

Capítulo 6

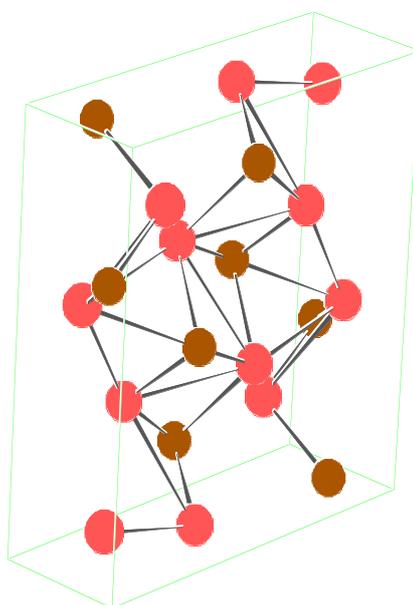
Estudio analítico de cristalización mediante difracción de rayos X

6.1. Difractogramas teóricos de los compuestos Sb_2Se_3 y GeSe_2

Como estamos llevando un estudio sobre la cristalización en aleaciones de un sistema binario, concretamente el sistema Sb_2Se_3 - GeSe_2 , entonces será importante hacer un análisis de los difractogramas teóricos de los compuestos estables de dicho sistema, tanto de Sb_2Se_3 como del GeSe_2 . También será interesante mostrar sus estructuras tridimensionales. Para ello partimos de los datos cristalográficos referenciados (Villars y Calvert 1985).

6.1.1 Difractograma de Sb_2Se_3

SB2SE3 18.6.1997 10:28
 Lattice: 11.680, 3.980, 11.580
 Angles : 90.000, 90.000, 90.000
 Space group: P 2_1/n 2_1/m 2_1/a



POWDER CELL 1.8b

Fig.6.1: Representación tridimensional de la estructura cristalina estable de Sb_2Se_3 (rojo: Se, gris: Sb)

La celda unidad de Sb_2Se_3 es ortorrómbica y está representada en la figura 6.1. Los parámetros cristalinos son los siguientes:

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$$a = 11.68 \text{ \AA}$$

$$b = 3.98 \text{ \AA}$$

$$c = 11.58 \text{ \AA}$$

Los difractogramas teóricos de los compuestos se han obtenido mediante el programa *POWDERCELL* (Kraus y Nolze 1996).

El difractograma teórico de Sb_2Se_3 se presenta en la figura 6.2. Este difractograma se ha construido con la ayuda del programa *POWDERCELL*. Este programa permite editar ficheros de entrada que contienen datos sobre las posiciones de los átomos, parámetros de la red y los ángulos α , β y γ sin olvidar de introducir el grupo espacial del compuesto en el programa.

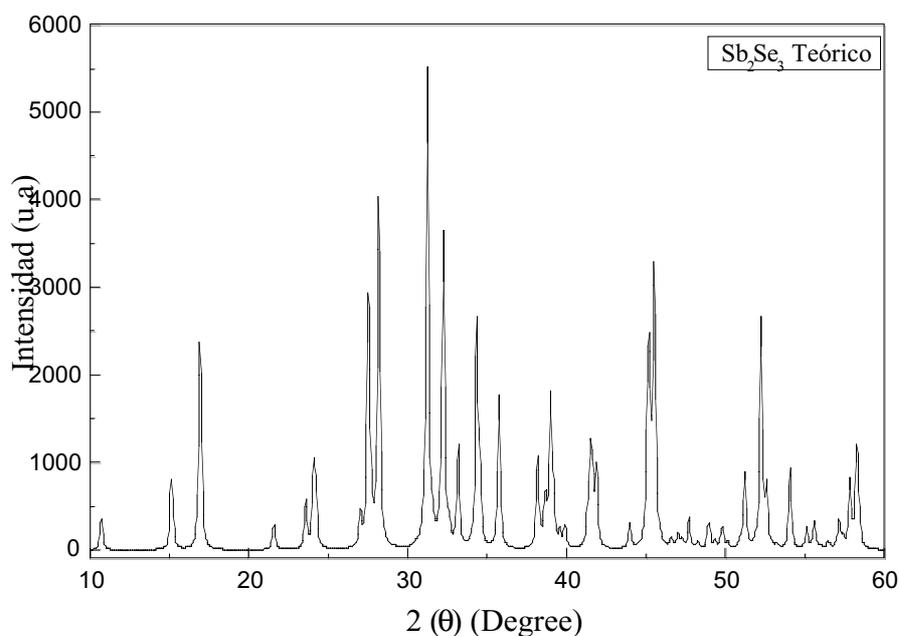


Fig.6.2: Representación gráfica del difractograma teórico del compuesto Sb_2Se_3

6.1.2 Difractograma de GeSe_2

La estructura de GeSe_2 es monoclinica teniendo la celda unidad los parámetros de la red siguientes:

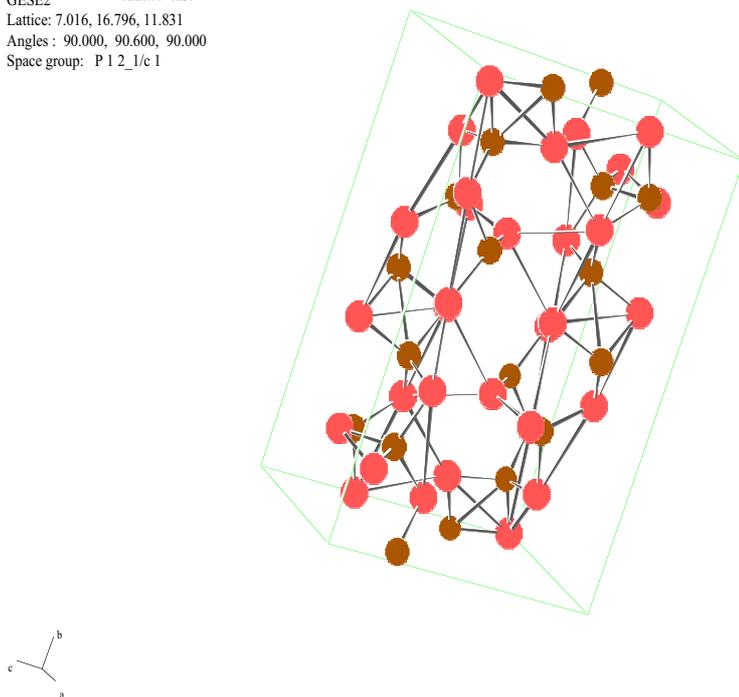
$$\alpha = 90^\circ, \beta = 90,60^\circ \text{ y } \gamma = 90^\circ$$

$$a = 7.016 \text{ \AA}$$

$$b = 16.796 \text{ \AA}$$

$$c = 11.831 \text{ \AA}$$

GESE2 18.6.1997 10:31
 Lattice: 7.016, 16.796, 11.831
 Angles : 90.000, 90.600, 90.000
 Space group: P 1 2_1/c 1



POWDER CELL 1.8b

Fig.6.3: Representación tridimensional de la estructura cristalina estable de GeSe_2 (rojo: Se, gris: Ge)

El difractograma teórico de GeSe_2 obtenida según el programa *POWDERCELL* es el presentado en la figura 6.4.

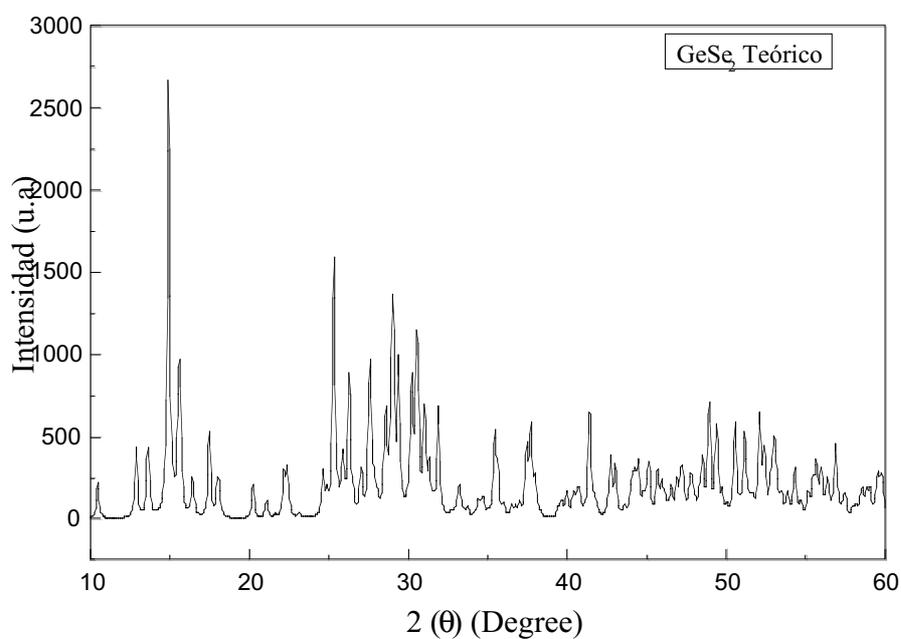


Fig.6.4: Representación gráfica del difractograma teórico del compuesto GeSe_2

6.2 Estudio estructural de la cristalización mediante la difracción de rayos-X

En la práctica, el método de la difracción de rayos X es una de las mejores maneras para la determinación de las fases presentes en la constitución de la muestra estudiada.

En este trabajo el estudio de la difracción de rayos X se hace complementariamente con el análisis por la calorimetría diferencial de barrido. Tratamos una muestra hasta ciertas temperaturas por DSC caracterizando el trayecto de la cristalización de las muestras por difracción de rayos X.

6.2.1 Difracción de rayos-X de las muestras $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-\alpha}(\text{GeSe}_2)_\alpha$ (con $\alpha \in \{0.5, 0.58\}$)

El comportamiento de la cristalización de las dos muestras, $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}(\text{GeSe}_2)_{0.5}$ y $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.42}(\text{GeSe}_2)_{0.58}$ es semejante y la señal dada por el DSC es muy similar. Lo que quiere decir que la cristalización de estos dos muestras se hace de la misma forma.

Estudiamos pues los resultados obtenidos relativos a la identificación de las fases así como a su evolución en función del tratamiento térmico visualizado en cada punto específico de la curva de DSC esquematizada en la figura 6.5.

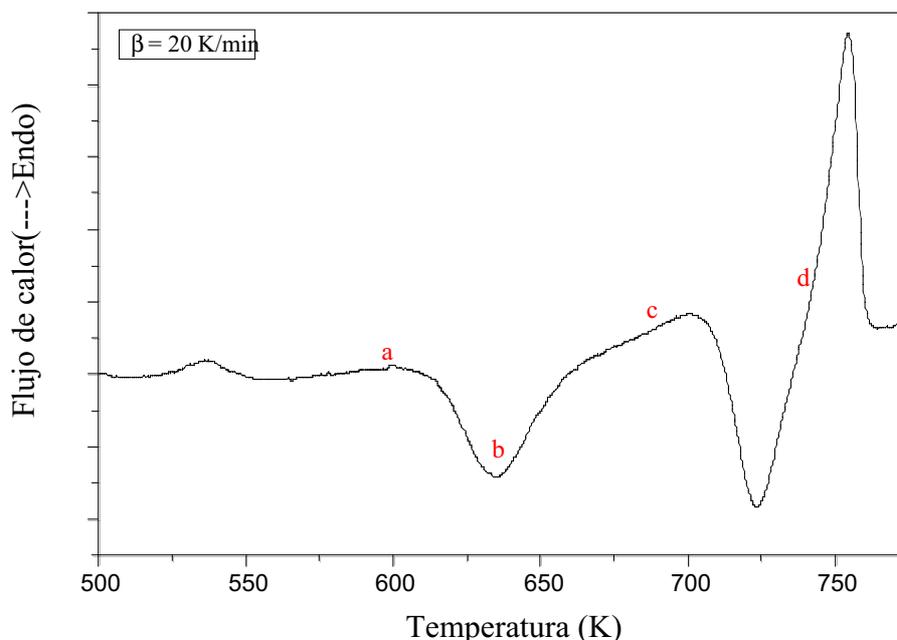


Fig.6.5: Curva de DSC obtenida a una velocidad de 20K/min. Los puntos (de **a** hasta **d**) indican donde se ha detenido el tratamiento térmico.

6.2.1.1 Identificación de las fases

El tratamiento de las muestras hasta la temperatura correspondiente al punto a de la curva de DSC (Fig.6.5) nos permite la obtención de un difractograma en el cual no hay ningún pico simbolizando la difracción de los planos reticulares, la muestra es entonces amorfa (figura.6.6).

A medida que aumenta la temperatura de tratamiento, la muestra empieza a cristalizar dando lugar a fases bien definidas (punto c de la curva de DSC). Una vez se llega al punto d, se constata que los dos difractogramas, correspondientes a los dos tratamientos hasta los puntos c y d, son equivalentes desde el punto de vista de fases. Lo que se nota es un aumento en la altura (intensidad) de los picos de difracción en el difractograma correspondiente al punto d de la curva de DSC respecto al del punto c.

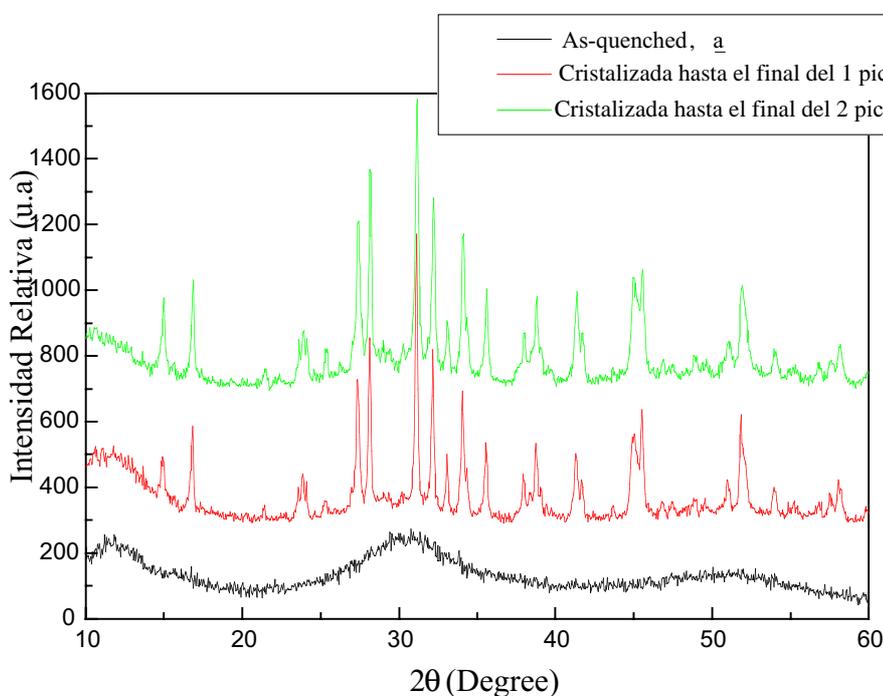


Fig.6.6: Difractogramas correspondientes a los puntos a, c y d de la curva de DSC

Efectuamos un tratamiento isotérmico de una muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}$ calentada hasta 600 K a una velocidad de calentamiento $\beta=320\text{K/min}$ durante el tiempo de 30min, necesario para la cristalización de la muestra. Comprobamos que los resultados de difracción de rayos-X de una muestra tratada isotérmicamente y otra no isotérmicamente son muy semejantes (fig.6.7).

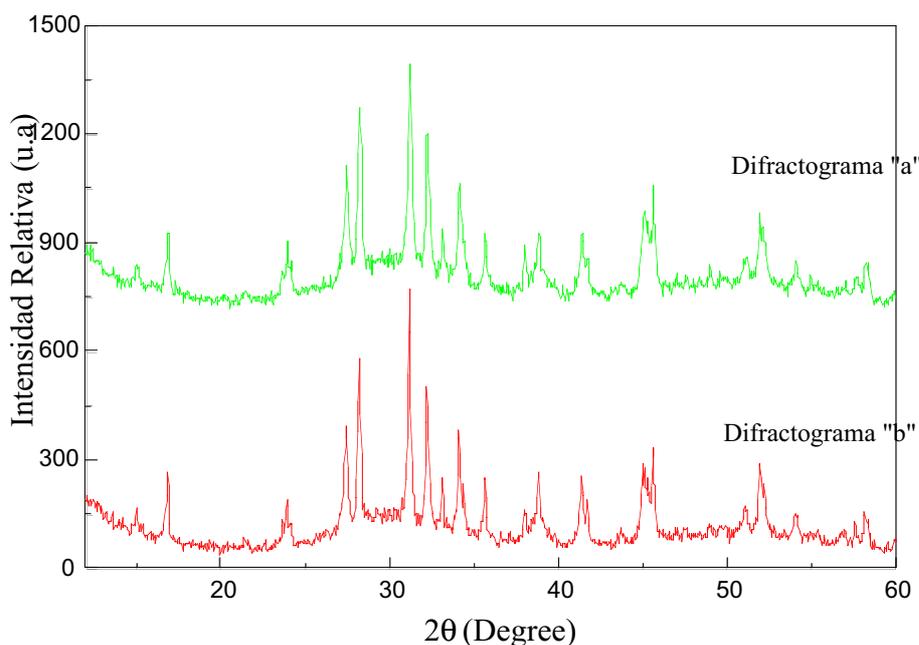


Fig.6.7: Difractogramas de dos muestras de la misma composición $(\text{GeSe}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}$ tratadas hasta el final del primer pico exotérmico de cristalización:

Difractograma “a”: Tratamiento no isotérmico de la muestra

Difractograma “b”: Tratamiento isotérmico de la muestra

Los difractogramas “a” y “b” de la figura 6.7 son iguales y eso justifica que un recocido de la muestra a 600K durante 30min da el mismo resultado que si calentamos la muestra a 20K/min hasta una temperatura $T = 675\text{K}$ que corresponde al final del primer pico exotérmico de cristalización de la muestra. Se trata pues de la cristalización de los mismos compuestos en ambos procesos.

En la figura 6.8 se representan tres difractogramas diferentes. Dos corresponden a los teóricos de los compuestos GeSe_2 (en verde) y Sb_2Se_3 (en rojo); el tercero (en negro) es el de una muestra cristalizada en el calorímetro mediante un tratamiento térmico realizado hasta el final del segundo pico exotérmico.

Se constata que esencialmente las posiciones de los picos más intensos de los difractogramas teóricos coinciden con los picos del difractograma experimental correspondiente a la muestra $(\text{GeSe}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}$. Lo que quiere decir que la cristalización de esta aleación da lugar a la co-existencia de los dos compuestos, Sb_2Se_3 y GeSe_2 .

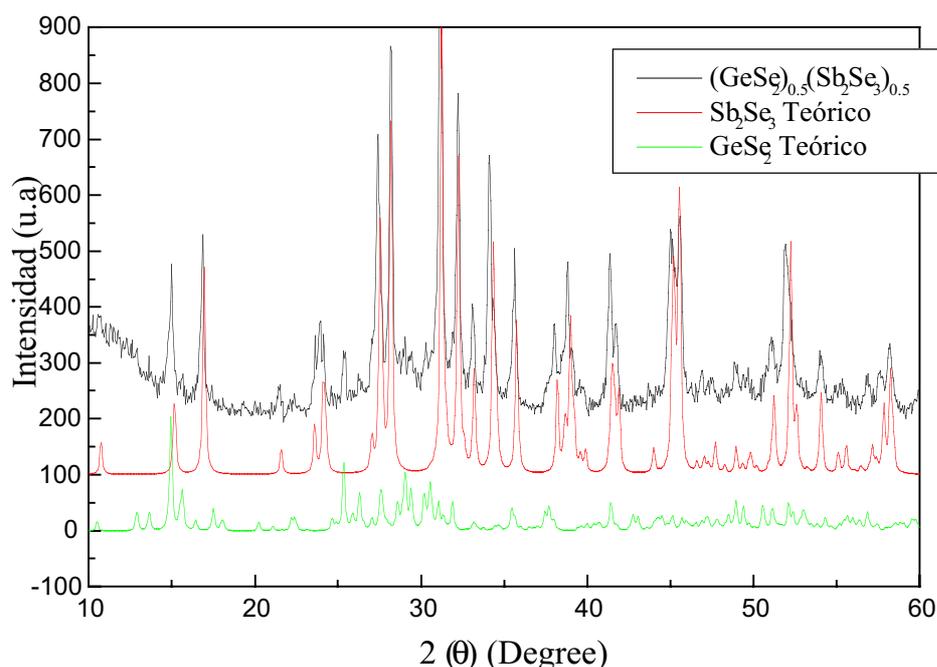


Fig.6.8: Comparación del difractograma de la aleación $(\text{GeSe}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}$ con los teóricos de los patrones GeSe_2 , Sb_2Se_3

La intensidad relativa de los picos que pueden atribuirse al compuesto GeSe_2 por análisis comparativo con el difractograma teórico correspondiente a dicho compuesto (GeSe_2) es mucho menor que la intensidad relativa de los picos que pueden atribuirse al compuesto Sb_2Se_3 por análisis comparativo con el difractograma teórico del Sb_2Se_3 . Esto es debido al mayor número de los electrones que hay de este último compuesto en la aleación $(\text{GeSe}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}$ una vez cristalizada. Es decir, que la señal del compuesto Sb_2Se_3 enmascara la mayoría de los picos que pueden atribuirse al compuesto GeSe_2 , cuya señal es más débil.

La identificación de los picos de difracción obtenidos experimentalmente con otros de un patrón de Sb_2Se_3 y de GeSe_2 nos permite poner los índices de Miller (hkl) a todos los picos del difractograma experimental del compuesto cristalino estudiado (Fig.6.9). Así pues, se justifica una cristalización eutéctica de la muestra con la presencia de dos fases Sb_2Se_3 y GeSe_2 señaladas anteriormente en los diagramas de fases.

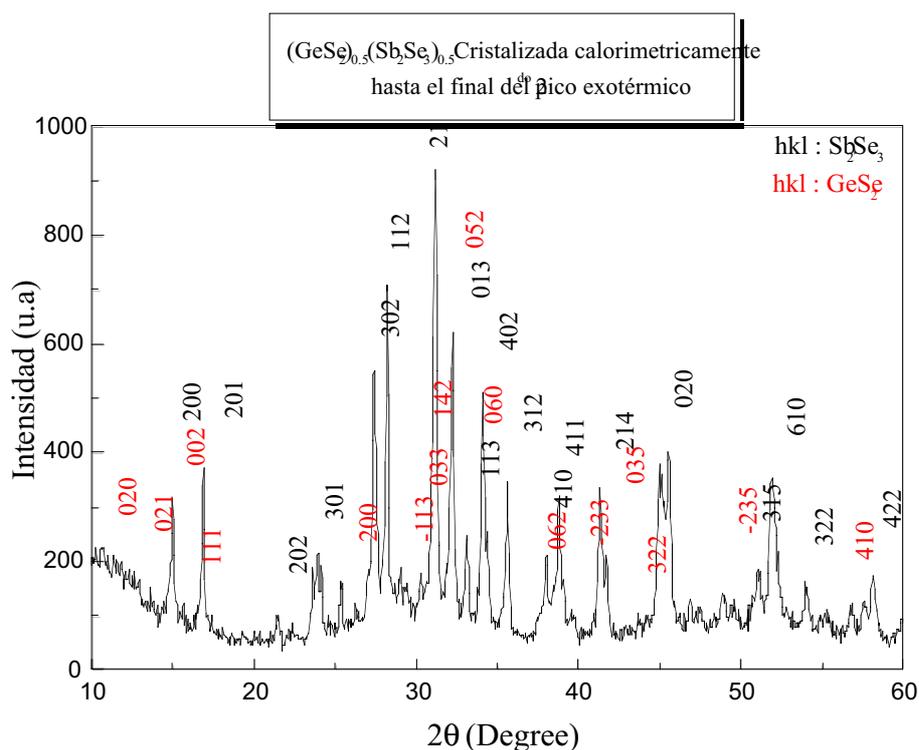


Fig.6.9: Difractograma de la muestra; totalmente cristalizada; con la indexación de los planos (hkl) de reflexión. (negro (Sb₂Se₃), rojo (GeSe₂))

En realidad, la cristalización eutéctica de la muestra sólo ocurre en la segunda parte del primer pico exotérmico, tal como se muestra en la figura 6.10. Es decir que a medida que se inicia la aparición de primer pico exotérmico, una cristalización primaria de Sb₂Se₃ empieza a tener lugar.

Este pico exotérmico de cristalización muestra la competición entre las dos fases Sb₂Se₃ y GeSe₂. El segundo compuesto, GeSe₂, empieza a cristalizar solo cuando se llega a la parte final del primer pico exotérmico indicado en la figura 6.5.

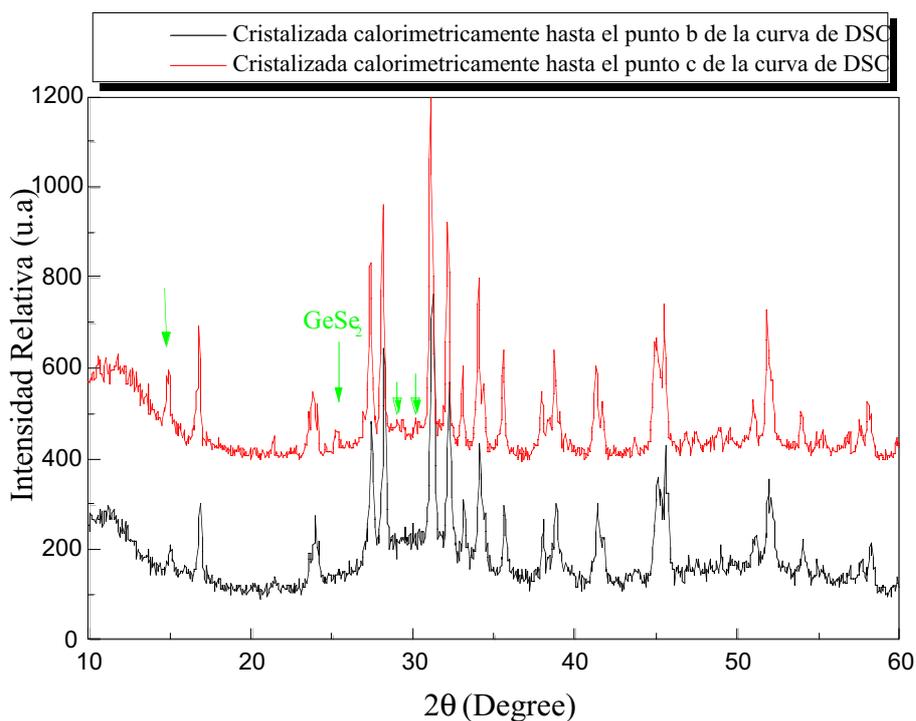


Fig.6.10: Representación de dos difractogramas correspondientes a:
 Una cristalización primaria de Sb_2Se_3 (negro)
 Una cristalización eutéctica (Sb_2Se_3 , $GeSe_2$) (rojo)

6.2.1.2 Determinación experimental de los parámetros de red de las fases obtenidas

i) Sb_2Se_3

Para poder comparar los valores teóricos presentados en el apartado 6.1.1 con los experimentales, hemos utilizado la expresión del espaciado reticular para el sistema ortorrómbico:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (6.1)$$

Los tres picos más intensos del difractograma de la figura 6.9 correspondientes a los planos (112), (212) y (013) nos permiten la determinación experimental de los parámetros del red.

En efecto, utilizando la fórmula (6.1) obtendremos:

$$a_{\text{exp}} = 11.835 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

$$b_{\text{exp}} = 3.963 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

$$c_{\text{exp}} = 11.667 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

ii) GeSe₂

La fase GeSe₂ tiene dos formas estructurales; ortorrómbica y monoclinica; (Villars and Calvert 1985). El estudio analítico de la difracción de rayos X sobre las muestras permite confirmar la existencia de una estructura monoclinica. Utilizaremos, pues, la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} \quad (6.2)$$

Experimentalmente, la aplicación de la formula (6.2) sobre los planos (002), (200) y (060) da los parámetros siguientes:

$$a_{\text{exp}} = 7.003 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

$$b_{\text{exp}} = 16.219 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

$$c_{\text{exp}} = 11.839 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

En ambas series de resultados, se deduce una buena concordancia entre los valores experimentales y los teóricos, teniendo en cuenta el error experimental.

6.2.2 Difracción de rayos-X de las muestras (Sb₂Se₃)_{1- α} (GeSe₂) _{α}

(con $\alpha \in \{0.62, 0.67\}$)

Las dos aleaciones tanto (Sb₂Se₃)_{0.38}(GeSe₂)_{0.62} como (Sb₂Se₃)_{0.33}(GeSe₂)_{0.67} presentan un comportamiento calorimétrico semejante. La cristalización de estas dos muestras se hace de la misma forma por eso será interesante hacer un estudio de difracción de rayos X sobre una de estas dos muestras y ver como son las fases que se forman y como evoluciona su crecimiento tanto en función de la temperatura como en función del tiempo. Que sea (Sb₂Se₃)_{0.33}(GeSe₂)_{0.67} la muestra estudiada.

Se ha calentado una muestra recién preparada a 0,57 K/min desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de fusión (773 K). También se ha calentado una muestra que previamente se había llevado hasta fusión y se había enfriado a 200K/min dentro del DSC.

En la figura 6.11, se muestran los difractogramas obtenidos para diferentes valores de la temperatura durante el calentamiento de la muestra recién preparada (RP) y el difractograma a temperatura ambiente de la muestra previamente tratada en el DSC (TT). Se constata en las curvas trazadas en esta figura que la muestra pasa de un estado amorfo (aún es amorfa a la temperatura de 350°C ó 623 K) a un estado cristalino (por ejemplo, a 400°C ó 673K). Una cristalización simultánea de las dos fases Sb_2Se_3 y de GeSe_2 empieza a tener lugar a medida que aumenta la temperatura, tal como se aprecia en la curva correspondiente a 370°C ó 643K.

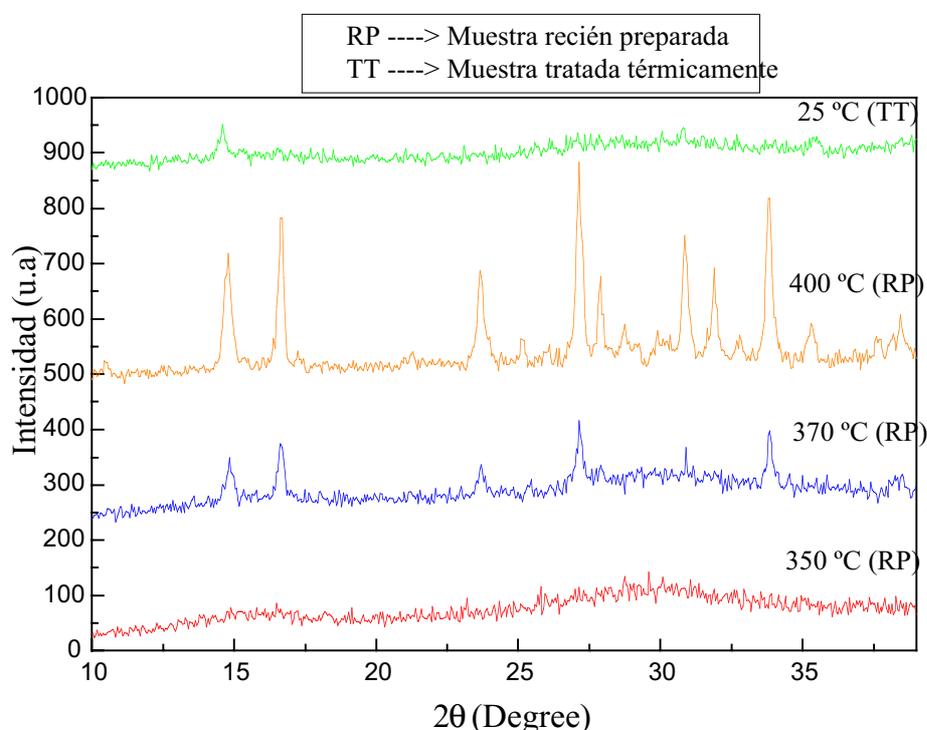


Fig.6.11: Difractogramas de la muestra recién preparada calentada hasta unas temperaturas previamente seleccionadas y de una muestra tratada térmicamente.

Según lo que parece en la Fig.6.11, el difractograma a temperatura ambiente (25°C) correspondiente a la muestra previamente tratada térmicamente en el DSC (TT) indica la existencia de unos picos correspondiendo a unos granos cristalinos del compuesto GeSe_2 . Esto muestra que cada vez que se vuelve a iniciar un nuevo ciclo de calentamiento, la muestra ya no es completamente amorfa sino que ya tiene unos granos cristalinos de la fase GeSe_2 . Estos ocupan una pequeña fracción en volumen y se producen probablemente durante el enfriamiento del fundido. Al calentar de nuevo, vuelven a crecer en el seno de la fase

amorfa de la aleación estudiada dando lugar calorimétricamente a la existencia de dos picos exotérmicos en el segundo ciclo de calentamiento (y los sucesivos) tal como se mostró en el capítulo de la cinética de cristalización.

6.3 Difracción de rayos X en función de la temperatura y del tiempo

En la práctica, el método de difracción de rayos X a medida que aumenta la temperatura o haciendo un recocido, es una de las mejores maneras en que hemos podido detectar las fases prioritarias que rigen la cristalización del material.

La cristalización de la muestra se hace con un vacío primario, usando una bomba rotatoria para que no se oxide la muestra. La presión del vacío que se hizo es alrededor de 10^{-1} mbar.

6.3.1 Difracción de rayos X de las muestras $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-\alpha}(\text{GeSe}_2)_\alpha$ (con $\alpha \in \{0.5, 0.58\}$)

Teniendo en cuenta el comportamiento térmico semejante de las dos aleaciones $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.42}(\text{GeSe}_2)_{0.58}$ y $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}(\text{GeSe}_2)_{0.5}$ entonces vamos a realizar nuestro estudio sólo sobre una aleación de esta última. Se ha calentado la muestra $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}(\text{GeSe}_2)_{0.5}$ con una velocidad de calentamiento de 0,72 K/min desde la temperatura 563 K hasta 753 K y los resultados se presentan en la fig.6.12.

La ventaja de esta experiencia es que nos permite la obtención de los difractogramas a medida que aumenta la temperatura o bien por un tiempo de recocido controlado por ordenador y eso permite de ver de manera muy clara cuales son las fases prioritarias en sus formaciones y como evolucionan los picos en su crecimiento posterior. La experiencia se realizó de tal forma que el tiempo necesario para el registro de cada espectro de difracción de rayos X fuera el mínimo posible para evitar que diera como resultado un espectro promedio que impidiera ver dicha evolución de la formación y desarrollo de los picos de Bragg.