

740 390

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

División de Estudios de Posgrado

ESTRUCTURA Y PROPIEDADES ELECTRONICAS DE

CuZr_2 AMORFO.

TESIS

Que para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS (Fisicoquímica)

p r e s e n t a

MARIA DEL CARMEN DE TERESA MARTIN DEL CAMPO.

- 1985 -



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

PRESIDENTE Dra. Julia Tagüeña
1er. VOCAL Dr. Andoni Garritz
Secretario Dr. Auster Valderrama
Suplente Dr. Germund Höjer
Suplente Dra. Carmen Varea

Asesor del tema: Dr. Jaime Keller

Lugar donde se desarrollo el tema:

Departamento de Química Teórica

División de Estudios de Posgrado

Facultad de Química

Universidad Nacional Autónoma de México.

RESUMEN.

En este trabajo se revisan las propiedades de metales amorfos en forma especial sus propiedades electrónicas. Se presenta un análisis del método empleado para estudiar su estructura atómica. El método de cúmulos en materia condensada se utiliza para el cálculo de la estructura electrónica de estos materiales, el ejemplo empleado en este trabajo es la aleación CuZr_2 . Los resultados obtenidos con el método mencionado para este material se comparan con los resultados experimentales disponibles.

A review of the properties of amorphous metals is presented in this work, mainly the electronic properties. The method used for the study of the atomic structure is described. The cluster method in condensed matter is applied to calculate the electronic structure of these systems, the alloy CuZr_2 was used as an example. The results obtained are compared with the available experimental results.

C A P I T U L O I .

Generalidades de Metales Amorfos.

La primera síntesis de un metal amorfo que llamó fuertemente la atención de los científicos de materiales ocurrió en 1960 cuando Klement, Willens y Duwez⁽¹⁾ reportaron que una aleación líquida de Au-Si, si se "apagaba" a la temperatura del nitrógeno líquido, formaba un sólido amorfo. Desde 1960 un gran número de aleaciones diferentes se han preparado como metal amorfo y el interés científico y tecnológico por estos materiales ha adquirido niveles muy altos, como se puede ver por el gran número de conferencias sobre este tema y la gran cantidad de publicaciones en este campo.

Un buen punto para iniciar cualquier discusión sobre vidrios metálicos es la definición de este término. "Vidrio", en el sentido original, denota un sólido amorfo (esto es un sólido no cristalino que carece de periodicidad a largo alcance en su arreglo atómico) que ha sido preparado por enfriamiento del líquido correspondiente. En contraste con la cristalización del líquido, donde el cristal sólido coexiste con y crece dentro del líquido, la solidificación al estado vítreo es homogénea y ocurre durante un intervalo de temperaturas. "Metálico", por supuesto, significa lo que normalmente se entiende: un metal amorfo tiene una conductividad similar en magnitud a la del metal sólido y líquido y una apariencia (brillo) típica de metal. Una inspección cualitativa somera no permite distinguir entre un metal amorfo y un metal común.

CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES.

Como mencionaba anteriormente, la falta de periodicidad atómica es la característica principal que distingue a un metal amorfo. Como consecuencia de esto, los patrones de difracción de metales amorfos contienen solo una serie de máximos anchos en contraste con las

líneas que se observan en materiales cristalinos. Generalmente los patrones de difracción de metales amorfos son cualitativamente similares unos a otros y a los de los metales líquidos, los datos de difracción de metales amorfos proveen solo información estadística de la estructura atómica. La información estructural disponible se encuentra contenida en la función de distribución radial, $4\pi r \rho_0 g(r)$, que es la densidad radial de átomos promediada sobre todos los átomos y de la cual hablaremos más en detalle en el siguientes capítulo. Dicha función de distribución radial (FDR) es muy útil en la evaluación de modelos estructurales y en la determinación de la naturaleza del orden a corto alcance, reflejado en la forma del primer pico (Fig. 1-1).

Como la configuración atómica presente en un metal amorfo no puede ser determinada directamente como en el caso de los materiales cristalinos, el investigador tiene que tratar de inferir la estructura por comparación de los datos experimentales con aquellos calculados a partir de modelos.

CARACTERISTICAS TERMICAS.

El comportamiento térmico de los metales amorfos puede ser dividido en dos categorías: la asociada únicamente con la estructura amorfa y la relacionada a los efectos de cristalización.

La Fig. 1-2 muestra esquemáticamente el comportamiento del calor específico. El incremento súbito del calor específico del vidrio bajo calentamiento, ΔC_p , es la manifestación térmica de la transición vítrea. La temperatura de vitrificación, T_g , se define generalmente como el punto de inflexión del C_p ascendiente. Este compor-

tamiento se ha observado para muchos metales amorfos; de hecho, los primeros reportes de este comportamiento⁽²⁾ fueron el punto de apoyo mas fuerte para la suposición de que las nuevas estructuras producidas eran en verdad vidrios.

La temperatura de la transición vítrea no es una constante del material sino una función de las condiciones experimentales; o sea bajas (altas) velocidades de enfriamiento moverán T_g a bajas (altas) temperaturas. A cada velocidad de enfriamiento el vidrio se "congelará" en un estado de energía interna diferente, indicando que, al igual que la transición vítrea, el estado de un vidrio depende de las condiciones experimentales. La T_g ideal es aquella a la cual la transición ocurre bajo un enfriamiento infinitamente lento.

Como el vidrio está en un estado de no equilibrio, el templeado puede también producir cambios en el estado interno del material amorfo. Muchas de las propiedades físicas de los metales amorfos -principalmente su comportamiento mecánico y magnético⁽³⁾- cambian bajo templeado a temperaturas y tiempos que producen cristalizaciones no detectables. Esto puede presentar serias dificultades cuando se tratan de caracterizar las propiedades físicas de un metal amorfo, ya que debido a la naturaleza de los métodos de preparación estandar se pueden obtener muestras con una historia térmica incierta.

Siendo metaestables, los metales amorfos cristalizarán con la combinación adecuada de tiempo y temperatura; la Fig. 1-3 muestra la curva de la transición tiempo-temperatura del $Pd_{80}Si_{20}$ ⁽⁴⁾.

PREPARACION.

Con la excepción de algunas composiciones especialmente estables, la mayor parte de los metales amorfos conocidos se han obtenido "apagando" los líquidos correspondientes solo a velocidades de enfriamiento relativamente altas (10^5 °K/seg o mayores). Para esto se requiere que cualquier proceso de enfriamiento provea tanto un coeficiente de transferencia de calor suficientemente alto en la intercara del metal líquido y el medio enfriador, así como una sección transversal del metal lo suficientemente delgada como para que el calor pueda ser conducido fuera del metal en el corto tiempo que se requiere. Como el calor transferido del fundido a los gases y líquidos es generalmente más bajo que el transferido a los sólidos, la mayoría de las técnicas han empleado sustratos metálicos. Una amplia variedad de procesos que emplean este principio se han desarrollado a la fecha y han resultado ser técnicas de preparación con costos relativamente bajos (1,5,6).

La técnica mas empleada se conoce como hilado del fundido (melt spinning). En ésta, una corriente del metal fundido se dirige a un sustrato que se mueve rápidamente; el producto final generalmente es un listón con 20 a 100 μm de espesor y la velocidad de producción es del orden de 2000 m/min. (7)

Otras técnicas empleadas son las de depositación atómica (7), chisporroteo, evaporación al vacío, condensación sobre un sustrato y depositación electrolítica (8,9,10).

CRITERIOS DE TENDENCIA DE FORMACION DE VIDRIOS Y COMPOSICIONES FORMADORAS DE VIDRIOS.

Cohen y Turnbull (11) propusieron que todo líquido podría formar

un vidrio bajo enfriamiento si la cristalización en una o mas fases no intervenía. Sin embargo la experiencia ha sugerido que la cristalización ocurrirá siempre en una solidificación en equilibrio, y que no hay formadores de vidrios, en un sentido absoluto, excepto para ciertas condiciones experimentales donde los valores críticos se determinan por los parámetros cinéticos del problema.

Las condiciones termodinámicas que favorecen al líquido en relación con el (los) sólido(s) cristalino(s) y las condiciones cinéticas que inhiben la cristalización, hacen crecer la Tendencia de Formación del Vidrio (TFV). Esto fija los pasos a seguir para buscar las condiciones favorables para la formación y retención del vidrio. Estos son de tres tipos relacionados entre sí: termodinámicos, cinéticos y factores de procesamiento.

Algunas cantidades termodinámicas relevantes son la temperatura de fusión, T_f ; el calor de vaporización ΔH_v ; y las energías libres de todas las fases presentes y potenciales, tales como las del fundido y las estables y metaestables de los elementos y la aleación⁽¹²⁾. Los parámetros cinéticos son: la viscosidad del fundido, η ; la temperatura de transición vítrea, T_g ; y la velocidad de nucleación homogénea, I_n ⁽¹³⁾. Por supuesto estos parámetros dependen de las características energéticas del sistema tales como orden de unión, direccionalidad del enlace, etc. Los parámetros del proceso bajo control completo o parcial son la velocidad de enfriamiento T ; el intervalo de temperatura de superenfriamiento, $\Delta T_s = T_f - T$; y la velocidad de nucleación heterogénea que es función de la pureza del fundido y la preparación de la superficie de apagado.

Un parámetro simple que ha resultado especialmente útil para

expresar la T_{FV} es la temperatura de transición vítrea reducida $T_{gr} = T_g/T_f$. Valores altos de T_{gr} obviamente favorecen la formación del vidrio, para los vidrios metálicos conocidos se han observado valores de $T_{gr} > 0.45$ (98). El valor más alto de T_{gr} observado es de cerca de 0.65. La temperatura crítica de enfriamiento T_c es un importante parámetro de procesamiento.

Los sistemas que fácilmente forman vidrios se pueden clasificar en varios grupos en función de los elementos que forman las aleaciones.

El primer grupo es del sistema metal-metaloide, $T^2_{1-x}X_x$, donde T^2 puede ser Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Au ó Pt y X es B, C, Si, Ge ó P, generalmente con valores para X entre 0.15 y 0.25. T y X pueden ser combinaciones de elementos de cada grupo, esto generalmente incrementa la TFV. En la Fig. 1-4 se muestra diagrama de fases de un sistema perteneciente a este grupo.

El segundo grupo es el de sistemas metal de transición-metal de transición $T^1_{1-x}T^2_x$, donde T^1 es del grupo Fe, Co, Ni, Rh ó Pd y Cu; aquí $x = 0.3 - 0.65$ dependiendo del sistema. La Fig. 1-5 muestra el diagrama de fases de un ejemplo de estos sistemas.

Recientemente se han reportado metales amorfos formados por tierra rara-metal de transición al igual que metales amorfos de elementos puros.

Esta clasificación de los vidrios metálicos basada en la naturaleza del enlace químico de los elementos constituyentes es relevante para analizar las propiedades electrónicas de estos materiales; sin embargo se puede hacer una clasificación más fina para poder efectuar un análisis más detallado. Otro de los intentos por clasificar a los metales amorfos fue realizado por Mizutani (34), esta clasifi-

ción se realiza en términos de sus estados magnéticos de los cuales los estados electrónicos y las propiedades de transporte dependen fuertemente. En esta clasificación se dividen a los metales amorfos en cinco grupos de acuerdo al decrecimiento del orden magnético; esta clasificación se presenta en la Tabla 1-1.

TABLA 1 - 1

| GRUPO | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-----------------------------|--|--|--|--|--|
| Estado Magnético | Ferromagnetismo | Ferromagnetismo débil | Vidrios de Spín | Paramagnetismo | Paramagnetismo débil o Diamagnetismo |
| Metal-Metal | Fe-Au Fe-Ni-Zr Fe-Co-Zr | Ni-Y, Fe-Zr Fe-Hf, Ni-Dy Ni-Ho | | Cu-Zr Cu-Ti Nb-Ni | Mg-Zn, Mg-Cu Ag-Cu-Mg Ag-Cu-Al |
| Metal - Metaloide | Fe-B, Fe-P Co-B Fe ₄₀ Ni ₄₀ P ₁₄ B ₆ | | Pd-Si-(Mn) Pd-Si-(Cr) Fe _x Ni _{80-x} P ₁₆ B ₄ (0 x 5) | Ni-Pd-P Ni-Pt-P Ni-P | Pd-Si Ag-Cu-Ge Ag-Cu-Si Ag-Cu-Sb |
| Propiedades Características | 1.- T _c 300K 2.- mínimo en la resistividad 300K | 1.- T _c = 10 50K 2.- Resistividad anómala a T _c . | 1.- Ley de Curie-Weiss | 1.- independiente de la temperatura. 2.- 10 ⁻⁴ - 10 ⁻⁵ emu/mol 3.- R _H positivo o negativo. | 1.- independiente de la temperatura. 2.- R _H negativo 3.- R _H independiente de temp. 4.- 10 ⁻⁷ (10 ⁻⁶ - 10 ⁻⁷) emu/mol. |

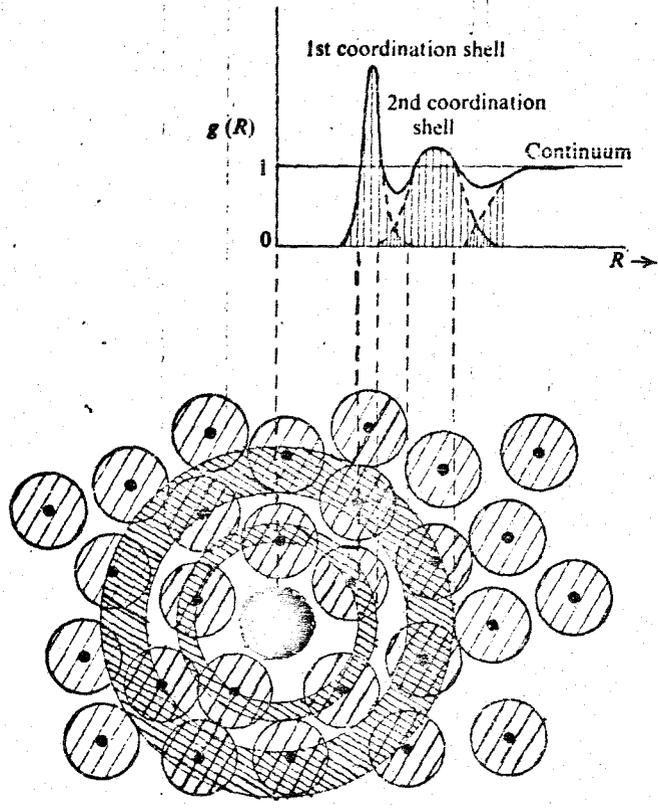


fig. 1-1

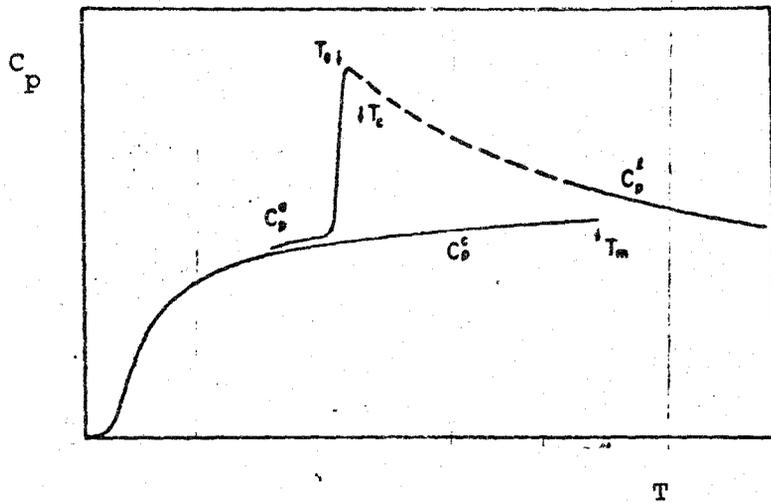


fig. 1-2

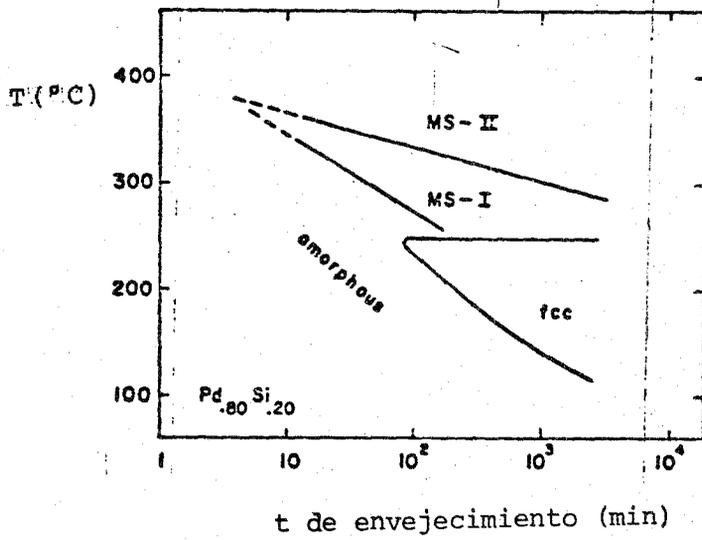
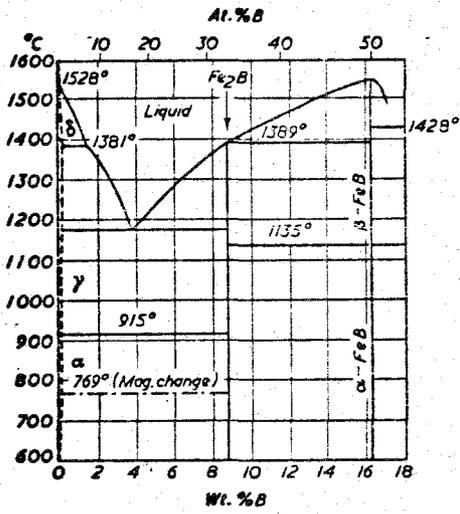
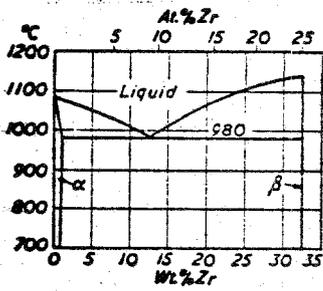


fig. 1-3



B-Fe

fig. 1-4



Cu-Zr

fig 1-5

C A P I T U L O I I .

Estructura de Metales Amorfos. .

En 1947 mediante un proceso de electrólisis se preparó el llamado Niquel "Kaningen" (14). La reducción de acetato o sulfito de níquel por hipofosfito de sodio daba níquel depositado que tenía de 10 a 25% de fósforo. La misma técnica electrolítica se puede emplear y adaptar fácilmente para producir las aleaciones Ni-P, Co-P, Pd-P y Fe-P amorfas.

En 1963 Duwez y Crewdon (15) obtuvieron una muestra de $Pd_{80}Si_{20}$ amorfo mediante la técnica de "splat cooling" que consiste en el apagado muy rápido del líquido, a una velocidad de alrededor de 10^7 grados por segundo. Los diagramas de rayos X revelaron patrones casi idénticos para Ni-P y Pd-Si amorfos no obstante que esas aleaciones se obtuvieron mediante el empleo de dos técnicas diferentes.

Desde esas fechas, numerosos sistemas amorfos se han obtenido empleando muy diversas técnicas y todos presentan el mismo patrón de difracción. Si se hacen aleaciones de metales de transición con no metales tales como B, P, Si y también con tierras raras se pueden producir un gran número de amorfos.

En 1970 se reconocieron otros materiales que tenían el mismo patrón de difracción: los metales puros si se condensaban del vapor sobre un sustrato de He (16,17).

La característica común de estos patrones de difracción es la presencia de un hombro en el segundo pico. La Fig. 2 - 1 muestra la función de interferencia de varios sistemas y la obtenida empleando el modelo politetraédrico (18).

Usualmente la estructura amorfa se define con aquel patrón en el que hay orden atómico a corto alcance y sin orden a largo alcance.

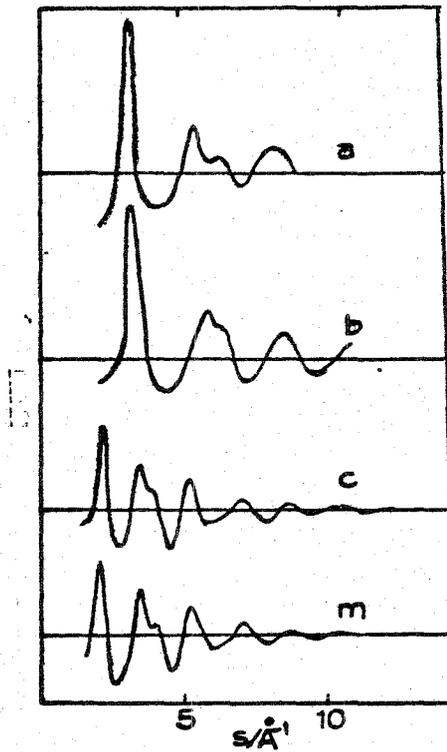


Fig. 2-1 Función de Interferencia de
 Co amorfo puro (a)
 $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ amorfo (b)
 Cúmulos de argón en el vacío (c)
 Modelo politetraédrico (m)

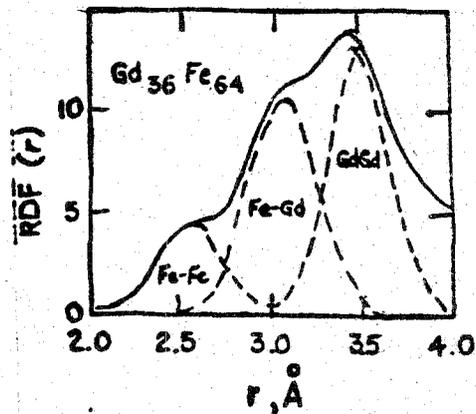


Fig. 2-2

Como se mencionó en el capítulo anterior, en amorfos lo que se puede medir es la función de distribución radial (FDR) $g(R)$.
¿Qué podemos saber a partir de $g(R)$?

Como se puede ver en la Fig. 1 - 1 se tienen ciertos rasgos que pueden ser interpretados físicamente. $g(R)$ debe de ser cero hasta una distancia igual al radio del core de un átomo y entonces crecer hasta formar un pico a alguna distancia R_0 . Esta distancia se identifica como el radio de la 1a. esfera de coordinación, primeros vecinos del átomo y el área bajo este pico.

$$z = \int_{\text{1er. pico}} g(R) 4\pi R^2 dR$$

es el número de coordinación de la estructura, así si suponemos un enlace tetrahédrico entonces el número de primeros vecinos deberá ser 4. De forma similar el siguiente pico proviene de la 2a. esfera de coordinación o 2os. vecinos, etc. Pero el número de coordinación no se define con precisión⁽¹⁹⁾ y el número de átomos en cada capa es más y más incierto a medida que los picos se ensanchan, mezclándose unos con otros y se vuelve continuo cuando $g(R) \rightarrow 1$. Por propósitos de teoría es conveniente emplear la función de correlación

$$h(R) \equiv g(R) - 1$$

El intervalo de orden, L , se define empíricamente como la distancia a la cual $h(R) \approx 0$ para $R > L$.

Como podemos observar esos rasgos generales de la función de distribución radial surgen en forma natural del modelo de red

aleatoria. En una red tetrahédrica por ejemplo, la primera y segunda capas de vecinos son idénticas en distancia y número de vecinos que las de la red del diamante pero la rotación del tetraedro varía la distancia de los terceros vecinos (Fig.2 - 3), esto nos da una explicación simple de la pérdida de picos en la función de distribución radial cuando pasamos del cristal al amorfo.

Como una aproximación, los primeros picos calculados a partir de un modelo propuesto se pueden comparar con el dato experimental para valorar el modelo y determinar los parámetros del modelo que producen el mejor ajuste, por ejemplo en un modelo de empaquetamiento denso de esferas duras (EDED) el parámetro sería el tamaño de dichas esferas. Un elemento muy poderoso es calcular la función de distribución de pares de los componentes empleando radiaciones diferentes para las cuales los elementos de una aleación darían distintos patrones de dispersión; esta información es especialmente útil como una guía en la construcción de modelos ya que a partir de ésta se pueden determinar las coordenadas atómicas, las que a su vez pueden emplearse para estudiar propiedades físicas.

Como un ejemplo adicional de la información que se puede obtener a partir de esta función, la Fig. 2 - 2 muestra el primer pico de la FDR del sistema $Gd_{36}Fe_{64}$ amorfo⁽²⁰⁾, en el cual las distancias interatómicas y los factores de la dispersión fueron especialmente favorables y permitieron la separación de las contribuciones Fe-Fe, Gd-Gd y Gd-Fe sin recurrir al uso de radiaciones diferentes, dando las distancias interatómicas correspondientes y los números de coordinación.

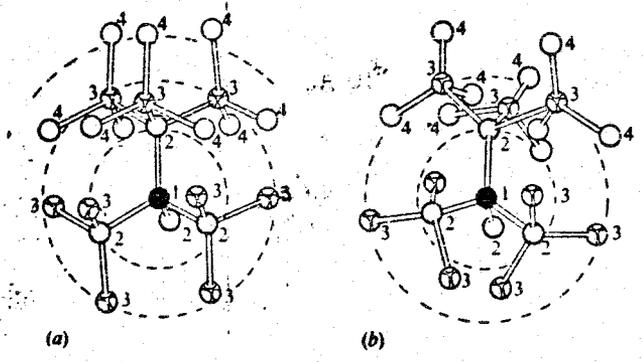


fig. 2 - 3

Estudios por Difracción de Estructuras Amorfas.

El trabajo básico para un análisis de difracción de amorfos ha sido desarrollado por Debye. El supuso que todas las direcciones interatómicas estaban isotrópicamente distribuidas.

La amplitud dispersada por cada átomo

$$f_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}$$

en donde f_i es el factor de forma o de dispersión de un átomo, \mathbf{k} el vector de onda de la onda dispersada y \mathbf{r}_i la posición del átomo i . El factor de forma f_i involucra el número y distribución de los electrones del átomo así como la longitud de onda y el ángulo de dispersión de la radiación.

La energía total dispersa es:

$$I = \sum_i \sum_j f_i f_j e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}$$

6

$$I = \sum_i \sum_j f_i f_j \cos(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_{ij})$$

en donde \mathbf{r}_{ij} es la distancia entre los átomos i y j . Si tomamos ahora en cuenta la hipótesis de Debye y promediamos en todas direcciones tenemos que

$$I = \sum_i \sum_j f_i f_j \frac{\text{sen } K r_{ij}}{K r_{ij}}$$

si $i = j$

$$I_{i=j} = N \bar{f}^2$$

donde

$$\bar{f}^2 = \sum_i f_i^2 / N$$

entonces

$$I = N\bar{f}^2 + \sum_{i \neq j} \sum_j f_i f_j \frac{\text{sen } Kr_{ij}}{Kr_{ij}}$$

en el caso de estructuras amorfas monoatómicas $f_i = f_j$ entonces

$$I = Nf^2 + f^2 \sum_{i \neq j} \sum_j \frac{\text{sen } Kr_{ij}}{Kr_{ij}}$$

si todos los átomos tienen el mismo orden local la sumatoria no depende de j y tenemos que

$$I = Nf^2 \left(1 + \sum_{i \neq j} \frac{\text{sen } Kr_{ij}}{Kr_{ij}} \right)$$

Por otro lado la función de interferencia que es el cociente de la intensidad de dispersión medida sobre el promedio de los cuadrados de los factores de dispersión es

$$i(K) = \frac{1}{Nf^2} (I(K) - 1)$$

que es característica de la estructura. Sustituyendo $I(K)$ tenemos

$$i(K) = \frac{1}{Nf^2} \sum_{\ell} \frac{\text{sen } Kr_{\ell}}{Kr_{\ell}}$$

en donde ℓ se extiende sobre todas las distancias interatómicas.

En el caso de una aleación (compuesta por más de un tipo de átomos) se puede definir un conjunto de funciones de interferencia parciales, características de la distribución relativa de los diferentes tipos de átomos.

Describamos a continuación el caso de una aleación binaria en la cual tenemos C_1N átomos de tipo 1 y C_2N átomos de tipo 2 cuyos factores de dispersión son f_1 y f_2 respectivamente, entonces la energía total dispersada será

$$I = N(C_1f_1^2 + C_2f_2^2) + f_1^2 \sum_{i \neq j} \frac{\text{sen } Kr_{ij}}{Kr_{ij}} + f_2^2 \sum_{i \neq n} \frac{\text{sen } Kr_{in}}{Kr_{in}} + 2f_1f_2 \sum_{i \neq 1} \frac{\text{sen } Kr_{2n}}{Kr_{2n}}$$

podemos introducir ahora las funciones

$$y_{11} = \frac{1}{NC_1^2} \sum_{i \neq j} \frac{\text{sen } Kr_{ij}}{Kr_{ij}}$$

$$y_{22} = \frac{1}{NC_2^2} \sum_{i \neq n} \frac{\text{sen } Kr_{in}}{Kr_{in}}$$

$$2y_{12} = \frac{2}{NC_1C_2} \sum_{i \neq n} \frac{\text{sen } Kr_{in}}{Kr_{in}}$$

y_{11} dependerá de la distribución de átomos de tipo 1, y_{22} de la de átomos de tipo 2 y y_{12} de la distribución relativa de átomos de tipo 1 y 2. Entonces la intensidad total dispersada se puede escribir como

$$I = N(C_1f_1^2 + C_2f_2^2) + NC_1^2f_1^2y_{11} + NC_2^2f_2^2y_{22} + NC_1C_2f_1f_2y_{12}$$

Si introducimos el término

$$I_{FL} = N(C_1f_1^2 + C_2f_2^2) = N(C_1f_1 + C_2f_2)^2$$

que se conoce como dispersión de Laue tenemos que

$$I = I_{FL} + N(C_1f_1 + C_2f_2)^2 + NC_1^2f_1^2y_{11} + NC_2^2f_2^2y_{22} + 2NC_1C_2f_1f_2y_{12}$$

y la función de interferencia se define como

$$I = \frac{I - I_{FL}}{N(C_1 f_1 + C_2 f_2)^2}$$

sustituyendo la expresión de la energía total dispersada, tenemos entonces que

$$I = 1 + \frac{C_1^2 f_1^2}{(C_1 f_1 + C_2 f_2)^2} Y_{11} + \frac{C_2^2 f_2^2}{(C_1 f_1 + C_2 f_2)^2} Y_{22} + \frac{2C_1 C_2 f_1 f_2}{(C_1 f_1 + C_2 f_2)^2} Y_{12}$$

las funciones Y_{11} , Y_{22} y Y_{12} reciben el nombre de funciones de interferencia parciales.

Analizaremos primero el caso de difracción por una muestra monoatómica. Como se recuerda la función de interferencia monoatómica era

$$I(K) = 1 + \frac{1}{Nf^2} \sum_{i \neq j} f \frac{\text{sen } Kr_{ij}}{Kr_{ij}}$$

la suma tendrá $N(N-1)$ términos r_{ij} si tomamos todas las distancias entre un átomo que se toma como origen y todos los demás y tomando sucesivamente todos los átomos como origen.

Introduciendo una densidad local $\rho(r)$ que será igual al número de átomos por unidad de volumen a la distancia r del origen. El número de átomos en una cáscara esférica de espesor dr será $4\pi r^2 \rho(r) dr$ y llamamos ρ_0 a la densidad media.

Si suponemos que $\rho(r)$ no depende de la elección del átomo considerado como origen podemos reemplazar la suma en la expresión para la función de interferencia por una integral y tenemos que

$$I(K) = 1 + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\text{sen } Kr}{Kr} dr.$$

Si se introduce ρ_0

$$I(K) = 1 + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 (\rho(r) - \rho_0) \frac{\text{sen } Kr}{Kr} dr + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho_0 \frac{\text{sen } Kr}{Kr} dr$$

la segunda integral representa la difusión por un objeto idéntico en forma a la muestra pero con densidad homogénea ρ_0 . Esta integral solo será una contribución importante cuando $K < \frac{1}{R}$ en donde R es la dimensión media de la muestra con una muestra de dimensión aproximada de 10^7Å , K tendría que ser menor que 10^{-7}Å , esto implica que la longitud de onda de la radiación tendría que ser del orden de $6 \times 10^7 \text{Å}$ por lo que es inobservable para una muestra amorfa.

Si se introduce la probabilidad de encontrar un átomo a la distancia r $P(r) = \rho(r)/\rho_0$ entonces la función de interferencia tiene la forma

$$I(K) = 1 + \frac{4\pi\rho_0}{K} \int_0^{\infty} r (P(r) - 1) \text{sen } Kr dr$$

se introducen las funciones

$$g(r) = r(P(r) - 1)$$

$$a(K) = K(I(K) - 1)$$

entonces

$$I(K) = 1 + \frac{4\pi\rho_0}{K} \int_0^{\infty} g(r) \text{sen } Kr dr$$

$$(I(K) - 1) = \frac{4\pi\rho_0}{K} \int_0^{\infty} g(r) \text{sen } Kr dr$$

$$a(K) = 4\pi\rho_0 \int_0^{\infty} g(r) \text{sen } Kr dr$$

$a(K)$ es la transformada de Fourier de $g(r)$ conocida como factor de estructura, la cual podemos expresar como

$$g(r) = \frac{1}{2\pi^2\rho_0} \int_0^{\infty} a(K) \text{sen } Kr dK$$

$g(r)$ es la función de distribución radial.

En el caso de una aleación binaria se tenía

$$I(K) = 1 + \frac{C_1 f_1^2}{(C_1 f_1 + C_2 f_2)^2} Y_{11} + \frac{C_2 f_2^2}{(C_1 f_1 + C_2 f_2)^2} Y_{22} + \frac{2C_1 C_2 f_1 f_2}{(C_1 f_1 + C_2 f_2)^2} Y_{12}$$

Si $\rho_{\alpha\beta}(r)$ es el número de átomos de tipo β a la distancia r de un átomo de tipo α por unidad de volumen

$$Y_{11} = \frac{1}{C_1} \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho_{11}(r) \frac{\text{sen } Kr}{Kr} dr$$

y

$$Y_{12} = \frac{2}{C_1 C_2} \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho_{12}(r) \frac{\text{sen } Kr}{Kr} dr$$

La probabilidad de encontrar un átomo β a la distancia r de un átomo α es

$$P_{\alpha\beta}(r) = \frac{\rho_{\alpha\beta}(r)}{\rho_0}$$

Si $r \rightarrow \infty$ entonces $P_{\alpha\beta} \rightarrow C_{\beta}$ y

$$P_{\alpha\beta}(r) = \frac{P_{\alpha\beta}(r)}{C_{\beta}} \rightarrow 1$$

sustituyendo las expresiones anteriores en la expresión para la función de interferencia de un sistema binario tenemos

$$I(K) = 1 + \frac{4\pi\rho_0}{K} \left[\frac{C_1 f_1^2}{(C_1 f_1 + C_2 f_2)^2} \int_0^\infty r \{ P_{11}(r) - 1 \} \text{sen } Kr dr + \frac{C_2 f_2^2}{(C_1 f_1 + C_2 f_2)^2} \int_0^\infty r \{ P_{22}(r) - 1 \} \text{sen } Kr dr + \frac{2C_1 C_2 f_1 f_2}{(C_1 f_1 + C_2 f_2)^2} \int_0^\infty r \{ P_{12}(r) - 1 \} \text{sen } Kr dr \right]$$

en forma análoga al caso monoatómico se introducen las funciones parciales

$$a_{\alpha\beta}(K) = K y_{\alpha\beta}(r)$$

$$g_{\alpha\beta}(r) = r (P_{\alpha\beta}(r) - 1)$$

sustituyendo la $y_{\alpha\beta}(r)$

$$a_{\alpha\beta}(K) = 4\pi\rho_0 \int_0^\infty r P_{\alpha\beta}(r) \text{sen } Kr dr$$

y

$$a_{\alpha\beta}(K) = 4\pi\rho_0 \int_0^\infty g_{\alpha\beta}(r) \text{sen } Kr dr$$

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{1}{2\pi^2\rho_0} \int_0^\infty a_{\alpha\beta}(K) \text{sen } Kr dr$$

$g_{\alpha\beta}(r)$ es la función de distribución radial parcial que permite realizar para aleaciones binarias los estudios mencionados al inicio de este capítulo.

C A P I T U L O I I I .

Método Empleado Para el Cálculo de la
Estructura Electrónica.

METODO.

Los estudios más recientes de fotoemisión de amorfos que contienen metales de transición revelan una serie de estructuras dependientes de la composición de estos sistemas en sus espectros electrónicos^(21,22,23,24). Algunas características de estos espectros están claramente relacionadas con la naturaleza del enlace y por lo tanto a la capacidad para formar vidrios que tienen esta interesante clase de aleaciones⁽²⁵⁾.

Evidentemente, para interpretar estos experimentos es necesario una teoría cuantitativa de la estructura electrónica de los metales amorfos de metales de transición. Desafortunadamente dicha teoría no es fácil de desarrollar ya que ninguna de las simplificaciones usuales que se introducen para tratar estructuras cristalinas, se puede emplear para hacer este problema manejable. Recientemente se ha sugerido⁽²⁶⁾ que bajo estas circunstancias los cálculos con el método de cúmulos pueden ser de gran utilidad para explicar las características principales de la estructura electrónica de metales amorfos.

La idea básica del método de cúmulos es la de representar una muestra infinita de materia condensada por un número finito de átomos. A costa de esta drástica simplificación se gana la posibilidad de realizar cálculos realistas para los átomos que se retienen sin ninguna restricción sobre la clase de arreglo que se quiera considerar. Es esta libertad la que hace esta aproximación relevante para el problema de metales amorfos. La utilidad de esta clase de trabajo depende en estudiar aquellas características que no se vean fuertemente influenciadas por el tamaño finito del cúmulo.

El método de cúmulos con dispersión múltiple que empleamos para el estudio de amorfos ha sido utilizado para el estudio de metales líquidos^(27,28,29) con excelentes resultados, tomando en cuenta las similitudes estructurales entre líquidos y metales amorfos, se decidió emplear este método para el estudio de estos materiales.

CALCULO DEL POTENCIAL.

Como se verá más adelante, es necesario para el uso de las ecuaciones de dispersión múltiple resolver la ecuación de Schroedinger de una partícula en cada celda y para resolver esta ecuación es necesario suponer un potencial para incluirlo en el hamiltoniano.

El potencial se construye esféricamente simétrico dentro de las esferas que representan a cada átomo y constante fuera de ellas. El potencial en los núcleos es muy semejante al del átomo aislado, este se construye por la superposición de las densidades de carga del átomo libre, la cual se obtiene empleando un programa de estructura electrónica atómica⁽³⁰⁾ autoconsistente, relativista y con intercambio estadístico.

El cúmulo que se construye para el cálculo del potencial consta de un número N de capas, la primera de las cuales contiene solo al átomo central; este cúmulo se construye con las siguientes características:

- 1.) Su configuración atómica debe de ser tal que su función de distribución se asemeje a la del metal amorfo que se estudia.
- 2.) El volumen por átomo debe ser, en promedio, igual al volumen por átomo calculado a partir de la densidad experimental.

3.) La composición de las N-capas debe ser la misma que la del sistema que se estudia.

El cúmulo construido de esta forma es esencialmente igual al que se emplearía para construir el potencial del sólido cristalino equivalente excepto por la densidad y posiblemente por el arreglo de los átomos en la parte central. Este cúmulo se emplea únicamente para la superposición de las densidades de carga atómicas sobre el átomo central para obtener su densidad de carga y la parte coulombica del potencial. Como solo necesitamos la parte esféricamente simétrica del potencial en el átomo central, el problema se simplifica porque solo se necesita el número de vecinos de cada capa y sus distancias al átomo central.

La densidad electrónica (ρ_o) obtenida del programa atómico se emplea para el cálculo del potencial atómico

$$V_o(r) = \frac{2Z}{r} - U_o(r) \quad (3.1)$$

en donde $U_o(r)$ es la contribución electrónica calculada resolviendo la ecuación de Poisson

$$\nabla^2 U_o(r) = - 8\pi\rho_o(r) \quad (3.2)$$

Para la superposición Matheiss⁽³¹⁾ recomienda superponer separadamente ρ_o y U_o para utilizar la densidad en el cálculo del potencial de intercambio. La superposición se efectúa mediante un desarrollo α de Löwdin⁽³²⁾, el problema consiste en expresar la densidad y el potencial de los átomos de las diversas capas de vecinos respecto a otro origen (núcleo del átomo central). La densidad del átomo central en el amorfo (ρ_s) y la parte coulombica de su potencial (V_s) se definen entonces:

$$\rho_s(r) = \rho_o(r) + \sum_{\text{vecinos}} \rho(r)$$

$$V_s(r) = V_o(r) + \sum_{\text{vecinos}} V(r)$$

El potencial total se obtiene sumando a la parte coulombica un potencial de intercambio estadístico (33)

$$V_{X_{\alpha\beta}} \left\{ \alpha + \beta G(\rho) \right\} \left\{ -6 \left(\frac{3}{8\pi\rho} \right)^{1/3} \right\}$$

en donde $G(\rho)$ es el funcional de la densidad electrónica

$$G(\rho) = \frac{1}{\rho^{2/3}} \left\{ \frac{4}{3} \left(\frac{\nabla\rho}{\rho} \right)^2 - \frac{2\nabla^2\rho}{\rho} \right\}$$

por lo que

$$V_{\text{tot}}(r) = V_c(r) + V_{X_{\alpha\beta}}(r)$$

el potencial dentro de las esferas se calcula como la diferencia entre el potencial total (V_{tot}) y el potencial promedio constante de la región entre las esferas llamado potencial intersticial (V_{int})

$$V_{\text{es}}(r) = V_{\text{tot}}(r) - V_{\text{int}}$$

para obtener V_{int} se toma una esfera centrada en el átomo central con un radio tal que permita que dentro de ésta queden al menos 50 átomos, a este radio lo llamamos r_{top} . El potencial coulombico promedio es

$$V_c = \frac{\int_0^{r_{\text{top}}} 4\pi r^2 V_c(r) dr - N_a \int_0^{r_i} 4\pi r^2 V_c(r) dr}{\frac{4}{3} \pi (r_{\text{top}}^3 - N_a r_i^3)}$$

en donde N_a es el número de átomos dentro de la esfera grande y r_i es el radio del átomo central. El potencial de intercambio es

$$\bar{V}_{X_\alpha} = - 6\alpha \left\{ \frac{3}{8\pi} \bar{\rho}_c(r) \right\}^{1/3}$$

en donde

$$\bar{\rho}_s(r) = \frac{Z - \int_0^{r_i} 4\pi r^2 \rho_s(r) dr}{\Omega - \frac{4}{3}\pi r_i^3}$$

y Ω es el volumen por átomo. Así el potencial promedio de la región intersticial es

$$V_{int} = \bar{V}_c + \bar{V}_{X_\alpha}$$

Una vez construido el potencial se resuelve la ecuación de Schrodinger para un solo electrón en cada celda, la ecuación de Schrodinger se resuelve con una variante del método Número⁽³²⁾, la región intersticial, en donde el potencial es constante, queda bien representada en términos de ondas planas. Como cada celda es un potencial esféricamente simétrico $V_{es}(r)$, de tamaño finito r_i , inmerso en un medio uniforme de potencial constante V_{int} , ésta puede ser caracterizada por sus corrimientos de fase $\eta_\ell(E)$. Entonces, el potencial $V_{es}(r)$ corre la fase de una onda esférica, de momento angular ℓ y energía

$$E = V_{int} = K^2$$

por una cantidad $\eta_\ell(E)$. Esto significa que la función radial $R_\ell(r; E)$ puede extenderse a la región intersticial como una combinación, corrida de fase de funciones de Bessel esféricas

$$R_\ell(r, E) = j_\ell(\kappa r) - \tan \eta_\ell(E) \eta_\ell(\kappa r) \quad r > r_i$$

El corrimiento de fase se puede definir algebraicamente igualando las derivadas logarítmicas (D_ℓ) en la superficie de la esfera o sea:

$$\tan \eta_\ell(E) = \frac{j'_\ell(\kappa r_i) - D_\ell(r_i, E) j_\ell(\kappa r_i)}{\eta'_\ell(\kappa r_i) - D_\ell(r_i, E) \eta_\ell(\kappa r_i)}$$

El siguiente paso es calcular la densidad de estados como función de la energía para ese conjunto de corrimientos de fase representativos del potencial. Esto se realiza utilizando la teoría de dispersión múltiple⁽¹⁰⁰⁾ para lo cual se elige un cúmulo representativo del material, es decir que tenga la misma composición que éste.

Primero se construye el propagador del cúmulo G^+ a partir del propagador en ausencia de potencial G_0^+ como

$$G_{LL}^+ = G_0^+ (1 - G_0^+ K_\ell)^{-1}$$

en donde K es la matriz de reactancia⁽²⁹⁾

$$K_\ell = - \frac{1}{\sqrt{E}} \tan \eta_\ell(E)$$

Como se sabe, la densidad de estados está dada en función de G^+ por

$$N(E) = - \frac{1}{\pi} \text{Im} \left[\text{Tr} \{ G^+(E) \} \right]$$

sin embargo en nuestros métodos procedemos de manera diferente, se calcula el propagador para un cúmulo de un solo centro g^+ , esto con el fin de poder introducir los coeficientes de dispersión

múltiple^(35,36,37) CDM. Los CDM se definen como el cociente de la densidad de estados del átomo en el cúmulo entre la densidad de estados de un solo sitio, es decir la producida por el potencial constante en una sola esfera.

Estos CDM están dados por

$$CDM_L(E) = \frac{\text{Im}G_{LL}^+(E)}{\text{Im}g_{LL}^+(E)}$$

Los CDM permiten evaluar los efectos de la unión química, con el fin de mantener la terminología química es conveniente calcular los CDM por átomo y para cada valor de los números cuánticos ℓ y m ($L = (\ell, m)$). La densidad de estados de un solo sitio (N_{SS}) está dada por

$$N_{SS}(E) = \sum_{\ell} (N_{\ell}^0(E) - \frac{2}{\pi} \frac{\partial \eta_{\ell}}{\partial E})$$

en donde $N_{\ell}^0(E)$ es la densidad de estados de electrones libres. Con la densidad de estados de un solo sitio y los CDM podemos entonces obtener la densidad de estados por ℓ para cada átomo del cúmulo como

$$N_{\ell}^i(E) = r_{\ell}^i(E) N_{SS}^{\ell, i}(E)$$

y la total para ese átomo será

$$N_i(E) = \sum_{\ell} N_{\ell}^i(E)$$

De esta manera podemos obtener la densidad de estados para cada átomo en el cúmulo y por átomo saber la densidad de estados para cada valor del ℓ o sea la de electrones de tipo "s", tipo "p", etc., lo cual permite una descripción más detallada del enlace, hibridación y propiedades electrónicas.

C A P I T U L O I V .

Revisión de las Propiedades Electrónicas
de Metales Amorfos.

ESTRUCTURA ELECTRONICA DE VIDRIOS METALICOS.

Uno de los mayores éxitos de la física del estado sólido ha sido la explicación de las propiedades de los cristales por la periodicidad del arreglo atómico. La teoría de Bloch nos indica cómo calcular la estructura de bandas resolviendo la ecuación de Schroedinger con un potencial periódico y cómo entender las propiedades electrónicas de metales cristalinos. Esas ideas se vienen abajo cuando se trata de arreglos atómicos no periódicos. No se tiene un esquema general para resolver la ecuación de Schroedinger con un potencial no periódico; sin embargo se han realizado importantes progresos en el tratamiento de propiedades electrónicas de metales líquidos.

Tanto las aleaciones amorfas como los líquidos han sido vistos como los dos representantes de los sistemas desordenados, caracterizados, como ya habíamos mencionado, por la falta de orden atómico a largo alcance. Debido a la distribución aleatoria de átomos, varias de las propiedades físicas y químicas de los metales amorfos a menudo se encuentra que son diferentes a las de los materiales cristalinos. Sin embargo, para entender esas propiedades sin igual, se debe tener un conocimiento detallado de la estructura electrónica correspondiente.

Como se ha ya mencionado, los vidrios metálicos surgieron como blanco de extensos estudios solo después de 1970, mientras que el estudio de la estructura electrónica de los metales líquidos se había iniciado mucho tiempo atrás. Una breve discusión de la resistividad eléctrica de metales líquidos se presenta ya en el libro de Mott y Jones⁽³⁸⁾ (1936). La bien conocida teoría de Ziman,

puesta en marcha en 1961 resolvió el por largo tiempo intrigante fenómeno del coeficiente de temperatura negativo de la resistividad eléctrica observado en metales líquidos divalentes tales como Zn y Cd⁽³⁹⁾. Por esto, los estudios de las propiedades electrónicas de metales amorfos deben mucho de su progreso a los desarrollos anteriores relacionados con los metales líquidos.

Como lo mencionan Busch y Güntherodt⁽⁴⁰⁾, la estructura electrónica de metales líquidos simples y aleaciones ha sido extensamente estudiada y se ha reconocido que ha sido descrita adecuadamente en términos de la teoría de Ziman basada en la aproximación de electrones casi libres. El concepto de "aleación metálica simple" se refiere en este caso a una aleación compuesta solo de elementos cuyo número de electrones de conducción por átomo está bien definido. También el estudio de la estructura electrónica de un metal amorfo simple es de fundamental importancia para el entendimiento del papel que juegan los electrones de conducción en un sistema desordenado.

En contraste con la situación para "metales líquidos simples", la estructura electrónica de los metales líquidos no simples, aquellos que contienen metales de transición y tierras raras, no han sido completamente entendidos. Parece irónico que mucha de la investigación en vidrios metálicos se haya iniciado utilizando exclusivamente vidrios metálicos no simples; ésto debido únicamente a su facilidad para formar vidrios. En realidad la creciente actividad en el campo de metales amorfos ha hecho más urgente la necesidad de realizar un esfuerzo por entender la estructura electrónica de metales y aleaciones no simples tanto en el estado

líquido como en el amorfo.

Aunque el estado líquido y el amorfo tienen en común la ausencia de orden atómico a largo alcance, estos difieren en varios aspectos. Primero, un estado líquido es estable solo a altas temperaturas ($T > \theta_D$), mientras que el amorfo se da a relativamente bajas temperaturas ($T \leq \theta_D$). Algunos metales amorfos exhiben estados magnéticos y otros superconductividad, en agudo contraste con la incapacidad de obtener dichos estados ordenados en metales líquidos. Los efectos térmicos sobre los electrones de conducción deben de ser tratados de forma distinta en líquidos y en amorfos. Incluso la estructura atómica local puede no ser idéntica entre los dos estados en una aleación de la misma composición.

a) El efecto Hall.-

La aplicación de una corriente eléctrica de densidad J_x a un alambre o a una placa delgada extendida en la dirección x en un plano x - y , y de una inducción magnética B_z perpendicular al plano genera un campo eléctrico transversal E_y en la dirección y

$$E_y = R_H K_x B_z \quad (1)$$

donde R_H es el llamado coeficiente de Hall. Físicamente se entiende así: la fuerza de Lorentz, bajo las condiciones mencionadas, actúa desviando a los electrones en la dirección "y" y acumulándolos a un lado de la muestra. Se forma entonces un campo E_y que se opone al movimiento y a una acumulación de cargas. En equilibrio, el campo balancea la fuerza de Lorentz y la corriente fluye solo en la dirección x , como si el campo magnético no existiese. Como la fuerza de

Lorenz sobre una carga en movimiento es

$$\vec{F} = e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (2)$$

el campo eléctrico de Hall se obtiene a partir de la condición

$$F_y = 0 = e(E_y - v_x B_z) \quad (3)$$

y por lo tanto, si el portador en el metal es un electrón, el coeficiente de Hall R_H se expresa a partir de su definición en la ec. (1) como

$$R_H = - \frac{1}{n|e|} \quad (4)$$

donde n , definida como $J_x = -n|e|v_x$, es la concentración de electrones por unidad de volumen. Debe de hacerse énfasis en que la ec. (4) es independiente del tiempo de relajación así como de la temperatura y que depende solo de la concentración de electrones. Sin embargo, se sabe que los metales y aleaciones cristalinas no obedecen bien dicha ecuación, pues ésta es válida si la superficie de Fermi es esférica y la dispersión es isotrópica⁽⁴¹⁾ y en cristales la superficie de Fermi puede ser distorsionada debido a la interacción con la zona de Brillouin. Se asume que las condiciones de validez de la ec. (4) se satisfacen tanto en metales líquidos como en amorfos. Desde el punto de vista experimental, será válida la aplicación de la ec. (4) a vidrios metálicos si el coeficiente de Hall es negativo e independiente de la temperatura y el campo magnético aplicado.

La Ec. (4), si expresamos n en función de k_F a través de la relación $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$, puede reescribirse

$$R_H = - \frac{A}{|e| N_A d \left(\frac{e}{a} \right)} \quad (7)$$

en donde A es la masa atómica en gramos, d la densidad en g/cm³, (e/a) es el número de electrones de conducción promedio por átomo y N_A el número de Avogadro. Así si el número de electrones de conducción por átomo puede ser experimentalmente deducido si se mide el efecto Hall y la densidad del material.

Algunos resultados recientes de coeficientes de Hall para varios vidrios metálicos simples se reportan en la Tabla 4-1, junto con el valor de (e/a)_{R_H} deducido de la ec.(7), así como la densidad. El coeficiente de Hall es medido a temperatura ambiente.

TABLA 4-1

| Aleación | R _H [*] | 2k _F (Å ⁻¹) | d (g/cm ³) | (e/a) ₄ R _H | (e/a) ₅ o | 4/5 | ref. |
|---------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|-------------------------|-----|------|
| Mg _{77.5} Zn _{22.5} | -6.97 | 2.77 | 2.65 | 1.88 | 2.0 | 0.9 | 42 |
| Mg ₇₅ Zn ₂₅ | -6.77 | 2.80 | 2.82 | 1.89 | 2.0 | 1.0 | 42 |
| Mg _{72.5} Zn _{27.5} | -6.15 | 2.89 | 2.92 | 2.06 | 2.0 | 1.0 | 42 |
| Mg ₇₀ Zn ₃₀ | -5.90 | 2.91 | 3.02 | 2.10 | 2.0 | 1.1 | 42 |
| Mg ₆₅ Zn ₃₅ | -5.62 | 2.98 | 3.22 | 2.22 | 2.0 | 1.1 | 42 |
| Pd ₈₂ Si ₁₈ | -10.50 | 2.41 | 10.4 | 0.88 | | | 43 |
| Pd ₈₁ Si ₁₉ | -7.90 | 2.59 | 10.3 | 1.17 | | | 43 |
| Pd ₈₀ Si ₂₀ | -7.2 | 2.70 | 10.3 | 1.27 | | | 43 |
| Pd ₇₉ Si ₂₁ | -7.6 | 2.75 | 10.2 | 1.20 | | | 43 |
| Pd ₇₈ Si ₂₂ | -6.8 | 2.79 | 10.2 | 1.33 | | | 43 |

| | | | | | | | |
|---|-------|------|------|------|------|-----|----|
| $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{17}\text{Cu}_3$ | -10.0 | 2.45 | 10.5 | 0.91 | | | 43 |
| $\text{Ca}_{75}\text{Al}_{25}$ | -26.0 | 1.78 | 1.80 | 0.82 | 2.25 | 0.4 | 44 |
| $\text{Ca}_{70}\text{Al}_{30}$ | -19.6 | 1.96 | 1.85 | 1.03 | 2.30 | 0.5 | 44 |
| $\text{Ca}_{65}\text{Al}_{35}$ | -14.4 | 2.17 | 1.90 | 1.34 | 2.35 | 0.6 | 44 |
| $\text{Ca}_{60}\text{Al}_{40}$ | -15.8 | 2.11 | 1.96 | 1.16 | 2.40 | 0.5 | 44 |

* R_H ($10^{-11} \text{ m}^3/\text{A.s.}$)

Matsuda y Mizutani comparan los valores obtenidos a partir de las medidas de R_H con el correspondiente valor de electrones libres en donde $(e/a)_0$ para una aleación $A_{1-x}B_x$ está dado por $(1-x)Z_A + xZ_B$ en donde Z_A y Z_B se refieren al valor de e/a del átomo correspondiente, para el sistema Mg-Zn se ve que el cociente $(e/a)_{RH} / (e/a)_0$ es muy cercano a la unidad, por lo que se cree que la estructura electrónica de Mg-Zn queda bien descrita por el modelo de electrones libres.

Para algunos vidrios metálicos Ca-Al Tsai et al. ⁽⁴⁵⁾ encontraron que e/a decrecía al aumentar el contenido de Al en la aleación. Ellos sugirieron que el incremento en la concentración de Al contribuía a elevar el nivel de Fermi de tal forma que la banda d vacía en Ca puro podía ser parcialmente ocupada. Más recientemente Mizutani y Masuda ⁽⁴⁴⁾ (Tabla 1) reportaron medidas de efecto Hall para este sistema en las cuales el cociente $(e/a)_{RH} / (e/a)_0$ se encontró que era

mucho menor que la unidad y que la dependencia en la concentración de Al era menor que la reportada por Tsai⁽⁴⁵⁾.

Para Pd-Si Mizutani y Massalski⁽⁴³⁾, a partir de los valores de $2k_F$ y $(e/a)_{RH}$ determinados, concluyen que Si contribuye con 4 electrones de conducción por átomo para llenar la banda d de Pd. Güntherodt et al.⁽⁴⁶⁾ midieron el coeficiente de Hall en un intervalo de temperaturas que abarcaba los estados amorfo, cristalino y líquido. Los valores en el estado amorfo y líquido se ven muy semejantes y casi independientes de la temperatura, a partir de estos valores ellos sugieren que Si dona aproximadamente cuatro electrones de conducción por átomo tanto en estado líquido como en amorfo.

Los resultados obtenidos para vidrios metálicos simples hicieron atractiva la idea de medir el efecto Hall de metales de transición líquidos y amorfos. Dichos experimentos fueron realizados por Güntherodt y Künzi⁽⁸⁹⁾ en 1973 en aleaciones líquidas de Mn, Fe, Co y Ni. El coeficiente de Hall para las aleaciones líquidas de Mn, Fe y Co se encontró que era positivo y dependía grandemente de la temperatura, contrario a lo observado en el caso de los llamados vidrios metálicos simples. Esto aparentemente excluye la posibilidad de evaluar $2k_F$ y (e/a) aplicando directamente las ecuaciones (6) y (7).

Muchos metales de transición y aleaciones tienen momentos magnéticos que causan una contribución adicional al efecto Hall. Bajo el campo magnético aplicado, el momento magnético causa una dispersión asimétrica, esto es la llamada dispersión de tornillo y el brinco lateral de los electrones de conducción y da un efecto Hall irregular. La resistividad de Hall total ρ_p está dada por

$$\rho_H = \frac{E_Y}{J_X} = R_O B_Z + R_S M_Z \quad (8)$$

en donde R_O es el coeficiente de Hall ordinario, R_S es el coeficiente de Hall espontáneo y M_Z es el magnetización ($\vec{B} = \mu_O \vec{H} + \vec{M}$). En el estado paramagnético de líquidos y de sólidos arriba de la temperatura de Curie T_C , la magnetización se puede escribir como $\vec{M} = \chi \mu_O \vec{H}$, donde la susceptibilidad χ es proporcional a $(T - T_C)^{-1}$. La ecuación (8) se puede entonces reescribir como

$$R_H = R_O + \frac{R_S \chi}{1 + \chi} \approx R_O + R_S \chi \quad (9)$$

Por lo tanto las mediciones de R_H y χ en función de la temperatura permite la separación de los coeficientes de Hall ordinario y espontáneo. En el estado ferromagnético, por el otro lado, las dos componentes R_O y R_S se pueden separar aplicando un campo magnético lo suficientemente grande como para saturar la magnetización en la ecuación (8). La Tabla 4-2 muestra datos de efecto Hall para algunos vidrios metálicos no simples.

Se han puesto en marcha varias teorías para explicar la desviación de R_H del comportamiento de electrones libres y el R_H positivo en los metales amorfos paramagnéticos. Ballentine y Huberman⁽⁵⁷⁾ evaluaron la contribución de la dispersión torcida debida tanto a intercambio como a efectos spín-órbita y llegaron a la conclusión de que el efecto es de un orden de magnitud muy pequeño como para ser tomado en cuenta para el efecto Hall de metales de transición líquidos. Weir y colaboradores⁽⁵⁸⁾ discutieron el efecto de la hibridación s-d en los estados electrónicos de metales de transición líquidos y amorfos empleando el modelo de enlace fuerte (tight-binding).

TABLA 4-2

| Aleación | R_H ($10^{-11} m^3 / As$) | R_O | (e/a) | R_S | T_c | Int. Temp. (K) | ref. |
|-----------------------------------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------------------|------|
| Fe (liq) | 36 | | | | | | 47 |
| Fe | | 60 | | 700 | | 4.2 | 48 |
| Fe ₅₀ Au ₅₀ | | -13 | 0.6 | 600 | | 4.2 | 49 |
| Fe ₇₅ Si ₂₅ | | | | 6500 | | 78-290 | 50 |
| Fe ₈₀ B ₂₀ | | | | 5500 | 670 | 300 | 51 |
| Fe ₈₀ B ₂₀ | | | | 4900 | 670 | 290 | 52 |
| Ni (liq) | -11.6 | -11.6 | 0.6 | 0 | | 1726 | 47 |
| Ni ₆₅ Au ₃₅ | | -11.9 | 0.63 | | 155 | 4-310 | 53 |
| Ni ₈₀ B ₂₀ | | | | 0 | 135 | 290 | 52 |
| Cu ₃₀ Zr ₇₀ | +7.3 | | | | | 293 | 54 |
| Cu ₄₅ Zr ₅₅ | +8.7 | | | | | 293 | 54 |
| Cu ₆₀ Zr ₄₀ | +6.6 | | | | | 293 | 54 |
| Ni ₂₄ Zr ₇₆ | +2.5 | | | | | 293 | 54 |
| Co ₂₄ Zr ₇₆ | +2.4 | | | | | 293 | 54 |
| Fe ₂₄ Zr ₇₆ | +4.1 | | | | | 293 | 54 |
| Cu ₆₀ Zr ₄₀ | +6.3±0.3 | | | | | 4.2-260 | 55 |
| Cu ₄₅ Zr ₅₅ | +6.5±0.3 | | | | | 4.2-260 | 55 |
| La ₈₀ Ga ₂₀ | +9.0 | | | | | 4.2,78,300 | 56 |
| La ₇₈ Ga ₂₂ | +12.0 | | | | | 4.2,78,300 | 56 |
| La ₇₄ Ga ₂₆ | +11.5 | | | | | 4.2,78,300 | 56 |
| La ₆₅ Co ₃₅ | -9.0 | | | | | 293 | 54 |

Concluyen que el R_H positivo debe aparecer cuando el nivel de Fermi cae en la región central de la banda d , en donde $\partial E/\partial k$ es negativa.

b) Calor específico electrónico.

El calor específico de bajas temperaturas para metales y aleaciones cristalinas queda bien expresado como

$$C = \gamma T + \alpha T^3 + \delta T^5 \quad (10)$$

en el intervalo de temperaturas entre 1.5 K y 6 K⁽⁵⁹⁾. El segundo y tercer término representan el calor específico de la red y la temperatura de Debye (θ_D) puede calcularse a partir del coeficiente α a través de la relación

$$\theta_D = \left(\frac{12\pi^4 R}{5\alpha} \right)^{1/3} \quad (11)$$

donde R es la constante de los gases. Tanto la temperatura de Debye como δ para los vidrios metálicos del tipo metal-metaloide generalmente cambian, no solo en la cristalización, sino también en el relajamiento estructural consecuencia del recocido abajo de la temperatura de cristalización. Por lo tanto las mediciones del calor específico de la red pueden servir como una prueba sensible para seguir a los cambios estructurales que puedan ocurrir en una estructura amorfa⁽⁴⁴⁾.

El coeficiente γ es a menudo referido como el coeficiente de calor específico electrónico. Pero en el caso de metales amorfos se requiere de cierta precaución. El coeficiente derivado experimentalmente (γ_{exp}) en vidrios metálicos simples se considera que consta de varias contribuciones:

$$\gamma_{\text{exp}} = \gamma_{\text{banda}} (1 + \lambda) + \gamma_{\text{des}} \quad (12)$$

con

$$\gamma_{\text{banda}} = \frac{\pi^2 k_B^2 N(E_F)}{3} \quad (13)$$

donde $N(E_F)$ es la densidad de estados al nivel de Fermi, k_B la constante de Boltzman, λ la constante de acoplamiento electrón-electrón y γ_{des} el coeficiente asociado con la red desordenada.

El coeficiente γ_{des} tiene poco que ver con los electrones de conducción y fue observado por primera vez en aislantes amorfos tales como SiO_2 por Zeller y Pohl⁽⁶⁰⁾. El hallazgo fue inesperado y atrajo la atención de los teóricos⁽⁶¹⁾ ya que el calor específico electrónico debería de estar ausente en un aislante. La magnitud de λ_{des} observada fue del orden de 10^{-3} mJ/gK^2 , o sea 10-100 veces menor que el coeficiente de calor específico ordinario observado en un metal. Se han hecho algunos intentos para observar estos materiales y se encontró que es mucho menor que el primer término en la ecuación (10) y puede ignorarse en la discusión que sigue.

La constante de acoplamiento electrón-fonon (λ) parece ser más problemática. Varios intentos para evaluar λ se han propuesto pero ninguno parece ser concluyente. Pero los metales amorfos diamagnéticos o con paramagnetismo débil el valor de λ no difiere mucho del de metales y aleaciones cristalinas similares y tiene valores entre 0.2 y 0.3.

Si se asume que los términos de corrección son de importancia menor la ecuación (10) puede emplearse para vidrios metálicos simples. En la tabla 4-3 se muestran los datos de calor específico de baja temperatura para metales amorfos del grupo 5 en la clasificación del

Capítulo 1. γ_F es el coeficiente de calor específico basado en el modelo de electrón libre

$$\gamma_F = 0.136 \left(\frac{A}{\rho} \right)^{2/3} \left(\frac{e}{a} \right)^{1/3} \quad (14)$$

En la Tabla 4-3 se presentan datos numéricos relevantes para algunos sistemas amorfos.

TABLA 4-3

| | γ_{exp}^2 mJ/mol K ² | α mJ/mol K ⁴ | θ_D (K) | $\delta \times 10^{-4}$ mJ/mol K ⁶ | γ_F mJ/mol K ² | $\frac{\gamma_{exp}}{\gamma_F}$ | Ref. |
|---|---|-----------------------------------|-------------------|--|-------------------------------------|---------------------------------|------|
| Pd ₈₂ Si ₁₈ | 1.282 | 0.149 | 283.4 ± 1.5 | 34 ± 1 | 0.559 | 2.29 | 62 |
| Pd ₈₀ Si ₂₀ | 1.29 | 0.1441 | 236.9 ± 1.4 | 34 ± 1 | 0.628 | 2.05 | 62 |
| Pd ₇₉ Si ₂₁ | 1.235 | 0.1485 | 234.6 ± 0.8 | 36 ± 1 | 0.617 | 2.00 | 62 |
| Pd ₇₈ Si ₂₂ | 1.175 | 0.1714 | 223.7 ± 1.4 | 27 ± 1 | 0.635 | 1.85 | 62 |
| Pd ₈₀ Si ₁₇ Cu ₃ | 1.234 | 0.1429 | 237.6 ± 1.5 | 37 ± 1 | 0.559 | 2.20 | 62 |
| Pd ₈₀ Si ₂₀ * | 1.272 | 0.1252 | 248.4 ± 0.8 | 30 ± 0.5 | | | 44 |
| ** | 0.98 | 0.0616 | 315.9 ± 3.1 | 11 ± 0.9 | | | 44 |
| Mg ₇₀ Zn ₃₀ | 1.1 | 0.062 | 313 | | 0.925 | 1.19 | 63 |
| Cu ₂₀ Mg ₈₀ | 1.164 | 0.0657 | 309 | 7 | 0.808 | 1.44 | 64 |
| Ca ₇₅ Al ₂₅ | 2.108 | 0.0588 | 320.9 ± 3.6 | 22 ± 1 | 1.335 | 1.58 | 65 |
| Ca ₆₀ Al ₄₀ | 1.674 | 0.063 | 313.7 ± 1.5 | 11 ± 1 | 1.241 | 1.35 | 65 |

*recocido a 220°C por 22h.

**recocido adicional a 550°C por 24H.

Mitzutani⁽⁶²⁾ realizó un análisis detallado de sus resultados para Pd-Si amorfo y concluyó que la ecuación (10) era válida para estas aleaciones, encontró un máximo muy pronunciado en la dependencia de γ_{exp} con la composición cuando se tiene 19% de Si. Más tarde

Mizutani y Massalski⁽⁴³⁾ concluyeron a partir de sus resultados para efecto Hall y de experimentos de fotoemisión⁽⁶⁶⁾ que probablemente la densidad de estados parcial 3p de Si, que forma un máximo local a E_F como resultado de la hibridación 4d-Pd con 3p-Si, sea la causa del pico observado. El cociente γ_{exp}/γ_F que como se ve en la Tabla es mucho mayor que la unidad, sugiere que la contribución d es significativa.

En la Tabla 4-4 se dan los datos de calor específico de algunos vidrios metálicos no simples. El calor específico de los grupos 1,2 y 3 de la clasificación del Capítulo I contiene en términos extra de origen magnético

TABLA 4-4

| Aleac. | Grupo | γ (mJ/molK) | α (mJ/molK ⁴) | θ_D (K) | σ_s mJ/mol, K ^{5/2} | T_C (K) | Int. Temp. (K) | Ref. |
|-----------------------------------|-------|-----------------------|-------------------------------------|-------------------|--|---------------|-------------------|------|
| Fe ₈₆ B ₁₄ | 1 | 9.58 | 0.0176 | 478 | 0.82 | | 1.5 - 6 | 67 |
| Fe ₈₄ B ₁₆ | 1 | 8.30 | 0.022 | 442 | 0.69 | | 1.5 - 6 | 67 |
| Fe ₈₂ B ₁₈ | 1 | 7.45 | 0.0316 | 393 | 0.40 | | 1.5 - 6 | 67 |
| Fe ₈₀ B ₂₀ | 1 | 6.67 | 0.025 | 420 | 0.33 | | 1.5 - 6 | 67 |
| La ₈₄ Ga ₁₆ | 4 | 5.91 | | 109.6 | | T_S 3.94 | 1.3 - 6 | 68 |
| La ₈₀ Ga ₂₀ | 4 | 6.10 | | 109.6 | | 3.98 | 1.3 - 6 | 68 |
| La ₇₈ Ga ₂₂ | 4 | 5.52 | | 108.6 | | 3.64 | 1.3 - 6 | 68 |
| La ₇₂ Ga ₂₈ | 4 | 4.11 | | 117.8 | | 3.09 | 1.3 - 6 | 68 |
| Cu ₅₀ Zr ₅₀ | 4 | 3.27 | | 231 | | T_C 0.83 | 1.5 - 7 | 69 |
| Cu ₄₀ Zr ₆₀ | 4 | 3.58 | | 201 | | 1.79 | 0.1 - 7 | 69 |
| Cu ₃₅ Zr ₆₅ | 4 | 3.89 | | 221 | | 1.97 | 0.1 - 7 | 69 |
| Cu ₃₀ Zr ₇₀ | 4 | 3.98 | | 184 | | 2.68 | 0.1 - 7 | 69 |
| Cu ₂₆ Zr ₇₄ | 4 | 4.36 | | 182 | | 3.13 | 0.1 - 7 | 69 |

σ_s coeficiente de calor específico de onda de spin.

c) Susceptibilidad Magnética.

De acuerdo a la clasificación que aquí se presenta de vidrios metálicos, los sistemas de los grupos 4 y 5 se caracterizan por tener una susceptibilidad magnética casi independiente de la temperatura. Esto implica la ausencia de momentos magnéticos localizados responsables de una dependencia en la temperatura tipo Curie-Weiss.

Para los sistemas del grupo 5 la susceptibilidad magnética experimental se puede considerar que tiene dos componentes

$$\chi_{\text{exp}} = \chi_{\text{ión}} + \chi_{\text{el}} \quad (15)$$

en donde $\chi_{\text{ión}}$ es la susceptibilidad de los cores iónicos y χ_{el} la debida a los electrones de conducción. La susceptibilidad iónica se puede estimar a partir de cálculos teóricos que involucran las funciones de onda de los iones libres, o a partir de medidas de susceptibilidad de sales iónicas. Sin embargo las funciones de onda del core en un metal puede ser afectada significativamente por la presencia de los electrones de conducción, no obstante generalmente se asume que la $\chi_{\text{ión}}$ es una constante para un ión dado.

χ_{el} generalmente se descompone en

$$\chi_{\text{el}} = \chi_{\text{p}} + \chi_{\text{L}} + \chi_{\text{el-el}} \quad (16)$$

donde χ_{p} es el paramagnetismo de Pauli asociado con los electrones de conducción, χ_{L} es el diamagnetismo de Landau-Peierls proveniente del movimiento orbital de los electrones de conducción, $\chi_{\text{el-el}}$ es el término de corrección debido al efecto de muchos cuerpos involucrado tanto en χ_{p} y χ_{L} . Los efectos de intercambio y de correlación entre los electrones de conducción es una contribución dominante en $\chi_{\text{el-el}}$.

El paramagnetismo de Pauli para electrones de conducción no interaccionantes es proporcional a la densidad de estados al nivel de Fermi y es de la forma

$$\chi_p = \mu_B^2 N(E_F) \quad (17)$$

El término χ_L se sabe que contribuye al diamagnetismo en una forma complicada. En la aproximación de electrones libres, su magnitud se reduce solo a un tercio del paramagnetismo de Pauli. Por lo tanto la susceptibilidad electrónica se puede aproximar como

$$\chi_{el} = \left(\frac{2}{3}\right) \mu_B^2 N(E_F) + \chi_{el-el} \quad (18)$$

La susceptibilidad electrónica χ_{el} se puede evaluar sustrayendo $\chi_{ión}$ de χ_{exp} , a la fecha los "mejores" valores de susceptibilidades iónicas son los calculados por Angus⁽⁷⁰⁾. La susceptibilidad determinada de esta forma puede compararse con la calculada por electrones libres χ_F , que es el primer término de la ec.(18), substituyendo $N(E_F)$ por la de electrones libres

$$\chi_F = 1.243 \times 10^{-6} \left(\frac{A}{d}\right)^{2/3} \left(\frac{e}{a}\right)^{1/3} \frac{emu}{mol} \quad (19)$$

El cociente χ_{el}/χ_F para algunos metales líquidos simples se muestra en la Tabla 4-5 y se puede ver que excede siempre a la unidad. De acuerdo a Dupree y Seymour⁽⁷¹⁾ este aumento puede ser razonablemente atribuido a la presencia de la interacción electrón-electrón. La evaluación teórica de χ_{el-el} ha sido intentada por varios investigadores, en su libro Shimoji⁽⁷²⁾ presenta una revisión de estos trabajos.

TABLA 4-5

| | χ_{el}/χ_F |
|----|--------------------|
| Na | 1.81 |
| K | 1.88 |
| Rb | 2.18 |
| Cs | 2.93 |
| Cu | 1.90 |
| Ag | 2.0 |
| Au | 2.0 |
| Zn | 1.23 |
| Cd | 1.72 |
| Hg | 1.31 |

Los datos de susceptibilidad magnética para algunos sistemas del grupo 5 se presentan en la Tabla 6. Para Pd-Si Müller et al. ⁽⁷³⁾ midieron las susceptibilidades magnéticas de aleaciones Pd-Si líquidas en función de la temperatura y de la composición. El gran paramagnetismo en Pd líquido puro desaparece con la adición de 20% de Si aproximadamente. Hasegawa y Tswei observaron un paramagnetismo débil e independiente de la temperatura a aproximadamente 20°K en la aleación amorfa con 20% de Si.

Mizutani y Matsuda ⁽⁶⁵⁾ midieron la susceptibilidad de las aleaciones $Ca_{1-x}Al_x$ ($x = 0.25, 0.3, 0.35$ y 0.4) el cociente χ_{el}/χ_F excede de 2.5, siendo el más grande entre los de los vidrios metálicos del grupo 5. Ellos interpretan la presencia de un paramag-

netismo grande como consecuencia de los estados tipo d al nivel de Fermi y consideran los resultados como una clara evidencia de que Ca-Al no es más del tipo de electrones libres.

La diferencia en χ_{el} entre los estados amorfos y líquidos puede adjudicarse a la diferencia en la estructura atómica local.

TABLA 4-6

| Sistema | χ_{exp} (x 10 ⁻⁶ emu/mol) | $\chi_{ión}$ (x 10 ⁻⁶ emu/mol) | χ_{el} x 10 ⁻⁶ emu/mol | χ_F (x 10 ⁻⁶ emu/mol) | Ref. |
|-----------------------------------|--|--|---|--|------|
| Pd ₈₀ Si ₂₀ | 0.1 | | | | 75 |
| Mg ₇₅ Zn ₂₅ | 5.0 | - 6.1 | 11.1 | 8.33 | 74 |
| Mg ₇₀ Zn ₃₀ | 3.0 | - 6.7 | 9.7 | 8.27 | 74 |
| Ca ₇₅ Al ₂₅ | 29.2 | - 8.4 | 37.6 | 12.20 | 65 |
| Ca ₇₀ Al ₃₀ | 25.8 | - 8.0 | 33.8 | 11.90 | 65 |
| Ca ₆₅ Al ₃₅ | 23.4 | - 7.6 | 31.0 | 11.62 | 65 |
| Ca ₆₀ Al ₄₀ | 18.1 | - 7.2 | 25.3 | 11.33 | 65 |

Los vidrios metálicos ferromagnéticos (grupo 1) han significado un desafío potencial desde el punto de vista de sus posibles aplicaciones prácticas por lo que las propiedades magnéticas de dichos sistemas se han estudiado ampliamente desde sus fundamentos hasta sus aplicaciones tecnológicas. Sin embargo el hecho de analizar los aspectos relacionados con el ferromagnetismo de este grupo nos llevaría más allá de los objetivos de este trabajo.

La adición de un metal de transición a los vidrios metálicos analizados anteriormente es esta sección ha constituido una base

ideal para el estudio de una variedad de estados magnéticos de estos materiales.

Hasegawa y Tsuei⁽⁷⁵⁾ estudiaron las propiedades eléctricas y magnéticas de Pd-Si amorfo que contenía Cr y Mn hasta en 7%. La susceptibilidad magnética se midió en un campo de 8.4 K Oe y se encontró que obedecía la ley de Curie-Weis en un intervalo amplio de temperatura. Estas observaciones les llevaron a concluir que la correlación de spín d-d es menor en la aleación amorfa que en la correspondiente aleación cristalina.

En la Tabla 4-7 se presentan los datos de susceptibilidad magnética para algunos sistemas del grupo 4 Capítulo I, estos exhiben una susceptibilidad magnética χ_{exp} independiente de la temperatura y por lo tanto esencialmente se parecen a los discutidos anteriormente. Sin embargo debe notarse que la χ_{exp} en este último grupo es por lo menos 10 veces mayor que la del grupo anterior. La susceptibilidad independiente de la temperatura fue dada por la ec. (15), sin embargo, para los vidrios metálicos que estamos analizando, se requiere de cuidado debido a la posición del nivel de Fermi en medio de la banda d. La susceptibilidad magnética medida χ_{exp} se puede escribir como

$$\chi_{\text{exp}} = \chi_{\text{el}}^{\text{P}} + \chi_{\text{i3n}} + \chi_{\text{orb}} \quad (20)$$

donde $\chi_{\text{el}}^{\text{P}}$ es el paramagnetismo de Pauli incluyendo la correlación electr3n-electr3n, χ_{orb} es la contribuci3n orbital que incluye el diamagnetismo de Landau. $\chi_{\text{el}}^{\text{P}}$ es a menudo expresada

$$\chi_{\text{el}}^{\text{P}} = \frac{\chi_{\text{o}}^{\text{P}}}{(1 - J\chi_{\text{o}}^{\text{P}})} \quad (21)$$

TABLA 4-7

| | χ_{exp} (10^{-5} emu/mol) | χ_{exp} (10^{-6} emu/g) | Int.Temp. °K | Ref. |
|------------------------------------|---|---|-----------------|------|
| $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$ | 7.4 | 1.0 | 1.4 - 300 | 76 |
| $\text{Cu}_{27}\text{Zr}_{73}$ | 10.6 | 1.27 | 300 | 77 |
| $\text{Cu}_{33.3}\text{Zr}_{66.7}$ | 10.1 | 1.23 | 300 | 77 |
| $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$ | 5.97 | 0.80 | 300 | 77 |
| $\text{Ni}_{22}\text{Zr}_{78}$ | 22.7 | 2.7 | 300 | 78 |
| $\text{Ni}_{36}\text{Zr}_{64}$ | 15.9 | 2.0 | 300 | 78 |
| $\text{Ni}_{63}\text{Zr}_{37}$ | 14.1 | 2.0 | 300 | 78 |
| $\text{Pd}_{30}\text{Zr}_{70}$ | 16 | 1.67 | 300 | 79 |
| $\text{Pd}_{33}\text{Zr}_{67}$ | 9 | 0.98 | 300 | 79 |
| $\text{Pd}_{37}\text{Zr}_{63}$ | 11 | 1.02 | 300 | 79 |
| $\text{Pd}_{41}\text{Zr}_{59}$ | 10 | 1.01 | 300 | 79 |
| $\text{Cu}_{40}\text{Ti}_{60}$ | 24.6 | 4.54 | 100-300 | 75 |
| $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$ | 22.7 | 4.07 | 100-300 | 75 |
| $\text{Cu}_{60}\text{Ti}_{40}$ | 19.2 | 3.35 | 100-300 | 75 |

χ_0^P es el paramagnetismo de Pauli para electrones no interaccionantes y J es el término que representa la correlación electrón-electrón. χ_0^P está compuesta por las contribuciones tanto de electrones sp como d. Esta toma la forma de la ec. (7)

$$\chi_0^P = \chi_{sp} + \chi_d = \mu_B^2 N(E_F) \quad (22)$$

donde $N(E_F)$ es la densidad de estados al nivel de Fermi incluyendo las bandas sp y d. En los sistemas de la tabla 4-7 χ_0^P es mayor que en los de la tabla 4-6 ya que está involucrada la banda d al nivel de Fermi. De acuerdo con la ecuación (21), un valor mayor de χ_0^P , causaría que el aumento debido a la correlación electrón-electrón fuera mas significativa.

En la tabla 4-7 podemos ver como en los sistemas Ni-Zr, Cu-Zr, y Cu-Ti el valor de χ_{exp} decrece cuando el contenido de Ni y de Cu aumenta. Sin embargo la interpretación de χ_{exp} no es simple. Mizutani⁽⁶⁵⁾ derivó la dependencia en la composición de χ_{orb} en los vidrios metálicos Cu-Ti sustrayendo χ_{el} y χ_{ion} de χ_{exp} . En este caso χ_0^P se dedujo a partir del coeficiente de calor específico electrónico medido a partir de los datos teóricos de Morruzi et. al.⁽⁸⁰⁾, χ_{orb} se encontró que era considerable y que aumentaba levemente al aumentar el contenido de Ti.

d) Espectroscopía de fotoemisión.

En espectroscopía de fotoemisión, fotones de energía bien definida son absorbidos en una muestra, dando lugar a la excitación de electrones. Los electrones pueden escaparse en el vacío si la energía de los fotones es mayor que el umbral de ionización. El espectro de energías de los fotoelectrones emitidos re-

fleja la densidad de estados tanto inicial como final de los electrones involucrados en las transiciones que resultan de la absorción de la energía de los fotones. Generalmente se habla de espectroscopía de emisión ultravioleta (UPS) con energías hasta de 40.8eV y espectroscopía de fotoemisión de rayos-X (XPS) con fotones con energías del orden de keV. En XPS, la energía de rayos-X es lo suficientemente grande como para que se puedan estudiar tanto los electrones de valencia como los de core. El espectro de líneas de los niveles de core cambia poco en una aleación y el corrimiento de su posición respecto a su forma pura depende del entorno químico del átomo de interés. Este corrimiento químico hace posible estudiar la naturaleza del enlace de los elementos constituyentes de un metal o de una aleación. Debido a la alta energía de excitación asociada con un haz de rayos-X característico, los fotoelectrones se pueden excitar a regiones de la estructura de bandas en donde no hay modulación de la densidad de estados. Consecuentemente, el espectro de la banda de valencia observado puede revelar directamente la estructura de la densidad de estados ocupados y esto permite una comparación directa con la densidad de estados calculada teóricamente. Sin embargo la resolución de XPS generalmente no es suficiente como para revelar la estructura fina de la curva de densidad de estados. En este aspecto UPS es muy superior, no obstante esta se ve afectada más sensiblemente por la densidad de estados final y por la energía de los fotones empleados debido a la pequeña energía de excitación, por lo que se debe de ser cuidadoso en la interpretación los datos de UPS.

Los primeros datos de fotoemisión de metales amorfos fueron reportados por Nagel et al⁽⁸¹⁾ para la aleación Pd_{77.5}Si_{16.5}Cu₆ tanto en la forma vítrea como en la cristalina. Las medidas de XPS no mostraban diferencias significativas entre las posiciones relativas de los picos de los niveles de core; ellos tomaron esto como una evidencia de que los enlaces químicos no jugaban un papel especial en la formación del estado vítreo en esta aleación en particular. El espectro UPS reveló algunos detalles finos de la estructura de la banda de valencia; en particular la presencia de un hombro justo abajo del nivel de Fermi y una densidad de estados reducida a esta energía. Esto se interpretó como un efecto de la aleación y que los electrones extras de Si elevaban E_F mas allá de la banda d. Riley et al⁽⁶⁶⁾ midieron el espectro electrónico de Auger, XPS y UPS para Pd puro, Si puro y para Pd₈₁Si₁₉ amorfo y analizaron los resultados construyendo las curvas de densidades de estados parciales de Pd-4d, Si-3s y Si-3p. Concluyeron que la banda Pd-4d se llena en la aleación y que son los estados Si-3p los que dominan la densidad de estados a la energía de Fermi. Adicionalmente se menciona que la densidad de estados Si-3p se desdobra en 2 como resultado de la hibridación de Si-3p con Pd-4d dando como resultado un máximo local cerca de E_F .

Oelhafen et al⁽⁸²⁾ realizaron medidas de XPS/UPS de las aleaciones amorfas Pd_{100-x}Si_x (x=15,18,19 y 21) y mostraron que la altura del hombro permanecía inalterada al variar el contenido de Si, por esto su análisis les llevó a concluir que los estados cerca del nivel de Fermi tenían, predominantemente,

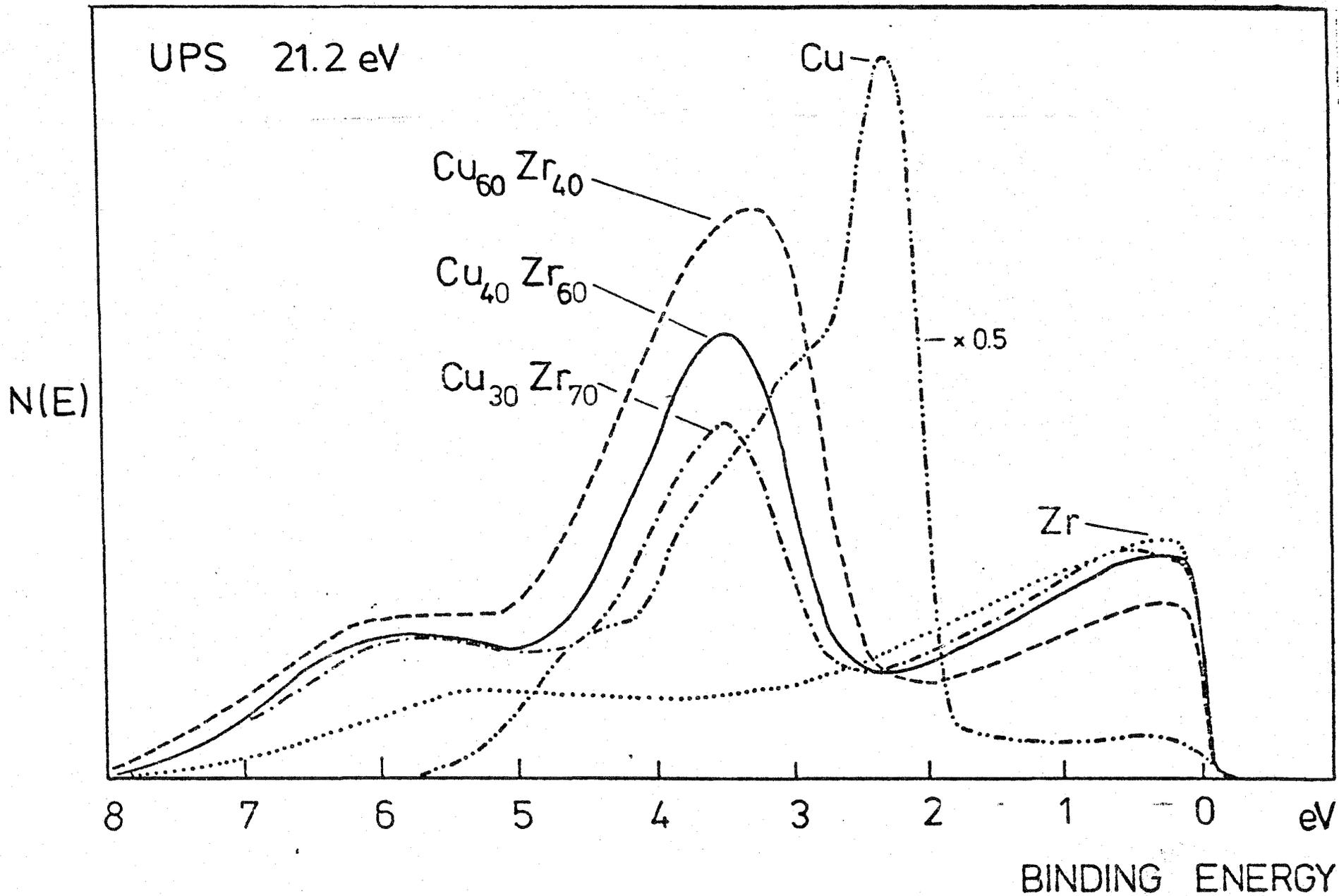


Fig. 4-1

carácter d. Waclawski y Boudreaux⁽⁸³⁾ estudiaron también una serie de aleaciones amorfas $\text{Pd}_{100-x}\text{Si}_x$ ($x=15,20,25$), $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{17}\text{Cu}_3$ y $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{14}\text{Cu}_6$ usando UPS. El hombro y la reducción de la densidad de estados a E_F fueron un hecho común en las aleaciones estudiadas.

Estudios de espectroscopía de fotoemisión de vidrios metálicos del tipo metal-metal se han realizado ampliamente en los últimos años. Nagel et al⁽⁸⁴⁾ obtuvieron los espectros XPS y UPS de Nb y Ni elementales junto con los de $\text{Nb}_{40}\text{Ni}_{60}$ y $\text{Nb}_{50}\text{Ni}_{50}$ amorfos. A partir de UPS señalaron que las densidades de estados a la energía de Fermi tienen un mínimo a esta energía y esto resulta consistente con el llamado modelo de Nagel-Tauc⁽⁸⁵⁾ de acuerdo al cual un vidrio metálico se estabiliza cuando E_F cae en el mínimo de la densidad de estados.

Oelhafen et al⁽²²⁾ midieron las bandas de valencia y los niveles de core de $\text{Pd}_{100-x}\text{Zr}_x$ ($65 \leq x \leq 75$) y $\text{Cu}_{100-x}\text{Zr}_x$ ($40 \leq x \leq 70$) amorfos. Los espectros de UPS fueron normalizados de tal manera que las áreas bajo la curva pueden considerarse que son proporcionales al número total de electrones de valencia s,p y d. Sus resultados se muestran en la figura 4-1. En la aleación Pd-Zr el primer pico se hace mas ancho y mas alto a medida que el contenido de Pd aumenta mientras que el pico justo debajo de E_F se suprime. Un comportamiento semejante se encuentra en Cu-Zr. A partir de la dependencia en la composición de los dos picos dedujeron que el origen de estos de baja y alta energía de amarre se originaban por las bandas de Zr y de Cu(Pd) respectivamente. Además una comparación con los datos para los compo-

mentos puros les permitió deducir que la posición central de la banda d de Zr en el estado amorfo solo se corre un poco a energías de amarre (b-e) bajas, relativo a Zr puro, mientras que las bandas d de Cu y Pd se corren alrededor de 1eV y 2eV respectivamente a mayores b-e. Por lo tanto la estructura electrónica de las aleaciones Pd-Zr y Cu-Zr en la vecindad de la E_F es dominada por la banda d del Zr.

e) Resistividad Eléctrica.

Antes de hacer un análisis de la resistividad eléctrica de metales amorfos es conveniente recordar la teoría de Ziman para metales líquidos. Animado por el número de resultados experimentales que apoyaban el modelo de electrones libre, Ziman⁽⁴¹⁾ y sus colaboradores establecieron una teoría para las propiedades de transporte de electrones de metales líquidos y aleaciones basada en las siguientes suposiciones:

- 1) Las propiedades de transporte de electrones pueden ser descritas en términos de la ecuación de Boltzmann.
- 2) Cada ión actúa sobre los electrones de conducción a través de un pseudopotencial localizado.
- 3) Los electrones de conducción son casi libres y el efecto total del conjunto de iones en el líquido puede calcularse por teoría de perturbaciones ordinaria, tomando el potencial como la suma de todos los pseudopotenciales localizados y promediando el cuadrado de los elementos de matriz sobre todas las configuraciones de los átomos.

Basado en estas tres suposiciones, calculo la probabilidad de dispersión y puesta esta en la ecuación de Boltzman obtuvo la expresión para la resistividad eléctrica

$$\rho = \frac{3\pi\Omega}{4e^2 v_F^2 k_F^4} \int_0^{2k_F} a(K) |U(K)|^2 K^3 dK \quad (23)$$

en donde omega es el volumen atómico, v_F la velocidad de Fermi, k_F el radio de Fermi, $a(K)$ la transformada de Fourier de la función de distribución de pares (factor de estructura) y $U(K)$ el pseudopotencial. Esta última ecuación se conoce como la fórmula de Ziman. Una excelente concordancia entre la resistividad experimental y la calculada mediante este modelo se encontró en el caso de los metales alcalinos Na y K, para los cuales hay disponible un pseudopotencial confiable. Los valores calculados para otros metales alcalinos, así como para metales polivalentes son también satisfactorios, un análisis detallado y referencias se pueden encontrar en el libro de Shimoji.⁽⁷²⁾

La teoría de Ziman también puede explicar la dependencia en la temperatura de la resistividad eléctrica. En la figura 4-2 se muestra esquematicamente el factor de estructura ($a(K)$) vs. K . El límite superior de la integral en la ec.(23) está dado por el vector de Fermi. El valor de $2k_F$ aumenta al aumentar el número de electrones de conducción por átomo (e/a). Para un metal monovalente, $2k_F$ cae a la izquierda del primer pico en $a(K)$, para metales divalentes justo a la derecha y para metales de valencia mayor mas hacia la derecha. Como se ve por la

curva punteada el primer pico en $a(K)$ se ensancha al aumentar la temperatura. Debido al factor K^3 en el integrando, la reducción en la altura del pico influye en la integral mas que el ensanchamiento de $a(K)$ en la región de bajos K . Por lo que, si $2k_F$ aproximadamente coincide con el número de onda K_p correspondiente al primer pico la integral, esto es la resistividad eléctrica, decrecería al aumentar la temperatura. La condición $2k_F = K_p$ es casi satisfecha por los metales líquidos divalentes como Cd y Zn. La existencia de un coeficiente de temperatura de la resistividad eléctrica (CTR) negativo en estos metales se atribuye a esta coincidencia.

La teoría de Ziman fue ampliada para aleaciones binarias por Faber y Ziman⁽⁸⁶⁾. La resistividad eléctrica de una aleación A-B se puede expresar como

$$\rho = \frac{3\pi\Omega}{4e^2 h v_F^2 k_F^4} \int_0^{2k_F} \{ c_A c_B |U_A - U_B|^2 + c_A^2 |U_A|^2 a_{AA} + 2c_A c_B |U_A U_B| a_{AA} + c_B^2 |U_B|^2 a_{BB} \} K^3 dk \quad (24)$$

c_A y c_B son las concentraciones de A y de B, U_A y U_B sus respectivos pseudopotenciales y a_{AA} , a_{BB} y a_{AB} los factores de estructura parciales de la aleación.

En los metales de transición líquidos, la fuerte hibridación y los efectos de resonancia debido a los estados tipo d deben de tomarse en consideración. Evans et al⁽⁸⁷⁾ extendieron la teoría de Ziman reemplazando el pseudopotencial por la ma-

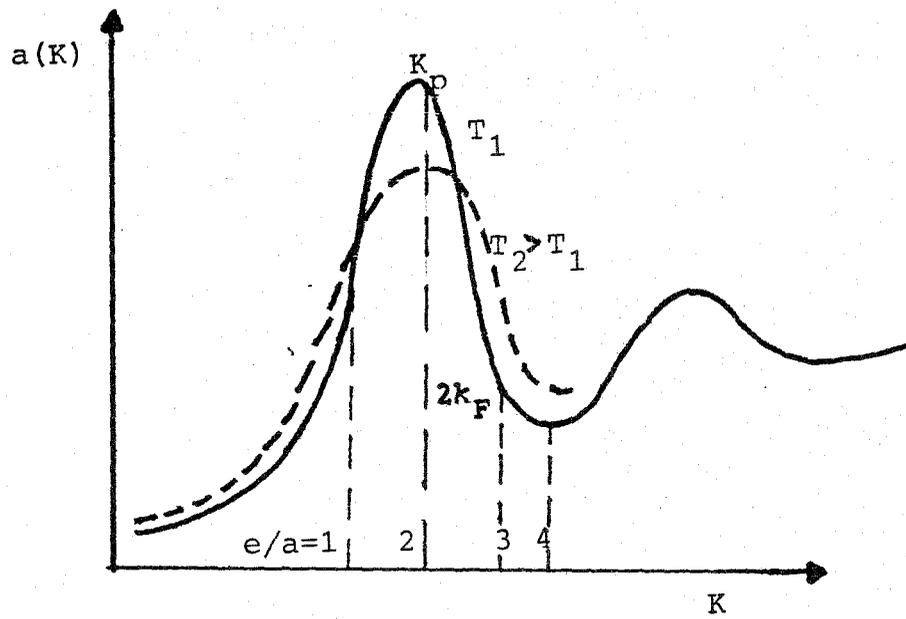


fig. 4-2

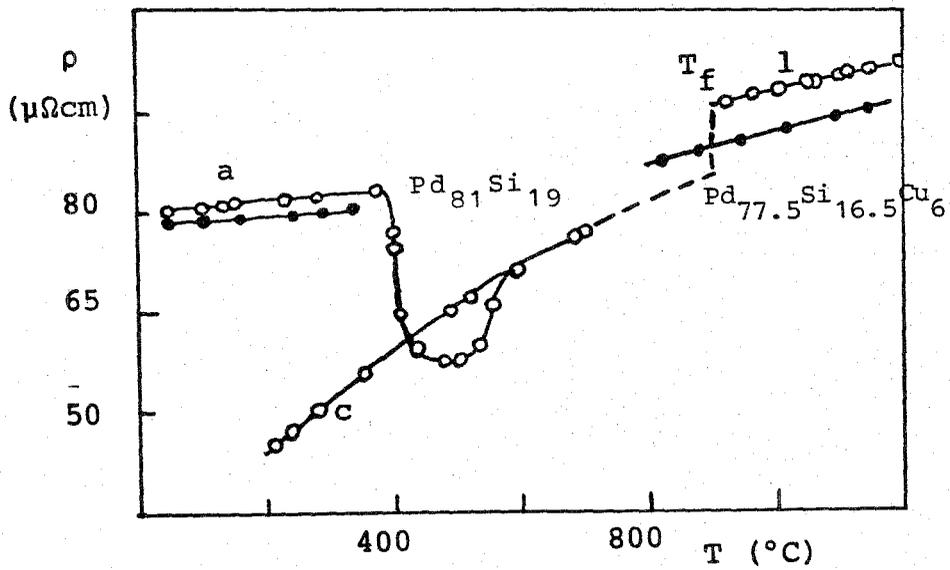


Fig. 4-3

triz t del potencial de muffin-tin y obtuvieron la expresión para la resistividad eléctrica de estos metales

$$\rho = \frac{3\pi\Omega}{4e^2 v_F^2 k_F^4} \int_0^{2k_F} a(K) |t(K)|^2 K^3 dk \quad (25)$$

con la matriz t dada por la expresión

$$t(K) = \frac{-2\pi\hbar^2}{m\sqrt{2mE}} \frac{1}{\Omega} \sum_l (2l+1) \text{sen} \eta_l(E_F) e^{i\eta_l(E_F)} P_l(\cos\theta) \quad (26)$$

En el estado líquido, la energía cinética promedio de los electrones de conducción excede la energía k_D^0 involucrada en el movimiento térmico del conjunto de iones, por lo que el movimiento de los iones puede ignorarse en el análisis de dispersión de los electrones de conducción. En la derivación de la fórmula de Ziman la dispersión se trató como dispersión elástica y la distribución de los iones fue descrita en términos del factor de estructura estático. Como la diferencia de estructura entre líquidos y vidrios, si es existe alguna, debe reflejarse en el factor de estructura estático, la teoría de Ziman debe de ser igualmente aplicable a vidrios metálicos siempre que la temperatura sea lo suficientemente grande como para poder suponer dispersión elástica.

Un punto importante de hacer notar en relación con la discusión de CTR es la existencia de una dependencia irreversible de la resistividad eléctrica en la temperatura debida a la relajación estructural. Esto usualmente sucede cuando una muestra

por primera vez se somete a cualquier temperatura mayor que la temperatura a la cual la muestra fue apagada. Un vidrio metálico que se obtiene apagando el líquido a temperatura ambiente tiende a exhibir efectos de relajación cuando se calienta arriba de la temperatura ambiente. Se debe de tener cuidado particularmente en el caso de muestras delgadas de amorfos que se obtienen a partir de apagado del líquido sobre un sustrato frío. Una muestra obtenida de esta manera debe de calentarse una vez a cierta temperatura abajo de T_c (temp. de cristalización), esta operación da como resultado la aparición de un CTR reversible debajo de dicha temperatura.

Si la teoría de Ziman es válida para el caso de vidrios metálicos simples en el intervalo de "altas" temperaturas los resultados deben de ser similares a los obtenidos con aleaciones metálicas simples. Los datos de resistividad eléctrica de algunos de estos materiales se presentan en la tabla 4-8.

La figura 4-3 muestra la resistividad eléctrica de $Pd_{81}Si_{19}$ (puntos vacíos) y de $Pd_{77.5}Si_{16.5}Cu_6$ (puntos llenos) en los estados amorfo (a), líquido (l) y cristalino (c) reportada por Güntherodt y Künzi⁽⁸⁹⁾. La resistividad eléctrica tiene un CTR pequeño y positivo en el estado vítreo con una resistividad aproximada de $80 \mu\Omega\text{-cm}$ a temperatura ambiente.

Los análisis de CTR en función de la composición para las aleaciones Mg-Zn⁽⁴²⁾, Mg-Cu⁽⁹⁰⁾ y Ag-Cu-Ge⁽⁹¹⁾ muestran una fuerte dependencia de CTR en $2k_F/K_p$ y un cambio de signo en $2k_F/K_p=1$, lo cual es exactamente como la teoría de Ziman lo predice.

TABLA 4-8

| | ρ ($\mu\Omega$ -cm) | TCR* ($10^{-4}K^{-1}$) | Int. T (K) | $2k_F/K_p$ | T_c (K) | Ref. |
|----------------------|------------------------------|-----------------------------|---------------|------------|-----------|------|
| $Pd_{82}Si_{18}$ | 91 | 0.9 | 78-300 | 0.85 | | 34 |
| $Pd_{80}Si_{20}$ | 102 | 0.7 | 78-300 | 0.93 | | 34 |
| $Pd_{79}Si_{21}$ | 106 | 0.5 | 78-300 | 0.97 | | 34 |
| $Pd_{78}Si_{22}$ | 117 | 0.5 | 78-300 | 0.99 | | 34 |
| $Pd_{80}Ge_{20}$ | 101±15 | 1.87 | 4-750 | | 610 | 88 |
| $Pd_{77.5}Ge_{22.5}$ | 126±15 | 1.09 | 4-750 | | 580 | 88 |
| $Mg_{75}Zn_{25}$ | 52.8 | -1.75 | 2-600 | 1.07 | | 42 |
| $Mg_{72.5}Zn_{27.5}$ | 55.4 | -2.05 | 2-600 | 1.09 | | 42 |
| $Mg_{70}Zn_{30}$ | 54.4 | -2.13 | 2-600 | 1.10 | | 42 |
| $Mg_{67.5}Zn_{32.5}$ | 54.8 | -2.03 | 2-600 | 1.11 | | 42 |
| $Mg_{65}Zn_{35}$ | 55.7 | -2.13 | 2-600 | 1.12 | | 42 |
| $Ca_{75}Al_{25}$ | 255±20 | -2.12 | 2-700 | 0.84 | 485 | 65 |
| $Ca_{70}Al_{30}$ | 357±20 | | 77-700 | 0.91 | 500 | 65 |
| $Ca_{65}Al_{35}$ | 398±20 | -3.90 | 2-700 | 0.99 | 530 | 65 |
| $Ca_{60}Al_{40}$ | 433±30 | -4.50 | 2-700 | 0.95 | 550 | 65 |

*TCR medido a temperatura ambiente.

A diferencia del caso de vidrios metálicos simples, los parámetros como k_F , E_F y e/a de los vidrios metálicos no simples no se pueden definir bien y por lo tanto una discusión basada en la teoría de Ziman resulta menos clara que para el grupo anterior.

Además en algunos de los vidrios metálicos no simples la dispersión debida a los iones es tan fuerte que debe de tomarse en cuenta la dispersión múltiple. No obstante muchos investigadores frecuentemente emplean la teoría de Ziman para intrepetar el CTR negativo aún en los amorfos no simples, asumiendo un valor efectivo de e/a para los metales de transición que los forman.

En la tabla 4-9 se presentan los datos de la resistividad eléctrica de algunos vidrios metálicos no simples a altas temperaturas.

TABLA 4-9

| | ρ_{300} ($\mu\Omega$ -cm) | CTR ($10^{-5}/K$) | Int. T (K) | Ref. |
|----------------------|------------------------------------|------------------------|---------------|------|
| $Fe_{88}B_{12}$ | 113 | 12.9 | 4.2-300 | 92 |
| $Fe_{82}B_{18}$ | 141 | 5.0 | 4.2-300 | 92 |
| $Fe_{68}B_{32}$ | 141 | -4.35 | 4.2-300 | 92 |
| $Zr_{40}Cu_{60}$ | 179 | -15.0 | | 93 |
| $Zr_{50}Cu_{50}$ | 177 | | | 93 |
| $Zr_{55}Cu_{45}$ | 173 | -11.0 | | 93 |
| $Zr_{72.5}Cu_{27.5}$ | 159 | -12.0 | | 93 |
| $La_{84}Ga_{16}$ | 123 | (+) | | 68 |
| $La_{80}Ga_{20}$ | 168 | (-) | | 68 |
| $La_{78}Ga_{22}$ | 200 | (-) | | 68 |
| $La_{76}Ga_{24}$ | 219 | (-) | | 68 |
| $La_{72}Ga_{28}$ | 193 | (-) | | 68 |

En el capítulo I se revisó la TFV de las aleaciones metálicas que pueden formar vidrios y se presentaron algunos criterios que se emplean para explicar esta tendencia. La razón microscópica de esta TFV no está aún bien entendida, varias posibilidades se han analizado para explicarla. La primera sugiere que la formación de vidrios metálicos está determinada en gran manera por los efectos de llenar los huecos del empaquetamiento denso de metales de transición (T) con átomos pequeños (N), generalmente metales normales polivalentes (metaloides), que tienen el tamaño requerido y están presentes en la concentración adecuada⁽⁹⁴⁾. Esto explica porque la concentración es generalmente del orden del 20%. Se han hecho objeciones serias a dicha explicación basadas en estudios detallados de los efectos de aleaer con elementos de distintos radios⁽⁹⁵⁾.

La segunda posibilidad es que la formación de metales amorfos sea debida principalmente al enlace químico⁽⁹⁵⁾. El tercer modelo sugiere que la TFV aumente para concentraciones que tienen $2k_F = K_p$. En la actualidad es motivo de investigación teórica y experimental que cuando $K_p = 2k_F$ influye en la formación de un mínimo en la densidad de estados o en la energía de cohesión.

C A P I T U L O . V .

CuZr_2 Cálculos, Discusión y Conclusiones.

ANALISIS DEL PROCEDIMIENTO Y RESULTADOS DEL CALCULO PARA Zr_2Cu .

El proceso de cálculo y el análisis de sus resultados se puede dividir en cuatro etapas:

1) Cálculo de una estructura, en el espacio de configuración, de la cual se obtiene una función de distribución $g(r)$ y su transformada de Fourier $a(K)$ (factor de estructura). Esta estructura se puede comparar directamente con los resultados experimentales.

2) Utilizando la distribución atómica obtenida en el primer paso se calcula una densidad electrónica de estados, con ocupación de sub-bandas $s, p, d, etc.$ autoconsistente que a su vez se puede comparar con resultados experimentales de ESCA, UPS y XPS. Los cálculos de esta etapa se realizan empleando el método descrito en el capítulo III.

3) Como una comprobación adicional se calcula una propiedad de transporte, la resistividad eléctrica específica del material, que depende tanto del factor de estructura $a(K)$ generado en 1 como de los parámetros electrónicos generados en 2: nivel de Fermi (E_F), corrimientos de fase (η_i) y las matrices de dispersión electrónica para cada especie atómica i para ondas electrónicas con cambios de momento K y energía E_F $\{t_i(K; E_F)\}$. La resistividad específica obtenida se compara a su vez con el experimento. Guimpel y de la Cruz⁽⁹⁶⁾ encontraron que incluso en el estado amorfo la resistividad específica varía al recocer esta fase indicando que el estado amorfo no es único y que puede existir una configuración de mínima energía libre.

4) Se estudia la estabilidad relativa, minimizando la energía libre por fórmula unidad, que sería favorecida por un cierto

orden local, que confirme la bondad de la configuración de corto alcance supuesta en la etapa 1. Para ello se hacen cambios locales de estructura y consideraciones sobre la contribución fónica a la energía libre total:

Resultados Obtenidos:

En las figuras 5-1 y 5-2 se presentan las funciones de distribución $\{g_{ij}(r)\}$ y factores de estructura $\{a_{ij}(K)\}$ respectivamente, generados por nuestro modelo.

Chen y Waseda⁽⁹⁷⁾ estudiaron la estructura de aleaciones amorfas $Zr_{100-x}Cu_x$ ($x=35,50,65$) por difracción de rayos-X. En este trabajo Chen y Waseda describen las principales características obtenidas en $g_{ij}(r)$ y $a_{ij}(K)$ esas características son:

- a) el primer pico en $a_{ij}(K)$ así como en $g_{ij}(r)$ de pares diferentes es relativamente mas pronunciado comparado con el de pares de átomos iguales. Esto les sugiere una interacción preferente de pares distintos en aleaciones formadoras de vidrios.
- b) el hombro en el segundo pico se encuentra en los factores de estructura parciales de pares distintos.
- c) el desdoblamiento bien definido en el segundo pico en $g(r)$ característico de aleaciones metal-metaloide no es específico en todas las funciones de distribución radial.

La posición de los primeros picos en $g_{ij}(r)$ reportadas son:

| | | |
|-------|-------|----------|
| Zr-Zr | 3.18A | (6.01ua) |
| Zr-Cu | 2.77A | (5.23ua) |
| Cu-Cu | 2.53A | (4.78ua) |

Como se puede apreciar en las figuras 5-1 y 5-2 nuestro mo-

delo a partir del cristal con la misma estructura estequiométrica concuerda bien con el experimento tanto en las características de las funciones $g_{ij}(r)$ y $a_{ij}(K)$ como en la posición del primer pico en $g(r)$.

Para el análisis de los resultados del cálculo de estructura electrónica se revisó el trabajo de Oelhafen et al⁽²²⁾, ellos miden con UPS y XPS la bandas de valencia de $Cu_{100-x}Zr_x$ ($40 \leq x \leq 70$) y $Pd_{100-x}Zr_x$ ($65 \leq x \leq 75$) y de los componentes puros policristalinos. En este trabajo muestran el espectro UPS de $Cu_{60}Zr_{40}$ el cual tiene una estructura de dos picos y como se comporta cuando se varía la composición.

La estabilidad de la aleación la correlacionan con la energía de cohesión dada por

$$E_c = \int_{\text{banda valencia}} N(E) dE$$

las características principales de sus espectros son:

- 1) sus espectros están dominados por dos picos separados relacionados a las bandas d de los componentes.
- b) la separación de las bandas es consecuencia de un corrimiento de la banda d con respecto a E_F de ambos componentes. La posición del centro de la banda d del Zr se corre a mas bajas energías de amarre (b-e) mientras que el corrimiento de la banda d del Cu es del orden de 1eV hacia altas b-e (en Pd 2eV).
- c) la forma de las bandas de Cu y Pd cambia completamente al formar la aleación. La estructura presente en el metal puro desaparece y se obtiene la forma de banda d tipo Gaussiana.

d) la estructura electrónica en la vecindad del nivel de Fermi está determinada principalmente por la banda d del Zr. La $N(E_F)$ se ve ligeramente reducida comparada con Zr puro pero no hay un mínimo en E_F .

Proponen que el corrimiento grande del pico de la banda d a altas b-e y relativamente bajo a bajas b-e del segundo pico da una baja energía de cohesión en la aleación vítrea que es probablemente una importante contribución a la estabilidad de estos amorfos.

En un trabajo posterior⁽²³⁾ presentan estudios con UPS y XPS de Fe, Co, Ni, Cu, Pd, y Pt con Zr y de Cu-Ti, Ni-Nb y Ni-Ta. Si se reemplaza Cu en Cu-Zr por Ni, Co y Fe o sea a la izquierda en la primera serie de transición la separación de los picos d decrece y en el caso de Fe-Zr se ve un solo pico. El pico de alta b-e en Ni-Zr y Co-Zr y el máximo en Fe-Zr se debe principalmente a estados d de los metales de transición no Zr mientras que el pico cerca de E_F se debe a los estados d del Zr.

Se muestra también el espectro UPS de aleaciones de Zr con metales de transición del mismo grupo esto es Ni, Pd y Pt, el desdoblamiento de la banda d aumenta al aumentar Z.. Si se reemplaza Zr por un elemento de su mismo grupo (Ti) la estructura casi no se modifica.

El desdoblamiento de la banda d es un rasgo común de las aleaciones vítreas de un metal de transición del principio de la serie con uno del final o un metal noble. Hay una relación entre la TFV de las aleaciones y el corrimiento b-e de la banda d. Encuentran que a mayor ΔE_D mejor TFV. En estructuras cristalinas

tambien hay desdoblamiento de la banda d, pero aparecen características de los picos del elemento puro en la densidad de estados.

Los resultados descritos en este trabajo representan solo el final de un trabajo de refinamiento de las cuatro etapas mencionadas al inicio de este capítulo. Previamente hubo un trabajo similar hecho para el caso de la aleación Pd₄Si en la cual la tendencia química del silicio a formar un enlace sirvió como guía para buscar un orden de corto alcance adecuado. En el presente caso no se tenía evidencia previa de que el enlace zirconio-cobre podría inducir una estabilidad local de la estructura, aunque análisis previos⁽²⁶⁾ en donde se ve claramente la inducción de una sub-banda de enlace Zr-Cu habían sido reportados pero no se habían analizado en este sentido.

En nuestro caso se vió claramente que una estructura en donde el zirconio esté a una distancia de enlace adecuada del cobre, se ve favorecida en la densidad de estados y en la energía total correspondiente calculada en la etapa (4) arriba mencionada.

En efecto, el procedimiento de cálculo en el cual las correcciones a la energía total: $E = \sum_i \epsilon_i n_i - \frac{1}{2} \epsilon_c - \Delta \epsilon_x$ provenientes de que la suma de los eigenvalores ϵ_i sobreestima la repulsión coulombica ϵ_c y no toma en cuenta correctamente la energía de intercambio ϵ_x , mantenía estas correcciones constantes ya que se analizan zonas (celdas) neutras en las cuales la densidad de carga es constante en el proceso de cálculo, permite que del análisis de la suma de los eigenvalores se obtenga la diferencia de energías totales referidas a las calculadas en la aproximación de átomos sin interacción dentro del mismo material (aproximación llamada de un solo sitio). Es decir, las energías totales por fórmula Zr₂Cu, en las siguientes situaciones:

1. Suponiendo la aproximación de un solo sitio tanto para los átomos de Zr como de Cu. Cuatro electrones por átomo para zirconio y once electrones por átomo para Cu. Las densidades de estados se muestran en las fig. 5-3.
2. En un cúmulo formado por dos unidades Zr_2Cu con una distancia interatómica similar a la del cristal de esa fórmula. (figs 5-4 y 5-5).
3. El mismo cúmulo en el cual la distancia Cu-Cu se ha incrementado en un 10%. (figs. 5-6 y 5-7).
4. Para cúmulos de cobre en las situaciones similares a 2) y 3) pero sin la presencia del Zr. Para cúmulo de Zr sin la presencia de Cu. (fig. 5-8 y 5-9).

Para los casos mencionados en 2), 3) y 4) se presentan también los coeficientes de dispersión múltiple CDM.

El resultado claro del cálculo es que la presencia de un enlace Zr-Cu con una distancia similar a la del estado cristalino favorece la estabilidad del sistema. Además de que un número de coordinación Cu-Zr como el que se encuentra en el cristal reduce a su vez la energía total. De esta manera queda claro que hay una tendencia a que se establezca un orden local (corto alcance) en el cual hay una estequiometría y un arreglo privilegiado para cada composición. Se puede afirmar que es el átomo de zirconio el que se estabiliza al estar embebido en una matriz de cobre, ya que la energía promedio por electrón en el zirconio es la que disminuye en mayor cantidad en las diversas estructuras donde el Zr se rodea de Cu. Sin embargo, lo que estamos discutiendo debe verse en un contexto mas amplio: ¿por qué se forma un metal vítreo?

TABLA 5 - 1

ENERGIAS TOTALES

| | |
|--|--------|
| Cúmulo CuZr_2 | |
| Cu | 4.1735 |
| Zr | 1.4121 |
| CuZr_2 | 7.2854 |
| Cúmulo CuZr_2 dist. 10% mayor | |
| Cu | 4.2195 |
| Zr | 1.4918 |
| CuZr_2 | 7.4478 |
| Zr-Zr en CuZr_2 | |
| Zr | 1.4476 |
| Cu-Cu en CuZr_2 | |
| Cu | 3.7861 |

Evidentemente que la impureza aislada de zirconio en Cu tenderá a repartirse uniformemente para dar el mayor posible número de coordinación al Zr, pero la matriz dominante será la de cobre que impondrá su estructura cristalina. Igualmente en el caso de la impureza de Cu en zirconio, la estructura favorecida será aquella en la que el cobre se reparta uniformemente en la matriz de zirconio, pero conservando la fase cristalina del zirconio puro expandida por la presencia del cobre.

En concentraciones intermedias, sin embargo, la contracción de la malla de cobre será exageradamente grande como para permitir que esta siga siendo estable y, en el otro extremo de la concentración relativa, la expansión de la malla de zirconio no permitirá que esa estructura sea estable. En ambos casos habrá que buscar estructuras intermedias en las que el número de enlaces Zr-Cu se optimice. Es en este intervalo de concentraciones donde existe la posibilidad de formar un vidrio metálico ya que al enfriar rápidamente el líquido se favorece un orden a corto alcance a pesar de que no se establezca la cristalinidad. Si el material vítreo se recoce se favorecerá un proceso de reacomodo local, por lo tanto con el mínimo de cambios posibles, para optimizar ya sea la distancia Cu-Zr o la coordinación entre ellos. Pero existe sin embargo otra consecuencia del orden a corto alcance: como ya fue discutido por Keller y Keller⁽⁹⁹⁾, la formación de unidades en las cuales un átomo de cobre se rodea de varios de zirconio (o viceversa), ya que en los modos normales de vibración la impureza-cúmulo actuará como una unidad de masa mucho mayor, por lo tanto la frecuencia de vibración $\omega = \sqrt{k/m}$ asociada a la masa del cúmulo

m será menor que las frecuencias normales mas abundantes en el cristal. Este efecto es todavía mas notable si se tiene en cuenta que en un vidrio se ven desfavorecidas las frecuencias bajas obtenidas por una longitud de onda muy larga en el cristal y se verán sustituidas por frecuencias bajas en las cuales sean modos colectivos de los diversos cúmulos los que dominan. La presencia de frecuencias bajas en abundancia para el material vítreo hace que este sea relativamente mas estable a temperaturas finitas de lo que su estructura haría suponer, ya que la entropía asociada con estas vibraciones es muy alta. Al recocer el material, dentro del estado vítreo, se favorecen aún mas estas frecuencias bajas ya que aumenta la tendencia a la formación de cúmulos, pero al seguir recociendo el material empezaría a inducirse el orden de largo alcance con una estructura aún mas favorecida energeticamente en la cual el espectro de frecuencias cristalino tendrá su forma usual para una malla dada.

Por otro lado la conductividad eléctrica de un cristal debe de ser mayor que aquella del material amorfo. En cambio en un material amorfo un cambio de estructura hará que el primer pico de la función $a(K)$ se haga mas pronunciado si hay un refinamiento de los números de coordinación y de las distancias interatómicas. Como se vió ya en el capítulo anterior, un cambio en este primer pico trae resultados diversos según el material sea monovalente, divalente, trivalente o tetravalente. Para un material monovalente el límite de integración $2k_F$ está antes del primer pico de $a(K)$, por lo tanto si este se hace mas preciso la resistividad disminuye.

Para un material divalente el cambio en $a(K)$ representa poco cambio en la integral ya que aunque disminuye la contribución a bajos valores de K , aumenta para los K mas altos. Para un material trivalente la disminución para K mas bajos es tal que no compensa el gran aumento para $K \approx 2k_F$ y la resistividad específica aumenta, este es el caso para las aleaciones que nos ocupan. Para un material tetravalente, digamos Zr practicamente puro, el análisis no es muy claro y depende de los detalles específicos. Para fines de nuestro estudio el Cu se considera monovalente. Nuestros resultados están de acuerdo, tanto en valor de la resistividad específica, como en la predicción del comportamiento al recocer el material amorfo con los resultados de de la Cruz⁽¹⁰⁰⁾. En la tabla 5-2 se presentan los parámetros usados para el cálculo de la resistividad específica de la aleación Zr_2Cu .

TABLA 5-2

| | Ω (ua) ³ | $\eta_s(E_F)$ | $\eta_p(E_F)$ | $\eta_d(E_F)$ |
|----|-------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| Zr | 117.4033 | -0.6378 | -0.8009 | 2.5004 |
| Cu | 69.032 | 0.2399 | 0.0868 | 3.0225 |

$$E_F = 0.60 \text{ Ry}$$

$$\rho = 163.47 \text{ m}\Omega\text{-cm}$$

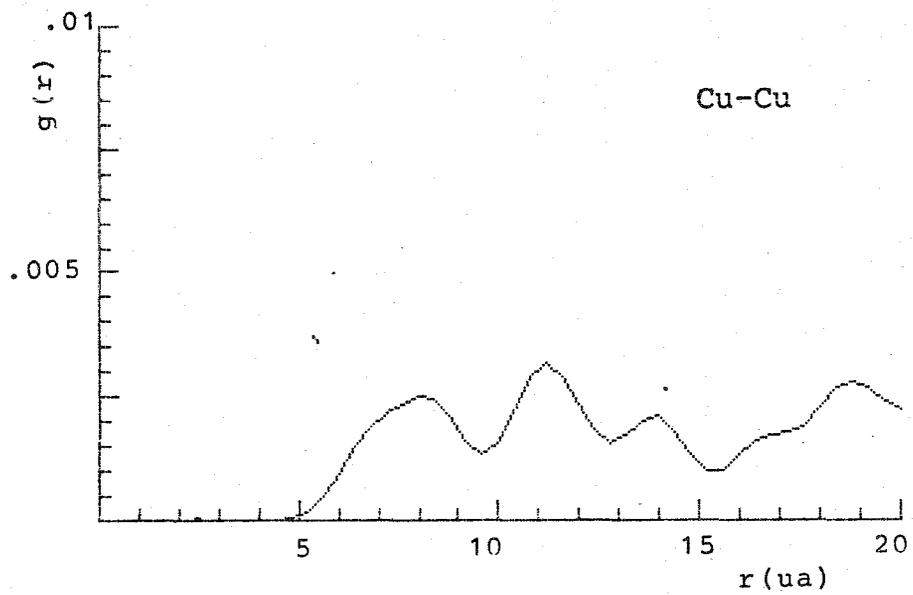


fig 5-1a

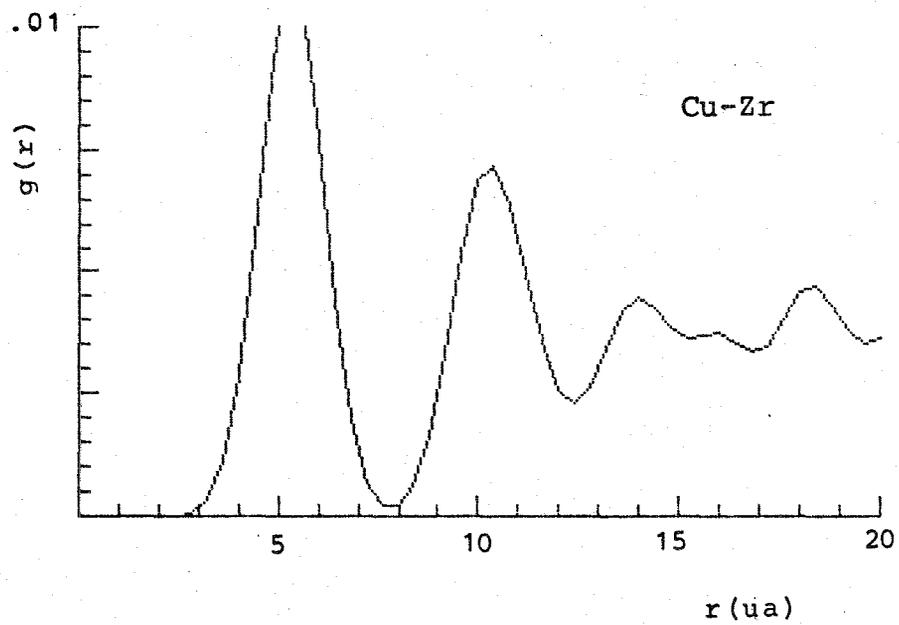


fig 5-1b

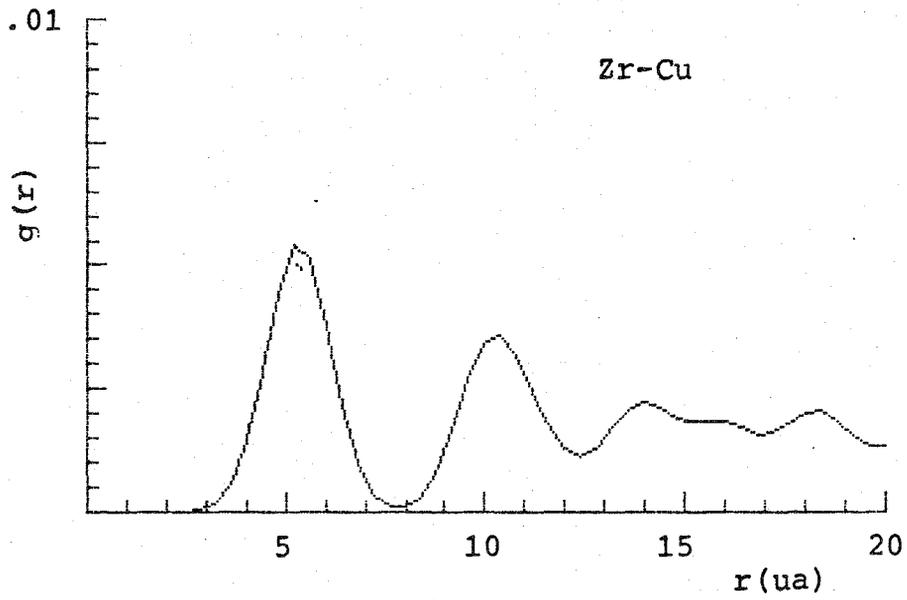


fig. 5-1c

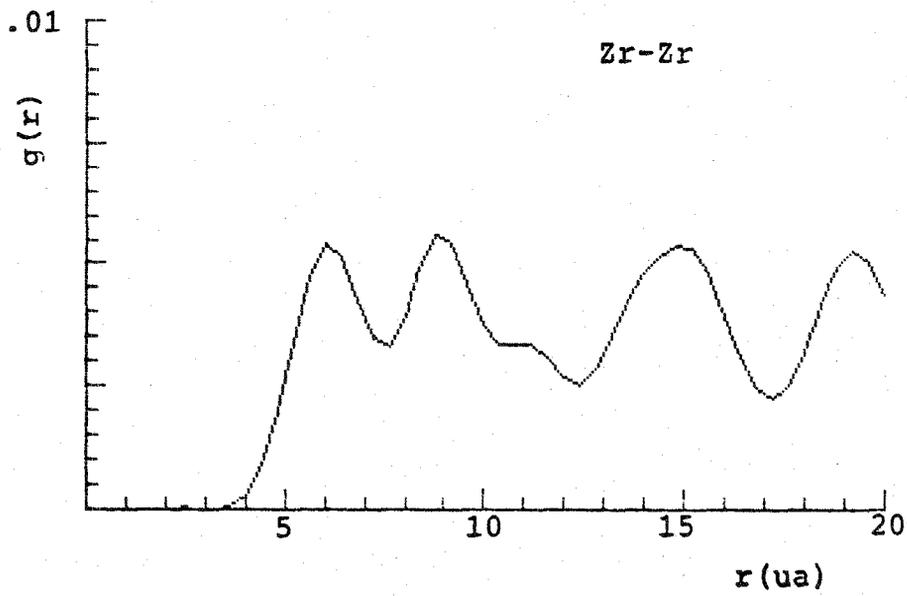


fig. 5-1d

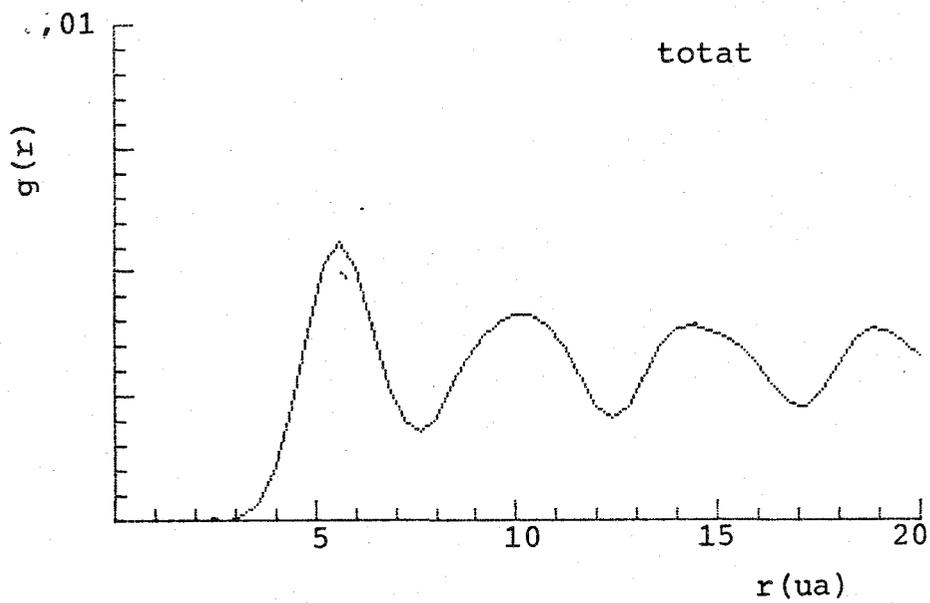


fig. 5-1e

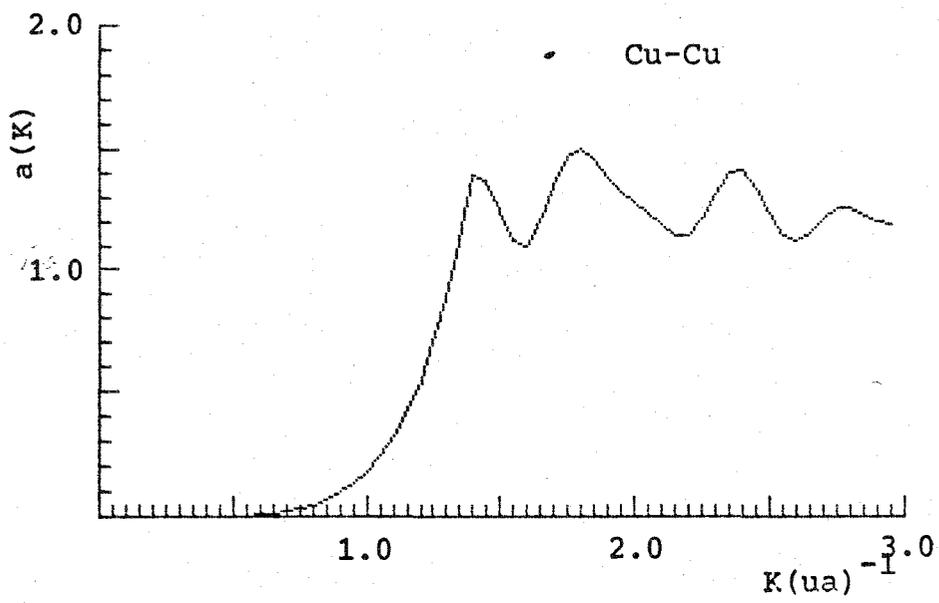


fig. 5-2a

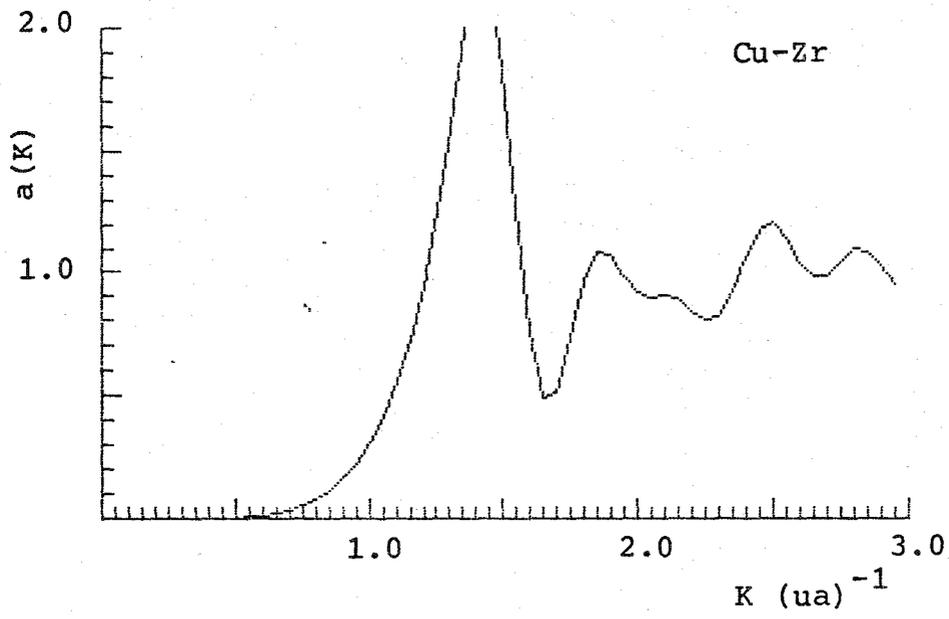


fig. 5-2b

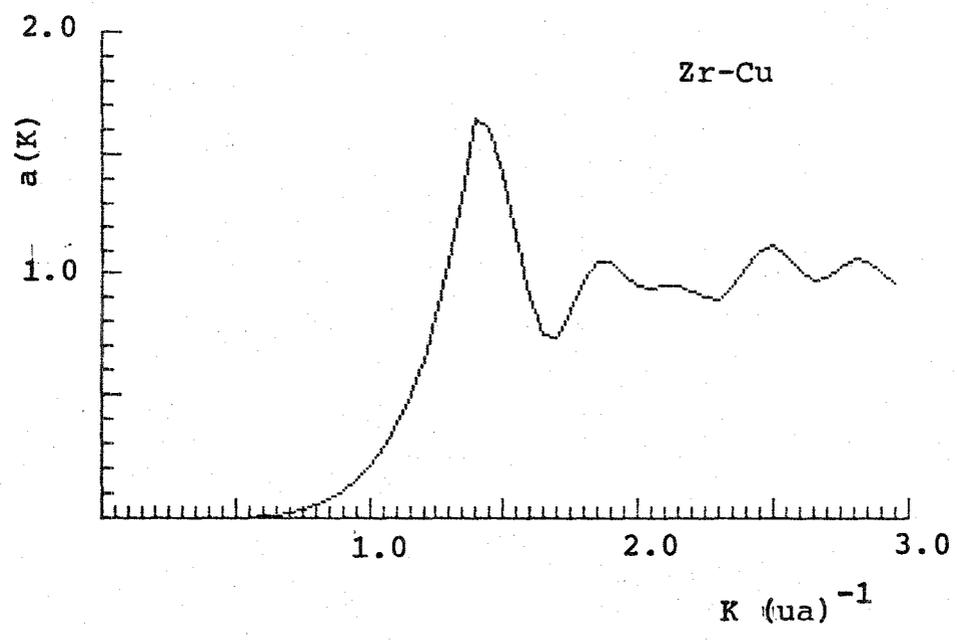


fig. 5-2c

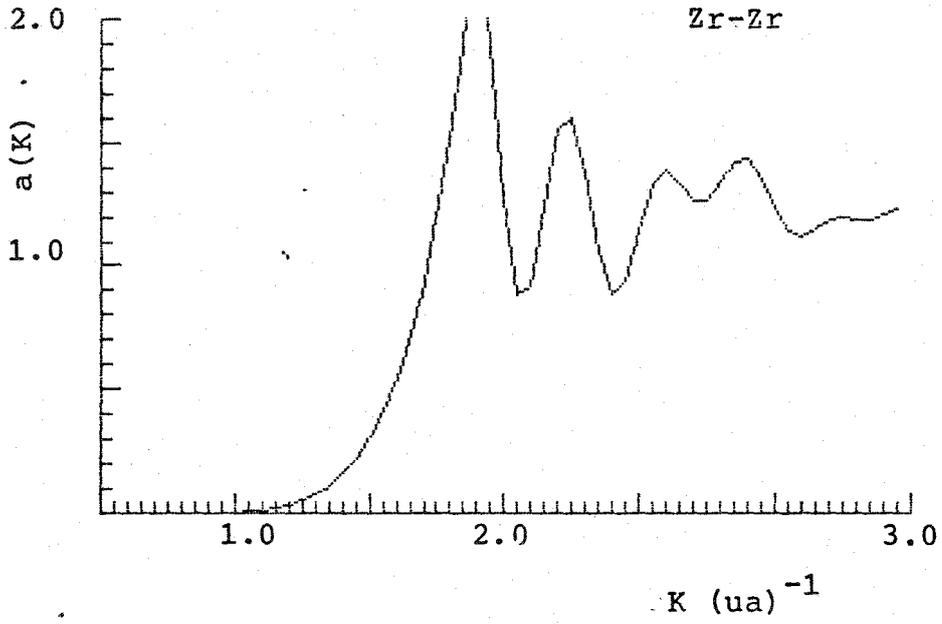


fig. 5-2d

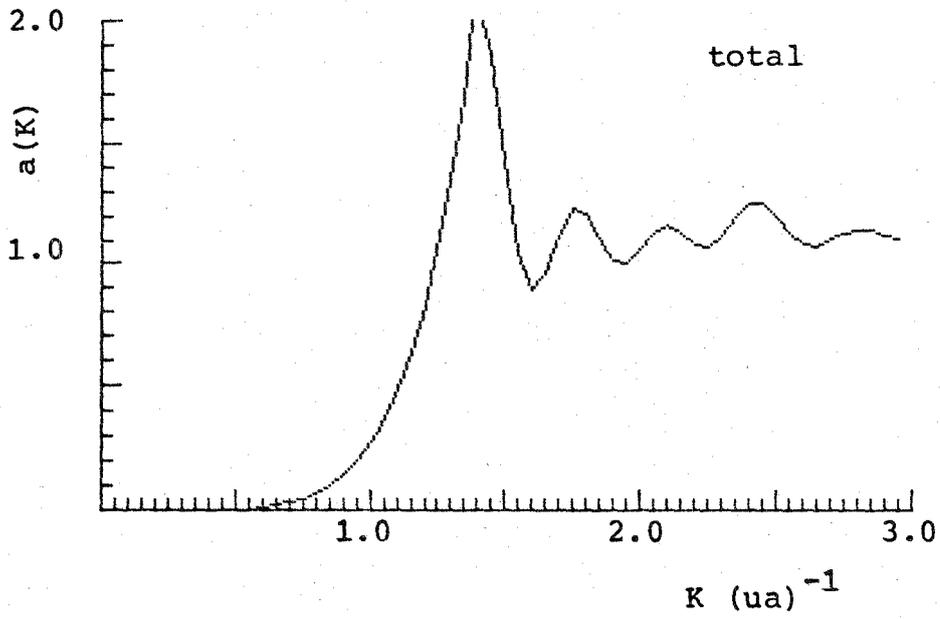


fig. 5-2e

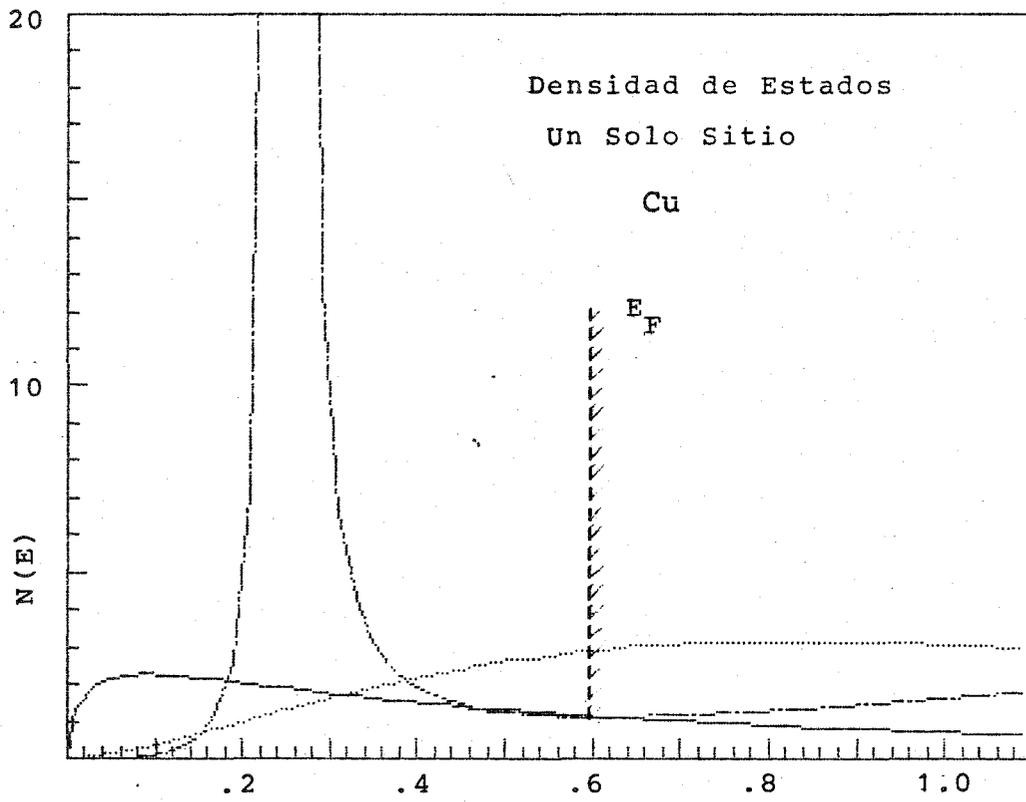


fig. 5-3a

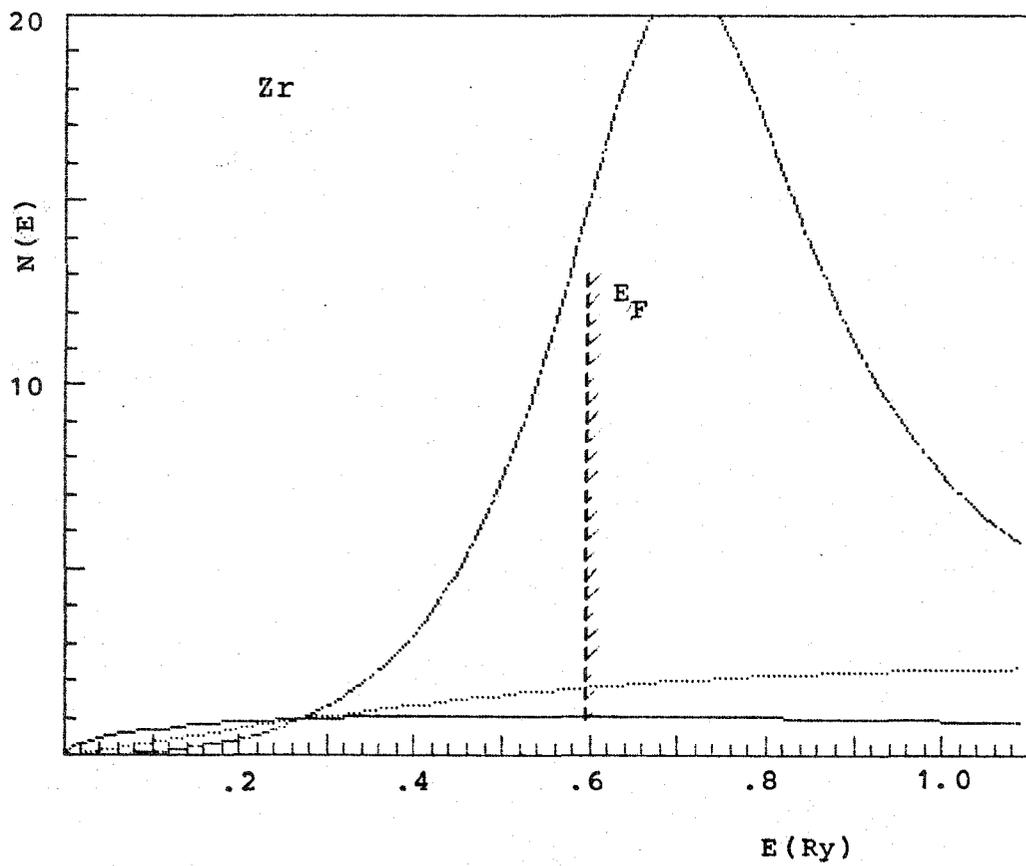


fig. 5-3b

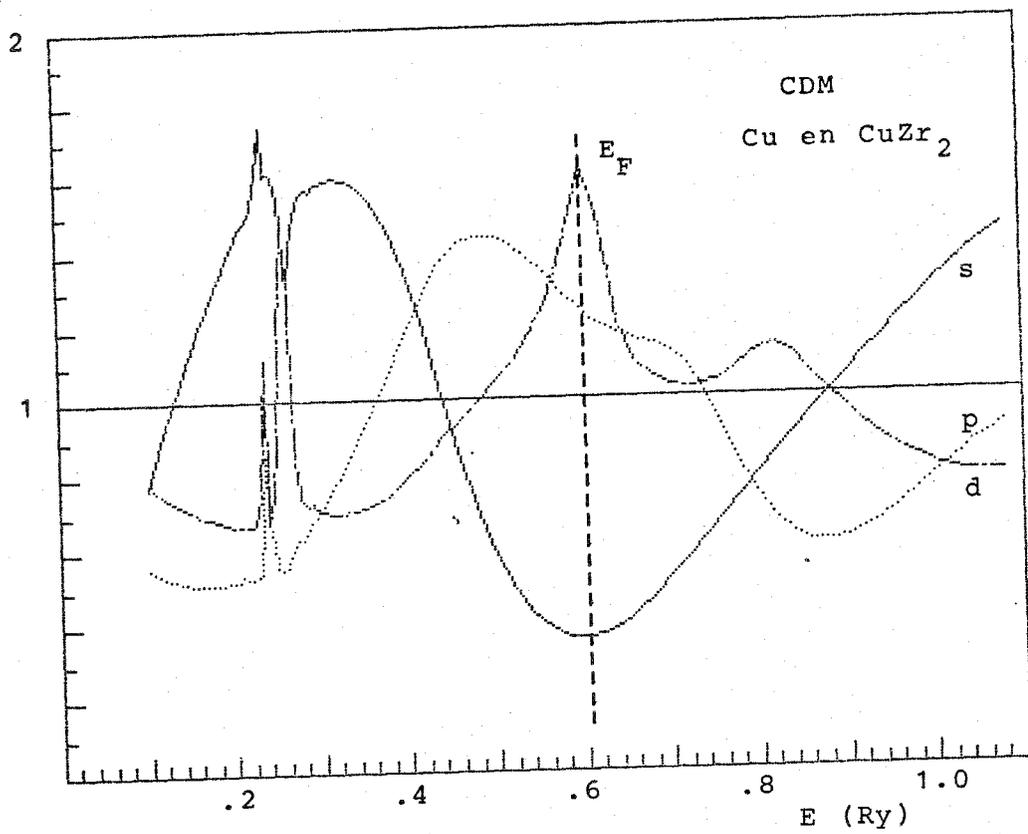
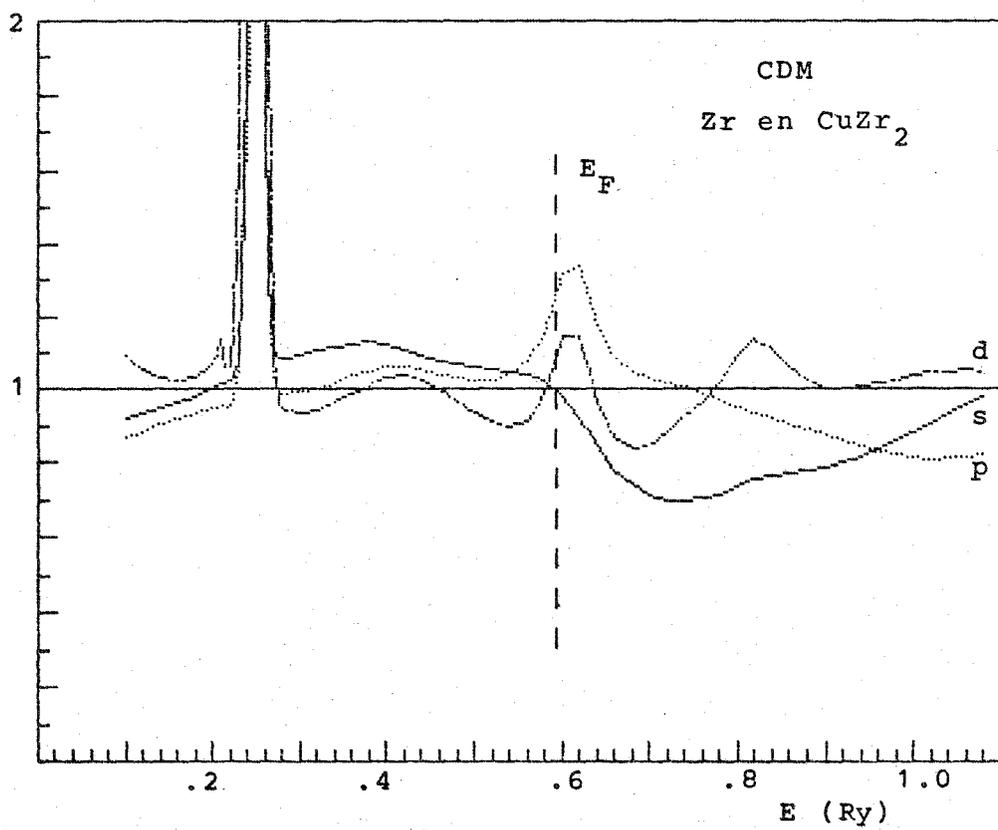


fig. 5-4a



fig, 5-4b

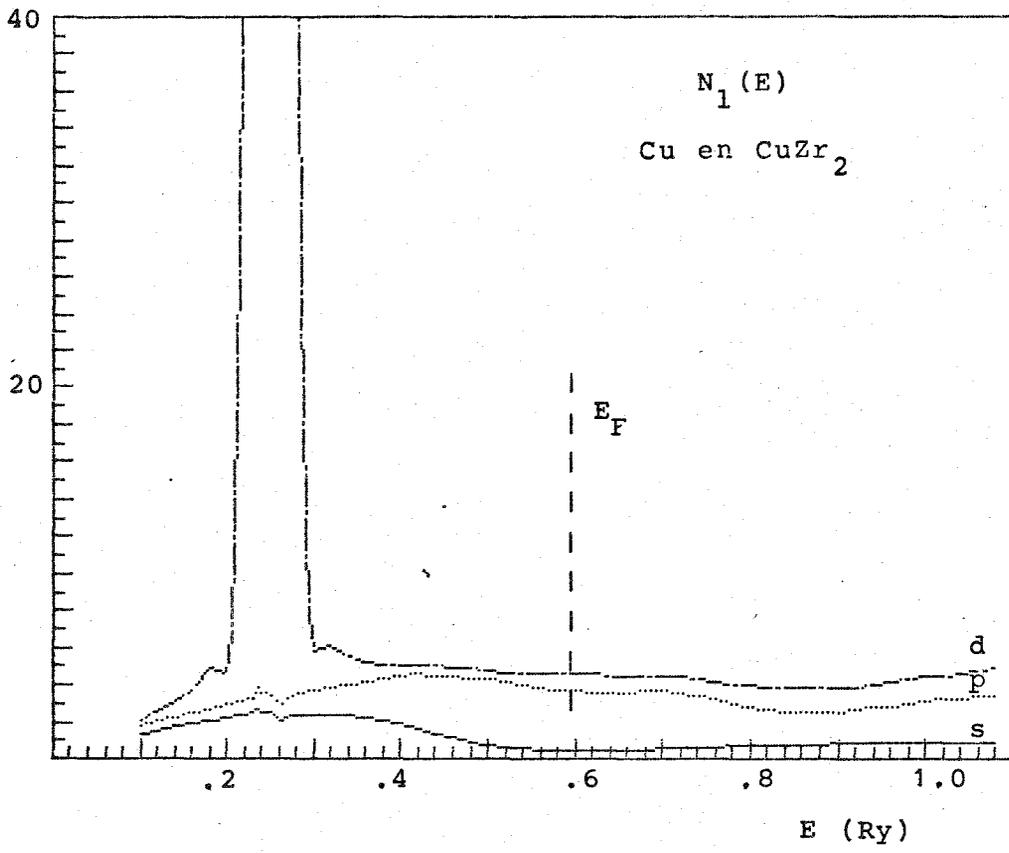


fig. 5-5a

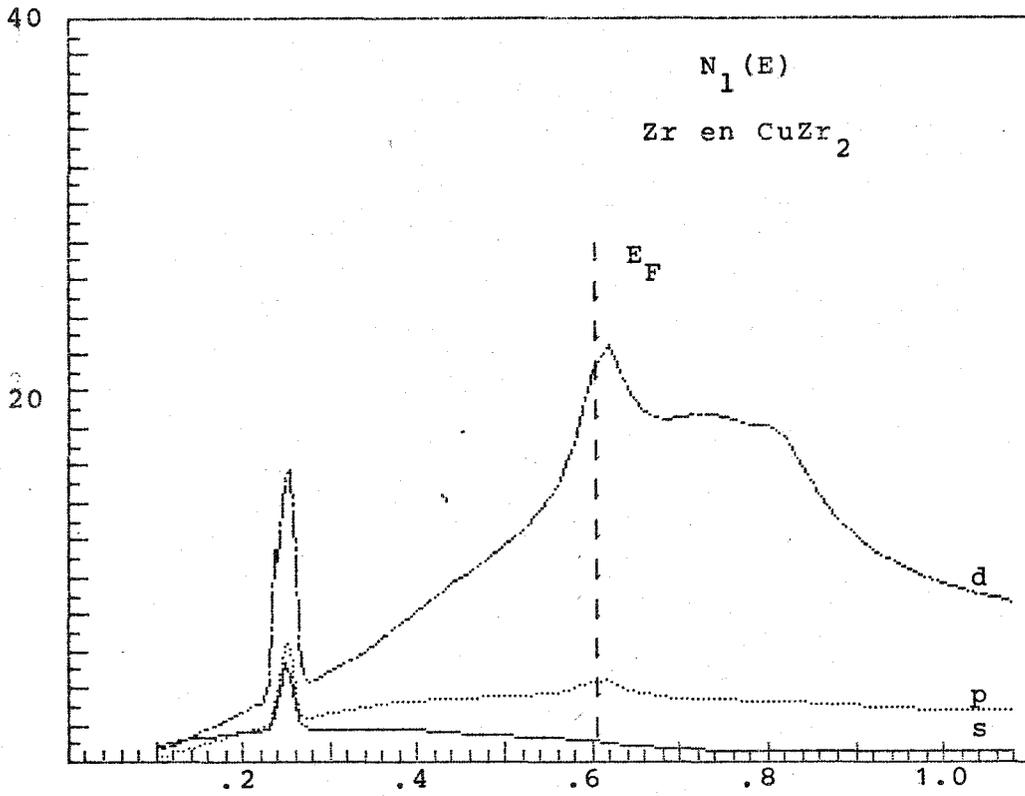


fig. 5-5b

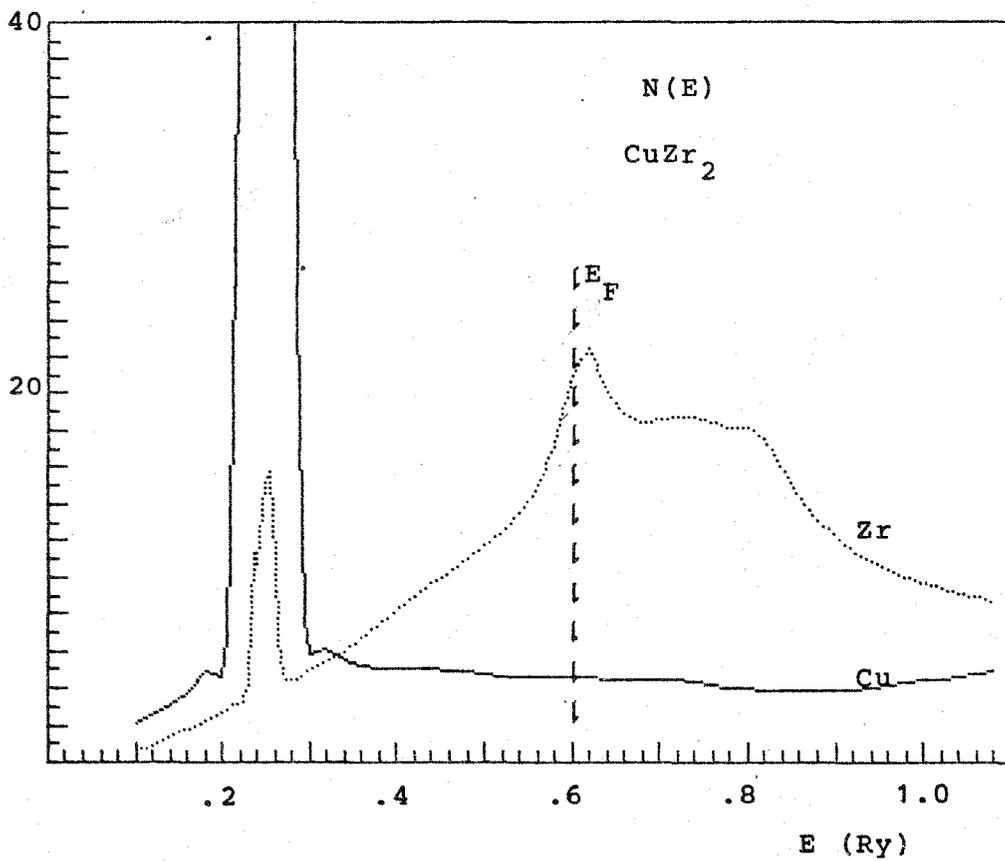


fig. 5-5c

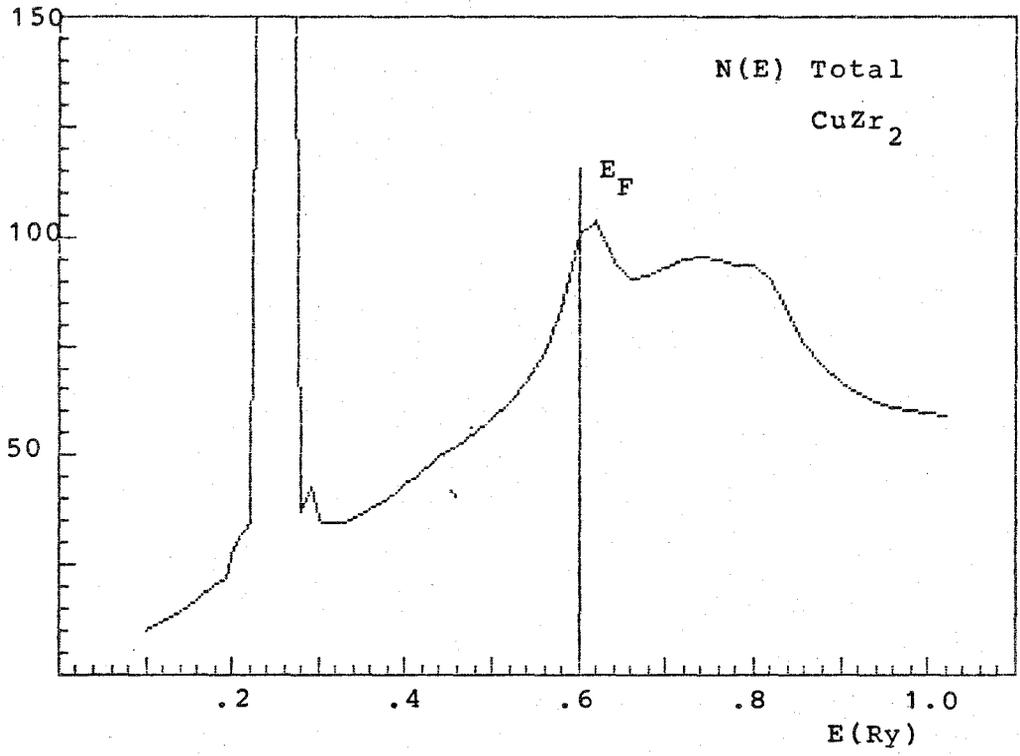


fig. 5-5d

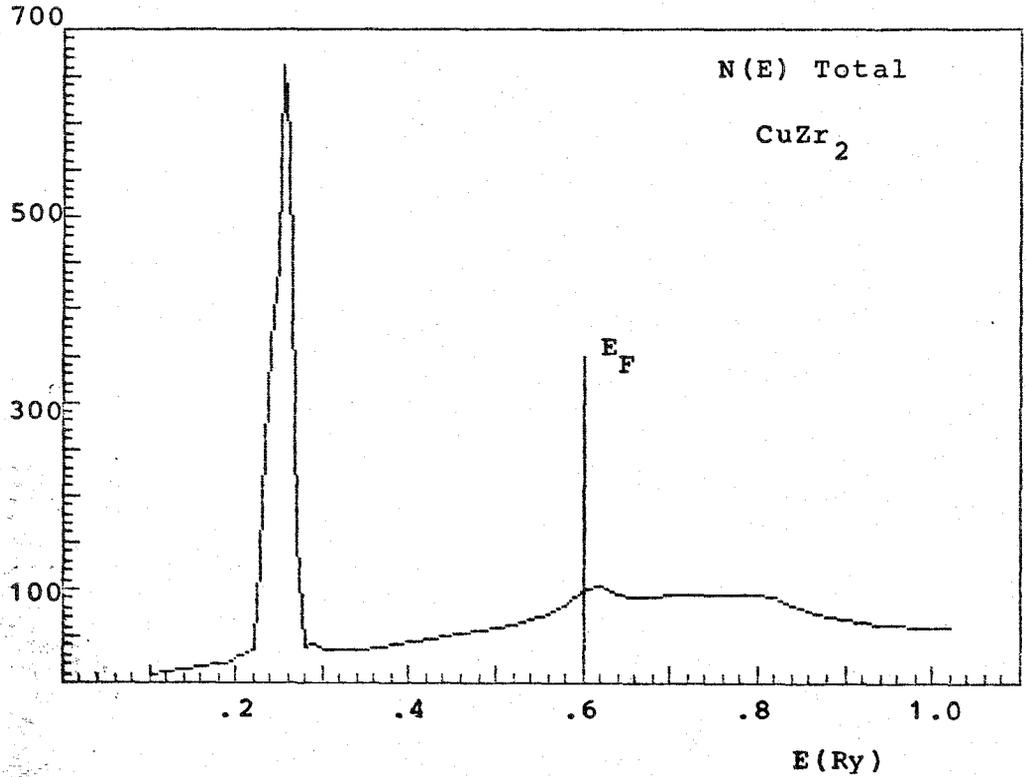


fig. 5-5e

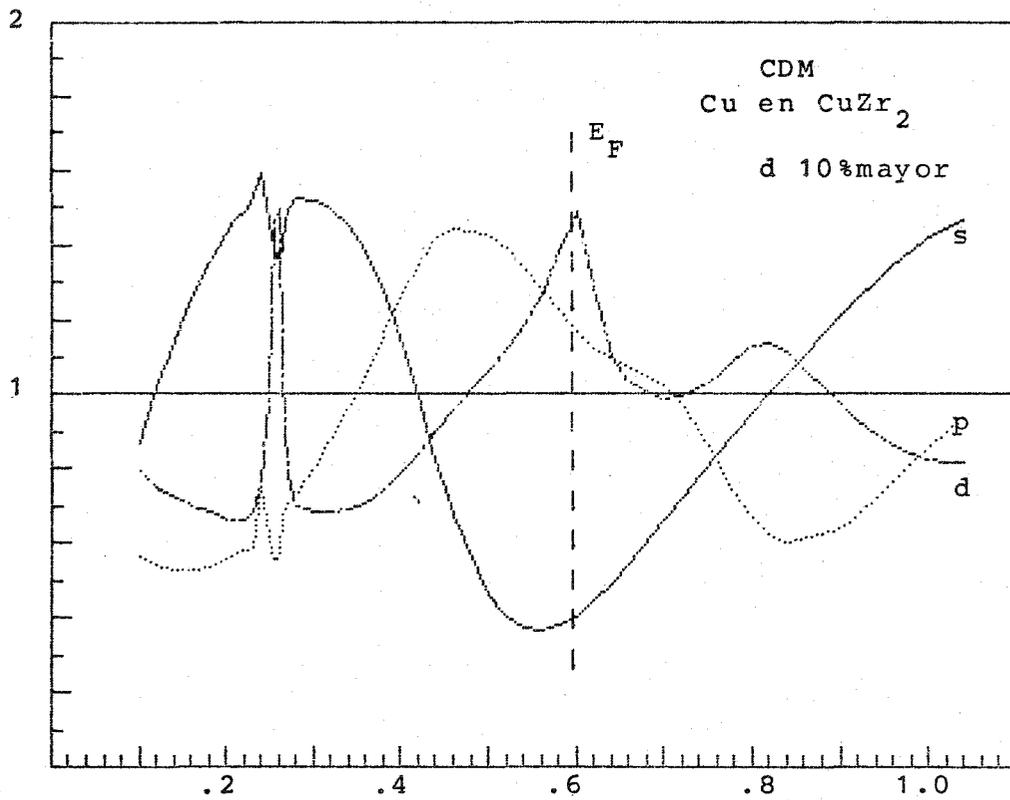


fig. 5-6a

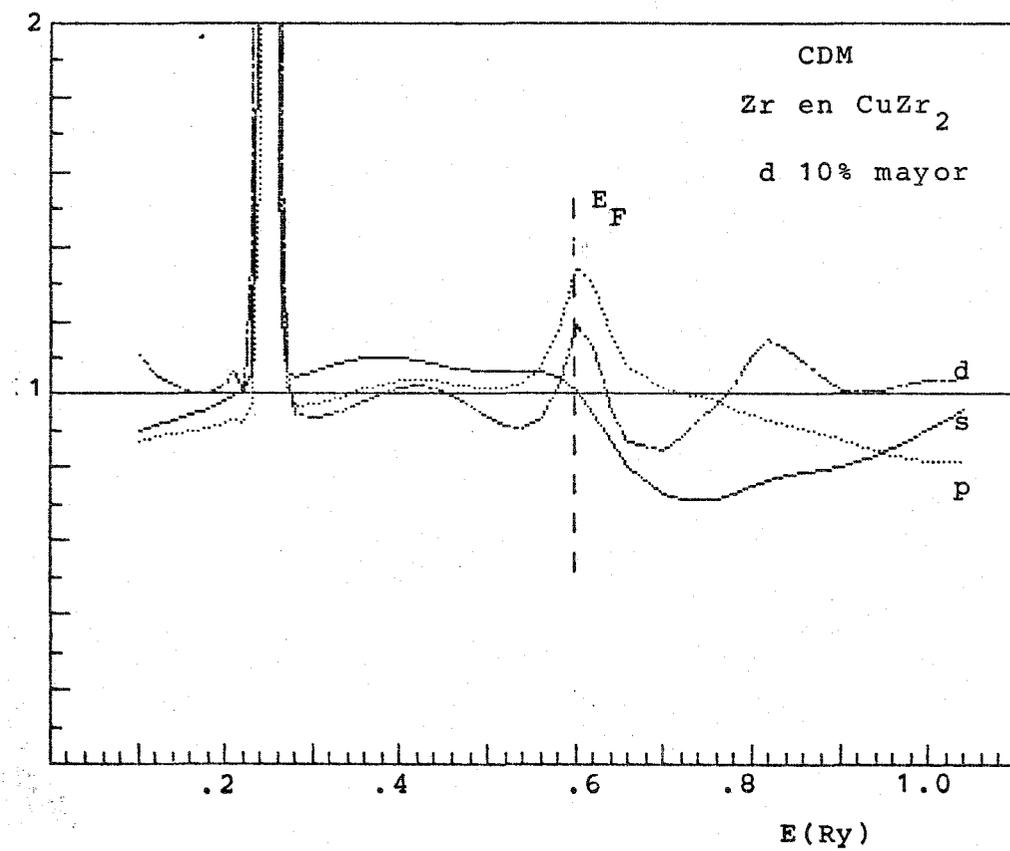


fig. 5-6b

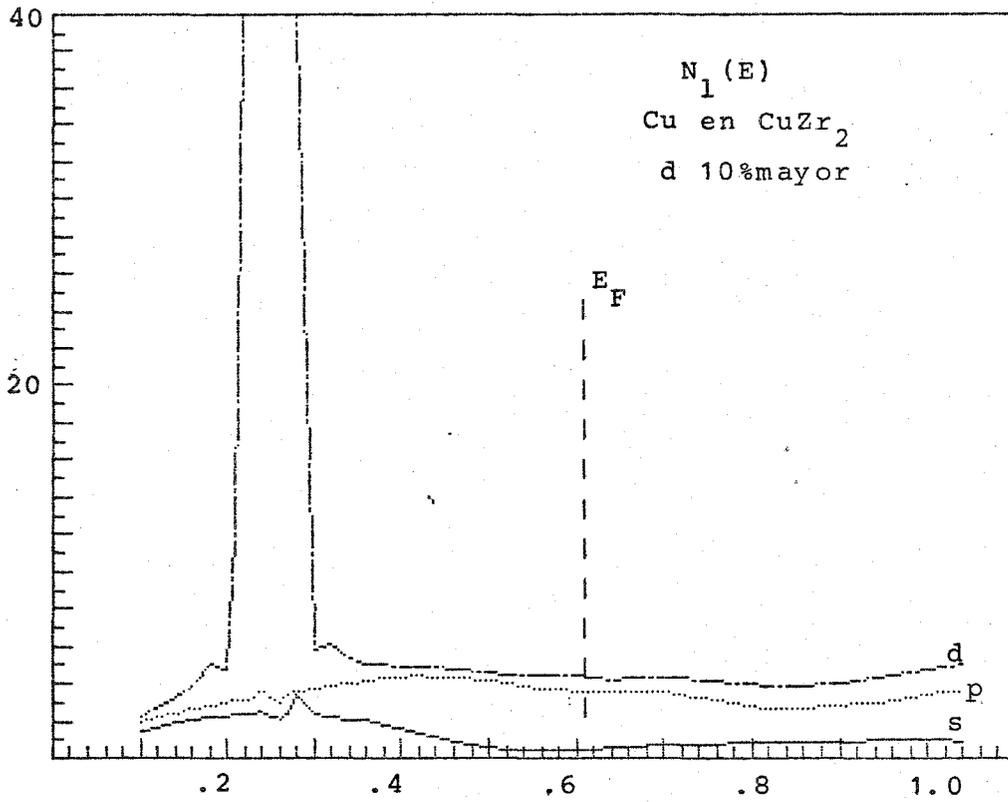


fig. 5-7a

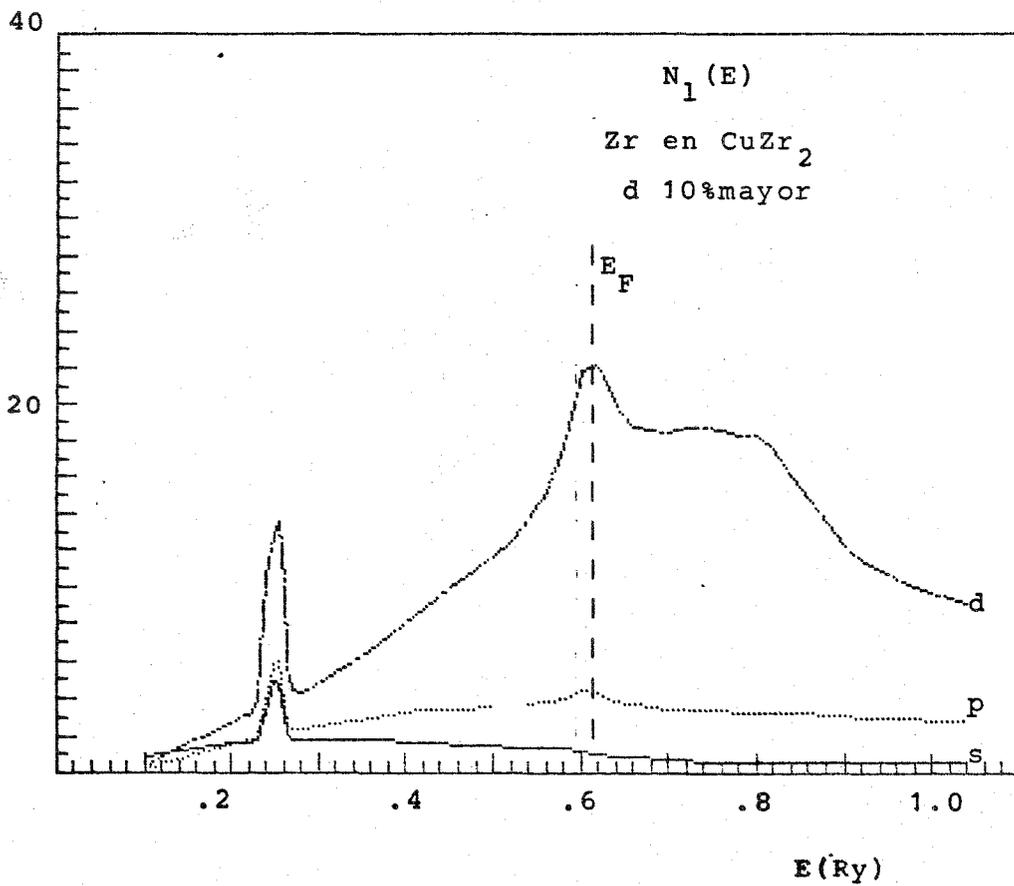


fig. 5-7b

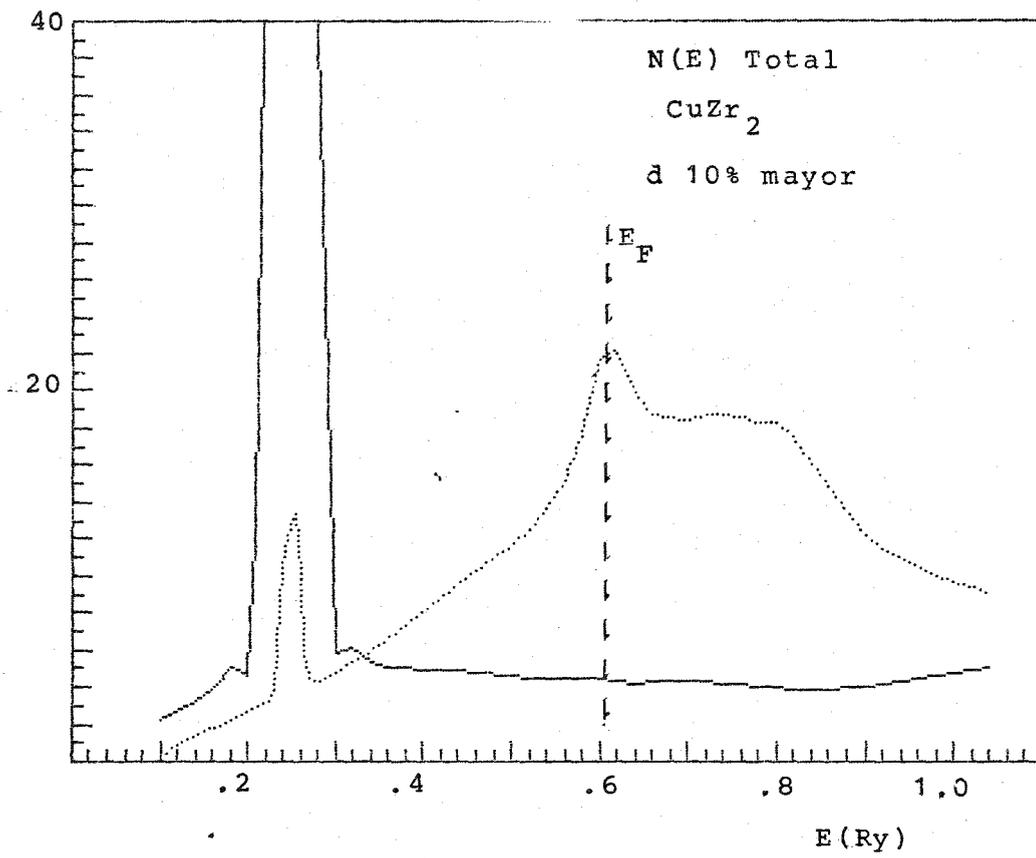


fig. 5-7c

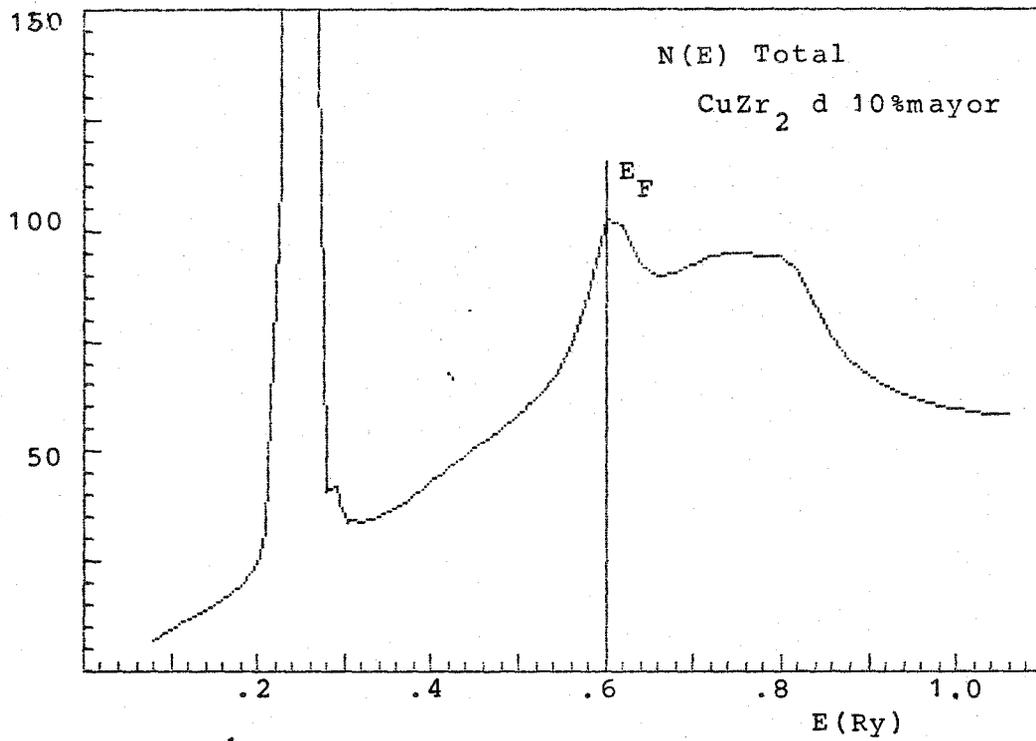


fig. 5-7d

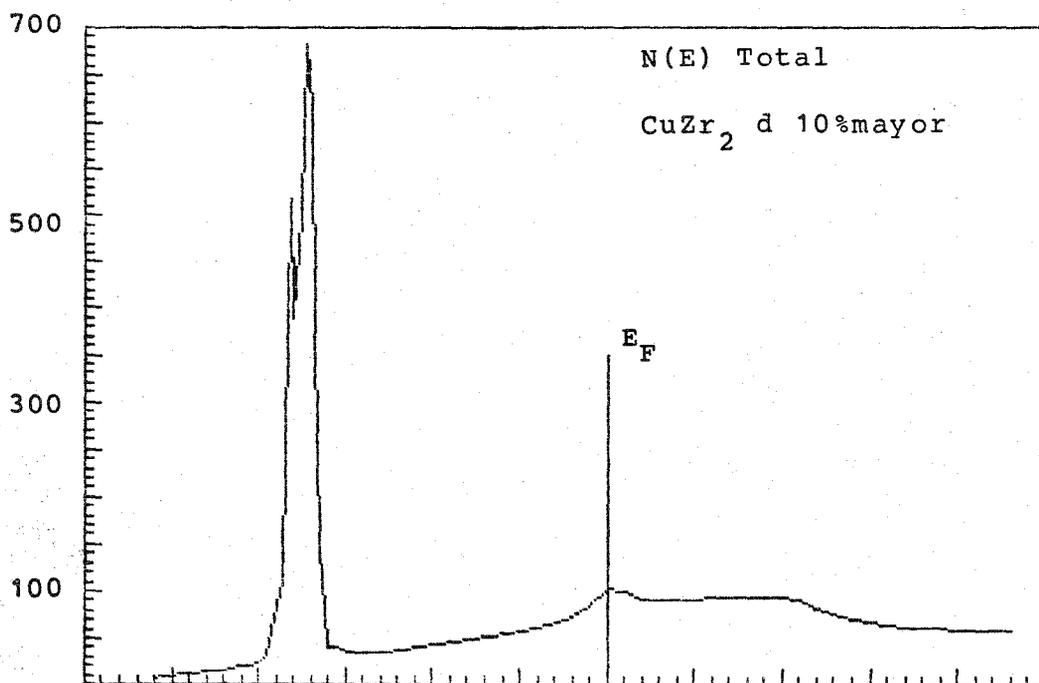


fig. 5-7e

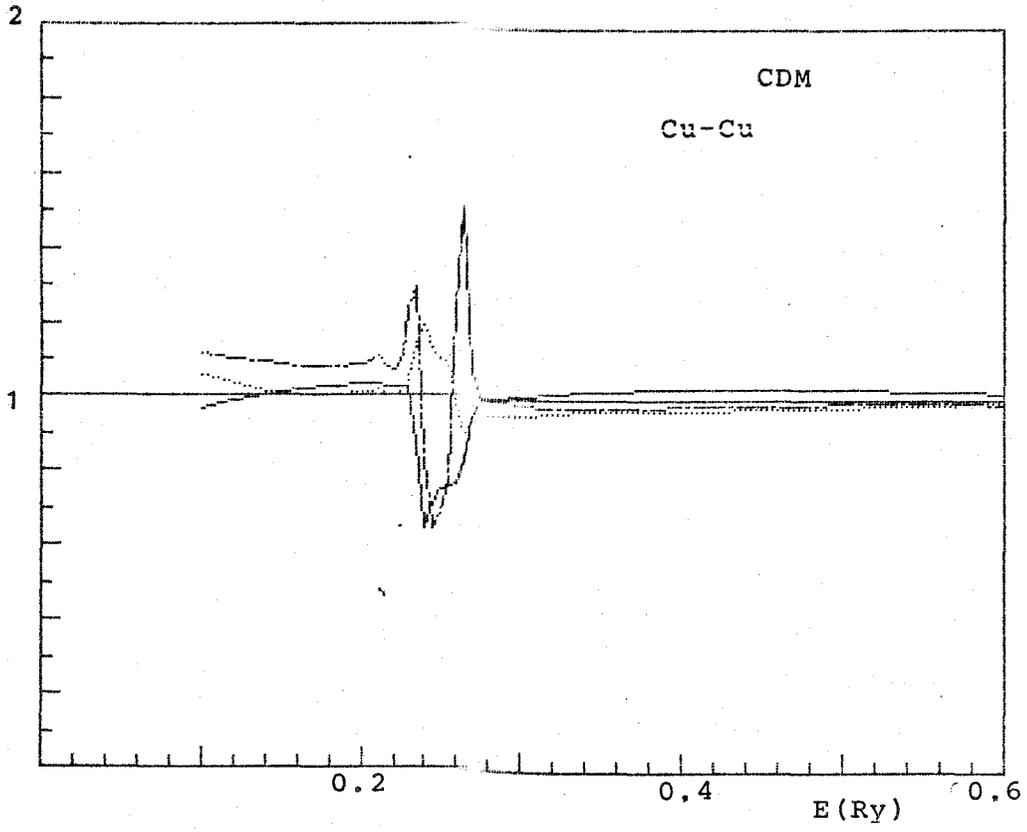


fig. 5-8a

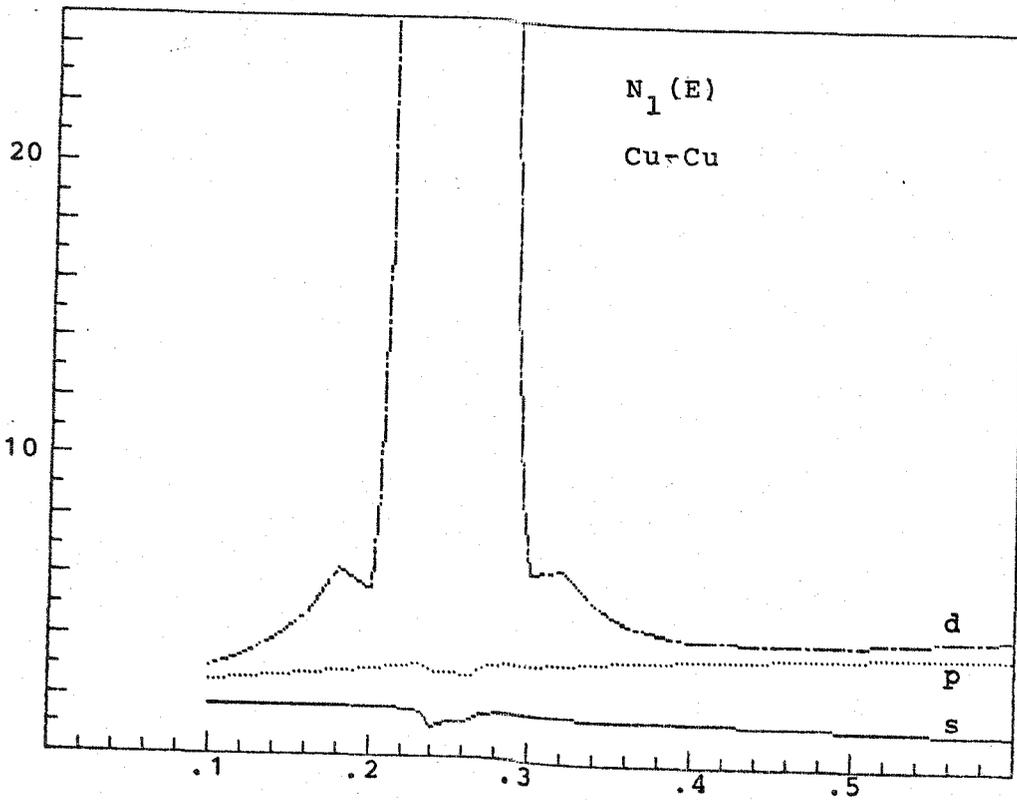


fig. 5-8b

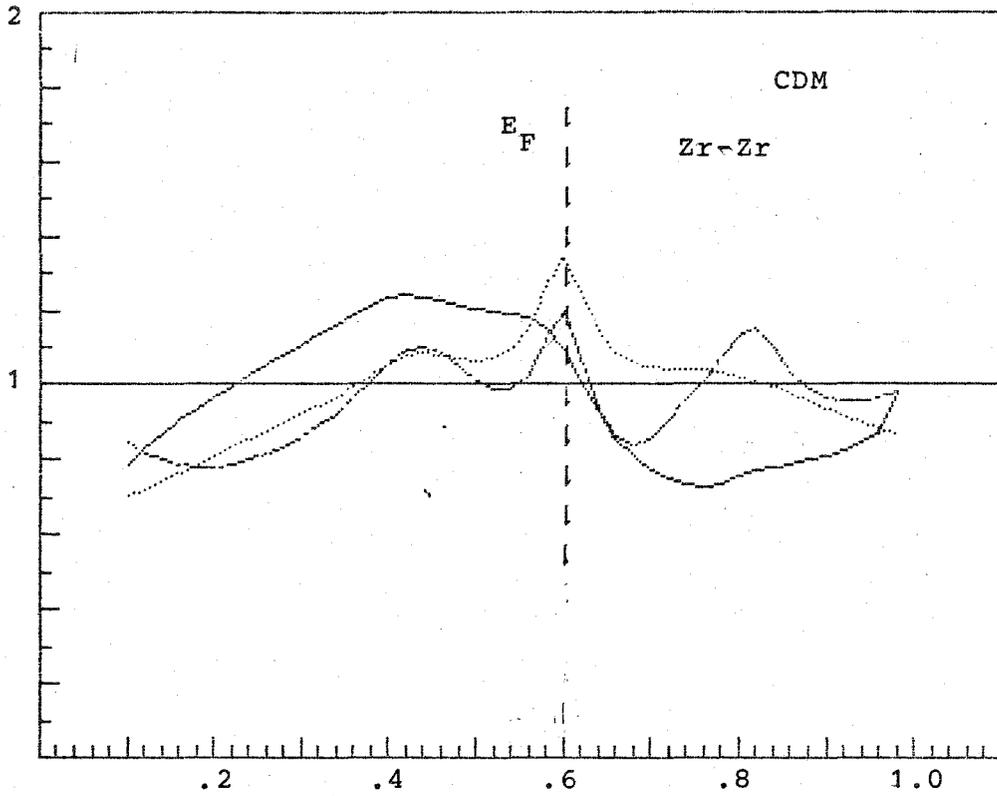


fig.5-9a

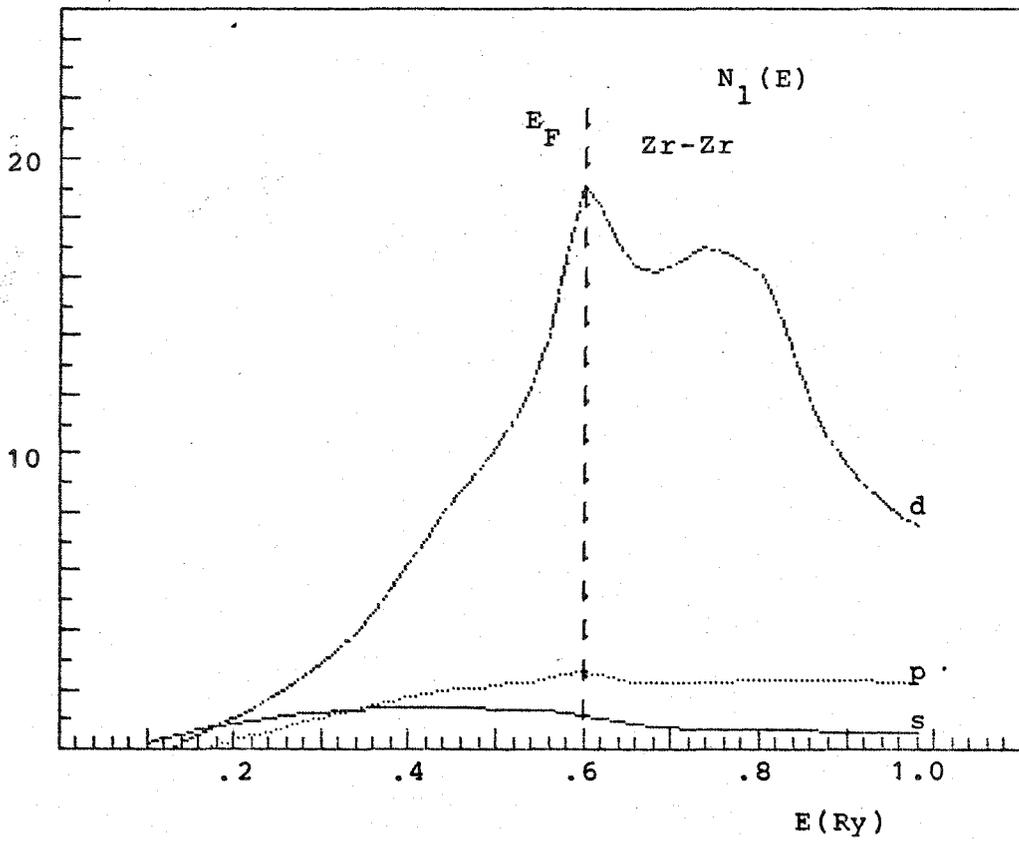


fig 5-9b

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Klement,W, Wiiliens,R. y Dumez,P., Nature 189,809(1960).
- 2.- Chen,H. y Tunrbull, Appl. Phys. Lett. 10,284(1967).
- 3.- Luborsky,L., McCary,R. y Becker,J. Proc. Second Int. Conf. Rapidly Quenched Metals. MIT Press, Cambridge Mass. p37(1976).
- 4.- Masumoto,T. y Maddin,R. Mater Sci. Eng. 19,1(1975).
- 5.- Ohring,H. y Haldipur,A. Rev. Sci. Instrum. 42,530(1971).
- 6.- Chen,H. y Miller,c. Rev. Sci. Instrum. 41,1237(1970).
- 7.- Pond,R. y Maddin,R. Tran. Met. Soc. AIME 245,2475(1969).
- 8.- Sinha,K., Giessen,B. y Polk,D. Treatise on Solid State Chem. vol. 3 ed. por N.B. Hannay. Plenum Press N.Y. (1976).
- 9.- Keung,P. y Wright,J. Phil. Mag. 30,995(1974).
- 10.- Brenner,A., Couch,D. y Wiilliams,C., J. Res. Natl. Bur. Std. 44,109(1950).
- 11.- Cohen,M. y Turnbul,D. J.Chem. Phys. 31,1164(1959).
- 12.- Giessen,B. y Wagner,CNJ Liquid Metals:Chemistry and Physics. ed. Marcell Dekker,NY p633(1972).
- 13.- Spaepen,F. y Turnbull,D. Proc. Second Int. Conf. on Rapidly Quenching Metals. Mater.Sci. Eng. 23,211(1976).
- 14.- Brenner,A. y Riddel,J. Research Nat. Bur. Stan. 39(1947).
- 15.- Duwez,P. Trans. AIME 60,606(1967).
- 16.- Davies,L. y Grundly,P. Phys. Stat. Sol.(a) 8,189(1971).
- 17.- Leung,P. y Wright,J. Phil. Mag. 30,185(1974).
- 18.- Dixmier,j. y Sadoc,J. Metallic Glasses Am. Soc. fro Metals Met. Park Ohio (1978) cap4.
- 19.- Pings,C. Physics of Simple Fluids ed. Temperly.Nort-Holland Amsterdam(1968).
- 20.- Cargill III,G. in Solid State Physics 30 ed. F. Seitz, D. Turnbull y H. Ehrenreich. Academic Press N.Y.(1975).

- 21.- Battyé, F. et al. J. Phys. F 8, 709 (1978).
- 22.- Oelhafen, P. et al Phys. Rev. Lett. 43, 1134 (1979).
- 23.- Oelhafen, P. Hauser, E y Guntherodt, H-J. Solid State Commun. 35, 1017 (1980).
- 24.- Amamou, A. Solid State Commun. 33, 1019 (1980).
- 25.- Oelhafen, P. J. Phys. F 11, L41 (1981).
- 26.- Fairlie, R., Temmerman, W. y Gyorffy, B. J. Phys. F 12, 1641 (1982).
- 27.- Keller, J. J. Phys C 4, L85 (1971).
- 28.- Keller, J. Int. J. Quantum Chem. 9, 583 (1975).
- 29.- Keller, J. and Smith, P. J. Phys. C 5, 1109 (1972).
- 30.- Arango, J. Tesis Profesional, UNAM (1977).
- 31.- Matheiss, L., Phys. Rev. 133, A1399 (1964).
- 32.- Loucks, Augmented Plane Wave Method, Benjamin Inc. (1967).
- 33.- Herman, F. et al Phys. Rev. Lett. 22, 807 (1969).
- 34.- Mizutani, U. Prog. in Mat. Sci. 28 (1983).
- 35.- Amador, C., de Teresa, C., Keller, J. y Pisanty, A. Int. Conf. Ser. 55, 225 (1981).
- 36.- Pisanty, A., Orgaz, E., de Teresa, C. y Keller, J. Physica 102B, 78 (1980).
- 37.- Keller, J. Theo. Chem. 21, 829 (1982).
- 38.- Mott, N. y Jones, H. Theory of the Properties of Metals and Alloys. Clarendon Press, Oxford (1936).
- 39.- Ziman, J. Phil. Mag. 6, 1013 (1961).
- 40.- Busch, G. y Guntherodt, H-J. Solid State Physics (eds. H. Ehrenreich, F. Seitz y D. Turnbull) 29. Acad. Press NY (1974).
- 41.- Ziman, J. Principles of the Theory of Solids. Cambridge University Press (1964) p211-214.
- 42.- Matsuda, T. y Mizutani, U. J. Phys. F 12, 1877 (1982).

- 43.- Mizutani,U. y Massalski,T. Phys. Rev. B 21,3180(1980).
- 44.- Mizutani,U. y Massalski,T. J. Phys. F 10,1093(1980).
- 45.- Tsai,C., Hong,J. y Giessen,B. Proc. of the 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals eds T. Matsumoto y K. Suzuki 2,1937(1981).
- 46.- Guntherodt,H-J. et al Liquid Metals. The Inst. of Physics 342(1977).
- 47.- Guntherodt,H-J. y Kunzi,H. Phys. Kondens. Materie 16,117(1973).
- 48.- Aldridge,R. y Raeburn,S. Phys. Lett. 56A,211(1976).
- 49.- Bergmann,G. y Marquard,P. Phys. Rev B 18,326(1978).
- 50.- Shimida,Y. y Kojima,H. J. Appl. Phys. 49,932(1978).
- 51.- Malmhall,R. et al Phys. Stat. Solidi (a) 53,641(1979).
- 52.- O'Handley,R. Phys. Rev. B 18,2577(1978).
- 53.- Bergmann,G. Solid,State Commun. 18,897(1976).
- 54.- Guntherodt,H-J. et al J. Physique Coll. C8 41,381(1980).
- 55.- Gallagher,B. et al J. Phys. F 13,119(1983).
- 56.- Colter,P., Adair III,T. y Naugle,D. Phys. Rev. B 20,2959(1979).
- 57.- Ballentine,L. y Huberman,H. J. Phys. C 13,2331(1980).
- 58.- Weir,G. et al enviado para publicación(1984).
- 59.- Massalski,T. y Mizutani,U. Prog. Mater. Sci. 22,151(1978).
- 60.- Zeller,R. y Pohl,R. Phys. Rev. B 4,2029(1971).
- 61.- Anderson,P., Halperin,B. y Varma,C. Phil. Mag. 25,1(1972).
- 62.- Mizutani,U. et al Phys. Rev. Lett. 41,661(1978).
- 63.- van den Berg,R. et al Solid State Commun. 47,137(1983).
- 64.- Mizutani,U. et al., J. Phys. F 13, 2127 (1983).
- 65.- Mizutani,U y Matsuda,T. J. Phys. F 13, 2115 (1983).
- 66.- Riley,J. et al Phys. Rev. B 20,776(1979).
- 67.- Matsuura,M., Mizutani,U. y Yazawa,Y. J. Phys. F 11,1393(1981).

- 68.- Shull, W. et al Phys. Rev. B 18, 3262 (1978).
- 69.- Samwer, K. y Lohneysen, H. Phys. Rev. B 26, 107 (1982).
- 70.- Angus, W. Proc. R. Soc. A 136, 569 (1932).
- 71.- Dupree, R. y Seymour, E. Liquid Metals, P461. Marcell Dekker New York (1972).
- 72.- Shimoji, M. Liquid Metals, Academic Press, Londres (1977).
- 73.- Mueller, M. Beck, H. y Guntherodt, H-J. Phys. Rev Lett. 41, 983 (1978).
- 74.- Giessen, B. et al Amorphous Magnetism II. ed. R. Levy y R. Hasegawa Plenum Press NY (1977).
- 75.- Hasegawa, R. y Tsuei, C. Phys. Rev. B 2, 1631 (1970).
- 76.- Szofran, F. et al Phys. Rev. B 14, 2160 (1976).
- 77.- Babic, E. et al Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals 2, 1079 (1981).
- 78.- Buschow, K. y Beekmans, N. Phys. Rev. B 19, 3843 (1979).
- 79.- Gruzalski, G., Gerber, J. y Sellmyer, D. Phys. Rev. B 19, 3469 (1979).
- 80.- Morruzi, Y., Janak, J. y Williams, A. Calculated Electronic Properties of Metals. Pergamon Press, NY (1978).
- 81.- Nagel, S. et al Phys. Rev. B 13, 3284 (1976).
- 82.- Oelhafen, P. et al Solid State Commun. 30, 641 (1979).
- 83.- Waclawski, B. y Boudreaux, D. Solid State Commun 33, 589 (1980).
- 84.- Nagel, S., Tauc, L. y Giessen, B. Solid State Commun. 22, 471 (1977).
- 85.- de Teresa, C. Tesis Profesional UNAM (1978).
- 86.- Faber, T. y Ziman, J. Phil. Mag. 11, 153 (1965).
- 87.- Evans, R., Greenwood, D. y Lloyd, P. Phys. Rev. Lett. A 35, 57 (1971).
- 88.- Budhani, R., Goel, T. y Chopra, K. J. Phys. F 13, 129 (1983).
- 89.- Guntherodt, H-J. y Kunzi, H. Metallic Glasses Am. Soc. for Metals, Metals Park, Ohio p248 (1978).

- 90.- Matsuda, T. y Mizutani, U. Solid State Commun. 44, 145 (1982).
- 91.- Mizutani, U. Proc 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals 2, 1279 (1981).
- 92.- Stobiecki, T. y Hoffmann, H. J. Physique C8 41, 485 (1981).
- 93.- Gallagher, B. y Greig, D. J. Phys. F 12, 1721 (1982).
- 94.- Cargill III, G. Proc. Int. Conf. on Normal, Liquid and Amorphous Metals. ed. J. Keller, México (1978).
- 95.- Chen, H. y Park, B. Acta Metallurgica 21, 395 (1973).
- 96.- Guimpel, J. y de la Cruz, F. Solid State Commun. 44, 1045 (1982).
- 97.- Chen, H. y Waseda, Y. Phys. Stat. Solidi 51, 593 (1979).
- 98.- Davies, H. Phys. and Chem. of Glasses 17 (1976).
- 99.- Keller, J. y Keller, C. Helvetica Physica Acta (1978).
- 100.- de la Cruz, F. Reunión de Invierno de Física. Oaxtepec, México (1985).
- 101.- Keller, J., J. of Molecular Structure 93, 93 (1983).