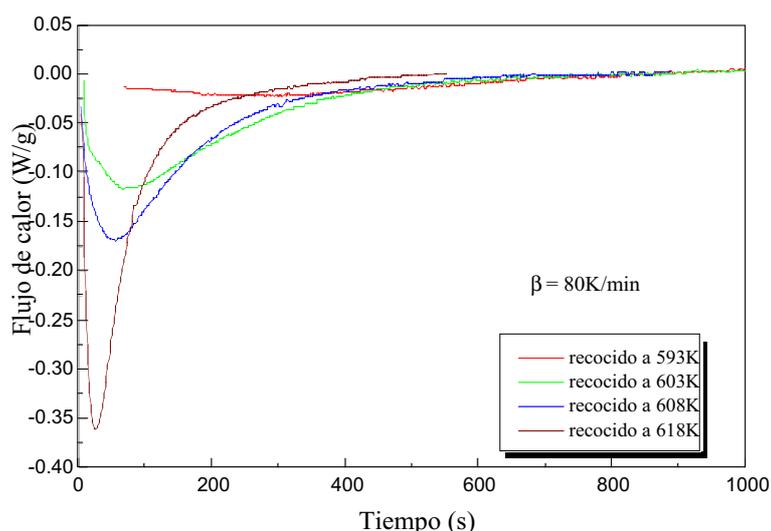


Fig.4.17: Representación del flujo de calor en función del tiempo para $\beta = 80\text{K/min}$

En la figura 4.18 se representa el flujo de entalpía específica, dh/dt , desprendido por la muestra durante la cristalización en régimen isoterma para tres valores de temperaturas para una β de 320K/min. En dicha gráfica se observa que, a medida que disminuye la temperatura a la que se somete la muestra, se precisan intervalos de tiempo mayores para lograr la cristalización.

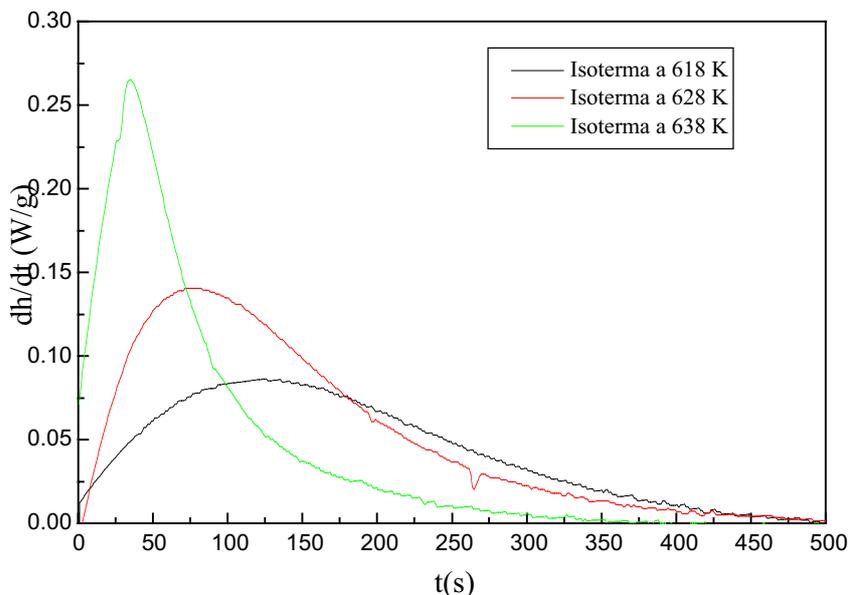


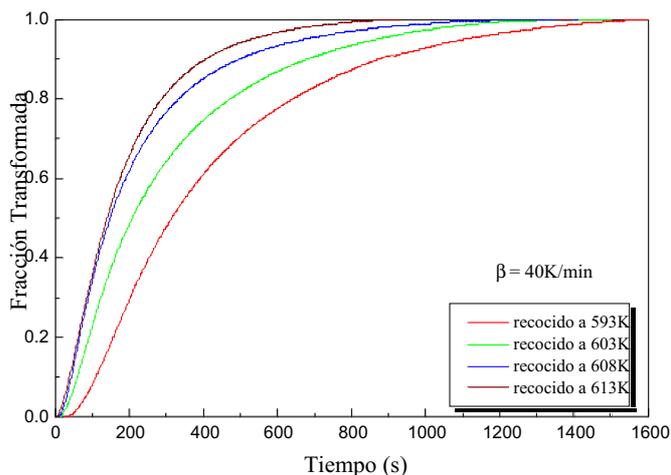
Fig.4.18: Representación del flujo de entalpía específica liberada por la muestra durante el primer pico de cristalización en función del tiempo en régimen isoterma a tres temperaturas.

a. Análisis cinético en régimen isoterma

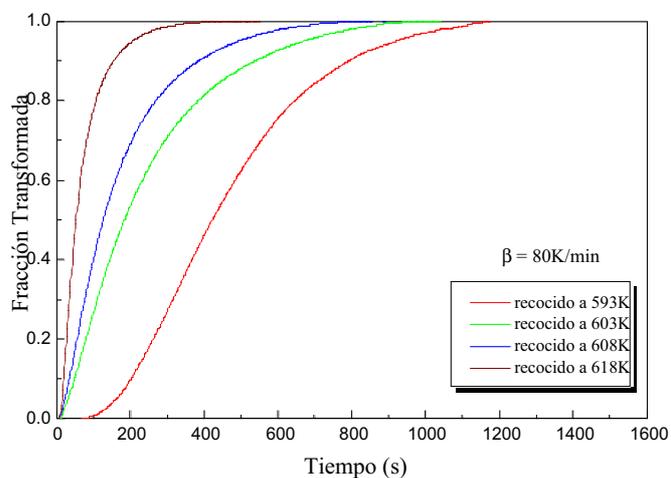
En régimen isoterma, la integración de la ecuación cinética fundamental conduce a la siguiente expresión:

$$g(\alpha) = K(T)t \tag{4.4}$$

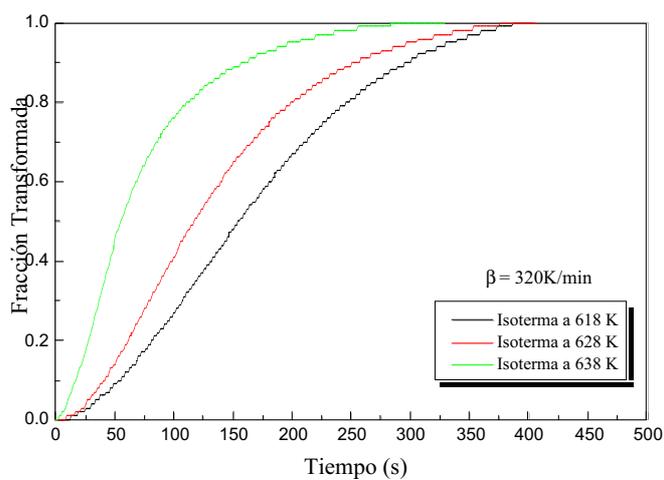
Además, la utilización de la programa *CINETICA* nos permite la determinación de diferentes curvas cuya relación entre valores del tiempo (t), fracción transformada (α) y $\ln(K_0 f(\alpha))$ es conocida: $(dh/dt, t)$; (α, t) ; $(\ln(K_0 f(\alpha)), y/o -\ln(1-\alpha))$.



a) $\beta = 40K/min$



b) $\beta = 80K/min$



c) $\beta = 320K/min$

Fig.4.19: Representación de la fracción cristalizada en función del tiempo para diferentes valores de β

En la figura 4.19 se muestra la evolución temporal de la fracción transformada en función del tiempo: $\alpha = \alpha(t)$ para las diferentes valores de la velocidad de calentamiento previa a la isoterma. Vemos que hay una buena concordancia entre la evolución observada de la fracción transformada a distintas temperaturas, aunque la forma de la curva es ligeramente distinta para la de menor temperatura. Las curvas presentadas en esta figura sugieren un proceso de nucleación y de crecimiento cristalino, ya que el proceso pasa por una primera etapa de aceleración y una segunda de desaceleración.

En la figura 4.20 se representan las curvas $\ln(d\alpha/dt)$ en función de $-\ln(1-\alpha)$ para las isotermas obtenidas con $\beta = 320\text{K/min}$. Estas gráficas son muy distintas a las presentadas en la figura 4.8 ya que en estas últimas la temperatura es variable a lo largo de la curva. Para poder comparar los resultados en régimen isoterma con los obtenidos en régimen no isoterma hay que empezar por la evaluación de la energía de activación.

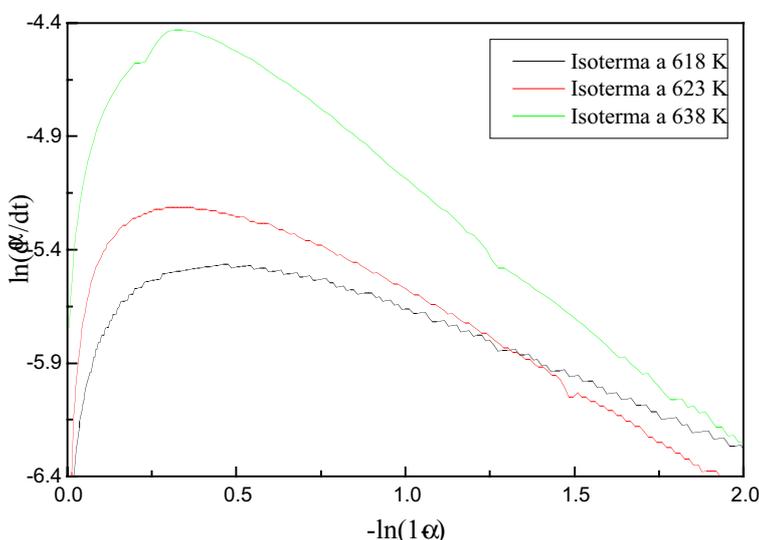


Fig.4.20: Representación de $\ln(d\alpha/dt)$ en función de $-\ln(1-\alpha)$

b. Determinación de la energía de activación

La evaluación de la energía de activación se ha realizado por el método de los múltiples barridos. Los datos experimentales utilizados para el análisis son los obtenidos cuando $\beta = 320\text{K/min}$ y se presentan en la Tabla 4.4.

En la figura 4.21, se representan los datos de dicha tabla para tres valores de α : 0.3, 0.4 y 0.5. Suponiendo que se cumple la ecuación:

$$\ln(d\alpha/dt) = - E/RT + \ln(K_0f(\alpha)) \tag{4.5}$$

se obtienen las tres rectas representadas en la figura.

El valor de la pendiente, y consecuentemente de la energía de activación, decrece al aumentar el valor α . Así, la pendiente pasa de $E/R=20.762$ para $\alpha=0.3$ a $E/R=16.185$ para $\alpha=0.5$. Si consideramos el valor promedio obtenido para $\alpha=0.3$ y $\alpha=0.4$ resulta:

$$E \sim (171.7 \pm 10.6) \text{ kJ/mol}$$

Este valor de la energía aparente de activación difiere notablemente del obtenido a partir de medidas no isothermas. Además, hay que hacer notar que la energía de activación no parece tener sentido como hipótesis fiable para el tratamiento del primer pico en régimen isoterma. En efecto, en primer lugar la energía de activación calculada decrece a medida que aumenta el valor de α y, en segundo lugar, el valor obtenido difiere significativamente del correspondiente valor obtenido a partir de los tratamientos no-isotérmicos.

Más adelante analizaremos el origen de la discrepancia aparente entre los datos cinéticos isoterms y no isoterms. Sin embargo, de momento vamos a seguir con el análisis de los datos cinéticos suponiendo que la energía de activación aparente tiene significado y es constante durante todo el proceso.

Tabla.4.4: Valores de α , $\ln(d\alpha/dt)$ y $10^3/T$ para diversos valores de la temperatura de la isoterma.

T_{iso} (K)	α	0.3	0.4	0.5
618	$\ln(d\alpha/dt)^*$	-5.49	-5.48	-5.52
	$10^3/T$ (K⁻¹)	1.62	1.62	1.62
623	$\ln(d\alpha/dt)$	-5.21	-5.26	-5.35
	$10^3/T$ (K⁻¹)	1.60	1.60	1.60
638	$\ln(d\alpha/dt)$	-4.44	-4.54	-4.71
	$10^3/T$ (K⁻¹)	1.57	1.57	1.57

**(d α /dt) en s⁻¹.*

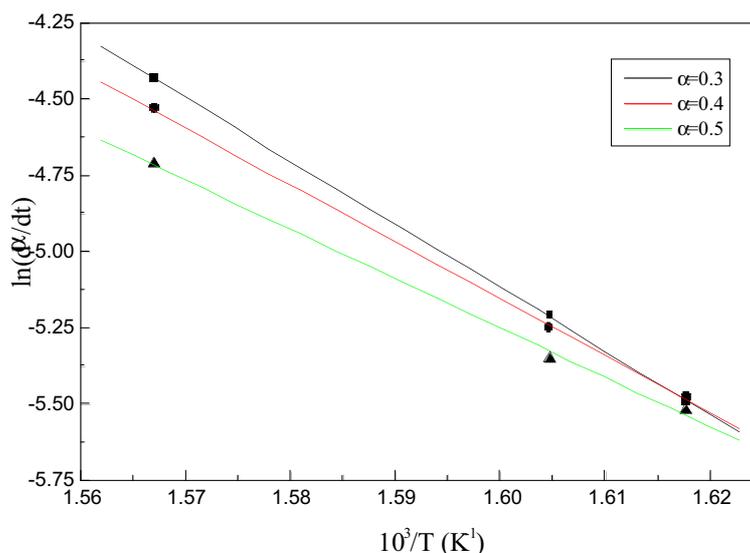


Fig.4.21: Representación de $\ln(d\alpha/dt)$ en función de $(10^3/T)$

c. Determinación del modelo de la cristalización

Para extraer el máximo de información de los datos isotérmicos, en la figura 4.22 se ha representado las curvas L-L ($\ln(k_0 f(\alpha), -\ln(1-\alpha))$) obtenidas considerando que $E/R = 18600$ para cualquier valor de α . Así mismo en la figura 4.23 se presenta la función $f_n(\alpha)$ en el modelo de JMAE para $1.3 \leq n \leq 1.7$.

Con estas representaciones se puede ver que otra forma de interpretar los resultados experimentales consiste en suponer que la energía de activación no varía apreciablemente con la fracción cristalizada, sino que es el exponente n que se modifica cuando progresa el crecimiento.

Así, si comparamos las figuras 4.22 y 4.23 podría interpretarse los resultados suponiendo que a la temperatura de 618.15K el exponente cinético tiene un valor de $n \sim 1.7$.

A la temperatura de 623.15K el exponente cinético es de $n \sim 1.6$ mientras que a 638.15K decrece a $n \sim 1.3$.