

DUPLICADO

T.004

Bibili

ej. 2

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Estudio de aleaciones amorfas $Hf_{1-x}Cu_x$ mediante correlaciones
angulares perturbadas

TESIS

Lic. Laura C. Damonte

Director: Dr. Luis A. Mendoza Zélis

a mis padres

a Horacio

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer especialmente al Dr. Luis A. Mendoza Zélis por orientarme, por brindarme su constante apoyo y dedicación durante el desarrollo de este trabajo. A la Dra. M.E. de La Cruz, por su colaboración en la preparación de las aleaciones y por la realización de las medidas de resistividad. También al Laboratorio de Bajas Temperaturas del Centro Atómico Bariloche por facilitar sus instalaciones para este propósito. Al Dr. E. Nassif de la FIUBA, por la caracterización mediante difracción de rayos X de las muestras amorfas. A la Dra. J. Desimoni, Dra. M.T. Dova y Dr. L. Terminiello por su colaboración en dibujos, tablas, carátulas, etc. Al Dr. A. Rodríguez por la implementación de los programas de computación para realizar los gráficos y espectros de este trabajo. Al Dr. A. López García por su constante incentivo y apoyo en este trabajo. A todos ellos y demás miembros del Laboratorio de Espectroscopía Nuclear e Interacciones Hiperfinas por alentarme y ayudarme en una u otra forma para poder realizar este trabajo.

Además, quiero agradecer al CONICET y a la Universidad Nacional de La Plata por el apoyo material brindado sin el cual este trabajo no hubiese sido posible.

INDICE

1- Introducción.	1
2- Amorfos metálicos.	6
2.1- Método de preparación. Formación de amorfos.	6
2.2- Técnicas de enfriado rápido.	7
2.3- Composición de los amorfos metálicos.	9
2.4- Transición líquido-amorfo.	11
2.5- Estabilidad y amorfizabilidad.	13
2.6- Relajación térmica.	21
3- Sistema Hf-Cu.	23
3.1- Diagramas de fases.	24
3.2- Propiedades de los amorfos metálicos.	33
4- Gradiente de campo eléctrico.	41
4.1- Interacción cuadrupolar eléctrica.	41
4.2- Contribuciones local y no local.	44
4.3- Caracterización del orden local.	55
5- Cristalización.	65
5.1- Relación con la estabilidad del amorfo.	65
5.2- Mecanismos de cristalización.	69
5.3- Nucleación y crecimiento de fases durante la cristalización.	71
5.4- Transformaciones cinéticas.	80
6- Correlaciones angulares perturbadas.	89
6.1- Generalidades de la técnica.	89
6.2- Interacción cuadrupolar eléctrica estática.	93
6.3- Limitaciones de la técnica.	96
6.4- Método experimental.	98

6.5- Equipo experimental.	101
6.6- Nucleido ¹⁸¹ Hf.	102
7- Preparación de las muestras.	104
7.1- Preparación de las aleaciones.	104
7.2- Tratamientos térmicos.	108
8- Análisis y discusión de los resultados.	115
8.1- GCE en aleaciones amorfas.	116
8.2- Aleaciones cristalinas.	144
8.3- Cristalización de las aleaciones amorfas.	158
9- Conclusiones.	184
Apéndice.	188
Referencias.	195

1- INTRODUCCION

Los amorfos metálicos obtenidos por enfriado rápido a partir del líquido son de interés científico y tecnológico particular debido a sus variadas propiedades físicas inusuales (Cahn, 1980; Chen, 1980). Estas propiedades están naturalmente conectadas a la característica única del estado amorfo: la falta de periodicidad translacional. Es por tanto, muy importante revelar la estructura local de los metales amorfos para tratar de entender sus propiedades físicas.

Las aleaciones binarias comunmente conocidas que pueden amorfizarse suelen dividirse en cuatro categorías: i) metal de transición-metaloide o metal noble, ii) metal de transición del comienzo de la serie-metal de transición del final de la serie, iii) metales simples del grupo IIA, iv) tierras raras o actínidos con metales del comienzo de la serie de transición.

Un sistema representativo del grupo ii) es el Zr-Cu, extensamente estudiado dado que al amorfizar en un amplio rango de concentraciones permite analizar las variaciones de sus propiedades estructurales y electrónicas (Lamparter y colaboradores, 1983). Un aspecto muy discutido y controvertido en este tipo de aleaciones amorfas es la caracterización del orden local existente en las mismas.

Las técnicas experimentales tradicionalmente utilizadas para extraer información sobre la estructura atómica en sólidos amorfos han sido: difracción de rayos X, electrones y neutrones y EXAFS (estructura fina extendida de absorción de rayos X). Estas técnicas experimentales proveen, esencialmente, las funciones de

distribución radiales, es decir, permiten determinar el número y distancias radiales de átomos en las primeras capas de coordinación. Para poder distinguir entre los modelos estructurales para metales y aleaciones amorfas basadas, o bien en un empaquetamiento al azar de esferas rígidas (DRPHS) o en la conservación de arreglos estructurales similares a los correspondientes compuestos cristalinos (orden de corto alcance, SRO), es necesario, además, conocer su distribución angular.

Una posibilidad de obtener información sobre la distribución angular de cargas en torno a un átomo sonda es midiendo la interacción entre el momento cuadrupolar de los núcleos atómicos y el gradiente de campo eléctrico (GCE) que se origina en la distribución de cargas que rodea al átomo de interés. Las técnicas experimentales capaces de observar esta interacción (la interacción cuadrupolar eléctrica) son: resonancia magnética nuclear (NMR) (Panissod, 1985), espectroscopía Mössbauer (ME) y correlaciones angulares perturbadas diferenciales en tiempo (TDPAC) (Czjzek, 1985). Generalmente, estas técnicas han sido aplicadas al estudio de sistemas del tipo metal-metaloide (MT-m), (Panissod y colaboradores, 1980 y 1983); en particular, la técnica TDPAC ha sido utilizada para estudiar sistemas amorfos obtenidos por implantación iónica: NiP (Thomé y colaboradores, 1982); NiB (Wodnieka y colaboradores, 1986) y en películas amorfas de Ga, Bi, $\text{In}_{50}\text{Au}_{50}$, $\text{In}_{80}\text{Ag}_{20}$ (Heubes y colaboradores, 1979 y 1981). La ME ha sido utilizada también para estudiar sistemas basados en tierras raras (Maurer y colaboradores, 1986; Friedt y colaboradores, 1982; Eibschütz y colaboradores, 1980) y sistemas del tipo MT-MT como $\text{Zr}_{1-x}\text{Fe}_x$ (Ghafari y colaboradores, 1982).

Los resultados sobre sistemas MT-m han demostrado que la simetría local en el sitio del metaloide se asemeja a la de los compuestos cristalinos. Por otra parte, estas técnicas han sido escasamente aplicadas al estudio de aleaciones MT-MT y los pocos trabajos que sobre ellos existen no concuerdan respecto del orden local en dichos sistemas. El sistema Zr-Cu no escapa a la generalidad, ya que estudios mediante EXAFS (Sadoc y colaboradores, 1984) y NMR (Eifert y colaboradores, 1982) resultan contradictorios.

Con el objeto de aportar más información para la comprensión del orden local en las aleaciones Zr-Cu, en un trabajo previo (Mendoza-Zélis y colaboradores, 1986) se ha estudiado el sistema $Zr_{08}Hf_2Cu_{90}$ mediante TDPAC. Se incorporó a la aleación un 2%at. de Hf para lograr la actividad de ^{181}Hf necesaria para las medidas TDPAC. En principio, la presencia de Hf no debería afectar las características de la aleación ya que el Hf y el Zr poseen radios atómicos similares ($r_{Hf} \sim 1.58 \text{ \AA}$, $r_{Zr} \sim 1.60 \text{ \AA}$), experimentan el mismo comportamiento químico y se sustituyen libremente sin afectar sus entornos locales (Wagner y Lee, 1980). La amorficidad de esta aleación fue verificada mediante medidas de resistividad, obteniéndose valores de la temperatura crítica superconductora ($T_c \sim 2.7K$) y del coeficiente de resistividad ($T_{CR} \sim 1.6$) concordantes con valores típicos de aleaciones $Zr_{70}Cu_{30}$. Los resultados obtenidos en este estudio confirman la hipótesis de un empaquetamiento al azar de iones (DRP) descartando entornos regulares para los sitios del Zr.

Con la intención de contribuir a un mejor entendimiento de la estructura atómica local en aleaciones del tipo MT-MT, en

este trabajo de tesis se realiza un estudio, mediante la aplicación de la técnica TDPAC, sobre aleaciones amorfas $\text{Hf}_{1-x}\text{Cu}_x$ ($x=0.33, 0.44, 0.50, 0.59$) y sus contrapartes cristalinas. Muy pocos trabajos han sido publicados sobre este sistema. En particular, la estabilidad térmica de las aleaciones amorfas $\text{Hf}_{71}\text{Cu}_{29}$ y $\text{Hf}_{44}\text{Cu}_{56}$ fue analizada por Buschow y colaboradores (1980) y la de $\text{Hf}_{67}\text{Cu}_{33}$ y $\text{Hf}_{50}\text{Cu}_{50}$ por Schulz y colaboradores (1986). Recientemente, Sakurai y colaboradores (1986) han realizado medidas TDPAC sobre la aleación $\text{Hf}_{49}\text{Cu}_{51}$ pero la amorficidad de tal muestra es dudosa.

El objetivo general de este trabajo es analizar el orden local en estas aleaciones, su evolución con tratamientos térmicos (relajación y cristalización) y su variación con la composición. En primer término, dado que, como ya se ha mencionado, la técnica TDPAC provee información sobre la distribución angular de cargas en torno del átomo sonda, es posible distinguir entre los varios modelos estructurales (DRPHS y SRO) que describen el orden local en aleaciones amorfas. Como estas aleaciones amorfizan en un amplio rango de concentraciones, resultan adecuadas para un análisis de la evolución del orden local al variar la composición. El otro aspecto interesante de estudio, es la transformación de las aleaciones amorfas a fases de equilibrio estables y metaestables a través de sucesivos tratamientos térmicos, analizando la evolución de las configuraciones locales durante dichos tratamientos y las cinéticas de transformación.

En el capítulo 2, sin la intención de realizar un estudio exhaustivo, se presentan algunas características y propiedades generales de los sólidos amorfos, métodos de preparación,

temperatura de transición vítrea, etc.. Análisis detallados en este aspecto pueden encontrarse en Cahn (1980) y Chen (1980).

El capítulo 3 trata sobre las características del diagrama de fases del sistema Hf-Cu y la descripción de las estructuras conocidas de los compuestos cristalinos Hf_2Cu y $\text{Hf}_7\text{Cu}_{10}$, presentes en el rango de composiciones estudiado.

En el capítulo 4 se describe el hamiltoniano de interacción cuadrupolar eléctrica, las distintas contribuciones al gradiente de campo eléctrico (GCE) como así también algunos modelos teóricos que permiten obtener cada una de estas contribuciones. También se discute el modelo desarrollado por Czjzek y colaboradores (1981) para caracterizar el orden local en aleaciones amorfas. En este trabajo se utiliza una aproximación a la función de distribución propuesta por Czjzek, la cual es desarrollada en el Apéndice .

Generalidades de los mecanismos de cristalización y su relación con la estabilidad en aleaciones amorfas se presentan en el Capítulo 5.

El capítulo 6 es una breve descripción de la técnica experimental utilizada (TDPAC) y del método de análisis realizado.

En el capítulo 7 se describen el método de preparación de las aleaciones y los distintos tratamientos térmicos a los que fueron sometidas las mismas.

Por último, en el capítulo 8 se muestran los resultados obtenidos en cada caso y los mismos son discutidos en el marco de los modelos y teorías mencionadas en capítulos anteriores.

2- AMORFOS METÁLICOS

Los amorfos metálicos se caracterizan por la ausencia de orden de largo alcance, es decir, no poseen la periodicidad de la red de los sólidos cristalinos. Un amorfo metálico puede ser considerado como un líquido congelado, rígido e independientemente de la forma en que sea preparado, no se encuentra en un equilibrio configuracional, sino que constituye un estado metaestable ideal.

Un líquido metálico puede dar lugar a un amorfo al ser enfriado rápidamente. Algunos métodos de enfriado rápido son condensación de vapor, electrodeposición, deposición química, implantación iónica y enfriado a partir del líquido. Klement y colaboradores en 1960 obtuvieron el primer amorfo metálico Au-Si mediante splat-cooling. Desde entonces han aparecido numerosos trabajos sobre la estructura, propiedades eléctricas y magnéticas y caracterización termodinámica de estos metales no cristalinos (Chen, 1980).

2.1- Método de preparación. Formación de amorfos

Se han propuesto dos criterios para la formación de amorfos: un criterio estructural que tiene en cuenta el arreglo atómico geométrico, efecto de tamaño y ligaduras, sobre el cual algunas teorías han sido recopiladas por Cahn (1980), y el criterio cinético (Turnbull, 1969), que se basa en la teoría simple de nucleación, relacionando la velocidad de enfriado con la cinética de cristalización.

Ambos criterios son complementarios, dado que cualquier

modelo estructural debe tener en cuenta el procedimiento de enfriado involucrado para evitar los mecanismos de nucleación y crecimiento que conducen a la cristalización.

2.2- Técnicas de enfriado rápido

La mayoría de los amorfos metálicos son producidos a velocidades de enfriado relativamente altas, $q \geq 10^5 \text{Ks}^{-1}$. Estas altas velocidades se logran haciendo caer el metal fundido sobre un sustrato frío de alta conductividad térmica. Los sólidos amorfos pueden también obtenerse evitando el pasaje por el estado líquido. Algunos de estos procesos son: deposición atómica, en la que, mediante evaporación térmica, se logra el crecimiento de la fase amorfa a partir del vapor; sputtering, en el que los átomos son removidos de la fuente bajo bombardeo con átomos energéticos de gas inerte y electrodeposición, método en el cual los iones en solución acuosa son depositados sobre sustratos por medio de reacciones químicas que requieren la presencia de un potencial externo. Entre las técnicas de enfriado a partir del líquido las dos más comunmente empleadas son splat-cooling y melt-spinning.

Splat-cooling: Mediante esta técnica una gota líquida se deja caer entre un pistón móvil y un yunque fijo siendo comprimida por ambos. Las velocidades de enfriado son del orden de 10^5Ks^{-1} . Las muestras obtenidas tienen un diámetro entre 15 y 30 mm y un espesor de 20-80 μm .

Melt-spinning: Consta de una rueda de cobre o acero que rota a velocidades de, aproximadamente, 6000 rpm y que es utilizada para disipar el calor en forma rápida y continua. La

gota líquida se deja caer sobre la rueda rotante y al entrar en contacto con ella inmediatamente se solidifica. Las velocidades desarrolladas son mayores que las logradas por el método anterior, 10^6-10^8Ks^{-1} . Las cintas amorfas obtenidas tienen entre $20-100 \mu\text{m}$ de espesor y de $1-3 \text{mm}$ de ancho. La uniformidad de las cintas depende de la velocidad de rotación de la rueda, presión del gas, etc.

Implantación iónica: Un método que ha sido desarrollado recientemente es la amorfización por implantación iónica. Los átomos son introducidos dentro de una lámina y modifican las propiedades superficiales y volumétricas del material. Esta técnica amplía el rango de aleaciones metálicas a amorfizar debido a la variedad de especies atómicas que se pueden introducir y obtener así concentraciones de impurezas que no serían obtenibles por otras vías. Se ha empleado mayoritariamente en semiconductores y en algunos metales. Las velocidades de enfriado son muy altas, del orden de 10^{14}Ks^{-1} .

En general, una dada aleación amorfa puede obtenerse por cualquiera de los métodos mencionados anteriormente. Sin embargo, para algunos sistemas se ha observado que ciertas composiciones no amorfizables por enfriado rápido a partir del líquido sí lo son por electrodeposición o condensación de vapor. En este sentido, se han propuesto criterios para la formación de la fase amorfa.

Para el método de deposición atómica los constituyentes deben tener una gran diferencia ($>10\%$) entre sus radios atómicos y ser inmiscibles en fase sólida; mientras que para enfriamiento a partir del líquido se logra mayor amorficidad en aquellas composiciones próximas a un eutéctico profundo. Estas consideraciones están relacionadas con la llamada habilidad de

amorfización sobre la que se discutirá más adelante y con las entalpías de formación de aleaciones de metales de transición (Miedema y colaboradores, 1975).

2.3- Composición de los amorfos metálicos

Los amorfos metálicos preparados a partir del líquido estudiados hasta el momento, pueden clasificarse en cuatro grandes categorías:

i) Aleaciones de metales del final de la serie de transición (Au, Fe, Pd, etc.) o metales nobles con un metaloide (B, Si, P, C).

ii) Aleaciones de metales del comienzo de la serie de transición (grupo del Sc, Ti, V) con metales de transición del final de la serie (grupo del Mn, Fe, Co, Ni, Cu).

iii) Aleaciones que contienen metales del grupo IIA (Be, Mg, Ca).

iv) Aleaciones de tierras raras o actínidos (Eu, Gd, Dy, U) con metales del comienzo de la serie de transición.

Los amorfos metálicos correspondientes al grupo i) han sido los más estudiados desde el descubrimiento del Au-Si (Klement, 1960), debido a su comportamiento mecánico y magnético e incluso han sido fabricados a nivel industrial. Todos estos estudios se han centrado en un rango de composición muy limitado, en torno al 20%at. del metaloide correspondiente a un eutéctico profundo en el diagrama de fases. Este hecho está íntimamente relacionado con la estabilidad del amorfo y la habilidad de amorfización. Ejemplos de ellos son $Au_{75}Si_{25}$, $Fe_{80}B_{20}$, $Pd_{80}Si_{20}$, $Ni_{80}P_{20}$.

Los amorfos metálicos de la forma metal de

transición-metal de transición listados en el grupo ii) han recibido mayor atención en los últimos 10 años. El rango de amorfización se extiende entre 20 y 40%at. del metal de transición del final de la serie. El interés en ellos se ha centrado sobre todo en sus propiedades superconductoras y estructura electrónica, en particular las del sistema $Zr_{1-x}M_x$ debido a la gran variedad de elementos que pueden ocupar el lugar de M y al amplio rango de amorfización. Dentro de estos sistemas existe un creciente interés en el sistema Zr-Cu que ha sido objeto de numerosas investigaciones tanto teóricas como experimentales.

Debido a que muchas propiedades químicas del Hf son semejantes a las del Zr, se espera que el sistema Hf-Cu tenga características similares al Zr-Cu. Sin embargo, pocos estudios se han desarrollado sobre este sistema.

La tercera categoría, consistente de metales del grupo IIA, ha sido explorada recientemente. El rango de composición para la amorfización depende de las características del sistema. Así, para Mg-Zn el amorfo se forma para un 25-35% de Zn, Ca-(20-45%)Mg, Ca-(25-50%)Al. Las aleaciones que contienen Be varían su composición según cuál sea el metal acompañante. Para Ti-Be el rango para la formación del amorfo resulta muy delgado, 37-41% de Be, mientras que Zr-Be y Hf-Be muestran un rango más amplio de amorfización, 30-50% de Be.

Por último, los sistemas de U contienen entre un 20 y 40% de V y Cr; 30% de Mn, Co, Fe o Ni. Las aleaciones basadas en tierras raras (Gd, Eu, Dy, etc.) contienen entre un 20 y 35% del metal (Au, Ag, Ga, Zn).

Las aleaciones amorfizables presentan ciertas

características comunes: un calor de formación negativo que indica fuertes interacciones entre los átomos constituyentes, y un eutéctico bajo. La formación de fases intermetálicas estables provee también evidencia de fuertes interacciones atómicas.

2.4- Transición líquido amorfo

Al enfriar un líquido desde su temperatura de fusión, dependiendo de las características del proceso, pueden ocurrir dos fenómenos: cristalización o amorfización. Durante estos procesos se observan cambios en diversas propiedades físicas de la sustancia. Así, la viscosidad η , durante la cristalización, se incrementa discontinuamente en varios órdenes de magnitud (Figura 2.4.1a, curva S). Si se evita la cristalización, lo que se puede lograr a velocidades de enfriado suficientemente rápidas, la viscosidad aumenta en forma continua en la misma proporción (Figura 2.4.1a, curva L). En este caso, el estado final al que arriva el líquido constituye un estado amorfo metaestable.

Las dos entidades involucradas en la transición amorfa, esto es, el amorfo y el líquido sobreenfriado son muy similares en sus arreglos atómicos y en muchas propiedades electrónicas, pero difieren drásticamente en viscosidad, calor específico y propiedades asociadas a estos últimos.

La Figura 2.4.1b ilustra la variación del volumen específico con la temperatura. La temperatura a la cual tiene lugar la transición amorfa se denomina temperatura de transición vítrea, T_g . Tanto T_g como el estado final de la transición son funciones de la velocidad de enfriado, q , y de la historia térmica

del amorfo. En la Figura 2.4.1, T_{g_1} y T_{g_2} corresponden a enfriado rápido y lento, respectivamente, y se han denotado G_1 y G_2 a los correspondientes estados amorfos finales. Se ha observado que la temperatura de transición vítrea, T_g , es una función creciente de q , obteniéndose para $q=10^6 \text{Ks}^{-1}$ una T_g de unos 100 K mayor que la correspondiente a $q=1 \text{Ks}^{-1}$.

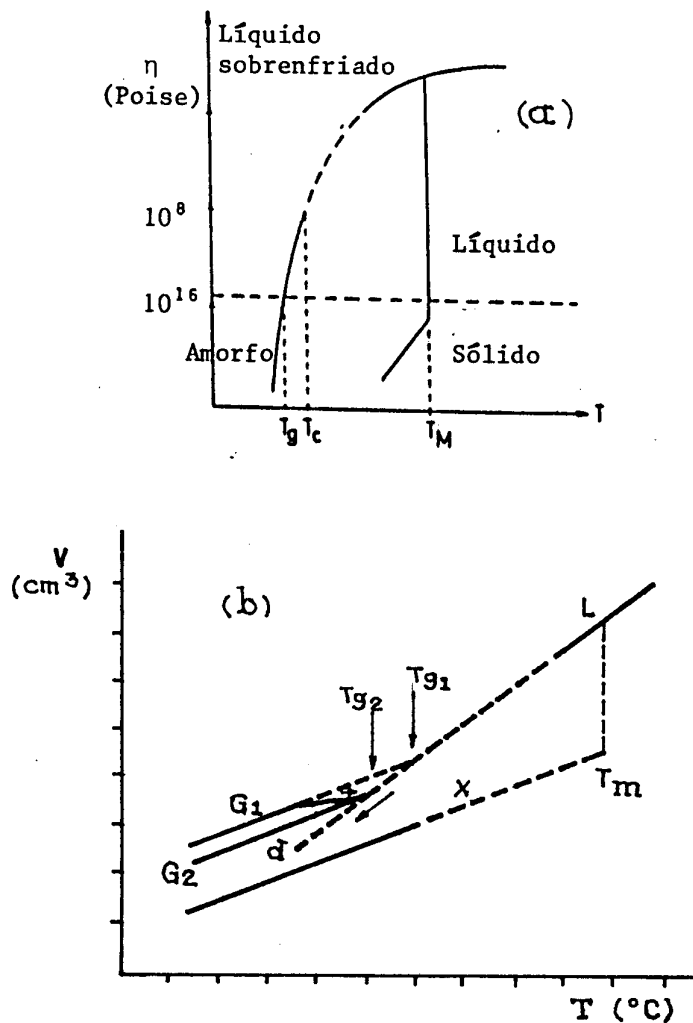


Figura 2.4.1- a) Viscosidad η en función de T ; b) Volumen específico en función de T .

Otras propiedades físicas tales como expansión térmica,

contenido de calor y constantes elásticas varían con la velocidad de enfriado. El amorfo metálico obtenido a grandes velocidades de enfriado, posee menor viscosidad, mayor volumen específico y mayor energía interna (Chen, 1980).

2.5- Estabilidad y amorfizabilidad

La estabilidad de un amorfo metálico puede enfocarse desde dos puntos de vista: la habilidad para la formación de un amorfo y la estabilidad térmica (Beck, 1980).

2.5.1- Amorfizabilidad

Está asociada con la posibilidad de obtener un amorfo metálico a una determinada velocidad de enfriado. Para conservar la estructura del líquido, se debe atravesar la región entre la temperatura de fusión, T_f , y la temperatura de cristalización, T_c , a una velocidad suficientemente rápida. En este sentido, el problema fundamental es la estabilidad de una aleación amorfa a una temperatura finita. La formación de los amorfos metálicos ha sido analizada desde diversos aspectos y muchos intentos se han desarrollado para establecer los requisitos necesarios para que un dado sistema metálico sea amorfizable. Algunos de estos criterios han sido obtenidos en forma empírica teniendo en cuenta argumentos estructurales y termodinámicos (Liou y Chien, 1987; Miedema y colaboradores, 1975; Predel, 1981). Una cuestión importante es la extensión del rango de composición en el que es posible la amorfización. Para el caso de amorfos preparados por técnicas de enfriado a partir del estado líquido las composiciones de mejor

amorfización son las próximas a un eutéctico profundo (Chen, 1980). Así, para aleaciones de metal de transición-metaloide la composición más estable es la correspondiente a un 20 %at. del metaloide, donde, de acuerdo al diagrama de fases, se encuentra el punto eutéctico (Figura 2.5.1).

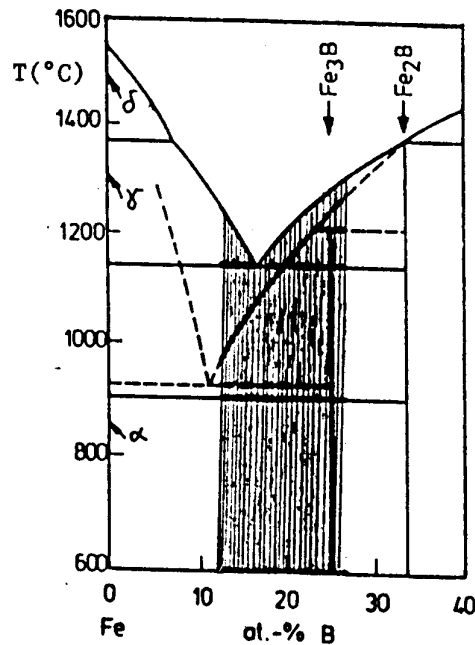


Figura 2.5.1- Diagrama de fases del Fe-B.

Se han desarrollado numerosos modelos y predicciones teóricas sobre la estabilidad de las aleaciones amorfas de composición eutéctica. Sin embargo, experimentalmente se ha encontrado que algunas aleaciones presentan mayores rangos de amorfización que los predichos por los modelos y en otras que estas composiciones no son las más estables (Liou y Chien, 1987).

La comparación entre los datos experimentales y las

predicciones teóricas acerca de la extensión del rango de amorfización es difícil de realizar debido a la variedad de métodos de preparación (enfriamiento a partir del líquido, evaporación, sputtering, etc.) y a las diferentes condiciones bajo las cuales se efectúan (velocidad de enfriado, temperatura del sustrato, etc.). Liu y Chien (1987) han desarrollado un modelo para predecir la extensión del rango de amorfización en diferentes aleaciones preparadas por evaporación. Muestran que este rango está íntimamente relacionado con la diferencia de tamaño entre los constituyentes, la cual a su vez se relaciona con el calor de formación, estructura electrónica, estructuras cristalinas de equilibrio, etc.. Se ha encontrado empíricamente que para la mayoría de las muestras fabricadas a partir del líquido, los tamaños atómicos difieren al menos en un 10%. Desde el punto de vista termodinámico, teniendo en cuenta la entalpía de formación, se han realizado diversos estudios. Predel (1981) ha investigado la formación y descomposición de amorfos metálicos, en particular el sistema Mg-Ga. Miedema, de Boer y de Chatel (1973) han introducido un modelo atómico simple para analizar datos de calores de formación en aleaciones de metales de transición obtenidos experimentalmente. Allí se considera que esta energía posee dos contribuciones, una negativa, que surge de la diferencia de potencial químico entre los dos tipos de celdas atómicas, y una positiva, que da cuenta de la discontinuidad en la densidad de electrones en el contorno de las celdas. Este modelo describe, en general con bastante exactitud, los resultados experimentales. En un posterior estudio, Miedema y colaboradores (1981), basándose en el modelo atómico anterior, presentan un análisis detallado sobre

la dependencia con la concentración del calor de formación en sistemas binarios, introduciendo un parámetro esencial: el grado en que los átomos de una especie están rodeados por átomos de la otra especie. Los valores de este parámetro, determinados experimentalmente como una función de la concentración permiten:

i) Analizar la existencia de fases estables a bajas temperaturas en sistemas binarios en términos del signo de la entalpía de formación y la diferencia de tamaños atómicos.

ii) Explicar los diagramas de fases poco comunes de ciertas combinaciones de tierra rara-metal de transición (Yb, Eu con Fe, Co, Ru, Rh, Os, Ir).

iii) Analizar la variación de la temperatura de cristalización en sistemas binarios con la entalpía de formación de un hueco (Buschow, 1981).

2.5.2- Estabilidad térmica

Está caracterizada por la temperatura de transición vítrea, T_g , o la temperatura de cristalización, T_c , la cual determina el límite superior para el rango de existencia del estado amorfo.

Luego del descubrimiento de los amorfos metálicos por Klement y colaboradores, surgió la cuestión sobre qué condiciones debían cumplirse para producir fácilmente un amorfo metálico. Indudablemente, las causas están relacionadas con la estructura y la energía necesaria para la formación.

La transición de un líquido al estado sólido amorfo depende de las condiciones termodinámicas que favorecen el estado

desordenado relativo al estado cristalino y de las condiciones cinéticas que inhiben la nucleación hacia una estructura cristalina. Asimismo la posibilidad de formación de un amorfo metálico y su estabilidad están determinadas por el grado de compatibilidad entre la estructura líquida al azar y los potenciales que intervienen en el arreglo estructural.

Puede enfocarse el problema en un espacio configuracional y esquematizar la situación en una dimensión (Figura 2.5.2). En este esquema, a cada estructura le corresponde un único punto el cual estará representado por un valor r . A cada uno de estos puntos se le asocia una función de energía potencial, estando la estructura estable representada por un r_{\min} al que le corresponde el mínimo absoluto ϕ_{\min} . A cualquier otra configuración metaestable le corresponderá un mínimo local de la función ϕ . En la Figura 2.5.2 se representa una de estas estructuras por r_{gl} y su energía potencial ϕ_{gl} . La estabilidad de este estado dependerá del potencial termodinámico $\Delta = \phi_{\min} - \phi_{gl}$ y del alto de la barrera de potencial H que separa los estados amorfos y cristalinos.

Se han desarrollado varios modelos que tratan sobre los potenciales que intervienen en la formación de amorfos metálicos. Un estudio más detallado sobre este tema puede verse, por ejemplo, en Hafner (1981).

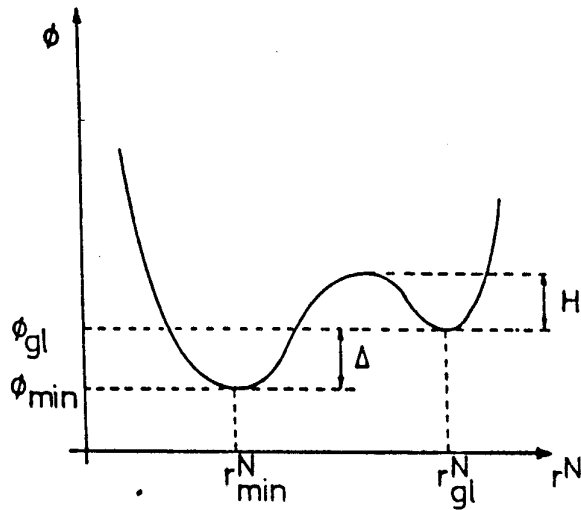


Figura 2.5.2- Esquema de la energía potencial ϕ en un espacio configuracional. (Hafner, 1981).

Como se ha mencionado anteriormente, T_g es una medida de la estabilidad térmica de los amorfos metálicos. Para determinar la temperatura de transición vítrea se emplean experiencias calorimétricas, siendo la más comúnmente empleada la calorimetría diferencial de barrido, DSC (differential scanning calorimetry). Como se observa en la Figura 2.5.3, la temperatura de cristalización T_x está determinada por un pico exotérmico, mientras que T_g lo está por un efecto endotérmico que ocurre previo a la cristalización.

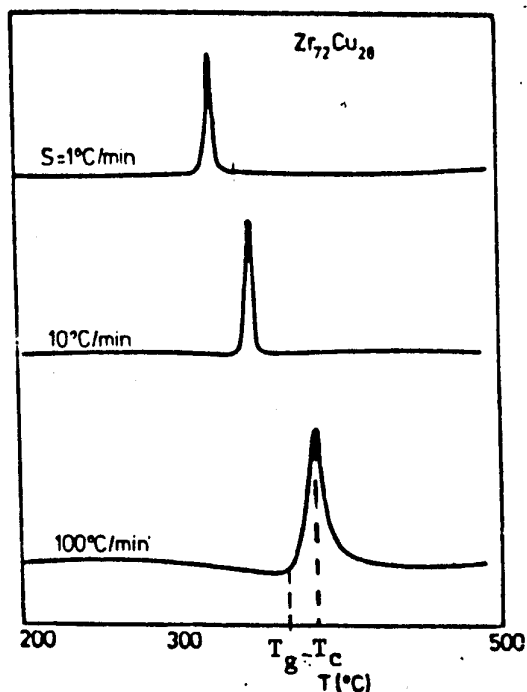


Figura 2.5.3- Diagrama DSC para la aleación $Zr_{72}Cu_{28}$ (Eifert y colaboradores, 1982).

Se ha observado, experimentalmente, que tanto T_x como T_g varían considerablemente con la velocidad de calentamiento aplicada, s . La variación de T_x ha sido estudiada por varios autores (RQM V) y en particular Eifert y colaboradores (1982) han analizado este efecto en la aleación $Zr_{72}Cu_{28}$ (Figura 2.5.3). La dependencia de T_x con la velocidad s puede utilizarse para obtener la energía de activación para la cristalización. Con este propósito pueden aplicarse dos métodos. Según el método de Kissinger se grafica $\ln(s/T_x^2)$ en función de $1/T_x$. Si el proceso de cristalización está descrito por una única energía de activación, estas gráficas serán líneas rectas cuyas pendientes darán las energías de activación del proceso involucrado. De acuerdo al método de Boswell se grafica $\ln(s/T_x)$ en función de $1/T_x$. Las

gráficas también resultan líneas rectas y de sus pendientes se obtiene la energía de activación. En la Figura 2.5.4 se muestran ambos métodos para aleaciones $Zr_{1-x}Cu_x$ de acuerdo a Eifert y colaboradores (1982).

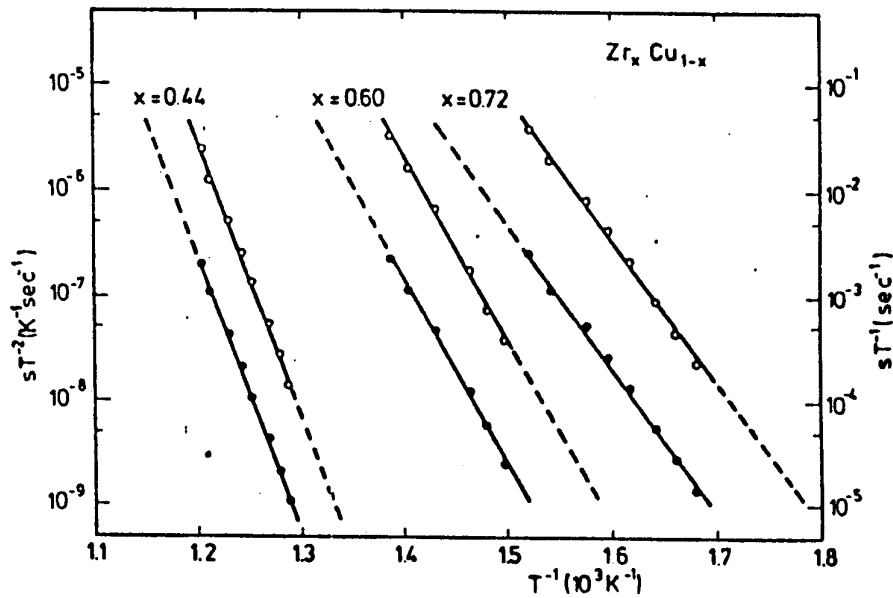


Figura 2.5.4- Representación gráfica de $\ln(\sigma T^{-2})$ vs. T^{-1} .
(Eifert y colaboradores, 1982).

También suele definirse a la temperatura de transición vítrea como el punto de inflexión en la curva del calor específico C_p , o del logaritmo de la viscosidad, η , ambas en función de la temperatura. Cuando la viscosidad alcanza un valor del orden de magnitud de 10^{12} Pas, el material tiene la consistencia de un cuerpo casi sólido. En torno a este valor de η se observa, en todos los amorfos, el punto de inflexión que caracteriza a la temperatura de transición vítrea. Por encima de T_g existe una fusión sobreenfriada, por debajo de este punto se

tiene un amorfo.

2.6- Relajación térmica

El estado amorfo es un estado metaestable, no sólo con respecto al estado cristalino, sino también respecto de otras configuraciones amorfas de menor energía. Así, mediante tratamientos térmicos a una determinada temperatura, sufren una transición a fases de equilibrio cristalinas. Antes del comienzo de la cristalización, pueden ocurrir procesos de relajación que culminan en una configuración atómica que es energéticamente más favorable que la estructura obtenida por enfriamiento rápido, como así también la descomposición de un amorfo metálico en dos fases amorfas. Durante estos procesos pueden tener lugar cambios considerables en la estructura atómica y en diversas propiedades estructurales. Por ejemplo, a pesar de que el cambio en la densidad de muchos amorfos metálicos es pequeña, aproximadamente del 0.5%, se han observado cambios importantes en el módulo de Young, energía interna, temperatura de Curie y resistividad eléctrica (Chen, 1980). Garoche y colaboradores (1983) realizaron medidas de calor específico a bajas temperaturas, difracción de rayos X y análisis termodiferencial sobre aleaciones amorfas $Zr_{1-x}Cu_x$ para estudiar el efecto de la relajación estructural en los diversos parámetros relevantes involucrados en la teoría de la superconductividad de tipo II. Comparando con la cristalización, han observado que la relajación estructural da lugar a una disminución del punto de fusión y del factor de renormalización λ

para el acoplamiento electrón-fonón, mientras que la densidad de estados al nivel de Fermi, la temperatura de Debye y los elementos de matriz del acoplamiento electrón-fonón experimentan cambios opuestos (Garoché y colaboradores, 1982). Altounian y Strom-Olsen (1983) en aleaciones de $Zr_{1-x}Cu_x$ ($0.25 < x < 0.70$) preparadas por melt-spinning, han observado una disminución de aproximadamente 20% en los valores de la temperatura de transición superconductor, T_{cx} , al tratar las muestras a $200^\circ C$ durante dos horas. El mismo comportamiento de la T_{cx} ha sido observado en aleaciones relajadas $Zr_{1-x}Cu_x$ ($0.28 < x < 0.45$), por Tebbe y Samwer (1986).

En el presente trabajo se han observado también pequeños cambios en el valor del gradiente de campo eléctrico en aleaciones amorfas Hf-Cu, luego de tratamientos a temperaturas por debajo de la temperatura de cristalización.

Todos estos procesos dependen de la historia térmica de la aleación, de la temperatura de tratamiento y del método de preparación. El arreglo atómico detallado y el carácter de la relajación aún no son claros.

3- SISTEMA Hf-Cu

Las aleaciones amorfas del tipo metal de transición-metal de transición han recibido mayor atención en los últimos diez años. El interés en ellos se ha centrado especialmente en su estructura electrónica y propiedades superconductoras, en particular muchos estudios se han realizado sobre sistemas de la forma $Zr_{1-x}M_x$ debido a la variedad de elementos que pueden ocupar el lugar de M y a su amplio rango de amorfización. Dentro de estos últimos, el sistema Zr-Cu ha dado lugar a numerosas investigaciones teóricas y experimentales.

El sistema objeto de estudio en este trabajo de tesis, Hf-Cu, pertenece también a esta categoría de amorfos metálicos. Dado que el Hf y el Zr poseen casi el mismo radio metálico, $r_{Zr}=1.60\text{Å}$ y $r_{Hf}=1.58\text{Å}$, siendo, además, muy similares desde el punto de vista de sus propiedades químicas, se espera que los sistemas Hf-Cu y Zr-Cu presenten características semejantes. Estos hechos también indicarían que cada uno de ellos puede sustituir al otro libremente, sin afectar sus entornos locales en aleaciones líquidas y amorfas. Esto último ha sido comprobado por Wagner y Lee (1980) en una serie de aleaciones amorfas de Ni-Zr-Hf mediante un estudio por difracción de rayos X. Asimismo, puede mencionarse que en un análisis por TDPAC de la aleación amorfa $Zr_{0.8}Hf_0.2Cu_{0.8}$ (Mendoza-Zélis, 1986) se midió el coeficiente de resistividad, T_{cr} , y la temperatura crítica superconductora, T_c , resultando ambos valores iguales a los valores típicos para aleaciones amorfas de composición $Zr_{70}Cu_{30}$.

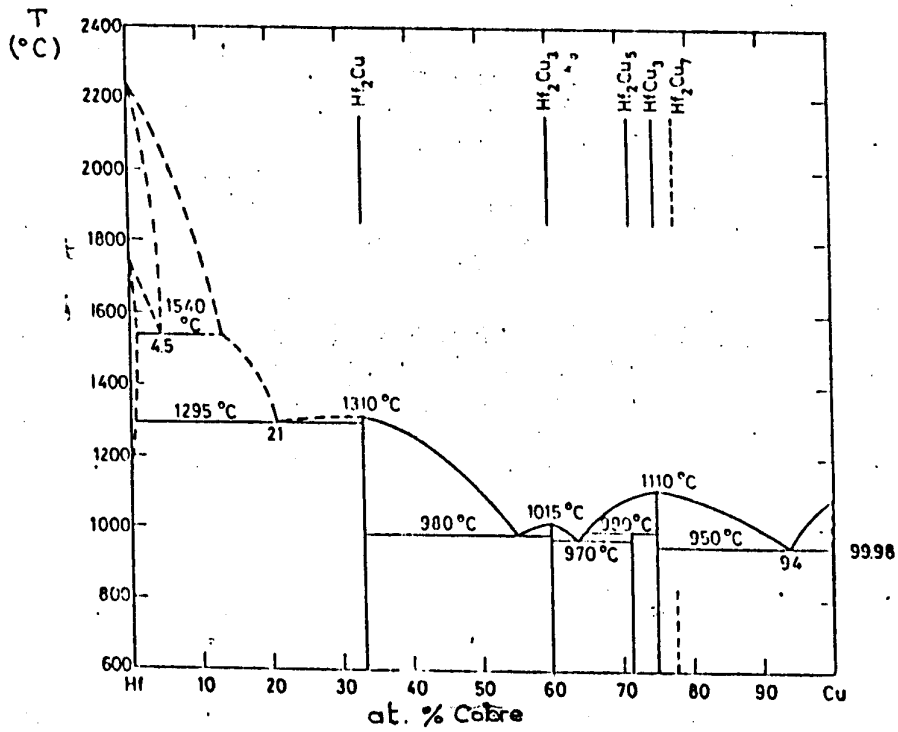
A diferencia del sistema Zr-Cu, el Hf-Cu ha sido muy poco estudiado por lo que, hasta el presente, se dispone de escasa

información sobre él. Por este motivo y frente a lo discutido anteriormente, en el presente trabajo se utilizarán a efectos de comparación resultados obtenidos en Zr-Cu.

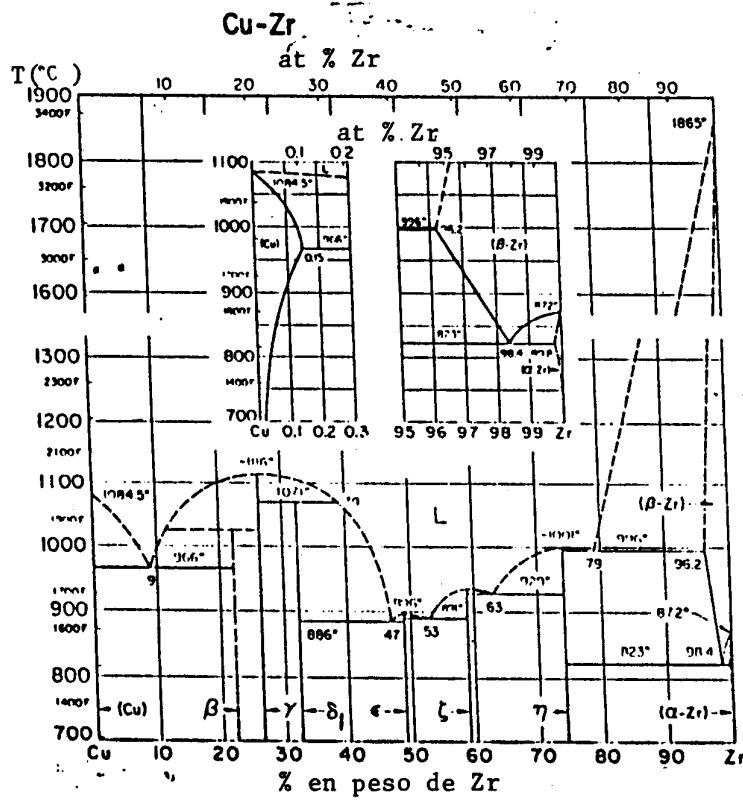
3.1- Diagramas de fases

El diagrama de fases del sistema Hf-Cu publicado recientemente por Kubaschewski, está caracterizado por cinco compuestos: Hf_2Cu , Hf_2Cu_9 (posteriormente referido como $\text{Hf}_7\text{Cu}_{10}$, Kirkpatrick, 1962; Bsenko, 1975), Hf_2Cu_5 , HfCu_3 y Hf_2Cu_7 . De todos ellos, únicamente se han determinado las estructuras de los dos primeros, que corresponden a los compuestos presentes en el rango de composiciones de interés en este trabajo.

El diagrama de fases del Zr-Cu fue presentado por Lundin y colaboradores (1953), quienes encontraron cinco fases intermedias correspondientes a los compuestos Zr_2Cu , ZrCu , Zr_2Cu_8 , Zr_2Cu_5 y ZrCu_9 . Posteriores estudios (Bsenko, 1975) han confirmado la existencia de Zr_2Cu y $\text{Zr}_7\text{Cu}_{10}$ (este último en lugar de Zr_2Cu_8). La existencia del compuesto intermetálico de composición estequiométrica ZrCu es discutible. Si bien algunos autores (Buschow, 1981) consideran que este compuesto es un producto resultante de la cristalización en algunas composiciones, Altounian y colaboradores (1982) sugieren que el compuesto ZrCu no existe como una sola fase sino que es una mezcla de los compuestos $\text{Zr}_7\text{Cu}_{10}$ y Zr_2Cu , al menos hasta una temperatura de 550°C . Por lo visto, el diagrama de fases de este sistema no está muy bien



(a)



(b)

Figura 3.1.1- Diagramas de fases: a) Hf-Cu (Kubashevski) b) Zr-Cu (Lundin y colaboradores, 1958).

determinado y, para un estudio de cristalización, es de suma importancia conocerlo. Kneller y colaboradores (1986) han estudiado la cristalización del sistema Zr-Cu y previamente reinvestigado su diagrama de fases, encontrando algunos nuevos compuestos intermetálicos, pero fuera del rango de interés en este trabajo.

Sin embargo, a pesar de estas discrepancias e indeterminaciones, puede verse la similitud entre los diagramas de fases de los sistemas Hf-Cu y Zr-Cu (Figura 3.1.1), siendo además los compuestos intermedios isoestructurales.

3.1.1- Compuesto Hf₂Cu

La fase Hf₂Cu se sabe que posee la estructura del Si₂Mo (Nevitt y Downey, 1962), al igual que el compuesto Zr₂Cu. La celda es tetragonal compacta con dos moléculas por celda unidad y pertenece al grupo espacial D_{4h}¹⁷ (I4/mmm). Según Wyckoff (1965), las posiciones de los átomos son:

Cu (2a): (0,0,0); (1/2,1/2,1/2)

Hf,Zr (4e): (0,0,u); (0,0, \bar{u}); (1/2,1/2,1/2+ \bar{u}); (1/2,1/2,1/2-u)

Los parámetros de red según Nevitt y Downey (1962), se encuentran en la Tabla 3.1.1.

Tabla 3.1.1- Parámetros de red de los compuestos Hf_2Cu y Zr_2Cu .

Fase	a_0 (Å)	c_0 (Å)	c/a	u
Zr_2Cu	3.2204 ₄	11.1832 ₀	3.47	0.34
Hf_2Cu	3.1695 ₂	11.1333 ₄	3.51	0.34

Las distancias relevantes son:

Cu-Cu: a_0

Cu-Hf(Zr): $\left\{ \begin{array}{l} \left[a_0^2/2 + (1/2 - u)^2 c_0^2 \right] \\ u c_0 \end{array} \right.$

Hf(Zr)-Hf(Zr): $\left\{ \begin{array}{l} a_0 \\ (1-2u)c_0 \end{array} \right.$

Sadoc y colaboradores (1984) realizaron un estudio por EXAFS sobre aleaciones amorfas $\text{Zr}_{1-x}\text{Cu}_x$ ($x=0.33, 0.46, 0.60$) y de los compuestos cristalinos existentes en este rango de composiciones. Los números de coordinación y distancias interatómicas obtenidas por esta técnica experimental concuerdan con los datos cristalográficos obtenidos por rayos X en las fases cristalinas. Sobre el sistema Hf-Cu no se han realizado estudios similares pero las distancias de los vecinos más próximos de cada especie pueden calcularse a partir de la estructura conocida del compuesto. Los datos para ambos sistemas se muestran en la Tabla 3.1.2 y en la Figura 3.1.2 se esquematiza la estructura de la

celda unidad.

Tabla 3.1.2- Distancias interatómicas en el compuesto más allá del parámetro de red (*) vecinos

Hf₂Cu.
a_c

Sitio	N	R(A)
<u>Cu</u>	8 Hf	2.86
	4 Cu	3.17
	2 Hf (*)	3.79 (*)
<u>Hf</u>	4 Cu	2.86
	4 Hf	3.01
	4 Hf	3.17
	1 Hf (*)	3.56 (*)
	1 Cu (*)	3.79 (*)

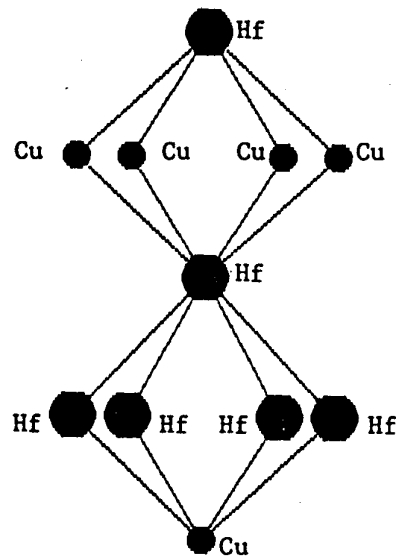


Figura 3.1.2- Esquema del sitio de Hf en Hf₂Cu.

3.1.2- Compuesto Hf_7Cu_{10}

Los compuestos Hf_7Cu_{10} y Zr_7Cu_{10} poseen una estructura ortorrómbica compleja. Ambos son isoestructurales con las fases intermedias Hf_7Ni_{10} y Zr_7Ni_{10} publicadas por Kirkpatrick y colaboradores (1962). Pertenecen al grupo espacial C_{2v}^{12} -C2ca con 68 átomos por celda unidad. Las operaciones de simetría para generar la celda son las siguientes:

(8b): $(0,0,0)+$; $(1/2,1/2,1/2)+$
 1) x,y,z 2) x,\bar{y},\bar{z} 3) $x,y+1/2,\bar{z}+1/2$ 4) $x,\bar{y}+1/2,z+1/2$

(4a): $(0,0,0)+$; $(1/2,0,1/2)+$
 1) $x,0,0$ 2) $x,1/2,1/2$

Los átomos de Hf ocupan cinco sitios cristalográficos diferentes, discriminados en la siguiente forma: $Hf_0(4a)$; $Hf_{1a}(4a)$; $Hf_{1b}(4a)$; $Hf_2(8b)$; $Hf_3(8b)$.

Por su parte los átomos de Cu ocupan también cinco sitios diferentes, pero todos de igual simetría, (8b). Todos los átomos tienen altos números de coordinación ($N > 12$).

Los parámetros de red, de acuerdo a Bsenko (1975), figuran en la Tabla 3.1.3.

Tabla 3.1.3- Parámetros de red para Hf_7Cu_{10} y Zr_7Cu_{10} .

Compuesto	Parámetros de red (Å)		
	a_0	b_0	c_0
Hf_7Cu_{10}	12.5872 ₁	9.2376 ₁₂	9.2654 ₁₂
Zr_7Cu_{10}	12.6729 ₁	9.3163 ₉	9.3466 ₉

Las posiciones de los átomos en la celda unidad para $\text{Hf}_7\text{Cu}_{10}$ no están determinadas, por lo cual las distancias interatómicas no pueden ser calculadas exactamente. Sin embargo no deben ser muy diferentes de las encontradas en el compuesto isoestructural $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ (Kirkpatrick y colaboradores, 1962). En consecuencia, en la Tabla 3.1.4 se muestran los números de coordinación y distancias interatómicas para este último sistema. Un análisis de cada uno de estos entornos, permite extraer las siguientes características:

i) Todos los sitios tienen 8 Ni como vecinos próximos constituyendo un cubo muy deformado.

ii) El Zr_0 se ubica aproximadamente en el centro del cubo de Ni, el cual no está muy deformado, y en cuatro de sus caras se ubican 4Zr que resultan coplanares con el central (Figura 3.1.3a).

iii) El sitio del Zr_2 constituye un cubo muy deformado con 6 Zr centrando las caras, constituyendo, a su vez, un octaedro de Zr (Figura 3.1.3b).

iv) Los Zr_{1a} , Zr_{1b} y Zr_3 son parecidos entre sí, respecto de la deformación del cubo de Ni, que está "abierto" para permitir la entrada de un rombo formado entre 2 Ni y 2 Zr. Los 4 Zr restantes están centrando las caras del cubo y son coplanares con el Zr central (Figura 3.1.3c, d, e).

v) Los sitios Zr_{1a} y Zr_{1b} son aún más similares.

Tabla 3.1.2- Distancias interatómicas (d) correspondientes a Zr_7Ni_{10} .

sitio	vecino	No.vecinos	d(Å)	sitio	vecino	No.vecino	d(Å)
$Zr_0(4a)$	Zr_3	2	3.36	$Zr_2(8b)$	Zr_1	1	3.34
		2	3.33			1	3.32
	Ni_4	2	3.11		1	3.25	
	Ni_5	2	2.60		1	3.38	
	Ni_6	2	2.60		Zr_3	1	3.18
	Ni_7	2	2.59			1	3.20
$Zr_{1a}(4a)$	Zr_2	2	3.34	Ni_4	1	2.47	
		2	3.32	1	2.38		
	Zr_3	2	3.40	Ni_5	2	2.67	
		Ni_4	2		2.40	Ni_6	1
	Ni_5	2	2.75	1	2.68		
	Ni_6	2	2.73	Ni_7	1	2.76	
	Ni_7	2	2.75		1	2.61	
	Ni_8	2	2.77	$Zr_3(8b)$	Zr_0	1	3.36
$Zr_{1b}(4a)$	Zr_2	2	3.25		1	3.33	
		2	3.38		Zr_1	1	3.40
	Zr_3	2	3.44		1	3.44	
		Ni_4	2		2.67	Zr_2	1
	Ni_5	2	2.77		1	3.20	
	Ni_6	2	2.74		Ni_4	1	3.12
	Ni_7	2	2.81		Ni_5	1	3.29
	Ni_8	2	2.77		1	2.71	
			Ni_6		1	2.64	
			1	3.42			
			Ni_7	1	2.75		
			1	3.30			
			Ni_8	1	2.80		
			1	2.65			

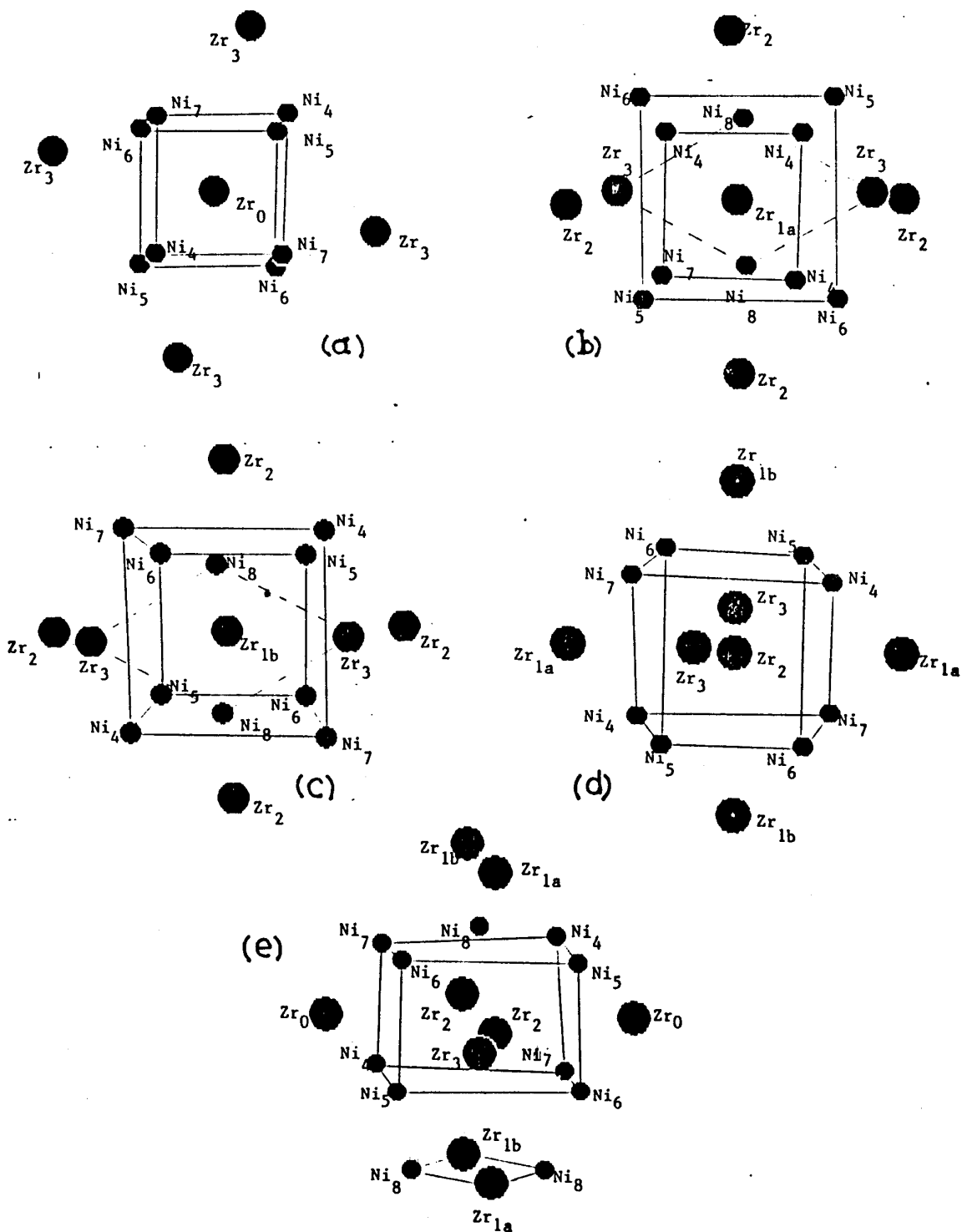


Figura 9.1.9- Esquema de cada sitio del Zr en $ZrNi_{7-10}$. a) Zr_0 , b) Zr_{1a} , c) Zr_{1b} , d) Zr_2 , e) Zr_3 .

3.2- Propiedades de los amorfos metálicos

Muchas propiedades físicas (mecánicas, electrónicas, magnéticas, etc.) de los sólidos cristalinos están relacionadas, directa o indirectamente, a la estructura atómica y electrónica del material. La interpretación de estas propiedades se ha basado, generalmente, en el carácter periódico de la red cristalina.

Los materiales amorfos carecen de una periodicidad translacional y no existe, por lo tanto, una teoría general basada en este concepto que ayude a interpretar sus propiedades. Es esta interesante característica la que ha llamado la atención de los investigadores dando lugar a numerosos estudios experimentales y teóricos. En este sentido, es importante entender la estructura atómica local de los materiales amorfos.

3.2.1- Propiedades estructurales

La estructura de los amorfos metálicos ha sido estudiada por técnicas experimentales como difracción de rayos X, neutrones y electrones y mediante EXAFS (extended x-ray absorption fine structure). El objetivo principal de estas técnicas ha sido el análisis de la estructura local existente en dichas aleaciones. En este sentido lo que se intenta discriminar es si en el estado amorfo los átomos están distribuidos al azar en un empaquetamiento compacto (DRPHS), Bernal (1964), o bien guardan reminiscencia del orden existente en la aleación cristalina (orden de corto alcance, SRO).

Numerosos estudios experimentales sobre aleaciones amorfas del tipo MT-m, han demostrado una fuerte evidencia de

orden de corto alcance, entendido en el hecho de la no existencia de contactos próximos entre los átomos del metaloide. Este tipo de SRO en las aleaciones MT-m resulta similar a las propiedades locales encontradas en la mayoría de las estructuras cristalinas intermetálicas de los correspondientes diagramas de fases. En cambio, para los sistemas metal de transición-metal de transición (MT-MT), la cuestión no está aún clarificada. En Cahn (1980) y Chen (1980) puede encontrarse una descripción de los diferentes modelos y su comparación con resultados experimentales en las distintas categorías de aleaciones amorfas.

El sistema Hf-Cu pertenece a la categoría de los MT-MT, siendo el Zr-Cu el más ampliamente estudiado dentro de la misma. Dado que sobre el primero poco o casi nada hay disponible en la literatura, se discutirán propiedades del Zr-Cu.

Desde el punto de vista de las propiedades estructurales el sistema Zr-Cu ha sido estudiado por variadas técnicas. Así, se han realizado estudios por difracción de rayos X (Waseda y Masumoto, 1975; Chen y Waseda, 1979); difracción de neutrones (Mizoguchi y colaboradores, 1978; Holden y colaboradores, 1981); EXAFS (Sadoc, 1982 y 1984), con el fin de entender el arreglo atómico local en dichas aleaciones amorfas. A pesar de la cantidad de trabajos existentes, estos no han podido caracterizar el orden local en este sistema, más aún, hay claras contradicciones entre ellos. Así, Sadoc y colaboradores (1984) han investigado, mediante EXAFS, la dependencia del orden local con el método de preparación, concentración y relajación estructural en aleaciones $Zr_{1-x}Cu_x$ ($x=0.33, 0.46$ y 0.60). Encuentran que el orden de corto alcance parece ser sensible a la historia térmica de la muestra y

que experimenta una importante variación con la composición. La distribución de pares Cu-Cu (números de coordinación y distancias) es similar en las tres composiciones y se asemeja al entorno del Cu en el compuesto cristalino Zr_7Cu_{10} . La asimetría de la distribución de pares diferentes parece crecer con x y las distancias entre ellos resultan más cortas en la aleación amorfa que en la cristalina. Por otra parte, las diferentes capas que constituyen el entorno del Zr en la aleación $Zr_{07}Cu_{93}$ son las mismas que en el cristalino Zr_2Cu . También han estimado el orden de corto alcance haciendo uso del parámetro de orden η , encontrando que responde a una distribución al azar de átomos en $Zr_{54}Cu_{46}$, orden químico en $Zr_{40}Cu_{60}$ y tendencia a la segregación en $Zr_{07}Cu_{93}$.

Un análisis estructural detallado de aleaciones amorfas Zr-Cu y Nb-Ni fue realizado por Chen y Waseda (1979) mediante difracción de rayos X. Sus resultados muestran rasgos estructurales bien diferentes entre los sistemas MT-MT y MT-m. Basándose en la diferencia de estructura electrónica, concluyen que hay una tendencia a un empaquetamiento al azar de átomos en sistemas MT-MT; mientras que en los metaloides existe una ligadura preferencial entre metales y metaloides. Mizoguchi y colaboradores (1978), mediante difracción de neutrones sobre la aleación $Zr_{48}Cu_{52}$, apoyan una distribución al azar de átomos en este tipo de aleaciones.

Por su parte, Waseda y Masumoto (1975) han analizado esta misma aleación por difracción de rayos X. Sus resultados sugieren que la vecindad próxima de los átomos en el estado amorfo consiste principalmente de átomos distribuidos al azar tal como lo están en

el estado líquido. Sin embargo, parecen existir ciertos arreglos cristalinos deformados semejantes a una estructura hcp o fcc que contribuyen parcialmente al orden de corto alcance. Encuentran que el número de coordinación en el estado amorfo es 12, habiendo un empaquetamiento más compacto que en el estado líquido.

Las técnicas experimentales utilizadas para determinar el arreglo local de átomos, como difracción de rayos X, neutrones, electrones y EXAFS, dan información sobre la distribución radial de átomos alrededor de un átomo central estableciendo distancias a vecinos más próximos, tipos de vecinos y números de coordinación. Las técnicas hiperfinas (NMR, Mössbauer, TDPAC) en cambio, establecen la simetría del entorno de un átomo, es decir la distribución angular de cargas alrededor del mismo. Pueden ofrecer, por tanto, una importante contribución a la comprensión del orden local en dichas aleaciones.

Una de estas técnicas, NMR, ha sido empleada por Eifert y colaboradores (1982) en aleaciones del tipo $Zr_{1-x}Cu_x$ con $0.28 \leq x \leq 0.62$. Sus resultados dan una fuerte evidencia de la existencia de orden de corto alcance en aquellas aleaciones de composición próxima a $x = 0.28$, discrepando con resultados obtenidos por difracción de rayos X y EXAFS citados anteriormente.

Recientemente, medidas TDPAC (Mendoza-Zélis y colaboradores, 1986) se aplicaron al estudio del gradiente de campo eléctrico (GCE) en la aleación amorfa $Zr_{70}Cu_{30}$ y su contraparte cristalina (Zr_2Cu), habiendo sustituido algunos átomos de Zr por Hf. Estos resultados indicaron que el arreglo atómico local en esta aleación responde a un DRP de iones (ver Capítulo 8).

De lo expuesto anteriormente, se desprende que las características del orden local en aleaciones MT-MT, en particular en el sistema Zr-Cu, no son concluyentes, existiendo muchas contradicciones en los resultados experimentales e interpretación de los mismos.

3.2.2- Propiedades electrónicas

Las propiedades electrónicas de los amorfos metálicos han sido investigadas por variados métodos, basándose su interés, principalmente, en sus características superconductoras y posibles aplicaciones tecnológicas. Estas propiedades han sido ampliamente estudiadas en el sistema Zr-Cu a través de medidas de calor específico a bajas temperaturas (Garoche y Bigot, 1983; Tebbe y Samwer, 1985; Garoche y colaboradores, 1982); superconductividad (Altounian y colaboradores, 1981B y 1983; Minnigerode y Samwer, 1981; Tenhover y Johnson, 1981 y 1983; Guimpel y de la Cruz, 1982; Osquiguil y colaboradores, 1985; Esquinazi y colaboradores, 1982; Civale y colaboradores, 1983); susceptibilidad magnética, resonancia magnética nuclear (NMR) y resonancia paramagnética electrónica (EPR) (Eifert y colaboradores, 1982 y 1984); experimentos acústicos (Esquinazi y colaboradores, 1986). Las propiedades electrónicas dependen de la densidad de estados electrónicos (DOS). Se han desarrollado varios modelos para calcular la DOS y así poder explicar los resultados experimentales existentes. En particular, cálculos de DOS en el sistema Zr-Cu pueden encontrarse en Jaswal y Ching (1982); Frota-Pessôa (1983); Missell y colaboradores (1983); Nguyen Manh y colaboradores (1986); Gubler y colaboradores (1985); en estos dos últimos

también se hace referencia al sistema Hf-Cu.

Aleaciones de Zr_xCu_{1-x} con $0.5 \leq x \leq 0.74$ fueron analizadas por Minnigerode y Samwer (1981) a través de medidas de temperatura de transición superconductoras (T_c), resistividad eléctrica, campo magnético superior y capacidad calorífica. Observan que todas las aleaciones estudiadas son superconductoras con T_c que van desde 0.8K a 3.1K a medida que aumenta la concentración de Zr. Altounian y colaboradores (1981B, 1983) estudian el carácter de la superconductividad en varios amorfos metálicos, entre ellos el $Zr_{1-x}Cu_x$ con $0.30 < x < 0.75$. Sus resultados concuerdan con los anteriores respecto del comportamiento de la T_c , aumentando con x desde 0.31K a 3.18K. Tebbe y Samwer (1986) han investigado la influencia del contenido de Zr, temperatura de fusión y tratamientos térmicos sobre la temperatura de transición superconductoras, temperatura de Debye y densidad de estados electrónicos mediante medidas de calor específico en Zr_xCu_{1-x} ($0.55 < x < 0.72$). Observan que tanto T_c y la magnitud del salto del calor específico en la transición a la superconductividad aumentan con el contenido de Zr, concordando así con las referencias anteriores. Samwer y Löhneysen (1982) han realizado una investigación detallada de aleaciones amorfas Zr_xCu_{1-x} ($0.5 \leq x < 0.74$) preparadas por melt-spinning a través de medidas eléctricas y térmicas. Sus resultados muestran que tanto la densidad electrónica de estados como la temperatura de transición superconductoras aumentan con la concentración de Zr. Explican el comportamiento de los diversos parámetros involucrados en sus medidas mediante la aplicación de varios modelos. En los trabajos de Guímpel (1982), Esquinazi (1982), Cívale (1983) y

Osquiguil (1985), se ha estudiado la aleación $Zr_{70}Cu_{30}$ preparada por melt-spinning a través de medidas de resistividad, temperatura crítica superconductor y conductividad. Se han analizado estas propiedades en función de tratamientos térmicos, observándose que éstos reducen la T_c y también la DOS.

Medidas de NMR y susceptibilidad magnética combinadas con medidas de EPR (Eifert y colaboradores, 1982 y 1984) en aleaciones Zr_xCu_{1-x} ($0.38 < x < 0.72$) preparadas por melt-spinning indican un aumento de la densidad de estados en el nivel de Fermi al aumentar la concentración de Zr, demostrando que la DOS es debida primariamente a los electrones d del Zr. El mismo comportamiento de la DOS ha sido observado por Garoche y Bigot (1983) en aleaciones amorfas Zr_xCu_{1-x} ($x = 0.33, 0.40, 0.50, 0.54, 0.60$ y 0.66); mientras que en las aleaciones cristalinas la DOS es afectada marcadamente por las características particulares de cada compuesto. Por otra parte, Tenhover y Johnson (1981) han realizado un análisis de la superconductividad en aleaciones amorfas metálicas basadas en Zr y Hf preparadas por splat-cooling, a través de medidas de temperatura de transición superconductor y campo crítico superior. Se discuten los resultados y el origen de la superconductividad en términos de la estructura electrónica de los amorfos. Una de las características observadas es que en general los amorfos basados en Hf tienen menor T_c que aquellos basados en Zr.

En resumen, las propiedades electrónicas en los amorfos metálicos Zr_xCu_{1-x} dependen fuertemente del contenido de Zr ya que sus electrones d son los que contribuyen mayoritariamente a la DOS en el nivel de Fermi. Todos los estudios citados muestran que la

T_c , en estas aleaciones, aumenta con el contenido de Zr y que el efecto de los tratamientos térmicos es reducir la DOS y por tanto la T_c .

4- GRADIENTE DE CAMPO ELÉCTRICO

4.1- Interacción cuadrupolar eléctrica

El entorno local de átomos sonda puede ser estudiado mediante métodos de interacción hiperfina que tienen en cuenta las interacciones entre los momentos electromagnéticos nucleares del átomo sonda y el campo electromagnético en el núcleo.

La energía total de interacción electrostática entre la densidad de carga nuclear, $\rho_n(\vec{r}_n)$ y las cargas, $\rho_o(\vec{r}_o)$, que lo rodean, se expresa en la forma :

$$H_E = \int_{r_o} \int_{r_n} \frac{\rho_n(\vec{r}_n) \rho_o(\vec{r}_o) d\vec{r}_n d\vec{r}_o}{|\vec{r}_o - \vec{r}_n|} \quad (4.1.1)$$

El significado de \vec{r}_o y \vec{r}_n puede verse en la Figura 4.1.1. En este caso, se consideran las cargas exteriores al núcleo, es decir, $\vec{r}_o > \vec{r}_n$. Los casos en que $\vec{r}_o < \vec{r}_n$, ocurrirán cuando hay penetración de electrones en el núcleo, sólo los electrones s son capaces de hacerlo y no contribuyen a la energía cuadrupolar. Empleando el desarrollo conocido del término $|\vec{r}_o - \vec{r}_n|^{-1}$:

$$\frac{1}{|\vec{r}_o - \vec{r}_n|} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{1}{2l+1} \frac{r_n^l}{r_o^{l+1}} Y_l^m(\theta_l, \phi_l) Y_l^{-m}(\theta'_l, \phi'_l) \quad , \quad (4.1.2)$$

La energía de interacción (4.1.1) puede expresarse en términos multipolares:

$$H_E = \sum_{m,k} Q_k^m V_k^m, \quad (4.1.3)$$

donde Q_k y V_k son operadores tensoriales de orden k . El valor esperado del operador Q_k^m se denomina momento multipolar nuclear de orden k . V_k^m son las componentes multipolares del campo electrostático.

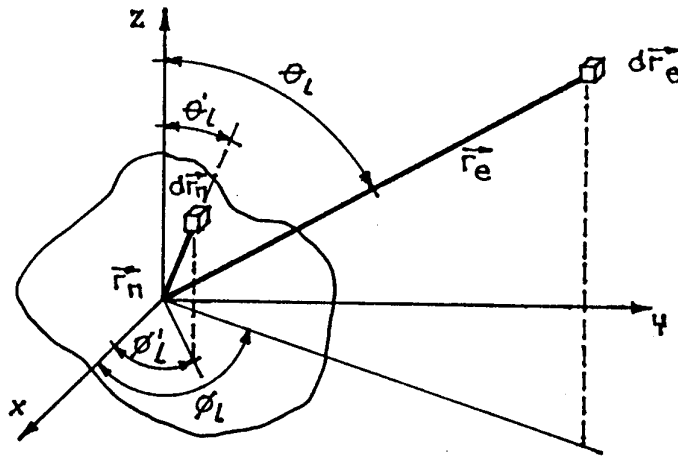


Figura 4.1.1- Representación esquemática de la distribución de carga.

Dado que las funciones de onda nucleares tienen paridad definida, los multipolos de orden impar se anulan. Los términos pares de orden cuártico o superior son despreciables (ver por ejemplo Lucken, 1969). El primer término, $k=0$, describe la interacción electrostática entre el núcleo considerado como una carga puntual y otras cargas en el material, y no introduce perturbaciones en la función de correlación. De modo que, para el presente caso, únicamente es de interés el término $k=2$, es decir, la energía cuadrupolar eléctrica:

$$H_a = \sum_{m=-2}^2 Q_2^m V_2^m \quad (4.1.4)$$

El tensor V_2 es simétrico y puede expresarse en el sistema de ejes principales en el cual resulta diagonal. Puede demostrarse, además que su traza es nula (ecuación de Poisson):

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0 \quad (4.1.5)$$

donde V es el potencial electrostático en el núcleo. Por lo tanto, sólo dos componentes del tensor V_2 resultan independientes y convencionalmente se expresan en términos de las cantidades V_{zz} y η mediante:

$$eq \equiv V_{zz} = \partial^2 V / \partial z^2 \quad (4.1.6)$$

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} .$$

η es el llamado parámetro de asimetría, dado que mide la desviación del tensor gradiente de campo de la simetría axial. Con la convención $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$, resulta $0 \leq \eta \leq 1$.

Con estas definiciones y expresando el momento cuadrupolar en términos de los operadores momento angular nuclear I , la energía cuadrupolar electrostática toma la forma:

$$H_a = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (4.2.7)$$

donde eQ es el momento cuadrupolar eléctrico del núcleo.

Conocido el hamiltoniano que caracteriza a la interacción, es necesario calcular los elementos de matriz $\langle m | H_Q | m' \rangle$ para poder evaluar el factor de perturbación (Capítulo 6).

En particular, para el caso de simetría axial, $\eta=0$, en la representación de los autoestados \underline{m} de I_z , H_Q será diagonal y los correspondientes autovalores resultan:

$$E_m = \hbar \omega_Q [3m^2 - I(I+1)] , \quad (4.1.8)$$

los que son doblemente degenerados en \underline{m} . Se ha introducido en la ecuación (4.1.8) la frecuencia cuadrupolar, ω_Q , definida por:

$$\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} , \quad (4.1.9)$$

sobre la que se hablará en detalle en el Capítulo 6.

4.2- Contribuciones local y no local

En la sección anterior se obtuvo la expresión de la energía de interacción cuadrupolar eléctrica entre un núcleo sonda y las cargas que lo rodean. El análisis cuantitativo del arreglo atómico en la fase amorfa requiere el conocimiento de las fuentes del gradiente de campo eléctrico (GCE) en sistemas metálicos.

Tradicionalmente se ha considerado que al GCE contribuyen

dos fuentes independientes. La primera, eq^{red} , originada en fuentes de campo exteriores al átomo sonda, tal como los iones ubicados en sitios regulares de red y la otra, eq^{loc} , debida a la distribución de electrones alrededor del sitio de interés (Kaufman y Vianden, 1979). Esto lleva a la siguiente expresión para el GCE:

$$eq^{total} = (1-\gamma_{\infty}) eq^{red} + (1-R) eq^{loc} , \quad (4.2.1)$$

donde $(1-\gamma_{\infty})$ y $(1-R)$ son los factores de antiapantallamiento de Sternheimer que describen la amplificación de cada contribución por la distorsión de las capas electrónicas cerradas del ion sonda, efectuada por las fuentes total o parcialmente exteriores. El primer término está directamente relacionado a las características estructurales, mientras que el segundo requiere un conocimiento de las funciones de onda electrónicas de los estados ocupados.

En 1976, Raghavan y colaboradores realizaron un análisis de los datos experimentales disponibles sobre GCE en sistemas metálicos puros o con impurezas diluidas, observando una tendencia sistemática en los mismos. Es así que proponen la llamada correlación universal entre las contribuciones eq^{loc} y eq^{red} :

$$eq^{el} = - K eq^{ion} , \quad (4.2.2)$$

$$\text{donde } eq^{el} \equiv (1-R) eq^{loc} , \quad (4.2.3)$$

$$eq^{ion} \equiv (1-\gamma_{\infty}) eq^{red} .$$

Siendo K la constante de proporcionalidad que valía +3

para la mayoría de los sistemas. Desde entonces han sido realizados diversos experimentos para determinar el GCE en sistemas metálicos. Ernst y colaboradores (1979), fueron los primeros en señalar discrepancias con la tendencia general de signos opuestos entre ambas contribuciones. Con el aporte de nuevos datos experimentales en varios sistemas de metales de transición, encuentran un valor de -2 para K en la ecuación (4.2.2) para sistemas puros de metales de los grupos IIIb y IVb. Si se grafica eq^{el} en función de eq^{ion} (Figura 4.2.1), incluyendo todos los sistemas puros o aleaciones diluidas, se observa que los datos caen en todos los cuadrantes presentando una dispersión tal que vuelve imposible su descripción mediante una única y simple correlación como la dada por la ecuación (4.2.2). Vianden (1983) hizo una revisión de los datos experimentales disponibles sobre GCE y de las diferentes tendencias observadas, como así también un análisis de los mismos con el fin de entender el origen de las distintas contribuciones al GCE en metales. Según este trabajo, el signo de la contribución electrónica al GCE en una dada combinación matriz-impureza está fuertemente determinada por la matriz. En particular, en los sistemas de transición se observa un cambio de signo en eq^{el} al pasar de los metales del comienzo de la serie (grupos IIIb y IVb) a los metales de los grupos VIb y VIIb. Este hecho podría explicarse por el sucesivo llenado de la banda d . En estos metales, debido al campo cristalino, los estados d de menor energía concentran carga en el plano hexagonal y al llenarse originan un GCE de un determinado signo (positivo). El posterior llenado de los orbitales concentra cargas entre los planos dando lugar a un GCE de signo contrario al anterior. De ahí

el cambio de signo en eq^{el} observado para estos metales.

También se ha observado que ciertas características de la impureza cambian el GCE en una dada matriz, como por ejemplo una suave variación de la constante K con la valencia de la impureza.

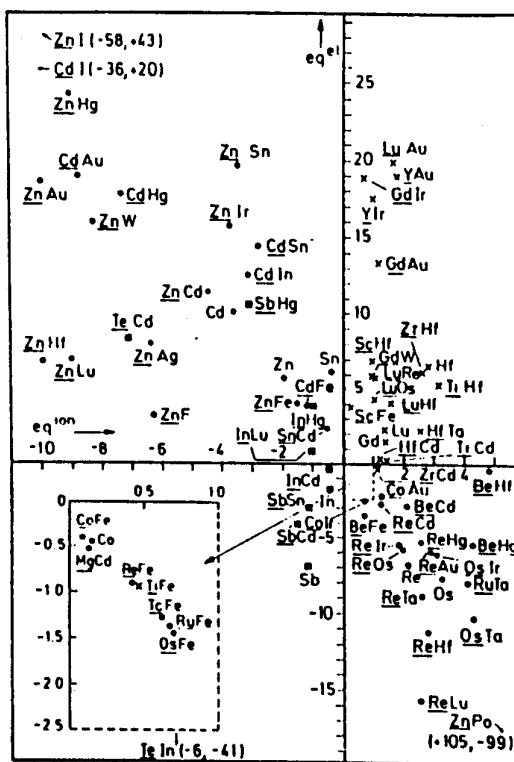


Figura 4.2.1- Representación gráfica de eq^{el} vs. eq^{ion} , (Vianden, 1983).

El GCE en núcleos de átomos de metales de transición en entornos metálicos ha sido extensamente investigado tanto experimentalmente (Kaufman y Vianden, 1979; Vianden, 1983) como teóricamente (Piecuch y Janot, 1977; Watson y colaboradores, 1965; Amaral y colaboradores, 1984). De la gran cantidad de trabajos en este aspecto existentes en la literatura se desprende que hay mucho más progreso en lo experimental que en teoría, habiendo

pocos resultados experimentales que hayan sido explicados teóricamente.

Para metales de transición hexagonales puros, Piecuch y Janot (1976), en el marco del modelo de ligadura fuerte (tight-binding), calcularon la contribución electrónica al GCE y propusieron que eq^{loc} puede ser separada en dos términos, eq_1 y eq_2 , provenientes de la anisotropía del material:

$$eq^{loc} = eq_1 + eq_2 \quad (4.2.4)$$

Estos dos términos surgen debido a que el campo perturbador exterior produce dos efectos sobre los estados electrónicos próximos al nivel de Fermi. Primero, se produciría un corrimiento en energía, dando lugar a una redistribución de los estados ocupados cerca del nivel de Fermi. En este término, eq_1 , intervienen integrales entre las funciones de onda del átomo central. En segundo lugar, se produce una distorsión espacial de todos los estados de Bloch, de modo que eq_2 involucra integrales de transferencia entre el átomo central y los vecinos más próximos.

La derivación de una expresión detallada de eq^{loc} requiere el conocimiento de la estructura del material y una solución del hamiltoniano de interacción cuadrupolar. Piecuch y Janot (1977) han obtenido una expresión para eq^{loc} considerando la aproximación estática y para un estado paramagnético. El uso de la primera simplificación puede justificarse en el caso de los metales, comparando los tiempos característicos de los procesos de relajación electrónica responsables de las fluctuaciones

localizadas del GCE ($\tau_e \sim 10^{-15}$ seg.) con las vidas medias de los estados nucleares ($\tau_n \sim 10^{-8}$ seg.).

Se ha tenido en cuenta, también, la aproximación de bajas temperaturas que permite relacionar en forma sencilla la susceptibilidad magnética con la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi, a través de :

$$\chi_0 = 1/10 \rho_d(E_F) . \quad (4.2.5)$$

Para evaluar los autovalores de la energía se utilizaron expresiones aproximadas calculadas a partir de un modelo tight-binding de dos centros, restringiendo a los vecinos más próximos el cálculo de las integrales de transferencia. Con todas estas simplificaciones, las expresiones para ambas contribuciones resultan:

$$eq_1 = -\frac{2}{35} e^2 \langle r^{-8} \rangle \langle r^2 \rangle eq^{r \cdot d} \rho_d(E_F) \alpha , \quad (4.2.6)$$

$$eq_2 = -\frac{6}{35} e \langle r^{-8} \rangle \rho_d(E_F) \alpha \epsilon |dd\sigma| ,$$

$$\text{con } \alpha = \frac{1}{1 - \frac{1}{10} (U-2J) \rho_d(E_F)} ; \quad \epsilon = \frac{[c/a - (8/3)^{1/2}]}{(8/3)^{1/2}} ,$$

siendo U y J las interacciones de Coulomb y de intercambio entre los estados $|m\rangle$, las $|dd\sigma|$ son las integrales de transferencia calculadas para vecinos más próximos.

En las ecuaciones (4.2.6) es importante señalar que ambas

contribuciones a eq^{loc} dependen de la densidad de estados electrónicos en el nivel de Fermi, $\rho_d(E_F)$, y que una de ellas, eq_1 , es proporcional, también, a la contribución de la red al GCE, eq^{red} . Esta última, usualmente, es calculada mediante un procedimiento de suma sobre los iones positivos de la red y un fondo uniforme de electrones libres. En los metales de transición, los electrones d producen un apantallamiento de los iones a grandes distancias, de modo que la suma sobre toda la red es irrelevante y puede restringirse la evaluación de eq^{red} a los primeros vecinos.

Proponiendo un potencial adecuado, $V(r) = Z^*e'/r$, donde Z^*e' es la valencia efectiva (Piecuch y Janot, 1977), resulta:

$$eq_{PJ}^{red} = -\frac{4\epsilon Z^*e'}{a^3} \quad (\text{u.a.}) \quad (4.2.7)$$

En el caso de metales con estructura hexagonal compacta, el cálculo sobre toda la red es rápidamente convergente y toma una forma simple (Das y Pomerantz, 1961):

$$eq_{DP}^{red} = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} [0.0065 - 4.3584 (c/a - \sqrt{8/3})]/a^3 \quad (\text{u.a.}), \quad (4.2.8)$$

$$eq_{DP}^{red} \approx -7.12 \frac{Ze'\epsilon}{a^3} \quad (\text{u.a.}) .$$

Comparando (4.2.7) y (4.2.8), puede concluirse que $eq^{red} \sim \epsilon$. Sin embargo, aún subsiste el problema de determinar la valencia efectiva Z^* . Puede verse que:

$$eq_{DP}^{red} = 1.78 Z/Z^* eq_{PJ}^{red},$$

los que coinciden cuando $Z = Z^*/1.78$.

Teniendo en cuenta los valores de Z^* obtenidos por Piecuch y Janot para metales de transición, parece más razonable el cálculo sobre la primera esfera de coordinación con un potencial adecuado, de modo que para eq^{loc} , ecuación (4.2.4), se obtiene:

$$eq^{loc} = \frac{8}{35} se \langle r^{-3} \rangle \frac{\rho_d(E_F)}{1 - \frac{1}{10} (U-2J)\rho_d(E_F)} \left\{ \frac{\langle r^2 \rangle Ze^2}{a^3} - \frac{3}{4} |dd\sigma| \right\}, \quad (4.2.9)$$

y el GCE total en un metal puede obtenerse mediante :

$$eq = (1-\gamma_\infty) eq^{red} + (1-R) eq^{loc}. \quad (4.2.10)$$

La ecuación (4.2.9) muestra la relación existente entre la componente eq^{loc} del GCE y la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi, $\rho_d(E_F)$.

Esta última puede obtenerse a través de medidas de diversas propiedades electrónicas y magnéticas (como por ejemplo, calor específico electrónico y susceptibilidad magnética) que guardan una relación simple con ella.

Finalmente, para poder comparar este cálculo con resultados experimentales, es necesario conocer los valores de $\langle r^2 \rangle$, $\langle r^{-3} \rangle$ y $|dd\sigma|$ que, para metales de transición (series 3d, 4d y 5d) son conocidas (Freeman y Watson, 1965; Huang, 1976;

Ducastelle, 1972). Sin embargo, a pesar que la aproximación realizada por Piecuch y Janot parece ser apropiada para los sistemas de metales de transición, el acuerdo con los resultados experimentales es pobre. En la mayoría de los casos la magnitud calculada del GCE está lejos de los valores experimentales y, en algunos casos, como en Re y Os, ni siquiera el signo del GCE es predicho correctamente.

Esta discrepancia entre teoría y experimento puede deberse a que todavía el conocimiento existente de la estructura electrónica de los metales de transición es insuficiente para poder evaluar en forma razonable los diversos parámetros que entran en juego en los cálculos.

Si bien este modelo no describe cuantitativamente los resultados experimentales sobre el GCE, podría ser útil para predecir algunas tendencias y comportamientos observados.

Por otro lado, Amaral y colaboradores (1984) realizaron un cálculo del GCE para sistemas de metales de transición en el marco de un modelo tight-binding. Dado que los metales de transición poseen una alta densidad de estados d , el apantallamiento de perturbaciones de carga es muy localizado. Estos autores, sostienen entonces que la contribución de la red es despreciable y que el comportamiento del GCE está principalmente asociado a la contribución electrónica. En consecuencia, en este modelo el GCE está determinado por el número de ocupación de las diferentes sub-bandas d . En un sistema cristalino con simetría axial puede elegirse el eje z coincidente con el eje del cristal, de modo que el tensor GCE resulta diagonal y la contribución local puede escribirse en la forma (Petrilli y Frota-Pessoa, 1985):

$$V_{xx} = -\frac{2}{7} \frac{|e|}{4\pi\epsilon_0} \langle \bar{r}^3 \rangle \left\{ n_{xy} - 2 n_{yz} + n_{zx} + n_{x^2-y^2} - n_{3z^2-r^2} \right\},$$

$$V_{yy} = -\frac{2}{7} \frac{|e|}{4\pi\epsilon_0} \langle \bar{r}^3 \rangle \left\{ n_{xy} + n_{yz} - 2 n_{zx} + n_{x^2-y^2} - n_{3z^2-r^2} \right\},$$

(4.2.11)

$$V_{zz} = -\frac{2}{7} \frac{|e|}{4\pi\epsilon_0} \langle \bar{r}^3 \rangle \left\{ -2 n_{xy} + n_{yz} + n_{zx} - 2 n_{x^2-y^2} + 2 n_{3z^2-r^2} \right\}.$$

En un sistema amorfo la contribución local y la de red no tienen necesariamente las mismas propiedades de simetría, es decir, no puede hallarse un sistema de ejes principales común. En consecuencia, debería escribirse para cada sitio una expresión de la forma:

$$V_{ij} = (1-\gamma_\infty) V_{ij}^{red} + V_{ij}^{local}. \quad (4.2.12)$$

Una evaluación detallada de cada una de estas componentes del tensor GCE fue realizada por Levy-Yeyati y colaboradores (1988) para el sistema amorfo $Zr_{70}Cu_{30}$. La estructura atómica del amorfo fue obtenida por dinámica molecular relajando un empaquetamiento al azar de esferas rígidas de dos tamaños diferentes con potenciales del tipo Lennard-Jones. Estos autores

obtienen que ambas contribuciones son importantes, del mismo signo y la distribución marginal de η es prácticamente la misma para ambas contribuciones. En el mismo trabajo se ha analizado el GCE en el compuesto cristalino Zr_2Cu para el que obtienen que V_{zz}^{red} posee signo opuesto a V_{zz}^{local} , resultando una gran cancelación y, por tanto, un GCE pequeño.

En síntesis, no hay hasta el presente un modelo teórico general que explique los GCE observados en sistemas de metales de transición y la importancia de cada una de las distintas contribuciones al mismo. Sin embargo, todos los trabajos existentes coinciden en dividir el GCE en dos contribuciones: una de red y otra local o electrónica. Las aleaciones de MT están caracterizadas por una alta densidad de estados d , la cual produce dos efectos principales sobre el GCE:

- 1) Apantallamiento de las cargas iónicas de modo que la contribución de red, e_q^{red} , está prácticamente determinada por los primeros vecinos (con cargas efectivas adecuadas), reflejando de esta manera la distribución de carga local.

- 2) Dan una contribución al GCE local. Principalmente lo hacen los electrones localizados en la sonda, aunque algunos autores (Piecuch y Janot, 1977) reconocen una contribución proveniente de las integrales de transferencia entre el átomo central y los primeros vecinos.

Otros autores (Amaral y colaboradores, 1984), en cálculos de sistemas cristalinos, han despreciado la contribución de red al considerar que el comportamiento del GCE está principalmente asociado a la contribución electrónica.

En sistemas amorfos la situación es más complicada ya que

en principio, como ya se ha mencionado, debe hacerse la evaluación de cada contribución en cada sitio de la red.

4.3- Caracterización del orden local

Con anterioridad se ha descrito la energía de interacción entre el momento cuadrupolar del núcleo atómico y el gradiente de campo eléctrico que se origina en las cargas eléctricas alrededor del núcleo. La observación experimental de esta interacción da información sobre las coordinaciones atómicas angulares, necesaria para una mejor comprensión del orden local en aleaciones y metales amorfos. Las técnicas capaces de proveer esta información son resonancia magnética nuclear (NMR), espectroscopía Mössbauer y correlaciones angulares perturbadas diferenciales en tiempo (TDPAC). Cada una de ellas tiene ventajas y desventajas específicas. Así, la técnica TDPAC permite la determinación del GCE evitando posibles complicaciones de otras interacciones (por ejemplo, el corrimiento isomérico en espectroscopía Mössbauer). En el caso de muestras estructuralmente desordenadas que generalmente muestran distribuciones anchas de frecuencias de interacción, la presencia de estas complicaciones hace difícil la separación de las distintas contribuciones.

La forma de la distribución de los parámetros hiperfinos (V_{zz} , η) ha sido la base para la discusión del orden local, surgiendo diferentes propuestas con el objeto de comparar resultados experimentales con simulaciones por computadora de algunas propiedades de amorfos metálicos. De ahí que se esperan

marcadas diferencias en las distribuciones de los parámetros V_{zz} y η , para los distintos modelos estructurales.

La derivación de una función analítica a partir de modelos estructurales no es una tarea sencilla de modo que no ha habido demasiados intentos con tal objetivo. Czjzek y colaboradores (1981) han realizado una investigación general de la relación entre la coordinación iónica y la correspondiente función de distribución. Cualquier modelo estructural de un sólido amorfo impone el conocimiento de la función de distribución de las cargas y de sus coordenadas; de ahí la imposibilidad de obtener una distribución de los parámetros estructurales en términos generales. Por lo tanto, esa relación ha de ser desarrollada, en particular, para cada modelo estructural. Estos autores han obtenido una expresión analítica únicamente para el caso de una estructura amorfa basada en el modelo de empaquetamiento al azar de esferas rígidas (DRPHS). El desarrollo se ve simplificado si se supone que el material bajo estudio es en promedio isotrópico y la vecindad del núcleo sonda puede ser dividida en capas de coordinación esféricas. Introducen la definición de aleatoriedad estructural, basada en la función de distribución radial de aleaciones amorfas obtenidas por difracción de rayos X y neutrones, mediante : i) la existencia de una distribución al azar de posiciones angulares iónicas en cada capa y ii) la ausencia de correlaciones entre las distribuciones de cargas de las distintas capas. En los cálculos se hacen dos suposiciones esenciales :

i) Los iones son tratados como esferas rígidas al considerar estructuras amorfas con una distribución al azar de átomos. Esta consideración ha dado, generalmente, buenas aproximaciones para

aspectos estadísticos de los amorfos metálicos y líquidos, como por ejemplo, la función de distribución de pares. Por lo tanto, también aquí podrían esperarse resultados razonables.

ii) Los cálculos de GCE son realizados en el marco del modelo de cargas puntuales. Esta aproximación ha dado, en la mayoría de los casos, valores incorrectos para el GCE, especialmente en sólidos metálicos donde los electrones de conducción proveen una fuerte contribución. La no consideración de la contribución electrónica al GCE en estos cálculos ha sido justificada por Czjzek aduciendo la proporcionalidad de este término con la contribución de la red. Estos autores sostienen que, mientras sea válida esta correlación, la forma funcional de la función de distribución no se verá afectada, sino que únicamente los valores numéricos de los parámetros que aparecen en la función serán diferentes.

El procedimiento llevado a cabo consistió en desarrollar, primero, la correspondiente función de distribución para la primera capa de coordinación, variando el número de iones incluido en ella. Luego, se extiende el cálculo a la segunda capa, tercera, etc.. El detalle del cálculo puede verse en Czjzek y colaboradores (1981).

Como resultado de la suma de todas estas contribuciones, se obtiene la distribución de GCE debido a todas las cargas iónicas que rodean al núcleo sonda. Se ha verificado que ésta puede ser muy bien aproximada por la función de distribución calculada para la primer capa de coordinación, lo que muestra el rol preponderante de los primeros vecinos para la contribución al GCE en un sólido amorfo con un arreglo estructural al azar de átomos. Luego, la expresión resultante de estos cálculos es la

siguiente :

$$P(V_{zz}, \eta) = \frac{V_{zz}^4 \eta}{(2\pi)^{1/2} \sigma^5} (1-\eta^2/9) \exp \left[-\frac{V_{zz}^2 (1+\eta^2/3)}{2\sigma^2} \right] \times \\ \times \left[1 + \beta V_{zz}^3 (1-\eta^2)/\sigma^3 \right]. \quad (4.3.1)$$

En la Figura (4.3.1) se representan las distribuciones marginales $Q(V_{zz})$ y $R(\eta)$:

$$Q(V_{zz}) = \int_0^1 P(V_{zz}, \eta) d\eta, \quad R(\eta) = \int_{-\infty}^{\infty} P(V_{zz}, \eta) dV_{zz}. \quad (4.3.2)$$

La ecuación (4.3.1) contiene dos parámetros : σ que determina el promedio de $|V_{zz}|$ y el ancho de la distribución de $|V_{zz}|$ y β que es una medida de la asimetría de $P(V_{zz}, \eta)$ con respecto al signo de V_{zz} . Los valores de ambos parámetros han sido derivados en el marco de un modelo de cargas puntuales.

Para modelos basados en la existencia de orden de corto alcance no puede derivarse una expresión general, pero se espera una distribución más angosta de los valores de V_{zz} y η alrededor del promedio de la configuración.

La función de distribución $P(V_{zz}, \eta)$ (ecuación 4.3.1) propuesta para estructuras al azar de iones (DRPHS), presenta las siguientes características:

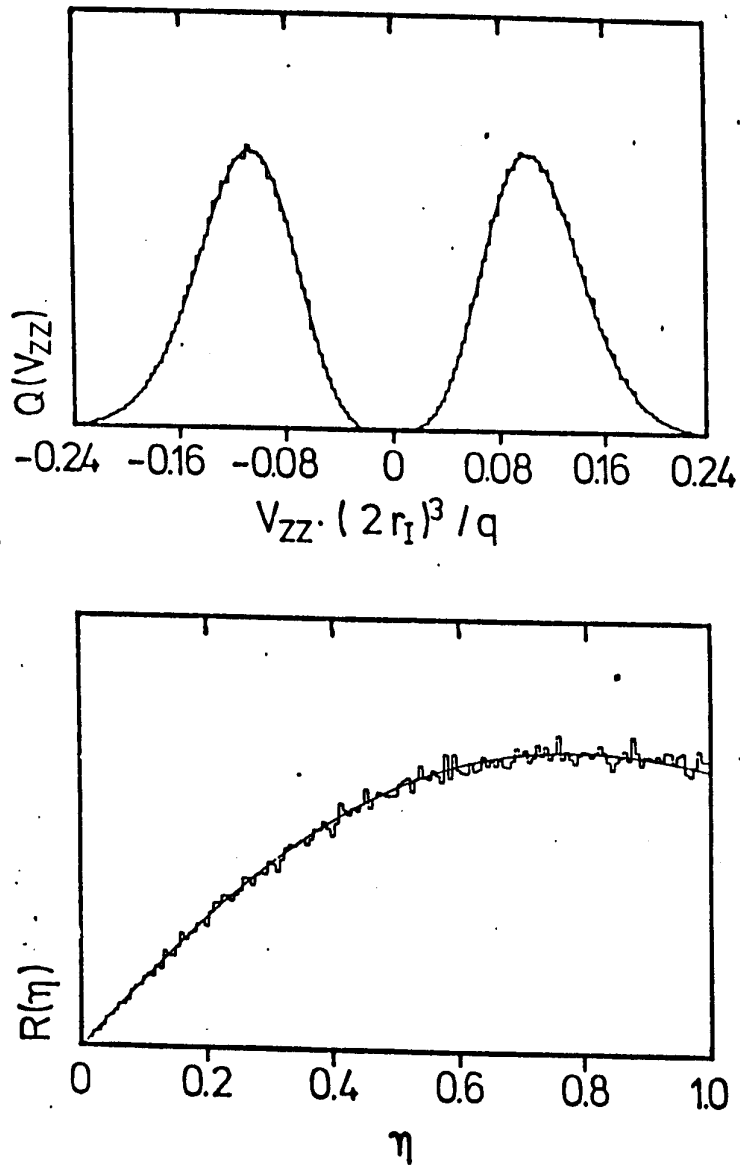


Figura 4.3.1- a) Distribución marginal $Q(V_{zz})$.
 b) Distribución marginal $R(\eta)$.

i) Asigna probabilidad cero para $V_{zz}=0$ y probabilidades muy pequeñas para valores pequeños de V_{zz} . Físicamente esto significa que las configuraciones altamente simétricas tienen probabilidad casi nula. Valores positivos y negativos de V_{zz} son igualmente probables.

ii) Valores de $\eta=0$, es decir, configuraciones con simetría axial tienen probabilidad nula, mientras que valores grandes de η tienen probabilidades importantes.

iii) El término que contiene β puede despreciarse, ya que se anula para $\eta=1$. Por otra parte a medida que el radio de la capa aumenta, $|\beta|$ disminuye rápidamente y, ya para la tercer capa de vecinos próximos, $P(V_{zz}, \eta)$ puede aproximarse muy bien por la forma gaussiana :

$$P(V_{zz}, \eta) = \frac{V_{zz}^4 \eta}{(2\pi)^{1/2} \sigma^3} (1-\eta^2/9) \exp \left[- \frac{V_{zz}^2 (1+\eta^2/3)}{2\sigma^2} \right] . \quad (4.3.3)$$

iv) Existe conectividad entre las distribuciones para V_{zz} positivos y negativos a través de la línea $\eta=1$. Esto puede verse gráficamente en una representación del plano (V_{zz}, η) desarrollada por Czjzek (1983).

Para modelos estructurales que impliquen un orden de corto alcance, se espera que :

- i) El signo de V_{zz} tenga un valor determinado.
- ii) Una distribución más angosta de V_{zz} y η , en una región conectada del espacio (V_{zz}, η) .
- iii) Dos o más regiones desconectadas de densidad de probabilidad no nula.

Estas consideraciones sobre las funciones de distribución y los modelos estructurales han sido utilizados en el análisis de medidas Mössbauer y TDPAC sobre diversas aleaciones amorfas.

Czjzek y colaboradores (1984) han realizado medidas Mössbauer sobre aleaciones amorfas del tipo $Yb_{80}X_{20}$ ($x = Cu, Ag, Au$) preparadas por 'sputtering' y 'quenching'. Sus resultados son adecuadamente descritos por un modelo basado en DRPHS. Heubes y colaboradores (1979) han aplicado la técnica TDPAC sobre films amorfos de Ga. Sus resultados experimentales fueron comparados con distribuciones de probabilidad $P(V_{zz}, \eta)$ del GCE derivadas de varias simulaciones de computadora de la estructura amorfa, aplicando el modelo de cargas puntuales y la aproximación de esferas rígidas. Todos los sistemas investigados a los que aplican este procedimiento son bien descritos por un modelo de empaquetamiento al azar de esferas rígidas (Czjzek, 1981). La distribución de GCE propuesta, que describe este modelo estructural resulta muy bien aproximada por la función :

$$P(V_{zz}, \eta) = \left[\frac{2}{\pi} \right]^{1/2} \frac{\eta}{\Delta_{zz}} \exp \left[- \frac{(V_{zz} - V_{zz}^0)^2}{2\Delta_{zz}^2} \right]. \quad (4.3.4)$$

La justificación de la ecuación (4.3.4) a partir de la ecuación (4.3.3) puede verse en el Apéndice.

Todos los resultados de estos autores dan un valor de Δ_{zz}/V_{zz}^0 comprendidos entre 0.4 y 0.5, próximos a los derivados para una estructura al azar de iones (Czjzek y colaboradores, 1981).

Otros autores, a diferencia de Czjzek, no proponen a priori un modelo estructural para describir sus resultados experimentales, sino que realizan un procedimiento más bien

inverso. Por ejemplo, Maurer y colaboradores (1983) estudian mediante Mössbauer y EXAFS aleaciones amorfas del tipo tierra rara-metal sp (Eu y Gd con Au, Al, Ga, Mg, Zn y Cd) para entender el orden estructural de corto alcance. Sus resultados experimentales fueron simulados de la siguiente forma. Proponen primero ajustes con dos interacciones cuadrupolares con parámetros de igual valor y signos opuestos en V_{zz} , variando el valor de η . Los mejores resultados los obtienen con valores pequeños de η . Como un segundo paso, proponen cinco interacciones con parámetros hiperfinos fijos en los valores obtenidos y diferentes valores de η obteniendo un histograma de la distribución de η .

Este análisis muestra una gran variedad en distribuciones marginales de η y permite extraer algunas conclusiones :

i) Los parámetros del GCE, es decir, módulo de V_{zz} , su balance de signo y la distribución de η , son fuertemente dependientes del elemento sp.

ii) El grado de orden de corto alcance (SRO) está conectado con la entalpía de formación en el compuesto intermetálico.

iii) No puede establecerse una clara relación del SRO entre el amorfo y su contraparte cristalina.

Panissod y colaboradores (1980) aplican la técnica NMR a aleaciones amorfas de metal de transición-metal sp y a sus correspondientes compuestos cristalinos. Sus espectros fueron comparados con simulaciones por computadora, utilizando para las aleaciones amorfas distribuciones gaussianas de ν_Q (frecuencia cuadrupolar proporcional a V_{zz}) alrededor de un valor central, $|\bar{\nu}_Q|$, de ancho σ y con un único valor de η . No realizaron una suposición a priori de los valores de $\bar{\nu}_Q$ y de η , ni trataron de

introducir una distribución de valores de η . Como resultado de este análisis encuentran que los valores de ambos parámetros, $\bar{\nu}_Q$ y η , en las aleaciones amorfas son bastante próximos a aquellos determinados para los compuestos relacionados composicionalmente. En un posterior trabajo, Panissod y colaboradores (1983) realizan un análisis más detallado de aleaciones $Ni_{1-x}B_x$ ($0.18 \leq x \leq 0.40$), también por NMR sobre ^{11}B . Para las composiciones extremas, es decir, más y menos ricas en B, encuentran que la simetría del GCE en los sitios del B es la misma que en los compuestos cristalinos próximos (Ni_2B y Ni_4B_3), mientras que el valor de $\bar{\nu}_Q$ es un 30-40% mayor en el amorfo. En tanto que para las composiciones intermedias encuentran un mejor acuerdo suponiendo dos sitios diferentes (dos 'estructuras amorfas') cada uno de ellos con reminiscencias del orden local en Ni_2B y Ni_4B_3 , respectivamente.

Otro tipo de análisis del orden local fue realizado por Lines (1981) en compuestos amorfos FeF_3 y $NaFeF_4$ mediante espectroscopía Mössbauer. Basándose en la capacidad de esta técnica de distinguir el signo del GCE, este autor intentó analizar si estas aleaciones retenían localmente los entornos cristalinos o si habían perdido toda 'memoria' de aquellos y respondían, en consecuencia, a un modelo de empaquetamiento al azar de átomos. Es sabido (Czjzek, 1981) que si el amorfo mantiene reminiscencias de los entornos cristalinos, la distribución del GCE es preferentemente de un signo, mientras que en un modelo de DRP de átomos esta preferencia de signo desaparece. Por otra parte, en esta técnica, para poder distinguir el signo del GCE se necesita que el núcleo resonante tenga un spin $I \geq 5/2$, de modo que el ^{57}Fe de spins $I = 1/2, 3/2$ no sería el adecuado para este

propósito. Sin embargo, Lines demostró, para ^{57}Fe , que si la distribución de GCE es predominantemente de un signo, en el espectro Mössbauer con campos externos grandes, deberían desarrollarse importantes asimetrías. La ausencia de estas asimetrías debería interpretarse como la existencia de una distribución al azar de átomos. Para obtener estas conclusiones realizó simulaciones por computadora utilizando funciones de distribución parciales ($Q(V_{zz})$) para valores positivos y negativos de V_{zz} , derivadas de la función de distribución para un modelo DRPHS propuesta por Czjzek.

En el presente trabajo los resultados obtenidos para las aleaciones amorfas se analizaron utilizando la función de distribución $P(V_{zz}, \eta)$ basada en un modelo de DRP de átomos propuesta por Czjzek (ecuación 4.3.4). También (siguiendo el procedimiento de Maurer) se han realizado histogramas de η suponiendo una simple distribución gaussiana en V_{zz} . Estos estudios serán descritos en el Capítulo 8.

5- CRISTALIZACIÓN

5.1- Relación con la estabilidad del amorfo

En general, un amorfo no se encuentra en un estado de equilibrio interno y por lo tanto al adquirir los átomos cierta movilidad, relaja estructuralmente a un estado de equilibrio más estable ('amorfo ideal'). Por otra parte, el estado amorfo es metaestable con respecto a fases cristalinas estables a las que evoluciona a través de tratamientos térmicos, mediante procesos de nucleación y crecimiento.

La cristalización de un amorfo está íntimamente relacionada con su estabilidad térmica.

La estabilidad térmica implica la resistencia de un líquido a cristalizar durante el enfriado (habilidad de amorfización) y la resistencia de un amorfo a cristalizar cuando se lo calienta.

Ha habido muchos estudios teóricos sobre la estabilidad de aleaciones amorfas, pero aún no es claro cuáles son los parámetros medibles que dan cuenta de esta propiedad (Hornbogen y Schmidt, 1980). Muchos son los factores que favorecen la formación y estabilidad térmica de los amorfos metálicos. Un mismo factor que es dominante en algunos sistemas puede ser menos significativo en otros. Esto ha generado una gran confusión sobre todo en los varios intentos para encontrar una única propiedad física que determine la estabilidad térmica o la habilidad de amorfización. La temperatura de cristalización, usualmente determinada por DSC, se ha invocado muchas veces como el parámetro más adecuado para este tipo de estudio. Sin embargo, dado que no es una cantidad

determinada por un equilibrio termodinámico, depende de la velocidad de calentamiento y de la historia térmica de la aleación. Actualmente, se espera que muchos factores contribuyan a que un estado no cristalino sea obtenido o preservado:

i) La estabilidad termodinámica de la estructura amorfa en ciertas composiciones que puede deberse a la densidad electrónica; el cociente entre radios atómicos de los constituyentes; el orden químico local. Se ha observado que la existencia de orden de corto alcance afecta la estabilidad del amorfo, haciéndolo menos estable.

ii) El tipo de estructura del amorfo. Una estructura microcristalina no requiere nucleación, mientras que una estructura de tipo DRPHS, necesita formar núcleos para cristalizar.

iii) Retraso en la nucleación, producido por varios factores: una alta energía superficial; baja difusividad, que corresponde a un amorfo de gran viscosidad; gran tamaño de la celda unidad de la fase cristalina.

iv) Velocidades de crecimiento lentas, que pueden deberse a la no existencia de fases estables o metaestables de composiciones cercanas a las del amorfo; grandes diferencias entre las composiciones de las fases que se forman por una reacción eutéctica, lo cual involucraría difusión de largo alcance; bajo coeficiente de difusión. Sólo la consideración simultánea de todos estos factores permitirá la comprensión de la habilidad de formación y estabilidad térmica de una aleación amorfa. Con respecto a esto último, no es suficiente restringir la discusión a la estabilidad térmica absoluta del estado amorfo, sino que

igualmente importante es la estabilidad relativa, es decir, la diferencia de energías libres entre las fases cristalinas estables y metaestables. Las aleaciones amorfas están caracterizadas por entalpías de formación menos negativas que las correspondientes a las aleaciones cristalinas de igual composición. La diferencia entre estas dos entalpías, la entalpía de cristalización, actuaría como la 'fuerza motriz' para la transición amorfo-cristalino. Esta transición ha sido investigada a través de los cambios que diversas propiedades físicas, tales como resistividad eléctrica, calor específico, etc., experimentan durante la cristalización.

La estabilidad térmica de aleaciones amorfas de metales de transición fue analizada a través de medidas de resistividad eléctrica y DSC por Buschow y Beekmans (1980) para aleaciones $A_{1-x}B_x$ con $A = \text{Th, Hf, Y, Pr, Nb}$ y siendo B un metal 3d o Cu ; y por Buschow (1981) para aleaciones $\text{Zr}_{1-x}\text{Cu}_x$, determinando en todos los casos las correspondientes temperaturas de cristalización. En ambos trabajos la cristalización de las aleaciones amorfas fue descrita en términos del flujo viscoso, teniendo en cuenta que la viscosidad η se relaciona con la temperatura mediante:

$$\eta = \eta_0 \exp(\Delta E/ST) , \quad (5.1.1)$$

siendo η_0 un factor pre-exponencial y ΔE una medida de la barrera de energía potencial para transiciones atómicas cooperativas a bajas temperaturas. Dado que, en general, la cristalización tiene lugar cuando η alcanza un valor crítico ($\eta_{cr} \cong 10^{12} \text{P}$), la ecuación (5.1.1) conduce a la relación:

$$T_x \propto \Delta E/S .$$

(5.1.2)

En una primera aproximación, la entropía configuracional S puede considerarse independiente de la temperatura en T_x , con lo cual la temperatura de cristalización resulta directamente proporcional a ΔE . Esta energía de activación fue estimada en dos formas diferentes; a través de un modelo y mediante medidas experimentales. El modelo desarrollado por Buschow considera a ΔE proporcional a la entalpía ΔH_h necesaria para crear un hueco del tamaño del átomo menor en la aleación. Los valores de ΔH_h fueron luego obtenidos utilizando un formalismo similar al desarrollado por Miedema (1979) para calcular entalpías de monovacancias en metales puros. Por otra parte compara los valores de T_x obtenidos de medidas calorimétricas con las energías de activación ΔE obtenidas experimentalmente utilizando el método de Kissinger (ver Capítulo 2). De resultados experimentales (Buschow y colaboradores, 1981; Buschow, 1985) se observa que los valores de T_x resultan proporcionales a ΔH_h , pero no respecto a las ΔE . Buschow ha explicado esta diferencia de comportamiento por el hecho de no haber considerado, en el análisis anterior, los efectos que podría producir la existencia de orden de corto alcance (CSRO). Cuando CSRO está presente, la entropía configuracional S ya no puede considerarse independiente de la temperatura.

Ha sido mostrado por Chen (1976) que las variaciones en S conducen a un aumento en ΔE , dejando sin efecto la simple proporcionalidad con T_x . Por otro lado la presencia de CSRO no afecta las predicciones del modelo del hueco, explicándose de esta

forma los diferentes comportamientos observados.

La estabilidad térmica de aleaciones amorfas $Zr_{1-x}Cu_x$ ha sido estudiada también por otros autores. Calvayrac y colaboradores (1983) han determinado las temperaturas de cristalización y muestran que éstas crecen con el contenido de Cu siendo insensibles a los detalles del diagrama de fases. Este mismo resultado obtiene Buschow (1981 y 1985) para aleaciones del sistema Zr-Cu y M-Ni (M = Ti, Hf, Zr). El sistema Hf-Cu no ha sido tan ampliamente estudiado, habiendo dos trabajos sobre él. Schulz y colaboradores (1986) han analizado mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), DSC y resistividad, las aleaciones $Hf_{50}Cu_{50}$ y $Hf_{67}Cu_{33}$, determinando sus temperaturas de cristalización. A su vez Buschow (1980) ha determinado, como ya se mencionó, las correspondientes temperaturas de cristalización de las aleaciones $Hf_{71}Cu_{29}$ y $Hf_{44}Cu_{56}$.

5.2- Mecanismos de cristalización

La cristalización en amorfos metálicos ocurre mediante procesos de nucleación y crecimiento de la fase cristalina. En la mayoría de los casos el mecanismo de la cristalización es complicado e involucra diferentes tipos de reacciones, cada una de las cuales se llevará a cabo dependiendo de la composición de la aleación y de la temperatura de tratamiento. En la Figura (5.2.1) está representado, en forma esquemática, un hipotético diagrama de energía libre para el sistema Zr-Cu, con el objeto de visualizar las posibles reacciones durante la cristalización de la fase

amorfa. Éstas se detallan a continuación:

i) Cristalización polimórfica: es la cristalización de una aleación amorfa, sin cambio en la concentración, a un compuesto cristalino estable o metaestable (este último sufrirá posteriormente una transformación a una fase de equilibrio estable). Esta reacción sólo puede ocurrir en un rango de composición próximo a la de compuestos o elementos puros. En la Figura (5.2.1), la reacción 1 muestra la transformación polimórfica del amorfo $Zr_{40}Cu_{60}$ a Zr_7Cu_{10} .

ii) Cristalización primaria de una de las fases: por ejemplo, en la reacción 2, la aleación $Zr_{44}Cu_{56}$ cristaliza primero a Zr_7Cu_{10} . La matriz amorfa, enriquecida en Zr, luego de tratamientos más prolongados, podría cristalizar a la fase metaestable CuZr. La fase que cristaliza en forma primaria puede servir como sitio de nucleación preferencial para la siguiente cristalización de la fase amorfa.

iii) Cristalización eutéctica: cuando ocurre la cristalización simultánea de dos fases cristalinas. En la Figura 5.2.1, la reacción 4 es un ejemplo de este tipo de cristalización para $Zr_{54}Cu_{46}$, en la que simultáneamente cristalizan las fases Zr_2Cu y Zr_7Cu_{10} .

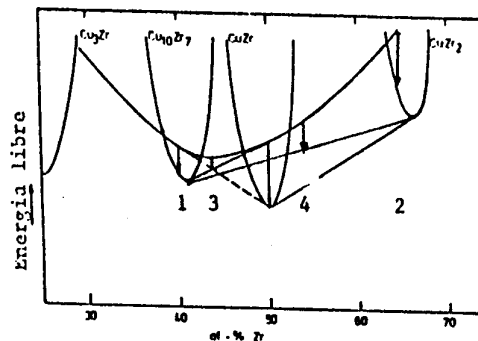


Figura 5.2.1- Representación esquemática de la energía libre para el sistema Zr-Cu.

5.3- Nucleación y crecimiento de fases durante la cristalización

La transición del estado amorfo al cristalino involucra, como ya se ha mencionado, mecanismos de nucleación y crecimiento. En este proceso, los núcleos de la nueva fase son formados a una velocidad particular (velocidad de nucleación I) y luego se produce la propagación de la nueva fase a una mayor velocidad (velocidad de crecimiento u). La formación de esta nueva fase ocurre debido a la agitación térmica de los átomos que modifican sus posiciones (fluctuaciones). Algunas de estas modificaciones son inestables ya que poseen un tamaño inferior a cierto valor crítico y producen un incremento de la energía libre. Estas regiones de la fase producto, inestables, denominadas 'embriones', poseen mayor tendencia a disolverse que a crecer. Cuando estos embriones alcanzan un cierto tamaño mínimo pueden seguir existiendo y son llamados 'núcleos' de la fase producto. Este

proceso de formación de núcleos constituye la nucleación. Las regiones estables de la nueva fase comienzan a propagarse a través de la fase inicial, originando el llamado proceso de crecimiento. Este proceso requiere la transferencia de átomos desde el material en la interfase hacia los núcleos de la fase producto. En algunas transformaciones el único factor importante es la energía de activación para la nucleación, pero en las fases condensadas es igualmente importante la energía de activación para la migración o difusión. La velocidad de la transformación amorfo-cristalina depende de las correspondientes velocidades de nucleación y crecimiento. Un tratamiento detallado para la obtención de estas últimas y su relación con la temperatura y energías de activación, puede encontrarse en Christian (1981) o en Köster y Herold (1981), en lo que sigue se darán algunas generalidades de los procesos de nucleación y crecimiento.

5.3.1- Formación de núcleos

En general pueden distinguirse dos tipos de nucleación: homogénea y heterogénea, las que tendrán lugar dependiendo de la naturaleza del material y el cambio de fase involucrado. La nucleación homogénea es un fenómeno inherentemente aleatorio (fluctuaciones termodinámicas), pero dado que la mayoría de los materiales presentan diversos tipos de defectos, la nucleación homogénea difícilmente ocurre. Por el contrario, la nucleación se originará, preferencialmente, en estos sitios, dando lugar a la llamada nucleación heterogénea. En principio, la nucleación heterogénea puede tratarse como una simple extensión de la teoría

de nucleación homogénea.

La teoría clásica de la nucleación fue desarrollada inicialmente por Volmer y Becker y Döring (Abraham, 1974; Rao y Rao, 1978).

La formación de núcleos de la fase producto es causada por la existencia de fluctuaciones térmicas. Durante la formación de núcleos, las diferencias de tamaños, formas y volúmenes específicos dan lugar a nuevas superficies, tensiones y esfuerzos, de modo que los núcleos se formarán sólo si el cambio de energía libre neto durante el proceso es negativo; de lo contrario el embrión se disolverá en la fase inicial.

Suponiendo que el núcleo que se forma es esférico, el cambio en energía libre ΔG consiste de dos términos: i) la disminución de energía libre, $-\Delta G_v$, por unidad de volumen, ii) el aumento en energía libre superficial por unidad de área de la superficie, γ . Si r es el radio del embrión esférico, ΔG resulta:

$$\Delta G = -4/3 \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \gamma . \quad (5.3.1)$$

Para r pequeño, el término superficial será dominante y el embrión es por lo tanto termodinámicamente inestable (Figura 5.3.1a). Sin embargo, cuando el embrión alcanza un tamaño crítico de radio r_c , ΔG comienza a decrecer y el posterior crecimiento será termodinámicamente favorable. A la verdadera temperatura de transición T_0 , ΔG es siempre positivo y ninguna nucleación puede ocurrir; es necesario siempre un pequeño sobreenfriado para que la transformación tenga lugar.

De la ecuación (5.3.1) con la condición de $\partial(\Delta G)/\partial r = 0$,

pueden obtenerse el radio crítico r_c , y el exceso crítico de energía libre, ΔG_c :

$$r_c = 2 \gamma / \Delta G_v, \quad (5.3.2)$$

y

$$\Delta G_c = \frac{16}{3} \frac{\pi \gamma^3}{\Delta G_v^2}. \quad (5.3.3)$$

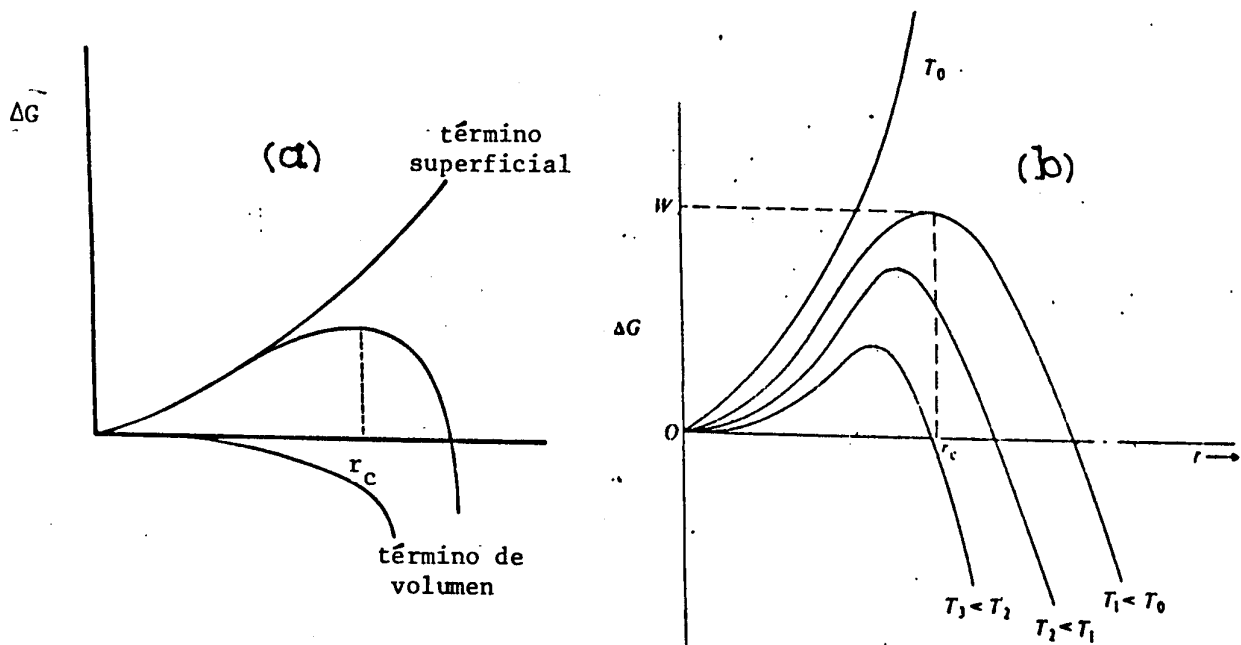


Figura 5.3.1- a) Energía libre en función de r . b) ΔG vs. r para distintas temperaturas.

La velocidad de nucleación es directamente el número de núcleos por unidad de volumen de la fase inicial que aparecen por unidad de tiempo. Si hay N sitios por unidad de volumen de la fase inicial, el número de embriones de tamaño crítico viene dado por

la expresión termodinámica:

$$n_c = N \exp(-\Delta G_c/kT) . \quad (5.3.4)$$

Ahora el embrión de tamaño crítico crecerá para formar un núcleo gracias al 'salto' de algunos átomos que atraviesan la interfase. Llamando E_a^n a la energía de activación que gobierna dicho salto, la velocidad del movimiento de la interfase, será proporcional a $\exp(-E_a^n/kT)$. Luego, la velocidad de nucleación I , será el producto entre el número de embriones de tamaño crítico y la probabilidad de que ellos se transformen en núcleos.

$$I = I_0 \exp [-(\Delta G_c + E_a^n)/kT] . \quad (5.3.5)$$

La nucleación heterogénea difiere de la homogénea en la presencia de sitios preferenciales de nucleación, pero si éstos están distribuidos al azar la única diferencia proviene de γ que en ese caso debe tener en cuenta las interfases entre la fase inicial, la fase producto y los defectos. La ecuación (5.3.5) seguirá siendo válida si γ es reemplazada por un cierto γ_m que contemple tal situación.

La dependencia de ΔG_c con la temperatura vendrá determinada, de acuerdo con (5.3.3), por ΔG_v y γ . Si en primera aproximación se considera a γ independiente de la temperatura, la dependencia de ΔG_c con T estará gobernada por la de ΔG_v . Suponiendo ΔG_v proporcional al sobreenfriado, resulta que

$$\Delta G_c \propto (T_0 - T)^{-2} . \quad (5.3.6)$$

En la cristalización de amorfos metálicos, la situación en que T está muy por debajo de la temperatura de fusión, T_m , es de interés especial. En consecuencia, para un gran sobreenfriado, $\Delta G_c \ll kT$ y el factor $\exp(-\Delta G_c/kT)$ en la (5.3.5) es próximo a 1.

La velocidad de nucleación, viene, por lo tanto, descrita por una ecuación de tipo Arrhenius:

$$I = I_0 \exp(-E_a/kT) . \quad (5.3.7)$$

5.3.2- Crecimiento activado térmicamente

Supóngase que al iniciarse un cierto tratamiento isotérmico existe ya un núcleo, el cual comienza a crecer. Se considerará inicialmente que el crecimiento está controlado por procesos en la vecindad inmediata de la interfase, es decir, se desprecian posibles procesos de difusión. Se supondrá además que no hay cambios apreciables de volumen ni cambios de composición a medida que avanza la cristalización (reacción polimórfica). Durante este proceso un átomo debe abandonar la fase amorfa, atravesar la interfase e incorporarse a la fase cristalina que está creciendo. En la Figura 5.3.2, se esquematiza la variación en energía libre durante la transferencia de un átomo de la fase α (amorfa) a la fase β (cristalina).

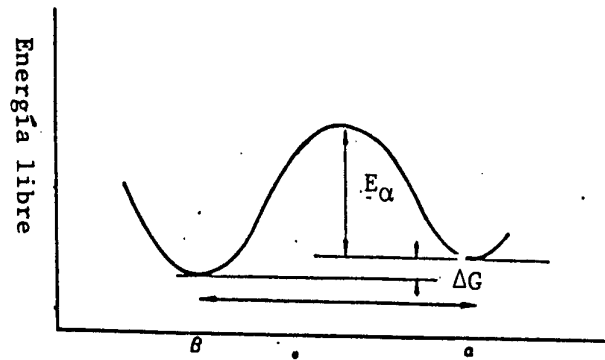


Figura 5.3.2- Esquema de la variación de energía libre durante la transferencia de átomos a través de la interfase $\alpha \rightarrow \beta$ (Christian, 1981).

E_{α}^c es la energía libre de activación para que un átomo atraviese la interfase $\alpha \rightarrow \beta$, ν la frecuencia con que lo hace está dada por:

$$\nu = \exp(-E_{\alpha}^c/kT) . \quad (5.3.8)$$

La transición inversa, es decir, la transferencia de átomos de $\beta \rightarrow \alpha$, tendrá una expresión similar, pero ahora el alto de la barrera es $E_{\alpha}^c + \Delta G$, luego:

$$\nu' = \exp [-(E_{\alpha}^c + \Delta G)/kT] . \quad (5.3.9)$$

La diferencia entre ambas representa la velocidad neta con la cual los átomos se transfieren de α a β :

$$u = u_0 \exp(-E_{\alpha}^c/kT)[1-\exp(-\Delta G/kT)] . \quad (5.3.10)$$

Como ya se ha dicho, en la cristalización de amorfos metálicos es de interés el caso de gran sobreenfriado, para los cuales se tiene que $\Delta G \gg kT$, con lo cual la (5.3.10) se reduce a:

$$u = u_0 \exp(-E_a^c/kT) . \quad (5.3.11)$$

Hasta aquí se ha considerado que la reacción era polimórfica, sin cambios en la composición media de la fase amorfa. Durante una reacción primaria se produce un gradiente de concentración delante del frente de cristalización, por lo que la nueva fase está creciendo dentro de una fase de composición diferente y variable. El crecimiento continuo de la partícula requiere la difusión química y a medida que la partícula incrementa su tamaño, las distancias sobre las cuales se efectúa la difusión también aumentan. Por tanto, dado que está involucrada una difusión de largo alcance, la velocidad de crecimiento disminuye con el tiempo. Al comienzo de la reacción es probable que procesos cerca de la interfase controlen la velocidad neta de crecimiento, pero a medida que ésta avanza, la difusión de volumen, eventualmente, se transformará en el factor dominante. Por tanto, las ecuaciones de crecimiento involucrarán cantidades tales como la concentración inicial de la fase metaestable, el número inicial de núcleos de la nueva fase, c_0 , la concentración de la fase metaestable que está en equilibrio con la nueva fase, c_1 y la concentración de la fase metaestable lejos de la interfase c_∞ , en una combinación adimensional. El significado de estas concentraciones se desprende de la Figura 5.3.3.

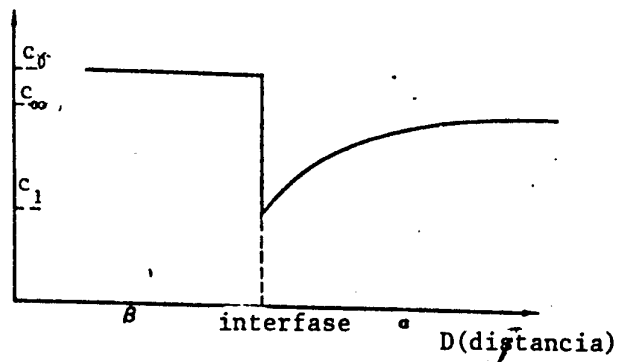


Figura 5.3.3- Variación esquemática de las concentraciones involucradas en un proceso de crecimiento controlado por difusión

En este caso, el radio de los núcleos esféricos sigue una relación parabólica con el tiempo de tratamiento:

$$r \propto \alpha (Dt)^{1/2} . \quad (5.3.12)$$

Donde D es el coeficiente de difusión de volumen y α un parámetro adimensional que involucra las concentraciones citadas anteriormente y que fue evaluado por Zener (1949):

$$\alpha = \left\{ \frac{(c_\infty - c_1)}{(c_0 - c_1)} \right\}^{1/2} . \quad (5.3.13)$$

Una vez alcanzado el equilibrio metaestable entre los cristales primarios y la matriz amorfa, el volumen cristalizado no cambiará hasta que la fase amorfa remanente comience a cristalizar a una fase diferente.

5.4- Transformaciones cinéticas

Una forma de analizar la cinética de cristalización es a partir de la relación entre la fracción de muestra transformada y el tiempo a temperatura constante. El estudio de la cinética de cambios de fase basado en este tipo de relación se debe a Avrami (1941). Aquí se presentará una breve descripción de dicho enfoque.

Considérese la transformación de una fase α a una fase β de igual composición (es decir la transformación $\alpha \rightarrow \beta$ es polimórfica) con una velocidad de nucleación por unidad de volumen I . Si se supone que al tiempo $t = \tau$, V_α es el volumen no transformado, al cabo de un tiempo $d\tau$ se habrán formado $I V_\alpha d\tau$ nuevas regiones de la fase β . Estas regiones comenzarán a crecer con una cierta velocidad que en general puede ser anisotrópica. Si se considera que la velocidad de crecimiento es isotrópica (a la que se llamará Γ) y se desprecia el volumen de los núcleos, las nuevas regiones transformadas, de forma esférica, tendrán el volumen:

$$\begin{cases} v_\tau = \frac{4\pi}{3} \Gamma^3 (t-\tau)^3 & ; t > \tau \\ v_\tau = 0 & ; t < \tau \end{cases} \quad (5.4.1)$$

Al comienzo de la transformación, el volumen de la nueva fase es mucho menor que el de la fase inicial, $V_\beta \ll V_\alpha$, entonces se puede considerar que los núcleos están ampliamente espaciados y no interfieren entre sí. En estas condiciones, el volumen transformado al tiempo t , originado de las regiones nucleadas

entre τ y $\tau + d\tau$ es $dV_{\beta} = v_{\tau} I V_{\alpha} d\tau$.

Para los primeros pasos de la transformación puede suponerse V_{α} constante e igual al volumen total de la muestra, V , con lo que el volumen total transformado es:

$$V_{\beta} = \frac{4}{3} \pi V \Gamma^3 \int_0^t I (t-\tau)^3 d\tau. \quad (5.4.2)$$

Luego, la fracción de volumen transformado, al tiempo t será:

$$\xi = V_{\beta}/V = \int_0^t v_{\tau} I d\tau. \quad (5.4.3)$$

Para el caso de velocidad de nucleación constante, la ecuación (5.4.3) toma la forma:

$$\xi = \frac{\pi}{3} \Gamma^3 I t^4. \quad (5.4.4)$$

Si se quiere extender el tratamiento a las etapas posteriores de la transformación, se debe tener en cuenta la interferencia mutua entre regiones que están creciendo de núcleos separados. La expresión (5.4.2) representa en realidad el llamado 'volumen extendido' (Avrami, 1941), V_{β}^{ex} , pues admite la nucleación y posterior crecimiento en zonas previamente transformadas. Este volumen extendido puede llegar a ser mayor que el volumen real de la muestra. Es necesario, entonces, encontrar una relación entre

el volumen real y el volumen extendido. En una región al azar, al tiempo t existe una fracción $(1 - V_{\beta}/V)$ sin transformar, y al cabo de un tiempo posterior dt , el volumen extendido de la región se incrementará en $dV_{\beta}^{ex} = v_{\tau} I V dt$, mientras que el volumen real lo hará en dV_{β} . De todos los elementos nuevos que contribuyen a dV_{β}^{ex} , sólo una fracción $(1 - V_{\beta}/V)$ se encuentra en regiones no transformadas y se sumará directamente a dV_{β} , mientras que el resto de dV_{β}^{ex} se encuentra en material ya transformado. Por lo tanto, de aquí surge la relación entre ambos volúmenes:

$$dV_{\beta} = (1 - V_{\beta}/V) dV_{\beta}^{ex} ,$$

e integrando :

$$V_{\beta} = V [1 - \exp (- V_{\beta}^{ex}/V)] . \quad (5.4.5)$$

Con esta nueva relación, se obtiene para la fracción de volumen transformada:

$$\xi = V_{\beta}/V = 1 - \exp \left[- \int_0^t v_{\tau} I dt \right] . \quad (5.4.6)$$

Para velocidad de nucleación constante resulta:

$$\xi = 1 - \exp (-\pi \Gamma^3 I t^4/3) , \quad (5.4.7)$$

que se reduce a la (5.4.4) para tiempos pequeños.

La (5.4.7) da la expresión para la fracción de volumen transformada, suponiendo que la velocidad de nucleación es

constante. En general, esta velocidad no es constante y es necesario conocer su dependencia temporal para resolver la (5.4.2). Avrami (1941) propuso que los núcleos se desarrollaban en ciertos sitios preferenciales de la muestra, que gradualmente se agotaban. La forma en la cual estos sitios se transforman en núcleos con una frecuencia ν , viene dada por:

$$N = N_0 \exp(-\nu t) . \quad (5.4.8)$$

Luego, la velocidad de nucleación:

$$\dot{I} = - \frac{dN}{dt} = N_0 \nu \exp(-\nu t) , \quad (5.4.9)$$

con lo que la fracción de volumen transformada es:

$$\xi = 1 - \exp \left[8\pi N_0 \Gamma^3 / \nu^3 \left\{ \exp(-\nu t) - 1 + \nu t - \nu^2 t^2 / 2 + \nu^3 t^3 / 6 \right\} \right] . \quad (5.4.10)$$

En esta expresión se pueden considerar dos casos límites:

i) Cuando νt es pequeño, resulta que la velocidad de nucleación es constante, por lo tanto la ecuación (5.4.10) se reduce a la ya derivada ecuación (5.4.7).

ii) Para valores de νt grandes, N tiende a cero, luego la expresión (5.4.10), cuando hay N_0 núcleos preexistentes toma la forma:

$$\xi = 1 - \exp \left(- \frac{4}{3} \pi N_0 \Gamma^3 t^3 \right) . \quad (5.4.11)$$

Avrami, propuso una expresión general para transformaciones gobernadas por procesos de nucleación y crecimiento en tres dimensiones, que abarque todos los casos intermedios comprendidos entre los límites. Así:

$$\xi = 1 - \exp(-kt^n) \quad 3 \leq n \leq 4, \quad (5.4.12)$$

donde $n=3$, para el caso en que existan núcleos al comienzo de la transformación (ecuación 5.4.11) y $n=4$, para cuando la I es constante (ecuación 5.4.7).

El tratamiento anterior, si bien incluye los efectos de choque entre núcleos vecinos, no tiene en cuenta los efectos de superficie libre. Si la transformación tiene lugar en una lámina delgada de material sólido, puede ocurrir que la dimensión promedio de la región transformada sea mucho mayor que el espesor de la lámina. Luego, el crecimiento en esa dirección debe cesar y será bidimensional. De igual modo, si se trata de un alambre de cierto diámetro, el crecimiento será en una dimensión. En ambos casos deberá modificarse la ecuación (5.4.1) y en consecuencia variará la expresión para la fracción de volumen transformada.

En la teoría general desarrollada por Avrami, que origina la expresión (5.4.12), estos casos están contemplados y dicha ecuación resulta válida con $2 \leq n \leq 3$, para el crecimiento bidimensional y, $1 \leq n \leq 2$, para el crecimiento en una dimensión.

En el caso de una reacción primaria, donde la composición media de la fase amorfa varía a medida que avanza la reacción, la velocidad de crecimiento está controlada por procesos de difusión de largo alcance. La ecuación (5.4.1) debe, entonces, modificarse

y puede demostrarse (Zener, 1949) que para una partícula esférica nucleada al tiempo τ , su volumen a un tiempo posterior t está dado por:

$$v_{\tau} = \frac{4}{3} \pi \alpha^3 D^{3/2} (t-\tau)^{3/2} \quad t > \tau. \quad (5.4.13)$$

Para un proceso de crecimiento lineal en el cual la nucleación está distribuida al azar a través de toda la muestra, la fracción transformada, ξ , se definía (ecuación 5.4.6) como el cociente entre el volumen de la nueva fase y el volumen total de la muestra. En cambio, para un proceso de crecimiento controlado por difusión, ξ ya no puede definirse de esta manera. Si V_{β} es el volumen de equilibrio de la fase β en el volumen total de la muestra V , la conservación de átomos en la misma requiere que:

$$V_{\beta}/V = (c_{\infty} - c_1)/(c_0 - c_1), \quad (5.4.14)$$

donde los c_i fueron definidos con anterioridad (Figura 5.3.3).

Si $V_{\beta}(t)$ es el volumen transformado al tiempo t , luego, la fracción de volumen transformada será ahora:

$$\xi = V_{\beta}(t)/V_{\beta} = V_{\beta}(t)/V \times \left[(c_0 - c_1)/(c_{\infty} - c_1) \right]. \quad (5.4.15)$$

En el caso particular de N_0 núcleos preexistentes por unidad de volumen para las primeras etapas de la transformación, se tendrá:

$$\xi = N_0 v_\tau (c_0 - c_1) / (c_\infty - c_1) . \quad (5.4.16)$$

Teniendo en cuenta el efecto de choque, en lugar de las ecuaciones (5.4.7) y (5.4.10), se tendrá:

$$\xi = 1 - \exp \left[- \left\{ (c_0 - c_1) / (c_\infty - c_1) \right\} \int_0^t v_\tau I d\tau \right] . \quad (5.4.17)$$

Cuando se trata de procesos de crecimiento lineal controlados por la interfase, en cualquier dirección, la velocidad de crecimiento es constante hasta que ocurre el choque, luego del cual se hace igual a cero. En procesos de crecimiento controlados por difusión ésto no es así, ya que se considera que dos regiones que están creciendo interfieren entre sí cuando los volúmenes de los cuales cada una de ellas extrae átomos, comienzan a superponerse. De modo que la velocidad de crecimiento tiende gradualmente a cero. Este fenómeno, denominado choque suave, debe ser tratado resolviendo la ecuación de difusión con condiciones de contorno adecuadas. Wert y Zener realizaron el primer tratamiento aproximado para partículas de forma esférica y, posteriormente Doremus generalizó el método para tratar el crecimiento de partículas no esféricas (Christian, 1981). Puede mostrarse que la ley de crecimiento exponencial propuesta por Avrami (ecuación 5.4.12), es válida para crecimiento lineal en la mayoría de los casos y, aproximadamente válida para los primeros pasos del crecimiento controlado por difusión, con un índice n que varía de acuerdo a la morfología de las partículas que están creciendo y con el comportamiento de la velocidad de nucleación (Christian,

1981). Por ejemplo, se ha encontrado $n=2.5$ para partículas de todas las formas que crecen a partir de pequeñas dimensiones con una velocidad de nucleación constante; $n=1$, para el ensanchamiento de largos cilindros luego del choque completo.

La determinación experimental de algunas propiedades físicas (resistividad eléctrica, intensidades relativas de líneas de difracción de rayos X, poblaciones relativas en experimentos TDPAC) permiten encontrar la relación $\xi-t$ con alguna exactitud en muchas transformaciones. Si la teoría general, desarrollada hasta aquí es válida, una forma útil de analizar los datos es usualmente graficar $\ln\{\ln[1/(1-\xi)]\}$ en función de $\ln t$. Estas curvas resultarían líneas rectas cuyas pendientes darían el índice de Avrami n y, de la ordenada al origen se obtendría la constante k .

La existencia de una relación lineal implicaría una nucleación de volumen al azar. En la mayoría de los casos prácticos esto no es así. Generalmente el gráfico de $\ln\{\ln[1/(1-\xi)]\}$ versus $\ln t$ consiste de dos líneas rectas con una región intermedia donde la pendiente disminuye gradualmente. La explicación física para el cambio de pendiente es la llamada saturación de sitios de nucleación. Esto ocurre debido a que los sitios de nucleación sobre los contornos no están distribuidos al azar en el volumen de la muestra, sino que se concentran cerca de otros sitios de nucleación. Esto hace que a cada paso de la reacción, la fracción de superficie de contornos transformada sea mayor que la fracción de volumen transformado. Debido a esto, la velocidad de nucleación, que depende de la superficie de contornos no transformada, disminuye más rápidamente que el volumen no transformado.

La determinación del índice n no da suficiente información para establecer con exactitud la ley de crecimiento en una transformación dada, pero permite conocer aproximadamente el mecanismo de la reacción y la morfología de las partículas que están creciendo.

En este trabajo se ha aplicado este método para extraer información sobre la cristalización de las aleaciones amorfas $Hf_{67}Cu_{33}$ y $Hf_{56}Cu_{44}$, las que en principio, ocurren mediante una reacción polimórfica y primaria, respectivamente.

6- CORRELACIONES ANGULARES PERTURBADAS

6.1- Generalidades de la técnica

Se ha mencionado en capítulos anteriores que las técnicas hiperfinas resultan adecuadas para investigar el entorno local de un átomo, a través de la interacción entre los momentos electromagnéticos nucleares del átomo sonda y el campo electromagnético en el núcleo.

En el presente trabajo se tiene interés en la interacción cuadrupolar eléctrica, cuyo hamiltoniano fue descrito en el Capítulo 4. A continuación se describirá la técnica de las correlaciones angulares perturbadas (CAP) utilizada en este trabajo. Un tratamiento detallado de la teoría de las CAP puede verse en Frauenfelder y Steffen (1965).

Esta técnica utiliza el proceso de emisión de dos radiaciones γ sucesivas tal como se esquematiza en la Figura 6.1.1.

En una muestra policristalina donde los núcleos están orientados al azar y, por tanto sus momentos angulares no tienen ninguna orientación preferencial, la distribución angular de la radiación γ_1 será isótropa. En un experimento de correlaciones angulares, al detectar la radiación γ_1 en una dada dirección, se está seleccionando un subconjunto de núcleos con una determinada orientación de modo que la detección de la segunda radiación, en coincidencia con la primera, deja de ser isótropa y depende entonces del ángulo θ (Figura 6.1.1). Por lo tanto, lo que se mide es la llamada función de correlación angular, $W(\bar{k}_1, \bar{k}_2)$, entre ambas radiaciones.

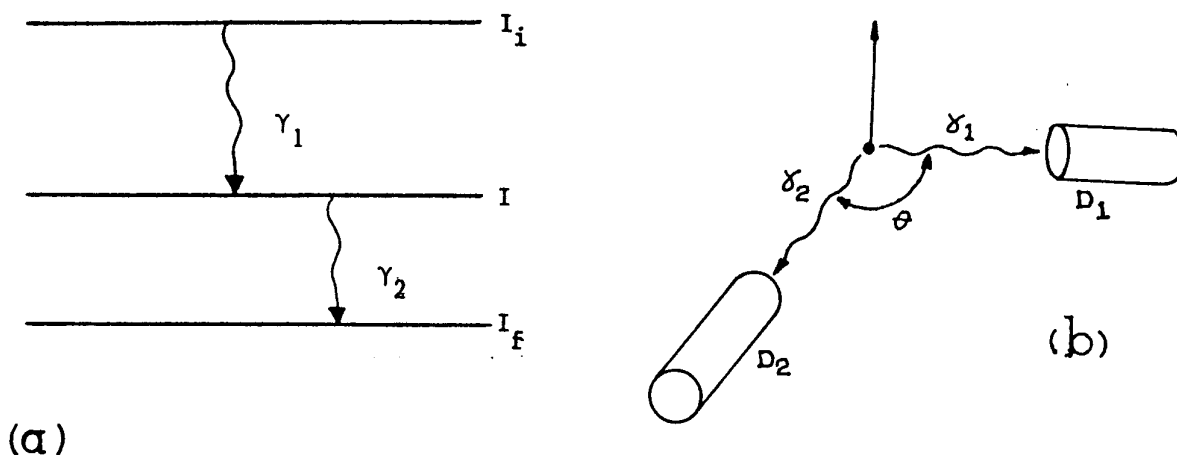


Figura 6.1.1- a) Esquema de una cascada γ - γ . b) Detección de ambas radiaciones.

En un sólido, existen campos extranucleares que interactúan con los núcleos, afectando la distribución de la población de los subestados m del nivel intermedio y perturbando, entonces, la función de correlación angular. Considerando que el sistema es una muestra de núcleos decayendo estadísticamente, es posible el tratamiento del problema mediante el uso de la matriz densidad. La expresión general para la función de correlación angular es :

$$W(\bar{k}_1, \bar{k}_2, t) = \sum_{\substack{m_a, m'_a \\ m_b, m'_b}} \langle m_a | \rho(\bar{k}_1) | m'_a \rangle \langle m_a m'_a | G(t) | m_b m'_b \rangle \langle m'_b | \rho(\bar{k}_2) | m_b \rangle . \quad (6.1.1)$$

$\rho(\bar{k}_1)$ y $\rho(\bar{k}_2)$ describen los procesos de radiación siendo \bar{k}_1 y \bar{k}_2 las direcciones de emisión de cada uno de los rayos γ . El elemento de matriz $\langle m_a m'_a | G(t) | m_b m'_b \rangle$ describe la perturbación extranuclear

la que puede representarse por un operador unitario $\Lambda(t)$ que tiene en cuenta la evolución de los subestados \underline{m} del nivel intermedio.

La evaluación de los elementos de matriz de la transición y la suma sobre todos los subestados en la ecuación (6.1.1) lleva a la expresión para la función de correlación angular :

$$W(\bar{k}_1, \bar{k}_2, t) = \sum_{\substack{N_1, N_2 \\ k_1, k_2 \text{ pares}}} A_{k_1}(1) A_{k_2}(2) G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) \left[(2k_1+1)(2k_2+1) \right]^{1/2} \times \\ \times Y_{k_1}^{N_1*}(\theta_1, \varphi_1) Y_{k_2}^{N_2}(\theta_2, \varphi_2), \quad (6.1.2)$$

donde $G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t)$ es el factor de perturbación definido como :

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{m_a m_b} (-1)^{2I+m_a+m_b} \left[(2k_1+1)(2k_2+1) \right]^{1/2} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m_a & -m_a & N_1 \end{pmatrix} \cdot \\ \cdot \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m_b & -m_b & N_2 \end{pmatrix} \langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle \langle m_b' | \Lambda(t) | m_a' \rangle^*. \quad (6.1.3)$$

$A_{k_1}(1)$ y $A_{k_2}(2)$ son los coeficientes de anisotropía que caracterizan a ambas radiaciones, están normalizados de modo que $A_0 = 1$ y dependen de los spins de los estados involucrados en la transición y de la multipolaridad de la radiación emitida. Las coordenadas polares (θ_1, φ_1) y (θ_2, φ_2) describen las direcciones \bar{k}_1 y \bar{k}_2 de emisión de γ_1 y γ_2 respectó del eje de cuantificación z .

Si no hay perturbación, el operador evolución $\Lambda(t)$ se reduce a la identidad y se tiene:

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2} \equiv \delta_{k_1 k_2} \delta_{N_1 N_2}, \quad (6.1.4)$$

con lo que la función de correlación angular no perturbada se reduce a:

$$W(\theta) = \sum_k A_{kk} P_k(\cos\theta), \quad (6.1.5)$$

donde $A_{kk} = A_k(1)A_k(2)$, θ es el ángulo entre ambas radiaciones y $P_k(\cos\theta)$ son los polinomios de Legendre.

El operador evolución, $\Lambda(t)$, satisface la ecuación de Schrödinger:

$$\frac{\partial \Lambda(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} K \Lambda(t). \quad (6.1.6)$$

En el caso de una perturbación estática, como es el caso del presente trabajo, K es independiente del tiempo y la ecuación (6.1.6) tiene como solución:

$$\Lambda(t) = \exp(-iKt/\hbar). \quad (6.1.7)$$

K es el hamiltoniano de la perturbación y en general, no será diagonal en la representación \underline{m} . Llamando E a la matriz diagonal en esta representación, sus elementos serán los autovalores de la energía y la ecuación (6.1.3) resulta:

$$G_{k_1 k_2}^{NN}(t) = \sum_m \left[(2k_1+1)(2k_2+1) \right]^{1/2} \begin{bmatrix} I & I & k_1 \\ m' & -m & N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I & I & k_2 \\ m' & -m & N \end{bmatrix} \times \\ \times \exp \left[-i/\hbar (E_m - E_{m'})t \right]. \quad (6.1.8)$$

En una muestra policristalina, la perturbación a la correlación angular es causada por campos cristalinos cuyas direcciones están relacionadas con los ejes de simetría en cada monocristal. Por tanto, la correlación angular observada se obtiene promediando sobre todos los ejes de simetría de cada monocristal, siendo dependiente del ángulo entre ambas radiaciones y si se tiene en cuenta, además, el teorema de adición de armónicos esféricos, la ecuación (6.1.2) se reduce a:

$$W(\theta, t) = \sum_k A_{kk} G_{kk}(t) P_k(\cos\theta) . \quad (6.1.9)$$

Los A_{kk} están normalizados de modo que $A_{00} = 1$ y en la mayoría de los casos prácticos la suma en k se restringe a los valores $k = 2, 4$.

6.2- Interacción cuadrupolar eléctrica estática

Es de interés en este trabajo la perturbación a la función de correlación angular producida por la presencia de un gradiente de campo eléctrico exterior.

En el Capítulo 4 se desarrolló el hamiltoniano de interacción y se evaluaron los elementos de matriz para el caso de simetría axial, $\eta=0$. En estas condiciones, en una muestra policristalina, el factor de perturbación, de acuerdo a la ecuación (6.1.8), es:

$$G_{k_1 k_2}^{NN}(t) = \sum_{m, m'} \left[(2k_1 + 1)(2k_2 + 1) \right]^{1/2} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m' & -m & N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m' & -m & N \end{pmatrix} \times \\ \times \exp \left[-3i (m^2 - m'^2) \omega_Q t \right], \quad (6.2.1)$$

$$\text{con } \omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar}. \quad (6.2.2)$$

La ecuación (6.2.1) puede expresarse en una forma más simple:

$$G_{kk}(t) = \sum_n s_{kn} \cos(n\omega_0 t), \quad (6.2.3)$$

$$\text{con } s_{kn} = \begin{pmatrix} I & I & k \\ m' & -m-m' & +m \end{pmatrix} \quad \text{y donde la suma en la}$$

ecuación (6.2.2) se extiende a aquellos valores limitados por:

$$\begin{aligned} |m^2 - m'^2| &= n, & \text{para } I \text{ entero} \\ 2|m^2 - m'^2| &= n, & \text{para } I \text{ semientero.} \end{aligned}$$

La frecuencia angular ω_0 es la menor diferencia de energía entre los subniveles que resultan del desdoblamiento del nivel intermedio producido por la interacción cuadrupolar:

$$\omega_0 = \begin{cases} 3\omega_Q, & I \text{ entero} \\ 6\omega_Q, & I \text{ semientero.} \end{cases}$$

Los coeficientes s_{kn} se encuentran tabulados para varios

valores de I (Frauenfelder y Steffen, 1965). En el caso de un campo no axialmente simétrico, se deben calcular los elementos de matriz del hamiltoniano dado en la ecuación (4.1.7) y tanto los coeficientes s_{kn} como el argumento de la función coseno en la ecuación (6.2.3) resultan funciones de η , de modo que el factor de perturbación se escribe en la forma:

$$G_{kk}(t) = \sum_n s_{kn}(\eta) \cos(\omega_n(\eta)t) . \quad (6.2.4)$$

Las funciones $s_{kn}(\eta)$ y $\omega_n(\eta) = g(\eta) \omega_Q$ han sido calculadas para diversas sondas, por ejemplo, para el nivel $5/2^+$ los s_{kn} fueron derivadas por Mendoza-Zélis (1977).

Si en un dado material los átomos sonda se encuentran en entornos diferentes, no experimentarán el mismo GCE, de modo que la función de correlación contendrá una combinación de términos de la forma (6.2.4), pesados por factores f_i que representan la fracción de núcleos sometidos a una dada perturbación. Así:

$$G_{kk}(t) = \sum_{n,i} f_i s_{kn}(\eta_i) \cos(g(\eta_i)\omega_{Qi}t) , \quad (6.2.5)$$

donde se satisface $\sum_i f_i = 1$.

La determinación de $G_{kk}(t)$ en una medida de correlaciones angulares perturbadas permite conocer los parámetros ω_{Qi} , η_i y δ_i para cada perturbación. Si además se conoce el momento cuadrupolar Q del nivel intermedio, puede obtenerse, a partir de la ecuación (6.2.2), el valor de la componente V_{zz} del GCE al que está

sometido el núcleo sonda.

6.3- Limitaciones de la técnica

La perturbación depende de la magnitud de la interacción y del tiempo durante el cual puede actuar, es decir, la vida media τ del nivel intermedio. Para el caso cuadrupolar eléctrico estático, caracterizado por la frecuencia cuadrupolar ω_Q , la correlación se verá perturbada si al menos $\omega_Q \tau \approx 1$. Con los nuevos alcances de la técnica, esta cota inferior resulta $\omega_Q \tau > 0.01$.

La expresión (6.1.2) representa la correlación angular perturbada diferencial en tiempo, esto es, la correlación medida si la radiación γ_2 es observada dentro de un intervalo de tiempo $t, t+dt$ luego de la emisión de γ_1 . Debido a la resolución temporal finita del equipo experimental existe una probabilidad $R(t-T)$ para la detección de la segunda radiación en las condiciones anteriores. $R(t)$ es la función de respuesta temporal del sistema. Se define el tiempo de resolución τ_0 como la mitad del ancho de esta curva medido a la mitad de su altura máxima. En el caso ideal, $R(t)$ se reduce a la función delta de Dirac, $\delta(t)$, mientras que en cálculos teóricos suele aproximarse mediante una combinación de gaussianas y exponenciales.

Así como la vida media del nivel intermedio impone una cota inferior para que una dada perturbación sea observable, la respuesta temporal del equipo experimental establece una cota superior a través de la condición $\omega_Q \tau_0 \leq 1$.

En una muestra cristalina, debido a la presencia de

defectos en la red y centros de impurezas, los átomos sonda no se ven afectados por el mismo GCE, sino que por el contrario, existen variaciones de un sitio cristalino a otro. Se ha visto que el campo perturbador está caracterizado por las frecuencias ω_n , de modo que la influencia de estas variaciones en el factor de perturbación se evidencia a través de una distribución de estas frecuencias en torno al valor para un cristal ideal. En los casos prácticos se han propuesto para este fin, distribuciones lorentzianas y gaussianas, obteniéndose resultados satisfactorios al compararlos con los experimentos. Suponiendo una distribución gaussiana:

$$P(\omega'_n) = (2\pi)^{-1/2} (\delta\omega_n^2) \exp \left[-\frac{(\omega'_n - \omega_n)^2}{2(\delta\omega_n)^2} \right], \quad (6.3.1)$$

puede demostrarse que el factor de perturbación (6.2.3) resulta:

$$G_{kk}(t) = \sum_n s_{kn} \exp(-\delta^2 \omega_n^2 t/2) \cos(\omega_n t), \quad (6.3.2)$$

siendo δ el ancho relativo de la distribución.

Si se propone una distribución lorentziana:

$$P(\omega'_n) = \frac{2}{\pi} \frac{\delta\omega_n}{(\delta\omega_n)^2 + 4(\omega'_n - \omega_n)^2}, \quad (6.3.3)$$

se obtiene:

$$G_{kk}(t) = \sum_n s_{kn} \exp(-\delta\omega_n t) \cos(\omega_n t) . \quad (6.3.4)$$

En el caso de un material amorfo, donde se considera que existe un empaquetamiento al azar de átomos, de sitio a sitio no sólo habrá variaciones de la frecuencia cuadrupolar, sino que también, la simetría de cada uno de ellos puede ser diferente. De modo que el factor de perturbación (6.2.3) deberá convolucionarse con una función de distribución de ambos parámetros $P(V_{zz}, \eta)$. En este trabajo se ha utilizado la función desarrollada en el Capítulo 4 (ecuación 4.3.4).

6.4- Método experimental

La ecuación (6.1.9) representa la expresión teórica de la función de correlación angular para una cascada γ - γ . En un experimento de correlaciones angulares se mide el número de coincidencias entre γ_1 y γ_2 como una función de la diferencia temporal entre la emisión de ambas radiaciones y para varios ángulos θ formados por los dos detectores. La elección de estos ángulos depende de la forma de la función de correlación. Debido a los ángulos sólidos finitos y eficiencias de ambos contadores, las coincidencias detectadas deben ser adecuadamente corregidas y normalizadas para obtener $W^{\text{exp}}(\theta, t)$. De modo que el número de coincidencias medidas puede ser escrito en la forma:

$$C^M(\theta, t) = A p_1 p_2 \varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_c W^{\text{exp}}(\theta, t) \exp(-t/\tau) + C^A. \quad (6.4.1)$$

A es la actividad de la muestra; p_i la probabilidad, por cada desintegración, de la emisión de γ_i ; ε_i la eficiencia absoluta del detector que acepta γ_i ; ε_c la eficiencia del circuito de coincidencias; $W^{\text{exp}}(\theta, t)$ es la función de correlación experimental. El factor $\exp(-t/\tau)$ tiene en cuenta el decaimiento radiactivo del nivel intermedio. C^A representa las coincidencias accidentales, es decir, las que se originan de radiaciones provenientes de diferentes núcleos, siendo proporcional a la resolución temporal del equipo, τ_0 , y al cuadrado de la actividad de la muestra.

En general, algunos de estos factores no resultan constantes durante el desarrollo de la medida, sin embargo, tomando ciertas precauciones pueden disminuirse sus efectos.

Es deseable que el tiempo de duración de la medida sea despreciable frente al período de desintegración de la fuente para evitar su variación durante la misma. La eficiencia de los detectores puede cambiar de una posición a otra si varía el ángulo sólido subtendido entre éste y la muestra. Ambos efectos pueden corregirse en primer orden:

i) realizando un 'centrado' de la muestra al 1%, es decir, el contaje simple en el detector móvil como una función del ángulo θ , debe mantenerse constante en el 1%.

ii) asegurándose un cambio frecuente en la posición del detector, siendo los contajes en cada una de ellas de igual duración y en la secuencia $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_j, \theta_j, \dots, \theta_2, \theta_1$.

Todas estas variaciones pueden ser reducidas si se realiza una adecuada normalización. Si bien las coincidencias accidentales, en principio, son independientes de θ , debido a los efectos mencionados con anterioridad, resultan diferentes y pueden utilizarse para la normalización. Designando por $N(\theta)$ al factor de normalización, las coincidencias reales resultan:

$$C(\theta, t) = \left[C^M(\theta, t) - C^A(\theta, t) \right] N(\theta) . \quad (6.4.2)$$

En este caso, debido a las características de la sonda, la función de correlación se extiende sólo hasta el término $k=2$, de modo que:

$$W^{\text{exp}}(\theta, t) = 1 + A_{22} G_{22}(t) P_2(\cos\theta) , \quad (6.4.3)$$

y la ecuación (6.22) se expresa en la forma:

$$C(\theta, t) = \alpha \left[1 + A_{22} G_{22}(t) P_2(\cos\theta) \right] e^{-V\tau} N(\theta) . \quad (6.4.4)$$

Quedan, entonces, dos constantes por determinar, α y A_{22} , y basta con medir las coincidencias en dos posiciones, usualmente: $\theta = 90^\circ$ y $\theta = 180^\circ$.

El factor de perturbación se obtiene realizando el siguiente cociente:

$$A(t) = A_{22} G_{22}(t) = 2 \frac{C(180^\circ, t) - C(90^\circ, t)}{C(180^\circ, t) + 2C(90^\circ, t)} . \quad (6.4.5)$$

Por último, para poder completar el análisis de los resultados es necesario conocer la respuesta temporal del equipo de medida. Esta función puede conocerse realizando una medida de eventos simultáneos. Con tal objeto se utiliza el ^{22}Na ya que durante su decaimiento β^- se producen radiaciones de aniquilación en direcciones opuestas. Dado que estos fotones son emitidos simultáneamente, las coincidencias obtenidas para $\theta=180^\circ$, constituyen la función respuesta temporal del equipo.

6.5- Equipo experimental

Las medidas TDPAC fueron realizadas en un equipo convencional de dos detectores, un INa(Tl) y un FCs, que proveen un tiempo de resolución, τ_0 , de 1.6 ns. En la Figura 6.5.1 se muestra un esquema del mismo.

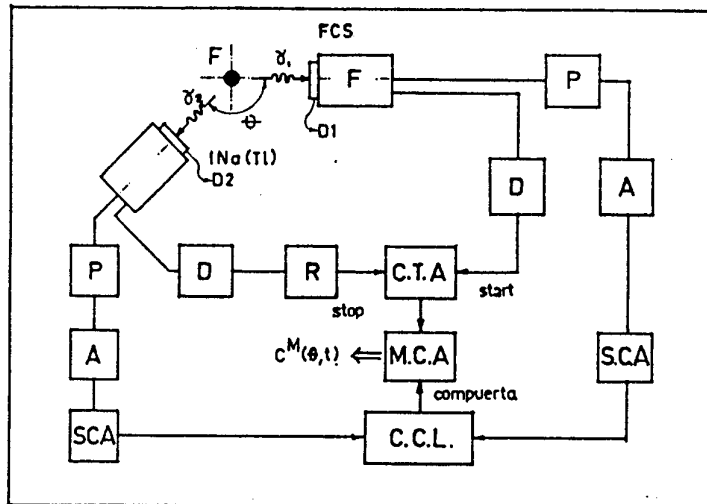


Figura 6.5.1- Esquema del equipo experimental utilizado.
 D_i: detector de γ_i , F: fotomultiplicador,
 P: preamplificador, A: amplificador, SCA: analizador
 monocanal, CCL: circuito de coincidencias lentas,
 D: discriminador, R: retardo, CTA: convertidor de
 tiempo en amplitud, MCA: analizador multicanal.

6.6- Nucleido ^{181}Hf

La actividad de ^{181}Hf se obtiene mediante la irradiación de Hf natural, con neutrones térmicos a través de la reacción:



El ^{181}Hf decae por β^- al nivel $1/2^+$ del ^{181}Ta , tal como se muestra en la Figura 6.6.1, originando luego la cascada γ - γ de interés para las medidas. Esta cascada está constituida por radiaciones gamma de energías 133 keV y 482 keV respectivamente.

El nivel intermedio de la cascada, de momento angular $5/2^+$, posee una vida media de 10.8ns., suficientemente largo para poder apreciar los efectos de las perturbaciones y su momento cuadrupolar es conocido, $Q = 2.51_{15} \text{ b}$ (Vianden 1983), lo cual permite determinar la magnitud de los campos que perturban la correlación.

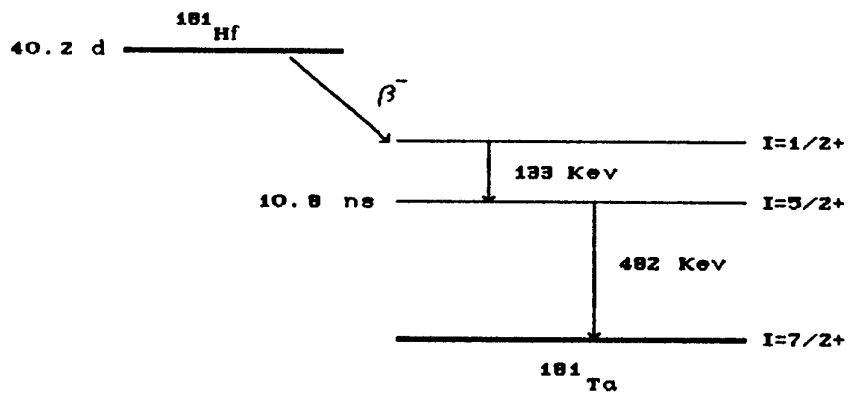


Figura 6.6.1- Esquema de desintegración del nucleido ^{181}Hf .

7- PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

7.1- Preparación de las aleaciones

Las aleaciones de partida con composiciones $\text{Hf}_{57}\text{Cu}_{43}$, $\text{Hf}_{50}\text{Cu}_{50}$, $\text{Hf}_{50}\text{Cu}_{50}$ y $\text{Hf}_{41}\text{Cu}_{59}$, se prepararon fundiendo los constituyentes de alta pureza (Hf 3N y Cu 6N), en cantidades estequiométricas en un horno de arco bajo atmósfera de argón. Se utilizó un 'getter' de Zr para absorber el oxígeno que pudiera haber quedado en el interior. Para asegurar mayor homogeneidad las muestras fueron refundidas varias veces, fragmentadas y vueltas a fundir. Parte de estas aleaciones se utilizó para la fabricación de cintas amorfas, a través del método de 'melt-spinning', estando las condiciones de preparación dentro de los valores típicos para obtener buenas cintas: diferencias de presión entre ambas cámaras, Δp , entre 30-50 mtorr. y velocidades de rotación de la rueda de cobre comprendidas entre 4500 y 6000 rpm. Las facilidades para la fabricación de las aleaciones fueron cedidas por el Laboratorio de Bajas Temperaturas del Centro Atómico Bariloche, CNEA. Detalles de la construcción y características de los equipos utilizados pueden encontrarse en Tutzauer y colaboradores (1980). Las cintas amorfas resultantes poseen un ancho aproximado de 1 mm, y espesores típicos de 15-20 μm . Aquellas cintas que parecían quebradizas fueron descartadas.

Todas las aleaciones amorfas fueron analizadas por difracción de rayos X, no encontrándose en ninguna de ellas líneas de difracción correspondientes a la presencia de material cristalino. Estas medidas fueron realizadas por el Dr. E. Nassif, en la Facultad de Ingeniería de la UBA.

En la aleación amorfa $\text{Hf}_{07}\text{Cu}_{93}$ se efectuó también, una medida resistiva de la transición superconductor. El ancho de la transición superconductor (considerado entre los puntos en los cuales la resistencia experimenta un cambio entre 90 % y 10 %), $\Delta T \cong 71$ mk es indicativo de la homogeneidad de la cinta (usualmente cintas con $\Delta T > 100$ mk se rechazan). La temperatura crítica observada fue en este caso, $T \cong 1.3$ k.

No se dispone de información sobre estudios de superconductividad en aleaciones amorfas Hf-Cu como para comparar estos resultados. Sin embargo, puede hacerse un somero análisis teniendo en cuenta un estudio de Tenhover y Johnson (1983) sobre la superconductividad en diversas aleaciones basadas en Hf y Zr . En la tabla (7.1.1) se muestran algunos de sus resultados de los cuales puede observarse que las T_c correspondientes a las aleaciones de Hf son sistemáticamente inferiores a las que contienen Zr. También puede notarse que el valor obtenido para $\text{Hf}_{07}\text{Cu}_{93}$ está en buen acuerdo con los resultados en otros sistemas basados en Hf. Los menores valores de T_c para amorfos Hf-T, pueden explicarse en el marco de la aproximación de McMillan para T_c (Johnson , 1981):

$$T_c = \frac{\langle \omega^2 \rangle^{1/2}}{1.45} \exp \left[- \frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)} \right], \quad (7.1.1)$$

donde $\langle \omega \rangle$ es la frecuencia promedio de fonones , μ^* es la constante de acoplamiento de Coulomb efectiva. La frecuencia $\langle \omega \rangle$ está relacionada con la temperatura de Debye, que a su vez, es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa. Luego,

$$T_c \propto M^{-1/2} . \quad (7.1.2)$$

Por tanto, un aumento de masa implica una disminución en θ_D , disminuyendo en consecuencia la T_c . La relación de masas entre el Hf y el Zr proporciona un factor de 1.4, que es aún insuficiente para explicar la diferencia observada en las T_c . Por lo tanto, debería haber también una disminución en la constante de acoplamiento λ (ecuación 7.1.1). Varma y Dynes (1976) han derivado la relación aproximada:

$$\lambda = D(0) \delta , \quad (7.1.3)$$

donde $D(0)$ es la densidad electrónica de estados al nivel de Fermi. Si se supone que para una dada serie de aleaciones de metal de transición el factor δ es aproximadamente constante, la variación en λ debería provenir por una reducción del orden del 10% en la densidad de estados al nivel de Fermi. De acuerdo a cálculos teóricos (Nguyen Manh y colaboradores, 1986) se produce, efectivamente, una reducción del mismo orden en la densidad de estados. En las tres composiciones analizadas por estos autores, en promedio se tiene $D_{\text{HfCu}}(0) \simeq 0.9 D_{\text{ZrCu}}(0)$, (Tabla 7.1.2).

Tabla 7.1.1. - Temperaturas críticas superconductoras para aleaciones basadas en Hf y Zr, obtenidas por Tenhover y Johnson (1986); * este trabajo.

Aleación	T _c (K)	Aleación	T _c (K)
Hf ₆₀ V ₄	<1.2	Zr ₇₀ V ₃₀	1.3
Hf ₇₀ Fe ₃₀	<1.2	Zr ₇₀ Fe ₃₀	1.9
Hf ₇₀ Ni ₃₀	1.5	Zr ₇₀ Ni ₃₀	2.8
Hf ₆₇ Cu ₃₃	1.3*	Zr ₇₀ Cu ₃₀	2.7
Hf ₇₂ Pd ₂₈	1.3	Zr ₇₀ Pd ₃₀	2.5
Hf ₈₀ Pt ₂₀	1.4	Zr ₆₈ Hf ₂ Cu ₃₀	2.7*

En la Tabla 7.1.1 se incluye también el valor de T_c obtenido para la aleación amorfa Zr₆₈Hf₂Cu₃₀ (Mendoza-Zélis y colaboradores, 1986), el cual concuerda con valores típicos de aleaciones amorfas Zr₇₀Cu₃₀. Esta aleación fue también preparada por melt-spinning en las mismas condiciones experimentales anteriores.

Tabla 7.1.2- Densidad de estados electrónicos (en unidades arbitrarias) calculadas por Nguyen y colaboradores (1986).

Composición	Zr _{1-x} Cu _x	Hf _{1-x} Cu _x
0.33	28	25
0.50	24	22
0.66	21	19

Todas las aleaciones amorfas y las aleaciones cristalinas de partida de composición Zr₆₈Hf₂Cu₃₀, Hf₆₇Cu₃₃ y Hf₄₁Cu₅₉ fueron irradiadas con neutrones térmicos en el Reactor RA3, CNEA, Ezeiza.

La irradiación se produjo con un flujo estimado de 10^{19} n/cm²seg para obtener la actividad de ¹⁸¹Hf necesaria para las medidas TDPAC. Los tiempos de irradiación fueron calculados en cada caso para contar con una actividad del orden de 70μCi.

Las aleaciones cristalinas de partida estudiadas poseen la misma composición que los compuestos cristalinos estables en esa misma composición, es decir, Zr₂Cu, Hf₂Cu y Hf₇Cu₁₀, respectivamente.

7.2- Tratamientos térmicos

Las muestras fueron sometidas a diferentes tratamientos térmicos, los que se adecuaron a la composición y características de cada aleación. La elección de las temperaturas de estos tratamientos estuvo condicionada a cada temperatura de cristalización T_x . Como ya se ha mencionado en el Capítulo 2, el método más usualmente empleado para determinar T_x es DSC. En el caso del sistema Hf-Cu, sólo se conocen dos trabajos sobre estas medidas. Schulz y colaboradores (1986) determinaron por DSC a una velocidad de calentamiento de 15°C/min, las temperaturas de cristalización para Hf₀₇Cu₉₃ y Hf₅₀Cu₅₀. Por su parte, Buschow (1980) ha medido por DSC pero con una velocidad de calentamiento de 40°C/min las T_x para las composiciones Hf₇₁Cu₂₉ y Hf₄₄Cu₅₆. De acuerdo a datos existentes en la literatura (Buschow, 1981; Altounian y colaboradores, 1982) sobre el sistema Zr-Cu, la temperatura de cristalización crece monótonamente con el contenido de Cu, al menos hasta una concentración del 60% de Cu. Se observa

además, que las temperaturas de cristalización del sistema Hf-Cu se encuentran unos 70°C por encima de las correspondientes al sistema Zr-Cu. Por lo tanto, para aquellas composiciones sobre las que no hay datos directos de T_x , ésta fue estimada por interpolación suponiendo una relación lineal con la concentración.

Las cuatro aleaciones amorfas de Hf-Cu fueron tratadas durante dos horas a una temperatura de 250°C para observar el posible efecto de una relajación estructural.

A continuación se detallan los tratamientos efectuados a cada aleación.

7.2.1- Aleación Hf₀₇Cu₉₃

De acuerdo a medidas de DSC realizadas por Schulz (1986), la temperatura de cristalización de esta aleación obtenida a una velocidad de calentamiento de 15°C/min, resulta de 499°C. Esta composición coincide con la del compuesto cristalino Hf₂Cu, por tanto, la cristalización debe ocurrir sin cambios en la composición de la fase amorfa hacia el compuesto estable.

Se realizaron tratamientos sucesivos de 1h, 2hs, 2.5hs, 3.5hs, 5.5hs y 11.5hs a una temperatura de 390°C para analizar la cinética de cristalización. Esta temperatura de tratamiento surge luego de haber estimado un tiempo característico τ , adecuado para observar la progresiva transformación de la fase amorfa a la cristalina. Para ello se consideraron resultados obtenidos por Altounian y colaboradores (1981) sobre Zr₂Cu amorfo de medidas de resistividad. En ese trabajo se observa que una constante de tiempo $\tau \approx 5.28$ hs. es adecuada para la observación de tal

transformación. Esta constante corresponde a una temperatura de 332°C para Zr_2Cu amorfo, entonces, teniendo en cuenta que las temperaturas de cristalización en aleaciones Hf-Cu son aproximadamente unos 60-70°C superiores, se ha estimado la temperatura de tratamiento en 390°C. Se realizaron luego, tratamientos de 1h a 420°C y 450°C, de 2hs y 4hs a 480°C, de 16hs a 700°C y finalmente 4hs a 915°C.

Por su parte, la aleación cristalina a partir de la cual se fabricaron las cintas amorfas fue sometida a un tratamiento de homogenización de 72hs a 900°C (Nevitt y Downey, 1962) para poder caracterizar al compuesto Hf_2Cu .

7.2.2- Aleación $Hf_{50}Cu_{44}$

Posee una composición intermedia entre los dos compuestos cristalinos existentes en el rango de composiciones estudiado, por lo cual es interesante observar el proceso de cristalización. En la literatura no hay datos publicados sobre su temperatura de cristalización, sin embargo, en el sistema Zr-Cu hay algunas características notables. Buschow (1981) y Altounian (1982) para la composición $Zr_{55}Cu_{45}$ observan por DSC dos picos exotérmicos a temperaturas T_1 y T_2 (Tabla 7.2.1). Ambos autores asignan el primer pico a la cristalización de Zr_2Cu y el segundo a una posterior cristalización de ZrCu (Buschow) o de Zr_7Cu_{10} (Altounian). Kneller y colaboradores (1986) han estudiado también la cristalización de aleaciones amorfas Zr-Cu mediante difracción de rayos X dinámico (DTXD) y análisis termodiferencial (DTA). Para la composición $Zr_{54}Cu_{46}$ observan que esta aleación cristaliza

también en varios pasos. Primero se forma la fase ZrCu, inestable a bajas temperaturas, la matriz amorfa restante cristaliza primero a $Zr_{70}Cu_{30}$ ($T_1 = 472^\circ C$) y luego a $T_2 = 577^\circ C$ a $Zr_{70}Cu_{30}$. Teniendo en cuenta la situación observada en Zr-Cu y que además las temperaturas de cristalización en Hf-Cu son mayores (Buschow, 1981), se han estimado dos temperaturas de transformación en $Hf_{50}Cu_{44}$: $T_1 = 520^\circ C$ y $T_2 = 570^\circ C$.

Para observar el proceso de cristalización en esta aleación y comparar los resultados con lo obtenido en Zr-Cu, la muestra amorfa fue fraccionada en tres partes. La primera fracción fue tratada directamente a $550^\circ C$ durante 1h. con el objeto de cristalizarla completamente. La segunda fracción fue sometida a tratamientos de 2hs, 3hs, 4hs, 4.5hs, 5.5hs, 6.5hs, 8.5hs, 11hs y 15hs a $430^\circ C$ y luego 1h a $550^\circ C$. Por último la tercera fracción fue sometida a tratamientos de 10min, 20min, 30min y 40min a $480^\circ C$ y posteriormente 1h a $550^\circ C$.

Tabla 7.2.1- Temperaturas de cristalización para aleaciones amorfas $Zr_{1-x}Cu_x$ y $Hf_{50}Cu_{44}$.

Aleación	T_1 ($^\circ C$)	T_2 ($^\circ C$)	ΔT	Referencia
$Zr_{55}Cu_{45}$	453	566	113	Buschow (50K/min)
$Zr_{55}Cu_{45}$	447	497	50	Altounian (40K/min)
$Zr_{54}Cu_{46}$	472	577	105	Kneller
$Hf_{50}Cu_{44}$	~ 520	~570		estimada

7.2.3- Aleación Hf₅₀Cu₅₀

De acuerdo al diagrama de fases (Kubaschewski), no existe ningún compuesto intermetálico para esta composición, en cambio, para el sistema isomorfo Zr-Cu, algunos autores sostienen la existencia del compuesto ZrCu (Buschow, 1981) mientras que otros grupos suponen que es una fase de alta temperatura (Altounian y colaboradores, 1986). Diversos estudios experimentales concuerdan en que la cristalización de esta aleación no procede por una única reacción exotérmica. Schulz y colaboradores (1986) observaron que esta aleación cristaliza en un proceso de tres pasos, con las correspondientes temperaturas 561°C, 577°C y 592°C.

En estudios de cristalización de la aleación Zr₅₀Cu₅₀ se han observado dos o tres temperaturas de cristalización. Buschow (1981) y Altounian y colaboradores (1986) empleando medidas por DSC obtienen dos picos exotérmicos a temperaturas T₁ y T₂, asignándoles significados diferentes. Estos últimos autores los interpretan como la cristalización sucesiva de Zr₂Cu y Zr₇Cu₁₀, mientras que para Buschow T₁ representa la cristalización del compuesto ZrCu y T₂ una posible recristalización en el sentido que se obtiene una mejor determinación de la estructura del compuesto. Por otra parte, Kneller y colaboradores observan en Zr₅₀Cu₅₀ tres temperaturas consistentes con las tres observadas por Schulz en Hf₅₀Cu₅₀. La primer temperatura, T₁, según estos autores, corresponde a la cristalización primaria del compuesto ZrCu inestable a bajas temperaturas que inmediatamente se descompone a T₂, en Zr₇Cu₁₀ y luego a T₃ en Zr₂Cu. En consecuencia, la aleación Hf₅₀Cu₅₀ fue sometida a los tratamientos térmicos de 2hs a 400°C,

1h a 450°C, 500°C y 630°C para determinar la temperatura a la cual se produce alguna transformación. Se estudió entonces, la cinética de cristalización a 480°C durante 10, 20, 40 y 60 minutos. Por último se efectuó un tratamiento de 30 minutos a 700°C para determinar el producto final de la cristalización.

Tabla 7.2.2- Temperaturas de cristalización para las aleaciones $Zr_{50}Cu_{50}$ y $Hf_{50}Cu_{50}$.

Aleación	T_1 (°C)	T_2 (°C)	T_3 (°C)	Referencia
$Zr_{50}Cu_{50}$	501	523	—	Buschow (50K/min)
	463	509	—	Altounian (40K/min)
	407	482	557	Kneller
$Hf_{50}Cu_{50}$	561	577	592	Schulz (15K/min)

7.2.4- Aleación $Hf_{41}Cu_{59}$

Esta composición corresponde al compuesto intermetálico Hf_7Cu_{10} . No hay datos, en la literatura, de su temperatura de cristalización, por lo que la misma fue estimada por interpolación lineal de las medidas realizadas por Buschow (1980) en 568°C. En el sistema isomorfo Zr-Cu, esta composición fue analizada por Altounian y colaboradores (1982) y Kneller y colaboradores (1986). Los primeros, encuentran que la aleación $Zr_{41}Cu_{59}$ cristaliza directamente al compuesto estable Zr_7Cu_{10} a una temperatura de 519°C. Por su parte, Kneller y colaboradores muestran que el compuesto Zr_7Cu_{10} exhibe una modificación de baja temperatura (L)

y otra de alta temperatura (H), cristalizando la aleación $Zr_{41}Cu_{59}$ a $500^{\circ}C$ a la fase H y a $600^{\circ}C$ a la fase L.

Para analizar la cinética de cristalización de esta aleación, se trató la muestra a $520^{\circ}C$ durante 5, 10, 20, 30 y 50 minutos, luego se efectuó un tratamiento de 30 minutos a $900^{\circ}C$ para cristalizarla por completo.

Para caracterizar al compuesto intermetálico Hf_7Cu_{10} , se trató la aleación cristalina de partida primero durante 2hs. a $750^{\circ}C$ y luego 30 minutos a $900^{\circ}C$.

8- ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En este capítulo se describen los resultados obtenidos de las diferentes medidas realizadas por TDPAC sobre aleaciones amorfas y cristalinas del sistema metálico Hf-Cu.

En el apartado 8.1.1 se discuten los resultados obtenidos en la aleación amorfa $Zr_{70}Cu_{30}$ y en el correspondiente compuesto cristalino Zr_2Cu .

En los puntos 8.1.2 y 8.1.3 se presentan los resultados obtenidos en las aleaciones amorfas sin tratamiento térmico y tratadas durante dos horas a una temperatura de $250^{\circ}C$ respectivamente, analizando la variación del GCE originado por la relajación estructural.

Como se ha mencionado con anterioridad, los resultados obtenidos por TDPAC son apropiados para distinguir entre los diversos modelos estructurales que describen la configuración atómica local en aleaciones amorfas. Con el propósito de caracterizar el orden local en estas aleaciones, los resultados experimentales fueron ajustados con funciones de distribución $P(V_{zz}, \eta)$ basadas en un modelo DRP de iones y, en forma independiente, se investigó la distribución del parámetro de asimetría η . Estos resultados son discutidos en el punto 8.1.5.

Se ha observado que el GCE disminuye con el contenido de Cu en la aleación, tanto en aquellas sin relajar como en las relajadas. En el punto 8.1.4 se discute este comportamiento en términos de las características de su estructura electrónica y de las diversas contribuciones al GCE.

Se presenta en la sección 8.2 la caracterización por

TDPAC de las aleaciones cristalinas, mostrando asimismo, los cambios observados luego de tratamientos de homogenización.

Por último, la sección 8.3 trata sobre la cristalización de las aleaciones amorfas. Se muestran los resultados obtenidos para cada composición tratando en cada caso de identificar los productos parciales y finales de la cristalización. Para las aleaciones $\text{Hf}_{07}\text{Cu}_{33}$ y $\text{Hf}_{50}\text{Cu}_{44}$ se realiza un análisis de la cinética de cristalización en términos de una ecuación del tipo Johnson-Mehl-Avrami, obteniéndose los índices que caracterizan a cada reacción.

8.1- GCE EN ALEACIONES AMORFAS

8.1.1- Aleación $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$

Previo al estudio de aleaciones amorfas $\text{Hf}_{1-x}\text{Cu}_x$, se investigó la aleación $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ y el correspondiente compuesto cristalino Zr_2Cu (Mendoza-Zélis y colaboradores, 1986).

En la Figura 8.1.1 se muestran los espectros TDPAC obtenidos a temperatura ambiente para ambas muestras. El espectro correspondiente a la aleación amorfa (Figura 8.1.1a) representa una amplia distribución de frecuencias que parece caracterizar al estado amorfo. El mismo fue simulado por una función teórica de la forma (6.2.4) convolucionada con la función de distribución $P(V_{zz}, \eta)$ dada por la ecuación (4.3.4). El resultado del ajuste por cuadrados mínimos se muestra en la Tabla 8.1.1. De allí puede verse que el valor resultante para el ancho relativo de la

distribución en V_{zz} , δ , coincide con el valor teórico que corresponde a la función de distribución $P(V_{zz}, \eta)$ basada en un modelo de DRP de iones (Apéndice). La muestra amorfa fue también medida a 17K y ninguna variación fue observada en la forma del espectro ni en los parámetros ajustados.

La aleación cristalina de partida fue sometida a un tratamiento de homogenización durante 72 horas a 900°C (Nevitt y Downey, 1962).

La forma del espectro obtenido a temperatura ambiente (Figura 8.1.1b) corresponde a una frecuencia de interacción cuadrupolar pequeña. Dado que del diagrama de fases debería esperarse la presencia de α -Zr junto con el compuesto Zr_2Cu , se realizó un ajuste con dos interacciones cuadrupolares, utilizando la función dada por la ecuación (6.2.5). Con esto se logra un mejor ajuste y los parámetros cuadrupolares (Tabla 8.1.1) de la segunda interacción concuerdan con los reportados para α -Zr (Vianden, 1983), de modo que se ha asignado ω_{Q_1} al compuesto cristalino Zr_2Cu .

Los bajos valores obtenidos, tanto para la frecuencia de interacción (ω_{Q_1}) como para el parámetro de asimetría (η_1), son consistentes con la estructura tcp (axialmente simétrica) del compuesto (Capítulo 2).

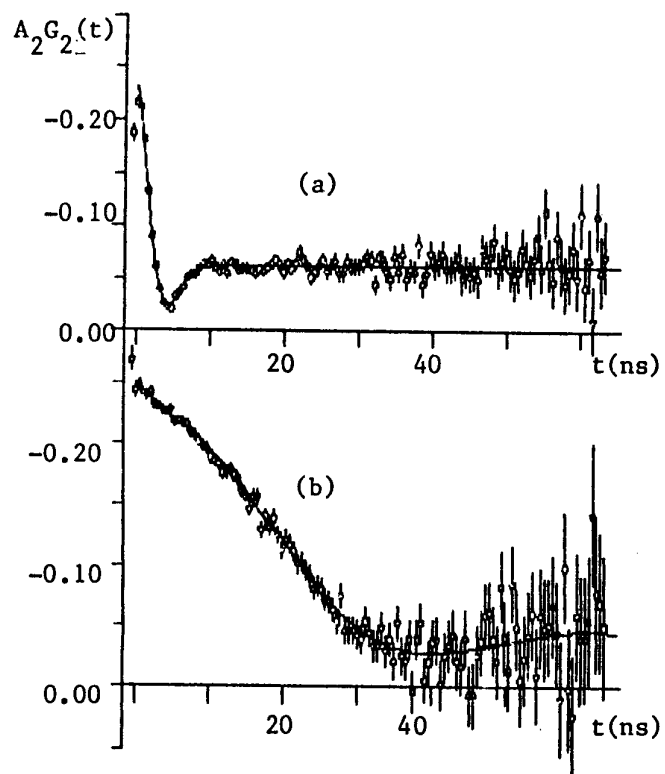


Figura 8.1.1- Espectros TDPAC obtenidos a temperatura ambiente
 a) α -Zr₇₀Cu₃₀; b) ϵ -Zr₂Cu.

Utilizando el valor conocido del momento cuadrupolar nuclear del nivel intermedio $5/2^+$ del ^{181}Ta (Vianden, 1983) y a partir de los parámetros resultantes del ajuste, se calcularon las componentes principales del tensor GCE para ambas muestras (Tabla 8.1.2). Como puede verse la intensidad del GCE en el amorfo es 12 veces mayor que en el compuesto cristalino.

Tabla 8.1.1- Parámetros cuadrupolares resultantes de ajustes por cuadrados mínimos.

Muestra	f_1	ω_{Q1}	η_1	δ_1	f_2	ω_{Q2}	η_2	δ_2
a-Zr ₇₀ Cu ₃₀	100	80 ₁	$\frac{2}{3}$	0.36 ₁	—	—	—	—
c-Zr ₂ Cu	90 ₃	6.6 ₂	0.0 ₄	0.03 ₃	10 ₂	49 ₄	0.21 ₁₈	0.12 ₉

Tabla 8.1.2- Componente principal del GCE para a-Zr₇₀Cu₃₀ y c-Zr₂Cu.

Muestra	V_{zz} (10^{17} V/cm ²)	η
a-Zr ₇₀ Cu ₃₀	8.4 ₅	0.66 (promedio)
c-Zr ₂ Cu	0.69 ₅	0.0 ₄

Dado que los resultados experimentales correspondientes al a-Zr₇₀Cu₃₀ pueden ser bien descriptos por una función teórica basada en un modelo de DRP de iones y que el GCE en él es un orden de magnitud mayor que en el del c-Zr₂Cu y con una simetría netamente diferente, puede concluirse inmediatamente que el entorno local del Hf en la aleación amorfa no guarda ninguna similitud con el de su contraparte cristalina asemejándose, por el contrario, a una distribución al azar de átomos.

Este resultado está en desacuerdo con el encontrado por Eifert y colaboradores (1982) quienes, a través de medidas NMR sobre la sonda ⁹¹Zr, observan valores similares de V_{zz} en Zr₇₂Cu₂₈ amorfo y en el c-Zr₂Cu y concluyen que ambos sistemas tienen estructuras locales similares. Esta discrepancia afecta no sólo la

razón entre los GCE correspondientes a los estados amorfo y cristalino, sino también sus magnitudes absolutas. Una comparación directa de ambos resultados no es posible debido a los diferentes factores de apantallamiento de las sondas utilizadas y a las contribuciones locales al GCE. Un primer análisis puede hacerse tomando como referencia las frecuencias cuadrupolares obtenidas con ambas sondas en algún metal, como por ejemplo, α -Zr (Vianden, 1983), obteniéndose:

$$\frac{V_{zz} (^{181}\text{Ta en Zr}_{08}\text{Hf}_2\text{Cu}_{30})}{V_{zz} (^{91}\text{Zr en Zr}_{72}\text{Cu}_{28})} = 4.2_2 . \quad (8.1.1)$$

Esta diferencia es muy grande para ser considerada proveniente de incertezas experimentales si se tiene en cuenta que para el caso de metales de transición puros medidos con ambas sondas se han observado sólo ligeras variaciones. Admitiendo que ambos resultados experimentales son correctos, la diferencia existente podría explicarse si se tiene en cuenta una importante contribución electrónica al GCE. Más adelante se volverá sobre este punto.

Los valores observados del GCE pueden compararse con cálculos teóricos, el único de tales cálculos de que se dispone en el sistema Zr-Cu es el realizado por Levy-Yeyati y colaboradores (1988). Estos autores obtienen las contribuciones (de red y local) del GCE total en el sitio del Zr en forma separada. La estructura atómica de la aleación amorfa fue simulada relajando un cluster de átomos de dos tamaños diferentes distribuidos al azar con potenciales del tipo de Lennard-Jones. Estos autores consideran

que la contribución local depende de la ocupación de orbitales d (Capítulo 4), despreciando las integrales de transferencia.

En la Tabla 8.1.3 se muestran los resultados corregidos para tener en cuenta la sustitución del Zr por Ta. Se observa que en el compuesto cristalino ambas contribuciones son de signo opuesto, existiendo una gran cancelación y en consecuencia un GCE total pequeño. En cambio en el amorfo ambas contribuciones tienen el mismo signo y aunque sus orientaciones son diferentes, en 'promedio' se suman. Esto lleva a un valor del GCE total de un orden de magnitud superior al existente en el compuesto cristalino, concordando así con los resultados experimentales presentados aquí.

Debe notarse que el principal aumento ocurre en la contribución local, consecuencia del desorden local que altera las poblaciones de los orbitales d .

Otro aspecto interesante del cálculo es el referente a la distribución en el parámetro de asimetría en la aleación amorfa. Entre ambas contribuciones, red y local, existe bastante coincidencia entre los valores medios de η , $\langle \eta \rangle$, y las dispersiones relativas $\Delta\eta/\eta$, siendo $\langle \eta \rangle$ próximo al valor de η más probable en la función de distribución marginal $R(\eta)$ propuesta por Czjzek.

En vista de lo hasta aquí expuesto, puede concluirse que ambas contribuciones son importantes para determinar la magnitud del GCE observado y que la contribución local parece depender de la carga d neta sobre el Zr.

Tabla 8.1.8- Valores calculados del GCE en $\alpha\text{-Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ y $\text{c-Zr}_2\text{Cu}$ (Levy-Yeyati y colaboradores, 1988).

Muestra	V_{zz}^{red}	V_{zz}^{local}	V_{zz}^{total}	$\Delta_{zz} / \langle V_{zz} \rangle$
	(10^{17} V/cm ²)			
$\alpha\text{-Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$	9.4	11.3	18.2	0.29
	$\langle \eta \rangle^{\text{red}}$	$\langle \eta \rangle^{\text{local}}$	$\langle \eta \rangle^{\text{total}}$	
	0.58	0.63	0.64	
$\text{c-Zr}_2\text{Cu}$	-3.8	2.7	-1.1	0.0

Por otra parte algunos autores han propuesto una dependencia lineal de eq^{loc} con $N_d(E_F)$. En ese caso podría esperarse para el amorfo un eq^{loc} aproximadamente 2.5 veces mayor que en el cristalino ya que esa es la diferencia observada en $N_d(E_F)$ a través de medidas de susceptibilidad (Altounian y colaboradores, 1981) (Figura 8.1.2). Aún así, es necesario una gran diferencia en eq^{red} para justificar la diferencia observada en eq^{exp} entre ambos sistemas (cristalino y amorfo). De modo que, en cuanto al orden local en estas aleaciones todo parece indicar que responde a un modelo de DRP de iones, descartando cualquier tipo de entornos regulares para los sitios del Zr.

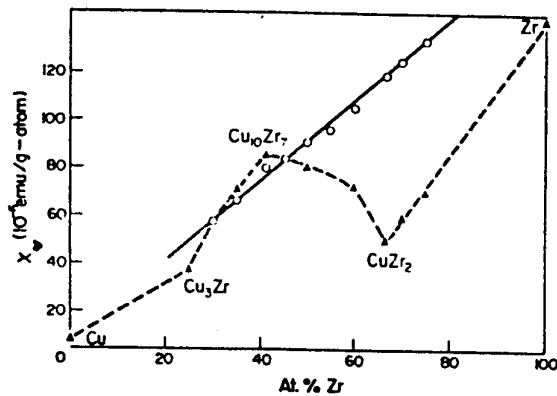


Figura 8.1.2- Susceptibilidad magnética en α -Zr_{1-x}Cu_x y β -Zr_{1-x}Cu_x (Altounian y colaboradores, 1981).

8.1.2- Aleaciones amorfas Hf_{1-x}Cu_x

La Figura 8.1.3 muestra los espectros TDPAC para aleaciones amorfas sin tratamientos térmicos, obtenidos a temperatura ambiente. Todos ellos muestran la forma característica de una amplia distribución de frecuencias cuadrupolares. Esta distribución fue simulada por una función teórica de la forma (6.2.4) convolucionada con una función de distribución en V_{zz} (es decir, ω_Q) y η , $P(V_{zz}, \eta)$, basada en un modelo de empaquetamiento al azar de iones (DRP) ecuación (4.3.4). Los parámetros resultantes de un ajuste por cuadrados mínimos se presentan en la Tabla 8.1.4 junto con el valor calculado para V_{zz} . Se realizaron también ajustes suponiendo una simple distribución gaussiana de V_{zz} y con un único valor del parámetro de asimetría, η . Los valores obtenidos como así también la calidad de los ajustes son

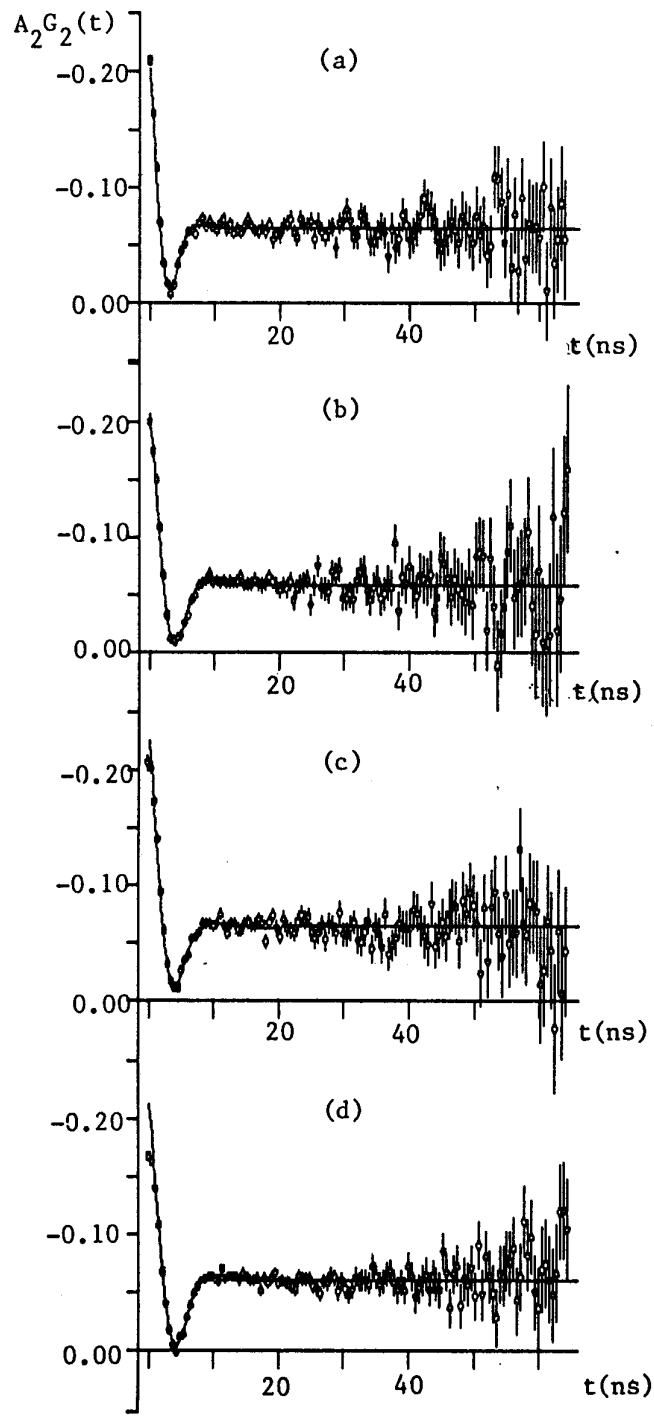


Figura 8.1.3- Espectros TDPAC para aleaciones amorfas sin tratamiento obtenidos a temperatura ambiente:
 a) $Hf_{57}Cu_{33}$, b) $Hf_{50}Cu_{44}$, c) $Hf_{50}Cu_{50}$, d) $Hf_{41}Cu_{59}$.

similares a los anteriores. Sin embargo, parece más adecuada una descripción con una función de distribución $P(V_{zz}, \eta)$ ya que incluye distribuciones en todas los componentes del tensor GCE lo que se aproxima más a la situación real.

Tabla B.1.4- Parámetros cuadrupolares para las aleaciones amorfas sin tratamiento térmico previo. En todos los casos $\eta = 2/3$.

Aleación	ω_Q (Mrad/s)	δ	V_{zz} (10^{17} V/cm ²)
Hf ₆₇ Cu ₃₃	95.4 _{1.1}	0.33 ₃	10.02 ₀₄
Hf ₅₆ Cu ₄₄	84.3 _{1.0}	0.32 ₃	8.85 ₅₇
Hf ₅₀ Cu ₅₀	79.7 _{2.0}	0.36 ₂	8.37 ₅₇
Hf ₄₁ Cu ₅₉	75.4 _{1.0}	0.31 ₁	7.92 ₅₁

Por otra parte, debe destacarse que el ancho de la distribución concuerda con el estimado por la aproximación realizada de la función de distribución $P(V_{zz}, \eta)$ en el Apéndice, donde se obtuvo $\delta=0.35$.

Estas observaciones parecen indicar que la estructura de las aleaciones amorfas de Hf-Cu estudiadas en este trabajo responden a una descripción de empaquetamiento al azar de iones. Debe notarse también que, en general, los valores obtenidos no difieren mayormente del encontrado para Zr₇₀Cu₃₀ mostrando que ambos sistemas son 'estructuralmente' similares y que la contribución local está fuertemente gobernada por la sonda. En este sentido estos resultados están en contraposición con los de Sakurai y colaboradores (1986) obtenidos para la aleación amorfa

Hf₄₃Cu₅₇ estudiada por TDPAC. Estos autores encuentran dos sitios en la aleación amorfa, asignando uno de ellos a un arreglo atómico desordenado (representado por una amplia distribución de frecuencias) y el otro a un arreglo atómico similar al existente en la fase cristalina Hf₇Cu₁₀. Esta diferencia ya se hace evidente en los espectros TDPAC que presentan cierta estructura y podría indicar una mala o incompleta amorfización de sus muestras que evidentemente no son homogéneas.

Los valores de las componentes principales de los GCE obtenidos (Tabla 8.1.4) difieren bastante de aquellos correspondientes a las aleaciones c-Hf₂Cu y c-Hf₇Cu₁₀ (sección 8.2), como para poder inferir algún tipo de correlación, en consecuencia, como ya se ha mencionado, en todas las aleaciones estudiadas, los resultados responden a una descripción de DRP de iones.

Puede observarse también que el valor del GCE disminuye con el contenido de Cu. Más adelante se analizará este efecto.

8.1.3 Aleaciones amorfas relajadas

Es sabido que el estado amorfo no corresponde a un estado de equilibrio termodinámico interno y como consecuencia de un tratamiento térmico a una temperatura suficientemente baja como para evitar la cristalización, las aleaciones amorfas pueden experimentar una relajación estructural a una configuración amorfa de menor energía (podría pensarse en una estructura amorfa ideal?). Para observar el efecto de una relajación estructural

sobre este tipo de aleaciones amorfas, se las trató a una temperatura de 250°C durante 2 horas. Los espectros TDPAC obtenidos a temperatura ambiente no difieren de los anteriores mostrando la forma característica de un amorfo (Figura B.1.4). Para los ajustes se utilizó la misma función teórica que para las muestras sin relajar. Los parámetros cuadrupolares obtenidos de los mismos se muestran en la Tabla B.1.5.

Tabla B.1.5- Parámetros cuadrupolares para aleaciones amorfas tratadas a 250°C. En todos los caso $\eta=2/3$.

Aleación	ω_Q (Mrad/s)	δ	V_{zz} (10^{17} V/cm ²)
Hf ₆₇ Cu ₃₃	87.6 _{1.0}	0.35 ₁	9.20 ₅₉
Hf ₅₆ Cu ₄₄	81.8 _{2.0}	0.35 ₂	8.59 ₅₈
Hf ₅₀ Cu ₅₀	72.7 _{1.9}	0.37 ₂	6.63 ₅₂
Hf ₄₁ Cu ₅₉	68.7 _{1.2}	0.33 ₁	7.21 ₄₇

Se observa que todas las aleaciones experimentan una pequeña disminución en el valor de la frecuencia cuadrupolar, de aproximadamente un 8%. Esta disminución del GCE es consecuencia de la eliminación de 'defectos' (huecos, etc.) presentes en la aleación introducidos por el método de preparación, lo cual aumenta el orden topológico de corto alcance observándose configuraciones más simétricas en el estado amorfo ideal. Simultáneamente se produce un aumento en el valor de la distribución, estando más próximo al valor teórico que surge de la aproximación de la función de distribución. En consecuencia, el modelo de DRP de iones parece ser adecuado para describir el estado amorfo ideal de estas aleaciones.

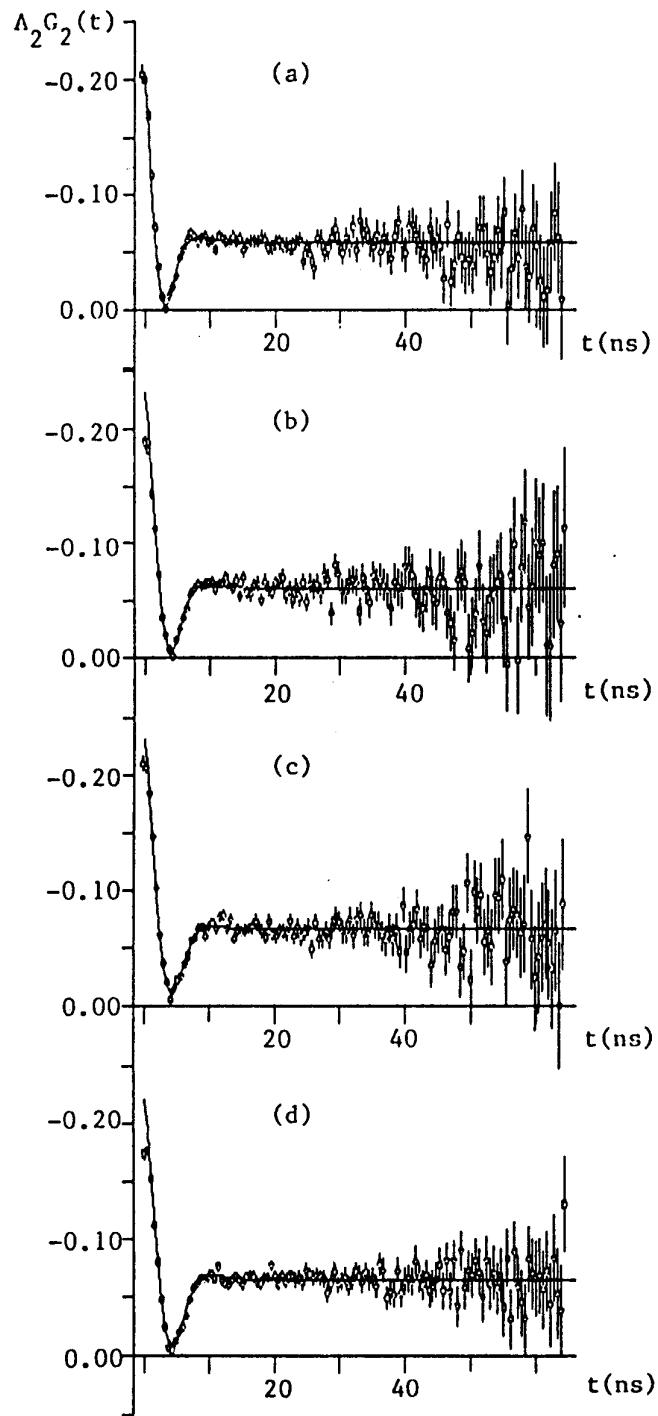


Figura 8.1.4- Espectros TDPAC obtenidos a temperatura ambiente para aleaciones amorfas relajadas: a) $\text{Hf}_{67}\text{Cu}_{33}$, b) $\text{Hf}_{50}\text{Cu}_{44}$, c) $\text{Hf}_{50}\text{Cu}_{50}$, d) $\text{Hf}_{41}\text{Cu}_{59}$.

Las aleaciones amorfas relajadas muestran el mismo comportamiento del GCE con la composición que el experimentado por las aleaciones amorfas sin tratar.

8.1.4- Variación del GCE con la composición

En el presente trabajo se ha observado que el GCE en las aleaciones amorfas sin relajar y relajadas disminuye monótonamente con el contenido de Cu. Los valores obtenidos experimentalmente fueron ajustados por cuadrados mínimos a una función lineal, obteniéndose las siguientes relaciones (Figura 8.1.5):

$$V_{zz} = 12.5_{1.5} (1 - 0.64_{89} x) \quad , \text{ amorfo sin relajar} \quad (8.1.2)$$

$$V_{zz} = 11.9_{1.4} (1 - 0.67_{81} x) \quad , \text{ amorfo relajado}$$

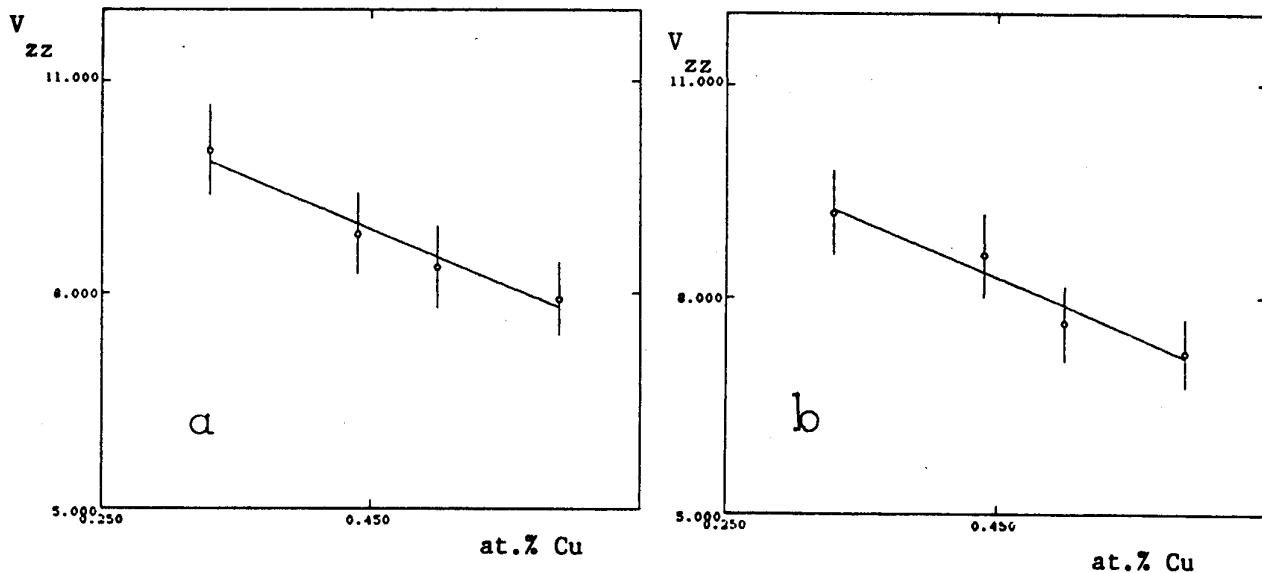


Figura 8.1.5- Variación de la componente principal del GCE, V_{zz} , con la composición. (a) aleaciones amorfas sin relajar, (b) aleaciones amorfas relajadas.

Usualmente el GCE se divide en una contribución de red (adecuadamente apantallada por el factor de Sternheimer) y una contribución local o electrónica. Dado que las aleaciones estudiadas tienen una alta densidad de estados \underline{d} , debe esperarse una contribución local al GCE proveniente principalmente de los electrones \underline{d} alrededor de la sonda, distorsionados respecto de la configuración esférica por la presencia de iones vecinos. Por otro lado, los iones de la red se verán apantallados por los electrones \underline{d} , reduciendo el GCE de red a la contribución de primeros vecinos, con cargas efectivas adecuadas. Por lo tanto, el GCE observado será de naturaleza muy local, reflejando, en consecuencia, las distribuciones de carga locales (atómica y electrónica).

En sistemas amorfos la situación es aún más compleja dado que los sistemas de ejes principales de cada contribución no necesariamente coinciden, debiéndose escribir:

$$V_{ij} = (1-\gamma_{\infty}) V_{ij}^{\text{red}} + V_{ij}^{\text{loc}} \quad (8.1.3)$$

Por tanto, sería necesario evaluar en forma detallada las componentes del tensor GCE para cada contribución para realizar un análisis más profundo de los resultados experimentales obtenidos.

El único cálculo de este tipo del que se tiene conocimiento es el realizado por Levy-Yeyati y colaboradores (1988) para el sistema $Zr_{70}Cu_{30}$, ya tratado en el apartado 8.1.1.

Lamentablemente no se dispone de cálculos similares para estas composiciones. No obstante puede inferirse de este modelo una explicación para el comportamiento observado. Como se detallará más adelante las propiedades electrónicas de estas

aleaciones varían suave y monótonamente con x de modo que es de esperar que persista una fuerte contribución electrónica al GCE. Admitiendo que la distorsión de los orbitales d no cambia mayormente con x , la variación de eq^{loc} estaría dominada por la variación de la carga d neta (Q_d) sobre el Hf. Cálculos de la DOS en el sistema $a-Zr_{1-x}Cu_x$ (Ching y colaboradores, 1984) y medidas por XPS y UPS (Delhafen y colaboradores, 1979) muestran una reducción de Q_d del orden de magnitud apropiado para dar cuenta del efecto observado. De modo que, en primera aproximación puede admitirse que en la serie de aleaciones amorfas estudiadas, la dependencia del GCE con la composición está principalmente determinada por la variación de sus propiedades electrónicas a diferencia de sus contrapartes cristalinas donde las diferencias estructurales juegan un rol tanto o más importante.

Por otra parte, recordando que varios autores han propuesto una proporcionalidad entre eq^{loc} y la densidad de estados al nivel de Fermi $N_d(E_F)$, puede ser instructivo comparar el comportamiento observado con el que muestran diversas propiedades físicas, dependientes a su vez de $N_d(E_F)$, en las aleaciones amorfas $Zr_{1-x}Cu_x$.

Varios autores han analizado, en este sistema, la dependencia con la composición de la temperatura crítica superconductora, T_c , del calor específico electrónico, γT , y de la susceptibilidad magnética, χ (Altounian y colaboradores, 1981, 1983; Samwer y Löhneysen, 1982; Garoche y colaboradores, 1983; Tebbe y Samwer, 1986; Eifert y colaboradores, 1984). Todos estos resultados experimentales concuerdan en la observación de una disminución de ambos parámetros, γ y χ , al aumentar el contenido

de Cu (Figura 8.1.6) que puede ser entendido teniendo en cuenta la relación que estos parámetros guardan con la densidad de estados al nivel de Fermi (DOS).

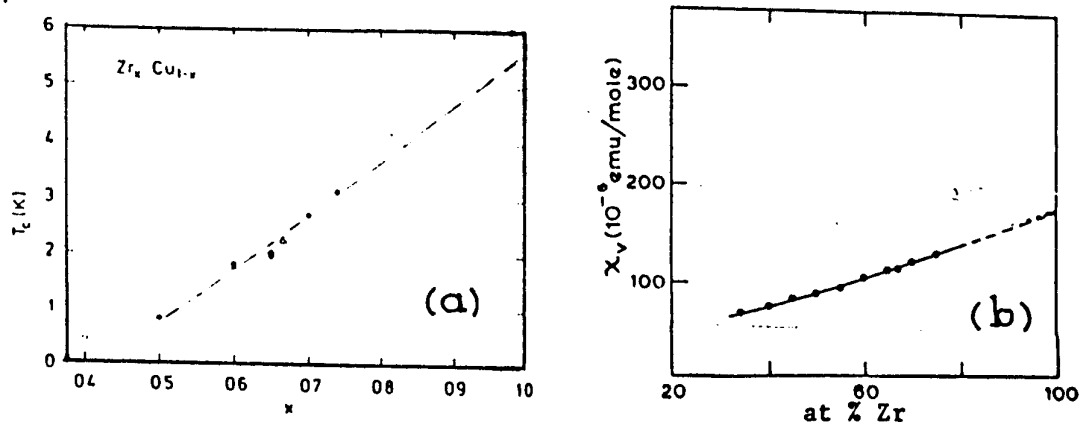


Figura 8.1.6-a) Variación de T_c con la composición (Samwer, 1982)
 b) Variación de χ^C con la composición (Altounian, 1981)

De las medidas de calor específico puede inferirse $N_\gamma(E_F)$, a través de :

$$N_\gamma(E_F) = 3\pi^{-2}k_B^{-2}\gamma, \quad (8.1.4)$$

donde γ es el coeficiente electrónico del calor específico (Samwer y colaboradores, 1982).

A su vez puede obtenerse de las medidas de susceptibilidad magnética:

$$N_\chi(E_F) = \chi_d / 2\mu_B^2, \quad (8.1.5)$$

(Altounian y colaboradores, 1981, 1983).

Para comparar ambas DOS con resultados experimentales de UPS, por ejemplo (Delhafen y colaboradores, 1979), las $N_{\gamma}(E_F)$ y $N_{\chi}(E_F)$ deben normalizarse a la densidad 'desnuda', $N_b(E_F)$, mediante el factor de realce electrón-fonón. En la Figura 8.1.7 se muestran los valores de $N_{\gamma}(E_F)$ y $N_b(E_F)$ como una función del contenido de Cu obtenidos por varios autores. La magnitud de $N_{\gamma}(E_F)$ es comparable a $N_{\gamma}(E_F)$ del Zr cristalino puro ($N(E_F)=1.3 \text{ eV}^{-1}\text{atom}^{-1}$) y mucho mayor que $N_{\gamma}(E_F)$ del Cu cristalino puro. Esto indica que la DOS en las aleaciones amorfas Zr-Cu está dominada por los átomos de Zr.

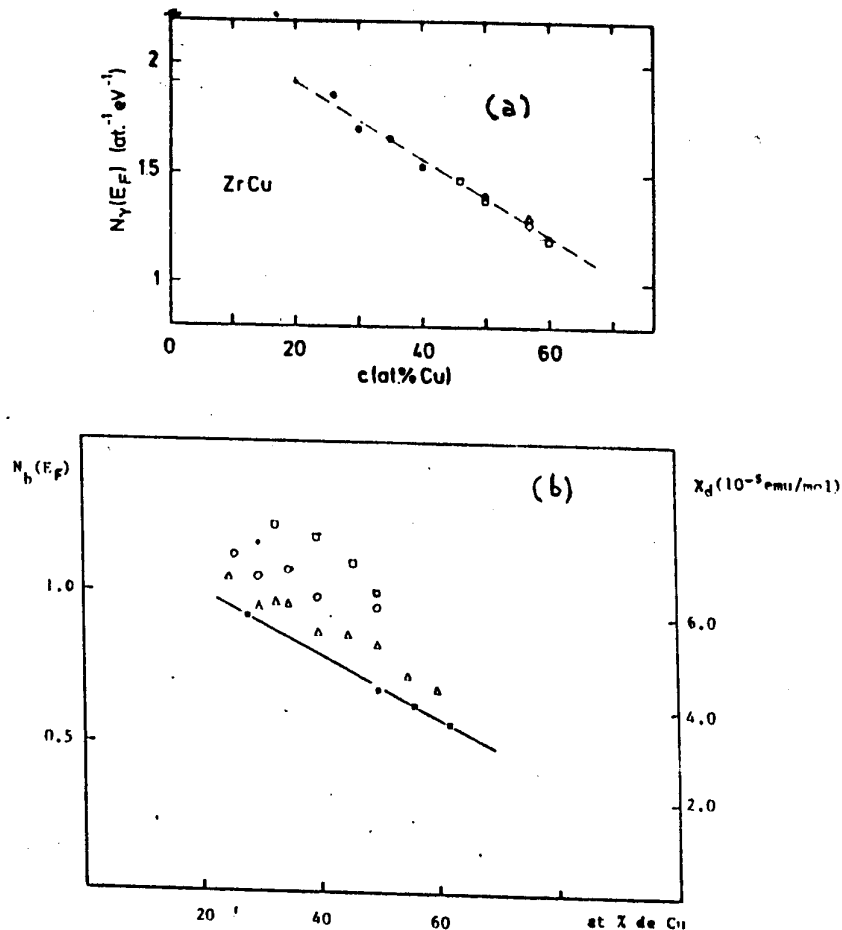


Figura 8.1.7- a) Densidad de estados $N_{\gamma}(E_F)$ en función de x .
 b) Densidad desnuda $N_b(E_F)$ en función de x . La recta representa la relación dada por la ecuación (8.1.6).

De la Figura 8.1.7 puede verse una suave dependencia de la DOS con la concentración, disminuyendo, aproximadamente en forma lineal con el contenido de Cu. En la misma figura también se incluye la dependencia lineal de $N_d(E_F)$ con x (siendo x el contenido de Cu) que resulta de las medidas de Eifert y colaboradores (1984):

$$N_d(E_F) = N_d^0(E_F) (1-0.85x) . \quad (8.1.6)$$

Esta variación de la DOS es consistente con la estructura electrónica de estas aleaciones que ha sido obtenida por medidas UPS (Oelhafen y colaboradores, 1979) y calculada teóricamente por Nguyen y colaboradores (1986). La estructura electrónica, tanto en aleaciones Zr-Cu como en Hf-Cu, está caracterizada por una estructura de dos picos, uno próximo al nivel de Fermi, dominado por los electrones d del metal de transición del comienzo de la serie (Hf, Zr) y otro ubicado en energías de ligadura mayores, constituido principalmente por los estados d del Cu (Figura 8.1.8). Por lo tanto, las aleaciones $Hf(Zr)_{1-x}Cu_x$ están caracterizadas, al menos en el rango aquí estudiado*, por una alta densidad de estados al nivel de Fermi, debida principalmente a los electrones d del Hf(Zr).

En consecuencia, todas aquellas propiedades físicas que dependan de la DOS se verán afectadas por una variación en la composición de la aleación y serán dominadas por los electrones del Hf(Zr).

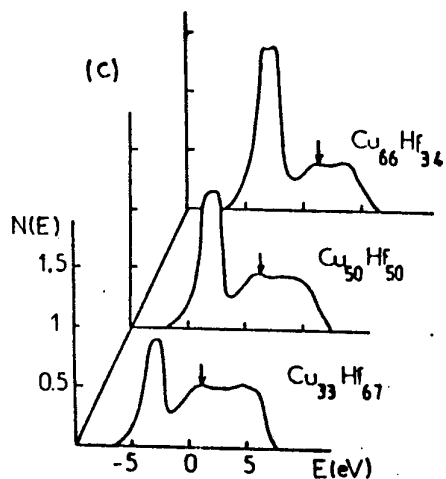


Figura 8.1.8- Estructura electrónica de las aleaciones Hf-Cu según Nguyen y colaboradores (1986).

Como ya se ha notado, la dependencia de V_{zz} con x es similar a la observada para la DOS, $N_d(E_F)$, en este tipo de sistemas amorfos. Dado que algunos autores (Piecuch y Janot, 1974; Watson y colaboradores, 1965) han propuesto una dependencia del GCE local con $N_d(E_F)$, se utilizará este modelo para ver si puede explicarse cualitativamente el comportamiento observado. Debe recordarse (ver Capítulo 4) que el modelo propuesto por Piecuch y Janot fue desarrollado para sistemas metálicos puros y lleva implícito varias aproximaciones.

Para simplificar la notación, se llamará eq a la componente principal del tensor GCE, es decir, $eq \equiv V_{zz}$.

Admitiendo la parametrización de Piecuch y Janot, se tiene:

$$eq^{total} = (1-\gamma_{\infty}) eq^{red} + eq^1 + eq^2, \quad (8.1.7)$$

donde eq^1 es proporcional y opuesto a eq^{red} :

$$eq^1 = -K eq^{red}, \quad (8.1.8)$$

$$\text{con } K = 2/35 e^2 \langle r^2 \rangle \langle r^{-3} \rangle \propto N_d(E_F) > 0. \quad (8.1.9)$$

Si se utiliza para $N_d(E_F)$ la relación (8.1.6) para aleaciones amorfas $Zr_{1-x}Cu_x$, puede expresarse K en la forma:

$$K = k_1 (1 - 0.85 x), \quad (8.1.10)$$

con lo cual la (8.1.8) se transforma en:

$$eq^1 = -k_1 (1 - 0.85 x) eq^{red}. \quad (8.1.11)$$

En cuanto al término eq^2 , de acuerdo al modelo propuesto por Piecuch y Janot, éste no tiene una dependencia explícita con eq^{red} , pero está relacionado con él a través del factor ϵ que mide la distorsión respecto de la estructura hcp ideal y tiene la misma orientación. Admitiendo una dependencia lineal de eq^2 con eq^{red} (la cual surge naturalmente a través de ϵ utilizando la ecuación 4.2.7) la expresión para eq^{total} resulta:

$$eq^{total} = \left[(1 - \gamma_\infty) + (k_2 - k_1) (1 - 0.85 x) \right] eq^{red}. \quad (8.1.12)$$

De la comparación entre (8.1.12) y los resultados experimentales (ajustados con la ecuación (8.1.2)) correspondientes a las aleaciones amorfas relajadas y suponiendo

despreciable la variación de eq^{red} con x , resulta:

$$(k_2 - k_1) = 3.72 (1 - \gamma_\infty) = 231$$

y

(8.1.13)

$$eq^{red} = 2.52 / (1 - \gamma_\infty) = 0.041 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2 .$$

En primer lugar se ve que ambas contribuciones al GCE total eq^{red} y eq^{loc} , poseen el mismo signo. En consecuencia, en un gráfico de eq^{el} vs. eq^{ion} (Vianden, 1983), este sistema (pensado como un sistema de MT puro gobernado por la banda d del Hf) resulta incluido en el primer cuadrante, tal como se ha observado en metales de transición puros del comienzo de la serie y como predicen Levy-Yeyati y colaboradores (1988). Por otra parte resulta una contribución electrónica varias veces mayor ($\times 3.7$) que la contribución neta de origen iónico $(1 - \gamma_\infty)eq^{red}$.

Continuando en este esquema podría evaluarse la constante k_1 a partir de la ecuación (8.1.9), lo que permitiría estimar k_2 . Utilizando para $\langle r^2 \rangle$ y $\langle r^{-3} \rangle$ valores tabulados correspondientes al Ta, y tomando $\alpha N_d^0(E_F) = 4$ (Piecuch y Janot, 1977), resulta:

$$k_1 = 2.7 (1 - \gamma_\infty) = 167.4$$

y finalmente

(8.1.14)

$$k_2 \simeq 6.4 (1 - \gamma_\infty) = 398 .$$

La interpretación de este valor no es directa puesto que en el esquema sencillo que se ha propuesto simplemente mediría la

distorsión de la coordinación de la sonda respecto de una estructura hexagonal compacta ideal (simetría esférica), lo que no tiene mayor sentido al considerar una aleación amorfa.

Sin embargo, a partir de estos valores puede hacerse una comparación interesante con el sistema $Zr_{1-x}Cu_x$. Suponiendo para ambos sistemas, $Zr_{1-x}Cu_x$ y $Hf_{1-x}Cu_x$, la misma 'estructura atómica' y, obviamente, la misma variación con x de la densidad de estados $N_d(E_F)$, los diferentes comportamientos de eq^{total} con x estarían dominados por la oposición entre los dos términos eq^1 y eq^2 , es decir por los parámetros k_1 y k_2 . La variación de éstos al pasar de un sistema al otro proviene de los valores de $\langle r^2 \rangle$, $\langle r^{-3} \rangle$ y $|dd\sigma|$ (Piecuch y Janot, 1977), correspondientes a las dos sondas diferentes (Zr y Ta). Con estas consideraciones se obtiene:

$$k_1(Zr) = k_1(Ta) \frac{\langle r^{-3} \rangle_{Zr} \langle r^2 \rangle_{Zr}}{\langle r^{-3} \rangle_{Ta} \langle r^2 \rangle_{Ta}} \approx 0.45 k_1(Ta) , \quad (8.1.15)$$

$$k_2(Zr) = k_2(Ta) \frac{\langle r^{-3} \rangle_{Zr} |dd\sigma|_{Zr}}{\langle r^{-3} \rangle_{Ta} |dd\sigma|_{Hf}} \approx 0.27 k_2(Ta) .$$

En la evaluación de k_2 en la segunda de las ecuaciones (8.1.15), se han considerado para las integrales de transferencia los valores dados por Piecuch y Janot para metales puros. En primera aproximación éstas pueden suponerse proporcionales a los respectivos anchos de banda d y dada su particular estructura de dos picos ya mencionada el efecto estará dominado por la sub-banda atribuible a los orbitales d del Zr (Hf). En los cálculos citados

(Nguyen y colaboradores, 1986) se observa una reducción del mismo orden de magnitud que para los metales puros. De todas maneras es la relación entre los términos $\langle r^{-3} \rangle$ la que produce el cambio mayor. Resulta entonces:

$$k_1(\text{Zr}) = 75 \quad \text{y} \quad k_2(\text{Zr}) = 98 . \quad (8.1.16)$$

Evidentemente, en el caso del Zr existe una gran cancelación entre ambos términos a diferencia de lo que ocurre en $\text{Hf}_{1-x}\text{Cu}_x$ (ecuación 8.1.14)).

Teniendo en cuenta, además, el factor de Sternheimer para el Zr ($1-\gamma_\infty = 29$), resulta la siguiente expresión para eq^{total} en $\text{Zr}_{1-x}\text{Cu}_x$:

$$eq^{\text{total}} = 2.64 (1-0.37 x) . \quad (8.1.17)$$

Esta predicción, obtenida a partir de los resultados en $\text{Hf}_{1-x}\text{Cu}_x$ permite entender el pequeño valor del GCE observado por Eifert y colaboradores (1982) y asimismo la muy poca variación con x , en un sistema que en principio no difiere sustancialmente del estudiado aquí. En particular, puede explicarse la diferencia observada entre las aleaciones amorfas $\text{Zr}_{72}\text{Cu}_{28}$ y $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ medidas con ambas sondas (apartado 8.1.1).

En la Figura 8.1.9 se muestran las dependencias de eq^{total} con x para los dos sistemas, $\text{Zr}_{1-x}\text{Cu}_x$ y $\text{Hf}_{1-x}\text{Cu}_x$, junto con los valores experimentales obtenidos por Eifert y colaboradores (1982).

Esto permite confiar en esta interpretación, pese a las simplificaciones introducidas, y destaca una vez más el rol de los electrones d en la determinación del eq^{total} y en su variación con la composición.

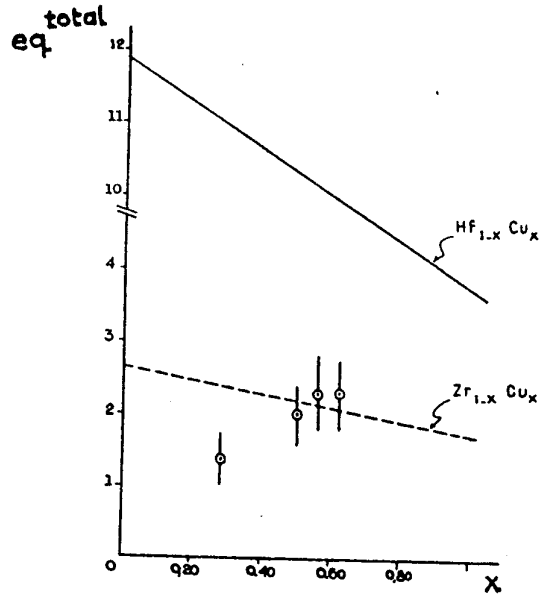


Figura 8.1.9- Representación de eq^{total} para los sistemas $Zr_{1-x}Cu_x$ y $Hf_{1-x}Cu_x$. Los puntos corresponden a los valores experimentales de Eifert y colaboradores (1982).

8.1.5- Función de distribución

Se ha utilizado para simular los espectros obtenidos para las aleaciones amorfas, la función de distribución $P(V_{zz}, \eta)$ cuya expresión está dada por la ecuación (4.3.4). Esta función es una aproximación (ver Apéndice) a la propuesta por Czjzek (1981), basada en un modelo de DRP de iones. La expresión que se ha utilizado en este trabajo representa una distribución gaussiana en V_{zz} y una función lineal en η . Como se ha visto en los puntos anteriores la función propuesta reproduce muy bien los resultados

experimentales.

Para obtener mayor información sobre la distribución del GCE en estas aleaciones se ha seguido un procedimiento sugerido por Maurer y colaboradores (1983) para analizar la distribución marginal de η . Para ello se simularon los datos experimentales con cuatro interacciones con distribuciones gaussianas de frecuencias (ecuación 6.2.5). Para cada una de ellas se propuso un valor fijo de η correspondiente al punto medio de cada uno de cuatro intervalos en el rango de variación de η (0 a 1). De este modo, los valores de las fracciones resultantes del ajuste representan la distribución de probabilidad para η . En la Figura 8.1.10 se muestran los resultados de estos histogramas para cada composición, junto con la distribución marginal $R(\eta)$ propuesta por Czjzek. En todos los casos, se tiene una probabilidad de $2/3$ para valores de η mayores a 0.5 y consecuentemente $1/3$ para $\eta \leq 0.5$, en concordancia con lo predicho por Czjzek y colaboradores (1981). Los histogramas para $x = 0.33, 0.44$ y 0.5 son muy similares entre sí, sobrevaluando, respecto de $R(\eta)$, los valores de η comprendidos entre 0.5 y 0.75. En el caso de $\text{Hf}_{41}\text{Cu}_{59}$ el histograma asigna un peso muy grande a los η mayores a 0.75, obteniéndose una gran depresión para $0.5 \leq \eta \leq 0.75$, apartándose, entonces de la función $R(\eta)$. Esto sería indicativo de una variación en los entornos atómicos locales en esta composición.

Cabe destacar, sin embargo, que en todos los casos los valores para $\eta \geq 0.5$ resultan los más probables, descartando la posibilidad de entornos simétricos, es decir, con η bajos. Esto concuerda con las consideraciones de Czjzek para una descripción basada en un modelo de DRP de iones en aleaciones amorfas

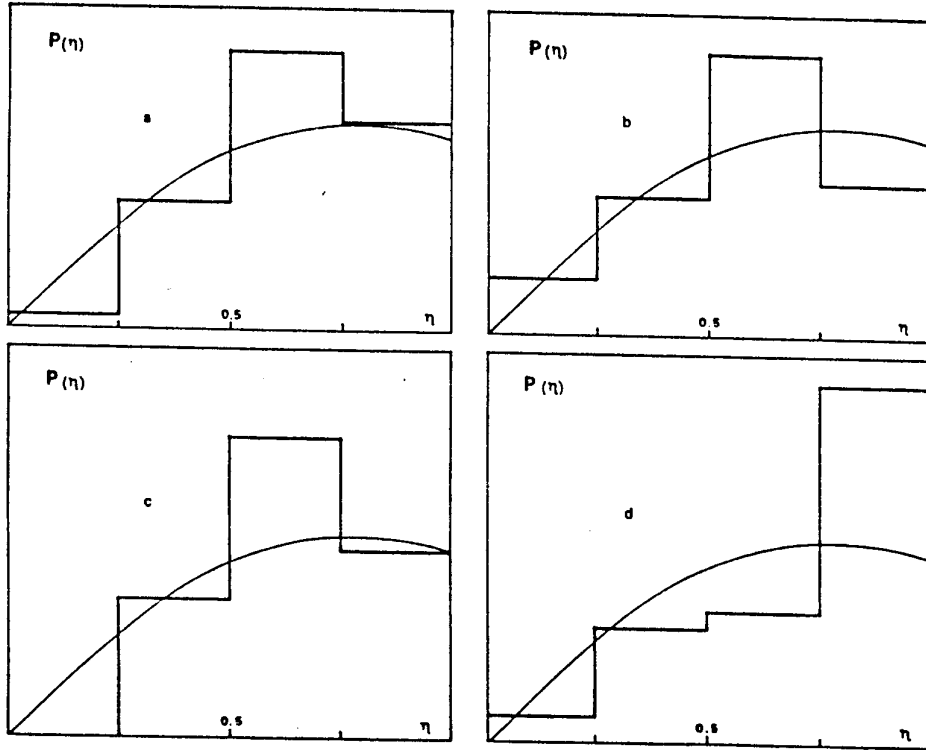
(Capítulo 4).

El mismo análisis se realizó en las aleaciones amorfas relajadas. En este caso, los resultados no son tan claros como los anteriores. El histograma que más se aproxima a una distribución como la de Czjzek, es el correspondiente a $x = 0.44$. En todos los casos se sobrestima a los valores de η comprendidos en el intervalo (0.5 , 0.75). En particular, para $x = 0.50$ hay una mayor probabilidad para $0.25 \leq \eta \leq 0.50$ que para $0.75 \leq \eta \leq 1.0$.

De todos modos, en todos los casos la probabilidad de obtener $\eta \geq 0.50$ es mayor que para η bajos ($0.55 < p < 0.85$, para $\eta \geq 0.50$), lo cual no coincide con las predicciones de Czjzek ($p = 2/3$) pero indica que los entornos simétricos no son esperables en este tipo de aleaciones amorfas.

Puede concluirse, de todas maneras, que, dentro de los errores experimentales, en estas aleaciones, el orden local parece responder a un modelo de DRP de iones.

I



II

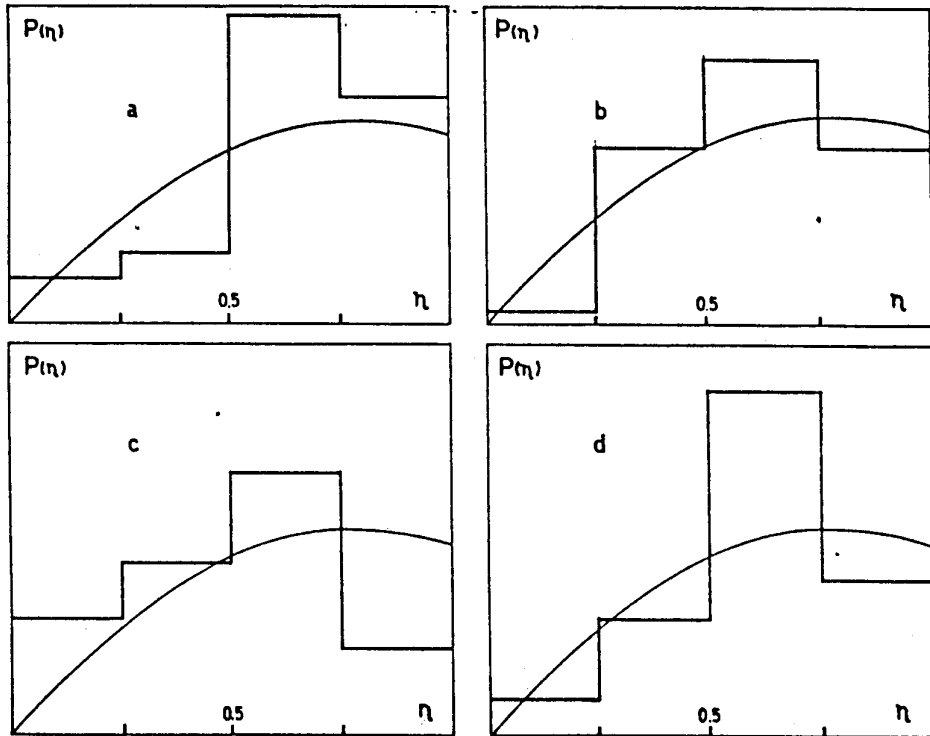


Figura 8.1.10- Histogramas de η para aleaciones amorfas Hf_{1-x}Cu_x; I) sin relajar, II) relajadas. La curva representa la distribución marginal $R(\eta)$. En ambas: b: Hf₅₀Cu₄₄, c: Hf₅₀Cu₅₀ y d: Hf₄₁Cu₅₉.

8.2- Aleaciones cristalinas

Se han medido por TDPAC las aleaciones cristalinas de partida $\text{Hf}_{07}\text{Cu}_{93}$ (c- $\text{Hf}_{07}\text{Cu}_{93}$) y $\text{Hf}_{41}\text{Cu}_{59}$ (c- $\text{Hf}_{41}\text{Cu}_{59}$) cuyas composiciones corresponden a la de los compuestos Hf_2Cu y $\text{Hf}_7\text{Cu}_{10}$, respectivamente. Debido al método de preparación, la estructura de estas aleaciones presenta ciertas imperfecciones respecto de la estructura conocida de los compuestos. Estos defectos pueden ser corregidos a través de tratamientos térmicos prolongados a altas temperaturas.

8.2.1- Aleación cristalina $\text{Hf}_{07}\text{Cu}_{93}$

Los espectros obtenidos a temperatura ambiente para la aleación c- $\text{Hf}_{07}\text{Cu}_{93}$ se muestran en la Figura 8.2.1. Todos ellos fueron ajustados por el método de cuadrados mínimos a funciones teóricas de la forma (6.2.5) y con una distribución lorentziana de frecuencias. Los resultados de dichos ajustes se muestran en la Tabla 8.2.1. El compuesto Hf_2Cu tiene un único sitio para el Hf, por lo que en una medida de correlaciones angulares debería obtenerse una única interacción cuadrupolar. Sin embargo, la aleación c- $\text{Hf}_{07}\text{Cu}_{93}$ medida sin tratamiento térmico (Figura 8.2.1a) presenta más de una interacción (Tabla 8.2.1). Esta aleación fue sometida, entonces, a sucesivos tratamientos térmicos para determinar el origen de las interacciones observadas.

De acuerdo a datos disponibles sobre la estructura del compuesto Hf_2Cu (Nevitt y Downey, 1962), es necesario un tratamiento térmico de homogenización durante 72 hs. a una temperatura de 900°C para eliminar los defectos introducidos en la

preparación. En el presente trabajo se ha observado que luego de un tratamiento a 600°C la estructura de la aleación parece haberse definido, ya que el espectro toma la forma característica de una muy baja frecuencia (Figura 8.2.1f). Como resultado de un ajuste por cuadrados mínimos, se obtiene una frecuencia cuadrupolar $\omega_Q \simeq 5$ Mrad/s y $\eta \simeq 0$. En consecuencia, se han asignado estos parámetros al compuesto intermetálico Hf_2Cu , los cuales resultan consistentes con la estructura tetragonal compacta del mismo.

Por otra parte, los tratamientos a 200°C , 300°C , 400°C y 500°C van conformando la estructura del compuesto, lo que se evidencia por la desaparición gradual de las interacciones denominadas (a) y (b) en favor de (c) en la Tabla 8.2.1.

Un análisis riguroso (no especulativo) sobre el origen de estas interacciones requiere un estudio detallado de su evolución térmica. Por el momento puede considerarse que ambas dan cuenta de la estructura defectuosa que resulta de la preparación, la cual puede ser corregida mediante tratamientos térmicos.

La determinación precisa de los parámetros cuadrupolares que caracterizan al compuesto Hf_2Cu es dificultosa. Debido al alcance de la técnica (capítulo 6) para una frecuencia tan baja (c) sólo es posible observar un tercio de su período. Existe por lo tanto, un compromiso entre los valores de ω_Q y δ . Como puede verse en el gráfico de la Figura 8.2.2, el valor de δ se evidencia por la amortiguación producida en el segundo máximo de la función $G_{22}(t)$. De modo que, estando δ prácticamente indeterminada, la frecuencia cuadrupolar es difícil de establecer con precisión. Por lo tanto los parámetros cuadrupolares que caracterizan al compuesto Hf_2Cu serán tomados como valores aproximados.

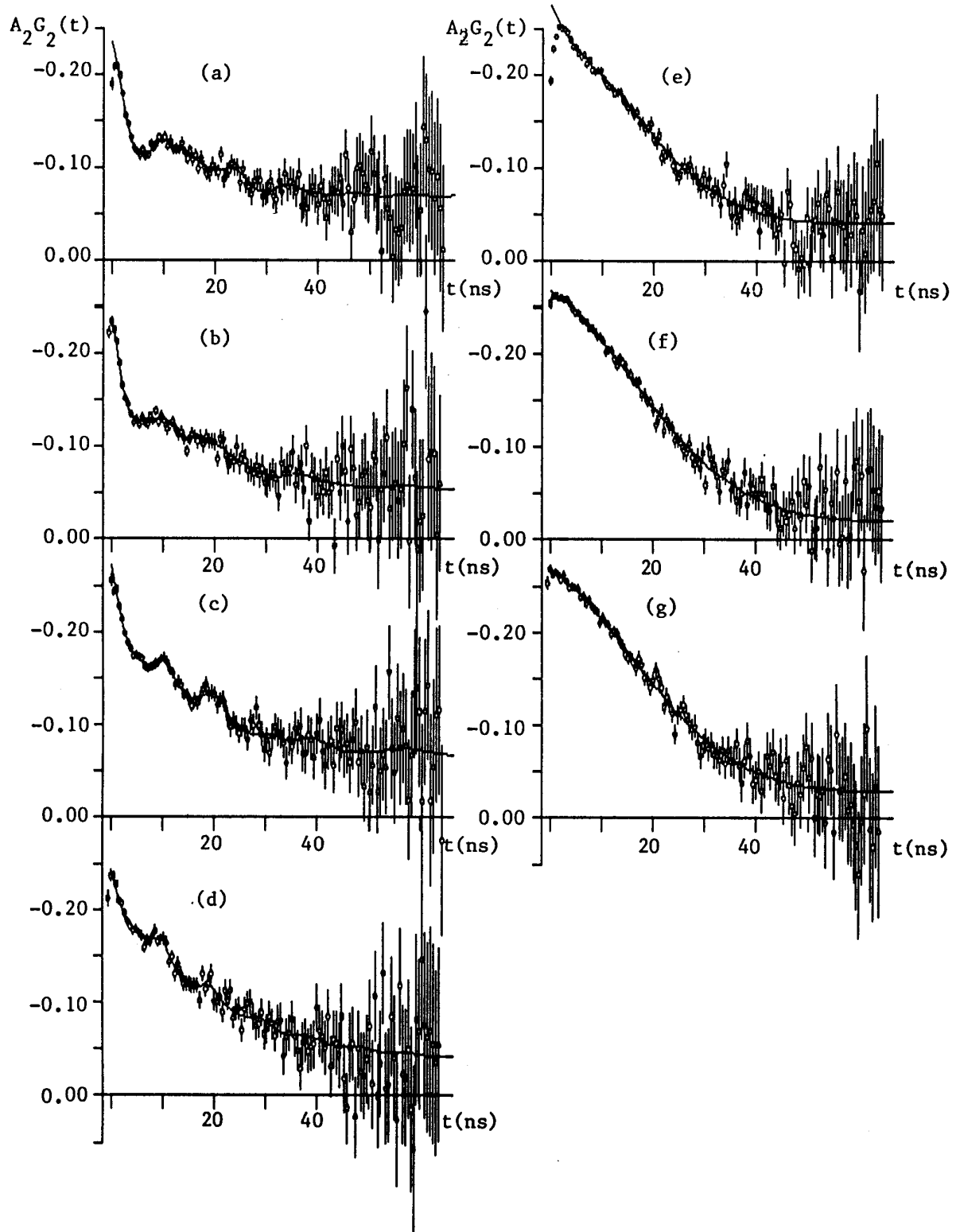


Figura 8.2.1- Espectros TDPAC obtenidos a temperatura ambiente para $c\text{-Hf}_{07}\text{Cu}_{93}$; a) sin tratamiento térmico, b) 2hs. a 200°C , c) 2hs. a 300°C , d) 2hs. a 400°C , e) 2hs. a 500°C , f) 2hs. a 600°C , g) 2hs. a 900°C .

Tabla 8.2.1- Parámetros cuadrupolares correspondientes a la aleación c-Hf₀₇Cu₉₃.

Tratamiento	f	ω_Q	η	δ
—	(a) 31 ₁₀ (b) 27 ₁₄ (c) 42 ₂	68.4 _{1.5} 46.5 _{11.4} 6.0 _{1.2}	0.60 ₆ 0.46 ₈ 0.02 ₆₉	0.09 ₄ 0.24 ₁₆ 0.42 ₃₈
2hsx200 °C	(a) 36 ₆ (b) 16 ₆ (c) 48 ₈	97.0 _{5.8} 46.6 _{2.8} 5.0 _{1.5}	0.42 ₆ 0.43 ₉ 0.19 ₉₀	0.15 ₄ 0.11 ₇ 0.55 ₄₁
2hsx300 °C	(a) 28 ₅ (b) 11 ₄ (c) 62 ₈	102.2 _{3.0} 55.2 _{1.9} 5.4 ₉	0.06 ₂₈ 0.06 ₈₄ 0.01 ₄₄	0.11 ₄ 0.06 ₅ 0.61 ₂₂
2hsx400 °C	(a) 28 ₄ (c) 72 ₈	111.2 _{3.5} 5.4 _{1.1}	0.00 ₈₂ 0.01 ₆₀	0.08 ₄ 0.73 ₂₇
2hsx500 °C	(a) 14 ₆ (c) 86 ₂	61.8 _{12.8} 5.4 ₄	0.05 ₆₂ 0.02 ₃₉	0.41 ₂₉ 0.31 ₉
2hsx600 °C	(c) 100 ₀	5.1 ₂	0.0 ₀	0.29 ₈
2hsx900 °C	(c) 95 ₆	5.4 ₇	0.02 ₄₆	0.80 ₂₀

Considerando el valor de la interacción (c) que resulta para la aleación tratada a 900 °C, se ha calculado el valor de la componente principal del GCE, V_{zz} , a partir de la relación (6.2.2), utilizando para el momento cuadrupolar nuclear Q, el valor $Q = 2.51_{15}$ b (Vianden, 1983):

$$|V_{zz}| = 0.57_8 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2 \quad ; \quad \eta = 0.02_{46}$$

Este resultado concuerda con los de Sakurai y colaboradores (1986), quienes para el compuesto Hf_2Cu (medido también por TDPAC) obtuvieron un V_{zz} pequeño. Asimismo, el valor de V_{zz} observado es del mismo orden de magnitud que el que predice el cálculo teórico realizado por Levy-Yeyati y colaboradores (1988) para $c\text{-Zr}_2\text{Cu}$ (apartado 8.1.1).

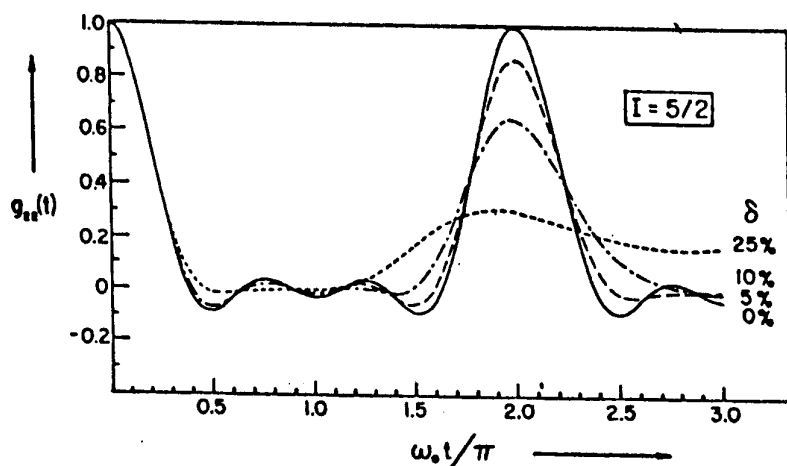


Figura 8.2.2- Factor de perturbación para distintos valores de δ .

8.2.2- Aleación cristalina $\text{Hf}_{41}\text{Cu}_{59}$

1- Medidas

Se analizó también por TDPAC la aleación $c\text{-Hf}_{41}\text{Cu}_{59}$ para su caracterización. En la Figura 8.2.3a se muestra el espectro obtenido a temperatura ambiente junto con la curva resultante de un ajuste por cuadrados mínimos a una función teórica de la forma (6.2.5) con una distribución lorentziana de frecuencias. Del ajuste resultan dos interacciones cuadrupolares (Tabla 8.2.2): una

alta frecuencia, $\omega_Q \sim 10$ Mrad/s. Se realizó posteriormente un tratamiento de homogenización a 750°C (Bsenko, 1975) durante dos horas (Figura 8.2.3b) para eliminar los posibles defectos debidos a la preparación. El mejor ajuste se logra con cuatro frecuencias cuadrupolares poco distribuidas (Tabla 8.2.2). La presencia de cuatro interacciones no es sorprendente dada la compleja estructura del compuesto (capítulo 3) que presenta cinco sitios diferentes en la celda unidad para el átomo de Hf. Dada la similitud de la baja frecuencia con la característica del Hf_2Cu y para corroborar el resultado anterior, se realizó un posterior tratamiento a mayor temperatura (30 min. a 900°C). Como resultado del mismo (Figura 8.2.3) se obtienen las mismas cuatro interacciones cuadrupolares pero en distintas proporciones (Tabla 8.2.2). Luego de este último tratamiento, la aleación fue medida en función de la temperatura a 44K, 177K y 300K (temperatura ambiente). Estos espectros se muestran en la Figura 8.2.4 y los valores obtenidos de ajustes por cuadrados mínimos en la Tabla 8.2.2. Todos ellos presentan cuatro interacciones cuadrupolares, poco distribuidas y sus poblaciones son próximas, dentro del error, a las resultantes luego del tratamiento a 750°C .

Cabe mencionar que no se realizaron ajustes con cinco interacciones cuadrupolares ya que supera los alcances computacionales disponibles. Por otra parte, aún con cuatro interacciones los parámetros involucrados son excesivos lo que hace difícil decidir sobre el mejor ajuste para una única medida.

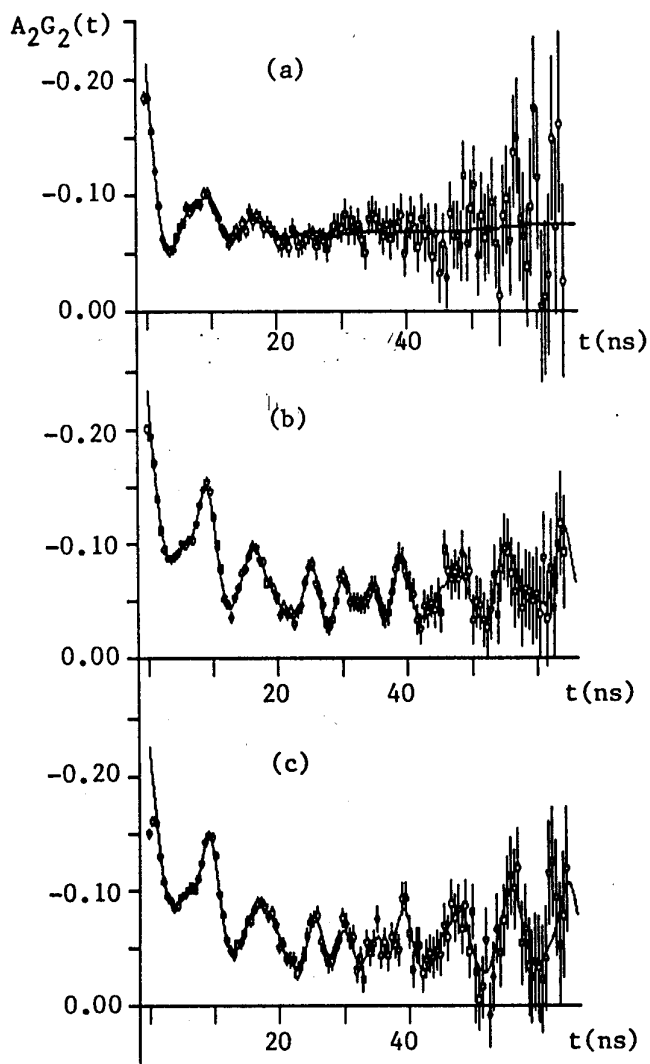


Figura 8.2.3- Espectros TDPAC obtenidos a temperatura ambiente para $c\text{-Hf}_{41}\text{Cu}_{59}$. a) sin tratamiento térmico, b) 2hs. a 750°C , c) 30 min a 900°C .

Asimismo, las poblaciones relativas están afectadas de cierta indeterminación debido a las diferentes geometrías de cada experimento y a la normalización realizada en cada caso.

Para la asignación de cada una de estas interacciones puede analizarse la estructura del compuesto. Se ha mencionado que la misma presenta cinco sitios diferentes para los átomos de Hf en proporciones: $1/7$, $1/7$, $1/7$, $2/7$ y $2/7$ denominados (Capítulo 3) Hf_0 , Hf_{1a} , Hf_{1b} , Hf_2 , y Hf_3 , respectivamente.

Tabla B.2.2- Parámetros cuadrupolares para c-Hf₇Cu₁₀.

Tratamiento	f	ω_Q	η	δ
—	9 ₂	10.3 ₈	0.26 ₃₈	0.00 ₁₉
	91 ₂	105.4 _{1.7}	0.45 ₂	0.15 ₁
2hs.x 750°C	28 ₁	10.2 ₂	0.30 ₈	0.06 ₄
	30 ₄	107.3 ₈	0.26 ₂	0.01 ₁
	14 ₃	111.4 _{1.4}	0.48 ₂	0.00 ₁
	28 ₃	123.8 ₄	0.22 ₁	0.00 ₁
30min.x 900°C	28 ₂	10.2 ₃	0.28 ₁₂	0.10 ₆
	35 ₅	106.9 ₆	0.26 ₁	0.01 ₁
	9 ₈	112.5 _{2.0}	0.40 ₁₂	0.01 ₄
	21 ₆	123 ₁	0.26 ₅	0.00 ₁
44 K	24 ₁	11.1 ₃	0.18 ₁₆	0.00 ₆
	21 ₄	111.3 ₈	0.28 ₂	0.00 ₁
	24 ₇	118.2 ₇	0.40 ₂	0.00 ₁
	31 ₁	133.6 ₆	0.25 ₂	0.00 ₁
177 K	26 ₂	9.9 ₅	0.18 ₀	0.00 ₁
	21 ₄	110.6 ₈	0.28 ₀	0.00 ₁
	22 ₈	118.3 ₉	0.40 ₀	0.00 ₁
	31 ₁	130.7 ₆	0.25 ₀	0.00 ₁
300 K	25 ₂	10.6 ₇	0.48 ₁₉	0.10 ₁₄
	30 ₁₉	104.8 _{1.4}	0.29 ₃	0.01 ₂
	19 ₁₈	110.6 _{1.9}	0.39 ₄	0.00 ₂
	26 ₂	124.7 ₉	0.24 ₈	0.00 ₁

Los sitios Hf_{1a} y Hf_{1b} presentan entornos semejantes, de modo que podría pensarse que ambos experimentan, aproximadamente, el mismo GCE. Entonces, en un análisis por TDPAC se esperaría observar cuatro frecuencias cuadrupolares con fracciones : 1/7, 2/7, 2/7, 2/7. Estos valores son consistentes con las poblaciones que resultan para la muestra tratada a 750°C y dentro de los

errores experimentales con el resto de las medidas.

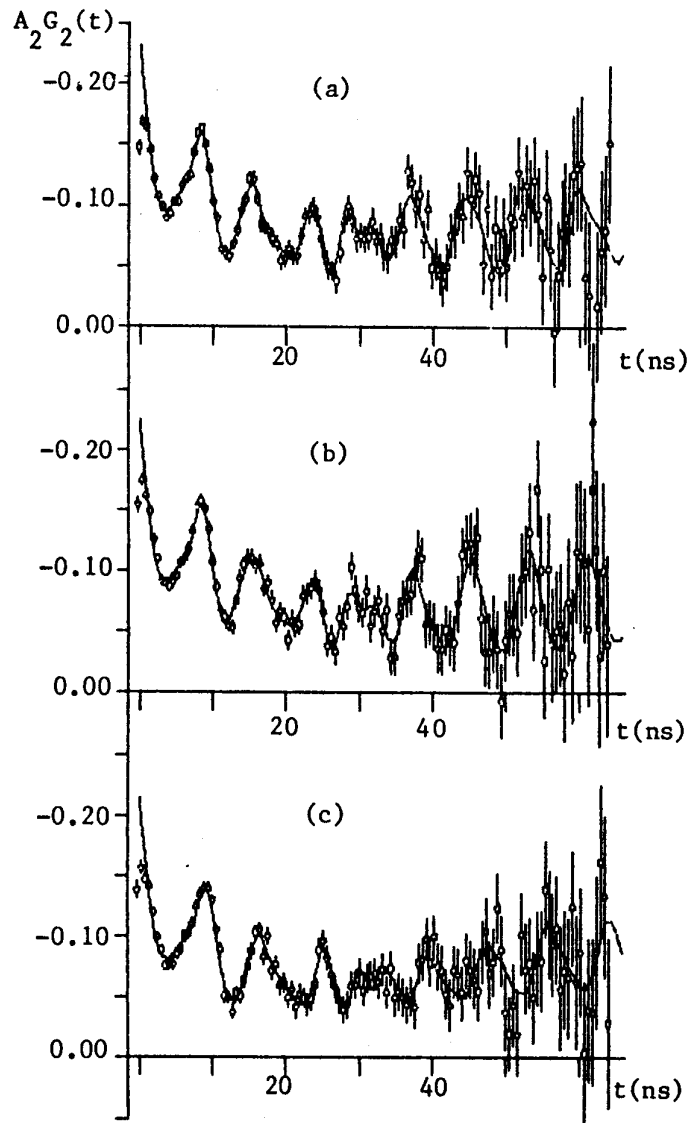


Figura 8.2.4- Espectros TDPAC correspondientes a $c\text{-Hf}_{41}\text{Cu}_{59}$ medidos
a: a) 44K, b) 177K, c) 300K.

2- Gradiente de campo eléctrico

Utilizando los parámetros ajustados luego del tratamiento a 750°C y tomando el valor tabulado del momento cuadrupolar

nuclear del nivel intermedio $5/2^+$ del ^{181}Ta , $Q = 2.51_{15}\text{b}$ (Vianden, 1983) se han determinado las componentes principales del GCE en cada uno de los sitios (Tabla 8.2.3).

Tabla 8.2.3- Componentes principales del GCE en la aleación cristalina $\text{Hf}_{41}\text{Cu}_{59}$.

Muestra	sitio	V_{zz} (10^{17}V/cm^2)	η
$\text{c-Hf}_{41}\text{Cu}_{59}$	I	1.1_1	0.30_8
	II	11.3_7	0.26_2
	III	11.7_8	0.48_2
	IV	13.0_8	0.26_5
$\text{Hf}_7\text{Cu}_{10}$ (Sakurai et.al)	I'	10	0.46
	II'	21	0.52
$\text{c-Hf}_{48}\text{Cu}_{57}$ (Sakurai et.al)	III'	11	0.47
	IV'	$\cong 0, \Delta V_{zz} \neq 0$	

Sakurai y colaboradores (1983) han analizado por TDPAC el compuesto cristalino $\text{Hf}_7\text{Cu}_{10}$ y la aleación amorfa cristalizada (1h a 600°C) de composición $\text{Hf}_{48}\text{Cu}_{57}$ próxima a $\text{Hf}_{41}\text{Cu}_{59}$. En la primera, a diferencia de los resultados de este trabajo, han encontrado sólo dos sitios para el ^{181}Hf , asignando el sitio I' a aquellos con simetría 8(b) (Tabla 8.2.3). Los valores de V_{zz} correspondientes al compuesto $\text{Hf}_7\text{Cu}_{10}$ pueden compararse directamente con los aquí obtenidos para la misma composición. El sitio I' de Sakurai representa un valor de V_{zz} similar a los sitios identificados como II, III y IV del presente trabajo, pero el valor de η únicamente coincide con el correspondiente al sitio

III. La mayor diferencia entre ambos resultados radica en la presencia de un sitio altamente asimétrico (sitio II') caracterizado por valores de V_{zz} y η grandes los que no se corresponden con ninguno de los cuatro sitios observados en este trabajo. Se ha observado, en cambio, un sitio con un GCE pequeño (sitio I) de un orden de magnitud menor que los restantes, el cual no ha sido reportado por Sakurai y colaboradores.

De acuerdo al diagrama de fases del sistema Hf-Cu es esperable que la aleación amorfa $Hf_{43}Cu_{57}$ cristalice en un 89% a Hf_7Cu_{10} y un 11% a Hf_2Cu . Para esta aleación Sakurai y colaboradores han observado, en consecuencia, dos interacciones cuadrupolares las cuales fueron asignadas a la presencia de los compuestos Hf_7Cu_{10} (sitio III') y Hf_2Cu (sitio IV'). Este último sitio está caracterizado por un GCE similar al sitio I. Es por tanto posible que el GCE IV' surja de átomos de Hf que se encuentren en la fase Hf_2Cu y Hf_7Cu_{10} , que al ser del mismo orden de magnitud, Sakurai y colaboradores, no hayan podido distinguir.

3- Gradiente de campo eléctrico en función de la temperatura

Para la mayoría de los sistemas metálicos se ha encontrado (Vianden, 1983) que el GCE en el núcleo sonda varía con la temperatura según:

$$eq = eq(T=0) (1-BT^{3/2}), \quad (8.2.1)$$

y en los casos analizados mediante la (8.2.1), B ha variado en el rango de $1 \times 10^{-5} K^{-3/2}$ a $7 \times 10^{-5} K^{-3/2}$.

Un estudio sistemático de la dependencia con la temperatura del GCE en metales no cúbicos (Verma y Rao, 1983), ha mostrado que para metales de transición la ecuación (8.2.1) es generalmente válida con algunas excepciones que parecen responder a una dependencia lineal con T.

En consecuencia, los datos resultantes de las medidas a 44K, 177K y 300K para la aleación c- Hf₄₁Cu₅₉ fueron ajustados por cuadrados mínimos a una relación del tipo (8.2.1) y a una lineal en T. Ambos resultados son buenos, siendo mejor el que da una ley $T^{3/2}$. Como resultado de este último se han obtenido valores de B en el rango $1.3 \times 10^{-5} K^{-3/2}$ a $1.5 \times 10^{-5} K^{-3/2}$ que están dentro del intervalo de valores típicos para metales. En la Figura 8.2.5 se muestran estos resultados para los cuatro sitios del c-Hf₄₁Cu₅₉. En este análisis no se ha tenido en cuenta la baja frecuencia ya que dada su magnitud y la del parámetro B, la suave variación observada cae dentro de los errores.

Hasta ahora no hay explicación teórica definitiva para una relación tan simple como la (8.2.1). Sin embargo, es generalizada la idea que las vibraciones térmicas de la red son responsables de la disminución del GCE con la temperatura (Vianden, 1983). Dado que el cuadrado medio de las amplitudes de vibración de los átomos, $\langle u^2 \rangle$, es proporcional a $1/M\theta^2$, siendo M la masa de los átomos de la red y θ la temperatura de Debye, se espera que el parámetro B satisfaga la misma relación.

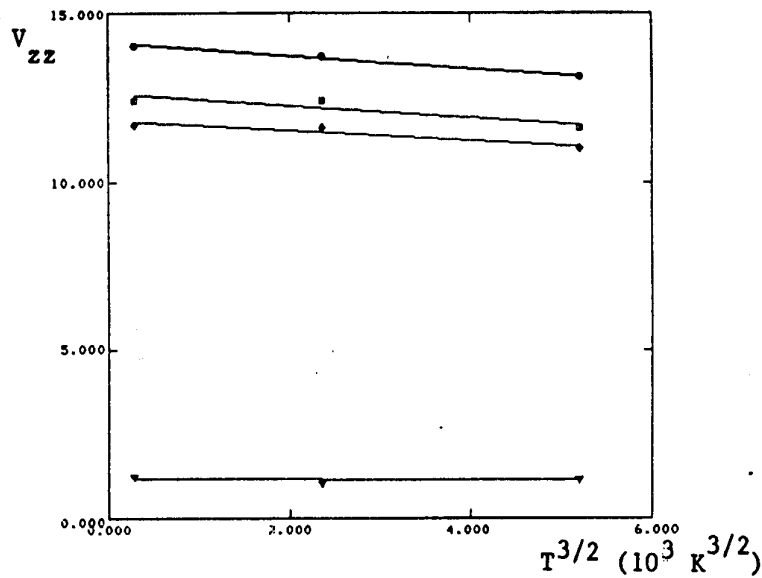


Figura 8.2.5- GCE vs. $T^{3/2}$.

En la Figura 8.2.6 se muestra la correlación entre MB y la temperatura de Debye para sistemas metálicos típicos. Evaluando M como:

$$M = (1-x)M_{\text{Hf}} + x M_{\text{Cu}} \quad (8.2.2)$$

resulta $M \sim 111$ y del gráfico 8.2.6 puede hacerse una estimación grosera del valor de θ_D para la aleación c-Hf₄₁Cu₅₉, resultando $210 \text{ K} \leq \theta_D \leq 230 \text{ K}$. Este valor de θ_D es bajo comparado con el que resultaría de una interpolación a los compuestos cristalinos del sistema Zr-Cu (Garoché y Bigot, 1983), los cuales varían poco con la composición y rondan los 300K. En el caso particular del Zr₄₀Cu₆₀ estos autores han observado que la curva de θ_D versus x muestra una singularidad ya que el compuesto cristalino de esta composición presenta un valor bajo ($\theta_D \sim 230\text{K}$) similar al del amorfo de igual composición. Entonces el valor de θ_D para c-Hf₄₁Cu₅₉ sería correcto si se admite que este sistema tiene el mismo comportamiento que Zr₇Cu₁₀.

Puede concluirse, por lo tanto, que el GCE en el compuesto intermetálico Hf₇Cu₁₀ responde a una ley $T^{3/2}$ con una

constante B razonable, admitiendo que este compuesto posee un espectro vibracional de baja energía (θ_D baja).

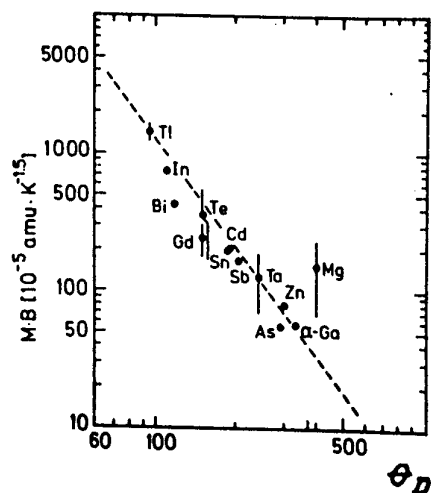


Figura 8.2. θ Relación entre MB y θ_D de acuerdo a $MB = 1/\theta^2$ (según Vianden, 1983), para diversos sistemas metálicos.

8.3- CRISTALIZACIÓN DE LAS ALEACIONES AMORFAS

Se ha estudiado en forma detallada el proceso de cristalización de las aleaciones amorfas del sistema Hf-Cu. En general, la cristalización está gobernada por procesos de nucleación y crecimiento. Sin embargo, los amorfos metálicos cristalizan por medio de diferentes reacciones las que dependen de la concentración. Por lo tanto, se presentarán los resultados obtenidos en cada una de las composiciones en forma separada.

8.3.1- Aleación amorfa Hf₂Cu

La composición de esta aleación corresponde a la del compuesto intermetálico Hf₂Cu, por lo que se espera que el amorfo cristalice mediante una reacción polimórfica a este compuesto. En la Figura 8.3.1 se muestran los espectros obtenidos a temperatura ambiente, de la aleación amorfa sometida a sucesivos tratamientos a 390°C. Los mismos fueron simulados por funciones teóricas de la forma (6.2.5), con una componente amorfa, es decir, suponiendo una función de distribución $P(V_{zz}, \eta)$ junto con una interacción cuadrupolar con una distribución lorentziana de frecuencias. Los parámetros cuadrupolares obtenidos de un ajuste por cuadrados mínimos se muestran en la Tabla 8.3.1.

Dado que en una reacción polimórfica la matriz amorfa no experimenta cambios en su composición, se ha propuesto, en los ajustes, una frecuencia cuadrupolar amorfa constante, fijada en el valor correspondiente a la del amorfo relajado (Tabla 8.1.5).

La Figura 8.3.1 muestra la desaparición gradual de la

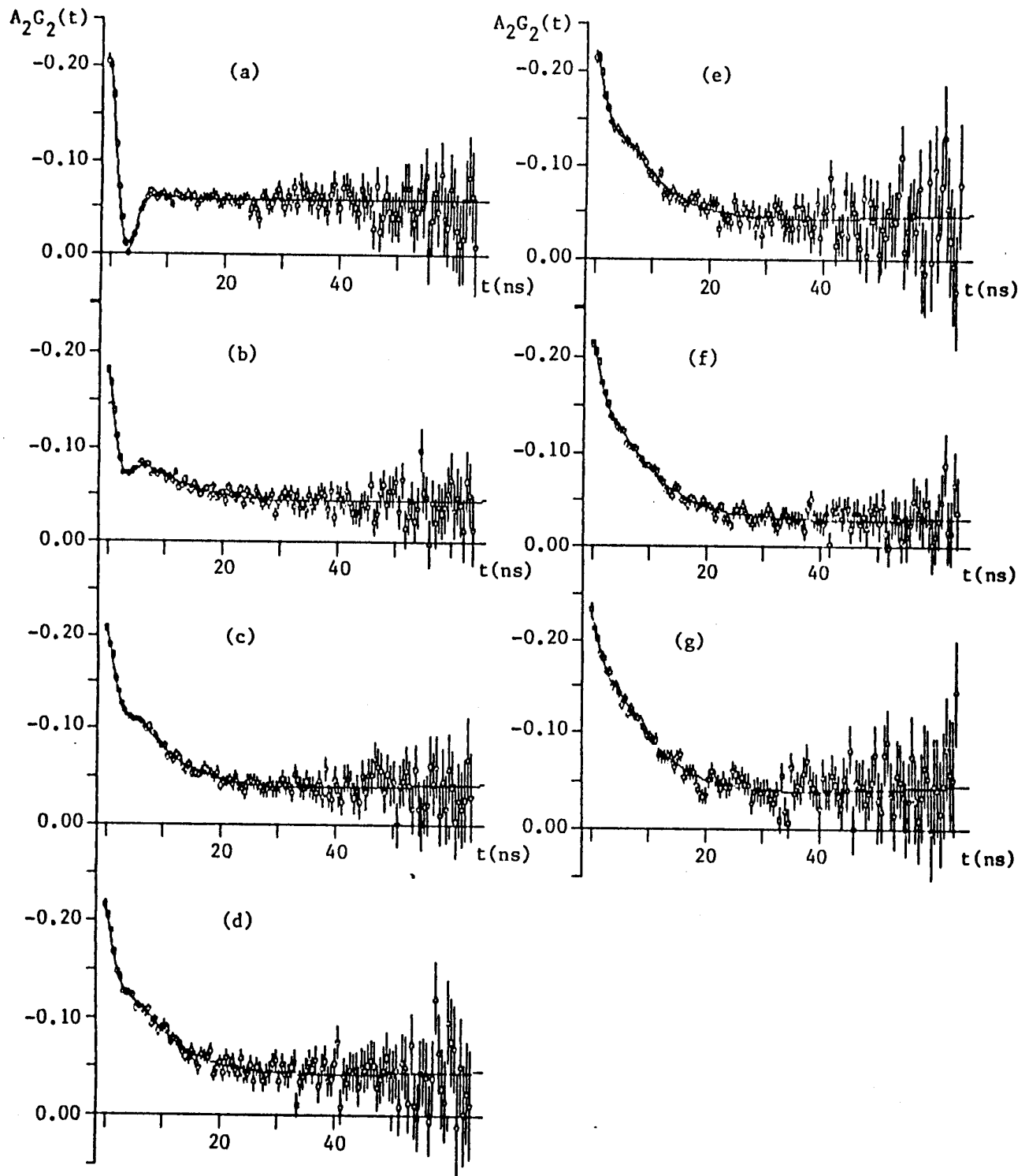


Figura 8.3.1- Espectros TDFAC para la aleación amorfa Hf₆₇Cu₃₃ tratada a 390 °C; a) 1h a 250 °C, b) 1h., c) 2hs., d) 2.5 hs., e) 3.5 hs., f) 5.5 hs., g) 11.5 hs.

fase amorfa en favor del compuesto Hf_2Cu , caracterizado por una baja frecuencia y un η próximo a cero.

El tratamiento realizado a $390^\circ C$ no logra transformar totalmente al amorfo. Luego de 11.5 hs a esta temperatura resta un 16 % de material amorfo.

Se realizaron entonces, tratamientos a mayor temperatura para cristalizar toda la muestra. En la Figura 8.3.2 se muestran los espectros obtenidos a temperatura ambiente de la aleación tratada a esas temperaturas. Para los ajustes se utilizó el mismo criterio anterior, proponiendo una fracción amorfa de frecuencia fija; los correspondientes valores de los parámetros cuadrupolares se muestran en la Tabla 8.3.2. Aún después de 4hs. a $480^\circ C$ existe un 4% de la muestra en estado amorfo. Luego de un tratamiento prolongado de $700^\circ C$ se produce la cristalización completa de la aleación.

Tabla 8.3.1- Parámetros cuadrupolares para la aleación $Hf_{87}Cu_{13}$.
 $T_t = 390^\circ C$. f_1 : fracción amorfa, f_2 : fracción cristalina.

Tratamiento	f_1	ω_{Q1}	η_1	δ_1	f_2	ω_{Q2}	η_2	δ_2
1hx250°C	100	87.6 _{1.0}	2/3	0.35 ₁	-	-	-	-
1hx390°C	67 ₅	<u>87.0</u>	2/3	0.46 ₁₁	33 ₉	9.0 _{1.0}	0.00 _{1.1}	0.50 ₂₀
2hsx390°C	32 ₁	<u>87.0</u>	2/3	<u>0.34</u>	68 ₂	9.7 _{1.0}	0.06 ₃₉	0.85 ₁₅
2.5hsx390°C	27 ₁	<u>87.0</u>	2/3	<u>0.34</u>	73 ₄	9.3 _{1.8}	0.05 ₇₀	1.00 ₈₂
3.5hsx390°C	24 ₂	<u>87.0</u>	2/3	0.33 ₁₂	76 ₅	9.9 _{1.0}	0.06 ₈₅	0.81 ₂₃
5.5hsx390°C	17 ₁	<u>87.0</u>	2/3	0.38 ₁₂	83 ₄	8.1 ₈	0.00 ₅₁	1.17 ₂₁
11.5hsx390°C	16 ₁	<u>87.0</u>	2/3	<u>0.34</u>	84 ₃	9.9 _{1.0}	0.00 ₇₈	0.78 ₁₇

El subrayado indica parámetro fijo

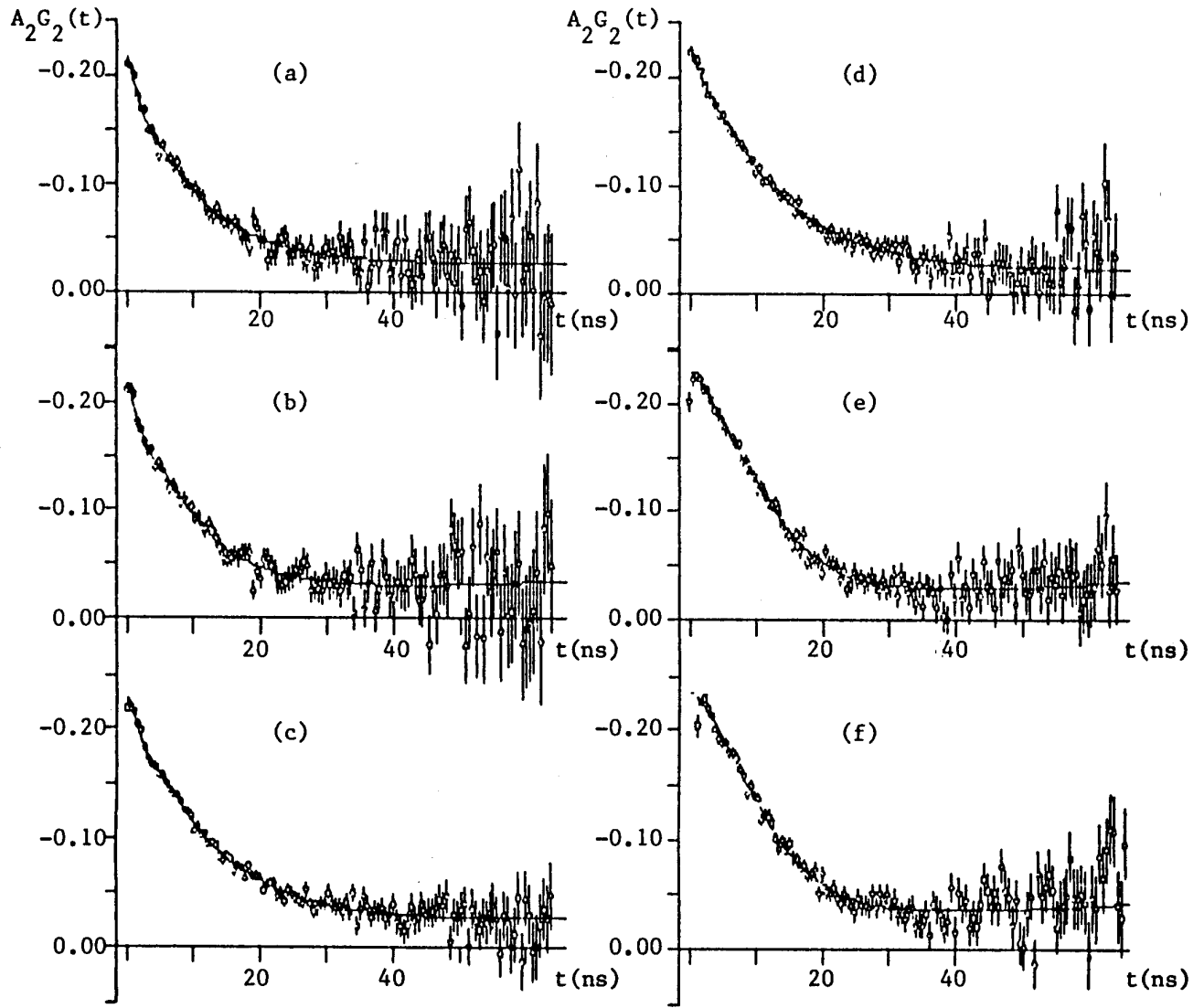


Figura 8.3.2- Espectros TDPAC para la aleación $Hf_{0.67}Cu_{0.33}$ tratada a diferentes temperaturas: a) 1h a $420^{\circ}C$, b) 1h a $450^{\circ}C$, c) 2hs a $480^{\circ}C$, d) 4hs a $480^{\circ}C$, e) 10hs a $700^{\circ}C$, f) 4hs a $915^{\circ}C$.

La frecuencia cuadrupolar que caracteriza a la fracción cristalina de la muestra es algo mayor que la obtenida para $c-Hf_2Cu$ y presenta también una gran distribución. Como ya se ha

mencionado, una tan baja frecuencia y su distribución son muy difíciles de precisar unívocamente. Sin embargo, el η obtenido junto con ω_a permiten asignar esta interacción a la fase cristalina Hf₂Cu.

Tabla 8.9.2- Parámetros cuadrupolares para la aleación Hf₀₇Cu₉₃ a diferentes temperaturas. f_1 : fracción amorfa, f_2 : fracción cristalina.

Tratamiento	f_1	ω_{a1}	η_1	δ_1	f_2	ω_{a2}	η_2	δ_2
1hx420°C	10 ₁	<u>87.0</u>	2/3	<u>0.34</u>	90 ₃	6.7 _{1.4}	0.04 ₅₇	1.38 ₃₉
1hx450°C	13 ₁	<u>87.0</u>	2/3	<u>0.34</u>	87 ₄	8.9 _{1.4}	0.04 ₉₀	0.83 ₂₂
2hsx480°C	9 ₁	<u>87.0</u>	2/3	<u>0.34</u>	91 ₁	6.4 ₅	0.00 ₃₃	1.03 ₁₂
4hsx480°C	4 ₁	<u>87.0</u>	2/3	<u>0.34</u>	96 ₂	5.7 ₇	0.00 ₄₂	1.19 ₂₀
16hsx700°C	-	-	-	-	100 ₁	8.7 ₅	0.36 ₁₉	0.47 ₆
4hsx915°C	-	-	-	-	99 ₆	8.5 ₉	0.55 ₂₆	0.54 ₁₁

El subrayado indica parámetro fijo.

Dado que durante el tratamiento a 390°C se ha obtenido una transformación progresiva de la fase cristalina, se ha realizado un estudio de la cinética de cristalización. Para este propósito se ha utilizado la expresión general de Johnson-Mehl-Avrami, ecuación (5.4.12), que relaciona la fracción de materia transformada con el tiempo de tratamiento. En este análisis se grafica $\ln[\ln(1/1-\xi)]$ en función de $\ln t$, resultando rectas cuyas pendientes dan el llamado índice de Avrami n . En la Figura 8.3.3 se muestran los resultados experimentales junto con las rectas resultantes de un ajuste por cuadrados mínimos, en el cual puede observarse dos pendientes diferentes indicando un

cambio en la morfología de la fase que está creciendo. Así, para el comienzo de la transformación se obtiene un $n = 0.93$, que posteriormente se reduce a $n' = 0.27$.

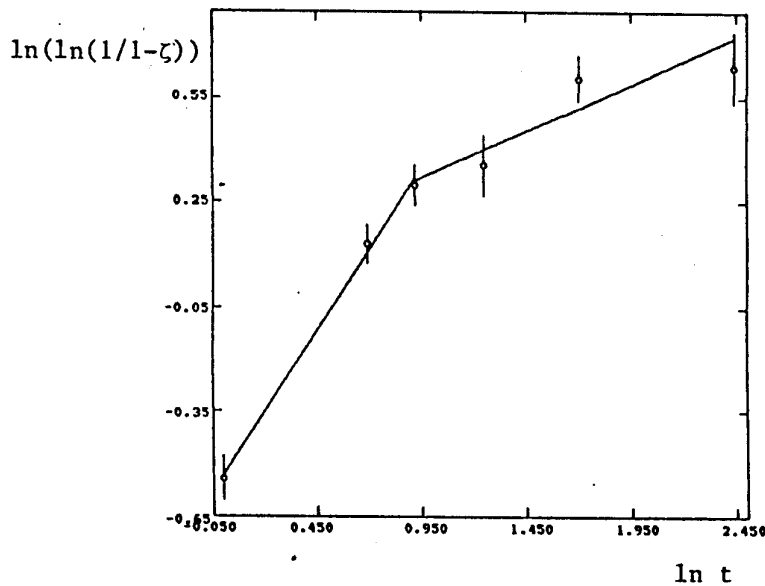


Figura 8.8.3- Cinética de cristalización de la aleación Hf₀₇ Cu₉₃.

Los valores obtenidos para los índices de Avrami pueden ser interpretados de la siguiente forma. Inicialmente los núcleos van creciendo en forma de placas obloides, indicando un crecimiento en dos dimensiones. Cuando estas placas comienzan a chocarse entre sí, cesa el crecimiento bidimensional, iniciándose así, el crecimiento en espesor de las placas, originando el cambio observado en la pendiente. Este comportamiento es típico de partículas que crecen en un medio sometido a tensiones. En el caso particular de esta aleación, las cintas amorfas fueron encapsuladas en un tubo de pequeñas dimensiones de modo que las tensiones a las que estaban sujetas podrían ser las responsables del comportamiento observado.

Un estudio similar sobre la cristalización de la aleación amorfa $\text{Hf}_{07}\text{Cu}_{93}$ fue realizado por Schulz (1986). En ese trabajo se realizaron medidas de DSC para determinar la temperatura de cristalización de la aleación y, de los picos exotérmicos estiman la energía de activación del proceso y los índices de Avrami. El valor que obtienen de este último, $n=6.5$, es extremadamente alto para el proceso involucrado estando muy apartado de los valores obtenidos en el presente trabajo y esperables para una transformación polimórfica.

8.3.2- Aleación amorfa $\text{Hf}_{50}\text{Cu}_{44}$

Esta aleación tiene una composición intermedia entre las correspondientes a ambos compuestos intermetálicos. De acuerdo al diagrama de fases se espera que, completada la cristalización, un 30% de la muestra cristalice a $\text{Hf}_7\text{Cu}_{10}$ y un 70% a Hf_2Cu .

Se estudió la cristalización progresiva de esta aleación a dos temperaturas, 430°C y 480°C .

En la Figura 8.3.4 se muestran los espectros TDPAC obtenidos a temperatura ambiente para el tratamiento a 430°C y en la Figura 8.3.5 los correspondientes al tratamiento a 480°C . En las figuras, la curva representa el resultado de un ajuste por cuadrados mínimos a una función teórica de la forma (6.2.5) que representa una componente amorfa y una interacción cuadrupolar con una distribución lorentziana de frecuencias. Los parámetros cuadrupolares resultantes de los ajustes se muestran en las Tablas 8.3.3 y 8.3.4 respectivamente.

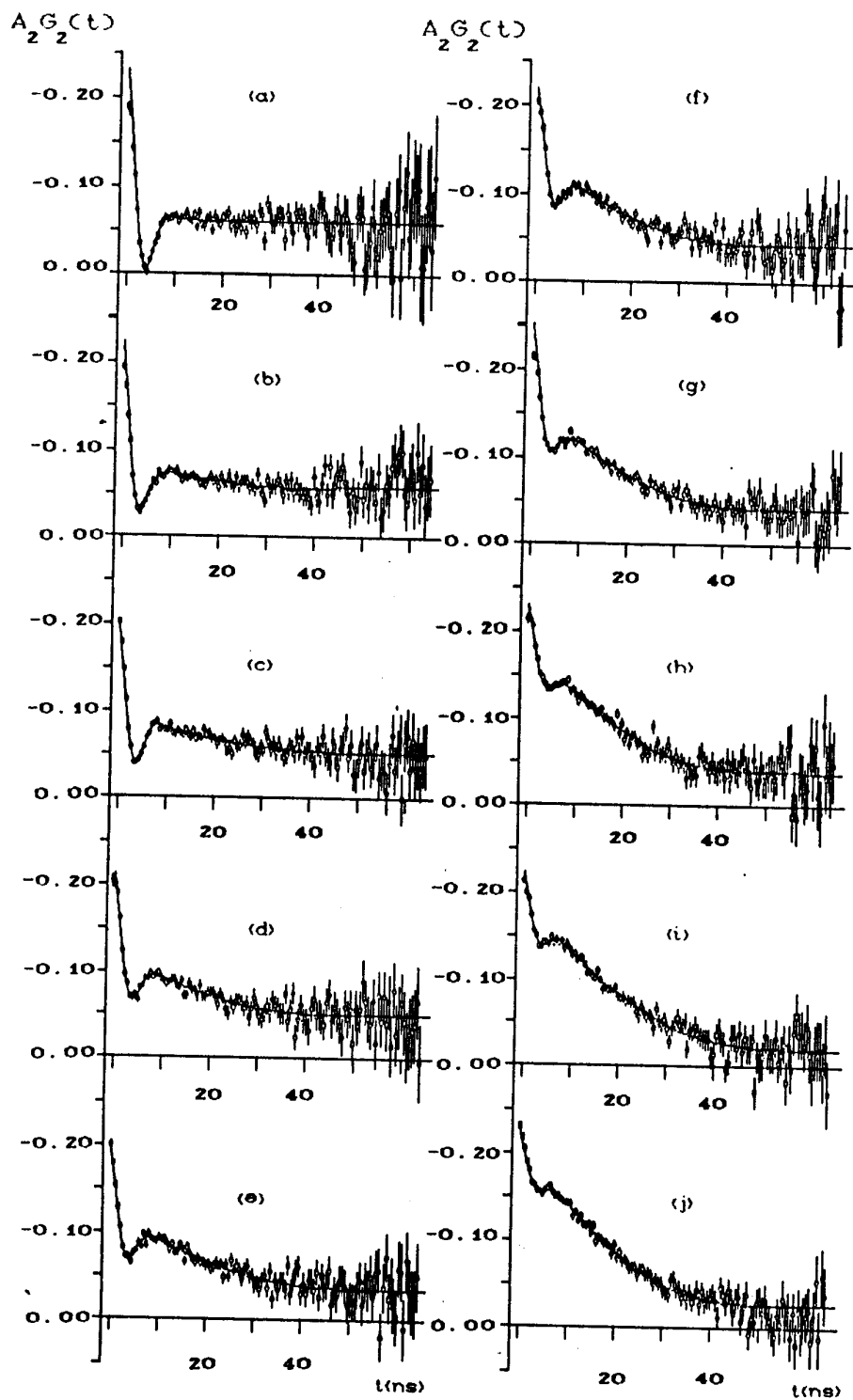


Figura 8.3.4- Espectros TDPAC para la aleación Hf-Cu tratada a 430 C: a) amorfo relajado, b) 2hs, c) 3hs, d) 4hs, e) 4.5hs, f) 5.5hs, g) 6.5hs, h) 8.5hs, i) 11hs, j) 15hs.

Como resultado del tratamiento a 430°C, se observa la cristalización primaria de la fase Hf₂Cu, quedando aún después de 15 hs de tratamiento a esa temperatura un 30 % de material amorfo. El tratamiento a 480°C también produce la cristalización de la fase Hf₂Cu, restando igualmente un 30 % de matriz amorfa sin transformar. En ninguno de los dos casos se observó una alta frecuencia que podría evidenciar la presencia de Hf₇Cu₁₀ o fases relacionadas.

Tabla 8.3.3- Parámetros cuadrupolares correspondientes a la aleación Hf₅₀Cu₄₄ tratada a 430°C.
f₁: fracción amorfa, f₂: fracción cristalina.

Tiempo (hs)	f ₁	ω _{Q1}	η ₁	δ ₁	f ₂	ω _{Q2}	η ₂	δ ₂
0	100 ₂	81.8 _{1.0}	2/3	0.30 ₂	-	-	-	-
2	95 ₃	84.7 _{5.2}	2/3	0.39 ₄	5 ₂	6.8 _{1.0}	0.00 _{1.4}	0.00 ₃₁
3	85 ₄	85.3 _{1.1}	2/3	0.30 ₄	15 ₄	5.2 _{1.8}	0.03 ₇₉	0.32 ₄₀
4	75 ₂	80.2 _{5.8}	2/3	0.36 ₃	25 ₄	6.1 ₈	0.00 _{1.1}	0.26 ₂₉
4.5	69 ₆	82.4 _{1.7}	2/3	0.34 ₈	31 ₅	5.6 ₆	0.01 ₆₇	0.23 ₁₈
5.5	65 ₄	86.1 _{9.9}	2/3	0.36 ₆	35 ₄	6.2 ₅	0.00 ₈₅	0.26 ₁₅
6.5	58 ₇	84.8 _{1.8}	2/3	0.37 ₁₀	42 ₈	5.8 ₄	0.01 ₅₄	0.31 ₁₁
8.5	44 ₃	85.0 _{8.9}	2/3	0.36 ₈	56 ₆	5.9 ₄	0.06 ₆₄	0.35 ₁₁
11	34 ₁	92.0 _{8.1}	2/3	0.28 ₅	66 ₃	5.5 ₃	0.02 ₆₃	0.30 ₇
15	30 ₀	84.2 _{7.0}	2/3	0.35 ₆	70 ₂	6.1 ₁	0.01 ₄₁	0.29 ₈

En ambos casos la posterior cristalización de la fase amorfa restante, se observa luego de un tratamiento a 550°C. Los espectros TDPAC correspondientes se muestran en la Figura 8.3.6 junto con el obtenido para una muestra tratada directamente a 550°C. Los datos experimentales fueron simulados por funciones

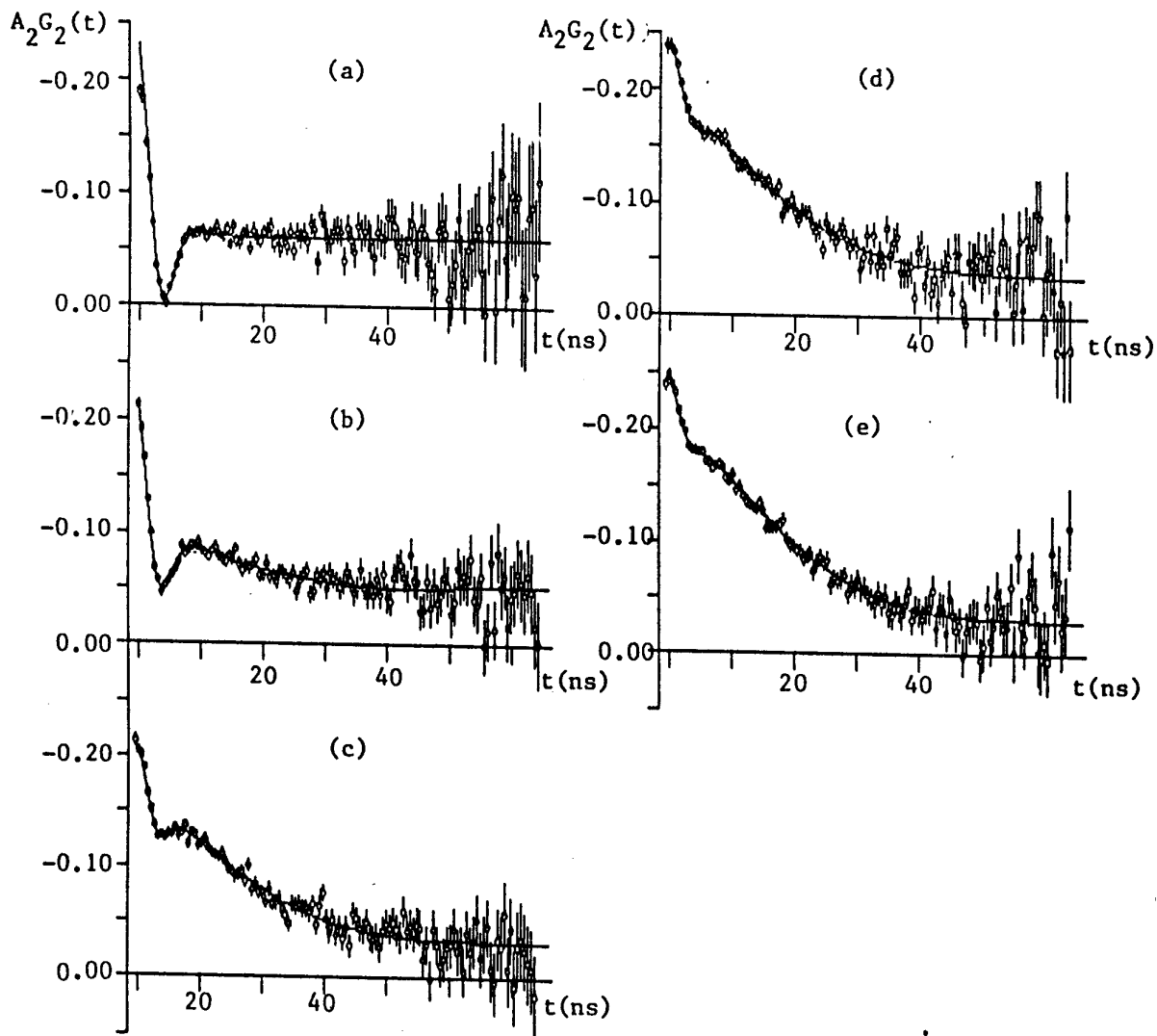


Figura 8.3.5- Espectros TDFAC para la aleación $Hf_{50}Cu_{44}$ tratada a $480\text{ }^{\circ}\text{C}$: a) amorfo relajado, b) 10 min, c) 20 min, d) 30 min, e) 40 min.

teóricas de la forma (6.2.5) con tres interacciones cuadrupolares con distribuciones lorentzianas de frecuencias. Los parámetros cuadrupolares obtenidos se muestran en la Tabla 8.3.5. Como puede verse, aparecen ahora evidencias de una nueva fase cristalina,

probablemente $\text{Hf}_7\text{Cu}_{10}$ o fases relacionadas cuya identificación no es posible con los datos disponibles. La transformación a $\text{Hf}_7\text{Cu}_{10}$ no parece ser un proceso sencillo como se discutirá en el apartado 8.3.4.

Tabla 8.3.4-Parámetros cuadrupolares correspondientes a la aleación $\text{Hf}_{50}\text{Cu}_{44}$ tratada a 480°C . f_1 :fracción amorfa, f_2 :fracción cristalina.

Tiempo (min)	f_1	ω_{Q1}	η_1	δ_1	f_2	ω_{Q2}	η_2	δ_2
0	100 ₂	81.8 _{1.0}	2/3	0.30 ₂	-	-	-	-
10	84 ₆	83.9 _{1.6}	2/3	0.34 ₇	16 ₈	6.3 ₆	0.02 ₇₈	0.13 ₁₉
20	41 ₂	89.5 _{10.1}	2/3	0.33 ₆	59 ₈	5.6 ₅	0.02 ₇₁	0.38 ₁₂
30	33 ₃	86.0 _{16.7}	2/3	0.48 ₁₅	67 ₇	5.3 ₇	0.01 ₅₇	0.57 ₁₉
40	30 ₂	79.4 _{18.8}	2/3	0.62 ₁₉	70 ₅	5.5 ₄	0.02 ₄₅	0.37 ₁₁

Durante los tratamientos de 430°C y 480°C , la aleación amorfa cristaliza mediante una reacción primaria a Hf_2Cu . En este proceso la matriz amorfa cambia su composición, enriqueciéndose en Cu hasta que la transformación se detiene dado que se ha alcanzado un equilibrio metaestable entre la nueva fase, Hf_2Cu y el amorfo. La posterior transformación de la matriz amorfa se produce luego de un tratamiento a mayor temperatura. La cristalización primaria de la fase Hf_2Cu se ve favorecida debido a la estructura mucho más simple de su celda unidad frente al mayor tamaño y complejidad de la correspondiente al compuesto $\text{Hf}_7\text{Cu}_{10}$.

El comportamiento observado en esta aleación es similar al experimentado por aleaciones $\text{Zr}_{1-x}\text{Cu}_x$ en este rango de composiciones. Tal como se mencionó en el Capítulo 7 (apartado

7.2.2) Altounian (1982) y Buschow (1981) han observado en $Zr_{55}Cu_{45}$ una transformación en dos pasos e igualmente Kneller y colaboradores (1986) en $Zr_{54}Cu_{46}$. Este hecho pone de manifiesto, una vez más, la similitud entre ambos sistemas.

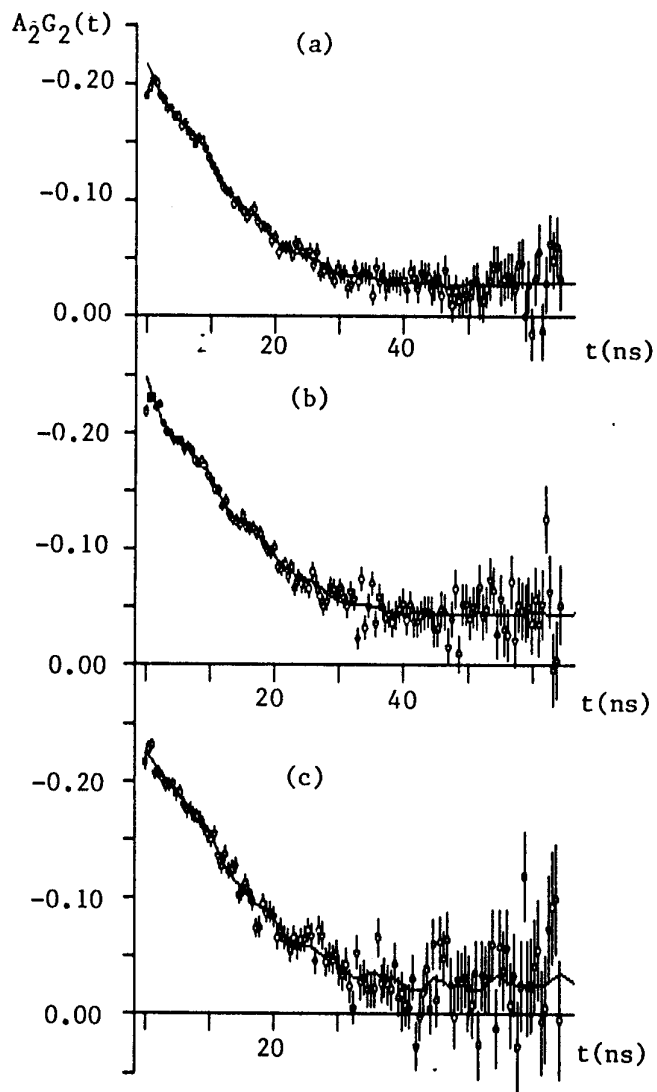


Figura 8.3.6 - Espectros correspondientes a la aleación
a) 1h. a $550^{\circ}C$, b) 15 h. a $430^{\circ}C$ + 1h. a
c) 40 min a $480^{\circ}C$ + 1h. a $550^{\circ}C$.

$Hf_{50}Cu_{44}$
 $550^{\circ}C$.

Tabla 8.3.5- Parámetros cuadrupolares para la aleación amorfa Hf₅₀Cu₄₄ tratada a 550°C.

Muestra	f ₁	ω _{Q1}	η ₁	δ ₁	f ₂	ω _{Q2}	η ₂	δ ₂
a	70 ₁₂	5.8 ₅	0.01 ₄₁	0.34 ₁₈	17 ₁₀	15.6 ₇	0.38 ₁₀	0.05 ₇
					13 ₂	119.8 _{8.7}	0.21 ₇	0.06 ₈
b	67 ₁	6.5 ₇	0.00 ₅₉	0.30 ₁₉	19 ₂₉	11 ₁₄	0.4 ₇	0.9 ₇
					14 ₄	105 ₄	0.41 ₇	0.07 ₄
c	70 ₉	5.7 _{2.9}	0.03 ₆₆	0.34 ₄₅	24 ₄₇	11 ₄	0.33 ₅₂	0.16 ₄₁
					7 ₉	108 ₉	0.25 ₇	0.00 ₉

La cinética de cristalización de la aleación Hf₅₀Cu₄₄ fue analizada para dos temperaturas, 430°C y 480°C, ambas por debajo de la temperatura de cristalización estimada en 517°C. En ambos casos se ha observado que la cristalización se efectúa mediante una reacción primaria la cual involucra cambios en la composición media de la fase amorfa. Por tanto, la transformación está controlada por procesos de difusión de largo alcance, respondiendo a una ley de crecimiento parabólico.

En el análisis de la cinética de cristalización para una reacción primaria, la fracción transformada ξ , como ya se ha mencionado en el Capítulo 5, ha de corregirse por un factor que tiene en cuenta las concentraciones de las fases intervinientes. Habiendo redefinido la fracción transformada, es válido aplicar la expresión general de Johnson-Mehl-Avrami (ecuación 5.4.12) para el estudio de la cinética.

Si se grafica la fracción transformada ξ en función del tiempo, se obtiene una curva sigmoideal característica. En la Figura 8.3.7 se muestran los resultados obtenidos para ambas

cinéticas. La representación gráfica de $\ln[\ln(1/1-\xi)]$ versus $\ln t$ es una recta cuya pendiente da el valor del índice de Avrami n .

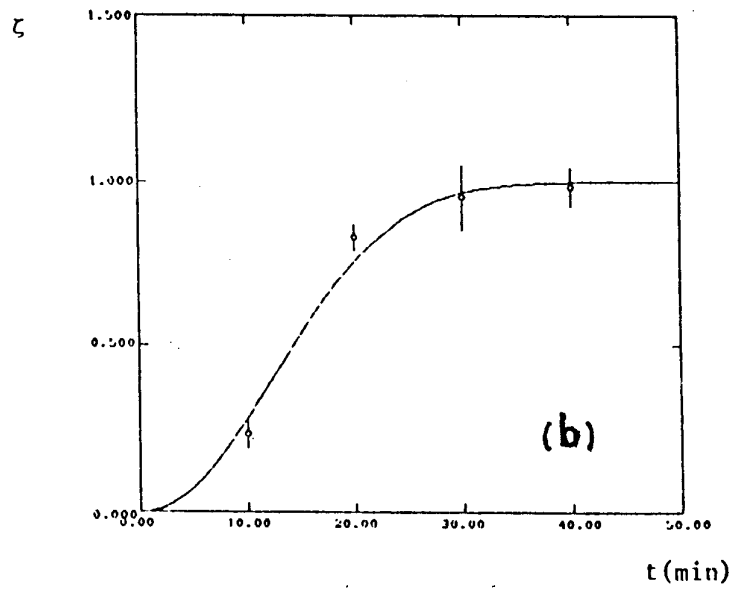
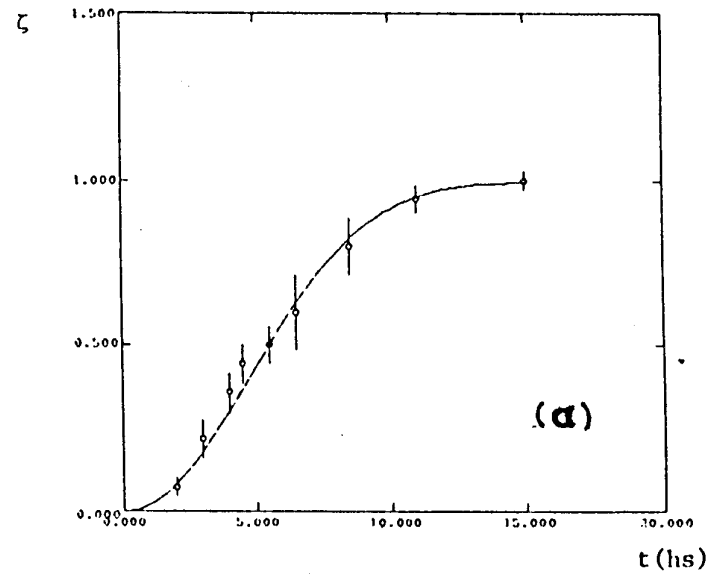


Figura B.3.7- Fracción transformada ξ versus t . a) cinética a 430°C , b) cinética a 480°C .

Se propusieron funciones lineales para simular los resultados experimentales y mediante ajustes por cuadrados mínimos lineal se obtuvieron los índices de Avrami. Estos valores, $n=2.11$ para $T_t=430^\circ\text{C}$ y $n=2.12$ para $T_t=480^\circ\text{C}$ indican que el proceso involucrado está controlado por difusión. De las rectas ajustadas se obtiene también la ordenada al origen C que está relacionada con el tiempo característico τ a través de:

$$C = -n \ln \tau \quad (8.3.1)$$

A partir de los valores resultantes del ajuste se han estimado los correspondientes τ para cada cinética, $\tau_{430^\circ\text{C}} \sim 6.54\text{hs.}$ y $\tau_{480^\circ\text{C}} \sim 17 \text{ min.}$

Con estos valores de los tiempos característicos τ_1 y τ_2 para las temperaturas $T_1=430^\circ\text{C}$ y $T_2=480^\circ\text{C}$ puede estimarse groseramente la energía de activación para la cristalización. Considerando una relación tipo Arrhenius (Altounian y colaboradores, 1981A) entre el tiempo característico τ y la energía de activación E_a :

$$\tau = \tau_0 \exp (E_a/kT) \quad (8.3.2)$$

se obtiene $E_a \approx 2.87 \text{ eV}$, un valor razonable (Tabla 8.3.6) de energía de activación para este tipo de procesos. Schulz y colaboradores (1986) han determinado las energías de activación para las aleaciones $\text{Hf}_{07}\text{Cu}_{93}$ y $\text{Hf}_{50}\text{Cu}_{50}$ cuyos valores se muestran en la Tabla 8.3.6.

Tabla 8.3.6 - Energías de activación para las aleaciones $\text{Hf}_{1-x}\text{Cu}_x$.
 * Según Schulz y colaboradores (1980).

Aleación	E_a (eV)
$\text{Hf}_{07}\text{Cu}_{93}$	3.12 *
$\text{Hf}_{50}\text{Cu}_{44}$	2.87
$\text{Hf}_{50}\text{Cu}_{50}$	3.71 *

8.3.3- Aleación amorfa $\text{Hf}_{50}\text{Cu}_{50}$

Los espectros obtenidos a temperatura ambiente para los diferentes tratamientos térmicos se muestran en la Figura 8.3.8. La presencia de la fase amorfa fue comprobada al simular los espectros por una función de la forma (6.2.4) con una función de distribución $P(V_{zz}, \eta)$ mientras que en los otros casos se utilizó una función del tipo de la ecuación (6.2.5) con una distribución lorentziana de frecuencias. Los parámetros cuadrupolares ajustados se muestran en la Tabla 8.3.7.

Para investigar la temperatura de cristalización de esta aleación (Capítulo 7), se la fraccionó en dos partes. La primera fracción fue sometida a tratamientos sucesivos de diferentes temperaturas (Figura 8.3.8). Se observa (Tabla 8.3.7) que los tratamientos a 400°C y 450°C no alteran la matriz amorfa, al menos hasta donde el alcance de la técnica lo permite establecer. Luego de un tratamiento térmico a 500°C, el material se ha cristalizado completamente, observándose la cristalización simultánea de ambas fases cristalinas. Este espectro puede ajustarse con tres

interacciones cuadrupolares, una de ellas ($\omega_Q \approx 6\text{Mrad/s}$) es la correspondiente a Hf_2Cu cristalino (Tabla 8.2.1), mientras que las otras dos se identifican con dos de las que han caracterizado al compuesto $\text{Hf}_7\text{Cu}_{10}$ (Tabla 8.2.2).

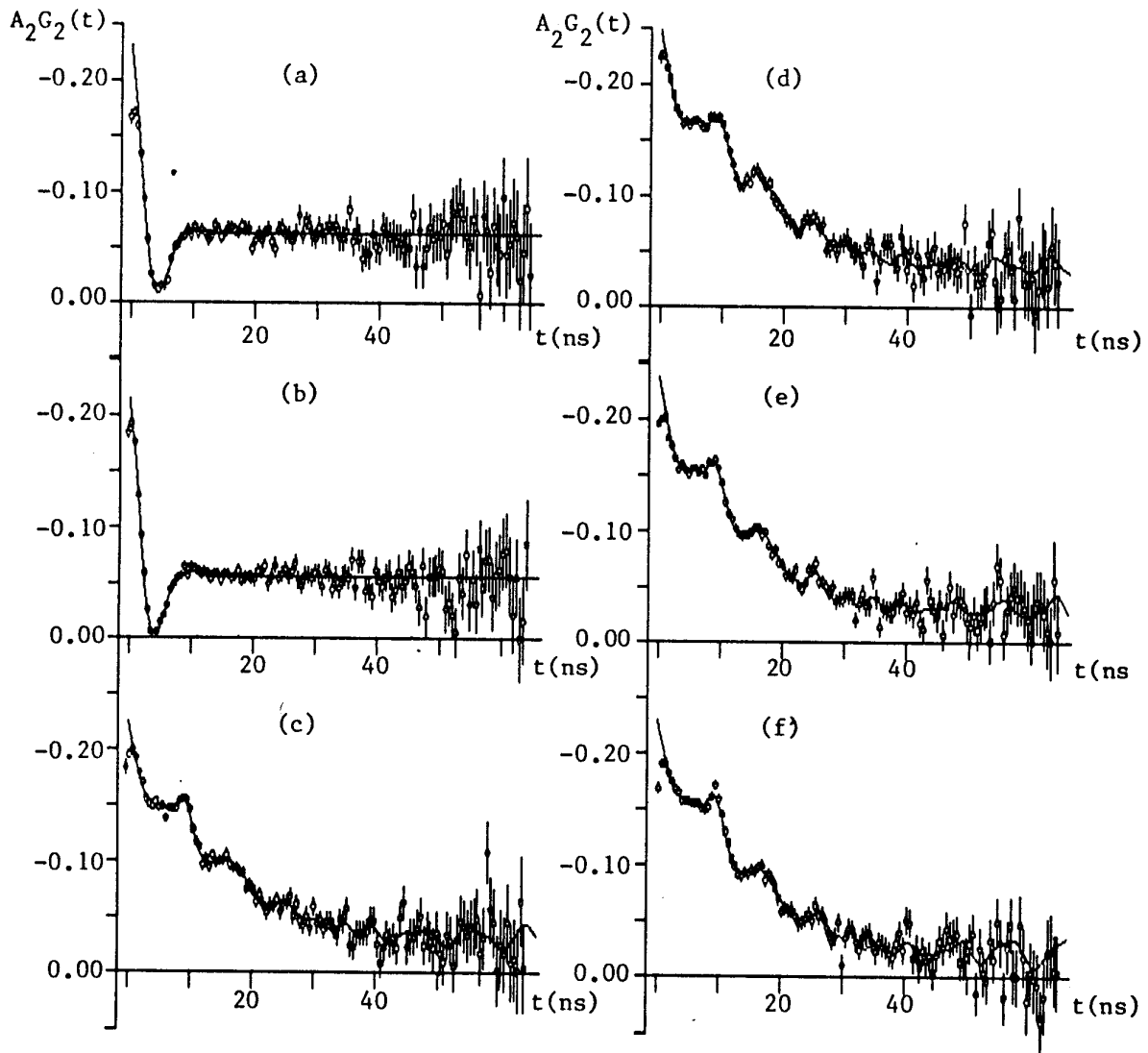


Figura 8.3.8- Espectros TDPAC para la aleación amorfa $\text{Hf}_{50}\text{Cu}_{50}$.

- a) $T_f = 400^\circ\text{C}$, b) $T_f = 480^\circ\text{C}$, c) $T_f = 500^\circ\text{C}$,
 d) $T_f = 540^\circ\text{C}$, e) $T_f = 630^\circ\text{C}$, f) $T_f = 700^\circ\text{C}$.

Tabla 8.2.7- Parámetros cuadrupolares para $Hf_{50}Cu_{50}$ para diferentes tratamientos térmicos.
 f_1 : fracción amorfa, f_i : fracciones cristalinas.

Tratamiento	f_1	ω_{Q1}	η_1	δ_1	f_i	ω_{Qi}	η_i	δ_i
2hsx400°C	99 ₅	74.7 _{1.9}	2/3	0.35 ₂	-	-	-	-
1h.x450°C	100 ₄	77.3 _{1.8}	2/3	0.35 ₂	-	-	-	-
1h.x500°C	-	-	-	-	70 ₄	6.4 ₄	0.00 ₅₅	0.47 ₇
					9 ₅	108.8 _{1.2}	0.23 ₉	0.00 ₂
					21 ₅	122.2 _{1.9}	0.27 ₉	0.03 ₂
1h.x540°C	-	-	-	-	67 ₉	6.5 ₉	0.00 ₄₈	0.36 ₄
					21 ₇	108.2 _{2.8}	0.33 ₄	0.05 ₂
					11 ₆	113.6 _{1.0}	0.43 ₂	0.00 ₂
1h.x630°C	-	-	-	-	64 ₉	6.7 ₉	0.00 ₄₆	0.38 ₆
					25 ₇	108.0 _{1.9}	0.30 ₂	0.03 ₂
					11 ₅	123.7 _{1.0}	0.26 ₂	0.00 ₁
30minx700°C	-	-	-	-	53 ₁₆	6.1 ₅	0.00 ₇₈	0.20 ₁₇
					16 ₁₁	12.6 _{1.0}	0.00 ₈₆	0.00 ₁₀
					14 ₆	107.0 _{1.1}	0.26 ₉	0.01 ₂
					16 ₅	121.2 ₉	0.27 ₂	0.00 ₁

Los espectros resultantes luego de los tratamientos a 540°C y 630°C también se ajustan con tres frecuencias pero con algunas diferencias.

En la aleación tratada a 540°C puede identificarse la frecuencia $\omega_Q = 6.5_9$ Mrad/s característica del compuesto Hf_2Cu y dos de las correspondientes al compuesto Hf_7Cu_{10} . Una de estas últimas, $\omega_Q \sim 108$ Mrad/s, ya estaba presente a los 500°C, pero con una fracción menor; mientras que la tercer frecuencia, $\omega_Q \sim 113.6$

Mrad/s, surge con este tratamiento y no aparece la $\omega_Q \sim 122$ Mrad/s presente anteriormente. Al cabo del tratamiento a 640°C se produce alguna transformación ya que vuelve a identificarse la componente $\omega_Q \sim 123.7$ Mrad/s en lugar de $\omega_Q \sim 113.6$ Mrad/s, manteniéndose las otras dos componentes y las proporciones relativas.

El posterior tratamiento a 700°C produce la aparición de una cuarta frecuencia, $\omega_Q = 12.6$ Mrad/s, que corresponde a uno de los sitios del compuesto $\text{Hf}_7\text{Cu}_{10}$ y una redistribución en las poblaciones de cada sitio. Estas variaciones observadas en este rango de temperaturas (500°C - 700°C) son compatibles con los resultados de Schulz y colaboradores (1986) en la aleación amorfa $\text{Hf}_{50}\text{Cu}_{50}$ obtenidos por resistividad. Estos autores han encontrado que la cristalización de esta aleación ocurre en tres etapas, a las temperaturas 561°C , 577°C y 592°C . Este hecho podría explicar las variaciones observadas por TDPAC.

De lo expuesto resulta que no fue posible seguir la cinética de transformación de esta aleación. La razón de este comportamiento (transformación abrupta luego de al menos 20 minutos sin cambios) permanece desconocida.

Dado que los primeros cambios en la fase amorfa ocurren entre 450°C y 500°C , la otra fracción de la muestra fue tratada isotérmicamente a una temperatura de 480°C para estudiar la cristalización en forma gradual (Figura 8.3.9).

Durante los primeros 20 minutos de tratamiento no se producen cambios apreciables en la aleación amorfa (Tabla 8.3.8). Luego de 40 minutos a la misma temperatura, la fase amorfa ha desaparecido completamente, dando lugar a las mismas tres

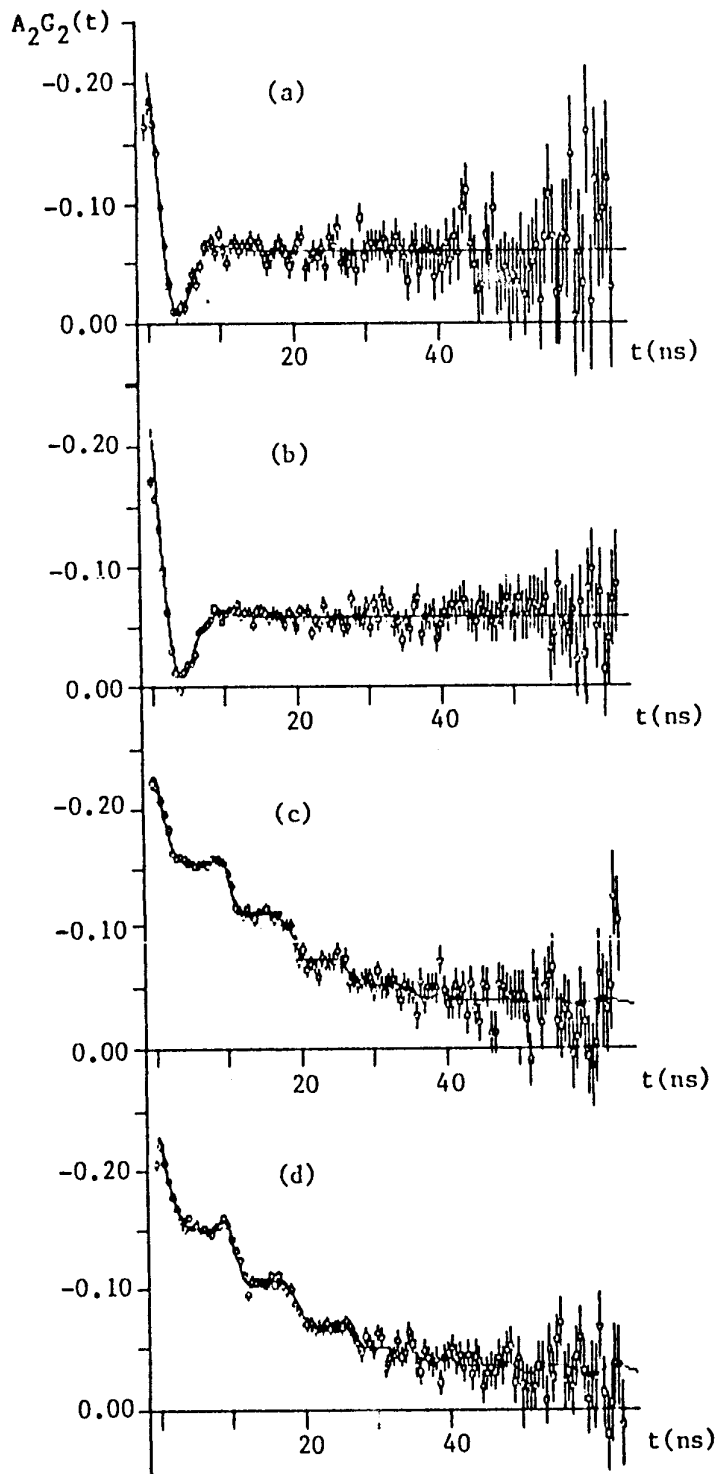


Figura 8.3.9— Espectros TDPAC para la aleación amorfa $Hf_{50}Cu_{50}$ tratada a $480^{\circ}C$: a) 10min, b) 20 min, c) 40min, d) ∞ min.

Tabla 8.3.8- Parámetros cuádrupolares para la aleación $\text{Hf}_{50}\text{Cu}_{50}$ tratada a 480°C . f_1 : fracción amorfa, f_i : fracciones cristalinas.

Tratamiento	f_1	ω_{Q1}	η_1	δ_1	f_i	ω_{Qi}	η_i	δ
10minx480°C	100 ₇	78.4 _{3.1}	2/3	0.32 ₃	-	-	-	-
20minx480°C	100 ₇	78.2 _{1.8}	2/3	0.35 ₂	-	-	-	-
40minx480°C	-	-	-	-	65 ₄	6.6 ₄	0.03 ₃₄	0.39 ₈
					6 ₆	108.9 _{2.1}	0.26 ₅	0.00 ₄
					26 ₇	121.8 _{2.5}	0.28 ₃	0.04 ₂
60minx480°C	-	-	-	-	70 ₄	6.3 ₄	0.01 ₃₅	0.47 ₇
					11 ₁₀	109.6 _{2.4}	0.28 ₄	0.02 ₄
					19 ₁₀	122.5 _{2.0}	0.28 ₃	0.03 ₂

componentes que estaban presentes en la muestra tratada a 500°C , una de ellas $\omega_Q \sim 6$ Mrad/s que identifica la fase cristalina Hf_2Cu y las otras dos que corresponden a dos de los sitios en la estructura del $\text{Hf}_7\text{Cu}_{10}$. El posterior tratamiento de 1 hora a 480°C no produce mayores cambios, solo una redistribución en las fracciones de cada componente siendo semejantes a los valores obtenidos con el tratamiento de 500°C .

Debe notarse que ni en los estados intermedios ni final de la cristalización se han observado otras interacciones que no sean las correspondientes a las fases esperables del diagrama de equilibrio del sistema Hf-Cu en este rango de composiciones. En este sentido, los resultados obtenidos son consistentes con el diagrama de fases y concuerdan con lo observado por Schulz y colaboradores (1986) para esta aleación. Sin embargo, si bien puede identificarse la fase Hf_2Cu , es imposible hacer una

asignación unívoca de las interacciones restantes a $\text{Hf}_7\text{Cu}_{10}$, no pudiendo descartarse la formación de fases metaestables de la misma composición o de composiciones próximas.

Como producto final de la cristalización de la aleación amorfa $\text{Hf}_{50}\text{Cu}_{50}$ se obtiene un 53% de Hf_2Cu . Este valor está ligeramente apartado del que debería esperarse de acuerdo al diagrama de fases, 46% de Hf_2Cu . Los valores finales obtenidos corresponderían a una aleación de composición $\text{Hf}_{52}\text{Cu}_{48}$, lo cual indicaría una segregación de Cu.

En la Figura 8.3.10 se muestra un diagrama de fases para el sistema Zr-Cu, obtenido mediante DTXD por Kneller y colaboradores (1986). Para las aleaciones de composición $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$ y $\text{Zr}_{52}\text{Cu}_{48}$, estos autores han observado que inicialmente se produce la cristalización de la fase ZrCu (inestable a bajas temperaturas) a una temperatura de 400°C , la cual inmediatamente después se descompone en las fases estables a esa temperatura, Zr_2Cu y $\text{Zr}_7\text{Cu}_{10}$. Teniendo en cuenta que las temperaturas de cristalización del sistema Hf-Cu son mayores (60°C - 70°C superiores), en torno de los 470°C se produciría la cristalización de una fase inestable HfCu que se descompondría a Hf_2Cu y $\text{Hf}_7\text{Cu}_{10}$. Esta sería la razón por la cual, como consecuencia de los tratamientos térmicos efectuados, se observa la cristalización simultánea de ambas fases cristalinas.

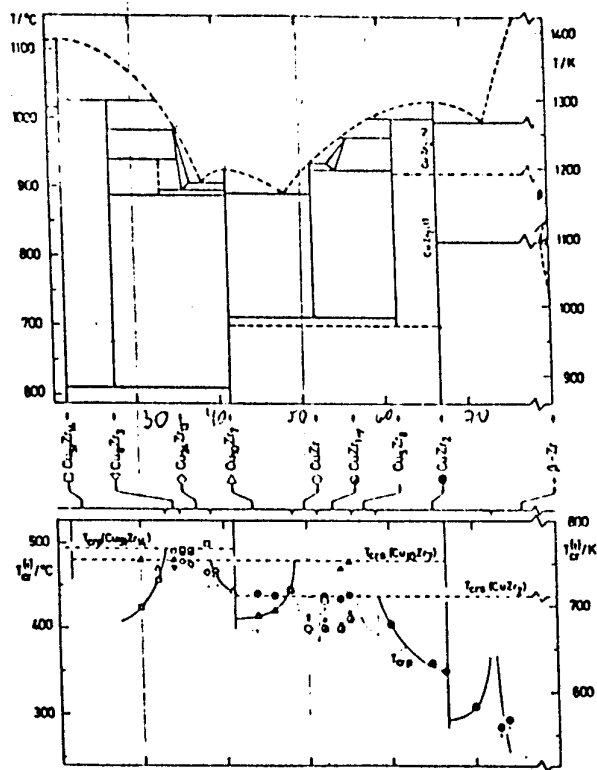


Figura 8.3.10- Diagrama de fases del sistema Zr-Cu, obtenido por Kneller y colaboradores (1986).

8.3.4- Aleación amorfa Hf₇Cu₁₀

La composición de esta aleación corresponde a la del compuesto intermetálico Hf₇Cu₁₀, por lo que en un proceso de cristalización no se espera la separación de fases, sino una cristalización polimórfica. El estudio de la misma fue realizado a una temperatura de tratamiento de 520°C ($T_x \sim 568^\circ\text{C}$). En la Figura 8.3.11 pueden verse los espectros TDPAC obtenidos a temperatura ambiente, los respectivos parámetros cuadrupolares resultantes de ajustes por cuadrados mínimos se muestran en la Tabla 8.3.10.

Durante los 10 primeros minutos de tratamiento a 520°C, la fase amorfa no experimenta cambios apreciables. Los espectros a) y b) de la Figura 8.3.11 fueron simulados por una función de distribución $P(V_{zz}, \eta)$ característica de un amorfo.

Al cabo de 20 minutos de tratamiento se obtiene un 60% de fracción amorfa transformada (Figura 8.3.11c). Dado que la cristalización procede por una reacción polimórfica, el amorfo no sufre cambios en su composición, lo que se evidencia por la constancia en la frecuencia de interacción cuadrupolar ω_{Q1} .

Los posteriores tratamientos producen la cristalización completa de la aleación, resultando en el ajuste las cuatro frecuencias características del $\text{Hf}_7\text{Cu}_{10}$.

Como resultado final del tratamiento a 520°C se obtienen las frecuencias características de la fase $\text{Hf}_7\text{Cu}_{10}$, pero las poblaciones relativas de ellas no son las mismas que las correspondientes al c- $\text{Hf}_7\text{Cu}_{10}$.

Como se ha mencionado con anterioridad (parágrafo 8.2), es necesario un tratamiento de homogenización. Por esta razón, la aleación fue tratada durante 30 minutos a 900°C (Figura 8.3.11f) lográndose un mejor acuerdo con el compuesto cristalino (Tabla 8.2.2).

Aún teniendo en cuenta la dificultad ya mencionada en la determinación precisa de las poblaciones en casos como éste donde varias interacciones están presentes, las variaciones observadas en las poblaciones podrían indicar un mecanismo de transformación algo complejo con posibles fases intermedias. Al respecto, cabe mencionar que en el sistema $\text{Zr}_{41}\text{Cu}_{59}$ se ha observado una cristalización a una fase de altas temperaturas (metaestable) que luego se transforma a la fase ortorrómbica de equilibrio. El estudio detallado de estos procesos será probablemente tema de futuras investigaciones en nuestro laboratorio.

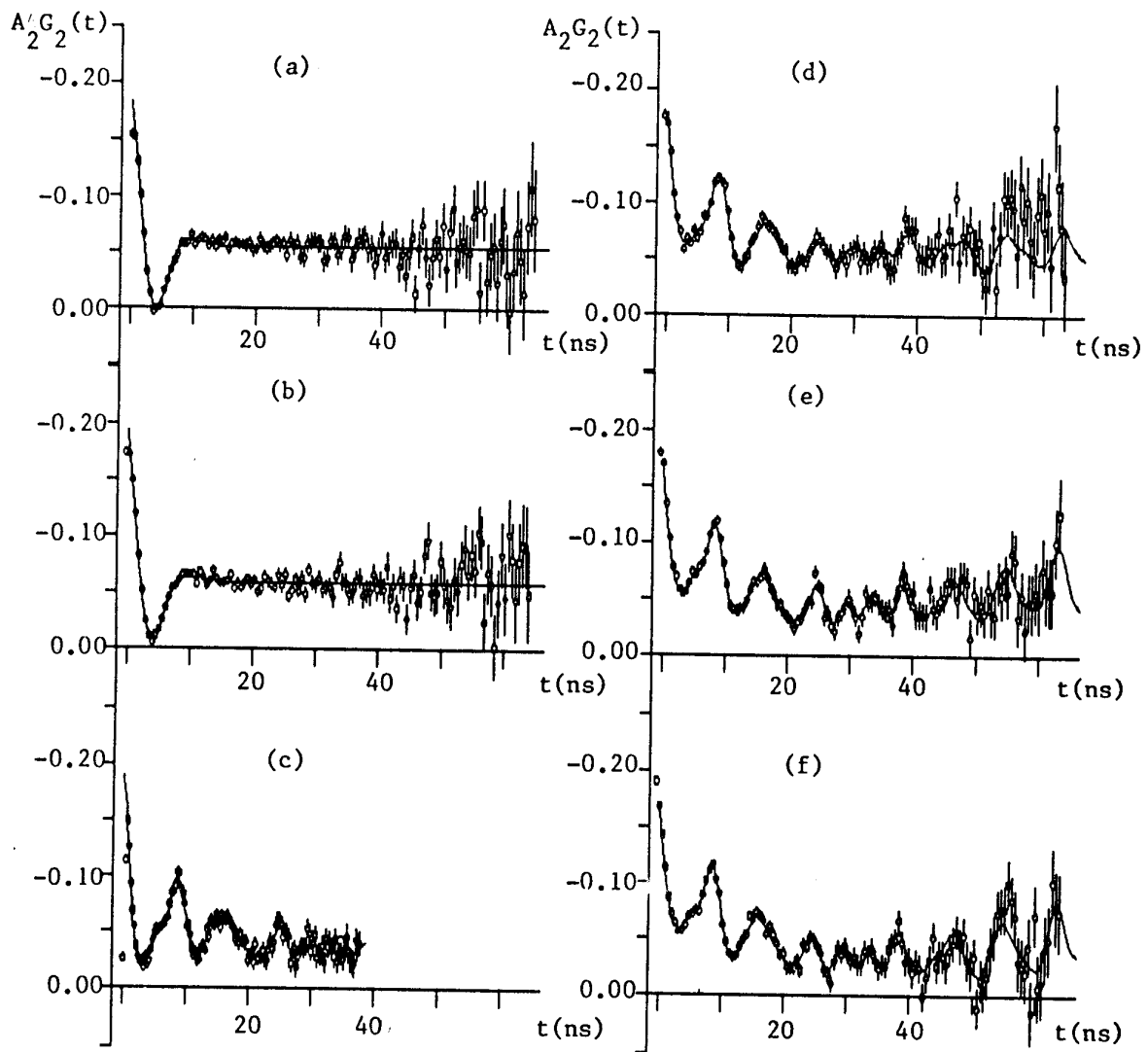


Figura 8.3.11- Espectros TDPAC correspondientes a la aleación $Hf_{41}Cu_{59}$. a)-e) tratadas a $520^{\circ}C$; f) tratada a $900^{\circ}C$.

Tabla 8.8.10- Parámetros cuadrupolares para la aleación Hf₄₁Cu₅₉.

Tratamiento	f_1	ω_{Q1}	η_1	δ_1	f_i	ω_{Qi}	η_i	δ
5minx520 °C	100 ₁	74.6 _{1.5}	2/3	0.34 ₂	-	-	-	-
10minx520 °C	100 ₁	75.4 _{1.5}	2/3	0.32 ₂	-	-	-	-
20minx520 °C	37 ₂	75.7 _{4.7}	2/3	0.33 ₆	14 ₄ 20 ₆ 30 ₁₁	8.4 _{1.9} 108.4 ₉ 122.8 ₉	0.86 _{1.2} 0.31 ₂ 0.31 ₂	0.00 ₂₅ 0.01 ₁ 0.01 ₁
30minx520 °C	-	-	-	-	19 ₂ 18 ₁ 7 ₆ 56 ₁₀	10.0 _{1.0} 109.8 _{1.8} 111 ₉ 123.7 _{1.7}	0.72 ₃₃ 0.22 ₅ 0.44 ₇ 0.28 ₈	0.06 ₇₁ 0.01 ₂ 0.00 ₃ 0.05 ₂
50minx520 °C	-	-	-	-	21 ₁ 17 ₁ 6 ₉ 55 ₇	10.2 ₃ 108.3 _{1.6} 111.7 _{3.9} 124.4 _{1.1}	0.41 ₉ 0.26 ₄ 0.41 ₁₁ 0.25 ₃	0.00 ₆ 0.00 ₂ 0.00 ₁₀ 0.04 ₁
30minx900 °C	-	-	-	-	27 ₂ 19 ₅ 30 ₁₁ 24 ₈	8.6 ₆ 108.9 ₇ 115.7 _{2.6} 125.5 ₇	0.62 ₂₂ 0.23 ₂ 0.42 ₅ 0.22 ₂	0.13 ₉ 0.00 ₁ 0.05 ₂ 0.01 ₁

9.- CONCLUSIONES

La técnica de las correlaciones angulares perturbadas diferenciales en tiempo (TDPAC) resulta particularmente adecuada para estudiar el orden local en las aleaciones amorfas de sistemas del tipo metal de transición-metal de transición. Los resultados y discusión presentados en el capítulo anterior permiten extraer las siguientes conclusiones.

9.1.- Aleaciones amorfas

i) Los GCE observados en $\alpha\text{-Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ y $\alpha\text{-Hf}_{1-x}\text{Cu}_x$ muestran que el arreglo atómico local en estas aleaciones responde a un empaquetamiento al azar de iones (DRP).

ii) El efecto de la relajación estructural en $\alpha\text{-Hf}_{1-x}\text{Cu}_x$ se evidencia por una disminución del 8% (en promedio) en el GCE.

iii) El GCE disminuye suavemente con el contenido de Cu, tanto en las aleaciones amorfas sin tratamiento térmico como en las relajadas. Este comportamiento puede explicarse, al menos cualitativamente, admitiendo que la contribución electrónica al GCE depende de la densidad de estados al nivel de Fermi. En este aspecto, es necesario mayor desarrollo teórico para comprender los resultados experimentales obtenidos.

iv) La distribución del parámetro de asimetría muestra que los entornos altamente simétricos son poco probables y en general, concuerda con la distribución marginal $R(\eta)$ propuesta por Czjzek y colaboradores (1981). En $\alpha\text{-Hf}_{41}\text{Cu}_{59}$ y en la aleación $\alpha\text{-Hf}_{50}\text{Cu}_{50}$ relajada se observan algunas desviaciones en los histogramas

respecto de $R(\eta)$.

v) La forma de la función de distribución $P(V_{zz}, \eta)$ resulta representativa del arreglo atómico local a pesar de existir una importante contribución electrónica al GCE en estas aleaciones.

Por tanto, se descarta, en estas aleaciones, toda similitud con los arreglos atómicos presentes en los compuestos cristalinos propuesta por otros autores. Asimismo, este resultado muestra la diferencia estructural de sistemas del tipo MT-MT con aquellos constituidos por MT-m para los cuales es generalizada la existencia de orden de corto alcance.

9.2- Aleaciones cristalinas

Se han caracterizado por TDPAC los compuestos cristalinos Hf_2Cu y $\text{Hf}_7\text{Cu}_{10}$. En ambos casos son necesarios tratamientos de homogenización (2 hs. a 600°C y 700°C , respectivamente) para remover los defectos introducidos en la preparación.

El Hf_2Cu presenta un único sitio para el Hf caracterizado por los parámetros cuadrupolares $\omega_Q \sim 5$ Mrad/s y $\eta \sim 0.00$.

En el $\text{Hf}_7\text{Cu}_{10}$ se han encontrado cuatro sitios para el Hf, representados por: $\omega_{Q1} = 10.2$ Mrad/s, $\eta_1 = 0.30$; $\omega_{Q2} = 107.3$ Mrad/s, $\eta_2 = 0.26$; $\omega_{Q3} = 111.4$ Mrad/s, $\eta_3 = 0.48$; $\omega_{Q4} = 123.8$ Mrad/s, $\eta_4 = 0.22$.

Estos resultados son consistentes con la estructura conocida de los dos compuestos intermetálicos.

En $\text{Hf}_7\text{Cu}_{10}$ se ha encontrado que el GCE en cada uno de los cuatro sitios sigue una ley $T^{3/2}$ con una constante B comprendida entre $1.3-1.5 \times 10^{-5} \text{K}^{-3/2}$.

9.3- Cristalización de las aleaciones amorfas

La evolución del orden local con tratamientos térmicos ha sido analizada por TDPAC en las distintas aleaciones amorfas $Hf_{1-x}Cu_x$.

En la aleación $Hf_{07}Cu_{33}$ se ha observado una transformación polimórfica al compuesto Hf_2Cu . Un análisis de la cinética de cristalización a $390^\circ C$ permitió obtener los índices de Avrami, $n = 0.93_9$ y $n' = 0.27_7$, que indican un cambio en la forma de las partículas que están creciendo.

En la aleación $Hf_{50}Cu_{44}$ ha sido posible estudiar la cinética de cristalización primaria de Hf_2Cu a $430^\circ C$ y $480^\circ C$ en equilibrio con una matriz amorfa. Los índices de Avrami obtenidos fueron $n = 2.11$ y $n = 2.12$, respectivamente, los que dan cuenta de una reacción controlada por difusión. Con los datos obtenidos de los tiempos característicos τ de cada una de estas cinéticas se ha estimado la energía de activación de este proceso, encontrándose el valor $E_a \sim 2.87$ eV. Se ha determinado, pues, que la cristalización se produce en dos etapas bien definidas. La segunda de ellas, la transformación de la fase amorfa restante a Hf_7Cu_{10} , no parece un proceso sencillo como se evidencia en el estudio de la cristalización de la aleación $Hf_{41}Cu_{59}$.

La aleación $Hf_{50}Cu_{50}$ muestra a $500^\circ C$ la cristalización simultánea de Hf_2Cu y Hf_7Cu_{10} . Entre $500^\circ C$ y $700^\circ C$ se han observado algunos cambios en las poblaciones de cada uno de los sitios que caracterizan a estos compuestos, que indican que la transformación no procede en un único paso.

Las cinéticas observadas dan cuenta de que el proceso de

cristalización está gobernado por mecanismos de nucleación y crecimiento. La presencia de nucleación corrobora la estructura al azar de iones de estas aleaciones ya que, una estructura microcristalina no necesita formar núcleos para cristalizar.

APÉNDICE

Función de distribución $P(V_{zz}, \eta)$

Se vió con anterioridad (Capítulo 4) que Czjzek y colaboradores (1981) han propuesto una función de distribución para describir el GCE en aleaciones amorfas suponiendo que el arreglo estructural responde a un modelo de empaquetamiento al azar de iones (DRP). La expresión analítica de esta función es :

$$P(V_{zz}, \eta) = \frac{\eta(1-\eta^2/9)}{(2\pi)^{1/2}\sigma^5} V_{zz}^4 \exp \left[-\frac{(1+\eta^2/3)}{2\sigma^2} V_{zz}^2 \right] \times \left[1 + \beta V_{zz}^3 (1-\eta^2)/\sigma^3 \right], \quad (A.1)$$

donde σ determina el valor medio de $|V_{zz}|$ y el ancho de la distribución de $|V_{zz}|$ y β mide la asimetría de la distribución con respecto al signo de V_{zz} .

En el caso particular de la técnica TDPAC, para obtener el factor de perturbación debe promediarse el factor G_{zz} , que es una función par de V_{zz} , sobre V_{zz} (entre $-\infty$ y ∞) y η (entre 0 y 1), de modo que el término en V_{zz}^3 (impar en V_{zz}) se anula. Por lo tanto, resulta evidente que las correlaciones angulares no pueden extraer información sobre β ya que ω_α depende del módulo de V_{zz} , $|V_{zz}|$. En consecuencia, la expresión (A.1) se reduce a:

$$P(|V_{zz}|, \eta) = \frac{2\eta(1-\eta^2/9)}{(2\pi)^{1/2}\sigma^5} V_{zz}^4 \exp \left[-\frac{(1+\eta^2/3)}{2\sigma^2} V_{zz}^2 \right], \quad (A.2)$$

donde se ha introducido un factor 2 dado que se considerará que 0

$$\leq V_{zz} \leq \infty.$$

Las distribuciones marginales $R(\eta)$ y $Q(|V_{zz}|)$ (Figura A.1) se obtienen mediante :

$$R(\eta) = \int_{-\infty}^{\infty} P(V_{zz}, \eta) dV_{zz} = \int_0^{\infty} P(|V_{zz}|, \eta) dV_{zz} = \frac{3\eta(1-\eta^2/9)}{(1+\eta^2/3)^{3/2}} \quad (\text{A.3})$$

Obviamente se cumple:

$$\int_0^1 R(\eta) d\eta = \frac{\eta^2 - 1}{(1+\eta^2/3)^{3/2}} \Big|_0^1 = 1. \quad (\text{A.4})$$

La primitiva (A.4) puede utilizarse para calcular:

$$P(\eta_1 \leq \eta \leq \eta_2) = \frac{\eta^2 - 1}{(1+\eta^2/3)^{3/2}} \Big|_{\eta_1}^{\eta_2}. \quad (\text{A.5})$$

Por su parte $Q(|V_{zz}|)$, resulta:

$$Q(|V_{zz}|) = \int_0^1 P(|V_{zz}|, \eta) d\eta = \frac{4e^{-z}}{(2\pi)^{1/2}\sigma} \left[e^{-z/3}(1-8/3z) - (1-3z) \right], \quad (\text{A.6})$$

$$\text{con } z = \frac{V_{zz}}{2\sigma^2}.$$

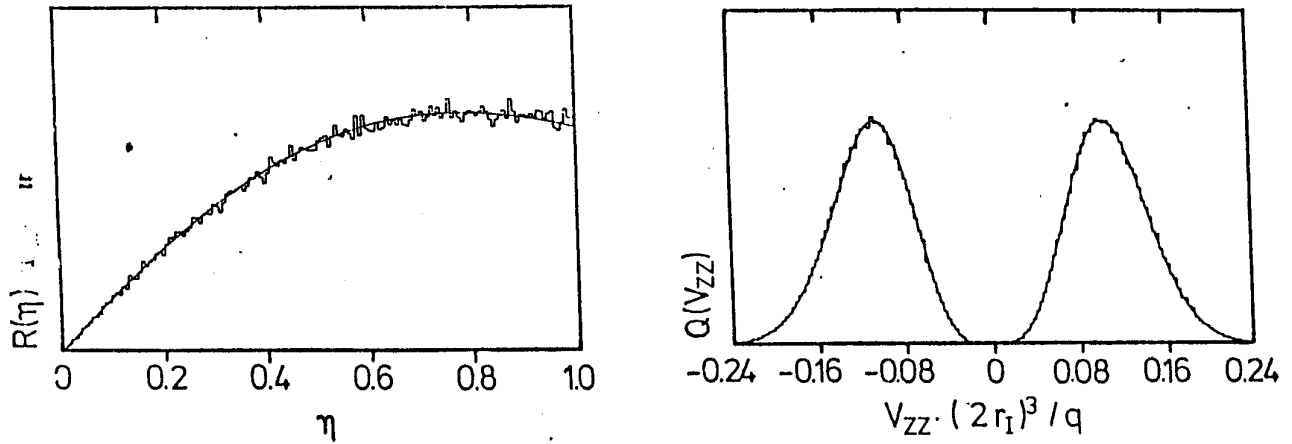


Figura A.1- Distribuciones marginales a) $R(\eta)$, b) $Q(V_{zz})$.

Heubes y colaboradores (1979) propusieron una aproximación de $P(|V_{zz}|, \eta)$ (ecuación A2) por una distribución gaussiana en V_{zz} y una función lineal en η . Para ver como es posible realizar esta aproximación es necesario previamente analizar $P(|V_{zz}|, \eta)$. Esta función presenta las siguientes propiedades:

- i) $P(V_{zz}, \eta) \rightarrow 0$
 - a) cuando $V_{zz} \rightarrow 0$ y $V_{zz} \rightarrow \infty$, $\forall \eta$
 - b) cuando $\eta \rightarrow 0$ ($\eta \rightarrow 3$), $\forall V_{zz}$
- ii) Para $\eta \neq 0$ tiene un máximo en:

$$V_{zz}^0 = \frac{2\sigma}{(1+\eta^2/3)^{1/2}} \quad (A.7)$$

El valor de la función P en V_{zz}^0 , depende fuertemente de η :

$$P_o(\eta) = P(V_{zz}^o, \eta) = \frac{32 e^{-2}}{(2\pi)^{1/2} \sigma} \left[\frac{\eta(1-\eta^2/9)}{(1+\eta^2/3)^2} \right]. \quad (A.8)$$

Resulta conveniente escribir la ecuación (A.2) en términos del máximo V_{zz}^o , resultando así:

$$P(|V_{zz}|, \eta) = \frac{32}{(2\pi)^{1/2} \sigma} \frac{\eta(1-\eta^2/9)}{(1+\eta^2/3)^2} \left[\frac{V_{zz}}{V_{zz}^o} \right]^4 \exp \left[-2 \left[\frac{V_{zz}}{V_{zz}^o} \right]^2 \right] \quad (A.9)$$

Para obtener el 'ancho' de esta distribución, se compara con el de una gaussiana. En una gaussiana:

$$P = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \sigma} \exp \left[-\frac{V_{zz}^2}{2\sigma^2} \right] \text{ y para } V_{zz} = \pm \sigma \text{ vale}$$

$$P(\pm\sigma) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \sigma} e^{-1/2} = \frac{P_{\max}}{e^{1/2}}.$$

Luego, deben buscarse los valores de V_{zz} para los que valga:

$$P(V_{zz}) = \frac{P_o}{e^{1/2}}, \text{ o lo que es lo mismo:}$$

$$\left(\frac{V_{zz}}{V_{zz}^0} \right)^4 \exp \left[-2 \left(\frac{V_{zz}}{V_{zz}^0} \right)^2 \right] = e^{-5/2} . \quad (\text{A.10})$$

Esta ecuación puede resolverse por un método iterativo
obteniéndose dos soluciones:

$$\begin{cases} V_{zz}^1 = 0.6699 V_{zz}^0 \\ V_{zz}^2 = 1.3721 V_{zz}^0 \end{cases} \quad (\text{A.11})$$

Con las (A.11) pueden definirse dos 'semianchos'
(izquierdo y derecho) para la distribución:

$$\begin{cases} \sigma_1 = V_{zz}^0 - V_{zz}^1 = 0.3301 V_{zz}^0 \simeq 0.66 \sigma (1+\eta^2/3)^{-1/2} \\ \sigma_2 = V_{zz}^2 - V_{zz}^0 = 0.3721 V_{zz}^0 \simeq 0.74 \sigma (1+\eta^2/3)^{-1/2} \end{cases} \quad (\text{A.12})$$

Es decir, que la función $P(|V_{zz}|, \eta)$ se parece a una
gaussiana ligeramente asimétrica.

Puede verse que si bien el valor central V_{zz}^0 y el ancho
 $\sigma_1 + \sigma_2$ dependen de η a través del factor $(1+\eta^2/3)^{-1/2}$, que varía
desde 1 (cuando $\eta=0$) hasta 0.866 (cuando $\eta=1$), el semiancho
relativo $\delta = \sigma_1 + \sigma_2 / 2V_{zz}^0 \simeq 0.35$ es independiente de η .

Lo que se intenta en este apéndice es aproximar la
ecuación (A.2) por una verdadera gaussiana (simétrica) centrada en

V_{zz}^0 y con un ancho $\sigma' = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$, o sea:

$$\sigma' \approx 0.7 \sigma (1 + \eta^2/3)^{-1/2} \approx 0.35 V_{zz}^0 \quad (\text{A.13})$$

Finalmente, se realiza una normalización exigiendo que la nueva función de distribución conduzca a la misma distribución marginal en η . Así:

$$P(V_{zz}, \eta) = R(\eta) \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \sigma'} \exp \left[- \frac{(V_{zz} - V_{zz}^0)^2}{2\sigma'^2} \right], \quad (\text{A.14})$$

o bien:

$$P(|V_{zz}|, \eta) = \frac{3\eta(1-\eta^2/9)}{(1+\eta^2/3)^{5/2}} \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \sigma'} \exp \left[- \frac{(V_{zz} - V_{zz}^0)^2}{2\sigma'^2} \right], \quad (\text{A.15})$$

donde

$$V_{zz}^0 = \frac{2\sigma}{(1+\eta^2/3)^{1/2}} \quad \text{y} \quad \sigma' = \frac{0.7\sigma}{(1+\eta^2/3)^{1/2}}.$$

En la Figura A.2 se muestra la función de distribución propuesta por Czjzek y colaboradores (1981) (curva llena) y la aproximación dada por la ecuación (A.15) (curva punteada). Puede observarse que el acuerdo es bastante bueno. Es evidente que la nueva función sobreestima la probabilidad de V_{zz} pequeños, pero de todos modos el efecto no es muy importante.

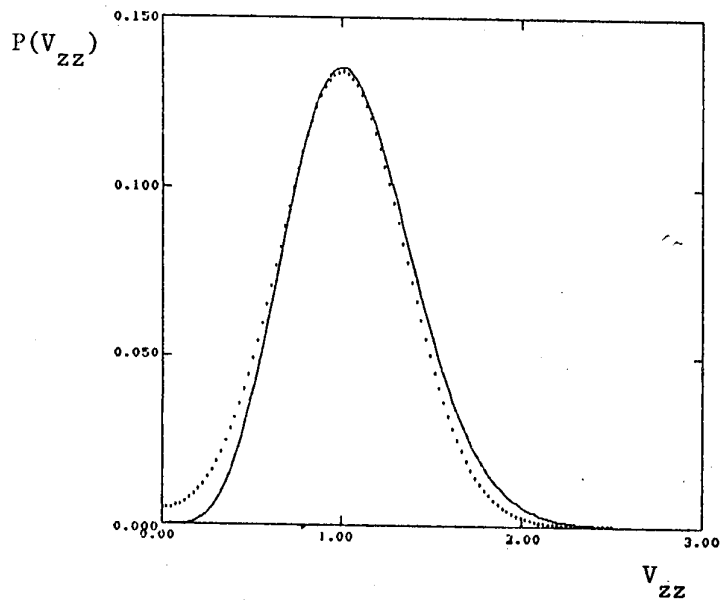


Figura A.2- Función de distribución $P(V_{zz}, \eta)$, curva llena propuesta por Czjzek y colaboradores (1981), punteada aproximación dada por la (A.15).

De acuerdo a lo desarrollado en el párrafo anterior, debería proponerse un factor de perturbación correspondiente a una función gaussiana, promediando sobre η (de 0 a 1) con pesos $3\eta(1-\eta^2/9)/(1+\eta^2/3)^{5/2}$.

Sin embargo, siguiendo a Heubes y colaboradores (1979) y para simplificar el cálculo, se ha utilizado una aproximación lineal para $R(\eta)$:

$$R'(\eta) = 2\eta \quad . \quad (A.16)$$

Esta función sobreestima los valores de η grandes, comprendidos entre 0.75 y 1.00.

REFERENCIAS

- Abraham F.F., (1974)
"Homogeneous Nucleation Theory" (Academic Press, N.Y., 1974).
- Altounian Z., Tu Guo-hua Strom-Olsen J.O. and Muir W.B., (1981)A
Phys.Rev.B24, no.2,(1981) 505.
- Altounian Z., Tu Guo-hua and Strom-Olsen J.O., (1981)B
Solid State Com.40 (1981) 221.
- Altounian Z., Tu Guo-hua and Strom-Olsen J.O., (1982)
J.Appl.Phys. 53 (7) (1982) 4755.
- Altounian Z. and Strom-Olsen J.O., (1983)
Phys.Rev.B 27, no.7 (1983) 4149.
- Amaral L., Livi F.P. and Gomes A.A., (1984)
An.Acad.Brasil.Ciênc.56 (1984) 17.
- Avrami M., (1941)
J.Chem.Phys.9 (1941) 177.
- Beck H., (1980)
"Liquid and Amorphous Metals", ed.Lüscher and Coufal,
Maryland, USA (1980) 275.
- Bernal, (1964)
Proc.Roy.Phys.Soc.A280 (1964) 299.
- Bsenko L., (1975)
Jour.Less-Comm.Met.40 (1975) 365.
- Buschow K.H.J. and Beekmans, (1980)
Solid State Com.35 (1980) 233.
- Buschow K.H.J., (1981)

- J.Appl.Phys. 52 (5) (1981) 3319.
- Buschow K.H.J., Verbeek B.H. and Dirks A.G. (1981)
J.Phys.D: Appl.Phys. 14 (1981) 1087.
 - Buschow K.H.J., (1985)
RQM V (1985) 163 (ed. Steeb and Warlimont).
 - Cahn R.W., (1980)
Contemp.Phys.21, no.1 (1980) 43.
 - Calvayrac Y., Chevalier J.P., Harmelin M. Quivy A. and Bigot J., (1983)
Philos.Mag.B48 (1983) no.4, 323.
 - Civale L., de La Cruz F. and Luzuriaga J., (1983)
Solid State Com.48, no. 4 (1983) 389.
 - Czjzek G., Fink J., Gótz F., Schmidt H., Coey J.M.D., Rebouillat J.P. and Liénard A., (1981)
Phys.Rev.B23 (1981) 2513.
 - Czjzek G., (1983)
Hyp.Int.14 (1983) 189.
 - Czjzek G., Weschenfelder D., Destreich V., Schmidt H., Vaures A. and Maurer M., (1984)
J.Non-Cryst.Solids 61/62 (1984) 433.
 - Czjzek G., (1985)
Hyp.Int.24-26 (1985) 667.
 - Chen H.S., (1976)
Appl.Phys.Lett.29 (1976) 12.
 - Chen H.S. and Waseda Y., (1979)
Phys.Stat.Sol.(a) 51 (1979) 593.
 - Chen H.S., (1980)
Rep.Prog.Phys.43, no.4 (1980) 353.

- Christian J.W., (1981)
 "The Theory of Transformations in Metals and Alloys".
 Part I. 2nd Edition. Pergamon Press (1981).
- Das T.P. and Pomerantz M., (1961)
 Phys.Rev.123 (1961) 2070.
- Ducastelle F., (1972)
 ONERA, Int.Reort.,no.144 (1972).
- Eifert H.J., Elschner B. and Buschow K.H.J., (1982)
 Phys.Rev.B25, no. 12 (1982) 7441.
- Eifert H.J., Elschner B. and Buschow K.H.J., (1984)
 Phys.Rev.B29, no. 6 (1984) 2905.
- Ernst H., Hagn E. and Zech E., (1979)
 Phys.Rev.B19 (1979) 4460.
- Esquinazi P., de La Cruz M.E., Ridner A. and de La Cruz-
 F., (1982)
 Solid State Com.44, no.6 (1982) 941.
- Frauenfelder H. and Steffen R.M., (1965)
 "Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy", vol.2,
 ed.K.Siegbahn, Amsterdam (1965) 997.
- Freeman A.J. and Watson R.E., (1965)
 Magnetism, vol.2A, ed.Rado and Suhl, Acad.Press, N.Y.
 (1965) 250.
- Friedt J.M., Maurer M., Sanchez J.P. and Durand J.,
 (1982)
 J.Phys.F: Met.Phys.12 (1982) 821.
- Frota-Pessôa S., (1983)
 Phys.Rev.B28, no.7 (1983) 3753.
- Garoche P., Calvayrac Y., Cheng W. and Veyssié J.J,

- (1982)
- J.Phys.F: Met.Phys.12 (1982) 2783.
- Garoche P. and Bigot J., (1983)
Phys.Rev.B28, no.12 (1983) 6886.
 - Ghafari M., Gouser U., Wagner H.G. and Naka M., (1982)
Nuclear Inst.and Methods 199 (1982) 197.
 - Gubler U.M., Indelekofer G., Delhafen P., Güntherodt
H.J. and Maruzzi U.L., (1985)
RQM V (1985) 971 (ed. Steeb and Warlimont).
 - Guimpel J. and de La Cruz F., (1982)
Solid State Com.44, no.7 (1982) 1045.
 - Hafner J., (1981)
Glassy Metals I (1981) 93, ed.Güntherodt y Beck.
 - Heubes P., Korn D., Shatz G. and Zibold G., (1979)
Phys.Lett.74A, no.3, 4 (1979) 267.
 - Heubes P., Korn D., Shatz G. and Zibold G., (1981)
"Nuclear and Electron Resonance Spectroscopies Applied
to Materials Science", ed. Kaufman and Shenoy
(Elsevier, N.Y., 1981) 385.
 - Holden T.M., Dugdale J.S., Hallam G.C. and Pavuna D.,
(1981)
J.Phys.F: Metal.Phys.11 (1981) 1737.
 - Hornbogen E. and Schmidt I., (1980)
"Liquid and Amorphous Metals", ed. Lüscher and Coufal,
1980 353.
 - Huang K.N., (1976)
Atomic and Nucl.Data Tables 18 (1976) 243.
 - Jaswal S.S. and Ching W.Y., (1982)

- Solid State Com. 42, no.4 (1982) 247.
- Johnson W.L., (1981)
Glassy Metals I, ed.H.J.Güntherodt and H.Beck
(Springer-Verlag, Berlin, 1981).
 - Kaufman E.N. and Vianden R.J., (1979)
Rev.of Modern Phys. 51, no.1 (1979) 161.
 - Kirkpatrick M.E., Smith J.F. and Larsen W.L., (1962)
Acta Cryst. 15 (1962) 894.
 - Klement W., Willens R.H. and Duwez, (1960)
Nature 187 (1960) 869.
 - Kneller E., Khan Y. and Gorres U., (1986)
Z.Metallkde. 77 (1986) 152.
 - Kóster U. and Herold U., (1981)
"Topics in Applied Physics", vol.46, Glassy Metals I,
ed. Güntherodt and Beck, 1981, 225.
 - Kubaschewski and von Goldbeck
"Atomic Energy", Part II: Phase Diagrams, 71.
 - Lamparter P., Steeb S. and Grallath E., (1983)
Z.Naturforsch. 38a (1983) 1210.
 - Levy-Yeyati A., Weissman M. and López García A.R.,
(1988)
a publicar en Phys.Rev.B.
 - Lines M.E., (1981)
J.of Non-Crystalline Solids 46 (1981) 1.
 - Liou S.H. and Chien C.L., (1987)
Phys.Rev. B35 (1987) 2443.
 - Lucken E.A.C., (1969)
"Nuclear Quadrupole Coupling Constants", Acad.Press,

- N.Y. (1969).
- Lundin C.E., McPherson D.J. and Hansen M., (1953)
Trans.AIME 197 (1953) 273.
 - Maurer M., Friedt J.M. and Sanchez J.P., (1982)
N.Instr.Methods 199 (1982) 219.
 - Maurer M., Friedt J.M and Krill G., (1983)
J.Phys.F: Met.Phys.13 (1983) 2389.
 - Maurer M. and Friedt J.M, (1986)
Hyp.Int.27 (1986) 135.
 - Mendoza-Zélis L.A., (1977)
Tesis (1977).
 - Mendoza-Zélis L.A., Damonte L.C., Bibiloni A.G.,
Desimoni J. and López García A.R., (1986)
Phys.Rev.B34, no.4 (1986) 2982.
 - Miedema A.R., De Boer F.R. and de Chatel P.F., (1973)
J.Phys.F: Met.Phys.3 (1973) 1558.
 - Miedema A.R., Boom R. and De Boer F.R., (1975)
J.of Less-Com.Met.41 (1975) 299.
 - Miedema A.R., (1979)
Z.Metallkde.70 (1979) 345.
 - Miedema A.R., De Boer F.R. and Boom R., (1981)
Physica 103 B+C (1981) 67.
 - Missell F.P., Frota-Pessôa S., Wood J., Tyler J. and
Keem J.E, (1983)
Phys.Rev.B27, no.3 (1983) 1596.
 - Mizoguchi T., Kudo T., (1978)
Proc.3^o Int.Conf.RQM (1978) 384.
 - Nevitt M.V. and Downey J.W., (1962)

- AIME Trans. 224 (1962) 195.
- Nguyen Manh D., Mayou D., Pavuna D., Cyrot-Lackmann F.
and Pasturel A., (1986)
Physica Scripta VolT13, (1986) 230.
 - Delhafen P., Hauser E. and Güntherodt H.J., (1979)
Phys.Rev.Lett.43, no.15 (1979) 1134.
 - Osquiguil E.F., Frank V.L.P. and de La Cruz F., (1985)
Solid State Com.55, no.3 (1985) 227.
 - Panissod P., (1985)
Hyp.Int.24-26 (1985) 607.
 - Panissod P., Aliaga Guerra D., Amamou A., Durand J.,
Johnson W.L., Carter W.L. and Poon S.J., (1980)
Phys.Rev.Lett.44 (1980) 1465.
 - Panissod P., Bakonyi I. and Hasegawa R., (1983)
Phys.Rev.B28, no.5 (1983) 2374.
 - Pasquevich A.F, Sánchez F.H., Bibiloni A.G., Desimoni
J. and López García A.R., (1983)
Phys.Rev.B27 (1983) 963.
 - Petrilli H.M. and Frota-Pessôa S., (1985)
J.Phys.F: Met.Phys.15 (1985) 2307.
 - Piecuch M. and Janot C., (1976)
J.de Physique, 37 Colloq.6 (1976) 359.
 - Piecuch M. and Janot C., (1977)
Hyp.Int.5 (1977) 69.
 - Predel , (1981)
Physica 103B+C (1981) 113.
 - Raghavan P., Kaufman E.N., Raghavan R.S., Ansaldo E.J.
and Naumann R.A., (1976)

- Phys.Rev.B13 (1976) 2835.
- Rao C.N.R. and Rao K.J., (1978)
 'Phase Transitions in Solids' (ed.Mc.Graw Hill, Great
 Britain, 1978).
 - Sadoc A., Flank A.M., Raoux D. and Lagarde P., (1982)
 J.de Physique, 43 Colloq.9 (1982) 43.
 - Sadoc A., Calvayrac Y., Quivy A., Harmelin M. and Flank
 A.M., (1984)
 J.of Non-Crystalline Solids 65 (1984) 109.
 - Sakurai Y., Kanazawa I., Watanabe Y., Nanao S. and
 Iwashita T., (1986)
 J.Phys.F:Met.Phys.16 (1986) L265.
 - Samwer K. and Löhneysen H., (1982)
 Phys.Rev.B26, no. 1 (1982) 107.
 - Schulz R., Lee N.L. and Clemens B.M., (1986)
 Mat.Res.Soc.Symp.Proc. vol.58 (1986) 87.
 - Steiner P., Schmidt M. and Hüffner S., (1980)
 Solid State Com.35 (1980) 493.
 - Tebbe J. and Samwer K., (1986)
 Z.Phys.B, Condensed Matter 63 (1986) 163.
 - Tenhover M. and Johnson W.L., (1983)
 Phys.Rev.B27 (1983) 1610.
 - Thomé L., Bernas H., Heubes P., Deicher M. and
 Recknagel E., (1982)
 Nuclear Inst.and Methods 199 (1982) 431.
 - Turnbull D., (1969)
 Contemp.Phys.10 (1969) 473.
 - Tutzauer H., Esquinazzi P., de La Cruz M.E. and de La

- Cruz F., (1980)
Rev.Sci.Instrum.51 (1980) 546.
- Varma C.M. and Dynes R.C., (1986)
"Superconductivity in d and f-band metals",
ed.D.H.Douglas (Plenum, New York, 1976).
- Vianden R., (1983)
Hyp.Int.15/16 (1983) 1081.
- Wagner C.N.J. and Lee D., (1980)
J.de Physique, 41 Colloq.8 (1980) 242.
- Waseda Y. and Masumoto T., (1975)
Z.Physik B21 (1975) 235.
- Watson R.E., Gossard A.C and Yafet Y., (1965)
Phys.Rev.140 (1965) A375.
- Wodnieka B., Wodnieki P., Krolas K. and Thomé L.,
(1986)
J.Phys.F: Met.Phys.16 (1986) 1629.
- Wyckoff R.W.G., (1965)
Crystal Structures, vol.I (1965) 350.
- Zener C., (1949)
J.of Appl.Phys.20 (1949) 950.