

El estudio morfológico por SEM de la muestra recristalizada hasta la zona “b” de la figura 7.33 nos permite revelar la existencia de unas inclusiones de tipo granuloso distribuidas sobre las estructuras lamelares. Estas estructuras granulosas están alineadas en la misma dirección que las lamelas. Estas estructuras tienen un tamaño del orden de $0.5 \pm 0.1 \mu\text{m}$ como se muestra en las fotografías “a” y “b” de la figura 7.35.

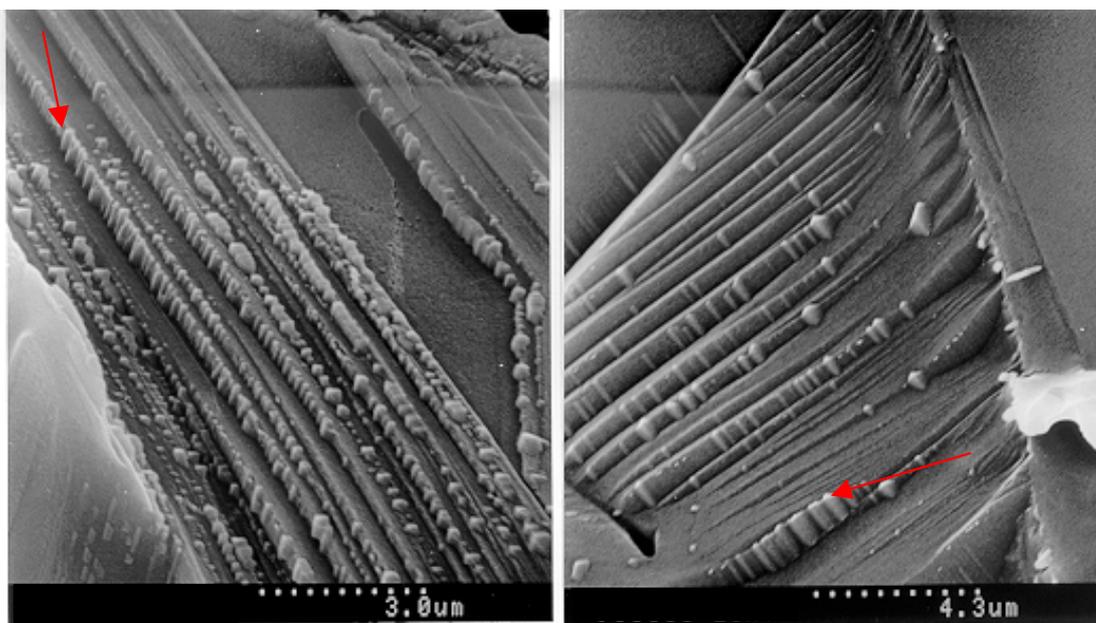


Fig.7.35: Fotografías (a) y (b) de la muestra recristalizada (zona “b” de la Fig.7.33).

7.4. Análisis de composición con la microsonda electrónica (EDX)

A continuación, vamos a analizar todas estas estructuras morfológicas encontradas tanto a nivel de la cristalización de las muestras como por la recristalización.

Para la identificación de estas estructuras usamos el método de distribución espectral de la energía de los rayos X dispersados. Este método de análisis nos va a permitir identificar todas las fases cristalinas correspondientes a cada estructura morfológica encontrada previamente.

Gracias al método de análisis de la distribución espectral de la energía de los rayos X dispersados (EDX), hemos llegado a la identificación de la composición de las muestras.

El EDX es una técnica reciente y su utilización es muy importante para el análisis de la homogeneidad en composición de la muestra.

En este estudio, se ha utilizado el aparato:

SEM
 Jeol, modelo JSM840
 Microanálisis: Link An 10000.EDS

Antes de presentar los resultados del análisis de composición reproducimos, en la tabla siguiente, las energías correspondientes a las líneas de los elementos de interés en este estudio, según la recopilación de ASTM Data Series DS 46.

Tabla 7.1: Las energías de los tres elementos (Ge, Se y Sb) según ASTM, DS 46.

Elemento	Línea Rayos-X	Energía (keV)	Intensidad relativa
Ge	L ₁	1.036	1
	L _n	1.068	1
	L _{α1,2}	1.188	100
	L _{β1}	1.218	35
	L _{β4}	1.286	1
	L _{β3}	1.294	1
	K _{α2}	9.854	50
	K _{α1,2}	9.874	150
	K _{α1}	9.885	100
	K _{β3}	10.976	7
	K _{β1}	10.980	14
	K _{β5}	11.073	0.05
	K _{β2}	11.099	0.5
Se	L ₁	1.204	1
	L _n	1.244	1
	L _{α1,2}	1.379	100
	L _{β1}	1.419	35
	L _{β3,4}	1.490	2
	K _{α2}	11.179	50
	K _{α1,2}	11.207	150
	K _{α1}	11.220	100
	K _{β3}	12.437	8
	K _{β1}	12.494	16

	$K_{\beta 5}$	12.594	0.05
	$K_{\beta 2}$	12.650	1
Sb	L_1	3.188	7
	L_n	3.436	7
	$L_{\alpha 2}$	3.595	10
	$L_{\alpha 1}$	3.604	100
	$L_{\beta 1}$	3.843	75
	$L_{\beta 4}$	3.886	4
	$L_{\beta 3}$	3.932	6
	$L_{\beta 6}$	3.979	1
	$L_{\beta 2,15}$	4.100	17
	$L_{\beta 7}$	4.125	0.1
	$L_{\beta 10}$	4.161	0.01
	$L_{\beta 9}$	4.170	0.01
	$L_{\gamma 5}$	4.228	0.1
	$L_{\gamma 1}$	4.347	8
	$L_{\gamma 2,3}$	4.599	2
$L_{\gamma 4}$	4.696	0.1	

No se indican ni las líneas M del “Sb” (por tener energías inferiores a 0.8keV) ni las líneas K del “Sb” (por tener energías superiores a 26 keV).

Lo más importante del análisis consiste en diferenciar las estructuras fibrosas piramidales y las estructuras lamelares que se forman al cristalizar la muestra amorfa. También analizar las estructuras cristalinas granulares y aquellas en forma de “V” en el caso de la recristalización de las aleaciones $(Sb_2Se_3)_{0.81}(GeSe_2)_{0.19}$ y Sb_2Se_3 .

En la figura 7.36, se muestra un espectro de la energía de los rayos X dispersados correspondiente a un área que contiene las dos estructuras (fibrosas piramidales y lamelares) de una muestra cristalizada de $(Sb_2Se_3)_{0.5}(GeSe_2)_{0.5}$. El análisis por EDX de un área donde se encuentran los dos tipos de estructuras tanto fibrosa piramidal como lamelar de las muestras cristalinas $(Sb_2Se_3)_{1-\alpha}(GeSe_2)_{\alpha}$ donde $\alpha \in \{0.58, 0.62, 0.67\}$ da el mismo espectro de la energía de los rayos X que el señalado en la figura 7.36.

En este espectro figuran tanto los picos de la energía del “Se” y “Ge” como del “Sb”. Lo que quiere decir que los dos compuestos $GeSe_2$ y Sb_2Se_3 están presentes en la muestra

cristalina sobre todo en el área donde se realizó el análisis de la distribución espectral de la energía de los rayos X dispersados.

Un estudio similar realizado sobre una zona puntual de una estructura fibrosa piramidal de una muestra $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}(\text{GeSe}_2)_{0.5}$ metalizada con oro, permite la obtención del espectro representado en la figura 7.37. En este último espectro figuran los picos de la energía correspondientes a los elementos “Sb”, “Se” y “Au”. Eso confirma que las estructuras fibrosas piramidales corresponden al compuesto Sb_2Se_3 . La presencia del pico correspondiente al “Au” es debido a la metalización de la muestra.

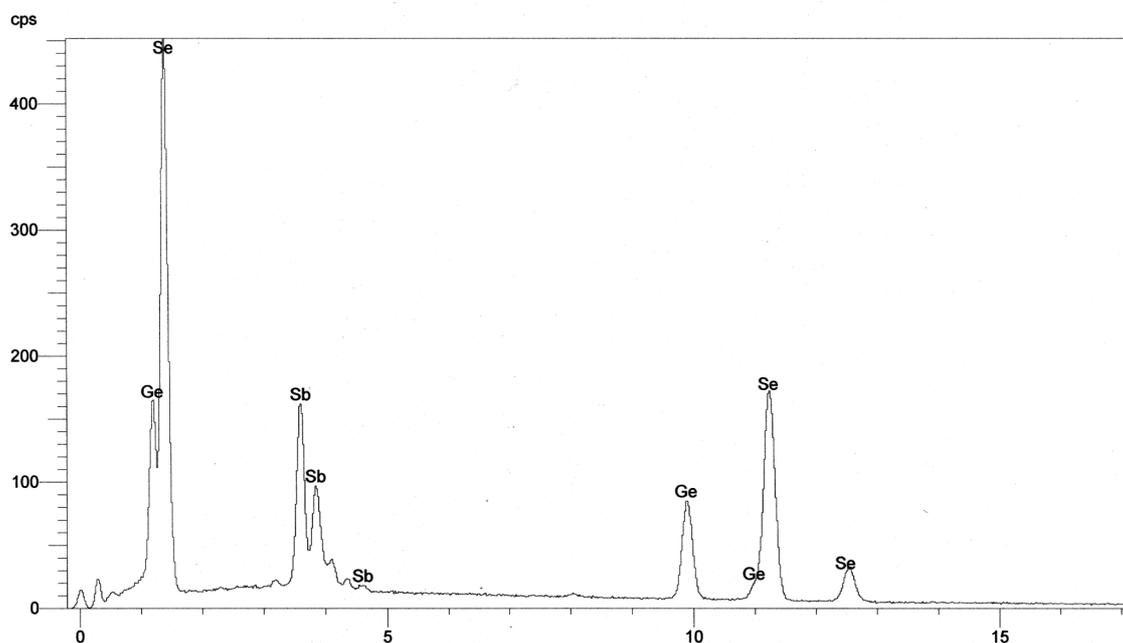


Fig.7.36: Espectro de la energía de los rayos X dispersados sobre una área constituida de unas estructuras fibrosas piramidales y otras lamelares.

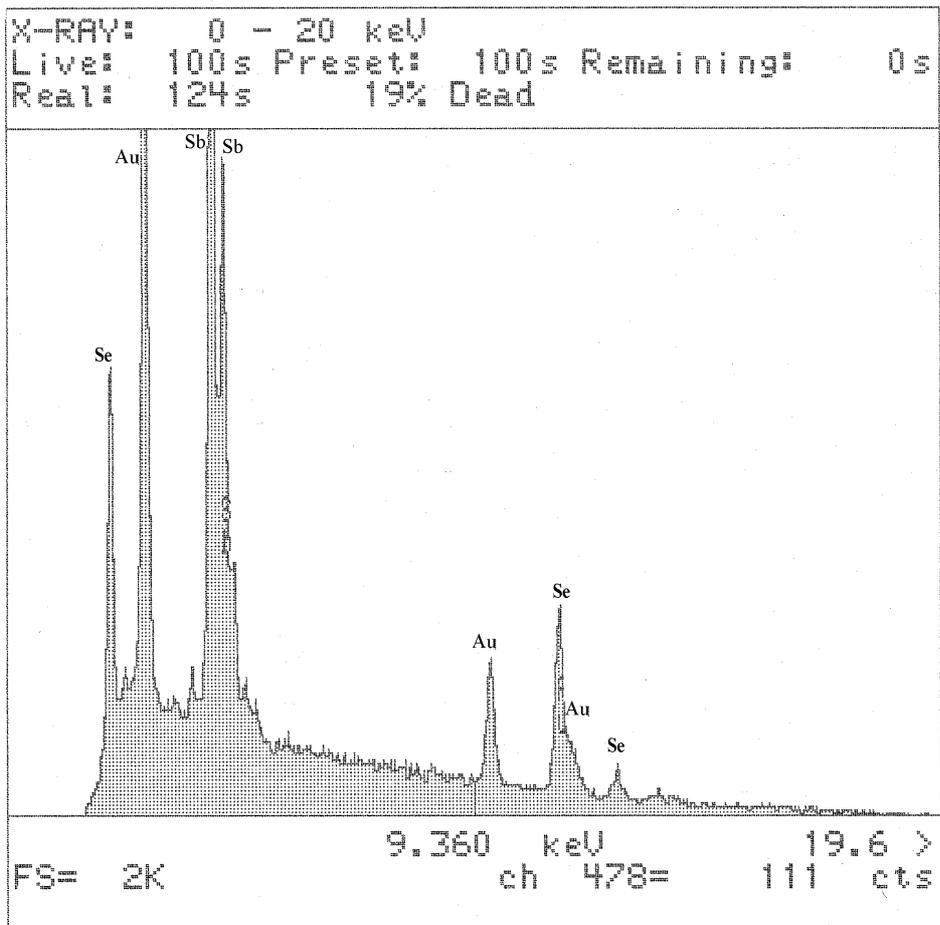


Fig.7.37: Espectro de la energía de los rayos X dispersados sobre una zona puntual en el interior de unas estructuras fibrosas piramidales.

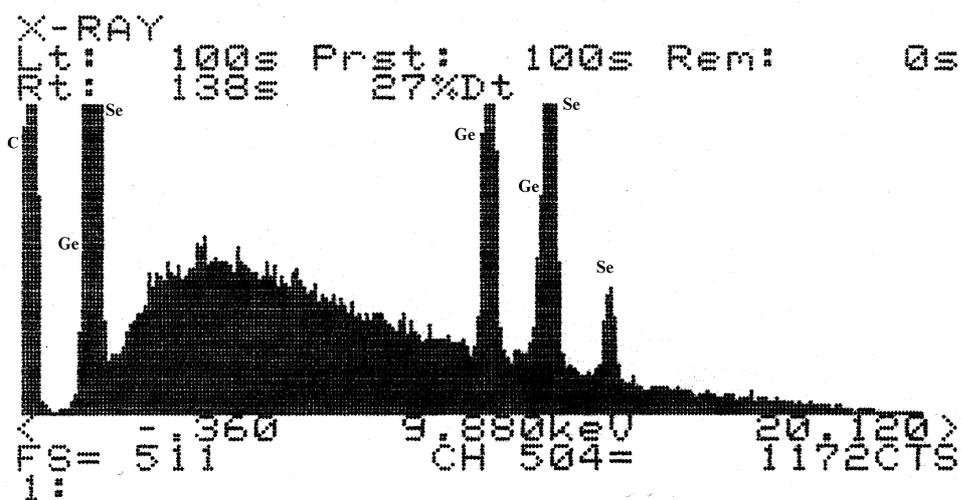


Fig.7.38: Espectro de la energía de los rayos X dispersados sobre una área constituida de unas estructuras lamelares.

En la figura 7.38 se muestra un espectro puntual realizado sobre una estructura lamelar de una muestra semi-cristalizada de $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}(\text{GeSe}_2)_{0.5}$. Los picos presentes en este espectro corresponden a los de los elementos “Ge”, “Se” y “C”. Lo que confirma entonces que las estructuras lamelares corresponden al compuesto GeSe_2 . La presencia del pico de “C” en el espectro de la energía es debido a la metalización de la muestra con el carbón.

En el caso de la recristalización de las aleaciones $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.81}(\text{GeSe}_2)_{0.19}$ y Sb_2Se_3 , la recristalización da como lugar a la existencia de unas estructuras sucesivamente en forma de “V” y otras granulosas sobre las lamelas.

El análisis de la distribución espectral de la energía de los rayos X dispersados en estas estructuras permite obtener un espectro muy similar a aquel obtenido en el caso de las estructuras fibrosas piramidales (Fig.7.37). Lo que permite constatar la existencia del compuesto Sb_2Se_3 como resultado de la recristalización de las aleaciones $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.81}(\text{GeSe}_2)_{0.19}$ como Sb_2Se_3 sucesivamente en forma de “V” y de granulos encima de las lamelas de Sb_2Se_3 .