

## **Capítulo 8**

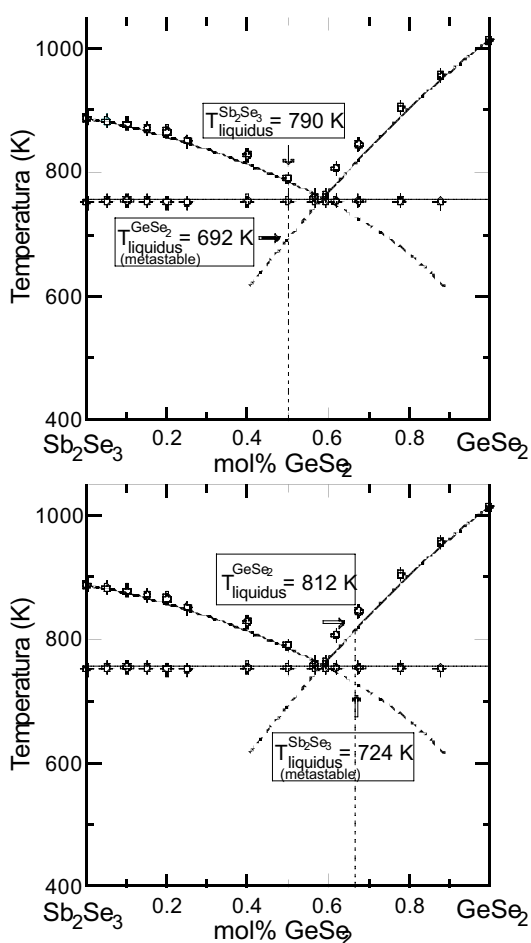
---

### **Interpretación de la cinética de cristalización**

---

## 8.1 Consideraciones termodinámicas

Las aleaciones amorfas estudiadas tienen un contenido en  $\text{GeSe}_2$  comprendido entre el 50 y el 67 mol %. Este hecho es de suma importancia para el desarrollo de la modelización. Desde el punto de vista termodinámico, cabe destacar en primer lugar que el sistema  $\text{GeSe}_2$ - $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  constituye un sistema de tipo eutéctico en el que los equilibrios sólido-líquido pueden modelizarse despreciando la solubilidad en fase sólida y considerando que la disolución líquida es fuertemente asociada con especies del tipo  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  y  $\text{GeSe}_2$  (Clavaguera et al. 1985). En la Figura 8.1.1 se muestra el diagrama de fases y sus proyecciones para los equilibrios metastables de las composiciones límite estudiadas, con indicación explícita de la temperatura de liquidus del equilibrio metastable.



a) Proyección de los equilibrios metastables mostrando las temperaturas de liquidus estable y metastable para las aleaciones de composición  $(\text{GeSe}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}$

b) Proyección de los equilibrios metastables mostrando las temperaturas de liquidus estable y metastable para las aleaciones de composición  $(\text{GeSe}_2)_{0.67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.33}$

**Fig. 8.1.1:** Diagrama de fases del sistema  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ - $\text{GeSe}_2$

Así, para la discusión subsiguiente hay que tener en cuenta que a una determinada temperatura  $T$ , el sub-enfriamiento de una aleación de  $(\text{GeSe}_2)_\alpha(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-\alpha}$  para la formación de  $\text{GeSe}_2$  debe medirse a partir de una temperatura de liquidus comprendida entre 692 K ( $\alpha=0.5$ ) y 812 K ( $\alpha=0.67$ ). De manera equivalente, el sub-enfriamiento para la formación de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  debe medirse a partir de una temperatura de liquidus comprendida entre 790 K ( $\alpha=0.5$ ) y 724 K ( $\alpha=0.67$ ).

En segundo lugar, también pueden deducirse las entalpías de las distintas fases metastables (vidrio y líquido sub-enfriado) a partir de la entalpía de fusión y las capacidades caloríficas medidas experimentalmente. En la figura 8.1.2 se muestra tal representación para la composición eutéctica.

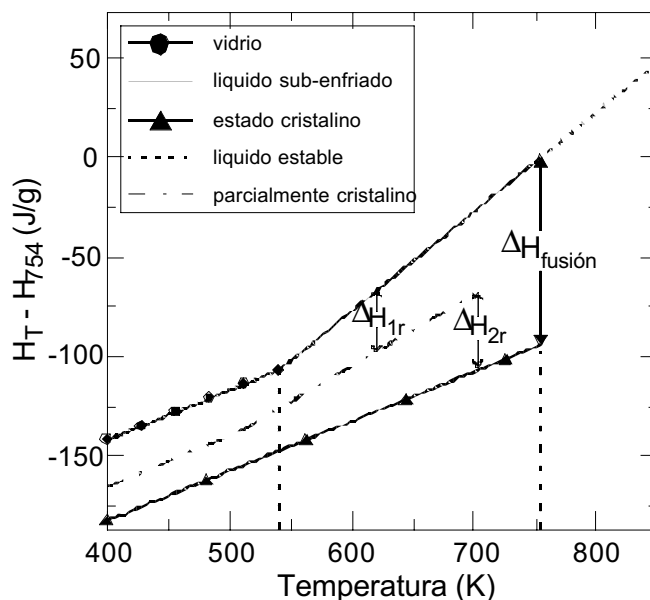


Fig. 8.1.2: Entalpía del líquido estable, líquido sub-enfriado y vidrio obtenido por temple

De la representación de la Fig. 8.1.2 puede deducirse que la presencia de los dos picos de cristalización en la mayoría de las muestras podría explicarse como debida a una cristalización parcial durante el primer pico seguida de una nueva cristalización. En efecto, para la aleación  $(\text{GeSe}_2)_{0.50}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.50}$  hay un cambio de capacidad calorífica en la transición vítrea desde  $0,25 \pm 0,03 \text{ J/(gK)}$  en estado amorfo hasta  $0,5 \pm 0,03 \text{ J/(gK)}$  en estado líquido sub-enfriado (ver Fig. 3.14). También, la entalpía de fusión para la composición eutéctica es de 94 J/g a la temperatura eutéctica  $T_{\text{eut}} = 754 \text{ K}$  (Clavaguera et al. 1985). El primer pico de cristalización se produce a una temperatura de  $\sim 630 \text{ K}$  con una entalpía de transformación,  $\Delta H_1$ , de  $\sim 25 \text{ J/g}$  y el segundo pico de cristalización se produce a  $\sim 710 \text{ K}$  liberando una entalpía,  $\Delta H_2$ , de  $\sim 20 \text{ J/g}$ . Dado que los resultados obtenidos por difracción de rayos X y por

SEM-EDAX muestran que el primer pico de cristalización corresponde a la cristalización eutéctica, i.e. precipitación simultánea de los dos compuestos  $\text{GeSe}_2$  y  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  cabe deducir que el segundo pico se ve retardado por razón de la difusión a través de la intercara dificultada por la acumulación de soluto en la misma.

En tercer lugar, es muy ilustrativo analizar el comportamiento de la temperatura de transición vítrea. En la Fig. 1.1 se muestra cómo  $T_g$  aumenta con el contenido en  $\text{GeSe}_2$  de la aleación vítrea. Por otra parte en el Cap. 3 se indican varios resultados de interés respecto a la evolución de  $T_g$ . Con referencia a las muestras con el 50% molar en  $\text{GeSe}_2$ ,  $T_g$  aumenta al efectuar un segundo calentamiento (Fig. 3.2) lo que estaría de acuerdo con un enriquecimiento de la matriz amorfa en  $\text{GeSe}_2$  y, por consiguiente, o bien con una cristalización parcial de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  durante el primer calentamiento o bien a la cristalización eutéctica de ambos compuestos seguida de la fusión y posterior solidificación parcial prioritaria de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Puesto que el primer calentamiento a 10 K/min hasta 773 K da lugar, para esta muestra, a una cristalización casi total (ver difractograma, Fig. 6.6) en dos picos (ver fig. 4.30a) hay que concluir que la fracción en volumen de muestra que no cristaliza durante el enfriamiento es más rica en  $\text{GeSe}_2$  que la inicial. Además, este amorfo residual es muy estable ya que no recrystaliza durante un segundo calentamiento (ver Fig. 4.30a).

Si aplicamos este mismo análisis a las aleaciones con el 58% molar en  $\text{GeSe}_2$  resulta que  $T_g$  disminuye ligeramente al efectuar un segundo calentamiento (Fig. 3.3) lo que estaría de acuerdo con un enriquecimiento de la matriz amorfa en  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  y, por consiguiente, o bien con una cristalización parcial de  $\text{GeSe}_2$  durante el primer calentamiento o bien a la cristalización eutéctica de ambos compuestos seguida de la fusión y posterior solidificación parcial prioritaria de  $\text{GeSe}_2$ . Puesto que el primer calentamiento a 10 K/min hasta 773 K da lugar, para esta muestra, también a una cristalización casi total hay que concluir que la fracción en volumen de amorfo remanente después de la solidificación es ligeramente más rica en  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  que la inicial. Además, este amorfo residual no es muy estable ya que recrystaliza durante un segundo calentamiento (ver Fig. 4.30b).

El comportamiento de las muestras con un 63 y 67% molar en  $\text{GeSe}_2$  es muy diferente. Así, para la muestra con un 67% molar en  $\text{GeSe}_2$ , es conveniente comparar los resultados presentados en la Fig. 3.8 y Fig. 4.41. Sucesivos ciclos de calentamiento a 10 K/min hasta 720 K seguidos de enfriamiento a 200 K/min hasta la temperatura ambiente conducen a una progresiva y ligera disminución de la temperatura de transición vítrea. En primer lugar, el enfriamiento “casi” retorna el material a un estado vítreo cuando se realiza a la velocidad de 200 K/min. En segundo lugar, se aprecia el decrecimiento progresivo de  $T_g$  al

comparar las diferentes curvas DSC de calentamiento. Durante el primer calentamiento, además, casi no se produce ninguna cristalización y, por lo tanto, apenas hay fusión. En los calentamientos sucesivos se van destacando dos procesos sucesivos de cristalización que acaban aparentándose a los observados para las aleaciones con un 50 y un 58% molar en GeSe<sub>2</sub>. Si se detiene el calentamiento y se hace un recocido a 703 K, se constata la aparición de estructuras lamelares rodeadas por estructuras fibrosas ( ver Fig. 7.20 y 7.21) equivalentes a las obtenidas para las aleaciones con un menor contenido en GeSe<sub>2</sub>. Este hecho está de acuerdo con la ligera disminución de T<sub>g</sub> en los sucesivos ciclos puesto que la matriz amorfa va empobreciéndose en este compuesto.

Todas estas consideraciones constituyen la base del desarrollo de este capítulo.

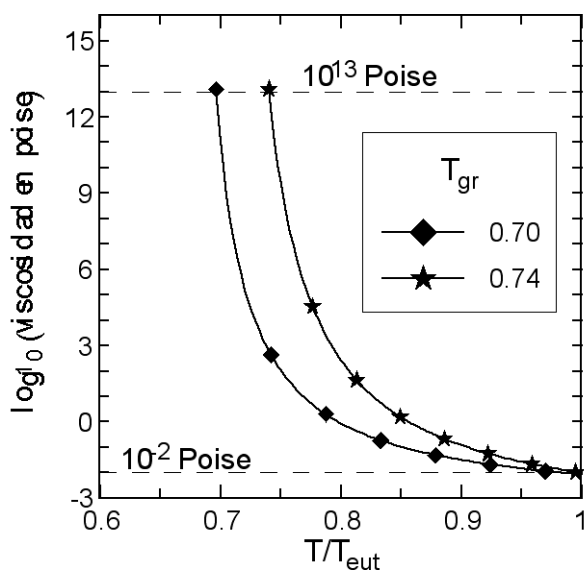
## 8.2. Evaluación de magnitudes cinéticas

### 8.2.1. Viscosidad

Conocidos los valores de la temperatura de transición vítrea en función de la composición, un primer intento de modelizar el comportamiento de la viscosidad del líquido sub-enfriado es admitir que su viscosidad está comprendida entre el valor de 10<sup>-2</sup> Poise para la temperatura eutéctica y el valor de 10<sup>13</sup> Poise a la temperatura de la transición vítrea. Además, vamos a considerar que la viscosidad sigue una ley de Vogel-Fulcher (ver ecuación 2.2.17). Dados los valores de T<sub>g</sub> de las aleaciones consideradas, podemos representar el comportamiento de la viscosidad en función de la temperatura reducida, T<sub>r</sub>, definida por

$$T_r = T/T_{eut} \tag{8.2.1}$$

Tal representación se lleva a cabo en la Fig. 8.2.1. En ella se observa que, a medida que aumenta el valor de la temperatura de transición reducida, T<sub>gr</sub>, es decir, al aumentar el contenido en GeSe<sub>2</sub> del vidrio, la viscosidad aumenta para un valor fijo de la temperatura. Utilizaremos esta forma de la viscosidad para el cálculo de la frecuencia de nucleación y de la velocidad de crecimiento cuando está limitada por la intercara.



**Fig. 8.2.1:** Variación de la viscosidad, en escala logarítmica, en función de la temperatura para dos valores de la temperatura reducida de transición vítrea.

### 8.2.2. Nucleación

La evaluación de la frecuencia de nucleación se basa en la ecuación (2.2.41) con un coeficiente de difusión cuyo valor depende del tipo de transformación. En las primeras etapas de la cristalización tomaremos un coeficiente de difusión dado por la ecuación (2.2.42). Es decir, se admite que la composición del líquido sub-enfriado no cambia puesto que la cristalización es “globalmente” eutéctica. Aquí el término *globalmente* hay que entenderlo en el sentido de que vamos a distinguir la nucleación de cada uno de los compuestos, GeSe<sub>2</sub> y Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, utilizando siempre la misma expresión para el coeficiente de difusión.

Las diferencias entre los valores de la frecuencia de nucleación del compuesto que germina se establecen claramente al considerar el valor de la barrera de formación de un núcleo de tamaño crítico,  $W^*$ , ecuación (2.2.26). Admitiremos que el factor de Turnbull,  $a$ , definido por la ecuación (2.2.33) tiene un valor fijo, pero admitiremos valores diferentes para cada compuesto. Por otra parte, la modelización del diagrama de fases permite considerar valores de  $Dg_V$  precisos en cuanto al grado de sub-enfriamiento relativo a cada compuesto a una determinada temperatura y la extrapolación de la medida de capacidad calorífica permite

completar dicha evaluación. Efectivamente, en la Fig. 8.2.2 se muestra el valor de  $\Delta g_{vr}$  definido por

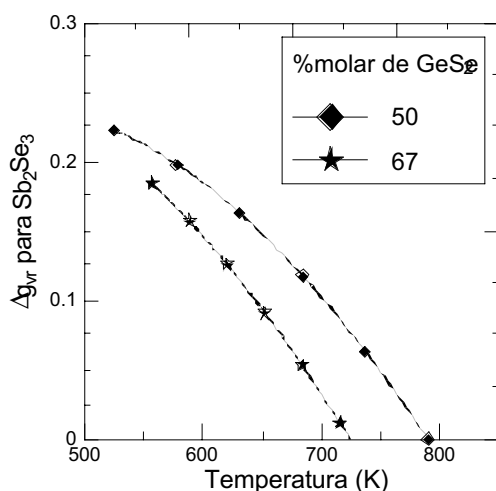
$$\Delta g_{vr} = V_m \cdot \Delta g_v / \Delta H_m \tag{8.2.2}$$

Se observa en esta figura que, para un valor fijo de la temperatura, a medida que aumenta el contenido en GeSe<sub>2</sub> el valor de  $\Delta g_{vr}$  para la formación de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> aumenta, mientras que disminuye el correspondiente valor para la formación de GeSe<sub>2</sub>. En la Tabla 8.1 se presentan los valores utilizados para el cálculo de las curvas mostradas en la figura.

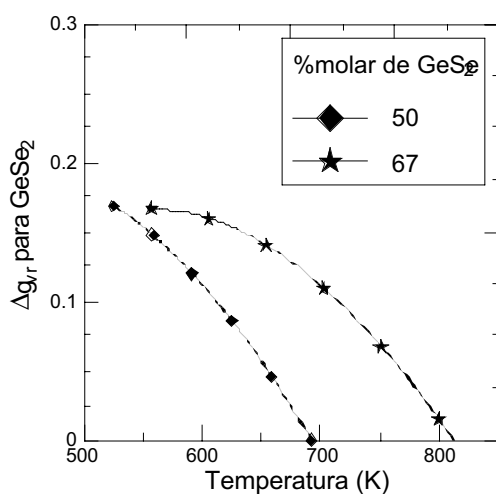
Pasamos a describir los posibles comportamientos de la frecuencia de nucleación cuando el factor de Turnbull oscile entre  $1/4 < \alpha < 1/2$ . Para ello haremos referencia a las representaciones gráficas de las figuras 8.2.3 a 8.2.6 que corresponden, respectivamente, a modificar  $\alpha$  cuando se pasa desde una composición con un 50 % molar de GeSe<sub>2</sub> hasta un 67 % molar y la formación de cristales corresponde a GeSe<sub>2</sub> o a Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

**Tabla 8.1:** Valores del salto de capacidad calorífica a la transición vítrea,  $\Delta C_p$ , entropía de fusión de cada compuesto,  $\Delta S_m$ , máxima temperatura de nucleación de cada compuesto,  $T_{max}$ .

% mol GeSe <sub>2</sub>	$\Delta C_p$ (J/g)	$\Delta S_m$ (GeSe <sub>2</sub> ) (J/g·K)	$\Delta S_m$ (Sb <sub>2</sub> Se) (J/g·K)	$T_{max}$ (GeSe <sub>2</sub> ) (K)	$T_{max}$ (Sb <sub>2</sub> Se) (K)
<b>50</b>	0,25	0,11	0,142	535 ( $\alpha=0,4$ )	542 ( $\alpha=0,4$ )
				545 ( " 0,3)	553 ( " 0,3)
				555 ( " 0,25)	564 ( " 0,25)
<b>67</b>	0,25	0,094	0,13	601 ( $\alpha=0,4$ )	553 ( $\alpha=0,4$ )
				615 ( " 0,3)	562 ( " 0,3)
				627 ( " 0,25)	570 ( " 0,25)



a) Valor de  $\Delta g_{vr}$  para la formación de  $Sb_2Se_3$  en las aleaciones de composición 50 y 67 %molar en  $GeSe_2$ .

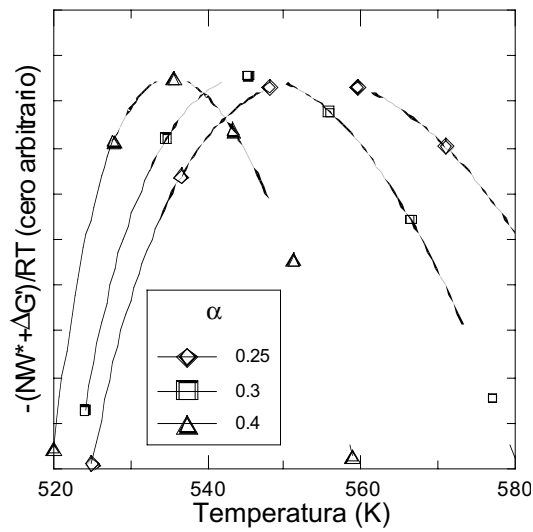


b) Valor de  $\Delta g_{vr}$  para la formación de  $GeSe_2$  en las aleaciones de composición 50 y 67 %molar en  $GeSe_2$ .

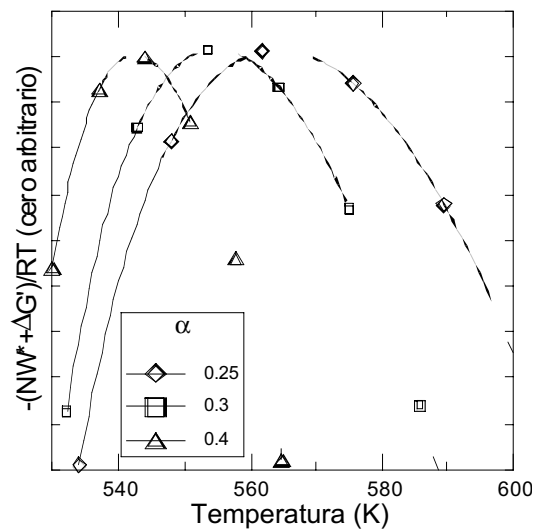
**Fig. 8.2.2:** Diferencia de energía libre entre el líquido sub-enfriado y el cristal.

Es las figuras 8.2.3 a 8.2.6 se ha representado el término exponencial de la frecuencia de nucleación en función de la temperatura. En todos los casos el eje vertical tiene un origen arbitrario, lo que facilita ver como varia la temperatura del máximo de este término al variar el valor de  $\alpha$ . Haciendo referencia a la Fig. 2.2.5, el intervalo de temperaturas en que la frecuencia de nucleación es cercana al valor máximo se amplia hacia valores más elevados al reducir el valor de  $\alpha$  y, también, considerando el mismo valor de  $\alpha$  la formación de  $Sb_2Se_3$  requiere temperaturas más elevadas que la formación de  $GeSe_2$ , cuando la composición global del vidrio es  $(GeSe_2)_{0.5}(Sb_2Se_3)_{0.5}$ , mientras que esta tendencia se invierte para la composición  $(GeSe_2)_{0.67}(Sb_2Se_3)_{0.33}$ . Este resultado no puede sorprender ya que el vidrio de composición  $(GeSe_2)_{0.67}(Sb_2Se_3)_{0.33}$  está más sub-enfriado respecto a la formación de  $GeSe_2$  que respecto a la formación de  $Sb_2Se_3$ .





**Fig. 8.2.3:** Término exponencial de la frecuencia de nucleación de  $\text{GeSe}_2$  cuando se parte de una aleación de composición  $(\text{GeSe}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}$ . Las divisiones en el eje vertical corresponden a dos unidades.



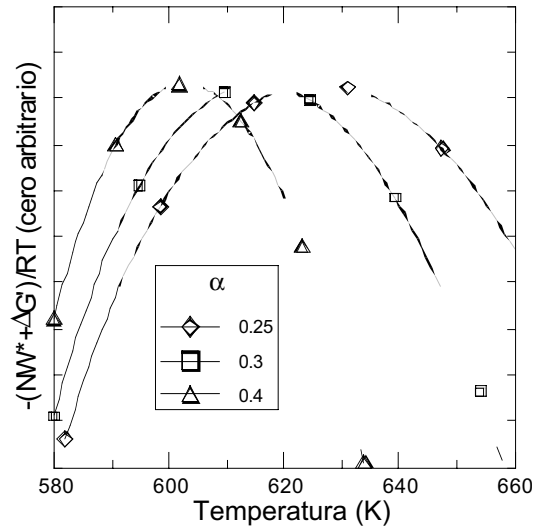
**Fig. 8.2.4:** Término exponencial de la frecuencia de nucleación de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  cuando se parte de una aleación de composición  $(\text{GeSe}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}$ . Las divisiones en el eje vertical corresponden a la unidad.

### 8.2.3. Crecimiento cristalino

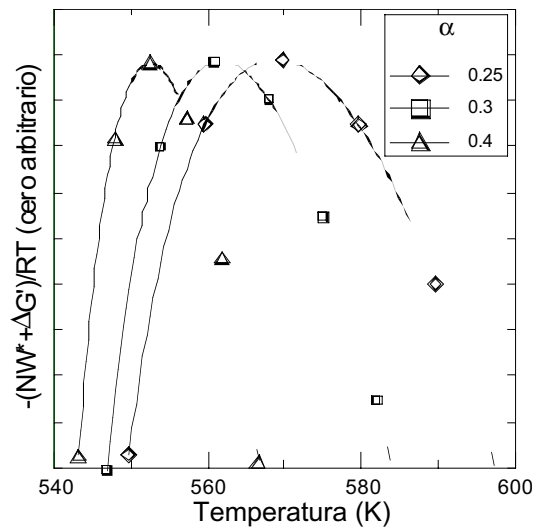
Ahora bien, para poder entender el comportamiento de estos vidrios respecto a la cristalización hay que introducir también los valores de la velocidad de crecimiento cristalino. Veremos en primer lugar el caso en que cada fase puede crecer sin limitaciones de difusión y el único control lo ejerce la interface. En estas condiciones la velocidad de crecimiento cristalino,  $U$  viene dada por la ecuación (2.2.55). En la Figura 8.2.7 se muestran

los valores de  $U \cdot 3\pi a_o^2 \eta_o N/RT$  con  $\eta_o$  el factor pre-exponencial de la viscosidad.

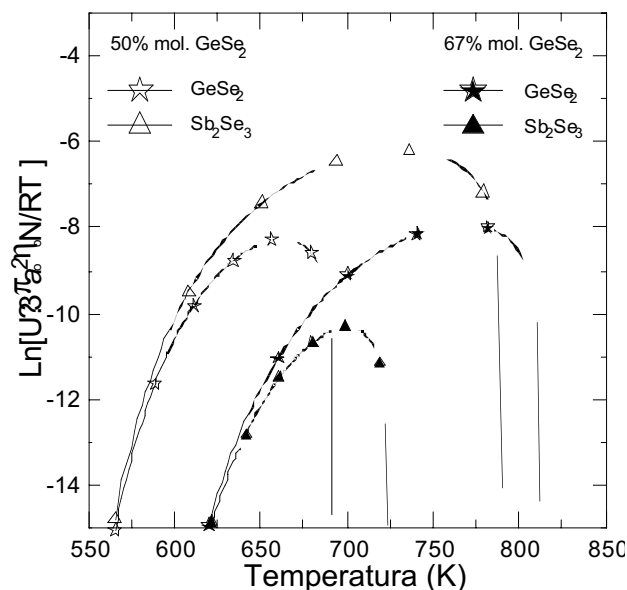
En esta figura se ve claramente que la velocidad de crecimiento de ambas fases para una composición fija del vidrio tiende al mismo valor a baja temperatura; es decir, dicha velocidad sólo depende de la viscosidad cuando el sub-enfriamiento es muy elevado.



**Fig. 8.2.5:** Término exponencial de la frecuencia de nucleación de GeSe<sub>2</sub> cuando se parte de una aleación de composición (GeSe<sub>2</sub>)<sub>0.67</sub>(Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>0.33</sub>. Las divisiones en el eje vertical corresponden a la unidad.



**Fig. 8.2.6:** Término exponencial de la frecuencia de nucleación de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> cuando se parte de una aleación de composición (GeSe<sub>2</sub>)<sub>0.67</sub>(Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>0.33</sub>. Las divisiones en el eje vertical corresponden a dos unidades.



**Fig. 8.2.7:** Dependencia con la temperatura de la velocidad de crecimiento ( en escala logarítmica) de cada fase para las composiciones límite estudiadas.

Por el contrario, es la temperatura de liquidus, estable o metastable, la que fija prioritariamente el comportamiento de la velocidad de crecimiento cuando el régimen de cristalización corresponde a bajo sub-enfriamiento. Por otra parte el valor máximo que alcanza la velocidad de crecimiento depende de la viscosidad. Así, el valor relativamente inferior de la velocidad de crecimiento para una aleación con un 67 % molar en GeSe<sub>2</sub> hay que atribuirlo principalmente al hecho de que su viscosidad es más elevada, tal como se indica en la Fig. 8.2.1.

### 8.3. Cinética de cristalización

Hasta ahora hemos considerado conjuntamente el comportamiento termodinámico y cinético de todas las aleaciones estudiadas. Sin embargo, dada su especificidad vamos a distinguir en lo sucesivo entre las aleaciones con un contenido en GeSe<sub>2</sub> del 50 y 58 % de aquellas con un contenido del 63 y 67 %, respectivamente.

### **8.3.1. Cinética de cristalización de las muestras $(\text{GeSe}_2)_\alpha(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-\alpha}$ donde $\alpha \in \{.50, .58\}$**

Aparte de las consideraciones termodinámicas y cinéticas, el análisis morfológico de la evolución de la cristalización realizado por microscopía óptica y electrónica de barrido revela que en las mismas etapas de la cristalización se desarrollan estructuras fibrosas con crecimiento piramidal con gémnes cristalinos distribuidos en el seno del volumen y, en algunos casos, acompañados de estructuras lamelares. Las estructuras piramidales se desarrollan aumentando de longitud y de grosor durante el primer pico. A su vez las estructuras lamelares se desarrollan en formaciones alineadas de manera más acentuada en muestras tratadas hasta desarrollarse el segundo pico de cristalización.

El análisis de composición con la técnica de la distribución espectral de la energía de los rayos-X dispersados (EDX) permite identificar las variaciones de composición asociadas a las estructuras fibrosas y lamelares. Así, las estructuras fibrosas se identifican con gémnes cristalinos de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  mientras que las estructuras lamelares con gémnes cristalinos de  $\text{GeSe}_2$ .

Así, los resultados experimentales indican que los primeros gémnes que se desarrollan corresponden a  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ : Ahora bien, por el hecho de que esta fase tiene una composición más rica en Sb que la inicial, el entorno inmediato a dichos gémnes se enriquece en Ge. Tal como resulta del estudio de vidrios más ricos en  $\text{GeSe}_2$ , una composición enriquecida en  $\text{GeSe}_2$  puede ofrecer mayor resistencia a la cristalización, y a que es mejor formador de vidrio. Sin embargo, durante el posterior crecimiento de los gémnes de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  se desprende localmente el calor de cristalización y este aporte de calor puede ser suficiente para inducir una incipiente cristalización de la fase  $\text{GeSe}_2$ , tal como efectivamente se observa experimentalmente. Además, en zonas en las que no se ha iniciado la formación de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , existe también la posibilidad de nucleación directa de  $\text{GeSe}_2$ .

Para determinar el comportamiento cinético de las muestras, vamos a considerar únicamente las primeras etapas de la primera cristalización. Concretamente, tomaremos los datos correspondientes a una fracción transformada del 10 % del primer pico de cristalización tanto en régimen isoterma como en régimen no-isoterma. Los únicos parámetros sobre los que se efectúa el ajuste entre la modelización y los datos experimentales corresponden al valor de la energía interfacial entre núcleo y líquido sub-enfriado, o bien factor de Turnbull  $\alpha$ , y a la densidad de centros de nucleación,  $n$ , que interviene en la ecuación (2.2.39). Además, puesto que

solo consideramos las etapas iniciales de crecimiento cristalino, vamos a considerar que éste está limitado por la interface (ecuación 2.2.55) y que la frecuencia de los sitios sobre la superficie del núcleo disponibles para el crecimiento que aparece en dicha ecuación vale  $f = 1$ .

En las figuras 8.3.1 y 8.3.2 se presentan los resultados del ajuste entre modelización y datos experimentales en forma de curvas T-T-T y T-HR-T, respectivamente para la aleación con un 50 % molar en  $\text{GeSe}_2$ . La forma de presentación sigue la misma pauta en ambas gráficas. Se muestran los valores calculados para la cristalización eutéctica del líquido sub-enfriado correspondientes a tres valores de la fracción transformada:  $10^{-6}$  (considerado como el inicio de la transformación, aunque apenas detectable por DSC),  $10^{-3}$  y  $10^{-1}$ . Esta última curva es la que se compara con los datos experimentales. Para visualizar la influencia de la competición entre las dos fases cristalinas, también se representan las curvas T-T-T correspondientes a aquella fase que ofrece mayor resistencia a la cristalización, que en estas figuras es la de  $\text{GeSe}_2$ .

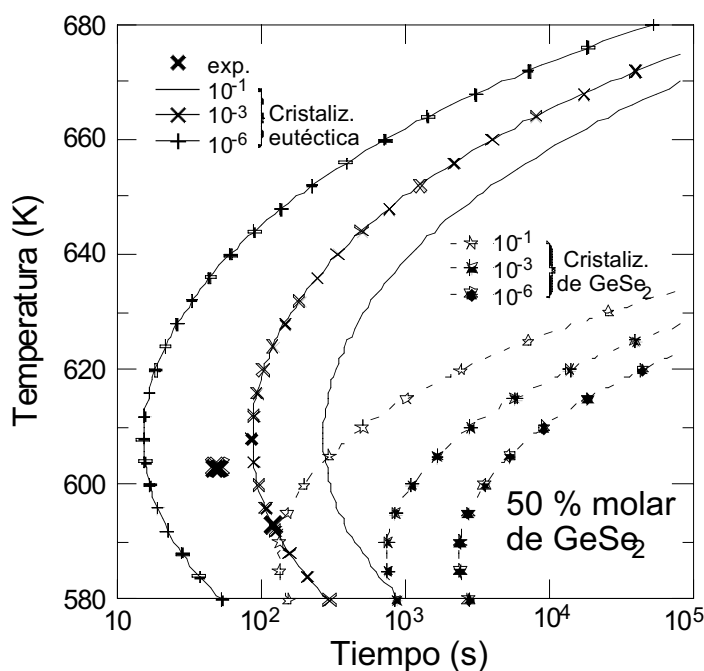


Fig. 8.3.1: Curvas T-T-T calculadas a partir de los valores indicados en el texto y en la Tabla 8.1.

Analizaremos el comportamiento visualizado en la Fig. 8.3.1 con referencia a los valores de la frecuencia de nucleación y de crecimiento cristalino de las dos fases que cristalizan. La variación de dichas magnitudes en función de la temperatura se presentan en la figura 8.3.3. A una temperatura de  $\sim 600$  K, se solapan las curvas de I y de U de ambas

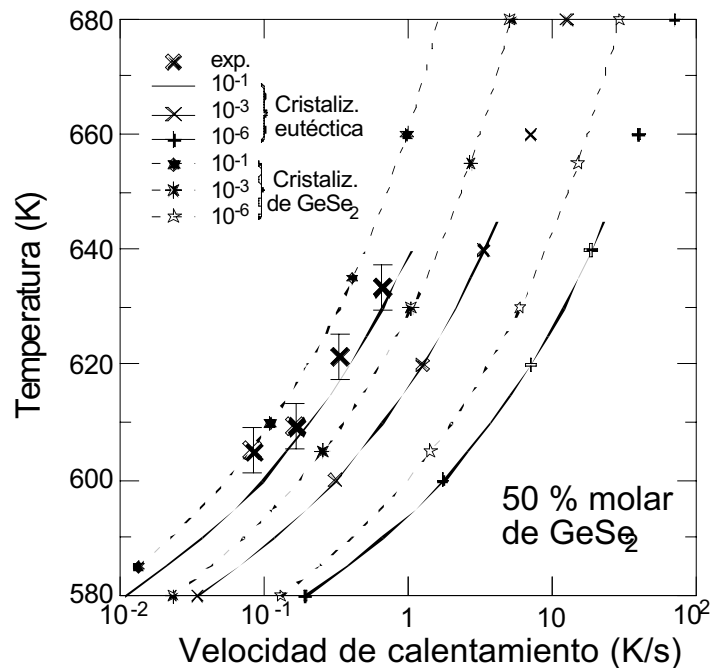


Fig. 8.3.2: Curvas T-HR-T calculadas a partir de los valores indicados en el texto y en la Tabla 8.1.

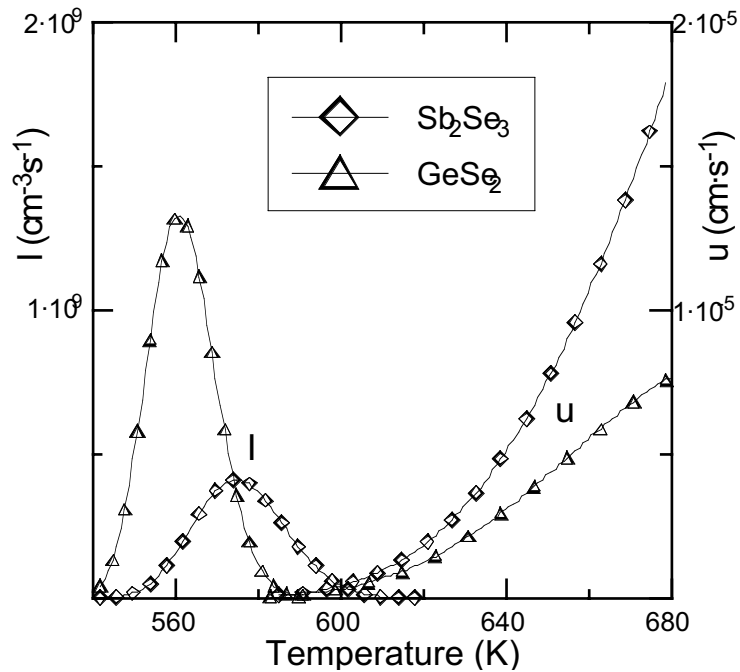


Fig. 8.3.3: Frecuencia de nucleación,  $I$ , y velocidad de crecimiento cristalino,  $u$ , de las fases  $\text{GeSe}_2$  ( $\alpha=0.25$ ) y  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  ( $\alpha=0.26$ ).

fases, motivo por el cual un recocido a estas temperaturas es eficaz para lograr la cristalización en un tiempo inferior a una hora. Las curvas de la Fig 8.3.1 nos muestran que los datos experimentales correspondientes a una fracción transformada de 10% están avanzados respecto

a los valores calculados. Ello se debe a que en el cálculo se ha omitido la influencia de la velocidad de calentamiento previa a la isoterma. Sin embargo, si consideramos la Fig 8.3.2 se observa que los valores calculados para un calentamiento a 40 K/min (o 0.67 K/s) hasta 600 K suponen una incipiente cristalización de la muestra (fracción transformada entre  $10^{-6}$  y  $10^{-3}$ ). Esta transformación no se aprecia calorimétricamente pero es suficiente para producir núcleos que pueden avanzar la posterior cristalización en régimen isoterma. La inducción de núcleos durante el calentamiento previo de las muestras es probablemente la causa de que no se obtenga el mismo valor de la energía de activación en régimen isoterma que en régimen no-isoterma (ver Cap.4)

El acuerdo entre los datos experimentales y los calculados es bastante bueno cuando se analiza el comportamiento en régimen de calentamiento continuo, tal como se muestra en la Fig 8.3.2. En este caso el aumento progresivo de la velocidad de calentamiento retarda, en temperatura, la cristalización. Ello se debe a que la densidad de núcleos formados a una determinada temperatura depende de la velocidad a la que se ha atravesado el intervalo de temperaturas para el que la frecuencia de nucleación es apreciable.

### 8.3.2. Cinética de cristalización de las muestras $(\text{GeSe}_2)_\alpha(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-\alpha}$ donde $\alpha \in \{.63, .67\}$

En el caso de las aleaciones con un contenido en  $\text{GeSe}_2$  del 63 y 67%, el primer calentamiento a velocidades comprendidas entre 2,5 y 10 K/min da lugar a un comportamiento calorimétrico que no puede explicarse mediante la existencia de una energía de activación. En efecto, un análisis de las figuras 4.41 a 4.43 muestra como varían la temperatura de inicio y el número de los picos de cristalización en función de diferentes ciclos de tratamiento térmico hasta fusión. Además, hay drásticas modificaciones de la temperatura de fusión del material cristalizado. Así durante el primer calentamiento a la velocidad tanto de 10 como de 5 K/min hay un retardo en la fusión. Si tenemos en cuenta los posibles equilibrios metastables del diagrama representado en la Fig 8.1.1b, este resultado podría sugerir que la fase que funde es mayoritariamente  $\text{GeSe}_2$  cuando el calentamiento se realiza rápidamente, mientras que ambas fases,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  y  $\text{GeSe}_2$ , funden cuando la velocidad es de 2,5 K/min. Es decir, contrariamente a las muestras con un contenido de 50 y 58% molar en  $\text{GeSe}_2$ , estas muestras tienen una gran resistencia a cristalizar y esta resistencia está asociada con la dificultad de formar la fase  $\text{GeSe}_2$ . Por el contrario, después del primer ciclo de tratamiento térmico, es mucho más fácil cristalizar a

la vez  $\text{GeSe}_2$  y  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , probablemente debido a la presencia de núcleos pre-existentes formados durante la solidificación en el calorímetro. Todos estos resultados se han corroborado por difracción de Rayos X. Así, el análisis de la evolución de los difractogramas de calentamiento a 0.57 K/min en función de la temperatura de una muestra de  $(\text{GeSe}_2)_{0.67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.33}$  recién preparada por temple con la de una muestra previamente enfriada a 200 K/min en el calorímetro (ver Fig 6.16b y 6.17) indican claramente como hay núcleos de  $\text{GeSe}_2$  en la muestra enfriada en el DSC. Además, el proceso de cristalización de esta muestra se avanza en temperatura pero conduce, igual que en la otra muestra, a una cristalización eutéctica. El desarrollo de estructuras esférulíticas en las muestras enfriadas por DSC (ver Fig 7.23 y 7.26) también apoya la observación de núcleos pre-existentes. Estos serían centros preferenciales de desarrollo de la cristalización eutéctica en forma de agregaciones esférulíticas de lamelas y fibras.

Según se desprende del análisis de las fig 8.2.5 y 8.2.6, la temperatura a la cual la frecuencia de nucleación es máxima es más elevada para la fase  $\text{GeSe}_2$  que para la fase  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Ahora bien, la velocidad de crecimiento (fig. 8.2.7) de la fase  $\text{GeSe}_2$  tiene valores apreciables en un mayor intervalo de temperaturas que la de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , lo que facilita que aparezca en el primer calentamiento, aunque en pequeña proporción, como fase cristalina. Este análisis justificaría la variación de las curvas de DSC, en número y forma de los picos, con la velocidad del primer calentamiento (ver Fig 4.44 a 4.46).

Si nos fijamos en los resultados obtenidos durante el tercer calentamiento, la forma de los picos de cristalización en función de la velocidad de barrido si permite un análisis en términos de energía de activación del proceso. Así se ha hecho en el cap. 4. Ahora bien, los valores obtenidos de la energía de activación, 840 J/mol para el primer pico, son muy inferiores a los obtenidos para las aleaciones con un 50% molar en  $\text{GeSe}_2$ , 274 kJ/mol en el primer pico. Una vez más este resultado tiende a confirmar la necesidad de una menor activación del proceso debido a la presencia de gémenes precursores formados durante las etapas previas de tratamiento térmico.

En conclusión, el análisis cinético de la cristalización muestra como la composición de la aleación interfiere notablemente en su transformación. Así, para las muestras con un contenido importante en  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  la cristalización se inicia a través de la formación de núcleos de esta fase y puede realizarse durante el calentamiento de la muestra recién preparada siempre que las velocidades de calentamiento sean entre 5 y 80 K/min. Por el contrario, para las muestras con un contenido importante en  $\text{GeSe}_2$  la cristalización requiere formación de núcleos de esta fase, pero al ser una fase que es buena formadora de vidrio, tal transformación se ve frenada si la velocidad



de calentamiento supera los 2,5 K/min. Sólo después de la fusión y enfriamiento a velocidades más lentas que las del temple se puede observar una transformación completa a fases cristalinas.

En este capítulo se han dado algunas explicaciones referidas a la introducción de magnitudes termodinámicas para el análisis cinético. Sin embargo, la modelización es muy limitada. Sólo pretende utilizarse para comprender como se inicia la transformación. No se ha introducido ninguna consideración en el modelo que haga intervenir la morfología de crecimiento de las fases cristalinas. Los datos experimentales obtenidos, sin embargo, muestran claramente la complejidad de los mecanismos de cristalización eutéctica.

---

## **Conclusiones**

---

En esta memoria, se ha estudiado el comportamiento térmico, la termodinámica, la evolución morfológica así como los mecanismos que rigen el proceso de la cristalización de los materiales calcogenuros del sistema binario  $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$ , especialmente las aleaciones  $(\text{GeSe}_2)_\alpha(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-\alpha}$  ( $\alpha= 0, 0.18, 0.5, 0.58, 0.63, 0.67$ ). Las aleaciones se han preparado por temple en agua (o enfriamiento lento) de una disolución líquida previamente homogeneizada en fase líquida estable durante unas 12 horas.

Las curvas calorimétricas obtenidas por calentamiento de la aleación amorfa muestran varios accidentes térmicos. La primera transformación observada es la transición vítrea; y se corresponde con un aumento de la capacidad calorífica de la muestra al pasar del estado amorfo al líquido sobre enfriado. La cristalización se visualiza por calorimetría por la aparición de dos picos exotérmicos en las curvas DSC de calentamiento.

Se realizó un estudio cinético a nivel de la transición vítrea sobre todas las muestras amorfas  $(\text{GeSe}_2)_\alpha(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-\alpha}$  ( $\alpha= 0.5, 0.58, 0.63, 0.67$ ):

- Determinando por medidas calorimétricas la relajación estructural de las muestras.
- Estudiando la influencia de la velocidad de calentamiento, de enfriamiento, en la transición vítrea.
- Estudiando la influencia del recocido sobre la temperatura de la transición vítrea.
- Determinando por medidas calorimétricas la capacidad calorífica y la entalpía tanto de las aleaciones recién preparadas como aquellas sometidas a relajación.

Se realizó un estudio cinético de cristalización y de recristalización de todas las aleaciones estudiadas del sistema binario  $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$ .

- Se ha efectuado un análisis, mediante el método de Kissinger y el método de los múltiples barridos que permiten determinar el valor de la energía de activación.
- Se ha efectuado la determinación de las curvas T-HR-T y T-T-T tanto para un tratamiento no isotérmico como por un tratamiento isotérmico a nivel de cristalización como de recristalización de algunas de las aleaciones estudiadas.
- Se ha realizado un estudio de la influencia de la relajación estructural sobre el proceso de cristalización de la aleación eutéctica y como evoluciona este último proceso tanto en función de la temperatura como en función del tiempo del recocido.

Se realizó un estudio analítico de cristalización mediante difracción de rayos X llevando a cabo:

- La identificación de los fases presentes después la cristalización de las aleaciones vítreas, que son  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  y  $\text{GeSe}_2$ .

- Determinación de los espectros de rayos X de la evolución desde un estado amorfo a un estado cristalino tanto en función de la temperatura como del tiempo.

Se realizó un estudio morfológico de la evolución de los productos de la cristalización y de la recristalización de todas las aleaciones estudiadas:

- La cristalización de las aleaciones vítreas  $(\text{GeSe}_2)_\alpha(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-\alpha}$  ( $\alpha = 0.5, 0.58, 0.63, 0.67$ ) nos permite revelar la existencia de dos tipos de estructuras cristalinas de morfologías diferentes:

- Estructuras fibrosas piramidales
- Estructuras lamelares

El tratamiento térmico cíclico de las aleaciones cuya fracción molar es 0.63 y 0.67 remite revelar la existencia de unas estructuras esferulíticas. Es decir, un crecimiento cristalino primario de las lamelas en forma de una cruz y alrededor de estas lamelas se agregan las fibras.

- La recristalización de las aleaciones cristalinas  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  y  $(\text{GeSe}_2)_{0.19}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.81}$  permite revelar la existencia de dos tipos de estructuras cristalinas sucesivamente de morfológicas diferentes:

- Estructuras granuladas ordenadas en forma lineal encima de las lamelas.
- Estructuras en forma de “V”

El análisis de composición con la técnica de la distribución espectral de la energía de los rayos X dispersados (EDX) permite identificar las composiciones asociadas a las estructuras fibrosas y lamelares en el caso de la cristalización de las aleaciones amorfas y de otra parte a las estructuras granuladas y aquellas en forma de “V” en el caso de la recristalización de las aleaciones cristalinas.

Las estructuras fibrosas se identifican como  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  mientras que aquellas estructuras lamelares como  $\text{GeSe}_2$ . De otro lado, las estructuras morfológicas correspondientes a la recristalización tanto la morfología granulada como aquella en forma de “V” corresponden a  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ .

Se ha determinado el modelo cinético de cristalización de la muestra estudiada, que en general explica los procesos de nucleación y crecimiento cristalino y recibe el nombre de modelo de Johnson-Mehl-Avrami-Erofeev.

Se ha hecho una modelización de la cinética de cristalización con la cual se ha llegado a la determinación de la frecuencia de nucleación  $I$  y la velocidad de crecimiento cristalino  $U$  de ambos gérmenes tanto para  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  como para  $\text{GeSe}_2$ , en función de la temperatura para las aleación de  $(\text{GeSe}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.5}$ .

---

## **Perspectivas**

---

## **Perspectivas**

De los resultados obtenidos en este estudio, se pueden destacar varias líneas que permitirán profundizar en la investigación de la formación de vidrio y cristalización de aleaciones del sistema binario  $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$

Ampliar el estudio cinético realizado de los mecanismos de cristalización cíclica de las aleaciones  $(\text{GeSe}_2)_\alpha(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-\alpha}$  para valores de  $\alpha$  superiores concretamente en lo referente a los siguientes puntos:

- Ver hasta que punto la cristalización cíclica de estas aleaciones puede controlarse mediante la velocidad de calentamiento y enfriamiento utilizados.
- Modelización de la cinética de cristalización en función de la densidad y naturaleza de los núcleos pre-existentes.

Como segunda línea, será interesante hacer un estudio de relajación estructural de las aleaciones  $(\text{GeSe}_2)_\alpha(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-\alpha}$  cuya  $\alpha$  es superior a 0.5 debido a su importancia en el dominio de la formación de los vidrios.

- Estudio detallado de la influencia de la relajación en el proceso de cristalización de estas aleaciones.
- Estudio por Mössbauer (usando una fuente de  $\text{Sb}^{121}$ ) en el rango del líquido sub-enfriado durante la relajación para ver las transiciones energéticas y el comportamiento del líquido en función de la temperatura y del tiempo.

---

## Referencias

---



- Aballe.M, J.López Ruiz, J.M.Badía y P.Adeva, 1996, Microscopia Electronica de Barrido y Micoanálisis por rayos X
- Abdel-Rahim M.A., Moharram A.H., Dongol M. y Hafiz M.M, 1990, J. Phys. Chem. Solids 51,355.
- Abdl El-Salam F. and E. Abd El-Wahabb, 1992, Vacuum 43-8, 849-853
- Adalbert Felz, 1993, Amourphous Inorganic Materials and Glasses,
- Adam G. et Gibbs J.H, 1965, J.Chem. Phys., 43, 193
- Afify. N, M. A. Abdel-Rahim, A. S. Abd El-Halim and M. Hafiz, 1991, J. Non-Cryst. Solids 128, 269-278.
- Angell C.A, 1966, J. Phys. Chem., 70, 2793.
- Angell C.A, 1988, J. Non Cryst. Solids, 102, 205
- Angell.C.A, 1968, J.Amer. Ceram.Soc. 51, 117.
- Avrami .M, 1941, J. Chem. Phys.9, 177.
- Avrami. A, 1939, J. Chem. Phys.7, 1103.
- Avrami. M, 1940, J. Chem. Phys.8, 212
- Bailey.A. R., 1984, M. Sc., Ph. D, D. I. C, F. I. M. Introductory practical Metallography.
- Baró.M.D, N. Clavaguera, S.Bordas, M. T. Clavaguera-Mora et J. Cesas-Vázquez, 1976, JCAT.
- Barralis.J, G. Maeder, 1986, Précis de métallurgie 3<sup>ème</sup> édition, ISSN 0765-5142.
- Becker R. et Döring W, 1935, Ann. Phys., 24, 719.
- Bergman.C et al, 1984, J. Non Cryst. Solids, 70, 367
- Bestul.A.B. et Chang S.S, 1964, J. Chem Phys., 40, 731.
- Boolchand P, 1986, Hyperfine Interactions 27, 3-14
- Bordas. S, B Legendre and M.T. Clavaguera-Mora, 1982, Thermochemica Acta 56, 161
- Bordas. S, N. Clavaguera, M.D.Baró, M.T.Clavaguera Mora et J.Casas-Vazquez, 1976, Proceeding journées de calorimetrie et d'Analyse thermique, Besancon, AFCAT, Vol VII, p. 3-12- 1.
- Bordas.S, 1977, Tesis Doctoral, U.P.B.
- Bordas.S, M. T. Clavaguera-Mora and B. Legendre, 1982, Thermochemica Acta, 56, 161 182.
- Bordas.S, M. T. Clavaguera-Mora and N. Clavaguera, 1990, J. Non-Cryst. Solids 119, 232.
- Borisova Z. U., A.V. Pazin, Solid State Chemistry, Myuller R. L. and Borizova Z. U., 1966, Consult, Bureau, New York, p. 63.
- Cernosková. E, Z.G. Ivanova and V. Pamukchieva,1998, Thermochemica acta, 316, 97-100
- Clavaguera N. and Clavaguera-Mora M.T, 1996, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.Vol. 398.
- Clavaguera, M. T. Clavaguera-Mora, J. Onburia, 1985, Journal of materials science 20, 3917-3925.
- Clavaguera. N, Clavaguera-Mora .M.T and M.Fontana, 1998, J.Mater Res, 13-3, 744-753

- Clavaguera. N, S. Bordas, M. Geli et M. T. Clavaguera-Mora. 1980, J. Calor. 8. Anal. Therm, Vol XI.
- Clavaguera-Mora .M:T, S. Suriñach, M. D. Baró, A. Otero and N. Clavaguera, 1992, Thermochemica Acta, 203, 379-389.
- Clavaguera-Mora M. T., 1989, Thermochemica Acta, 148, 261
- Clavaguera-Mora M. T., 1996, Amorphous Insulators and Semiconductors, Nato Asi, Vol.23, P.45-69
- Clavaguera-Mora M.T and N.Clavaguera, 1997, J. of Alloys and compounds 247, 93-97
- Clavaguera-Mora M.T, 1989, J. Thermal Analysis, 35, 1787
- Clavaguera-Mora M.T, 1989, Thermochemica Acta, 148, 261
- Clavaguera-Mora M.T, 1989, Thermochemica Acta, 148, 261
- Clavaguera-Mora M.T, 1998, Thermochemica Acta 314, 281-289
- Clavaguera-Mora M.T., C.Comas, R. Ferro, G. Borzone, J.Fontan, N.Clavaguera, 1997, J.Chem Phys, 94, 1116-1120
- Clavaguera-Mora M:T, S. Suriñach, M. D. Baró and N. Clavaguera, 1993, Solid State Ionics, 63-65, 268-273.
- Clavaguera-Mora. M.T, Baró M.D, Suriñach.S, Saurina.J, Clavaguera. N, 1991, J. Non Cryst Solids, 131-133, 479
- Cohen M. H., R. G. Neale and A. Paskin, 1972, J. Non Cryst. Solids, 8-10, 885.
- Cohen M.H. et Turnbull D, 1959, J.Chem.Phys., 31, 1164.
- Cornet.J, 1975, Rev. de Phys. Appl, 10, 409.
- Cortes.P, S. Montserrat, J. Ledru, J.M. Saiter, 1998, J.Non Cryst Solids 235-237, 522-526
- Davies,.R.O, Jones, G.O, 1953, Adv. Phys, 2, 370
- Debye.D, 1915, Ann. Phys., 46, 809
- Decottignies M., Phalippou J. et Zarzycki J. C. R, 1977, Acad. Sci. , 285 C, 265.
- Di Marzio E.A.et Gibbs J.H. 1958, J. Chem Phys., 28, 807.
- Donald W. Henderson, 1979, J. Non Cryst. solids 30, 301-315
- Doolittle A.K. 1951, J Appl. Phys., 22, 1471.
- El Souaidi M., Clavaguera-Mora M.T and N. Clavaguera, 1996, designed Poster. Sozopol, Bulgaria. May 26 – June 8, 1996
- El Souaidi M., M.T.Mora, T. Pradell, D. Crepo, and N. Clavaguera, 1997, Proceeding of the 5<sup>th</sup> International Workshop on Non-Crystallization Solids “Non-Crystalline and Nanoscale Materials, pgs. 49-54
- Flower R. et Guggenheim E.A, 1952, Statistical Thermodynamics. Cambridge Univ. Press (N.Y.), P.340.
- Fox T.G. et Flory P.J, 1950, J.Appl. Phys., 21, 581. 1951, J. Phys.Chem., 55, 221., 1954, J.Polymer Sc., 14, 315.
- Fertzsche.H, 1970, la recherche, N° 6, vol 21, 52.

- Frumar.M y al, 1972, J. Z. Chem, 16, 25
- Geli. M, S. Bordas, N. Clavaguera and M.T. Clavaguera-Mora, 1980, “Jornadas científicas sobre ceramica y Vidrio”, Edited by C.de la fuente (Sociedad Española de Ceramica y Vidrio, Madrid) p. 196
- Geli.M, S. Bordas, N. Clavaguera and M. T. Mora, 1980, Jornadas Científicas sobre Ceramica y Vidreo, 197-211.
- Gibbs J.H. et Di Marzio E.A, 1958, J. Chem Phys., 28, 373.
- Giridhar.A, P. S. L. Narasimham and S. Mahadevan, 1980, J. Non cryst.solids 37, 165.
- Giridhar.A., P. S. L. Narasimham and S. Mahadevan, 1981, J. Non cryst.solids 43, 29.
- Guinier.A, 1964, Théorie et technique de la radiocristallographie Dunod, Paris.
- Gutzow.I and A.Dobrev, 1996, Amorphous Insulators and Semiconductors, Nato Asi, Vol.23, P.21-43
- Haggerty.J.S, Cooper.A.R and Heasley.J.H, 1968, Phys.Chem. Glasses 9, 47, (1968); 9, 132.
- Haistly R. W. and Kerbs H., 1969, J. Non Cryst. Solids, 1, 399.
- Hatakeyama.T and F.X.Quinn, 1994, Thermal Analysis.
- Herbert Ipser, Michele Gambino, and Wilfried Schuster. 1982, Monatshefte fur chemie 113, 389-398.
- Hilling W.B. dans 1962, (Symposium on nucleation and crystallization in glasses and melts) Amer. Cer.Soc.ed.
- Hilton A.R., Hayes D.J. y Rechlinnn M.D, 1975, J. Non-Cryst. Solids 17, 319.
- Hilton.A.R and D. J. Hayes, 1975, J. Non-cryst. Solids 17, 319, 339.
- Hodge. I.M, 1994, J. Non Cryst. Solids, 169, 211
- Hopper.R.W, G.Scherer and Uhlmann, 1974, J.Non Cryst Solids, 15, 45-62
- Kauzmann W. 1948, Chem, Rev., 43, 219.
- Kissinger H. E., 1957, Anal.Chem. 29, 1702.
- Klocek P., Roth M. y Rock R.D, 1987, Opt. Eng. 26, 88.
- Klug.H.P and L.E.Alexander, 1974, X-ray Diffraction Procedures. Wiley, New York.
- Kraus W.y Nolze G., 1996, J. Appl. Cryst. 29, 301.
- Kudlik, C. Tschirwitz, T. Blochowicz, S.Benkhof and E. Rössler, 1998, J. Non crys solids, 235-237, 496-411.
- Larmagnac.J.P, J. Grenet and P.Michon, 1981, J. Non Cryst Solids, 45, 157.
- Lasocka.M, 1978, Mater. Sci. Eng., 23, 5655
- Lombardi G., 1977, For better thermal analysis, Instituto di mineralogia e petrografia dell'università de Roma. Roma.
- Mackenzie R.C, 1972, Procc. ICTAIII, Birkhäuser Verlag, Basel, Stuttgart, 1, 609
- Mahadevan.S, A. Giridhar and A. K. Singh, 1983, J. Non-Cryst. Solids 57, 423.
- Mills.K.C and Richardson.M.J, 1973, Thermochem.Acta, 6, 427.
- Moynihan, A.J:Easteal, J. Winder and J. Tucker, 1974, J.Chem.Phys., 78, 2673

- Moynihan. C.T, A.J. Easteal, J.Wilder and J.Tucker, 1974, *J.Phys.Chem.*, 78, 2673.
- Mraw.S.C and Naas.D.F, 1979, *J.Chem. Therm.* 11, 567.
- Narasimham P. S. L, A. Giridhar and S. Mahadevan, 1981, *J. Non-Cryst. Solids* 43, 301.
- Nasser Afify, 1990, *J. Non-Cryst. Solids* 126, 130-140
- Norban.B, D. Perching, R.N. Enzweiler, P Boolchand, J.E.Griffiths and J.C. Phillips, 1987, *Phys Review B*,36, 15, 8109-8114
- Onorato.P.I.K, Uhlman.D.R and Hopper.R:W, 1980, *J.Non Cryst. Solids* 41, 189-200
- Rock D, 1985, *Photonic Spectra (USA)* 19, 77.
- Ruffolo.D and P.Bootchand, 1985, *Physical review letters*, 55, 2, 242-245
- Saurina J., M.T. Clavaguera- Mora and Narcis Clavaguera, 1997, *Proceeding of the 5<sup>th</sup> International Workshop on Non-Crystallization Solids “Non-Crystalline and Nanoscale Materials* , pgs. 581-587.
- Savage J.A., Webber P.J. y Pitt A.M, 1987, *J. Mater. Sci.* 13, 859.
- Simon.R: Resolving power on the SEM, 1969, *J.Appl. Phys.*40, 1851
- Sreeram.A.N, D.R.Swiler and A.K.Varshneya, 1991, *J. Non Cryst Solids* 127, 287-297.
- Stephens. R.B, 1976, *J. Non Cryst Solids*, 20.
- Temple. J.Back, 1974, *Principes and Thechniques of SEM*, voll M. A. Hayat ed., Van Nostrand Reinhold, New York.
- Thornburg.D.D and Johnson.R.J, 1975, *J.Non Cryst Solids*, 17, 2.
- Turnbull .D and J. C. Fisher, 1949, *The Journal of chiminal Physics* , volume 17, Num 1.
- Turnbull D, 1969, *Contemp.Phys.*, 10, 473.
- Turnbull D. et Cohen M.H. 1961, *J:Chem Phys.*, 34., 34, 120.
- Turnbull D. et Fischer J.C, 1949, *J.Chem Phys.*, 17, 71.
- Uhlmann D. R., 1969, *Mat. Sc. Res.* V4 Ch. 9.
- Uhlmann D.R, 1972, *J.Non Cryst Solids*, 7, 337.
- Uhlmann D.R, 1977, *J.Non Cryst Solids*, 25, 34.
- Uhlmann.D. R., 1972, *J. Non-cryst. solids* 7, 337-348.
- Villars. P and L.D. Calvert, 1985, *Pearson’s Handbook of Crystallographic data for intermetallic Phases*, American society for metals.
- Volmer. M, et Weber, 1925, *A. Z. Phys.Chem.*, 119, 277.
- Williams M.F., Landel R.F et Ferry J.D, 1955, *J.Am Chem. Soc.*, 77, 3701.
- Xu.Q, Ichikawa.K, 1986, *J.Phys. Chem*, 19, 7145
- Zarzycki. J, 1982, *les verres et l’état vitreux*, Masson, Paris.
- Zhang.M, S. Mancini, W Bresser and P Boolchand, 1992, *J. Non Cryst Solids* 151, 149-154