

00323
33



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

"EL ESTUDIO DE LA FORMACION VITREA MEDIANTE EL METODO ESTOCASTICO"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
F I S I C O
P R E S E N T A :
JOSE APOLINAR HERNANDEZ BRAVO



DIRECCION DE ESTUDIOS PROFESIONALES
DIRECTOR DE TESIS: DR. GERARDO GARCIA NAUMIS.
FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR

MEXICO, D.F.

2003

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

A



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

DRA. MARÍA DE LOURDES ESTEVA PERALTA
Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:
 "El estudio de la formación vítrea mediante el método estocástico"

realizado por Hernández Bravo José Apolinar

con número de cuenta 8351538-3 , quien cubrió los créditos de la carrera de: Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
 Propietario

Dr. Gerardo García Naumis

Propietario

Dra. Patricia Goldstein Menache

Propietario

Dra. Julia Tagüeña Parga

Suplente

Dr. Marcelo del Castillo Mussot

Suplente

M. en C. Ignacio Campos Flores

Consejo Departamental de F



Patricia Goldstein Menache

DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE CIENCIAS
 Coordinadora de Licenciatura DEPARTAMENTO DE FÍSICA

A mis padres

A Anna María Scott A

A la Dra. Julia Tagüeña P

**por su constante apoyo, comprensión, y esfuerzo,
sin los cuales este trabajo no hubiera sido posible.**

A mis hermanos.

A mis amigos.

**A los niños de la Organización
"Manos Amigas" en Chiapas.**

Al Padre Renato Rondolini A

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a aquellos que con su valiosa contribución hicieron posible la realización de este trabajo. Agradezco a mi director de tesis, el Dr. Gerardo García Naumis por su constante apoyo durante los últimos tres años, que fué muy importante en el proceso de dicho trabajo, y paciencia para la realización de esta tesis. Además de haber discutido y comentado conceptos y temas de fisicoquímica con él, que han jugado un papel importante en mi formación académica y de investigación en esta área de la física.

A mis sinodales:

Dra. Patricia Goldstein Menache

Dra. Julia Tagüeña Parga

Dr. Marcelo del Castillo Mussot

M. en C. Ignacio Campos Flores

por la revisión de este trabajo y sus sugerencias,

considero que este trabajo mejoró en muchos aspectos de edición e impresión.

Al Dr. Janier Ruíz, por su ayuda en el scanneo de las imágenes de este trabajo.

Al Dr. Cryssomalis Chryssomalakos por su cuidadosa revisión y sus comentarios a este trabajo.

Al Instituto de Física de la UNAM, donde recibí la formación en el área de investigación y se llevó a cabo este trabajo.

A mis compañeros de cubículo:

M. en C. Adrián Huerta H.

Israel Limas.

A mis amigos y compañeros de siempre:

Físico Tomás Verdugo González, Eduardo Torres García, M. en C. Eric Nagel Vega, Luis Melendes, M. en C. Francisco Javier Vargas Mancilla, Físico Eduardo Salguero Hernández, M. en C. Gabriel Iván Espinosa Galloso, Físico Roberto Pérez Martínez, Físico Max de Mendizabal Carrillo, y otros compañeros de la Facultad de Ciencias con los cuales compartí momentos agradables durante la licenciatura.

**Si recuerdo quien fui, otro me veo,
en el pasado, presente del recuerdo.**

**Quien fui es alguien que amo
aunque solamente en sueños.**

**Y la saudade que me aflige la mente
no es de mí ni del pasado visto,
sino de quien habito
por detrás de los ojos ciegos.**

Nada, sino el instante, me conoce.

**Mi misma memoria es nada, y siento
que quien soy y los que fui
son sueños diferentes.**

Fernando Antonio Nogueira Pessoa.

Contenido

| | |
|--|-----------|
| Introducción | 3 |
| 1 Antecedentes | 5 |
| 1.1 Diferencias en las Estructuras de los Sólidos: Cristales y Amorfos. | 5 |
| 1.1.1 ¿Qué es un Vidrio? | 8 |
| 1.1.2 ¿Cómo se Forman los Vidrios? | 8 |
| 1.1.3 Características de los Vidrios. | 9 |
| 1.1.4 Aplicaciones de los Vidrios. | 9 |
| 2 La Transición Vítrea. | 11 |
| 2.1 Introducción. | 11 |
| 2.1.1 La Entropía Configuracional. | 12 |
| 2.1.2 Procesos de Relajación. | 14 |
| 2.1.3 Estructura y Topología. | 20 |
| 2.1.4 Estructura Microscópica. | 24 |
| 2.2 La ley de Gibbs-DiMarzio. | 25 |
| 3 Método de la Matriz Estocástica | 27 |
| 3.1 Crecimiento Mediante Aglomeración. | 27 |
| 3.1.1 Descripción del Modelo de Aglomeración Mediante el Método Estocástico. | 29 |
| 3.2 Condición de la Transición Vítrea. | 33 |
| 4 Variación de la Temperatura de Transición en $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$. | 37 |
| 4.1 Introducción. | 37 |
| 4.2 Unidades Estructurales Básicas | 40 |

| | | |
|-----|--|----|
| 4.3 | Aplicación del Método de la Aglomeración Estocástica para $x > \frac{1}{3}$ | 43 |
| 5 | Aplicación del Método de la Matriz Estocástica (MME) en la Descripción de la Transición Vítrea en Sistemas Ternarios Calcógenos $Ge_xSb_ySe_{1-x-y}$ | 47 |
| 5.1 | Introducción. | 47 |
| 5.2 | Uso del MME en los Sistemas Vítreaos Ternarios Calcógenos | 48 |
| | Conclusiones. | 60 |

Introducción

Difícil es imaginarse hoy en día una sociedad que no utilice el vidrio. Todos nosotros lo conocemos por su fragilidad, su transparencia, sus diferentes formas y colores.

El vidrio en su estado natural fue uno de los primeros materiales utilizados por el hombre, antes de que fuera capaz de fabricarlo artificialmente. El hombre primitivo utilizó la obsidiana, de origen volcánico, para la obtención de piezas largas y puntiagudas, como cuchillos, puntas de flecha y lanzas. Otras civilizaciones lo disfrutaron en calidad de joyas, espejos y gran cantidad de objetos diferentes que se han ido encontrando por todo el mundo. No se sabe a ciencia cierta dónde y cuándo comenzó su fabricación artificial, pero podría haberse obtenido accidentalmente por fusión de arena y sosa en un fuego abierto.

Además del papel que ha desempeñado en la vida cotidiana, el vidrio ha tenido una trascendental participación en el desarrollo de la tecnología y de nuestra concepción de la naturaleza. Gracias a él sabemos cómo son los microorganismos, a través del microscopio; cómo es el Universo, con el uso de los telescopios. Con el vidrio también se hacen envases, vasos, fibras ópticas y una diversidad de objetos. La variedad de usos que se le ha encontrado solamente está limitada por la capacidad y el ingenio del hombre. Su versatilidad es difícilmente sustituible, por lo que su estudio se vuelve más interesante.

Básicamente, el principio de fabricación del vidrio ha permanecido invariable desde sus comienzos, en lo que se refiere a las principales materias primas y las temperaturas de fusión. Sin embargo, las técnicas se han transformado para conseguir un proceso de producción más acelerado, y los investigadores han elaborado diferentes compuestos para combinarlos con el material bruto y así variar las propiedades físicas y químicas, de manera que sea posible disponer de una amplia gama de vidrios para diversas aplicaciones.

En este trabajo discutiremos y analizaremos el proceso de la formación de los vidrios calcogenoides, considerándolo como una combinación de factores químicos y geométricos. En particular estudiaremos el efecto de la topología, así como también las diferentes uniones atómicas en este proceso. El modelo de crecimiento que aplicaremos para la descripción del proceso de formación de los vidrios calcogenoides será el de *aglomeración*.

El trabajo de esta tesis se distribuyó y organizó en seis capítulos, de la siguiente forma:

En el capítulo uno se da una breve introducción a este trabajo.

material bruto y así variar las propiedades físicas y químicas, de manera que sea posible disponer de una amplia gama de vidrios para diversas aplicaciones.

En este trabajo discutiremos y analizaremos el proceso de la formación de los vidrios calcogenoides, considerándolo como una combinación de factores químicos y geométricos. En particular estudiaremos el efecto de la topología, así como también las diferentes uniones atómicas en este proceso. El modelo de crecimiento que aplicaremos para la descripción del proceso de formación de los vidrios calcogenoides será el de *aglomeración*.

El trabajo de esta tesis se distribuyó y organizó en cinco capítulos, de la siguiente forma: como comienzo se da una breve introducción a este trabajo.

En el capítulo uno se mencionan los antecedentes de los sólidos amorfos, en especial los del vidrio que es un sólido amorfo en transición vítrea.

En la primera parte del capítulo dos, se intenta responder a la pregunta "¿cómo se forman los vidrios?" y se introduce el fenómeno de la transición vítrea. La siguiente parte de este capítulo plantea el problema difícil de "¿por qué se forman los vidrios?" En particular, "¿por qué algunos materiales son mucho mejores en la formación vítrea que otros?"

En el capítulo tres se muestra el método de la matriz estocástica (MME) que se aplica para describir la formación vítrea de algunos sistemas binarios en los vidrios calcogenoides; la idea importante es considerar que la formación del vidrio es un proceso irreversible basado en la aglomeración y el crecimiento puntual de pequeñas acumulaciones que contienen unos cuantos átomos en el inicio de dicho proceso.

En el capítulo cuatro, se exhibe y se resuelve una aplicación de la Teoría de la Aglomeración Estocástica al sistema $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$.

En el capítulo cinco se analiza el comportamiento de la transición vítrea haciendo uso nuevamente del MME pero ahora en sistemas ternarios vítreos calcógenos tales como $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{1-x-y}$ y $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Se}_{1-x-y}$.

Finalmente se dan las *conclusiones* de esta tesis.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1 Diferencias en las Estructuras de los Sólidos: Cristales y Amorfos.

En la naturaleza existe orden y desorden que se manifiesta de diversas maneras; si observamos la figura 1.1, en los recuadros a), b) y c) aparece la manera como se disponen los átomos en un sólido normal y en un gas respectivamente. En el primero, los átomos se disponen de manera ordenada formando una red, es decir, la separación entre átomos vecinos y las longitudes de los enlaces son exactamente iguales; en el segundo, los átomos se disponen de manera irregular también formando una red, y en el tercero se mueven en todas las direcciones de forma desordenada. De estas diferencias en las estructuras, surgen las diferencias en sus propiedades físicas tales como fluidez, compresibilidad o calor específico.

Los sólidos presentan estructuras específicas debido a diversos factores, tales como el tipo de enlace, el tiempo transcurrido para que los átomos alcancen sus posiciones de equilibrio finales, la movilidad de los átomos, y más. El arreglo interno determina en gran parte las propiedades físicas del sólido, por ejemplo, el diamante y el grafito están formados ambos por átomos de carbono, pero difieren enormemente en sus propiedades.

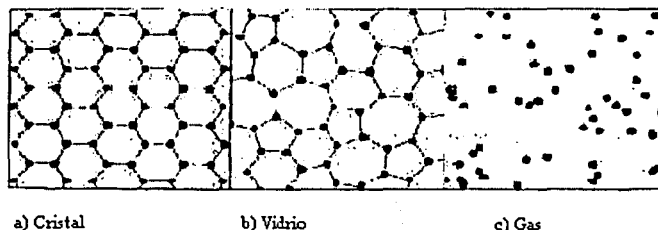


Figura 1.1 Estructura atómica de a) un sólido cristalino, b) un sólido amorfo, y c) un gas.

Los sólidos se clasifican de acuerdo al tipo de orden en su arreglo atómico y molecular [1]. Existen dos clases principales, cristales y amorfos. Un cristal perfecto es aquél en el cual los átomos (o grupos de átomos) están ordenados en un patrón que se repite periódicamente en tres dimensiones y se extiende infinitamente. Los materiales amorfos no poseen el orden de largo alcance (o periodicidad) característica de un cristal [3]. Además de estos casos, existen otros tipos, como las aleaciones, los cristales con defectos y los policristales.

En el proceso de formación de las estructuras en los sólidos intervienen factores físicos, químicos, geométricos, entre otros, y como consecuencia el orden espacial durante la secuencia de aglomeración no es una característica que comparten todos los sólidos en formación [4]. De hecho, el cristal sólo ocurre en situaciones particulares cuando los átomos tienen la oportunidad de ocupar la configuración de mínima energía. Existe por tanto, una tendencia a formar estructuras ordenadas en el espacio, pero además de las especies químicas forma cierto tipo de arreglos, y es primordial el papel que desempeñan en las unidades estructurales fundamentales. Por ejemplo, cuando se hace referencia a orden de corto y largo alcance, existe una competencia entre los enlaces químicos que favorecen a ciertas estructuras, y las condiciones a las que está sujeto el sólido en formación; en particular la velocidad de enfriamiento es determinante en la estructura resultante [2]. En los sistemas con componentes de átomos, sin ser conglomerados o moléculas grandes, el orden de corto alcance comprende distancias de aproximadamente 5 Angstroms. [5].

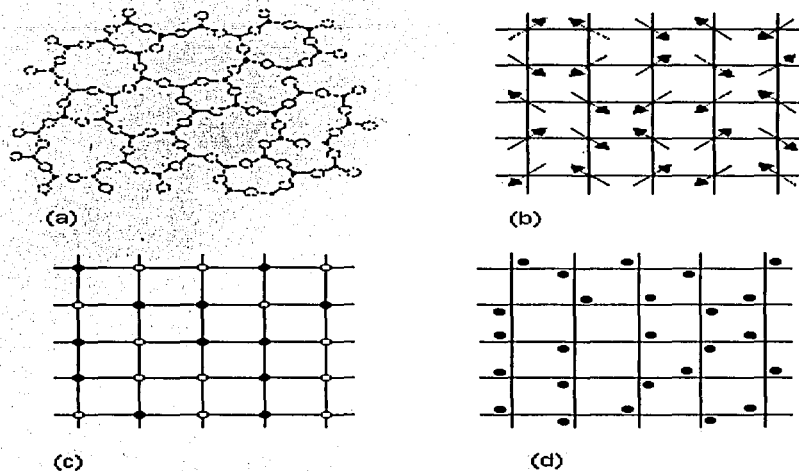


Figura 1.2 Tipos de desorden: a) desorden topológico, b) desorden magnético, c) desorden sustitucional y d) desorden vibracional.

Hasta ahora hemos mencionado el orden en la formación de estructuras en los sólidos. Mencionaremos la contraparte del orden, el desorden. Éste se manifiesta en diferentes formas, como el topológico, el de espín (o de momento magnético), el sustitucional y el desorden vibracional, que son los más importantes en el estudio de las estructuras de los sólidos. Estos tipos de desorden son ilustrados en la figura 1.2. El desorden no es una propiedad única, sino que debe ser comparada con alguna propiedad estándar, la cual corresponde a la del cristal perfecto [2].

Por otro lado, el desorden topológico (o geométrico) es aquella forma al azar en la cual no hay cualquier periodicidad traslacional (Fig. 1-2a). Hay "grados" diferentes de desorden topológico donde ciertos materiales amorfos tienen orden de corto alcance considerable mientras otros tienen orden de pequeño alcance; no obstante ambos carecen de orden de largo alcance.

El desorden magnético (o de espín) es una forma aleatoria, en la cual la celda cristalina

esencial perfecta se preserva, pero cada sitio atómico posee un espín o momento magnético orientado al azar (Fig. 1.2b).

Otros tipos de forma aleatoria son el desorden substitucional (Fig. 1.2c), en el cual, aunque la celda cristalina esencial se conserva y el desorden vibracional (Fig. 1.2d, alrededor de las posiciones de equilibrio de una celda regular) [2].

Todos los sólidos amorfos, entre ellos los vítreos, son por tanto distinguibles por su carencia (o falta) de periodicidad. El ejemplo más típico de este desorden aparece en los vidrios, los cuales definiremos posteriormente por ser el objeto central de esta tesis [6].

1.1.1 ¿Qué es un Vidrio?

Una manera de definir a un vidrio fue dada en 1903 por el químico alemán Gustavo Tammann, quién lo definió como un líquido sobreenfriado (un líquido está sobreenfriado si se encuentra a una temperatura por debajo de su punto de congelación), en contraste con la definición tradicional que afirma que el vidrio es un producto inorgánico de la fusión, que se ha enfriado en condiciones adecuadas sin cristalizar [6]. Tammann nos da la definición más universal, pues incorpora de forma natural a líquidos orgánicos como la glicerina, el propilenglicol, la sacarosa, muchos polímeros, el hule, y más.

De ahora en adelante nos dedicaremos a estudiar la fenomenología que se da cuando los átomos se aglomeran para formar un sólido, y en especial al vidrio que es un sólido amorfo en transición vítrea.

1.1.2 ¿Cómo se Forman los Vidrios?

Muchas técnicas diferentes pueden ser usadas para preparar materiales amorfos. Tal vez la más usada y la más importante históricamente, es la fusión para templar (o derretir) ciertos materiales [11]. Los materiales preparados de esta forma son a veces considerados como vidrios ya que exhiben el fenómeno de la transición vítrea, la cual será estudiada posteriormente. Como ejemplo tenemos al vidrio ordinario o de sílice fundido (SiO_2) que puede contener también óxidos de boro, calcio, sodio y otros metales. En estos vidrios, la calidad y sus propiedades físicas dependen fuertemente de la composición química.

Además, la estructura de un vidrio es desordenada, es decir, su estructura no es periódica

a largo alcance, debido a que los ángulos de los enlaces entre los átomos tienen pequeñas variaciones [12]. Estas variaciones se van acumulando a grandes distancias, produciendo desorden estructural.

Cuando ciertos líquidos se enfrían con suficiente rapidez, no existe la formación de cristales a una temperatura definida, como ocurre en el enfriamiento lento. La viscosidad del líquido aumenta continuamente conforme decrece la temperatura, y finalmente se obtiene una sustancia vítrea [12]. La estructura de un vidrio es parecida a la de un líquido, pero la diferencia entre ellos radica en la viscosidad del primero, la cual es más alta: ($\eta_g = 10^{13}$ poise). De hecho, los vidrios se forman enfriando rápidamente una mezcla líquida hasta alcanzar una viscosidad muy alta. Esta propiedad para formar un vidrio cuando se enfría a partir del estado de fusión, la poseen especialmente el óxido de silicio y el trióxido de boro, y las mezclas de una o ambas de estas sustancias con los óxidos de los metales alcalinos, alcalinotérreos o plomo. Otros compuestos inorgánicos capaces de formar vidrios son el dióxido de germanio (GeO_2), que es semejante al óxido de sílice, los óxidos arsénico y fosfórico, el óxido arsenioso y el fluoruro de berilio.

1.1.3 Características de los Vidrios.

Las características principales de un vidrio son: dureza, rigidez, y capacidad para resistir los esfuerzos cortantes, que son todas ellas propiedades del estado sólido. Por otro lado, los vidrios, si no se encuentran en un estado de tensión, son ópticamente isótropos, al igual que los líquidos. La solidez aparente es debida a la elevada viscosidad, ya que al calentar disminuye esta última y el vidrio se transforma, sin ninguna transición definida, en un líquido movable.

Algunos autores consideran a los vidrios como sólidos amorfos porque no poseen una estructura externa definida. Otros estudiosos prefieren considerar al vidrio como un líquido sobreenfriado, debido al fenómeno de la desvitrificación que los vidrios llegan a sufrir al estar expuestos a temperaturas elevadas [7]. De estos dos puntos de vista, el estado vítreo es aquel que se encuentra entre el sólido y el líquido [7].

1.1.4 Aplicaciones de los Vidrios.

Los vidrios, encuentran amplias aplicaciones en la industria, la ciencia y la tecnología; así como también en la vida cotidiana. A continuación se muestra la clasificación de algunos vidrios con

sus respectivas aplicaciones en la siguiente tabla:

| Material Amorfo | Fórmula Química | Aplicación y uso |
|--------------------------|---|--------------------------------|
| 1.-Oxidos | $(\text{SiO}_2)_{0,8}(\text{Na}_2\text{O})_{0,2}$ | Vasos, botellas, etc. |
| 2.-Oxidos | $(\text{SiO}_2)_{0,9}(\text{GeO}_2)_{0,1}$ | Fibras Ópticas |
| 3.-Polímeros Orgánicos | Poliestireno PVC y otros. | Plásticos |
| 4.-Vidrios Calcogenoides | $\text{Se}_x\text{As}_2\text{Se}_3$ | Fotocopiadoras, Fibras Ópticas |
| 5.-Vidrios Metálicos | $\text{Fe}_{0,8}\text{Be}_{0,2}$ | Núcleos de Transformadores |

Tabla 1.1. Algunos ejemplos de las aplicaciones de los sólidos amorfos con transición vítrea.

Los dos primeros renglones de la tabla contienen a los vidrios con las aplicaciones más conocidas. Estos materiales están formados a base de óxidos y elementos muy comunes, de lo cual se deduce que su costo les dan un gran atractivo.

El renglón tres muestra un hecho poco conocido: los plásticos son una clase especial de vidrio, formados por cadenas de moléculas orgánicas llamadas polímeros. La mayoría de los plásticos producidos en la actualidad son de este tipo; atendiendo a su volumen, en la actualidad se producen más plásticos que acero [9]. Su prominencia en el mundo moderno se debe a varios factores: facilidad de procesamiento en gran escala, bajo costo, peso ligero y alta resistencia mecánica.

Los vidrios calcogenoides se utilizan para construir fibras ópticas de alto rendimiento, pero tienen una importancia primordial en el proceso de fotocopiado [10]. Este proceso se basa en la fotoconductividad, es decir, la capacidad de cambiar la conductividad del material bajo la presencia de la luz.

Finalmente tenemos en el último renglón a los vidrios metálicos que resultan ser muy útiles por su alta saturación magnética combinada con su magnetismo suave [9], que los hace excelentes y apropiados para los núcleos de los transformadores eléctricos, por sus bajas pérdidas debido a corrientes parásitas.

Capítulo 2

La Transición Vítrea.

2.1 Introducción.

Una observación muy importante al proceso del enfriamiento rápido o lento de ciertas sustancias son los cambios que ocurren alrededor de la temperatura del punto de fusión T_f .

La cristalización sucede a la temperatura del punto de fusión T_f , mientras que el sobreenfriamiento puede darse a temperaturas por debajo de la temperatura del punto de fusión T_f . Estos cambios pueden ser observados controlando el volumen como una función de la temperatura, y un resultado típico es mostrado en el esquema de la figura.1:3

El proceso de cristalización se manifiesta por un cambio repentino en el volumen a la temperatura del punto de fusión T_f , mientras la formación vítrea está caracterizada por una interrupción gradual en la pendiente. La región sobre la cual el cambio de pendiente ocurre es llamada "la temperatura de transición vítrea" T_g , (un comportamiento similar también es exhibido por otras variables termodinámicas extensivas como la entropía S y la entalpía H). La temperatura de transición vítrea depende del proceso seguido para enfriar al líquido y varía en magnitud dentro de un intervalo de valores.

Por esto es que se ha observado que la transición de un estado vítreo es continua, mientras que la temperatura de transición vítrea no está bien definida [2]. Por lo tanto la transición vítrea es el fenómeno en el que una fase de un sólido amorfo exhibe un cambio más o menos brusco en la capacidad calorífica o en la expansión térmica.

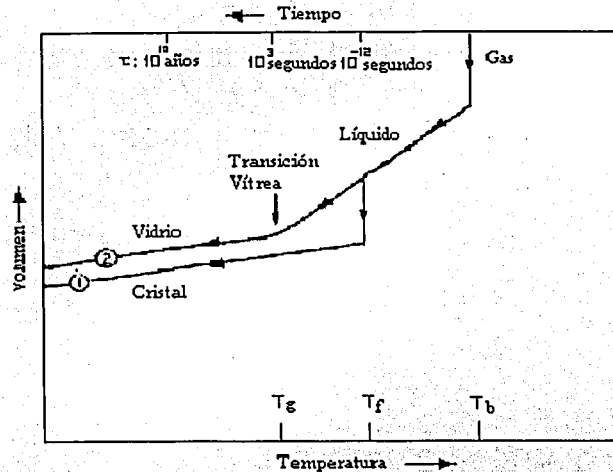


Figura 1.3 El volumen en función de la temperatura para un material que se condensa en el estado sólido. La ruta (1) es el camino hacia el estado cristalino. La ruta (2) es el camino de enfriamiento rápido hacia el estado sólido amorfo.

En los vidrios no se minimizan la energía libre, como sucede en un cristal. El vidrio no está en un estado de equilibrio termodinámico. Es por esto que resulta difícil estudiar la transición vítrea con los conceptos de la termodinámica a la que estamos acostumbrados a desarrollar, la cual parte de la suposición del equilibrio térmico. De hecho, la transición vítrea no es una transición de fase en el sentido estricto, ya que viola diversos criterios termodinámicos [2].

2.1.1 La Entropía Configuracional.

En 1925, G. N. Lewis y G. E. Gibson manifestaron la posibilidad de que un líquido sobreenfriado podría constituir una posible excepción al famoso Teorema de Nernst, hoy conocido como la "Tercera Ley de la Termodinámica", el cual afirma que: es imposible lograr una temperatura que sea el cero absoluto.

En 1925 Simon y Lange midieron la capacidad calorífica para el glicerol (glicerina) hasta 10 K, y obtuvieron una curva que se muestra en la figura 1.4, hoy considerada como el prototipo del comportamiento de líquido sobreenfriado y el estado vítreo correspondiente [6].

De lo anterior surge la paradoja de Kauzmann, que consiste en hacer notar que los valores de la capacidad calorífica a presión constante C_p no pueden ser siempre mayores que los valores para la fase cristalina correspondiente que es la fase termodinámicamente más estable. En efecto, si para cualquier temperatura T , $C_{p(\text{vidrio})} > C_{p(\text{cristal})}$ es fácil ver que si C_p tiende a cero, cuando T tiende a cero, para que se cumpla el Teorema de Nernst, la entropía del vidrio debe tender a cero, y entonces la entropía del cristal deberá ser negativa y esto es físicamente imposible.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

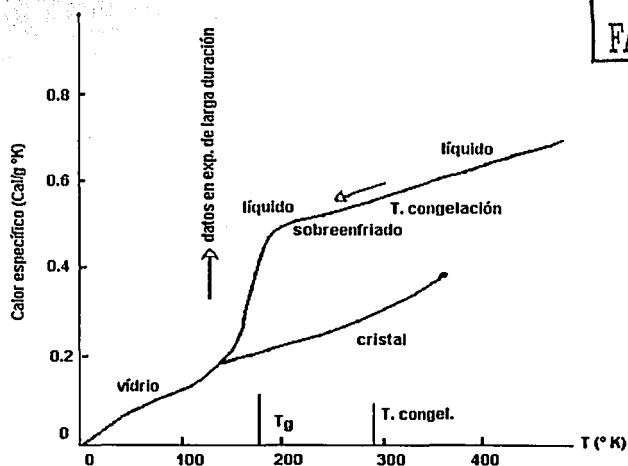


Figura 1.4 Curva que muestra el prototipo de líquido sobreenfriado (glicerina).

La razón práctica por la cual esto no ocurre es que el vidrio está en un estado *metaestable* que requiere de tiempos muy grandes para alcanzar su fase estable, que es el cristal. Estos tiempos pueden ser del orden de años y hasta de siglos. El término *metaestable* se utiliza para describir un estado de equilibrio definido, el cual, no obstante, no es el estado de *equilibrio más*

estable a la temperatura dada [6].

2.1.2 Procesos de Relajación.

Es muy probable que lo que ocurre físicamente en un líquido sobreenfriado cuando la temperatura tiende a T_g , es que se desaten procesos de *relajamiento interno* en el líquido, que muy lentamente lo llevan a una estructura muy parecida a la de un líquido pero con la apariencia de un sólido, y los vidrios exhiben este comportamiento [2].

La transición vítrea, como se observa experimentalmente, es en parte un fenómeno de relajación, en que la escala de tiempo experimental afecta profundamente a la transición observada mientras que el líquido sobreenfriado cae fuera del equilibrio; se obtienen resultados muy diferentes si la transición vítrea es investigada por experimentos calorimétricos en que la escala de tiempo es del orden de segundos o si se emplea la espectroscopía de relajación ultrasónica. Hay también un aspecto termodinámico sumado al carácter de la relajación; esto es claramente mostrado por la "paradoja de Kauzmann".

Nosotros ya hemos visto que el valor medido experimentalmente de T_g no es único; éste depende de la escala del tiempo del experimento usado para observarlo. Los cambios configuracionales que causan la relajación del líquido sobreenfriado se incrementan lentamente con la temperatura que decrece hasta una temperatura dada (la temperatura de transición vítrea), el material se comporta como un sólido; para tiempos de observación, t_o , grandes comparados con el tiempo de relajación estructural τ_r ($t_o > \tau_r$) el material parece un líquido mientras que para $t_o < \tau_r$ el material se comporta como si éste fuera un sólido. Una transición parece haber tomado lugar si los valores de los parámetros del líquido difieren significativamente del sólido, como es el caso para la capacidad calorífica. La temperatura de transición vítrea T_g ocurre por lo tanto cuando $t_o \simeq \tau_r$, visto de esta manera. Como se muestra en la figura 1.5, un desacoplamiento de los modos vibracionales (o fonones) desde los modos de relajación (involucrando al movimiento difuso) ocurre progresivamente conforme la temperatura de un fluido decrece, esto es por que la viscosidad, se dice, incrementa notablemente con la temperatura que decrece.

Debería comentarse aquí que los procesos lentos de relajación involucran un corte que muy a menudo exhiben una notable dependencia en el tiempo no exponencial en que la función de respuesta $\phi(t)$ obedece a la llamada ecuación de la "exponencial de alargamiento" o la ley de

Watts-William-Kohlrausch (Kohlrausch 1854, Williams y Watts 1970):

$$\phi(t) = \exp \left[- (t/\tau_0)^\beta \right], \quad 0 < \beta < 1. \quad (2.1)$$

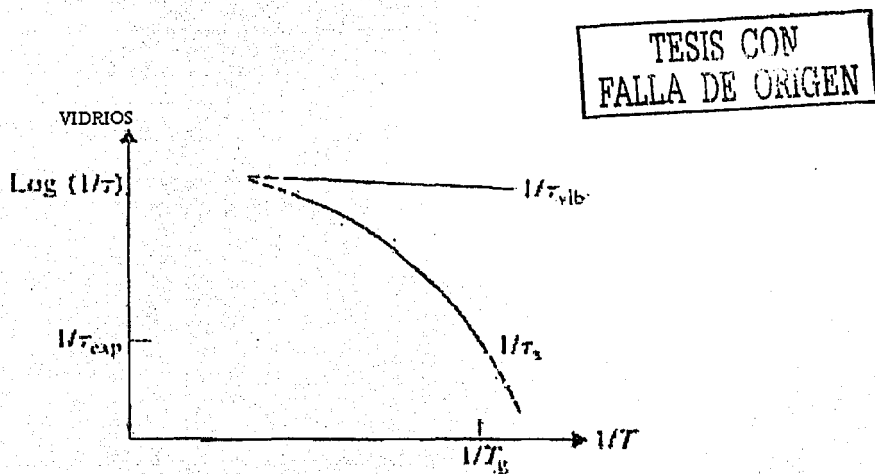


Figura 1.5. Ilustración esquemática del desacoplamiento de los tiempos de relajación estructural y vibracional para las temperaturas cercanas a la temperatura de la transición vítrea T_g (Jäckle 1986).

Otra definición (poco satisfactoria) de T_g , de nuevo en términos de la escala de tiempo experimental, es la temperatura a la cual el líquido logra una cierta viscosidad ($\eta=10^{13}$ poise, un valor característico de los sólidos). Esto nos lleva al tema de la viscosidad de los fluidos que es importante ya que muchos líquidos en la formación vítrea tienen altas viscosidades a temperaturas elevadas. La viscosidad de estos líquidos cambia muy rápidamente en la región de la temperatura de la transición vítrea T_g . La dependencia en la temperatura de la viscosidad para los dos tipos de comportamiento comúnmente encontrados difieren notablemente bastante. Los líquidos que forman redes vítreas resistentes (o fuertes) tales como el óxido de silicio (SiO_2), el óxido de germanio (GeO_2) obedecen con precisión un comportamiento de Arrhenius sobre

un rango de temperatura grande, mientras muchos de los llamados líquidos en la formación de vidrios frágiles, incluyendo a sistemas iónicos tales como $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, y los materiales orgánicos tales como el bromuro de *i*-butyl o bromuro de *o*-terphenyl, muestran desviaciones fuertes desde un comportamiento simple de Arrhenius. Estos materiales siguen la ecuación empírica de Vogel-Tammann-Fulcher para la "fluidez" (la viscosidad inversa)

$$\eta^{-1} = A \exp \left[-a / (T - T_{\sigma\eta}) \right] \quad (2.2)$$

aunque para viscosidades muy altas cercanas a la temperatura de transición vítrea T_g , la dependencia que a veces es observada, es del tipo de Arrhenius. Es una cuestión de interés considerable para hacer notar que en aquellos vidrios para los cuales la ley de Fulcher es obedecida, $T_{\sigma\eta} \simeq T_{oc}$, pareciendo indicar que las temperaturas de la transición vítrea ideales observadas cinéticamente y termodinámicamente podrían tener un origen común. Es importante notar que la viscosidad es continua a través de la temperatura de la transición vítrea T_g , no exhibiendo ninguna de las discontinuidades observadas en la capacidad calorífica, etc., aunque hay una singularidad en la temperatura $T_{\sigma\eta}$ (inaccesible). La dependencia en la temperatura particular incluida en la ley de Fulcher es bastante rara, y como Anderson (1979) ha señalado, ésta no puede ser obtenida por un apropiado promedio de la energía en una expresión de Arrhenius ni por una dependencia de temperatura conveniente de la energía, y su origen físico se mantiene relativamente oscuro. La forma de la viscosidad inversa es de hecho común a muchos fenómenos de transporte de la fase líquida, es decir, la razón de difusión, la razón de relajación del espín nuclear y la conducción iónica, y se encuentra que los valores para las diferentes T_{σ} (y a) son muy similares en todos los casos. Una fuente importante de información en esta área es la espectroscopía de "relajación" para temperaturas cercanas a T_g , en que el decaimiento de la respuesta a un campo aplicado es monitoreado como una función del tiempo o equivalentemente (a través de una transformación de Hilbert o una transformación de Kramers-Kronig) la disipación continua causada por un campo sinusoidal aplicado externamente. Los ejemplos del uso de esta técnica son para la relajación de tensión mecánica y dieléctrica.

Una teoría que intenta unirse a los aspectos de relajación con las consideraciones de la entropía ha sido propuesta por Adam y Gibbs (1965). Ellos consideraron que para el transporte de masa (la difusión, la viscosidad, etc.), existen rearrreglos atómicos cooperativos y, encontrando

los tamaños más pequeños de un grupo molecular capaz de reestructurarse a una temperatura dada, se demostró que el tamaño del grupo tiene que ver con la probabilidad de la reestructuración y por lo tanto, la viscosidad podría ser expresada como una función de la entropía configuracional total S_c :

$$\eta = \eta_0 \exp(B/TS_c), \quad (2.3)$$

donde η_0 y B son constantes. La entropía configuracional está dada por la ecuación:

$$S_c = \int_{T_0}^T \Delta C_p \, d \ln T. \quad (2.4)$$

Con la viscosidad en aumento, un número creciente de unidades moleculares están involucradas en los rearrreglos moleculares. De esta manera, una relación natural entre la dependencia de la temperatura de la viscosidad ($\eta \simeq 10^{14}$ poise a la temperatura de transición vítrea T_g) y las discontinuidades en C_p observadas también a T_g es obtenida. Además, las entradas de la temperatura de la transición vítrea ideales en las expresiones para el transporte de masa en una manera natural. Para el caso cuando ΔC_p es muy pequeña, cuando es para el óxido de silicio (SiO_2), el óxido de germanio (GeO_2), etc., S_c es casi independiente de la temperatura, y la viscosidad obedecería una ecuación de Arrhenius. Por otra parte, cuando ΔC_p es grande, S_c contribuye a un término dependiente de la temperatura a la ecuación para la viscosidad η a todas las temperaturas alrededor de T_0 , llevando fuertemente a un comportamiento de no-Arrhenius de la viscosidad, como se ha observado en muchos líquidos en la formación de vidrios "iónicos (frágiles) y orgánicos.

Si el exceso (configuracional) de la capacidad calorífica es tomada para tener la forma hiperbólica $\Delta C_p = D/T$ (Angell 1988), la evaluación de S_c resulta en la siguiente expresión para la entropía configuracional:

$$S_c = D \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (2.5)$$

Debería notarse que esta teoría por consiguiente predice que $S_c \rightarrow 0$ conforme $T \rightarrow T_0$, de acuerdo con la paradoja de Kauzmann. La sustitución de S_c en la viscosidad η resulta en la relación de Vogel-Tammann-Fulcher recuperándose:

$$\eta = \eta_0 \exp[\alpha T_0 / (T - T_0)] \quad (2.6)$$

donde el coeficiente $\alpha = B/D$. Un tratamiento similar ha sido dado por Jäckle (1986). Debería notarse, sin embargo, que este cuadro es incompleto ya que éste no predice el regreso observado experimentalmente a una dependencia en la temperatura de Arrhenius para temperaturas cercanas a T_g . Scherer (1984) ha usado la expresión de Adam-Gibbs para la viscosidad η , junto con otra relación para el exceso de la capacidad calorífica $\Delta C_p = C_0 + C_1 T$, para considerar con precisión a la viscosidad del vidrio de silicato.

Un acercamiento alternativo al comportamiento de relajación de los líquidos viscosos ha sido dado por Goldstein (1969). En éste, un sistema de fluido compuesto de N partículas está caracterizado por una superficie $(3N + 1)$ -dimensional de la energía potencial conteniendo a muchos mínimos de trayectorias diferentes. Este espacio es así explorado conforme el sistema evoluciona en el tiempo, pero a bajas temperaturas el sistema está restringido a los mínimos más profundos que son menos en número y por lo tanto contribuyen al valor más bajo de la entropía configuracional. La energía de activación necesaria para moverse entre los mínimos es por lo tanto dependiente de la temperatura. La transición vítrea, en este cuadro, entonces corresponde al sistema atrapado en uno de los mínimos profundos. Una característica importante de la teoría es la predicción de "las islas de la movilidad" en que la reestructuración local es posible (entre vecinos sinilarmente en mínimos profundos) pero el flujo de largo alcance es imposible.

Esta circunstancia puede explicar las relajaciones secundarias débiles que son observadas experimentalmente en muchos vidrios a temperaturas bien por debajo de la temperatura de transición vítrea más alta T_g . Estos se observan a menudo en los sistemas de polímeros, donde son llamados los procesos β para diferenciar a las relajaciones secundarias de las relajaciones primarias (α -) que se dan a la temperatura de la transición vítrea T_g . Las relajaciones β son quizás más vistas claramente en las gráficas contra la temperatura de la disipación dieléctrica, ϵ_2 , o la pérdida de la tangente ($\tan \delta = \epsilon_2/\epsilon_1$) en que T aumenta a través de T_g ; un ejemplo es mostrado en la figura 1.6. Los procesos de relajación β pueden ser observados también por otras técnicas de espectroscopía de relajación (McCrum *et al.* 1967). Para el caso de los polímeros vítreos, los procesos de relajación β pueden ser entendidos físicamente como la reestructuración (rotacional o libracional) de pequeños grupos laterales que pueden darse para $T < T_g$, en con-

traste a los cambios configuracionales de la estabilidad de la cadena polimérica involucrando a muchas decenas de átomos, que se dan a temperaturas anteriores a T_g .

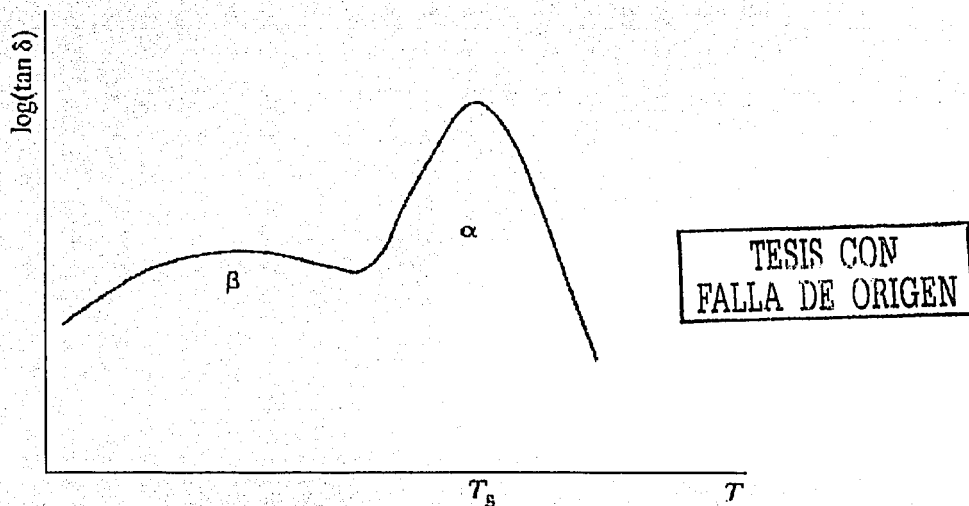


Figura 1.6. Esquema de los procesos de relajación primaria (α -) y secundaria (β -) que pueden darse en los vidrios a y debajo de T_g , manifestándose por la medición de la disipación dieléctrica, $\tan \delta = \epsilon_2/\epsilon_1$, como una función de la temperatura a la frecuencia constante.

Un tipo de movimiento intermedio ha sido adelantado para considerarlo por la llamada transición γ en el polietileno (y otros polímeros que contienen más de cuatro grupos de $-\text{CH}_2$ consecutivos en la cadena) en los cuales cuatro grupos de polímeros rotan simultáneamente alrededor de un eje paralelo a la dirección de la cadena, llamado el movimiento cigüena. Este es mostrado esquemáticamente en la figura, junto con los modos rotacionales o libracionales de los grupos transversos aprobados para ser responsables de las relajaciones β . Sin embargo, el hecho de que las relajaciones sub-vítreas no están restringidas a materiales poliméricos exclusivamente, sino también han sido observadas experimentalmente en otros sistemas, tales como los líquidos moleculares iónicos o simples en que no hay rotación de grupos transversos o sub-unidades

libremente (Johari y Goldstein 1970, 1971), da apoyo a las nociones generales del potencial de Goldstein en el cuadro mínimo.

2.1.3 Estructura y Topología.

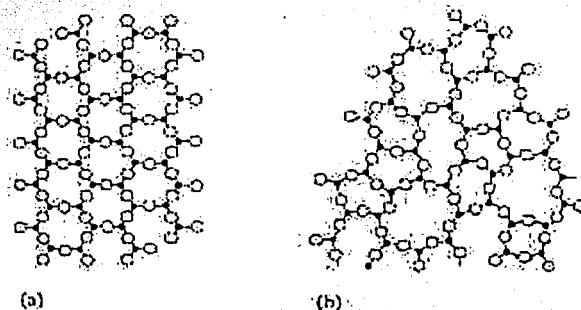
El primer intento realmente exitoso para clasificar materiales en la forma vítrea y en la no vítrea lo hizo Zachariasen (1932) [13]. Esto fué una de las exposiciones más importantes en el campo de la ciencia de los vidrios, y ha tenido un enorme impacto en el tema de otras áreas que tienen que ver con la formación vítrea. Hace unos 50 años, cuando Zachariasen escribió su artículo [13], prácticamente los únicos materiales conocidos para formar vidrios fueron los óxidos, de los cuales sólo cinco formaban vidrios por sí mismos: SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , As_2O_3 y P_2O_5 . Además, estos cinco óxidos pueden también formar vidrios cuando se mezclan con otro óxido u óxidos, que no forman vidrios por sí mismos. Las reglas que Zachariasen formuló fueron entonces capaces de explicar por qué, por ejemplo, el SiO_2 es una forma vítrea y el Na_2O no lo es, pero por qué el $x\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ también sería una forma vítrea [2].

Zachariasen argumentaba que aquellos materiales más probables para formar vidrios fácilmente tendrían una energía interna ligeramente más grande sólo en el estado amorfo comparado con el cristalino. La energía interna de un sólido está relacionada a su estructura. Ya que es razonable suponer que las interacciones interatómicas en ambas fases: amorfa y cristalina serían muy similares, esto implica que la estructura atómica de las dos fases deben ser similares en ciertas consideraciones. Zachariasen suponía por tanto que el oxígeno poliédrico encontrado en los óxidos de los cristales (triangulares, tetraédricos u octaédricos) también ocurrirían en los vidrios, estando la diferencia en la orientación relativa del poliedro que sería variable en los vidrios, dando origen a una estructura no periódica. Por ejemplo, las formas cristalinas del SiO_2 contienen a las formas tetraédricas del SiO_4 ensambladas (o unidas) en las esquinas, y se suponía que esto también debía predominar en los vidrios de SiO_2 [2].

El aspecto más importante de acercamiento que trascendió lo fundamental de sus reglas para la formación del vidrio era que un arreglo no periódico de átomos podría ser logrado solamente como un resultado de la incorporación de las variaciones en los ángulos de enlace (para dos dimensiones) o ángulos de enlace o ángulos diedros (el ángulo relativo) para tres dimensiones. De esta manera, puede ser construida una red al azar continua, en la que el

acercamiento de átomos con una proximidad menor que la longitud del enlace normal puede ser evitado (anulado) de tal modo que las energías de repulsión se minimizan así como la energía interna total.

La diferencia en estructuras para las formas cristalinas y vítreas de un óxido bi-dimensional hipotético [27], A_2O_3 , se muestra en la figura 1.7 en que cada oxígeno es una esquina angulosa (o pronunciada) por dos triángulos de AO_3 .



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 1.7 Esquema de la representación bi-dimensional de la estructura de:

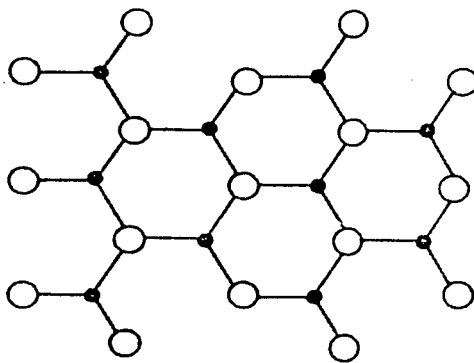
- a) Un compuesto cristalino hipotético A_2O_3 .
- b) El modelo de Zachariasen para la forma vítrea del mismo compuesto.

Esto se opone al caso mostrado en la figura 1.8 que es para el óxido cristalino bi-dimensional hipotético AO , donde cada oxígeno es una esquina pronunciada por tres triángulos de AO_3 ; el desorden estructural no puede ser introducido como en la figura 1.7a simplemente por la distorsión del enlace-ángulo sin incrementar considerablemente la energía interna. El estado amorfo, representado por una red al azar continua, es metaestable ya que para que se lleve a cabo la cristalización, debe ocurrir un rearrreglo topológico substancial de las unidades estructurales (teniendo una energía de activación grande).

Basado sobre estos y en argumentos similares, Zachariasen propuso cuatro reglas que un óxido debe cumplir (o satisfacer) si es que éste forma un vidrio:

- 1.-Un átomo de oxígeno no puede unirse a más de dos átomos A.
- 2.-El número de átomos de oxígeno que rodean a un átomo A debe ser pequeño (tres o cuatro átomos).
- 3.- El oxígeno poliedro comparte esquinas entre sí, no comparte bordes o caras.
- 4.- Al menos tres esquinas en cada oxígeno poliedro deben compartirse si la red es tridimensional [2].

Así los óxidos del AO y A_2O no deberían, y de hecho no forman vidrios [27]. Las reglas son satisfechas para los óxidos de la forma A_2O_3 con tal de que los oxígenos formen triángulos alrededor de cada átomo A, y para los óxidos de la forma AO_2 y A_2O_5 si los oxígenos forman tetraedros.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 1.8. Representación esquemática bi-dimensional de la estructura del compuesto cristalino hipotético AO .

Cooper [27] ha señalado que las reglas de Zachariasen están basadas más en fundamentos *topológicos* que en fundamentos energéticos, encontrándose desde octaedros regulares que comparten esquinas o cubos que sólo pueden formar un cristal como series periódicas, residuos triangulares y la coordinación tetraédrica de oxígenos sobre átomos A, los únicos contendores para las formaciones del vidrio. Demostró además que la regla 3 es redundante o inoperativa

(dependiendo del ejemplo usado). Considera primeramente triángulos que comparten más de un borde, o un tetraedro que comparte más de una cara o dos bordes, estos casos violan la regla 1, haciendo así innecesaria la regla 3. Los triángulos que comparten un borde y una esquina, y un tetraedro que comparte más de una cara o dos bordes, ambas forman cadenas infinitas (o vueltas) que pueden fácilmente ser formadas en una serie no periódica. Alternativamente un tetraedro que comparte un borde y las dos esquinas opuestas son equivalentes topológicamente a una sola esquina que comparte un solo tetraedro que puede por consiguiente formar una estructura al azar. Estos dos ejemplos muestran que las estructuras al azar pueden resultar aún cuando la regla 3 se viola, y que no debe ser considerada por consiguiente [2].

La discusión hasta ahora se ha centrado en la facilidad para la formación del vidrio a partir de sustancias de óxido simples conocida como formadores de red. Zachariasen también modificó las reglas originales para tomar en cuenta a los vidrios complejos que además contienen óxidos en la formación no vítrea. Las reglas modificadas son:

1. Una proporción alta de los cationes (o formación de la red) son rodeados por un tetraedro o triángulos de oxígeno
- 2.- El poliedro del oxígeno sólo comparte esquinas entre sí.
- 3.- Algunos átomos de oxígeno están ligados sólo a dos cationes; y no forman enlaces adicionales con cualesquiera otros cationes.

Estas reglas implican que los vidrios de óxido deben contener proporciones substanciales de cationes en la formación vítrea, u otros cationes que pueden substituirse isomorfamente (es decir Al por Si). Cualesquiera otros cationes (es decir Na) que estén presentes son los llamados modificadores de la red, ya que rompen la red aleatoria continua conectada perfectamente de otra forma. Si consideramos el caso de la suma de Na_2O a SiO_2 , la acción del modificador es separar la red continua de silicio, introduciendo oxígenos que se encuentran en el aire.

Las reglas de Zachariasen son sólo aplicables a vidrios de óxidos, aunque el concepto de la estructura de un sólido covalente amorfo como el descrito por una red aleatoria continua es de aplicabilidad general. Las reglas no son aplicables a otros sistemas en formación vítrea, tales como vidrios metálicos, vidrios orgánicos o vidrios iónicos, en los cuales el enlace covalente direccional no es predominante, el modelo de red aleatoria continua es inapropiado, *pero no* para otros sistemas inorgánicos de enlace covalente, tales como los vidrios *calcogenoides*, que

contienen Se [2].

2.1.4 Estructura Microscópica.

A continuación mencionaremos una variedad de técnicas experimentales que pueden usarse para comprender la estructura de corto alcance en los materiales vítreos. La determinación de la estructura de los sólidos amorfos es una tarea excepcionalmente difícil, y es necesario realizar varias técnicas experimentales para determinarla [14].



a)



b)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 1.9 Patrones de difracción de electrones del hierro que corresponden a arreglos de tipo: a) amorfo y b) cristalino (Ichikawa, 1973).

Las técnicas de la difracción convencionales que usan rayos X, neutrones o electrones son las más convenientes, pueden dar más información acerca del *orden local* en la estructura, y posiblemente con la ayuda de los estudios de modelos se obtiene el *orden de medio alcance*. Los experimentos por difracción de rayos X en los vidrios han demostrado que exhiben un patrón de anillos difusos, característicos de los líquidos, y que inclusive a bajas temperaturas no presentan el tipo de patrón que se observa en los sólidos. La estructura de los sólidos amorfos

es, sin embargo, *aperiódica* dando origen a la difusión en los patrones de difracción (fig.1.9), en lugar de las marcas nítidas o anillos característicos de los sólidos cristalinos (o policristalinos).

Por consiguiente, se ha llegado a la conclusión de que aunque tengan apariencia externa de sólidos, los vidrios se encuentran en desorden a escala atómica [8].

2.2 La ley de Gibbs-DiMarzio.

El modelo teórico de Gibbs-DiMarzio propone una teoría para entender la temperatura de la transición vítrea T_g , y como se verá posteriormente, tiene un papel fundamental en esta tesis, ya que experimentalmente se observa que una versión semi-empírica modificada de dicho modelo permite explicar el cambio de T_g en función de la concentración de impurezas que se le agregan al vidrio. Originalmente, el modelo de Gibbs-DiMarzio se planteó para estudiar T_g en polímeros, y ver como varía esta temperatura en términos de la cantidad de moléculas que interconectan las cadenas poliméricas [23]. La teoría de Gibbs y DiMarzio de la transición vítrea estaba basada más bien en principios del equilibrio que en la aproximación cinética. Ellos mostraron que ciertas colecciones de moléculas tienen equilibrio en una fase amorfa a todas las temperaturas. El modelo era de cadenas largas de polímeros que tenían diferentes grados de polimerización y flexibilidad. El mecanismo para la relajación de tensión se suponía que era cambiando de una cadena a otra con diferente flexibilidad, para que esto ocurra, debe haber suficiente energía térmica para que los enlaces roten en la cadena y bastante volumen libre tal que los átomos en la cadena tengan un sitio al cual moverse. En otras palabras, el cambio de cadenas ocurriría cuando otras configuraciones sean accesibles al sistema o la entropía configuracional sea más grande que cero. El modelo predice una energía mínima para la estructura considerando el volumen libre y las energías de enlace que dependen de la curvatura de los enlaces. Gibbs y DiMarzio aplicaron con éxito este modelo para explicar la tendencia de T_g en los polímeros [23]. DiMarzio más tarde adaptó esta teoría para la transición vítrea para tener en cuenta el efecto de los conectores de cadena en la temperatura de transición vítrea, y sugirió que

$$T_g = \frac{T_0(0)}{1 - \kappa X}, \quad (2.7)$$

donde T_g es la temperatura de transición vítrea de los conectores de las cadenas en el vidrio en grados Kelvin, T_0 es la temperatura de transición vítrea cuando no hay inter-conectores entre cadenas poliméricas, κ es una constante y X es la densidad de los conectores (definida como la fracción de unidades que están conectadas a más de dos unidades).

El modelo de DiMarzio trabaja bien con cadenas largas, sin embargo, los supuestos mecanismos de relajación de tensión parecerían ser inaplicables para los vidrios con un alto grado de conectores de cadenas. Sin embargo, en estudios posteriores experimentales, se encontró que modificando la ecuación de Gibbs-DiMarzio para incluir a los conectores de cadenas en términos del llamado número de coordinación promedio, se podían explicar de manera empírica los resultados de la variación de T_g con la concentración de impurezas en vidrios calcogenoides.

Para utilizar la relación de Gibbs-DiMarzio para estimar la temperatura de transición vítrea T_g , se propuso redefinir X para ser igual al número de coordinación promedio de los átomos conectores en la cadena polimérica menos el número de coordinación de la cadena principal, es decir,

$$X = \langle r \rangle - 2, \quad (2.8)$$

Con esta definición, se reescribe la ecuación de Gibbs-DiMarzio como

$$T_g = \frac{T_0(0)}{[1 - \beta(\langle r \rangle - 2)]} \quad (2.9)$$

Notar que, de acuerdo a esta definición, X no es más grande que el número de unidades de conectores de cadena expresado como una fracción de las unidades totales. Por lo tanto, la constante κ de Gibbs-DiMarzio ha sido cambiada por una nueva constante. β Para ser físicamente significativa, se reconoce que $\beta(\langle r \rangle - 2)$ se encuentra entre 0 y 1.

En el transcurso de esta tesis, se verá que esta ecuación puede obtenerse mediante un método estadístico, incluyendo el valor de la constante β en términos de las valencias de los elementos químicos que conforman el vidrio. En el capítulo siguiente, se verá que esta ecuación puede obtenerse mediante un método estadístico que ha sido desarrollado recientemente, y que permite obtener varias propiedades en sistemas calcogenoides.

Capítulo 3

Método de la Matriz Estocástica

3.1 Crecimiento Mediante Aglomeración.

Uno de los aspectos más estudiados y menos entendidos en el estudio del proceso de la formación del vidrio, es la variación de la temperatura vítrea al agregar impurezas en los vidrios. Este fenómeno justamente fue el que permitió a los antiguos fenicios el descubrimiento del vidrio que actualmente se utiliza para la elaboración de ventanas, vasos, objetos decorativos y otros artículos de utilidad doméstica. Este tipo de vidrio está compuesto principalmente por arena u óxido de silicio SiO_2 .

La temperatura a la cual se produce la transición vítrea del óxido de silicio (SiO_2) es de unos 1500°C , inalcanzables para los hornos fenicios de aquella época. Pero si se añaden impurezas de sosa Na_2O , la temperatura necesaria baja hasta unos 550°C [15], obtenidos más fácilmente en un horno construido a base de barro o piedra.

En este trabajo consideramos la formación del sólido a través de la apilación sucesiva de capas de átomos sin tomar en cuenta la velocidad de enfriamiento como un parámetro fundamental. Por otro lado observamos la diferencia en el tiempo requerido para la formación de un enlace y de un sólido. Así mismo suponemos que el sistema está gobernado por la entropía de diversas formas y las energías de los enlaces entre los átomos.

En la necesidad de entender y luego poder explicar este proceso, se desarrolló últimamente el método de la matriz estocástica, el cual ha sido aplicado a una variedad de sistemas físicos [24]. Nosotros haremos uso de este método, el cual permitirá modelar las consecuencias de las

impurezas en vidrios, así como otras propiedades de la transición vítrea [24].

Empezaremos explicando el modelo recordando que el vidrio se forma al enfriarse una mezcla líquida. A nivel atómico esto significa que la velocidad de los átomos se reduce progresivamente, permitiendo el enlace químico entre ellos y formando agregados atómicos. Por ejemplo, en los vidrios calcogenoides, llamados así por estar formados por los elementos calcógenos del grupo VI de la tabla periódica, tales como el selenio Se, el azufre S y el telurio Te, al mezclarse con impurezas de elementos de otros grupos, forman enlaces altamente *direccionales*. En la figura 2.1 aparecen estos enlaces en un vidrio de selenio con impurezas de germanio.

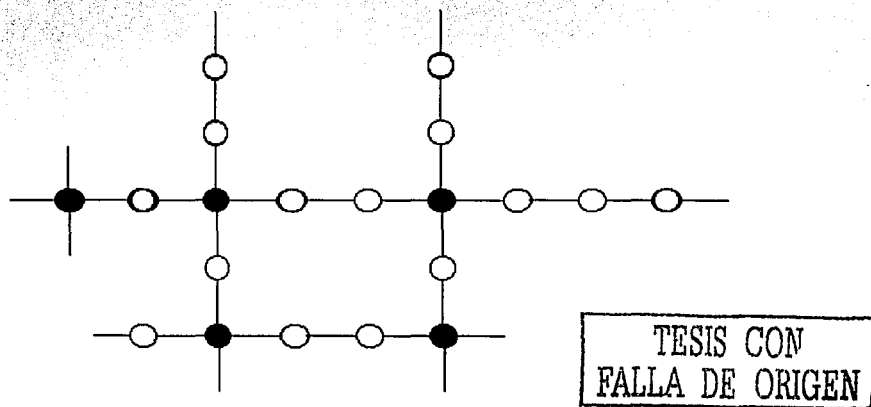


Figura 2.1 Esquema gráfico del vidrio Ge_xSe_{1-x} , donde los átomos de selenio Se son los círculos blancos, y los átomos de germanio Ge son los círculos negros.

El objetivo del método estocástico es describir el proceso de crecimiento de estos agregados al formar los sólidos, los cuales a su vez forman al vidrio. Cuando todos los átomos se encuentren en agregados se producirá la transición vítrea, y la temperatura a la cual suceda esto corresponderá a la temperatura de transición vítrea T_g .

3.1.1 Descripción del Modelo de Aglomeración Mediante el Método Estocástico.

La idea fundamental al usar el MME es pensar que el *sólido* se construye por la aglomeración de átomos o moléculas que se encuentran libres con movimiento al azar, y en un principio se encuentra en la *fase líquida* a una temperatura T mayor que la temperatura de fusión T_f .

La aplicación del método se basa en la suposición de que hay dos tiempos fundamentales en el proceso de aglomeración. Estos tiempos son: 1) el tiempo para que un enlace llegue al equilibrio termodinámico que es del orden de 10^{-12} s, y 2) el tiempo necesario para que el sólido llegue a su configuración final que puede ser de *horas, días o incluso años*.

La idea básica de la matriz estocástica (que denotaremos por M), es que podemos modelar el crecimiento de un cúmulo mediante la aplicación sucesiva de esta matriz a un vector inicial arbitrario \mathbf{v}_0 que describe la superficie de un agregado atómico [17]. Después de aplicar j veces la matriz, la configuración resultante del borde está dada por:

$$\mathbf{v}_j = M^j \mathbf{v}_0. \quad (3.1)$$

La configuración final dependerá sólo de los eigenvectores y eigenvalores de la matriz estocástica, es decir, el vector resultante puede expresarse en términos de estos eigenvectores:

$$\mathbf{v}_j = \sum_i c_i \lambda_i^j \mathbf{e}_i, \quad (3.2)$$

donde $c_i \mathbf{e}_i$ son los eigenvectores de M correspondientes al eigenvalor λ_i , y c_i representa las proyecciones de \mathbf{v}_0 sobre los eigenvectores.

Como las columnas de la matriz están normalizadas a uno puede demostrarse que por lo menos hay un eigenvalor igual a uno y los otros eigenvalores en general pueden ser complejos, teniendo su parte real siempre menor o igual a uno. Por lo tanto, sólo los eigenvectores de magnitud uno permanecerán después de aplicar varias veces la matriz M , y sólo estos eigenvalores tienen interés [29].

Para un sistema particular, es necesario tener información acerca de los factores que determinan el sólido amorfo durante el proceso en formación, tales como las concentraciones químicas, los números de coordinación o las energías de enlace entre las unidades fundamentales. Con es-

tos elementos es posible definir diferentes formas en la superficie y las reglas de transformación al agregar cualquiera de las unidades.

Ahora mostraremos un modelo de la transición vítrea que describe la aglomeración y el crecimiento de la formación de grupos a la red covalente. La creación de nuevas capas de átomos en los bordes de los grupos es tratada en una forma probabilística como una transformación lineal (codificada en lo que es llamada la matriz estocástica) de un vector cuyas componentes representan la distribución de probabilidad de diferentes sitios encontrados en la superficie [24]. El modelo reproduce la *ecuación modificada* de Gibbs-DiMarzio con un sistema paramétrico que es comparable al sistema observado experimentalmente en muchos vidrios calcogenoides.

Para describir el crecimiento de un agregado, observamos que los nuevos átomos se adhieren siempre a la superficie de éste [34]. En la figura vemos un agregado típico de $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ en donde se puede observar que existen cuatro clases de sitios en la superficie: 1) donde se colocan átomos de selenio con una valencia libre (denotado por u), 2), 3) y 4) donde se colocan átomos de germanio con una, dos o tres valencias libres (v, w, t).

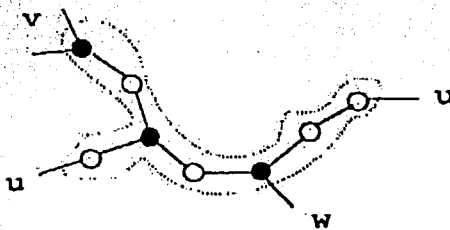


Figura 2.2 Agregado típico de un sistema binario $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ con cuatro tipos de sitios en la superficie, representada por la línea punteada.

Cada vez que un nuevo átomo se une al agregado, cambiará el número de sitios u, v, w, t disponibles. Una manera útil de representar el estado de la superficie consiste en construir un vector $P=(P_u, P_v, P_w, P_t)$, que tenga como componentes la fracción de sitios de cada tipo. Al llegar un nuevo átomo, éste producirá una nueva superficie representada por

$$P' = (P'_u, P'_v, P'_w, P'_t).$$

Es aquí donde entra el elemento estocástico; si consideramos a las fracciones de sitios en la superficie como probabilidades, veremos cómo cambian éstas a medida que el agregado crece. Esto lo calcularemos pensando en que la probabilidad de formar un enlace entre un sitio del agregado y un átomo libre depende de tres factores:

Uno, la probabilidad de ver a determinado sitio en la superficie, dado por

$$P = (P_u, P_v, P_w, P_t).$$

El segundo son las concentraciones x y $1 - x$ de los átomos libres de cada tipo en el líquido, y el tercero es un factor que depende de la probabilidad de formar el enlace.

Este tercer factor a su vez depende de la energía que se necesita para formar un enlace químico entre los dos átomos y las diferentes maneras en que se pueda realizar.

El término energético está dado por el *factor de Boltzmann* cuyo uso [18], proveniente de la termodinámica en equilibrio, puede justificarse mediante la observación de que el tiempo en el cual se forma el enlace es mucho más breve que los otros mecanismos de relajación en el material.

Por ejemplo, si la energía de formación de los enlaces Se-Se y Ge-Ge es U y V respectivamente (aquí suponemos que no existen enlaces de Ge-Ge por tener un costo energético demasiado alto), la probabilidad de que un átomo de selenio se una a la superficie es dada por:

$$P'_u = 2(1 - x)e^{\frac{-U}{kT}} P_u + 2(1 - x)e^{\frac{-V}{kT}} P_v + 2(1 - x)e^{\frac{-V}{kT}} P_w + 2(1 - x)e^{\frac{-V}{kT}} P_t, \quad (3.3)$$

donde el número 2 proviene de las maneras equivalentes en las cuales un selenio libre se puede unir a la superficie.

Se pueden encontrar expresiones análogas para P'_v , P'_w y P'_t y este proceso puede escribirse en la forma matricial de la siguiente forma [21],

$$\begin{pmatrix} P'_u \\ P'_v \\ P'_w \\ P'_t \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2(1-x)e^{\frac{-U}{k_B T}} & 2(1-x)e^{\frac{-V}{k_B T}} & 2(1-x)e^{\frac{-Y}{k_B T}} & 2(1-x)e^{\frac{-Z}{k_B T}} \\ 0 & 0 & 2(1-x)e^{\frac{-Y}{k_B T}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2(1-x)e^{\frac{-Z}{k_B T}} \\ 4xe^{\frac{-U}{k_B T}} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_u \\ P_v \\ P_w \\ P_t \end{pmatrix}$$

Ya que el vector P' debe estar normalizado, la matriz anterior deberá tener sus columnas normalizadas a uno, de modo que represente una transformación de probabilidades.

Después de la normalización, la matriz tiene la siguiente forma:

$$M = \begin{pmatrix} 1-A & 1 & 1/2 & 1/2 \\ 0 & 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/2 \\ A & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \text{ donde } A = \frac{2x\phi}{(1-x) + 2x\phi}, \quad (3.4)$$

y ϕ es un parámetro definido por $\phi = e^{U-V/k_B T}$. Ahora el proceso de crecimiento se describe mediante la aplicación sucesiva de la matriz M sobre un vector inicial arbitrario:

$$P' = MP. \quad (3.5)$$

La configuración final estable de la superficie está dada por el límite al cual tiende P' para n grande. Calcularemos este límite utilizando la matriz estocástica, siendo esta una matriz con todas sus columnas normalizadas a uno. Una propiedad muy importante de ella es que tiene al menos un *eigenvalor con norma uno*, mientras que los otros tienen norma menor que uno. Basándonos en este hecho, si P se descompone en los vectores propios de M , es fácil demostrar que para n grande [22].

$$P' = e_1,$$

siendo e_1 el eigenvector de M con eigenvalor uno. En nuestro ejemplo, su valor es,

$$e_1 = (4, A, 2A, 4A)/(7A + 4),$$

este valor es la *proporción de equilibrio* al cual tienden los agregados al crecer.

Hemos observado que mediante la matriz estocástica podemos describir el crecimiento del vidrio a través del apilamiento de capas hasta llegar a formar la superficie o borde del vidrio.

3.2 Condición de la Transición Vítrea.

A la condición de la sección anterior, todavía debemos imponer la restricción de que la proporción de elementos químicos en el agregado debe ser igual a la preparada en la muestra, puesto que de otro modo se observaría una composición diferente en la fase líquida y sólida de la sustancia. La cantidad de selenio dada por la terminación P_u en e_1 debe ser igual a $1 - x$, llegando a la siguiente ecuación,

$$\frac{x}{1-x} = A \rightarrow \frac{1-x}{2(1-2x)} = \phi. \quad (3.6)$$

Esta ecuación es una relación entre la concentración de especies atómicas, las energías de enlace y la temperatura a la cual los agregados pueden crecer cumpliendo con las restricciones impuestas. A esta temperatura la identificamos con T_g .

Para usar la ecuación encontrada, primero debemos evaluar el parámetro libre $U - V$, el cual nos da una estimación de la diferencia entre las energías de enlace. Para ello observamos que en la ecuación anterior, el vidrio de selenio puro ($x = 0$)

$$U - V = -kT_g(x = 0)\ln 2.$$

Por otra parte de los datos experimentales, para $x=0$, se obtiene que

$$-k_B T_g(0) = -0.018eV.$$

Entonces,

$$U - V = -k_B T_g(0) = -0.018eV.$$

la temperatura de transición vítrea del selenio sin impurezas es de 316 K.

Si utilizamos la expresión obtenida para $U - V$, entonces $\phi = 2^{\frac{-T_g(0)}{T}}$, por lo cual para $x \ll 1$ tenemos,

$$T_g(x) = \frac{T_g(0)}{1 + (1/\ln 2) \ln(1-x)} \approx \frac{T_g(0)}{1 - \beta(\langle r \rangle - 2)}, \quad (3.7)$$

siendo $\beta = 1/2 \ln 2 = 0.74$ y $\langle r \rangle = 2(1-x) + 4x$ el número de coordinación promedio de los átomos en la red.

La ecuación corresponde a la ley modificada de Gibbs-DiMarzio, la cual es una ley empírica que ha sido observada en los vidrios calcogenoides [23]. Nuestro método ha producido esta ecuación de un modo muy simple. El valor de la constante β predicho con el método es similar al valor $\beta = 0.74$ observado experimentalmente. El origen de esta constante es el logaritmo de la razón entre la valencia del germanio (4) y del selenio (2).

Más aún, dado el carácter topológico de esta constante, podemos esperar que vidrios con diferentes tipos de átomos pero con valencia cuya razón sea dos, tengan la misma β . Esta predicción puede ser verificada en la tabla que presentamos a continuación, donde aparece la β experimental encontrada para diversos sistemas [32]. También incluimos los resultados para otros sistemas que tienen un radio entre valencias de 3/2, lo cual sugiere que existe cierta universalidad en este resultado, ya que observamos que en este caso, β puede encontrarse de esta forma: $\frac{1}{\ln \frac{4}{3}} = 2.47$

| Sistema | β | Razón de Valencias | Referencia |
|------------------------------|---------|--------------------|------------|
| $\text{Ge}_x\text{Te}_{1-x}$ | 0.74 | 4/2 | [35] |
| $\text{Si}_x\text{Te}_{1-x}$ | 0.70 | 4/2 | [36] |
| $\text{Si}_x\text{Se}_{1-x}$ | 0.81 | 4/2 | [37] |
| $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$ | 0.73 | 4/2 | [38] |
| $\text{Ga}_x\text{Te}_{1-x}$ | 2.69 | 3/2 | [41] |
| $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$ | 2.32 | 3/2 | [40] |

Tabla 2.1. Los valores experimentales de β para diferentes compuestos.

Ahora se debe encontrar una extensión de los resultados para dos tipos de átomos diferentes, con valencias arbitrarias [30].

Podemos considerar un caso general para sistemas binarios, con estados 1 y 2, con concentraciones c_1 y c_2 , valencias m_1 y m_2 , exponentes de Boltzmann $\epsilon = \epsilon_{11}$, $\eta = \eta_{12}$ y $\alpha = \alpha_{22}$. La matriz de evolución será:

$$M = \begin{pmatrix} \frac{m_1(1-c_2)e^{-\epsilon}}{m_1(1-c_2)e^{-\epsilon}+m_2c_2e^{-\eta}} & \frac{m_1(1-c_2)e^{-\eta}}{m_1(1-c_2)e^{-\eta}+m_2c_2e^{-\alpha}} \\ \frac{m_2c_2e^{-\eta}}{m_1(1-c_2)e^{-\epsilon}+m_2c_2e^{-\eta}} & \frac{m_2c_2e^{-\alpha}}{m_1(1-c_2)e^{-\eta}+m_2c_2e^{-\alpha}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{m_1(1-c_2)}{m_1(1-c_2)+m_2c_2\xi} & \frac{m_1(1-c_2)\xi}{m_1(1-c_2)\xi+m_2c_2\mu} \\ \frac{m_2c_2\xi}{m_1(1-c_2)+m_2c_2\xi} & \frac{m_2c_2\mu}{m_1(1-c_2)\xi+m_2c_2\mu} \end{pmatrix},$$

con $\xi = e^{\epsilon-\eta}$ y $\mu = e^{\epsilon-\alpha}$. El eigenvector asintótico es

$$v^\infty = \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \end{pmatrix}^\infty = \begin{pmatrix} M_{12} \\ M_{21}+M_{21} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{m_1^2(1-c_2)^2\xi+m_1m_2c_2(1-c_2)\xi^2}{m_1^2(1-c_2)^2\xi+m_2^2c_2^2\xi\mu+2m_1m_2c_2(1-c_2)\xi^2} \\ \frac{m_2^2c_2^2\xi\mu+m_1m_2c_2(1-c_2)\xi^2}{m_1^2(1-c_2)^2\xi+m_2^2c_2^2\xi\mu+2m_1m_2c_2(1-c_2)\xi^2} \end{pmatrix}. \quad (3.8)$$

La condición de no fluctuación nos conduce a la ecuación (escribiremos c por c_2)

$$c(1-c) [m_1^2 - m_1m_2\xi - c(m_1^2 - 2m_1m_2\xi + m_2^2\mu)] = 0.$$

Las soluciones son $c=0$, $c=1$ y la no trivial que asociamos al estado vítreo,

$$c = \frac{m_1^2 - m_1m_2\xi}{m_1^2 + m_2^2\mu - 2m_1m_2\xi}. \quad (3.9)$$

Esto conduce a los resultados para el caso del AsSe ($m_1 = 2$, $m_2 = 3$),

$$c = \frac{4 - 6\xi}{4 + 9\mu - 12\xi},$$

y para el caso del GeSe ($m_1 = 2$, $m_2 = 4$),

$$c = \frac{1 - 2\xi}{1 + 4\mu - 4\xi},$$

En el límite de la pequeña concentración de modificadores, $c \rightarrow 0$, $T \rightarrow T_{g_0}$, tenemos $\xi = e^{(E_{11}-E_{12})/kT_{g_0}} = \frac{m_1}{m_2}$ y

$$E_{11} - E_{12} = kTg(0) \ln \left(\frac{m_1}{m_2} \right). \quad (3.10)$$

Estaremos interesados en el comportamiento de $\left(\frac{\partial T}{\partial c} \right)$ con bajas concentraciones de modificadores [16]. Cuando $c \rightarrow 0$,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial c} \right)_{c \rightarrow 0} = \frac{Tg(0)}{\ln \left(\frac{m_2}{m_1} \right)}.$$

Observamos que para bajas concentraciones de impurezas, esta ecuación coincide la ecuación modificada de Gibbs-DiMarzio la cual describe adecuadamente la variación de la temperatura de transición vítrea. Por el contrario, al aumentar la concentración de las impurezas esta ecuación ya no es correcta y debemos buscar otra ecuación que nos puede explicar el comportamiento de la variación de la temperatura de la transición vítrea con respecto a la concentración [31]. En el capítulo siguiente, veremos que mediante una modificación de los argumentos presentados, el método estocástico permite obtener una ecuación que funciona en este límite.

Capítulo 4

Variación de la Temperatura de Transición en $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$.

4.1 Introducción.

En el capítulo anterior, se vió que el modelo estocástico permite entender el efecto que se da, en las propiedades de la transición vítrea al agregar impurezas en los vidrios. En particular, se vió que para las concentraciones bajas de modificadores, se sigue la ley de Gibbs-DiMarzio. Como veremos en este capítulo, los datos experimentales no se ajustan a dicha ley para las concentraciones mayores de modificadores. Aparte en la presente tesis se demostrará que el método estocástico puede adaptarse para explicar esta discrepancia. Para ello, se considerará como *hipótesis* básica de trabajo, que cuando existen muchas impurezas, *los átomos sueltos de los elementos químicos* no son las unidades básicas de aglomeración, sino que las unidades de las cuales se forma el vidrio, son *estructuras sencillas de varios átomos*, que se encuentran previamente formadas en el líquido que dá lugar al vidrio. Estas estructuras, se aglomeran como si tuvieran valencias efectivas diferentes a las de los átomos sueltos. En particular, estudiaremos con detalle el sistema $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$.

Empezaremos notando que la ley de Gibbs-DiMarzio puede escribirse de una manera más conveniente para el caso de un sistema como el $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$, y con el fin de compararlo con el experimento,

$$T_g(x) = \frac{T_g(0)}{1 - \beta(4x + 2(1-x) - 2)} \approx \frac{T_g(0)}{1 - \beta(2x)} \quad (4.1)$$

Para $x \ll 1$, usamos un desarrollo en la serie de Taylor,

$$T_g(x) = T_g(0)(1 + 2\beta x). \quad (4.2)$$

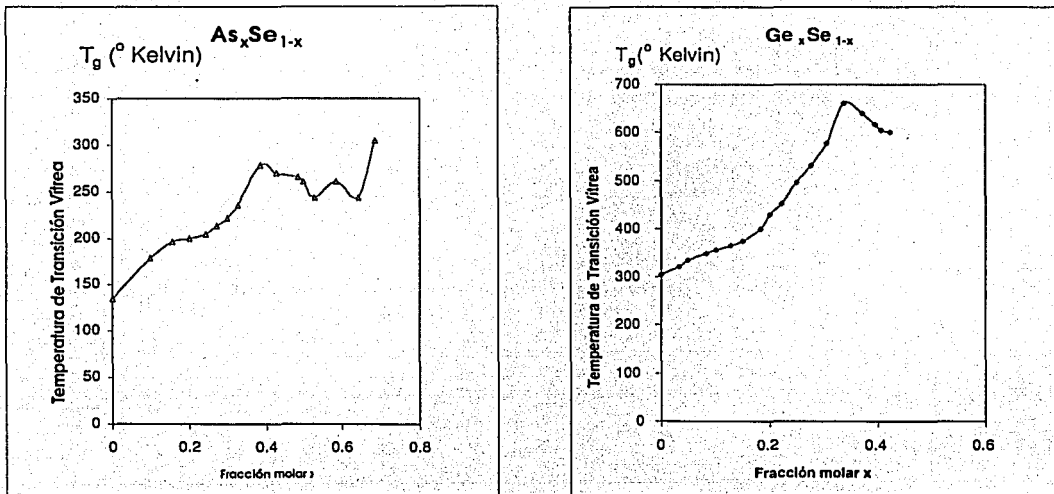


Figura 3.1 Temperatura de la transición vítrea de los sistemas: As_xSe_{1-x} y Ge_xSe_{1-x} en dependencia de la fracción molar x , ambas curvas son resultados experimentales tomadas de [26]

Derivando esta ecuación con respecto a x , obtenemos la variación de $T_g(x)$,

$$\left(\frac{dT_g(x)}{dx}\right)_{\text{teórica}} = 2\beta T_g(0) = \frac{T_g(0)}{\ln\left(\frac{4}{2}\right)} = 1.44T_g(0), \quad (4.3)$$

donde el valor de $1.44 T_g(0)$ es el valor teórico de la pendiente.

El origen de esta constante es el logaritmo de la razón entre las valencias del germanio y el

selenio, como se vió en el capítulo anterior. El valor experimental de la pendiente es

$$\left(\frac{dT_g(x)}{dx}\right)_{\text{experimental}} = 2\beta_0 T_g(0) = 2(0.73)_0 T_g(0) = 1.46 T_g(0), \quad (4.4)$$

de acuerdo con los datos experimentales [26] en el sistema $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ que se muestran en la figura 3.1.

De lo anterior, se observa que cuando la concentración de impurezas de germanio en el vidrio puro de selenio tiende a cero, el método de la matriz estocástica funciona para explicar el comportamiento de la temperatura de la transición vítrea T_g .

Mientras que, cuando el contenido de germanio excede la concentración $x = 0.33$, la variación de la temperatura de la transición vítrea T_g con respecto a la concentración cambia drásticamente. Esto se puede ver en la región cercana a $x = 0.33$, donde se observa un pico en dicha gráfica (correspondiente a un máximo) que no se puede explicar con el MME [25].

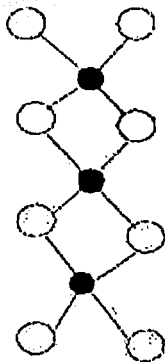
Análogamente, los resultados experimentales [26] para $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$, T_g presentan un pico alrededor de $x = 0.4$, como se observa en la figura 3.1. En principio, estos resultados no podrían obtenerse directamente mediante la ley de Gibbs-DiMarzio.

Sin embargo, las mediciones de la dispersión de neutrones [26] y de rayos X, así como los estudios del espectro Raman e infrarojo [26] han demostrado que el orden de corto alcance en los sistemas de formación vítrea como $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ o $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$, está dado por átomos de selenio conectados como cadenas y unidades estructurales $\text{AsSe}_{3/2}$ y $\text{GeSe}_{4/2}$, en el rango de composición de $0 \leq x < 0.4$ ó $0 \leq x < 0.33$. Para estas concentraciones, en el líquido, los átomos de germanio, arsénico y selenio están casi sin enlaces entre ellos, y por eso podemos considerar como unidades básicas de aglomeración a dichos átomos. Así, se han encontrado iguales números de coordinación en éste como en aquel rango de la formación vítrea, el número de coordinación 3 para el As, 4 para el Ge y 2 para los átomos de Se.

En los límites de concentración $0.4 < x < 0.7$ para el $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$, y $0.388 < x < 0.417$ para el $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$, existe en el líquido cierta aglomeración de átomos, en unidades básicas diferentes [26], las cuales hacen que el número de enlaces de dichas unidades sea diferente de las valencias atómicas. En la siguiente sección, veremos cuales pueden ser dichas unidades, y se mostrará que usando estas hipótesis, puede explicarse la caída de T_g usando el método de aglomeración estocástica.

4.2 Unidades Estructurales Básicas

Cuando $x = 1/3$, se deduce que la estructura formada por Ge y Se tiene la configuración que se muestra en la figura 3.2, donde cada átomo de Ge está rodeado por cuatro átomos de Se y cada átomo de Se se une con dos átomos de Ge, según indica la fórmula química.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.2 Estructura vítrea con unidades estructurales de ($GeSe_2$)

Para concentraciones mayores a $x > 1/3$, en la fase líquida se ha encontrado [27] que los átomos de Ge están unidos a los átomos de Se, formando unidades estructurales de $GeSe_2$. Entonces, esta situación es radicalmente diferente al caso en el cual x es cercano a cero, puesto que para bajas concentraciones de Ge, no se forman estas unidades estructurales. Por esto sería razonable suponer que la aglomeración no se produce, para $x > 1/3$, partiendo de átomos aislados, sino de configuraciones que ya existen previamente en el líquido. La pregunta clave aquí es ¿cuáles son las unidades de aglomeración? Para contestar a esta pregunta, realizaremos los siguientes razonamientos. En $x = 1/3$, por cada Ge deben existir dos Se, de donde las unidades estructurales deben ser necesariamente agregados del tipo $GeSe_2$ (las llamaremos unidades estructurales del tipo A).

Para representar esta situación, consideraremos que estadísticamente los átomos de Se se juntan con los átomos de Ge sin tener preferencia entre cualquiera de los cuatro enlaces del Ge.

Así, en lugar de representar a un Ge con dos Se, dibujaremos un Ge unido a cuatro mitades de Se. Las representaciones reales y promedio de la unidad estructural (GeSe_2) las denotaremos con la siguiente simbología como se muestran en la figura 3.3, donde cada uno de los enlaces promedio representa medio átomo de Se

Ahora debemos deducir cuáles son las otras unidades que entran en juego cuando empezamos a agregar una concentración mayor de Ge. Si $x > 1/3$, es claro que ahora no todos los Ge pueden rodearse de Se, ya que esto sólo es posible para concentraciones iguales a un tercio. Otra observación importante, es que los enlaces entre los átomos de Ge tienen un costo energético muy alto [27] comparado con los enlaces de Ge-Se, por lo cual podemos pensar que no se formarán enlaces Ge-Ge.



Figura 3.3 Las representaciones: a) real y b) promedio de la unidad estructural de (GeSe_2)

Consideremos ahora que tenemos un líquido con la composición GeSe_2 , y empezamos agregando más Ge, uno a uno. Al unir el primer Ge, uno podría pensar que éste se encuentra libre, y en principio debería juntarse a una unidad del tipo A, como se muestra en la figura.3.4

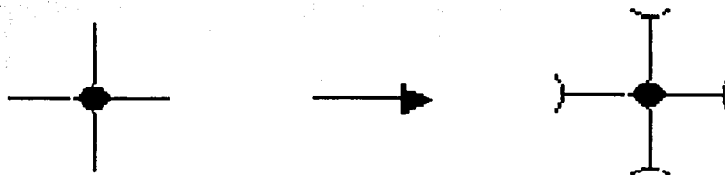


Figura 3.4 Un germanio puro se acerca a una unidad del tipo A.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Sin embargo, sería difícil imaginar que en el líquido casi todos las unidades sean de tipo A, donde un Ge se rodea de dos Se, mientras que por otra parte existen Ge totalmente solos. Así, debemos considerar otras posibilidades. La primera es la más simple, en lugar de pensar que un sólo átomo de Ge se une con una unidad del tipo A, consideramos que en realidad tenemos un Ge rodeado de tres Se que se une a otro Ge rodeado de un sólo Se (ver la figura 3.5 i), de modo tal que la proporción química entre especies se siga respetando. La probabilidad de tener esta configuración, puede sacarse simplemente observando que si en el líquido hay N germanios, entonces la manera en las cuales puede formarse esta pareja estará dada por las combinaciones de N tomadas en dos,

$$C_2^N = \frac{N(N-1)}{2!} = \frac{N^2 - N}{2!} \quad (4.5)$$

La segunda posibilidad, es que el germanio extra que llega para agregarse, en lugar de estar sólo o con un enlace ocupado, pueda tener dos enlaces ocupados. En este caso, para lograr la misma composición del líquido, se requerirá quitarle selenios a dos unidades de GeSe_2 , por lo cual se tendrán dos unidades con tres enlaces ocupados, según se muestra en la figura 3.5 ii). El número de maneras en las cuales puede suceder esto son,

$$C_3^N = \frac{N(N-1)(N-2)}{3!} \approx \frac{N^3}{3!} \quad (4.6)$$

El tercer caso, es que el germanio extra tenga tres enlaces ocupados, para lo cual se requerirá extraerles a tres unidades de GeSe_2 los correspondientes selenios. El número de maneras en que esto puede hacerse es,

$$C_4^N = \frac{N(N-1)(N-2)(N-3)}{4!} \approx \frac{N^4}{4!} \quad (4.7)$$

Ahora bien, si el número de unidades tiende a infinito, la tercera posibilidad debería dominar, ya que va como N^4 , mientras que las otras dos posibilidades van como N^3 , N^2 y N . Este resultado expresa de manera matemática lo que es un hecho intuitivo, es decir, que la posibilidad más probable se da cuando todas las unidades estructurales son iguales (por cada átomo de Ge hay uno y medio de Se que corresponde a la representación promedio de estas unidades estructurales).

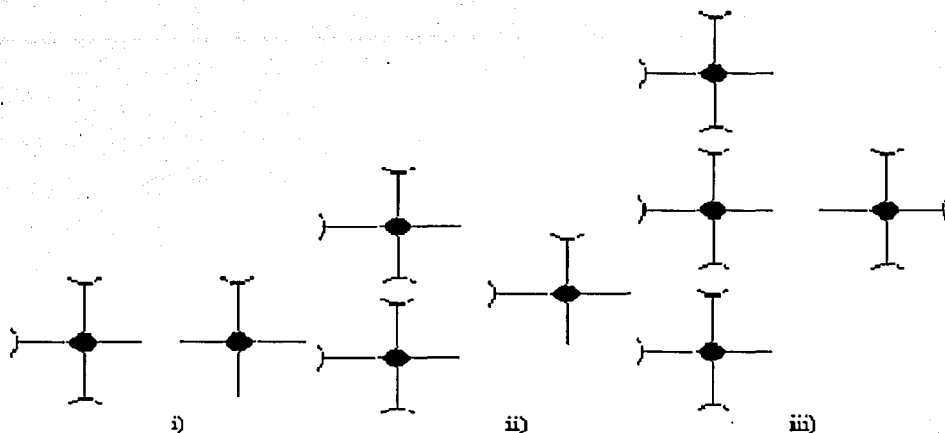


Figura 3.5 Esquema mostrando las diferentes posibilidades que hay para escoger las unidades estructurales del tipo A y del tipo B. i) Dos germanios, uno de ellos con tres enlaces ocupados y el otro con uno solo. ii) Tres germanios, dos de ellos con tres enlaces ocupados y el otro con uno solo. iii) Cuatro germanios, tres de ellos con tres enlaces ocupados y el otro con uno solo.

Sin embargo, los argumentos estadísticos dados, no son los únicos que determinan que unidades estructurales usar, ya que las propiedades químicas de aglomeración también juegan un papel importante. Por esta razón, será la concordancia con los datos experimentales el factor decisivo en escoger las unidades estructurales.

4.3 Aplicación del Método de la Aglomeración Estocástica para

$$x > \frac{1}{3}$$

De acuerdo a lo visto en la sección anterior, haremos uso de los resultados de la teoría estocástica modificada para analizar la variación de la temperatura de la transición vítrea T_g a partir de $x > \frac{1}{3}$. La expresión que usaremos está dada por:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$\frac{dT_g(x)}{dx} = \frac{T_g(x=0)}{\ln\left(\frac{r_B}{r_A}\right)}, \quad (4.8)$$

en donde r_A y r_B son los números de coordinación, siendo las unidades de tipo A las que tienen una concentración mayoritaria, mientras que las de tipo B son las impurezas. Ahora adaptaremos esta fórmula para el caso presente.

En este caso, las valencias corresponden a las valencias efectivas de las unidades estructurales de tipo A y B . Como se vió en la sección anterior, las unidades de tipo A tienen valencia efectiva de cuatro, y las de tipo B su valencia efectiva es de tres. Además, debemos partir de que para $x = 1/3$, la concentración de impurezas de tipo B es cero, pero esta temperatura corresponde a la del pico en T_g , en otras palabras, debemos reemplazar en la ec. [25] $T_g(x=0)$ por $T_g(x=1/3)$. De este modo, la ec. queda como,

$$\frac{dT_g(x)}{dx} = \frac{T_g(x=1/3)}{\ln\left(\frac{3}{4}\right)}. \quad (4.9)$$

De la expresión anterior, se tiene que la parte izquierda de la igualdad puede medirse experimentalmente, mientras que la parte derecha es la obtenida teóricamente.

Primero se observa un hecho notable, y es que la pendiente cambia de signo

$$\frac{dT_g(x)}{dx} = -1.44T_g(x=1/3) < 0. \quad (4.10)$$

Esto concuerda con el hecho experimental de que la temperatura de transición se reduce al agregar más impurezas, si la concentración es mayor a $x = 1/3$. La explicación de este hecho es muy simple. De acuerdo a nuestra teoría, tenemos que

$$\ln\left(\frac{r_B}{r_A}\right) < 0, \quad (4.11)$$

ya que $r_A > r_B$. Si comparamos con el caso en que $x \rightarrow 0$, la situación resulta muy clara. Para este límite, los átomos mayoritarios tenían una valencia pequeña de dos, y las impurezas tenían una valencia mayor, entonces la pendiente resultaba positiva. Para $x > 1/3$ la situación es a la inversa. Las unidades con mayor valencia efectiva son mayoritarias, mientras que las impurezas tienen menor valencia, lo cual produce un cambio de signo en la derivada de $T_g(x)$.

Esto significa físicamente, que en el caso $x \rightarrow 0$, al agregar impurezas aumenta la entropía de la red debido a que una valencia más grande genera más posibilidades de construir la red, produciendo el aumento de la temperatura de transición. Para $x > 1/3$, al introducir impurezas de valencia menor, la entropía de la red baja debido a que las impurezas tienen una valencia menor, bajando así la temperatura de transición.

De acuerdo a los datos experimentales mostrados en la curva de la gráfica del vidrio de $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$, cuando $x > 1/3$ se tiene una pendiente negativa, y en el rango $0.33 < x < 0.39$, obtenemos la siguiente pendiente experimental

$$\frac{\Delta T_g(x)}{\Delta x} = \frac{T_g(x_2 = 0.39) - T_g(x_1 = 0.33)}{x_2 - x_1}, \quad (4.12)$$

luego el valor de ésta es,

$$\frac{\Delta T_g(x)}{\Delta x} = \frac{616\text{K} - 660\text{K}}{0.06} = -733.33 \frac{\text{K}}{\text{at.\% de Ge}}. \quad (4.13)$$

Ahora comparamos la pendiente experimental con la teórica,

$$\left(\frac{dT_g}{dx}\right)_{\text{experimental}} = -745.33 \frac{\text{K}}{\text{at.\% de Ge}}, \quad (4.14)$$

y,

$$\left(\frac{dT_g}{dx}\right)_{\text{teórica}} = -2290.2 \frac{\text{K}}{\text{at.\% de Ge}}, \quad (4.15)$$

la discrepancia entre ellas es de un 200%, lo cual es un error bastante grande, aunque la pendiente tiene el signo correcto. Sin embargo, podemos pensar que ésta es una cota superior, ya que consideramos sólo dos tipos de unidades estructurales. Como se vió en la sección anterior esto representa una aproximación que podría mejorarse incluyendo las otras unidades, lo cual bajaría la temperatura de transición. Por ejemplo, si consideramos ahora que se dá la aglomeración según la opción i) de la sección anterior, entonces tendremos aglomeración entre unidades de cuatro valencias (GeSe_2) con unidades de valencia tres y uno en proporciones iguales, así, podríamos pensar que existe una valencia efectiva de las unidades de tipo B,

$$\langle r_B \rangle = \frac{1}{2}(1+3) = 2. \quad (4.16)$$

De este modo, al aplicar la fórmula de las valencias tendríamos,

$$\left(\frac{dT_g(x)}{dx}\right)_{\text{teórica}} = \frac{Tg(x=1/3)}{\ln\left(\frac{\langle r_B \rangle}{r_A}\right)} = \frac{616}{\ln\left(\frac{2}{1}\right)} \frac{K}{\text{at.\%deGe}}, \quad (4.17)$$

donde

$$\left(\frac{dT_g(x)}{dx}\right)_{\text{teórica}} = -888.70 \frac{K}{\text{at.\%deGe}}. \quad (4.18)$$

El error experimental en este caso sería de un 19%, lo cual mejora la situación. El resultado correcto requiere considerar cada tipo de unidad con sus pesos correspondientes, lo cual necesita de alguna otra clase de análisis, tomando en cuenta factores químicos. Creemos sin embargo, que el resultado es cualitativamente correcto, al predecir de manera adecuada el signo de la pendiente, y el orden de magnitud de la derivada de T_g contra x . El hecho de que la pendiente experimental sea menor que la obtenida, indica además que todavía los modificadores tienen una coordinación más pequeña o que su concentración por alguna razón disminuye. Resultados experimentales más recientes [33], indican que en realidad muchas de las unidades estructurales se segregan, produciendo cierta separación de fases. Este hecho podría explicar la discrepancia respecto de nuestro cálculo y los resultados experimentales. El método presentado en este capítulo puede extenderse a sistemas ternarios, tal como se muestra en el próximo capítulo.

Capítulo 5

Aplicación del Método de la Matriz Estocástica (MME) en la Descripción de la Transición Vítrea en Sistemas Ternarios Calcógenos $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Se}_{1-x-y}$.

5.1 Introducción.

En el capítulo dos se usó el MME para estudiar el comportamiento de la transición vítrea para el sistema binario vítreo calcogenoide $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$.

Ahora estamos en la situación de generalizar las ideas a sistemas ternarios vítreos calcogenoides $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Se}_{1-x-y}$ usando el MME. Para ello se repetirá el proceso descrito en las secciones anteriores, es decir, se encontrará el eigenvalor unitario y el eigenvector de la matriz estocástica junto con una relación analítica entre la temperatura de transición vítrea y la concentración de las especies atómicas. Aquí nuevamente se reproduce la expresión de la ecuación modificada de Gibbs-DiMarzio, que es una regla semi-empírica que relaciona al número de coordinación promedio con la temperatura de transición vítrea. Además, el presente método nos permite

predecir el valor del parámetro β y compararlo con experimentos con vidrios calcogenoides, ya que los sistemas ternarios tales como $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-x-y}$ y $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Se}_{1-x-y}$ han sido estudiados extensamente [39]. Especialmente, T_g es uno de los parámetros más importantes para la descripción del estado vítreo, y mucho trabajo ha sido invertido en los vidrios ternarios para determinar la dependencia de T_g en la composición. Para estos sistemas, T_g sigue la ecuación modificada de Gibbs-DiMarzio que otra vez se expresa como:

$$T_g = \frac{T_g(x=0)}{1 - \beta(\langle r \rangle - 2)}, \quad (5.1)$$

donde $T_g(0)$ es el límite de T_g cuando la concentración de Ge, Sb o As tienden a cero, y β es una constante que depende del sistema y que es ajustada de los datos experimentales [39]

Si recordamos, el MME se basa en la hipótesis de que el vidrio se crea cuando algunas entidades básicas (átomos o agrupaciones) que están presentes en un líquido se aglomeran para formar grupos más grandes conforme la temperatura decrece. El paso elemental de crecimiento es llevado a cabo añadiendo una nueva entidad a un sitio dado de la superficie del vidrio, lo cual depende de los parámetros físicos involucrados, tales como las energías de enlace, las temperaturas y la composición química del líquido. Así, ya que después de la suma de una nueva entidad a la agrupación su superficie cambia, la distribución de sitios en la superficie se desarrolla siguiendo las probabilidades de aglomeración.

5.2 Uso del MME en los Sistemas Vítreos Ternarios Calcógenos

En esta sección se construirá la matriz estocástica para un sistema ternario, y también se demostrarán algunas de sus propiedades. Para este propósito, se observa que los vidrios calcogenoides tienen su origen en un líquido que contiene las entidades básicas, es decir, los aglomerados microscópicos locales de pocos átomos o microagrupamientos, que posteriormente, conforme la temperatura decrece, se aglomerarán y formarán la red vítreo. Estas entidades básicas pueden representar cualquiera de los átomos solos o agrupaciones que fueron ya exhibidos en el líquido antes de la formación vítreo. En el caso de un vidrio binario tal como Sb_2Se_3 , los enlaces intramoleculares de Sb_2Se_3 se mantienen en el estado líquido [42]. Un fenómeno similar puede ser observado en el vidrio As_2Se_3 , y así, el vidrio ternario $\text{As}_x\text{Sb}_y\text{Se}_{1-x-y}$ se puede ver

como un sistema formado por las unidades estructurales de As_2Se_3 y Sb_2Se_3 , diluidos en la cantidad extra de átomos de selenio Se en la región rica en calcógenos ($r < 2.4$). Otro ejemplo es el compuesto As_xSe_{1-x} , donde los átomos de arsénico As están apareados vía un átomo intermedio de Se (como se muestra en la figura 4.1), y así, el número de coordinación efectivo del arsenico como un agente de conexión de las cadenas de selenio Se es cuatro, en lugar de tres [27]. Por otra parte, es conocido que en el compuesto Ge_xSe_{1-x} , los átomos de germanio Ge no forman este tipo de microagrupaciones [27].

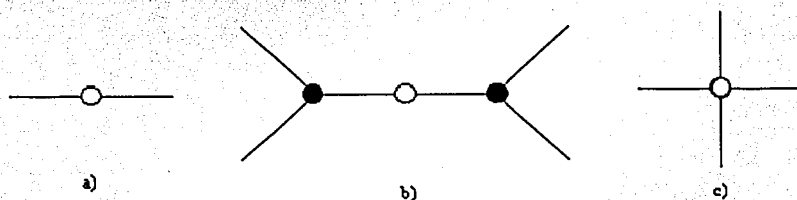


Figura 4.1. Unidades básicas: (a) átomos de selenio Se, (b) agrupaciones de As-Se-As y (c) átomos de germanio Ge.

Tomando en cuenta todas estas consideraciones, nosotros supondremos que la aleación de $Ge_xAs_ySe_{1-x-y}$ contiene tres tipos de entidades básicas: agrupaciones de dos átomos de arsénico As unidos por un átomo de Selenio Se, que estarán etiquetadas por las unidades b , c y a correspondientes, siendo C_b, C_c y C_a sus respectivas concentraciones.

Estas concentraciones de las entidades básicas están relacionadas con aquellas de las especies atómicas por las siguientes ecuaciones:

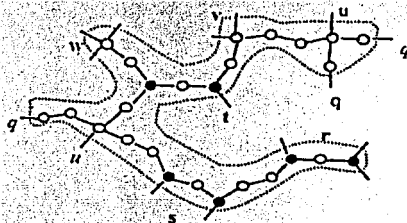
$$C_c = \frac{x}{1-y}, \quad C_b = \frac{y}{2(1-y)}, \quad C_a = 1 - C_b - C_c. \quad (5.2)$$

Para el compuesto $Ge_xSb_ySe_{1-x-y}$ se llevan a cabo las mismas relaciones, excepto que C_b representa la concentración de dos átomos de antimonio Sb unido a un átomo de selenio Se.

Con estas tres entidades básicas se forman los enlaces covalentes entre ellas, hay cinco procesos elementales de la creación del enlace único. Cada proceso involucra su energía de activación

característica para la creación del enlace entre dos unidades; estas energías serán denotadas por los enlaces E_1, E_2, E_3, E_4 y E_5 por $a-a, a-b, a-c, b-b, b-c$ y $c-c$, respectivamente.

Durante el proceso de enfriamiento, las agrupaciones de diferentes tamaños aparecen como un resultado de la formación del enlace covalente entre las entidades más pequeñas que ya están presentes en el líquido, y cuando una nueva entidad básica viene aproximándose a una agrupación, ésta puede unirse a una de las valencias libre disponibles en la superficie. Puesto que los números de coordinación de las unidades a, b , y c son 2, 4 y 4 respectivamente, la nueva entidad puede encontrar siete tipos de configuraciones, como el que se muestra en la figura 4.2 (observae que en la figura se supone que los dos o tres bordes membrados no aparecen, es decir, el crecimiento es dendrítico; esta suposición nos permite disminuir el tamaño de matriz estocástica, pero ésto es válido sólo in la región rica en calcógenos).



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.2. Una agrupación típica con siete tipos de sitios en la superficie.

Nosotros nos referiremos a diferentes configuraciones que aparecen en la superficie de una agrupación a los cuales llamamos sitios. Por ejemplo, una unidad c puede aparecer sobre la superficie, con una, dos o tres valencias libres. Estas configuraciones son identificadas como tres sitios diferentes denotados, respectivamente, por u, v y w . Las unidades b con una, dos y tres valencias libres dan lugar a los sitios $t, s, y r$ respectivamente. Un solo átomo de selenio Se que pertenece a una agrupación puede tener sólo una valencia libre, que representa un sitio llamado q . Usando todas estas notaciones, el estado de la superficie es especificada por el vector $\mathbf{v}=(q, r, s, t, u, v, w)$ cuyas componentes son las frecuencias relativas de cada tipo de sitio; por lo tanto su traza está normalizada a la unidad, es decir, $q + r + s + t + u + v + w = 1$.

Nosotros representaremos el crecimiento de las agrupaciones dividido en los pasos elementales, que ocurre cuando una nueva entidad se une a cualquiera de las valencias libres disponible en la superficie. La probabilidad de juntar la nueva entidad a cada uno de los sitios depende básicamente de dos factores, la frecuencia del tipo dado de sitio en la superficie, representada por la componente correspondiente del vector v , y la probabilidad del proceso de pegarse o adherirse entre la nueva entidad y la superficie. Por ejemplo, si nosotros agregamos una unidad a a un sitio q , un nuevo sitio q se crea. Así, la frecuencia de sitios q en la nueva capa se dá por:

$$q' = P(q, q)q, \quad (5.3)$$

donde $P(q, q)$ es la probabilidad del proceso, denotado simbólicamente como:

$$q + a \rightarrow q. \quad (5.4)$$

Cuando se dijo que, $P(q, q)$ depende de los parámetros de la creación de un enlace $a - a$. En este caso, $P(q, q)$ es

$$P(q, q) \sim 2C_a e^{-\frac{E_1}{k_B T}}, \quad (5.5)$$

donde la probabilidad del proceso de adherirse es el producto de dos factores, uno de los cuales es puramente estadístico (el número de maneras disponibles para unir las dos valencias de selenio Se a uno de los enlaces libres de un sitio q , multiplicado por la concentración de las unidades de tipo a en la fusión), el otro es el factor de Boltzmann que toma en cuenta la correspondiente barrera de energía de activación necesaria para formar ese enlace. Expresiones similares pueden ser formadas cuando un átomo de germanio Ge, una agrupación de As-Se-As y un átomo de selenio Se son agregados a cada uno de los sitios. Sin embargo, en los sistemas $Ge_x As_y Se_{1-x-y}$ y $Ge_x Sb_y Se_{1-x-y}$, los enlaces Ge-Ge, Ge-As y Ge-Sb casi nunca son observados, y así la probabilidad de estos tipos de enlaces está cerca de cero. Esta suposición nos permite reducir el número de las posibles transformaciones de los sitios según el siguiente esquema:

$$q + b \rightarrow r : P(q, r) \sim 4C_b e^{-E_2/k_B T},$$

$$q + c \rightarrow w : P(q, w) \sim 4C_c e^{-E_3/k_B T},$$

$$r + a \rightarrow q, s : P(r, q) = P(r, s) \sim 6C_a e^{-E_2/k_B T},$$

$$s + a \rightarrow q, t : P(s, t) = P(s, q) \sim 4C_a e^{-E_2/k_B T},$$

$$t + a \rightarrow q : P(t, q) \sim 4C_a e^{-E_2/k_B T},$$

$$u + a \rightarrow q : P(u, q) \sim 2C_a e^{-E_3/k_B T},$$

$$v + a \rightarrow q, u : P(v, q) = P(v, u) \sim 4C_a e^{-E_3/k_B T},$$

$$w + a \rightarrow q, v : P(w, s) = P(w, v) \sim 6C_a e^{-E_3/k_B T}.$$

Las transformaciones de la superficie de una agrupación promedio son puestas en código en la matriz que actúa sobre el vector \mathbf{v} , porque la probabilidad total para una entidad que se une a un cierto sitio es igual a la probabilidad del proceso de juntarse o adherirse multiplicada por la frecuencia de ocurrencia del tipo correspondiente de sitio en la superficie. Las componentes de la matriz son las probabilidades de la transformación de cada tipo de sitio hacia otro. Insertando todas las contribuciones obtenemos la matriz explícita como sigue:

$$M = \begin{pmatrix} 2C_a e^{\phi_1} & 6C_a e^{\phi_2} & 4C_a e^{\phi_2} & 4C_a e^{\phi_2} & 2C_a e^{\phi_3} & 4C_a e^{\phi_3} & 6C_a e^{\phi_3} \\ 4C_b e^{\phi_2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 6C_a e^{\phi_2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 4C_a e^{\phi_2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 4C_a e^{\phi_3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 6C_a e^{\phi_3} \\ 4C_c e^{\phi_3} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.6)$$

donde

$$\phi_1 = -E_1/k_B T, \quad \phi_2 = -E_2/k_B T, \quad \phi_3 = -E_3/k_B T. \quad (5.7)$$

Esta matriz actúa sobre un vector cuyas componentes representan las probabilidades de encontrar cada tipo de sitio, y así se normaliza a uno. Para asegurar la normalización, la suma de los elementos en cada columna de la matriz debe ser igual uno. Después de normalizar cada columna, se obtiene la matriz en la cual sólo tres entradas son funciones de la concentración y la temperatura, mientras todas las demás son constantes:

$$M = \begin{pmatrix} A & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 & 1 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ B & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} \\ C & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.8)$$

Las entradas A , B y C son definidas como

$$A = \frac{2C_a}{2C_a + 4(C_b\xi + C_c\eta)}, \quad B = \frac{4C_b\xi}{2C_a + 4(C_b\xi + C_c\eta)}, \quad C = 1 - A - B, \quad (5.9)$$

y donde,

$$\xi = \exp [(E_1 - E_2) / k_B T], \quad \text{y} \quad \eta = \exp [(E_1 - E_3) / k_B T].$$

La aglomeración consecutiva y el crecimiento de las agrupaciones es representada por la aplicación sucesiva de la matriz anterior al vector inicial \mathbf{v}_0 . Después de aplicar N veces la matriz, la configuración final de la superficie es

$$\mathbf{v}_N = \sum_{m=1}^7 a_m (\lambda_m)^N \mathbf{e}_m, \quad (5.10)$$

donde \mathbf{e}_m son los eigenvectores de M correspondientes a los eigenvalores λ_m , y a_m son las proyecciones de \mathbf{v}_0 sobre los eigenvectores de M .

Es fácil probar que una matriz con todas las columnas normalizadas a uno tiene al menos un eigenvalor igual a uno, mientras todos los demás eigenvalores (en general, complejos) tienen su norma siempre menor que uno. Esta condición significa que solo los eigenvectores con eigenvalor uno permanecen después de muchas aplicaciones sucesivas de la matriz estocástica. Si suponemos que M tiene un solo eigenvalor, 1 (correspondiente a $\lambda_1 = 1$), entonces, en el límite de N grande, \mathbf{v}_N converge a

$$\mathbf{v}_N = \mathbf{e}_1, \quad (5.11)$$

ya que a_1 debe ser uno debido a la conservación de la probabilidad. Así, la superficie logra un régimen estadístico estable después de muchos pasos sucesivos de la aglomeración, con la estadística dada por el eigenvalor 1 al eigenvector. La forma explícita de este eigenvalor 1 es obtenida resolviendo el sistema de ecuaciones:

$$(M - 1) \mathbf{e}_1 = 0, \quad (5.12)$$

que en nuestro caso particular produce la siguiente solución:

$$e_1 = \begin{pmatrix} q \\ r \\ s \\ t \\ u \\ v \\ w \end{pmatrix} = \frac{1}{13 - 7A} \begin{pmatrix} 4 \\ 4B \\ 2B \\ B \\ C \\ 2C \\ 4C \end{pmatrix}. \quad (5.13)$$

Antes de que el proceso alcance el régimen estable, pueden observarse oscilaciones en las primeras generaciones, debido a los eigenvalores diferentes de uno, que son en general números complejos. Este hecho puede verse si en la ecuación (5.10) volvemos a escribir λ_m en su forma polar ($\lambda_m = |\lambda_m| e^{i\theta(m)}$),

$$v_N = e_1 + \sum_{m=2}^7 a_m |\lambda_m|^N e^{iN\theta(m)} e_m = e_1 + \sum_{m=2}^7 a_m e^{N \ln |\lambda_m|} e^{iN\theta(m)} e_m. \quad (5.14)$$

Luego, el factor $e^{iN\theta(m)}$ representa una oscilación, que es exponencialmente amortiguada por la norma de λ_m , que actúa como un tiempo característico de amortiguamiento para cada eigenvector. (Notar que $\ln |\lambda_m| < 0$ porque $|\lambda_m| < 1$).

La distribución estadística de varios sitios en la superficie de una agrupación promedio nos permite evaluar la concentración final de los ladrillos elementales en la materia interior resultante. Esta concentración no necesita ser en principio la misma que en el medio circundante o alrededores, especialmente si el proceso de aglomeración toma lugar en un vapor o de una solución. Pero en el caso de la transición vítrea uno supondría que la concentración de especies químicas permanecen exactamente igual que en el líquido a una temperatura anterior a la temperatura de transición vítrea, porque si lo contrario fuera cierto, uno observaría variaciones locales notables de la homogeneidad (las fluctuaciones de la densidad y la composición química), que no es ciertamente el caso en los vidrios reales.

Denotemos por X , Y , Z los valores asintóticos de las respectivas concentraciones de las unidades tipo a , b y c en la superficie de una agrupación promedio. Luego, la concentración de nuevas unidades c después de la creación de una nueva capa se dá por $x = w$ (observe que en

el orden para no contar dos veces la unidad c , los sitios u y v no contribuyen a x , ya que la creación de estos sitios requieren más que un paso de aglomeración; nosotros contamos sólo el primer paso que siempre lleva a la formación del sitio w). Para los átomos libres de selenio Se , existe una condición similar $Z = q$. Esta conduce a la siguiente ecuación cuando los valores de q y w se toman de la ecuación (5.13):

$$\frac{Z}{X} = \frac{q}{w} = \frac{2C_a + 4C_b\xi + 4C_c\eta}{4C_c\eta}. \quad (5.15)$$

Si también se exige que la concentración de las unidades b alcance su límite, $Y = r$ se obtiene la siguiente ecuación,

$$\frac{Z}{Y} = \frac{q}{r} = \frac{2C_a + 4C_b\xi + 4C_c\eta}{4C_b\xi}. \quad (5.16)$$

El requisito que los valores asintóticos de las concentraciones X , Y y Z en la red de los espacios o huecos resultante para que sea igual en los alrededores del líquido caliente después de la transición vítrea en los alrededores resulta de las siguientes tres ecuaciones:

$$X = C_c, Y = C_b, Z = C_c, \quad (5.17)$$

lo cual significa que durante la transición vítrea el régimen estacionario se establece es decir, los mapeos o transformaciones, $C_c \rightarrow X(C_b, C_c, T)$ y $C_b \rightarrow Y(C_b, C_c, T)$ alcancen uno de sus puntos fijos. Es fácil determinar que estas condiciones pueden ser satisfechas por dos soluciones: $C_b = C_c = 0$ (Correspondiente a un vidrio de selenio Se puro) y la otra solución, que se obtiene cuando las siguientes dos ecuaciones se comprueban:

$$2C_a + 4C_b\xi + 4(C_c - C_a)\eta = 0, \quad (5.18)$$

y

$$2C_a + 4(C_b - C_a)\xi + 4C_a\eta = 0. \quad (5.19)$$

Las dos ecuaciones anteriores pueden ser escritas también en términos de la concentración de átomos original usando la ecuación (5.2),

$$2 \left(1 - x - \frac{3}{2}y \right) + 4 \left(\frac{y}{2} \right) \xi + 4 \left(2x + \frac{3}{2}y - 1 \right) \eta = 0, \quad (5.20)$$

y

$$2 \left(1 - x - \frac{3}{2}y \right) + 4(2y + x - 1)\xi + 4x\eta = 0, \quad (5.21)$$

estas ecuaciones llevan a importantes relaciones entre la temperatura de transición vítrea, la concentración de especies atómicas y las diferencias de varias energías de activación.

El ejemplo que consideramos aquí contiene dos parámetros, ξ y η , que dependen de la diferencia de energías entre los dos procesos de activación. Podemos arreglar estos valores considerando el límite de los casos de dos vidrios binarios, es decir, cuando $y = 0$ tenemos el sistema binario $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$, y cuando $x = 0$ podemos tener $\text{As}_y\text{Se}_{1-y}$ o $\text{Sb}_y\text{Se}_{1-y}$.

Si $y = 0$, obtenemos de la ecuación (5.20),

$$2(1-x) - 4\eta = 0. \quad (5.22)$$

En una buena formación vítrea tal como $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$, una configuración homogénea amorfa es fácilmente obtenida con una concentración pequeña de modificadores arbitrariamente (en este caso Ge); la correspondiente temperatura de transición vítrea en este límite es $T_g(x=0)$. Usando la ecuación (5.22) se obtiene η en $T_g(x=0)$,

$$\eta(T_g(x=0)) = \frac{1}{2}, \quad (5.23)$$

y así se arregla la primera diferencia de energías usando la definición de η ,

$$E_1 - E_3 = k_B T_g(x=0). \quad (5.24)$$

Por lo tanto,

$$E_1 - E_2 = k_B T_g(x=0) \ln\left(\frac{1}{2}\right) < 0, \text{ es decir, } E_3 > E_1.$$

Esta situación es la que sería esperada intuitivamente de la tendencia a la formación

vítrea resistente: a un nivel local el sistema se comporta indecisamente, en forma "frustrada", porque mientras el factor puramente estadístico (4 contra 2) incrementa la probabilidad de la aglomeración de átomos modificadores (del tipo c , con valencia 4) contra la probabilidad de apareamiento de los átomos en la formación vítrea pura (del tipo a , aquí con valencia más baja que 2), los factores de Boltzmann actúan en la dirección opuesta. El valor de $T_g(x=0)$ se conoce de los experimentos [23] que es de 316 K , y la diferencia entre las energías de activación es del orden de $-0.02e V$.

Un análisis similar realizado en la ecuación (5.21) cuando $x=0$ nos lleva a

$$\xi(T(x=0)) = \eta(T(x=0)) = \frac{1}{2}. \quad (5.25)$$

A cualquier otra temperatura, η y ξ se obtienen de la siguiente identidad:

$$\eta = \xi = e^{(E_1 - E_3)/k_B T_g} = e^{T_g(x=0) \ln(1/2)/T_g} = \left(\frac{1}{2}\right)^{T_g(x=0)/T_g}. \quad (5.26)$$

Una vez que los parámetros están fijos, se coloca la ecuación (5.26) en la ecuación (5.20) para encontrar la relación entre T_g y los parámetros de la composición;

$$\left(\frac{1}{2}\right)^{T_g(x=0)/T_g} = \frac{(1-x-\frac{3}{2}y)}{2(1-2x-2y)}, \quad (5.27)$$

después se toma el logaritmo, obteniendo

$$\frac{T_g(x=0)}{T_g} \ln\left(\frac{1}{2}\right) = \ln\left(1-x-\frac{3}{2}y\right) - \ln(1-2x-2y) - \ln\left(\frac{1}{2}\right). \quad (5.28)$$

En la región rica en calcógenos, $x, y \ll 1$, y usando la serie de Taylor del logaritmo, que conduce a

$$T_g = \frac{T_g(x=0)}{1 - \frac{1}{2 \ln 2}(2x+y)}, \quad (5.29)$$

y finalmente, se obtiene

$$T_g = \frac{T_g(x=0)}{1 - \frac{1}{2 \ln 2}(\langle r \rangle - 2)}, \quad (5.30)$$

donde

$$2x + y = \langle r \rangle - 2.$$

La ecuación anterior se parece exactamente a la forma de la ley Gibbs-DiMarzio, que describe el comportamiento correctamente de la temperatura de transición vítrea en la mayoría de los vidrios ternarios en su totalidad. Además, de la comparación directa entre la ecuación (5.30) y la ecuación (5.1) demuestra que el parámetro del sistema, β , está dado por,

$$\beta = \frac{1}{2 \ln 2} = 0.72.$$

El valor experimental de β es 0.75 para $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Se}_{1-x-y}$ [23] y 0.73 para $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{1-x-y}$ [43]; ambos parámetros concuerdan con el valor de β obtenido mediante el método de la matriz estocástica.

EN LA TERMS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Conclusiones.

En este trabajo, se estudió la variación de la temperatura de transición vítrea conforme cambia la concentración de impurezas. Para ello, se utilizó el método de la matriz estocástica (MME), que en general, predice diversas características de dicha transición. En particular, se describió el proceso de la formación de los vidrios de $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$.

La suposición principal detrás de este método, es considerar que el vidrio se forma por la aglomeración de entidades fundamentales estables, que pueden ser átomos o moléculas. Estas unidades se encuentran libres, con movimiento al azar, dentro del material vítreo que inicialmente está en su fase líquida a una temperatura T mayor que la temperatura de fusión T_f .

Se observa que cuando la concentración de impurezas de átomos de Ge en el vidrio puro de Se tiende a cero, dicho método funciona para explicar el crecimiento de la temperatura de la transición vítrea T_g . Mientras que, cuando el contenido de Ge excede la concentración $x = 1/3$, la variación de la temperatura de la transición vítrea T_g con respecto a la concentración cambia drásticamente a $x > 1/3$, observándose un valor máximo en la temperatura.

Como conclusiones de esta tesis, se obtuvieron los siguientes resultados:

1. Se propuso que las unidades estructurales de las cuales está formado el vidrio para concentraciones altas de impurezas, son estructuras que se aglomeran como si tuvieran valencias efectivas diferentes a las de los átomos sueltos, habiéndose mostrado que dichas unidades son de la forma GeSe_2 , denominadas unidades del tipo A. Estas se aglomeran con unidades del tipo B, las cuales tienen tres formas diferentes.

2. Se explicó la disminución de la temperatura de transición vítrea T_g aplicando a las

unidades A y B el método de la aglomeración estocástica. Se predijo correctamente el orden de la magnitud de T_g .

3. Cuando la concentración de impurezas tiende a cero ($x \rightarrow 0$), la pendiente de la derivada de $T_g(x)$ respecto de x resulta positiva. Si $x \rightarrow 1/3$ por la izquierda, es decir, para $x < \frac{1}{3}$ se tiene una pendiente positiva, mientras que si $x \rightarrow \frac{1}{3}$ por la derecha (para $x \geq \frac{1}{3}$) la situación se invierte, lo cual produce un cambio de signo en la derivada de $T_g(x)$ con respecto a la concentración x , lo cual significa que $T_g(x)$ cambia drásticamente en $x = \frac{1}{3}$, y comienza a disminuir. Existe una interpretación física para estos cambios. En el caso de $x \rightarrow 0$, al agregar impurezas aumenta la entropía de la red debido a que una valencia mayor genera más posibilidades de construirla, haciendo que esto aumente la temperatura de transición. Para $x > 1/3$, al introducir impurezas de valencia menor, la entropía de la red baja causando así la disminución de la temperatura de transición vítrea $T_g(x)$.

4. Se estudiaron las redes vítreas ternarias covalentes usando el MME, habiéndose encontrado una relación analítica entre los parámetros físicos relevantes de varios vidrios basados en los elementos calcodenoideos. Dicha relación es similar a la ley de Gibbs-DiMarzio. También se obtuvo el parámetro β del sistema cuyo valor es cercano al observado experimentalmente. El valor de β depende de la razón entre los números de coordinación de las unidades elementales.

Aunque lo anterior produce resultados cualitativamente correctos, quedan todavía muchas otras preguntas por contestar, tales como el cambio del calor específico durante la transición y su dependencia con la composición química, así como los cambios en la viscosidad y tiempos de relajación. Varias de estas preguntas están en proceso de ser estudiadas.

Bibliografía

- [1] C. Kittel (1986), *Introduction to Solid State Physics* (Wiley).
- [2] S. R. Elliott (1990), *Physics of Amorphous Materials* (Wiley).
- [3] J. P. McKelvey (1993), *Solid State Physics* (Malabar, Florida).
- [4] O. Madelung (1978), *Introduction to Solid-State Theory* (Plenum Press).
- [5] Rosario Paredes Gutiérrez (2002), *Tesis Doctoral en Ciencias Físicas* (UNAM).
- [6] Leopoldo García-Colín Scherer, notas sobre la transición vítrea.
- [7] Samuel Glasstone (1979), *Tratado de Química Física* (Aguilar S. A., ediciones).
- [8] Keith J. Laidler (1998), *FISICOQUÍMICA* (CECSA).
- [9] R. Zallen (1983), *The Physics of Amorphous Solids* (Wiley).
- [10] H. Rawson (1980), *Properties and Applications of Glass* (Elsevier).
- [11] C. A. Angell, J. H. R. Clarke and L. V. Woodcock (1981), in *Advances in Chemical Physics*, vol. 48, I. Prigogine and S. A. Rice (eds) (Wiley).
- [12] G. S. Grest and M. H. Cohen (1981) in *Advances in Chemical Physics*, vol. 48, I. Prigogine and S. A. Rice (eds) (Wiley).
- [13] J. Wong and C. A. Angell (1976), *Glass: Structure by Spectroscopy* (Dekker).
- [14] P. H. Gaskell (1977), *Structure of Non-Crystalline Materials*, vol. I (Taylor and Francis).
- [15] D. G. Holloway (1973), *The Physical Properties of Glass* (Wykeham).

- [16] R. Kerner (1998), in *Current Problems in Condensed Matter* Morán-Lopez (ed.), Plenum Press, p. 323.
- [17] J. L. Goldberg (1991), *Matrix Theory with Applications* (McGraw Hill).
- [18] S. Barnett (1990), *Matrices: Methods and Applications*, by (Oxford, Oxford's University Press)
- [19] D. Alder (1977), *Scientific American* **236** 36.
- [20] J. C. Phillips (1979), *Journ. Non-Cryst. Solids* **34** 153.
- [21] Naumis G. G. (1998), *J Non-Cryst. Solids* **232-234** 600.
- [22] Naumis G. G.; Kerner R. (1998), *J Non-Cryst. Solids* **231** 111.
- [23] A. N. Sreeram, Swiler D. R., Varshneya A. K. (1991), *J Non-Cryst. Solids* **127** 287.
- [24] Richard Kerner and Gerardo G Naumis (December 1999-2000), *J Phys. Condens. Matter* **12**.
- [25] M. Micoulaut, D. G. Georgiev and P. Boolchand (October 1 2000-II), *Physical Review B* **62**.
- [26] A. Feltz, H. Aust and A Blayer (1983), *Journal of Non-Crystalline Solids* **55** 179-190.
- [27] J. C. Phillips (1987), *Phys. Rev. B* **26** 8109.
- [28] G. Saffarini (1994), *Appl. Phys. A* **59** 385.
- [29] Barrio R., Kerner R., Micoulaut M. and Naumis G. G (1997), *J Phys. Condens. Matter.* **9** 9219-9234.
- [30] R. Kerner (1995), *Physica B* **215** 267.
- [31] R. Kerner and M. Micoulaut (1994), *J Non-Cryst. Solids* **176** 271.
- [32] R. Kerner (1991), *J Non-Cryst. Solids* **135** 155.
- [33] P. Boolchand, Comunicación Personal.

- [34] R. A. Barrio and Naumis (2000), **26** 325
- [35] Derewincka D., Zielinski P., Davies H. (1982), *J. Matter Sci. Lett.* **1** 87
- [36] Phillips J. C. (1987), *Phys. Rev. B* **26** 8109.
- [37] Harris J. H., Tenhover M. H. (1986), *J. Non-Cryst. Solids* **83** 272.
- [38] Saffarini G. (1994), *Appl. Phys. A* **59** 385.
- [39] Sreeram A. N., Swiler D. R., Varshneya A. K. (1991), *J. Non-Cryst. Solids* **127** 287.
- [40] Busse L. (1984), *Phys. Rev. B* **29** 3639.
- [41] Parhasarathy G., Asokan, S., Prosad. M. W. & Gropal. ESR. (1987), *J. Matter Sci. Lett.* **6** 75.
- [42] Satow T, Uemura O, Akaeki S., Tamaki S. (1978), *J. Non-Cryst. Solids* **29** 215.
- [43] M. Tatsumisago, B. L. Halfpap, J. L. Green, S. M. Lindsay, C. A. Agnell (1990), *Phys. Rev. Lett* **64** 1549.