

Un ajuste lineal de los puntos experimentales de la figura 4.59 nos permite obtener las dos ecuaciones siguientes:

$$1^{er} \text{ pico: } \ln(\beta/T_p^2) = (-0.10105 \pm 0.00432) \cdot 10^3/T_p + (0.32996 \pm 0.04933)$$

La energía de activación correspondiente al primer pico de cristalización es:

$$E = (840.18 \pm 35.92) \text{ J/mol}$$

$$2^{do} \text{ pico: } \ln(\beta/T_p^2) = (-0.07335 \pm 0.00295) \cdot 10^3/T_p + (0.54652 \pm 0.03413)$$

La energía de activación correspondiente al segundo pico de cristalización es:

$$E = (609.87 \pm 24.53) \text{ J/mol}$$

La energía de activación correspondiente a los dos picos de cristalización es mucho menor si la comparamos con aquella obtenida en el caso de la muestra  $(\text{GeSe}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}$  que es del orden de 274 kJ/mol.

## 4.2.2. Comparación entre el comportamiento térmico de las dos aleaciones $(\text{GeSe}_2)_{0.63}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.37}$ y $(\text{GeSe}_2)_{0.67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.33}$

### 4.2.2.1 Estudio de calentamiento continuo de la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.63}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.37}$

Se realizó un calentamiento continuo de la muestra  $(\text{GeSe}_2)_{0.63}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.37}$  a 20K/min durante ocho ciclos de calentamiento continuo tal como se ve en la figura 4.60.

Se constata que el comportamiento térmico de esta muestra y de  $(\text{GeSe}_2)_{0.67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.33}$  es muy semejante.

En la figura 4.61 se observa en detalle como evolucionan los dos picos de cristalización en función de los ciclos de calentamiento. Se constata que a medida que se inicia un nuevo ciclo de calentamiento, los dos picos exotérmicos de cristalización empiezan a distinguirse teniendo una área cada vez mayor.

El pico de fusión cada vez va evolucionando para alcanzar un área máxima durante los últimos ciclos de calentamiento (figura 4.62). Esto quiere decir que la muestra  $(\text{GeSe}_2)_{0.63}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.37}$ , igual como  $(\text{GeSe}_2)_{0.67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.33}$ , no cristaliza totalmente cuando la velocidad de calentamiento es elevada. Aunque funde, se quedan zonas amorfas que no han podido cristalizar porque el tiempo fue insuficiente para una cristalización total de la muestra. La cristalización durante el calentamiento aumenta progresivamente con el número

de ciclos. También la presencia de núcleos pre-existentes aumenta progresivamente con el número de ciclos.

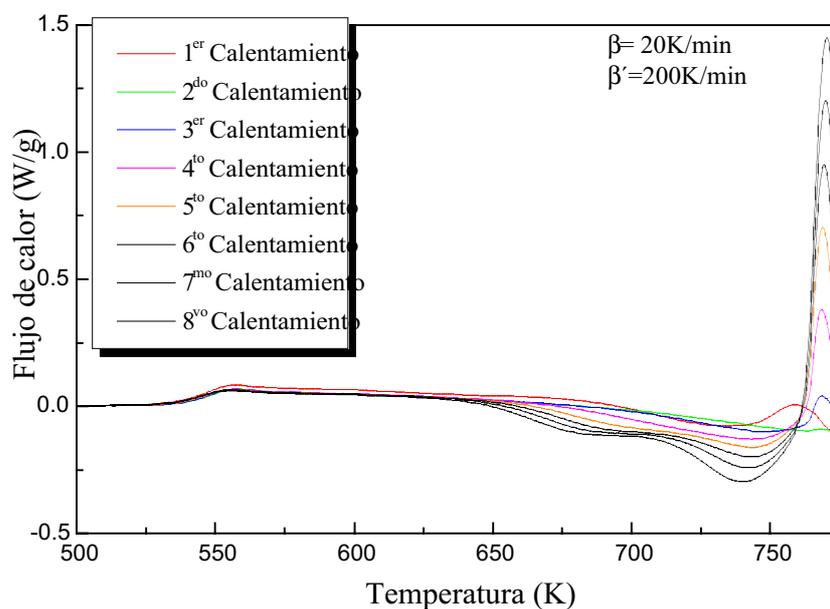


Fig.4.60: Evolución de los picos de cristalización en función de los ciclos de calentamiento

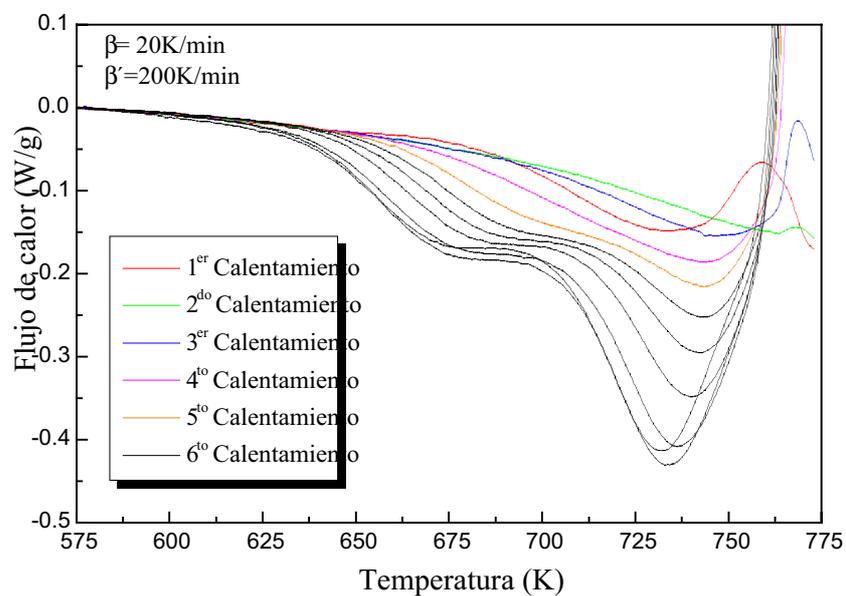
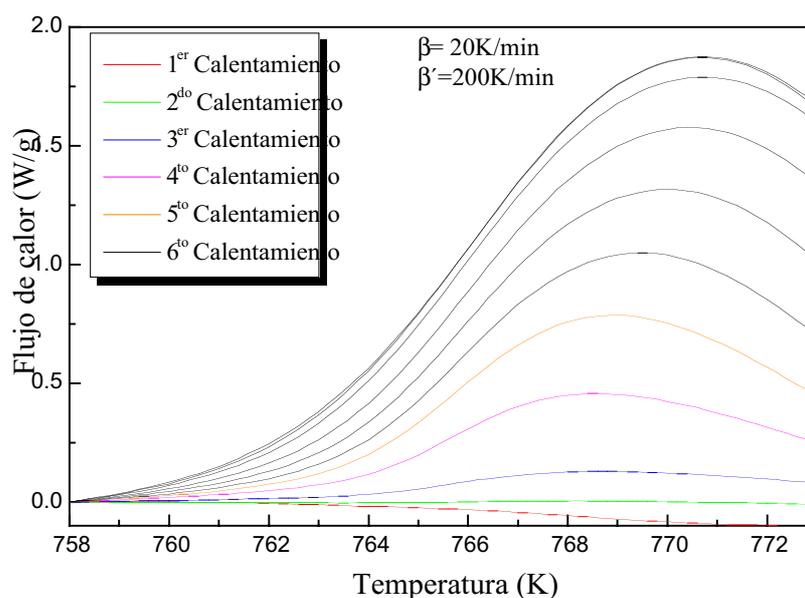


Fig.4.61: Representación de los dos picos de cristalización en función de los sucesivos ciclos de calentamiento

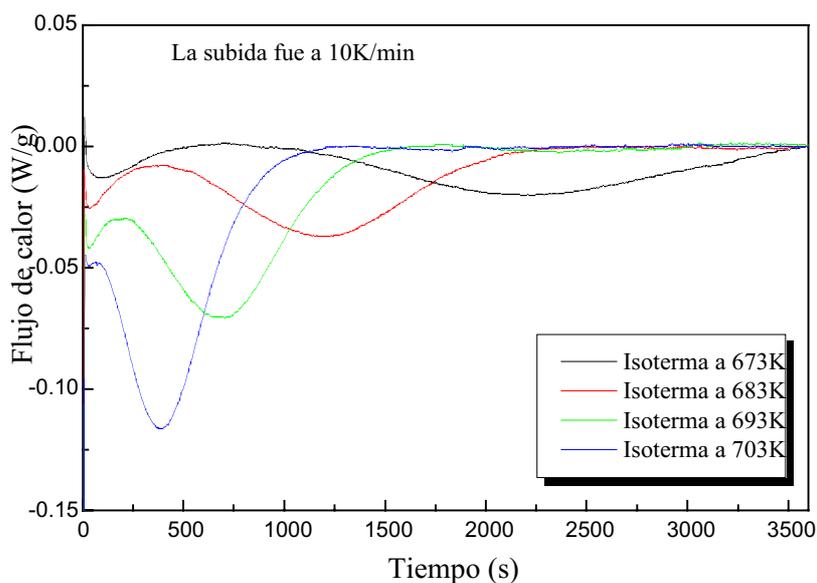


**Fig.4.62:** Representación de los dos picos de fusión en función de los sucesivos ciclos de calentamiento

Así, cada vez que se vuelve a calentar la muestra, es más fácil cristalizarla hasta un punto en el cual ya no hay zonas amorfas antes de fusión. El material es, entonces, totalmente cristalino y por tanto no hay variación de flujo de calor del pico de fusión. Lo que justifica la estabilización en el flujo de calor en los ciclos de calentamiento superiores al quinto.

#### 4.2.2.2. Estudio isotérmico de la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.63}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.37}$

En la figura 4.63, se representan las curvas DSC isotérmicas de una muestra  $(\text{GeSe}_2)_{0.63}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.37}$  recocida para diferentes valores de la temperatura isotérma durante un intervalo de tiempo de una hora.



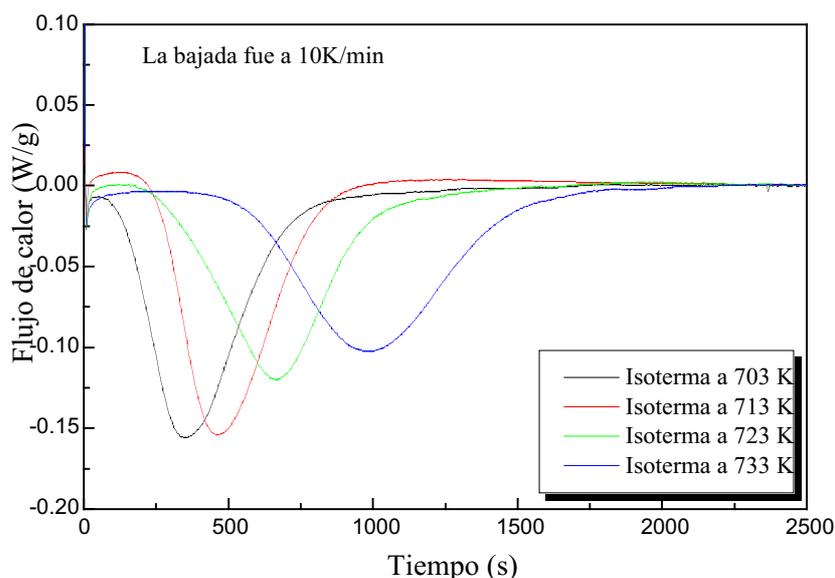
**Fig.4.63:** Curvas de cristalización obtenidas a distintas temperaturas de recocido de la muestra  $(\text{GeSe}_2)_{0.63}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.37}$

Si comparamos las curvas obtenidas en la figura 4.63 y aquellas obtenidas en el caso de la cristalización isoterma de la muestra  $(\text{GeSe}_2)_{0.67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.33}$  (figura 4.51), constatamos entonces que la cristalización en este caso ocurre a temperaturas más bajas.

Una muestra  $(\text{GeSe}_2)_{0.63}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.37}$  recocida a  $T = 703 \text{ K}$  cristaliza durante los 30 primeros minutos tal como se ve en la figura 4.63. En cambio, la muestra  $(\text{GeSe}_2)_{0.67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.33}$  recocida a la misma temperatura  $T = 703 \text{ K}$  tarda una hora para cristalizar (figura 4.51). Esto se justifica por el hecho que cuando la fracción molar del compuesto  $\text{GeSe}_2$  es 67%, la muestra presenta una mayor resistencia a la cristalización. Se necesitan temperaturas más altas y recocidos durante unos intervalos de tiempo mayores.

Calentamos la muestra  $(\text{GeSe}_2)_{0.63}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.37}$  a 10K/min en el DSC desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de fusión (773K) y después enfriamos a 10K/min dentro el DSC hasta llegar a unas temperaturas previamente seleccionadas para hacer los recocidos. Obtendremos como resultado unos picos exotérmicos de solidificación de la muestra (figura 4.64).

Los picos de solidificación en este caso son comparables con aquéllos obtenidos en el caso de la muestra  $(\text{GeSe}_2)_{0.67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.33}$  (figura 4.52).



**Fig.4.64:** Curvas de solidificación obtenidas a distintas temperaturas de recocido de la muestra  $(\text{GeSe}_2)_{0.63}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.37}$

La solidificación de ambas muestras tanto de  $(\text{GeSe}_2)_{0.63}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.37}$  como  $(\text{GeSe}_2)_{0.67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.33}$ , ocurre durante los 30 primeros minutos del proceso isotérmico.

### 4.3. Estudio cinético de la recrystalización de las muestras $(\text{GeSe}_2)_{0.19}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.81}$ y $\text{Sb}_2\text{Se}_3$

La utilización de la calorimetría diferencial de barrido es muy importante para la realización de un estudio de la recrystalización de las muestras porque gracias a la sensibilidad del equipo podemos destacar el pico de transformación que corresponde a la recrystalización de la muestra. Permite obtener el flujo de calor en función de la temperatura o del tiempo, dependiendo del tipo del tratamiento que estamos siguiendo.

En este caso, vamos a realizar un estudio cinético detallado de la recrystalización de la muestra  $(\text{GeSe}_2)_{0.19}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.81}$  y verificar calorimetricamente la recrystalización de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  calculando la energía de activación del proceso de recrystalización en ambos casos.

### 4.3.1. Estudio cinético de la recristalización de la aleación (GeSe<sub>2</sub>)<sub>0.19</sub>(Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>0.81</sub> por calentamiento continuo.

#### a) Muestra obtenida por enfriamiento lento:

Una vez se ha dejado dentro el horno la mezcla fundida de la aleación estudiada, se realiza un enfriamiento progresivo desde 1270K hasta la temperatura ambiente.

En la gráfica siguiente (Fig. 4.65) se ha representado el flujo de calor en función de la temperatura, al realizar un calentamiento.

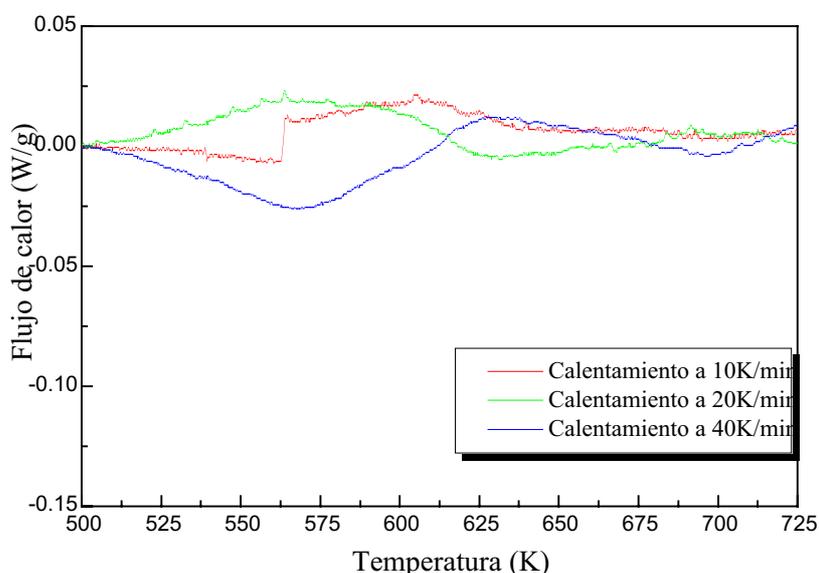


Fig 4.65: Representación del flujo de calor en función de la temperatura

Las curvas obtenidas no presentan ninguna variación del flujo de calor en función de la temperatura. Es decir que no se ha podido destacar ningún pico *significativo* indicando un proceso de una transformación química de la muestra. Eso justifica la existencia de una estructura cristalina estable que no puede recristalizar.

#### b) Muestra obtenida por temple en agua:

Cuando se trata de una muestra obtenida por temple en agua, la señal calorimétrica obtenida es diferente a la anterior.

La representación del flujo de calor en función de la temperatura indica la existencia de un pico exotérmico que se desplaza hacia temperaturas crecientes a medida que aumenta la velocidad de calentamiento Fig.4.66. Comportamientos similares han sido obtenidos por otros autores, por ejemplo por Cernoskova et al. (1998).

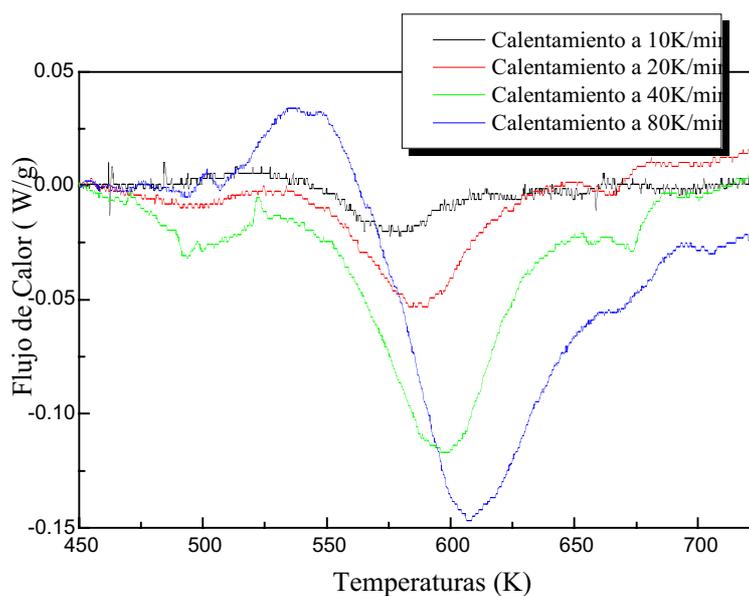


Fig.4.66: Representación del flujo de calor en función de la temperatura

La existencia de este pico exotérmico indica la recrystalización de la aleación cristalina  $(\text{GeSe}_2)_{0.19}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.81}$ .

#### 4.3.1.1. Estudio cinético de la recrystalización de la muestra obtenida por temple en agua

En las representaciones de las figuras 4.67 y 4.68 se observan sucesivamente la potencia calorífica liberada por unidad de masa y la fracción recrystalizada en función de la temperatura para distintos valores de la velocidad de calentamiento.

Se constata que a medida que aumenta la velocidad de calentamiento, la recrystalización de la muestra necesita un intervalo de temperatura más importante para lograr la recrystalización del material.

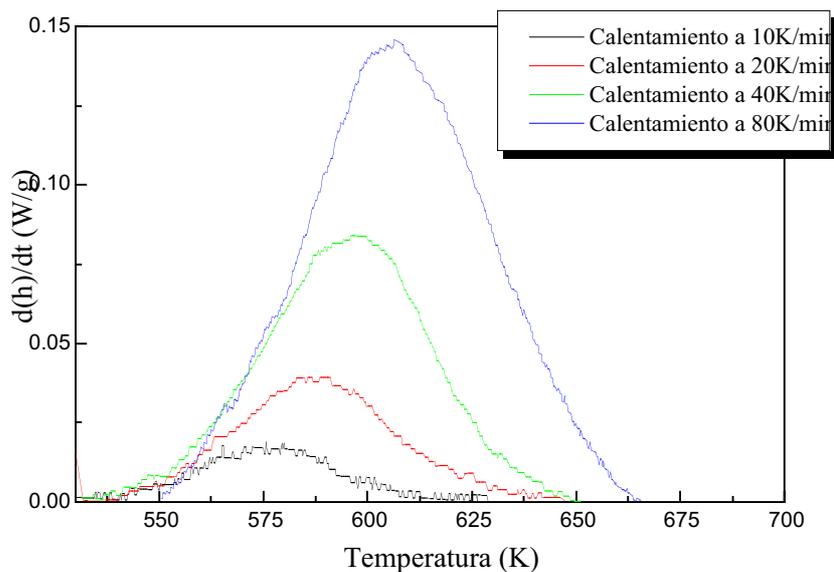


Fig.4.67: Representación del flujo de entalpía específica en función de la temperatura para las diferentes velocidades de calentamiento

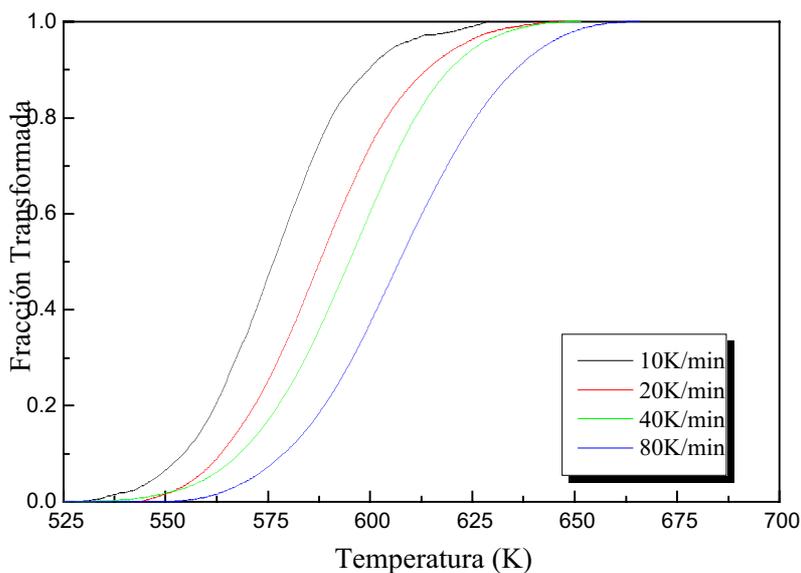


Fig.4.68: Representación de la fracción transformada en función de la temperatura para diferentes velocidades de calentamiento

**1) Determinación de la energía de activación:**

Tal como se ha presentado anteriormente, vamos a calcular la energía de activación usando los dos métodos, sea por el método de *Kissinger* o por el método de *los múltiples barridos*.

En las figuras 4.69 y 4.70 se han representado respectivamente las dos gráficas según los dos métodos. Se han obtenido unos valores de  $(189 \pm 5) \text{ kJ/mol}$  y  $(172 \pm 5) \text{ kJ/mol}$  respectivamente por el método de Kissinger y el de los múltiples barridos.

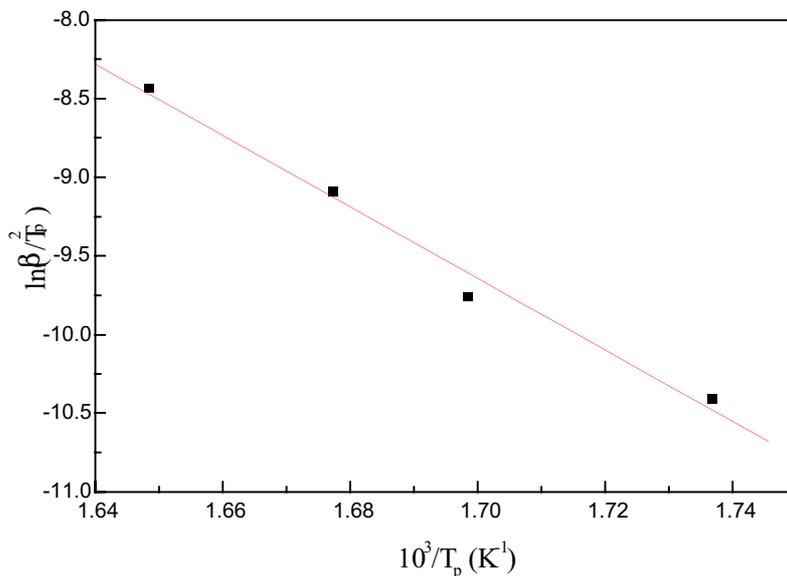


Fig.4.69: Representación del método de Kissinger

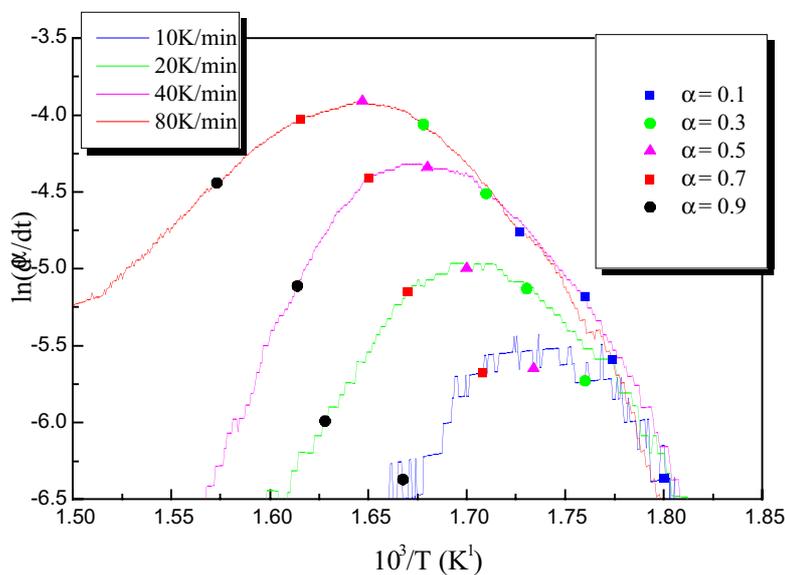


Fig.4.70: Representación del método de los múltiples barridos

El valor de la energía que vamos a usar a continuación es el segundo valor porque está relacionado con todo el proceso de recristalización, i e, abarca todo el intervalo de valores de la fracción transformada.

2) **Determinación de la función  $f(\alpha)$ :**

Sea  $E = 172.3\text{kJ/mol}$

Comparando la representación  $(\ln(K_0f(\alpha)), -\ln(1-\alpha))$  con la gráfica  $(\ln(f(\alpha)), -\ln(1-\alpha))$  que corresponde a la reacción de orden  $n$ , se comprobó que se trata de un proceso de recristalización donde el crecimiento cristalino está totalmente controlado por difusión. El valor de  $n$  es  $1.5 \pm 0.2$  tal como se ve en las figuras 4.71 y 4.72

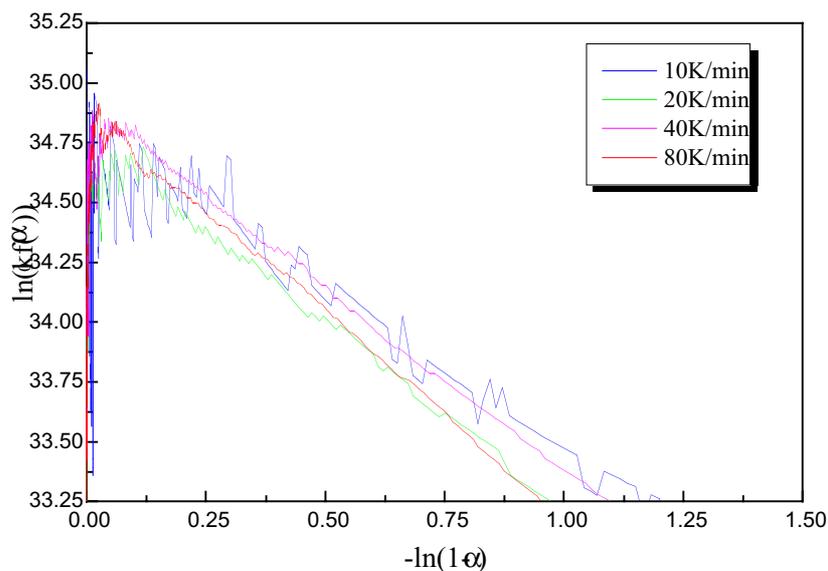


Fig.4.71 : Representación de  $\ln(K_0f(\alpha))$  en función de  $-\ln(1-\alpha)$ .

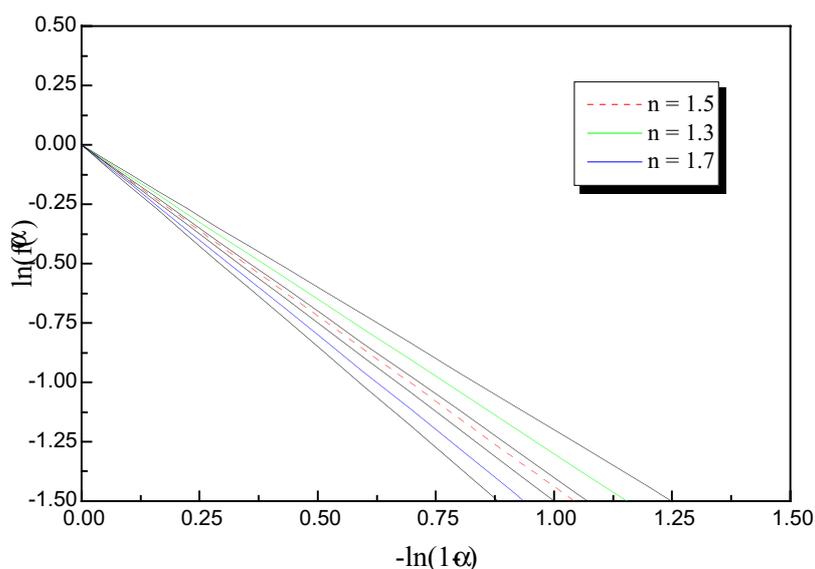
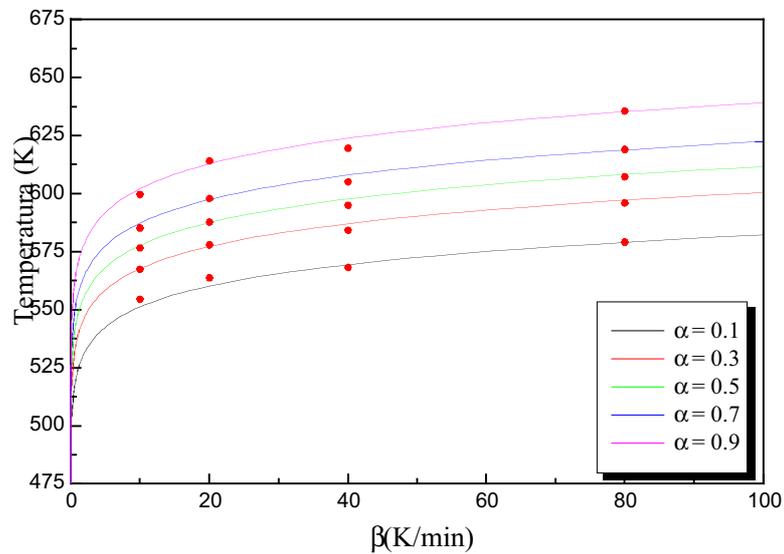


Fig. 4.72: Representación del logaritmo de la función  $f_n(\alpha) = (1-\alpha)^n$  de una reacción de orden  $n$  en función de  $-\ln(1-\alpha)$ .

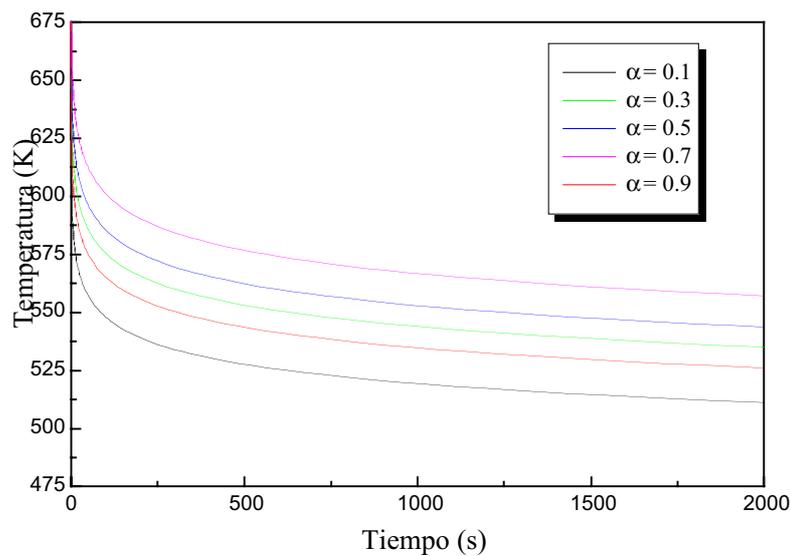
### 3) Determinación de las curvas: $T$ - $HR$ - $T$ y $T$ - $T$ - $T$

En la figura 4.73 se han representado las curvas  $T$ - $HR$ - $T$  para distintos valores de la fracción transformada. Existe un buen ajuste entre las curvas señaladas en la gráfica presente y entre los puntos experimentales obtenidos para diferentes valores de  $\alpha$ .



**Fig.4.73:** Representación de las curvas  $T$ - $HR$ - $T$

En la figura 4.74 se ha representado las curvas teóricas  $T$ - $T$ - $T$  para diversos valores de la fracción recrystalizada.



**Fig.4.74:** Representación de las curvas  $T$ - $T$ - $T$

### 4.3.2. Estudio calorimétrico de la recristalización de la aleación $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ por calentamiento continuo.

Es interesante analizar la recristalización no reconstructiva. Este es el caso del compuesto  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Estudios similares se han realizado por Abdl El Salam et al. (1992). En la figura 4.75 se representan dos curvas calorimétricas obtenidas mediante por calentamiento de dos muestras de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  recién preparadas. Una muestra obtenida por enfriamiento lento y la otra obtenida por temple en agua.

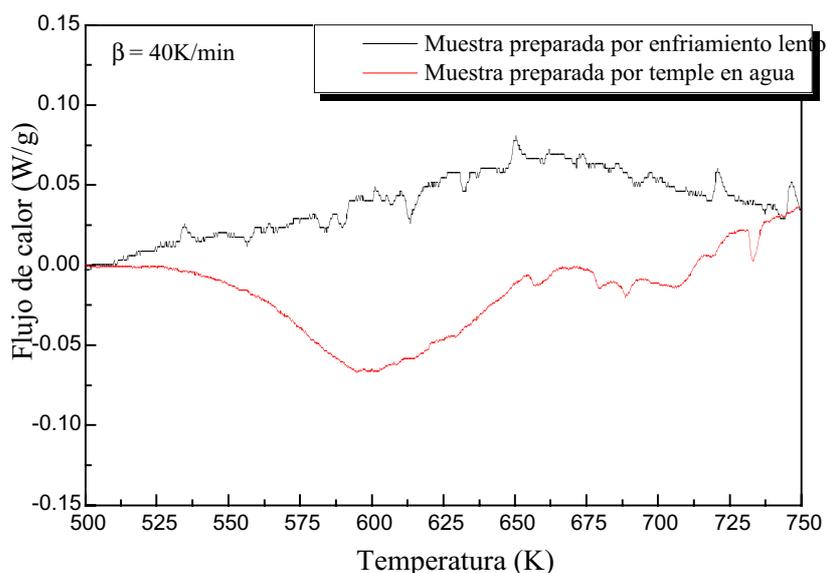


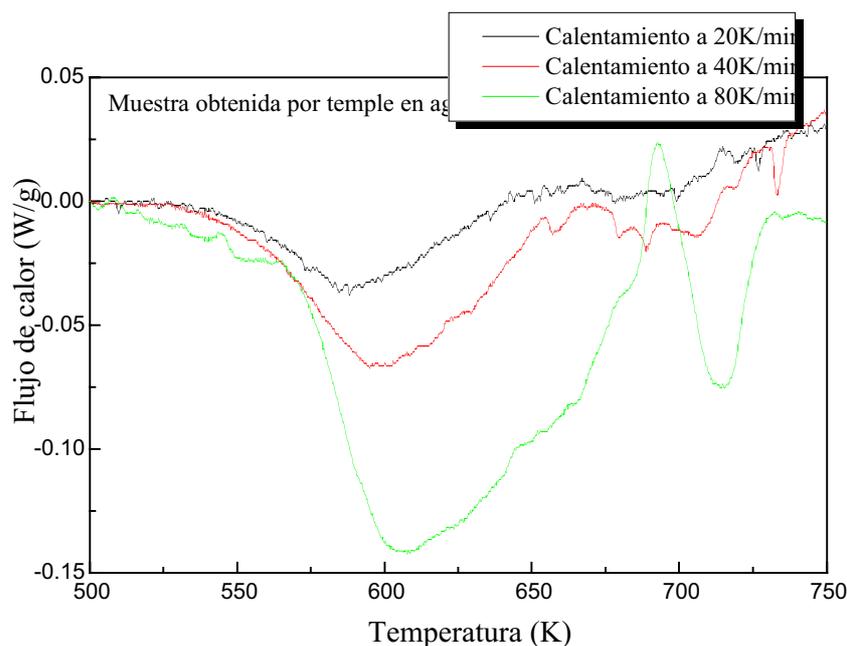
Fig.4.75: Representación del flujo de calor en función de la temperatura de dos muestras de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ .

Se constata que la muestra obtenida por enfriamiento lento dentro el horno no presenta ningún pico significativo durante un calentamiento continuo de la muestra mediante el DSC mientras que la muestra obtenida por temple da como resultado un pico exotérmico de recristalización.

Lo que quiere decir que la muestra obtenida por enfriamiento lento ya tiene una estructura cristalina estable que no puede recristalizarse más, mientras que aquella obtenida por temple en agua es una aleación cristalina que puede recristalizarse dando como resultado calorimétrico un pico exotérmico.

#### 4.3.2.1. Determinación de la energía de activación en el caso de la muestra obtenida por temple en agua:

En la figura 4.76 se representa el flujo de calor en función de la temperatura por diferentes valores de la velocidad de calentamiento.



**Fig.4.76:** Representación del flujo de calor en función de la temperatura por diferentes valores de la velocidad de calentamiento.

En la figura 4.76 se representa el flujo de calor en función de la temperatura por diferentes valores de la velocidad de calentamiento.

Para la determinación de la energía de activación, se ha utilizado el modelo de Kissinger que consiste a una representación de “ $\ln(\beta/T_p^2) = f(1/T_p)$ ” tal como se ve en la figura 4.77.

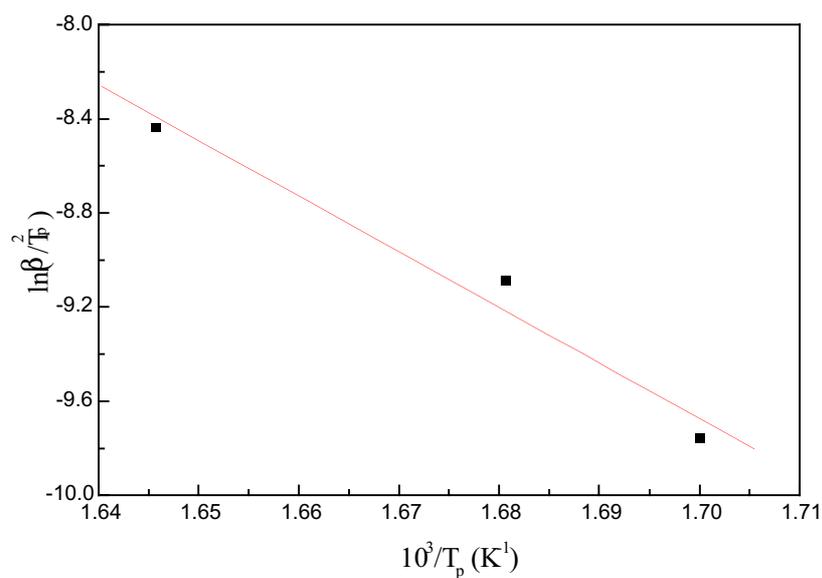
La energía de activación obtenida según la curva representada en la figura 4.77 es:

$$(E/R) = (23.64553 \pm 4.090380) (10)^3$$

Teniendo en cuenta el valor  $R = 8.314510 \text{ J/mol.K}$ , obtendremos entonces:

$$E = 196.6 \pm 34.0 \text{ kJ/mol}$$

Se constata que la energía de la recristalización de la muestra  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  y aquella correspondiente a la recristalización de  $(\text{GeSe}_2)_{0.19}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.81}$  son muy próximas.



**Fig.4.77:** Representación del modelo de Kissinger para la determinación de la energía de activación

Se trata de una recristalización donde el crecimiento cristalino es totalmente controlado por difusión en ambos casos.

Para ver como se desarrolla la recristalización de ambas muestra es necesario hacer un estudio morfológico tanto mediante la difracción de rayos X como por microscopía electrónica de barrido.