



DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA

Introducción a los sistemas de alta entropía: Propiedades estructurales

Trabajo de Fin de Grado tutorizado y dirigido por:
Javier S. Blázquez Gámez

Realizado por:
Javier Olivares Herrador

Sevilla, 2020

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es presentar y estudiar las aleaciones de alta entropía (HEAs). Dado que éstas destacan por el orden aleatorio en que se disponen sus componentes, a lo largo del texto se han comparado con compuestos de estequiometría idéntica en fase intermetálica, esto es, con una ordenación periódica. Cabe destacar que se ha optado por un estudio monodimensional de las mismas a causa de las dificultades computacionales encontradas.

En este sentido, el primer capítulo expone las propiedades termodinámicas básicas que caracterizan a estos materiales y discute su estabilidad. El segundo capítulo presenta las herramientas necesarias para construir un programa que simule el patrón de difracción de las HEAs, el cual será analizado, caracterizado y discutido en el capítulo tercero. Las conclusiones principales de este estudio pueden encontrarse en el último capítulo.

ABSTRACT

The aim of this project is to introduce and study high entropy alloys (HEAs). Since they are characterized by a random disposition of its constituents, HEAs have been compared throughout this research with intermetallic chains, which show same stoichiometry as high entropy alloys, yet their atoms are periodically disposed. We remark that a monodimensional study of these solids has been carried out due to some computational difficulties were found in the process.

In this regard, the first chapter describes the thermodynamical properties of HEAs and discusses its stability. The second chapter provides us with the essential tools in order to develop a proper simulation of the diffraction pattern of a high entropy alloy. These patterns are analyzed, characterized, as well as discussed in the third chapter. Finally, main conclusions of this study approach can be found in the last chapter.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Aleaciones de alta entropía	1
1.1.1. Entalpía de mezcla	3
1.1.2. Energía de Gibbs	4
1.2. Estudio del orden de una aleación	5
1.2.1. Relación del orden con los potenciales termodinámicos	6
2. Caracterización estructural	11
2.1. Fundamentos físicos de la estructura y la difracción	11
2.1.1. Consideraciones previas para el estudio de sólidos cristalinos	12
2.1.2. Difracción	13
2.1.3. Cálculo de la amplitud de dispersión	14
2.1.4. Factor de forma atómica	16
2.2. Determinación de la estructura con patrones de difracción	17
2.3. Simulación de patrones de difracción monodimensionales	18
2.3.1. Planteamiento monodimensional del patrón de difracción	19
2.4. Interpretación de patrones de difracción simulados	20
2.4.1. Problema de la resolución angular de los picos	21
2.4.2. Caracterización de picos de difracción	22
2.5. Validez del programa	25
2.5.1. Bondad del cálculo de las posiciones angulares	25
2.5.2. Amplitud de onda dispersada y factor de dispersión atómico	27
2.5.3. Estudio del tamaño de grano	28

3. Patrón de difracción de HEAS: Análisis y discusión	31
3.1. Interpolación del patrón por distintas distribuciones	31
3.2. Número de picos detectados	33
3.2.1. Determinación del parámetro reticular promedio	33
3.3. Indeterminación del máximo: Anchura	35
3.4. Altura de los picos de difracción	37
3.5. Intensidad integral de los picos de difracción	38
3.5.1. Resultados del estudio de la intensidad integral	39
3.6. Señal de fondo	41
3.7. Influencia del número de átomos N en el patrón	42
4. Conclusiones	45
Bibliografía	47

Capítulo 1

Introducción

El principal objetivo que persigue este trabajo es estudiar y caracterizar las propiedades estructurales de sistemas sólidos altamente desordenados. Con tal fin, se han analizado sistemas ideales monodimensionales de aleaciones metálicas multicomponente.

En efecto, debido a la riqueza de sus propiedades termodinámicas y al incipiente interés que existe por estos compuestos en la industria actualmente, los sistemas a estudiar han sido **aleaciones de alta entropía**.

1.1. Aleaciones de alta entropía: Definición y propiedades termodinámicas

Las **aleaciones de alta entropía** (HEAs, [7]) son aquellas que mezclan un número elevado de especies -5 como mínimo- en proporciones similares. Tales condiciones hacen que estas sustancias posean una entropía de mezcla considerablemente alta, y es a este fenómeno al cual deben su nombre.

De entre todos los factores que condicionan el valor de la entropía en una aleación, es la contribución de la entropía de configuración la que predomina en este tipo de aleaciones.

La **entropía de configuración** de un sistema se define como:

$$\Delta S_{conf} = K_B \ln w_{conf}, \quad (1.1)$$

donde K_B es la constante de Boltzmann y w_{conf} el número de formas posibles en que se pueden distribuir los constituyentes de la aleación.

Para el caso que nos concierne, consideremos una aleación formada por N átomos de m especies distintas. Vamos a imponer que la composición sea equiatómica, por lo que el número total de átomos de una determinada especie es N/m . En estas circunstancias, el número de configuraciones posibles es:

$$w_{conf} = \frac{N!}{[(N/m)!]^m}. \quad (1.2)$$

Para calcularlo, lo que se ha hecho ha sido distribuir aleatoriamente los N átomos y tener en cuenta que dentro de éstos, hay m subgrupos de N/m átomos que son indistinguibles. De este modo, la entropía de configuración de una aleación de tales características es:

$$\begin{aligned} \Delta S_{conf} &= K_B \ln \frac{N!}{[(N/m)!]^m} = K_B \left[\ln N! - m \ln \frac{N}{m}! \right] \stackrel{\text{Stirling}}{=} K_B \left[N \ln N - N - m \frac{N}{m} \ln \frac{N}{m} + m \frac{N}{m} \right] = \\ &= K_B N \ln \frac{N}{N/m} \stackrel{K_B N = nR}{=} nR \ln m, \end{aligned}$$

con n el número de moles de átomos en la aleación y R la constante de los gases ideales. Para poder hacer una comparación entre diversas aleaciones sin que la cantidad de materia de las mismas importe, definimos la **entropía de configuración intensiva** (Δs_{conf} , en adelante Δs) como:

$$\frac{\Delta S_{conf}}{n} \equiv \Delta s = R \ln m. \quad (1.3)$$

Se puede comprobar como, supuesta una composición equiatómica, un mayor número de especies aumenta la entropía. En efecto, tal magnitud permite a B.S Murty [1] clasificar las aleaciones en:

- *Aleaciones de baja entropía (LEA)* ($0 < \Delta s \leq R$): En este contexto, son aleaciones binarias equiatómicas; pues $\ln 2 \simeq 0,69 < 1$.
- *Aleaciones de entropía media (MEA)* ($R \leq \Delta s \leq 1,5R$): Son aquellas de 3, 4 componentes en iguales proporciones.
- *Aleaciones de alta entropía (HEA)* ($\Delta s \geq 1,5R$): Aquellas de 5 o más componentes, pues $\ln 5 \simeq 1,6$.

Cabe destacar que el alto valor de esta magnitud puede afectar de forma decisiva a la formación

de fases de la aleación [4]. Por ésto, merece la pena estudiar el balance de los distintos potenciales termodinámicos en este tipo de aleaciones.

1.1.1. Entalpía de mezcla

Cuando se mezclan sustancias a temperatura y presión constante, se produce una variación en la energía del sistema [6]. El potencial termodinámico que contabiliza esta energía es la **entalpía de mezcla**.

El cálculo de ésta depende de los enlaces que se formen en la aleación, de manera que distintas configuraciones de la misma aleación pueden dar lugar a sistemas con energías muy diferentes. Esto es así porque la entalpía depende de la energía puesta en juego en cada enlace.

También influye en ésta la estructura del sólido que estemos considerando. En particular, para una cadena monodimensional, restringiéndonos a la influencia de los primeros vecinos, la entalpía de mezcla de una aleación dada (cuya distribución fuese conocida) podría calcularse como:

$$\Delta H_{mix} = \frac{1}{N_A} \sum_{i=1}^{N-1} 2\Delta H_{i,i+1}. \quad (1.4)$$

N_A refiere al número de Avogadro y $\Delta H_{i,j}$ la entalpía de mezcla por mol de la aleación binaria equiatómica de componentes $i - j$. Notemos que se ha optado por considerar la contribución de cada par $i - j$ como $2\Delta H_{i,j}$. Esto se debe a que la magnitud $\Delta H_{i,j}$ contempla un compendio de enlaces 25 % $i - i$, 50 % $i - j$ y 25 % $j - j$ y a que $\Delta H_{i,i} = 0$.

Comparación cualitativa de ΔH_{mix} entre sistemas ordenados y desordenados

En las aleaciones multicomponentes, la presencia de fases intermetálicas, con posiciones definidas para cada átomo y por ello ordenadas, contrasta con las fases desordenadas de alta entropía. Un ejemplo de sistema intermetálico sería una aleación binaria monodimensional (de componentes A y B) en la que la disposición de los átomos fuese $ABABABAB\dots$

Consideremos el caso de aleaciones binarias monodimensionales (de especies A y B) de N átomos. En este caso, el número de primeros vecinos adyacentes a cada átomo es 2; y el número de enlaces que se pueden formar es $N - 1$. De este modo, si el compuesto es intermetálico, entonces todos los enlaces son mixtos ($A-B$) y el número total de éstos sería $N - 1$ (todos ellos

con una contribución energética ΔH_{AB}).

Por otro lado, en una aleación de alta entropía donde la disposición de los constituyentes es totalmente aleatoria, se encuentran un 25 % de enlaces $A-A$; un 50 % de enlaces $A-B$ y un 25 % de enlaces $B-B$ estadísticamente. Esto reduce el número de enlaces $A-B$ a la mitad respecto al caso anterior, esto es $\frac{N-1}{2}$. Conviene notar que sólo éstos realizan un aporte energético, pues la energía de mezcla de los enlaces puros es 0.

Conclusión 1.1.1. *La entalpía de mezcla ΔH_{mix} de los compuestos desordenados (como las HEAs) es en general una fracción de la entalpía de las correspondientes aleaciones ordenadas (Concretamente, para aleaciones binarias, se verifica la relación $\Delta H_{mix}^{aleatorio} = \frac{1}{2}\Delta H_{mix}^{inter}$).*

La causa es que el número de enlaces entre especies diferentes es menor en los primeros y al hecho de que enlaces entre átomos del mismo tipo no contribuyen energéticamente. No obstante, sin conocer el signo de tales entalpías de mezcla $\Delta H_{i,j}$, no podemos afirmar que una sea mayor que otra a priori.

1.1.2. Energía de Gibbs

En general, cuando varias sustancias se mezclan, independientemente de las condiciones externas impuestas, se produce una diferencia de energía entre el estado inicial (sin mezclar) y el final (mezclado). En otras palabras, la energía del sistema resultante difiere de la energía que tenían los constituyentes por separado [6].

En lo que sigue, consideraremos condiciones de volumen constante, pues el valor de la compresibilidad en los sólidos es pequeño y ésto simplificará nuestro estudio. Bajo tal supuesto, el potencial termodinámico que cuantifica esta diferencia de energía es la **energía libre de Gibbs**, que se define como:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (1.5)$$

Éste es un parámetro crucial para determinar de la fase estable de la mezcla. En efecto, cuando una aleación solidifica, aunque existan diversas formas en que sus componentes se puedan distribuir, será aquella disposición que minimice la energía libre ΔG la que se manifieste en las condiciones de equilibrio termodinámico.

Observación: Cuanto mayor sea la temperatura a la que tenga lugar una mezcla, más notorio será efecto de la entropía configuracional, que tiende a estabilizar la aleación desordenada. Por

tanto, aunque no podamos afirmar nada de la estabilidad total (puesto que para cada caso particular habría que analizar el término ΔH_{mix}), conviene resaltar que las HEAs tienen una contribución entrópica más estabilizante que el resto de aleaciones.

1.2. Estudio del orden de una aleación

Una premisa que hemos impuesto a las aleaciones que vamos a estudiar es que sus constituyentes se encuentren aleatoriamente dispuestos. Por tanto, a la hora de realizar simulaciones, es importante cuantificar el grado de orden de los mismos. Para ello, basándonos en [2], distinguimos dos parámetros:

- *Parámetro de orden de corto alcance* (s_{AB}). Permite dar una idea de cómo se ordenan los componentes A y B en la aleación. Éste se define como:

$$s_{AB} = \frac{P_{AB} - P_{AB}(\text{aleatorio})}{P_{AB}(\text{máximo}) - P_{AB}(\text{aleatorio})}, \quad (1.6)$$

donde P_{AB} es la probabilidad de encontrar un enlace $A - B$ en la aleación; $P_{AB}(\text{aleatorio})$ la probabilidad de encontrar tal enlace si la distribución fuese totalmente aleatoria y $P_{AB}(\text{maximo})$ es la frecuencia máxima de enlaces $A - B$ que podríamos tener con la estequiometría dada.

Resaltamos que, para el caso de cadenas totalmente desordenadas, $s_{AB} = 0$; y para el caso intermetálico, $P_{AB} = P_{AB}(\text{máximo})$ y por tanto $s_{AB} = 1$.

- *Parámetro de orden de largo alcance* (L_A): Informa de lo ordenado que está el elemento A. Se calcula como:

$$L_A = \frac{r_A - X_A}{1 - X_A}. \quad (1.7)$$

X_A responde a la fracción molar de A en la aleación y r_A la probabilidad de que A esté en el “sitio correcto”.

Entenderemos por “sitio correcto” las posiciones que ocuparía el elemento A en una fase intermetálica de la misma estequiometría que estamos considerando. Por tanto, el caso $L_A = 1$ responderá a una ordenación intermetálica (para el elemento A) mientras que $L_A = 0$ informará de una distribución totalmente desordenada.

Aunque ambos parámetros cuantifican cómo de ordenada se encuentra una especie en la aleación, L_A refiere a una noción del orden a nivel global mientras que s_{AB} estudia el orden de A a nivel local, es decir, cómo de bien posicionado se encuentra A respecto de un primer vecino B .

1.2.1. Relación del orden con los potenciales termodinámicos

Ahora que disponemos de herramientas matemáticas para caracterizar el orden, es interesante discutir la estabilidad de las muestras que estudiaremos en los próximos capítulos. Para ello, la forma de proceder será mediante simulaciones realizadas con *Matlab*. En líneas generales, el procedimiento ha sido:

1. Generar una cadena intermetálica de $N = 10000$ átomos de m componentes distintos, uno de ellos hierro (Fe). En este caso, $L_{Fe} = 1$.
2. Realizar permutaciones en la cadena de forma sucesiva hasta desordenarla por completo $L_{Fe} \simeq 0$.
3. Hacer uso de la expresión (1.4) para calcular la entalpía de mezcla de cada una de las aleaciones sucesivamente desordenadas. Para el cálculo de ésta, se han empleado los siguientes datos:

Pareja	$\Delta H_{i,j}$ (kJ/mol)	Pareja	$\Delta H_{i,j}$ (kJ/mol)
Fe-Co	-0.561	Fe-Ni	-1.542
Fe-Mn	+0.290	Fe-Cu	+12.882
Co-Ni	-0.518	Co-Mn	-5.132
Co-Cu	+6.373	Ni-Mn	-8.121
Ni-Cu	+3.495	Mn-Cu	+3.682

Tabla 1.1: Valores de la entalpía de mezcla de aleaciones binarias equiatómicas de las especies empleadas. Los datos han sido extraídos de [3].

4. Hallar la energía de Gibbs mediante las expresiones (1.5) y (1.3).

De este modo, hemos estudiado aleaciones monodimensionales de dos, tres, cuatro y cinco elementos metálicos.

2 componentes

Procedemos a analizar los resultados correspondientes al estudio de los potenciales termodinámicos de una cadena monodimensional de hierro y cobalto.

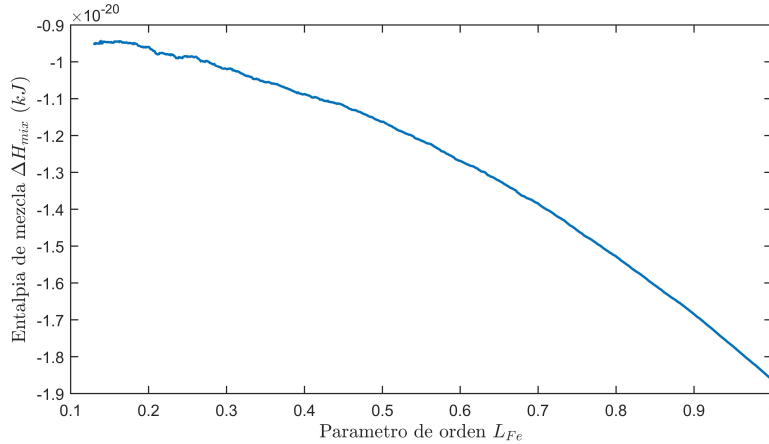


Figura 1.1: Progresión de la entalpía de mezcla con el orden del hierro para una cadena Fe-Co.

La evolución de la entalpía de mezcla (figura 1.1) coincide con lo predicho anteriormente: la entalpía de la cadena desordenada es aproximadamente la mitad de la cadena intermetálica. Esto se debe a que, mientras en la fase intermetálica todos los enlaces poseen una contribución energética (negativa), la fase desordenada favorece la aparición de enlaces entre dos átomos de la misma especie, cuya contribución a la entalpía es nula.

Además, obteniendo los valores de ΔH_{mix} y ΔS_{conf} (pues en este caso $m = 2$), podemos calcular ΔG y comparar la estabilidad entre ambas aleaciones. Notemos que para el caso intermetálico, $w_{conf} = 1$ y $\Delta S_{conf} = 0$. Además, el cálculo de la energía libre de Gibbs se ha realizado a temperatura ambiente $T_{amb} = 300K$.

Cadena	$\Delta H_{mix} (\cdot 10^{-20} kJ)$	$\Delta S_{conf} (\cdot 10^{-20} kJ/K)$	$\Delta G (kJ)$
Intermetálica	-1.86	0	$-1.86 \cdot 10^{-20}$
LEA	-0.994	9.57	$-2.87 \cdot 10^{-17}$

Tabla 1.2: Potenciales termodinámicos para aleaciones binarias monodimensionales en fase intermetálica y desordenada (LEA).

Notar que los resultados se han expuesto con tres cifras significativas por ser éste el menor número de ellas que poseen los datos expuestos en la tabla 1.1.

Conclusión 1.2.1. *A temperatura ambiente, es más estable la fase aleatoriamente ordenada que la intermetálica, pues su energía libre de Gibbs ΔG es menor.*

3 y 4 componentes

Se ha repetido el análisis anterior para la desordenación sucesiva de una cadena intermetálica formada por hierro, cobalto y níquel (tres componentes) y para otra que además tenía manganeso (cuatro componentes). Los resultados han sido similares.

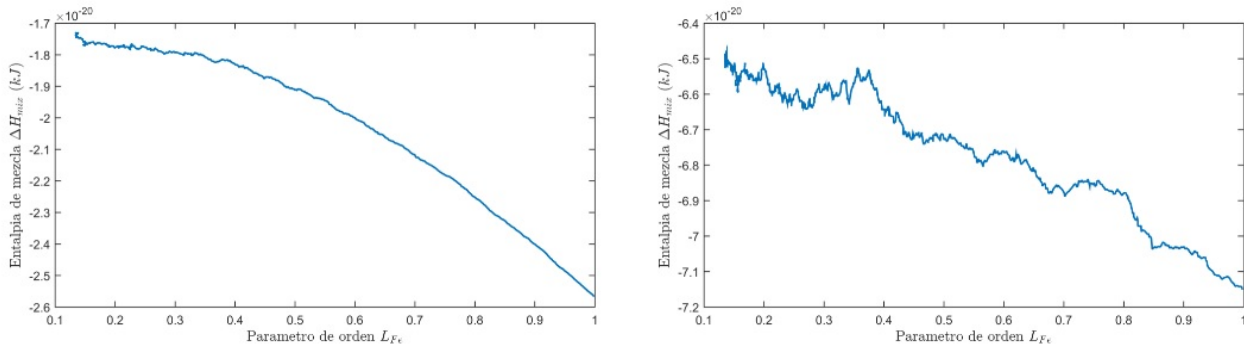


Figura 1.2: A la izquierda, evolución de ΔH_{mix} con el orden en una aleación de tres componentes. A la derecha, la misma progresión para un sistema de cuatro componentes.

Al igual que para el estudio de dos componentes, se aprecia una tendencia decreciente con el orden, a la cual atribuimos el mismo origen que en el caso anterior.

El resultado de la comparación de los potenciales termodinámicos entre la cadena totalmente ordenada y desordenada es:

Cadena	$\Delta H_{mix} (\cdot 10^{-20} kJ)$	$\Delta S_{conf} (\cdot 10^{-19} kJ/K)$	$\Delta G (kJ)$
Intermetálica (3)	-2.56	0	$-2.56 \cdot 10^{-20}$
MEA (3)	-1.72	1.52	$-4.55 \cdot 10^{-17}$

Cadena	$\Delta H_{mix} (\cdot 10^{-20} kJ)$	$\Delta S_{conf} (\cdot 10^{-19} kJ/K)$	$\Delta G (kJ)$
Intermetálica (4)	-7.15	0	$-7.15 \cdot 10^{-20}$
MEA (4)	-6.52	1.91	$-5.75 \cdot 10^{-20}$

Tabla 1.3: Potenciales termodinámicos para aleaciones distintamente ordenadas de tres y cuatro componentes. ΔG se ha calculado a la temperatura ambiente $T_{amb} = 300K$.

Nuevamente, podemos comprobar cómo las aleaciones desordenadas son más estables que las intermetálicas.

Una posible justificación al ruido que presenta la representación para las cuatro componentes (figura 1.2 derecha) es que la introducción de manganeso supone una contribución positiva a la energía cuando tal especie establece enlace con el hierro (ver tabla 1.1). Este hecho, sumado al grado de aleatoriedad que posee una cadena desordenada de cuatro componentes, explicarían el ruido en la tendencia para aleaciones más desordenadas.

Para justificar dicha aleatoriedad, es necesario conocer el funcionamiento del algoritmo de desordenación de la cadena intermetálica. El programa diseñado realiza N permutaciones arbitrarias entre dos átomos cualesquiera del sistema (sin discernir si su posición es la “correcta” o no).

5 componentes

El último caso considerado ha sido una aleación de hierro, cobalto, níquel, manganeso y cobre.

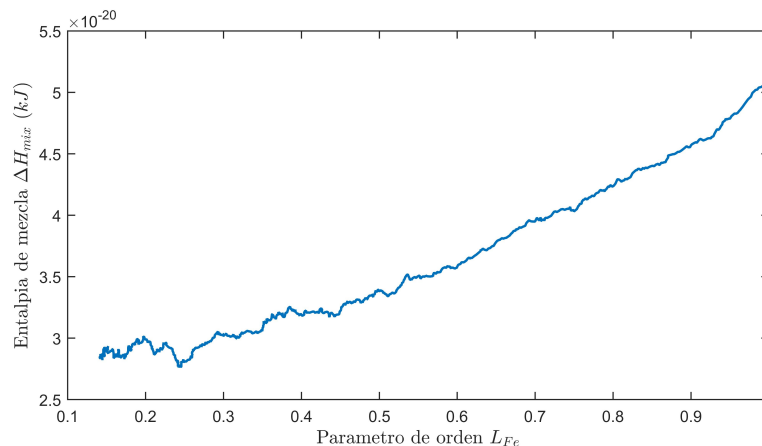


Figura 1.3: Evolución de ΔH_{mix} con el orden en una aleación de cinco componentes.

Llama nuestra atención la tendencia creciente de la entalpía con el orden de la aleación. Ésta puede explicarse si tenemos en cuenta cómo influye la introducción de cobre en la aleación. En efecto, observando la tabla 1.1, el enlace del cobre con cualquier otra especie es de signo positivo y muy energético en general.

Ésto ocasiona que fundamentalmente sea la distribución del cobre la que condicione la entalpía de la mezcla, siendo ésta mayor cuando la aleación es intermetálica (y por tanto todos los átomos

de cobre enlazan con especies diferentes).

De forma análoga a como se ha realizado en las anteriores composiciones, la comparación de potenciales termodinámicos es la siguiente:

Cadena	$\Delta H_{mix}(\cdot 10^{-20} kJ)$	$\Delta S_{conf}(\cdot 10^{-19} kJ/K)$	$\Delta G(kJ)$
Intermetalica	5.07	0	$5.07 \cdot 10^{-20}$
HEA	2.67	2.22	$-6.66 \cdot 10^{-17}$

Tabla 1.4: Potenciales termodinámicos para aleaciones distintamente ordenadas de cinco componentes. ΔG se ha calculado a la temperatura ambiente $T_{amb} = 300K$.

Una vez más, se tiene que la fase desordenada es más estable que la intermetálica.

Finalmente, tras haber realizado el estudio energético de diversas configuraciones, podemos concluir el capítulo admitiendo que en general, el efecto de la entropía configuracional a temperatura ambiente es predominante sobre el de la entalpía de mezcla. Además, las aleaciones desordenadas poseen menos energía de Gibbs cuanto mayor es el número de componentes.

Conclusión 1.2.2. *Las fases desordenadas en las aleaciones de alta entropía serán considerablemente estables frente a la alternativa de fases intermetálicas.*

Es interesante notar que este hecho respalda los resultados derivados en [5].

Capítulo 2

Caracterización estructural: Teoría y diseño de la simulación de HEAs

El estudio de materiales sólidos tiene como último fin conocer sus propiedades: comportamiento de la luz a su través, conductividad eléctrica, respuesta mecánica frente a distintos esfuerzos, expansión térmica, magnetismo, etc. En todos estos casos, comprender estos fenómenos y realizar una predicción del comportamiento del material exige conocer de forma profunda la estructura del mismo.

Para determinar la distribución de los átomos en la red cristalina de un sólido, la herramienta que introducimos en este capítulo (debido a su importancia histórica en la caracterización estructural de diversos cristales) es la difracción de radiación a través del material.

2.1. Fundamentos físicos de la estructura y la difracción

Antes de introducir todos los conceptos necesarios, hemos de tener en cuenta que en todo momento se contextualizan en el estudio de un sólido ideal, cuyas características son: estequiometría perfecta, extensión infinita, inexistencia de cavidades o defectos y ausencia de efectos dinámicos (como la agitación térmica, entre otros).

2.1.1. Consideraciones previas para el estudio de sólidos cristalinos

Un sólido cristalino perfecto se define como aquel cuya estructura surge al repetir una base estructural (en adelante motivo) empleando el grupo de traslaciones espaciales asociado al cristal. Esto permite identificar cada una de estas bases estructurales con un punto del espacio (nodo).

El conjunto de todos estos nodos se conoce como **red real**. Tal red se describe mediante vectores, $\{\vec{T}\}$, asociados a las traslaciones espaciales sin más que unir dos nodos.



Figura 2.1: Ejemplo de formación de un sólido a partir de un motivo y una red.

Para el caso de una red monodimensional, los nodos pueden ser descritos a partir de un único vector de traslación \vec{a} sin más que considerar un múltiplo entero $\vec{t}_N = N\vec{a}$ (con $N \in \mathbb{Z}$). Ésto permite dar la siguiente descripción matemática de la red:

$$\mathcal{L}(\vec{r}) = \sum_N \delta(\vec{r} - \vec{t}_N), \quad (2.1)$$

donde δ denota la distribución “Delta de Dirac”.

Otro marco teórico que es importante introducir es la **red recíproca**, la cual servirá para estudiar las excitaciones en el sólido. Para el caso de sólidos monodimensionales, la red se construye a partir del siguiente vector.

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi}{a} \hat{a}, \quad \text{con } \hat{a} \text{ vector unitario en la dirección de } \vec{a}.$$

Así, denotando $\vec{G} = n\vec{a}^*$ (con $n \in \mathbb{Z}$) a un vector de la red recíproca, la descripción matemática correspondiente es:

$$\mathcal{L}(\vec{q}) = \sum_n \delta(\vec{q} - n\vec{a}^*), \quad (2.2)$$

que se corresponde con la transformada de Fourier de (2.1).

Es interesante notar que se ha construido una red de dimensionalidad $[L]^{-1}$. Por tanto, es legítimo expresar cualquier vector de tales dimensiones en esta red, en particular, los vectores de onda \vec{k} que caracterizan las excitaciones en forma de onda plana $e^{i\vec{k}\vec{r}}$.

2.1.2. Difracción

Cuando una onda electromagnética incide sobre un sólido, se puede producir una desviación de la trayectoria de la misma. El mismo fenómeno se observa cuando se hace incidir un haz de partículas como neutrones o electrones. Este cambio en la trayectoria de la radiación al interactuar con un sólido se conoce como **difracción**.

La intención de esta sección no es incidir en el origen del fenómeno (que es la dispersión Thomson -elástica y coherente- de los fotones por los electrones del sólido), sino predecir teóricamente la trayectoria de la radiación emergente. Para esto, concretemos las condiciones de este tipo de dispersión:

- Condición de coherencia: La fuente de la radiación es común, lo que favorece fenómenos de interferencias y permite relacionar la fase de la radiación dispersada con la incidente.
- Cuando una onda incide sobre un electrón, en adelante centro dispersor, cambia su trayectoria. Asumiremos que todos éstos interactúan de la misma forma con la radiación.
- La radiación incidente será una onda plana $\psi(\vec{x}) = \psi(0)e^{i(\vec{k}\vec{x}-\omega t)}$
- Dispersión elástica: La energía permanece intacta en el proceso de difracción (y por tanto $|\vec{k}| = cte$).

Para entender el proceso, visualicemos primero qué sucede cuando sobre dos centros dispersores incide radiación de la forma $\psi \propto e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{x}}$ (figura 2.2). En lo que sigue, prescindimos deliberadamente del estudio de la dependencia temporal.

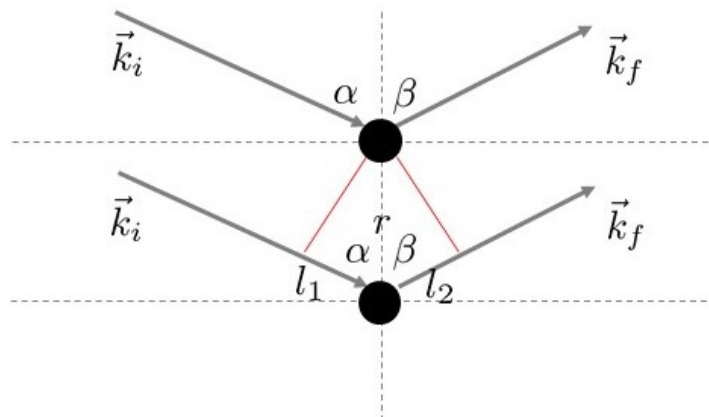


Figura 2.2: Esquema óptico de la difracción de la radiación por dos electrones.

Es claro que de ambos centros dispersores emerge radiación con vector de ondas \vec{k}_f . Estudiemos la diferencia de camino óptico δ que existe entre ambas señales:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} (l_1 + l_2), \quad (2.3)$$

con $l_1 = r \cos \alpha$ y $l_2 = r \cos \beta$. Por otro lado, estudiando los vectores de onda:

$$\begin{aligned} \vec{k}_i \cdot \vec{r} &= |\vec{k}|r \cos \alpha = \frac{2\pi}{\lambda} r \cos \alpha & \implies & l_1 = \frac{\lambda}{2\pi} \vec{k}_i \cdot \vec{r}. \\ \vec{k}_f \cdot \vec{r} &= |\vec{k}|r \cos \pi - \beta = -\frac{2\pi}{\lambda} r \cos \beta & \implies & l_2 = -\frac{\lambda}{2\pi} \vec{k}_f \cdot \vec{r}. \end{aligned}$$

Y sustituyendo en (2.3), llegamos a

$$\delta = \vec{k}_i \cdot \vec{r} - \vec{k}_f \cdot \vec{r} = \Delta \vec{k} \cdot \vec{r} \equiv \vec{Q} \cdot \vec{r}. \quad (2.4)$$

Por tanto, podemos estudiar ahora la radiación emergente de cada uno de los centros dispersores teniendo en cuenta tal diferencia de camino óptico.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Electrón 1: } \psi_1 \propto e^{ik_f \cdot x} \\ \text{Electrón 2: } \psi_2 \propto e^{ik_f \cdot x} e^{i\delta} \end{array} \right\} \implies \psi_{1+2} \propto \underbrace{(1 + e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}})}_{f(\vec{Q})} e^{ik_f \cdot x}.$$

Generalizando este razonamiento a un sistema de N átomos (cada uno de ellos con una densidad electrónica diferente), la onda dispersada es de la forma

$$\Psi_{total} = F(\vec{Q}) e^{ik_f \cdot x}, \quad (2.5)$$

donde la amplitud de ésta, $F(\vec{Q})$, permitirá representar el **patrón de difracción**, herramienta fundamental para el estudio de la estructura de los sólidos.

2.1.3. Cálculo de la amplitud de dispersión

Estudiemos $F(\vec{Q})$ para un sólido con N átomos y K centros dispersores (electrones). Claramente, $N \leq K$. Inspirados en el ejemplo anterior, estaríamos tentados a definir el factor de estructura como $F(\vec{Q}) = \sum_{k < K} \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_k)$; considerando el sumatorio en todos los electrones (y r_k la posición de éstos).

No obstante, teniendo en cuenta que el objeto de estudio es un cuerpo extenso y el electrón

no es una partícula localizada (sino que le atribuimos una cierta probabilidad de presencia), debemos proponer la siguiente definición:

$$F(\vec{Q}) = \int_V dV \rho(\vec{r}) e^{i\vec{Q}\vec{r}}. \quad (2.6)$$

Hemos notado $\rho(\vec{r})$ a la densidad de electrones en todo el sólido. En otras palabras, acabamos de definir la amplitud de dispersión como la transformada de Fourier de la densidad de electrones en todo el sólido.

Condición de Laue

Conviene notar que, en lo sucesivo, introduciremos conceptos característicos de sistemas periódicos. Será objeto de estudio en el trabajo discernir si podemos encontrar analogías en los casos desordenados. No obstante, procedemos a demostrar una condición que será esencial para el cálculo de la amplitud de onda dispersada.

Teniendo en cuenta la descripción matemática de cualquier red (2.1) y el significado físico de la operación de convolución, la densidad de electrones en el sólido vendrá dado por:

$$\rho(\vec{r}) = \mathcal{L}(\vec{r}) \otimes \rho_{el}^\alpha(\vec{r}) \equiv \sum_\alpha \delta(\vec{r} - \vec{r}_\alpha) \otimes \rho_{el}^\alpha(\vec{r}). \quad (2.7)$$

Donde $\rho_{el}^\alpha(\vec{r})$ denota la densidad de electrones asociada al nodo α (que para el caso de sólidos periódicos es igual para todas las celdas unidad α).

Por otro lado, como la red real y la red recíproca se relacionan entre sí mediante la transformada de Fourier, se obtiene la siguiente relación:

$$\mathcal{L}(\vec{r}) = TF^{-1}[\hat{\mathcal{L}}(\vec{G})] = \sum_{\vec{G}} \rho_G e^{i\vec{G}\vec{r}}. \quad (2.8)$$

Así, sustituyendo en (2.6), llegamos a la siguiente expresión para $F(\vec{Q})$:

$$F(\vec{Q}) = TF[\rho(\vec{r})] = TF[\mathcal{L}(\vec{r})] \cdot TF[\rho_{el}^\alpha(\vec{r})] \stackrel{(2.9)}{=} \left\{ \sum_{\vec{G}} \int_V dV \rho_G e^{i(\vec{Q}-\vec{G})\cdot\vec{r}} \right\} \cdot TF[\rho_{el}^\alpha(\vec{r})] \quad (2.9)$$

Acabamos de deducir la **Condición de Laue**: Si analizamos (2.9), vemos que la amplitud de la onda transmitida es nula salvo los casos en que $\vec{Q} = \vec{G}$. En otras palabras, la condición necesaria y suficiente que debe verificarse para que exista difracción es que la variación del vector de onda $\Delta\vec{k}$ sólo puede ser un vector de la red recíproca \vec{G} . En cualquier otro caso se produce extinción.

$$\boxed{\Delta\vec{k} \equiv \vec{Q} = \vec{G}}. \quad (2.10)$$

En sólidos periódicos, sólo tiene sentido considerar la amplitud de difracción $|F(\vec{Q})|$ para (2.10). Veremos si ésto sigue verificándose para estructuras desordenadas, o si por el contrario, se pierde en éstas la extinción anteriormente mencionada.

2.1.4. Factor de forma atómica

Retomando el estudio de la amplitud de difracción:

$$F(\vec{Q}) = TF[\rho(\vec{r})] = \left(\sum_{\alpha} \int_V d^3\vec{r} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \right) TF[\rho_{el}(\vec{r})] = \sum_{\alpha} TF[\rho_{el}] e^{i\vec{G}\vec{r}_{\alpha}} \quad (2.11)$$

vemos que es necesario profundizar en el estudio de $TF[\rho_{el}(\vec{r})]$. En el caso en que haya M átomos asociados a la celda unidad del cristal, tendremos que

$$\rho_{el}(\vec{r}) = \sum_{m \leq M} \rho_{el}^m(\vec{r}),$$

con ρ_{el}^m la densidad de electrones del átomo m . Si definimos el factor de forma atómica o factor de dispersión atómica f_m como la transformada de Fourier de $\rho_{el}^m(\vec{r})$, llegamos a la siguiente expresión:

$$F(\vec{Q}) = \sum_{\alpha} \sum_{m \leq M} f_m e^{i\vec{G}\vec{r}_{\alpha}}. \quad (2.12)$$

Podemos simplificar y generalizar esta expresión a sólidos de estructura arbitraria interpretando el doble sumatorio como la suma sobre todos los átomos del sólido y notando \vec{r}_j a la posición de los mismos. Entonces se obtiene:

$$F(\vec{Q}) = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\vec{Q}\vec{r}_j}. \quad (2.13)$$

Notemos que esta definición de f_j es computacionalmente costosa. Por esto, para implementar esta magnitud al programa de *Matlab* que emplearemos para las posteriores discusiones, hemos acudido a métodos numéricos.

La forma en que el factor de forma, f_j , se ha calculado (basados en la aproximación de campo medio expuesta en [10]) ha sido:

$$f_j(s) = \sum_{i=1}^4 a_i e^{-b_i s^2} + c; \quad \text{con } s = \frac{\text{sen}\theta}{\lambda} \quad (2.14)$$

El valor de las constantes a_i , b_i y c depende de la especie atómica que estemos considerando y la valencia con que ésta intervenga en el enlace metálico en cuestión.

2.2. Determinación de la estructura con patrones de difracción

Cuando en laboratorio se hace incidir radiación (por ejemplo de tipo electromagnético) sobre un sólido y ésta experimenta el fenómeno de difracción, lo que se recoge experimentalmente es la intensidad de la onda difractada que emerge del mismo. Es decir, si $\Psi_{total} = F(\vec{Q})e^{i\vec{k}_f \vec{x}}$, la intensidad de la onda difractada es:

$$I \propto |\Psi_{total}|^2 = |F(\vec{Q})|^2 \quad (2.15)$$

Conviene destacar que en la anterior expresión se han despreciado deliberadamente dependencias experimentales propias del dispositivo como el factor de Lorentz-Polarización [12].

Como se verá a continuación, se puede encontrar una dependencia entre la presencia de intensidad y el ángulo de incidencia 2θ respecto a la intensidad difractada. El perfil de $|F(\vec{Q})|$ frente al ángulo θ es lo que se conoce como **patrón de difracción** y, salvo fase, contiene toda la información de $F(\vec{Q})$.

A priori, estaríamos tentados a pensar que podemos obtener la densidad de electrones en el sólido sin más que aplicar la transformada de Fourier a la magnitud obtenida. No obstante, como en el laboratorio se obtiene el cuadrado del valor absoluto, se pierde información relativa a la fase de la misma, la cual recoge cuál es la posición de los átomos en la celda.

Para solucionar tal problema, se puede recurrir a métodos numéricos -ver [8]-, si bien éstos se alejan de nuestro objetivo. No obstante, el estudio del patrón de difracción es altamente instructivo, pues permite extraer información sobre el parámetro reticular o verificar si se tiene la condición de Laue.

2.3. Simulación de patrones de difracción monodimensionales

La meta final del capítulo es simular con ayuda de *Matlab* aleaciones monodimensionales. Concretamente, se pretende caracterizar y comparar los patrones de difracción de aleaciones intermetálicas y desordenadas de dos, tres, cuatro y cinco componentes. Antes de estudiar los resultados, veamos qué consideraciones previas hemos de realizar.

En primer lugar, vamos a suponer en todo momento que estas aleaciones se disponen de forma compacta según el **modelo de esferas duras**, que fundamentalmente consiste en suponer los átomos esferas duras tomando el radio metálico del elemento correspondiente. Un esquema de la cadena se muestra en la figura 2.3.

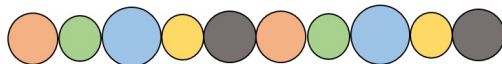


Figura 2.3: Visualización geométrica del modelo de esferas duras monodimensional.

En segundo lugar, con el objetivo de que este modelo recoja información fiel a la realidad, se ha calculado un promedio del radio metálico de las especies que intervendrán en los modelos que simularemos.

Para obtener tales medidas, hemos hecho uso de la base de datos [11], donde se registra el valor del parámetro reticular de la celda unidad a . Tales datos se han recopilado para sólidos de composición “pura” de cada uno de los elementos a estudiar, tomando para cada uno dos valores a correspondientes a estructuras distintas.

Con ésto, se han calculado en cada uno de los casos el valor del radio metálico, como se puede comprobar en la tabla 2.1.

Metal	Estructura	$a(\text{Å})$	$r(\text{Å})$
Hierro (Fe)	BCC	2.8680	1.2419
	FCC	3.4301	1.2127
Cobalto (Co)	FCC	3.4206	1.2091
	FCC	3.5480	1.2544
Níquel (Ni)	FCC	3.4503	1.2198
	FCC	3.5451	1.2534
Manganeso (Mn)	FCC	3.4921	1.2339
	BCC	3.081	1.3341
Cobre (Cu)	FCC	3.5819	1.2664
	FCC	3.6154	1.2782

Tabla 2.1: Datos estructurales de aleaciones monocomponente (extraídos de [11]).

La razón de haber recogido dos valores de radio atómico para cada metal es obtener con cierta adecuación un valor efectivo del mismo sin más que hacer la media aritmética de los valores calculados. Los resultados obtenidos que serán los empleados en las simulaciones se exponen en la tabla 2.2.

Especie	Fe	Co	Ni	Mn	Cu
Radio metálico (Å)	$1,227 \pm 0,015$	$1,232 \pm 0,023$	$1,237 \pm 0,017$	$1,28 \pm 0,05$	$1,272 \pm 0,006$

Tabla 2.2: Radios metálicos estimados para las distintas especies que se considerarán.

El error que atribuimos a cada radio es:

$$\Delta r = \frac{|r_1 - r_2|}{2}$$

Finalmente, podemos calcular la posición que atribuimos a un átomo j en este modelo, puesto que la fórmula que la describe es:

$$x_j = \sum_{i=1}^{j-1} 2r_i + r_j \quad \forall j = 1, \dots, N \quad (2.16)$$

2.3.1. Planteamiento monodimensional del patrón de difracción

Veamos la expresión de la amplitud de dispersión $F(\vec{Q})$ para los casos a estudiar. Para esto, lo primero es estudiar el espacio recíproco de una cadena monodimensional y extraer condiciones geométricas a partir de la condición de Laue.

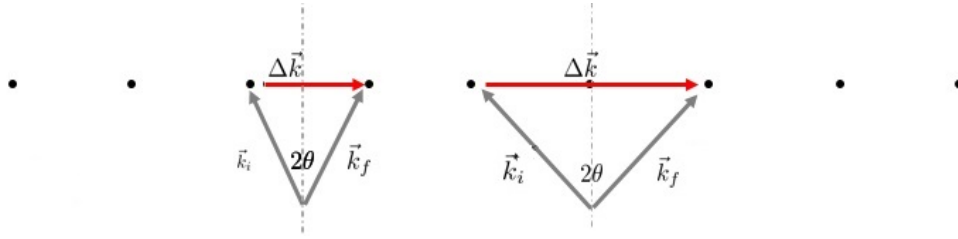


Figura 2.4: Representación gráfica de la condición de Laue en el espacio recíproco monodimensional.

Podemos convenir que:

$$\vec{G} = \Delta\vec{k} = 2|\vec{k}_i|\text{sen}\theta\vec{i} = \frac{4\pi}{\lambda}\text{sen}\theta\vec{i}, \quad (2.17)$$

siendo \vec{i} el vector unitario en la dirección de la cadena metálica. Resaltemos que la anterior expresión limita el rango de longitudes de onda válidas para el experimento de difracción. En efecto, si $G = \frac{2\pi}{a}n$, se demuestra que $\lambda \propto a$, es decir, que para observar difracción es necesario hacer incidir con λ similar al parámetro reticular. Por esto, se estudiará la difracción de radiación cuya longitud de onda sea $\lambda = 1\text{\AA}$.

Por tanto, la expresión del factor de estructura en este caso será:

$$F(\vec{Q}) = F(\theta) = \sum_j f_j(\theta) \exp\left(i\frac{4\pi}{\lambda}\text{sen}\theta x_j\right), \quad (2.18)$$

con f_j convenientemente calculado según [10].

De este modo, haciendo uso de las ecuaciones (2.16), (2.18) y (2.14) y los datos expuestos en las tablas 2.1 y 2.2, se han programado los códigos que han permitido elaborar los patrones de difracción que analizaremos a continuación.

2.4. Interpretación de patrones de difracción simulados

Una vez implementados todos los cálculos pertinentes para la extracción del patrón de difracción, la interpretación y caracterización del mismo requiere especial atención para evitar extraer conclusiones erróneas.

Para ilustrar el proceso de estudio, tomemos como ejemplo una cadena monodimensional constituida únicamente por cobalto.

2.4.1. Problema de la resolución angular de los picos

Una visualización general del patrón de difracción tomando 100 valores angulares equiespaciados de 0 a 90° proporciona una figura bastante ruidosa, como se ve en la figura 2.5.

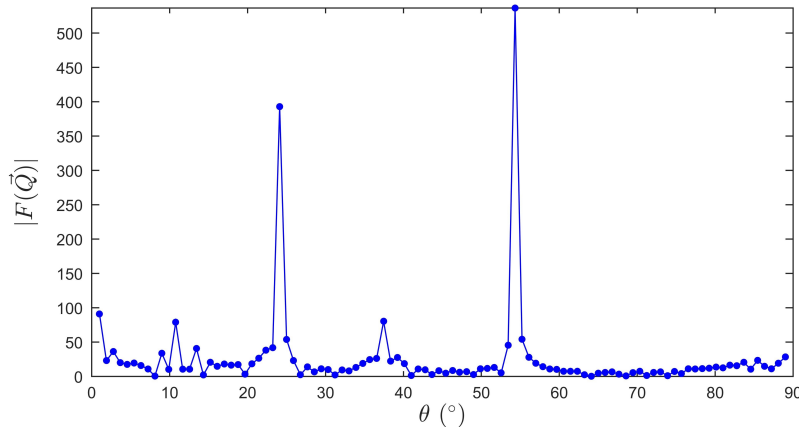


Figura 2.5: Patrón de difracción general para la cadena de cobalto.

Si nos limitásemos a interpretar la información de esta gráfica, concluiríamos que el patrón presenta 6 picos de difracción con una anchura de 0,05°, siendo el pico de mayor posición angular el de mayor intensidad.

Sin embargo, si para el caso de esta cadena hiciésemos los cálculos (que se exponen en 2.5), veríamos que no son 6 los picos esperados sino 4. Además, cabe esperar que, al ser un cristal periódico monocomponente, la resolución de éstos sea alta, ya que teóricamente deberían responder los picos de difracción a deltas de Dirac.

Este problema se solventa aumentando la precisión en la escala angular (con el coste de tiempo correspondiente), ya que el anterior patrón tan sólo permite recoger datos con un paso de 0,1°. En otras palabras, hay que prestar atención a la precisión angular con que se estudian los patrones de difracción, puesto que pueden quedar puntos importantes del espectro sin estudiar y pueden potenciarse efectos secundarios.

Lo primero que llama nuestra atención al aumentar la precisión (figura 2.6) es la diferencia los valores de $|F(\vec{Q})|$ registrados en las figuras 2.5 y 2.6. Aumentar la precisión mejora la resolución del pico que estemos estudiando, es decir, permite discernir de forma más adecuada cuál es el valor máximo. Ésto minimiza la importancia relativa del ruido numérico que se aprecia en 2.5.

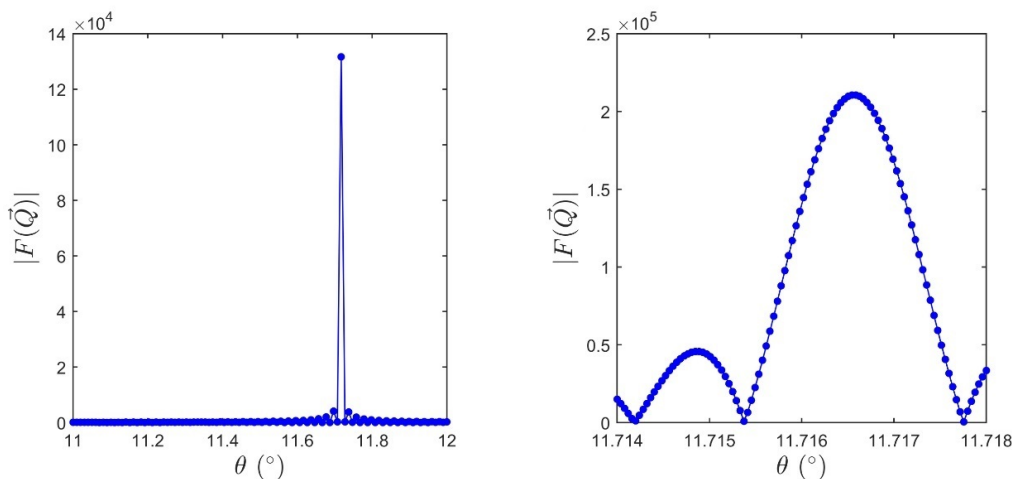


Figura 2.6: Distintas aproximaciones al pico situado (teóricamente) en $\theta = 11,7166^\circ$. A la izquierda, precisión de $0,01^\circ$. A la derecha, precisión de $0,00004^\circ$.

Por tanto, no tendremos una descripción completa del pico hasta poder distinguir una forma de campana, similar a una distribución gaussiana. Esta última permite garantizar que no existen valores maximales distintos a los representados en el entorno del pico.

Antes de profundizar en la descripción de los máximos de difracción, conviene notar que para este fin podemos despreciar los efectos de segundo orden que se observan en la figura 2.6, ya que aún así es posible discernir el valor principal, que hasta el momento es nuestro único objetivo.

2.4.2. Caracterización de picos de difracción

Si bien la representación gráfica proporciona una idea visual del ángulo de incidencia θ para el cual tiene lugar la mayor intensidad difractada; es necesario caracterizar de forma cuantitativa estos máximos. En otras palabras, se pretende responder con rigor a preguntas como:

- ¿Para qué valor de θ se alcanza el pico?
- ¿Cuál es este valor?
- ¿Qué área barre este pico?
- ¿Cómo de ancho es?
- ¿Cuánta señal de fondo hay en el pico estudiado?

La solución a este problema vendrá dada por la interpolación del patrón haciendo uso de dos distribuciones: gaussiana y lorentziana. Será objeto de discusión ver cuál de éstas proporciona una mejor aproximación al perfil de puntos representados.

Distribución Gaussiana

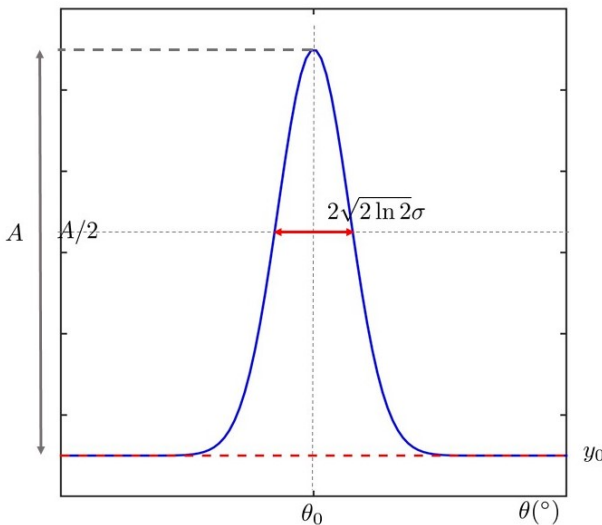


Figura 2.7: Distribución Gaussiana.

La fórmula matemática de esta distribución es:

$$G(\theta) = y_0 + A \exp \left[\frac{1}{2} \frac{(\theta - \theta_0)^2}{\sigma^2} \right]. \quad (2.19)$$

La información que podemos extraer en función de los parámetros es:

- Altura de la campana: A .
- Posición de máximo: θ_0 .
- Anchura del pico a media altura: $2\sqrt{2 \ln 2} \sigma$.
- Área bajo el pico: $\int_{\theta_0-3\sigma}^{\theta_0+3\sigma} G(\theta) d\theta$.
- Señal de fondo: y_0 .

Resaltamos fundamentalmente la distribución simétrica de la distribución en torno al punto θ_0 y la caída abrupta de la cola para valores lejanos a θ_0 .

Así, se ha aproximado la distribución de puntos mostrada en la figura 2.6 por una distribución gaussiana. El resultado, obtenido con la herramienta *cftool*, ha sido muy satisfactorio (con $r^2 = 0,9997$).

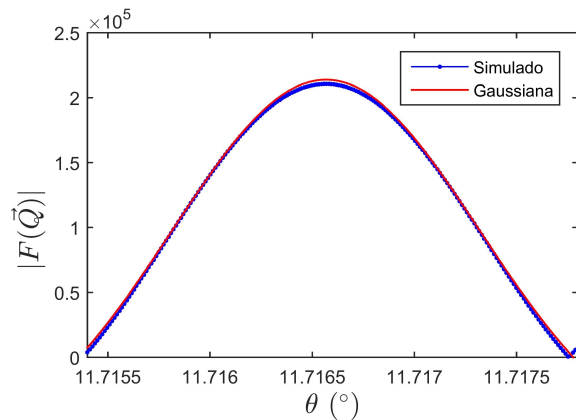


Figura 2.8: Interpolación gaussiana del pico θ_1 .

Distribución Lorentziana

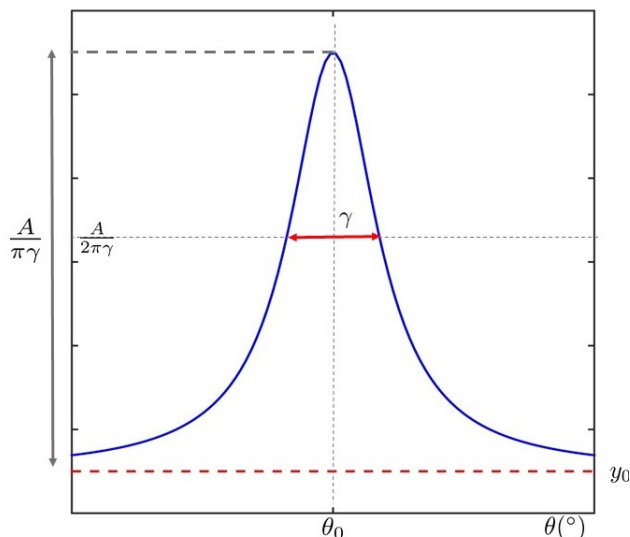


Figura 2.9: Distribución Lorentziana.

La fórmula matemática de esta distribución es:

$$L(\theta) = y_0 + \frac{1}{\pi} \left[\frac{A\gamma}{(\theta - \theta_0)^2 + \gamma^2} \right]. \quad (2.20)$$

La información que podemos extraer en función de los parámetros es:

- Altura de la campana: $\frac{A}{\pi\gamma}$.
- Posición de máximo: θ_0 .
- Anchura del pico a media altura: 2γ .
- Área bajo el pico: A .
- Señal de fondo: y_0 .

A diferencia de la distribución Gaussiana, ésta decae más lentamente en regiones alejadas a θ_0 . No obstante, sigue siendo una distribución simétrica que permite señalar un pico de difracción máximo. Notar que esta distribución parametriza de forma más sencilla las características que se desean estudiar.

De forma análoga, se ha realizado el ajuste del pico anterior a una distribución lorentziana. El coeficiente de regresión obtenido ha sido $r^2 = 0,9990$; con lo que afirmamos que el ajuste es bueno (aunque el gaussiano aproxima con mayor adecuación).

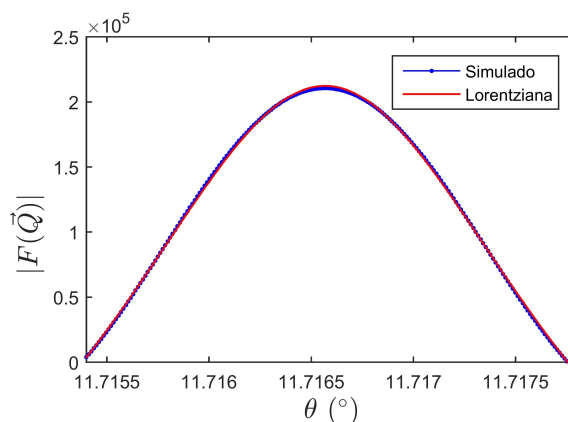


Figura 2.10: Interpolación del pico θ_1 mediante distribución lorentziana.

Por tanto, podemos construir el patrón corregido de esta aleación haciendo uso de distribucio-

nes gaussianas. Éste proporcionará una información más precisa y fiel a la realidad (como se comprobará en el siguiente apartado). La forma del mismo se expone en la figura 2.11.

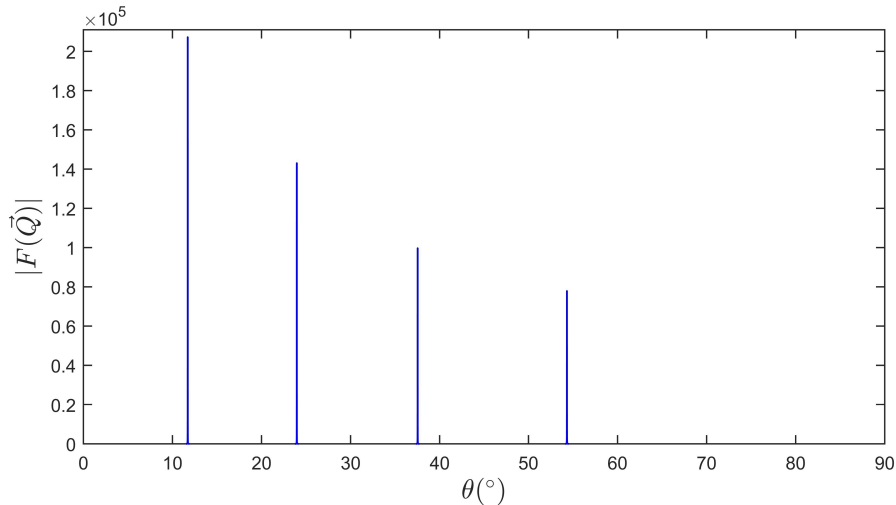


Figura 2.11: Patrón de difracción (i.e representación de $|F(\vec{Q})|$) en escala lineal frente a θ de la cadena de cobalto mediante interpolación gaussiana.

2.5. Validez del programa: Estudio de una cadena monodimensional de cobalto

Una vez tenemos claro cómo proceder, se pretende realizar un estudio profundo de una aleación de cobalto constituida por $N = 10000$ átomos mediante el modelo de esferas duras. El objetivo que se persigue es legitimar los resultados obtenidos por el programa ideado, comprobando la adecuación de los resultados obtenidos con las predicciones teóricas que se derivan de lo expuesto en los apartados anteriores.

2.5.1. Bondad del cálculo de las posiciones angulares

Una aleación monodimensional de cobalto es un claro ejemplo de sólido periódico. Por ello, podemos aplicar los resultados estudiados para éstos. Dado que el radio metálico del cobalto es $r = 1,2311\text{Å}$, el parámetro reticular de la red real (en virtud del modelo de esferas duras) es $a = 2r = 2,4622\text{Å}$. Como consecuencia, el vector de la base de la red recíproca tendrá como módulo $a^* = \frac{2\pi}{a} = 2,5518\text{Å}^{-1}$.

Para determinar en qué posiciones angulares se produce el fenómeno de difracción, hemos de estudiar la **condición de Laue** (2.10). Recordemos que del hecho de que la dispersión fuese elástica y de los parámetros de la red podemos extraer las siguientes conclusiones:

$$\left. \begin{aligned} G = na^* = \frac{2\pi}{a}n \quad n \in \mathbb{Z} \\ \Delta k = 2k\text{sen}(2\theta) = \frac{4\pi}{\lambda}\text{sen}(2\theta) \end{aligned} \right\} \implies \frac{4\pi}{\lambda}\text{sen}(2\theta) = \frac{2\pi}{a}n.$$

Al igual que en el desarrollo del texto, θ refiere al ángulo de incidencia de la radiación y k al vector de onda de la misma. Por tanto, extraemos una expresión para los ángulos θ en los cuales tiene lugar el fenómeno de difracción:

$$\boxed{\theta_n = \arcsen\left(\frac{\lambda n}{2a}\right)} \quad n = 1..M. \quad (2.21)$$

Es claro que el número de picos será finito, pues a partir de $n = M + 1$, el argumento de la función arcoseno se hace mayor que uno y ésta deja de estar definida.

Esta fórmula nos permite comprobar si los máximos obtenidos en las simulaciones con *Matlab* coinciden con lo predicho:

	$\theta_1(^{\circ})$	$\theta_2(^{\circ})$	$\theta_3(^{\circ})$	$\theta_4(^{\circ})$
Predicción (2.22)	11.72	23.96	37.53	54.32
<i>Matlab</i>	11.72	23.96	37.53	54.32

Tabla 2.3: Comparación entre los datos obtenidos con Matlab y lo calculado.

En efecto, la predicción se verifica, puesto que los valores expuestos en la tabla 2.3 son consistentes con los que se extraen de la figura 2.11. Notemos que los datos se han expuesto con 4 cifras significativas porque el programa de Matlab hace uso del valor de r_{Co} expuesto en la tabla 2.2 y se ha buscado ser coherentes con el mismo.

Conclusión 2.5.1. *La comparativa anteriormente expuesta permite afirmar que el programa calcula con precisión los máximos de difracción para la cadena de cobalto monodimensional, lo cual evidencia que se han implementado de forma correcta las fórmulas (2.16), (2.18) y (2.14) en los códigos empleados para la simulación.*

2.5.2. Amplitud de onda dispersada y factor de dispersión atómico

Lo siguiente que nos interesa verificar es que el programa prediga bien los valores de la amplitud de difracción $F(\vec{Q})$ que se alcanzan para los valores máximos. En virtud de (2.18), sabemos que:

$$F(\vec{Q}) = F(\theta) = \sum_j f_{Co}(\theta) e^{i\frac{4\pi}{\lambda} \text{sen}\theta x_j},$$

con $f_{Co}(\theta)$ el factor de dispersión atómico del cobalto y x_j la posición del átomo j -ésimo. Es claro que en este modelo, $x_j = ja$. Por ello, para los valores θ_n ($n = 1, 4$) para los cuales se registra un pico de difracción, el valor del mismo es:

$$F(\theta_n) = \sum_{j=1}^N f_{Co}(\theta_n) \underbrace{e^{i\frac{4\pi}{\lambda} \frac{n\lambda}{2a} ja}}_{e^{i(jn)2\pi}=1} = \sum_{j=1}^N f_{Co}(\theta_n) = N f_{Co}(\theta_n). \quad (2.22)$$

Notemos que para el cálculo de la anterior expresión, se ha hecho uso de la ecuación (2.21). Gracias a ésto, se ha simplificado la expresión de $F(\vec{Q})$, y su cálculo se reduce a conocer el factor de dispersión atómico del cobalto.

Para comprobar que nuestro programa calcula bien el mismo, estudiaremos hasta qué punto imita bien las gráficas que se exponen en [8] que ilustran el comportamiento general de f_j . Esta comparativa se expone en la figura 2.12.

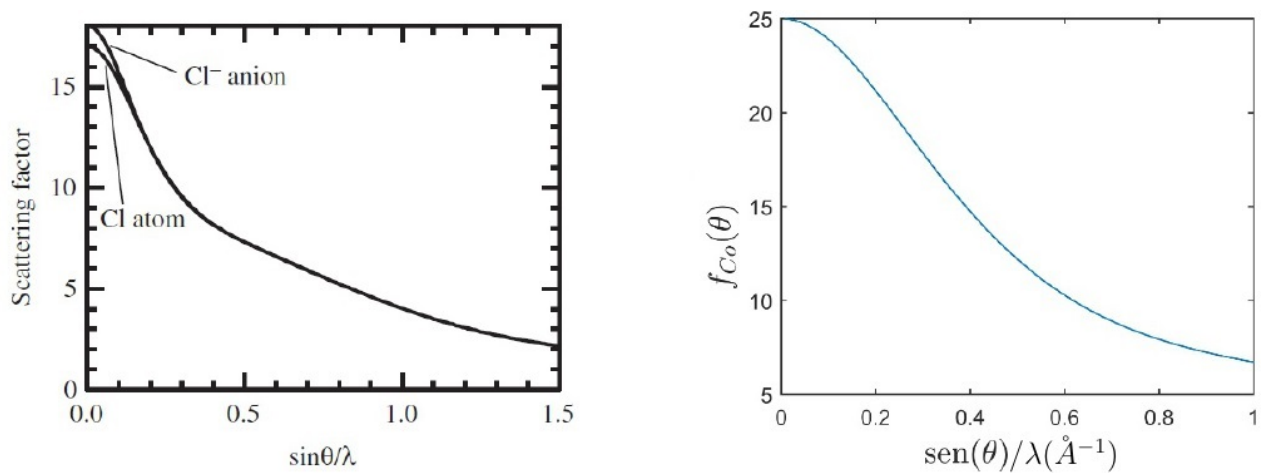


Figura 2.12: A la izquierda, dependencia del factor de forma con el ángulo para el caso de iones de cloro (ver [8]). A la derecha, el mismo resultado obtenido con *Matlab* para el ión Cobalto 2+.

Es satisfactorio ver cómo la tendencia es similar. Además, una característica que debía verificarse (y en efecto se satisface) es que en el origen, el valor de f_j es Z_j . Para el caso del ión Cobalto 2+ (que es el que forma enlace en la cadena considerada), $Z = 25$.

Por último, podemos realizar la representación gráfica de (2.22) y el patrón de difracción de la figura 2.11 de forma conjunta para ver si la primera es la envolvente de la segunda. Esto se expone en la figura 2.13, y nos permite demostrar que se verifica en los máximos de difracción.

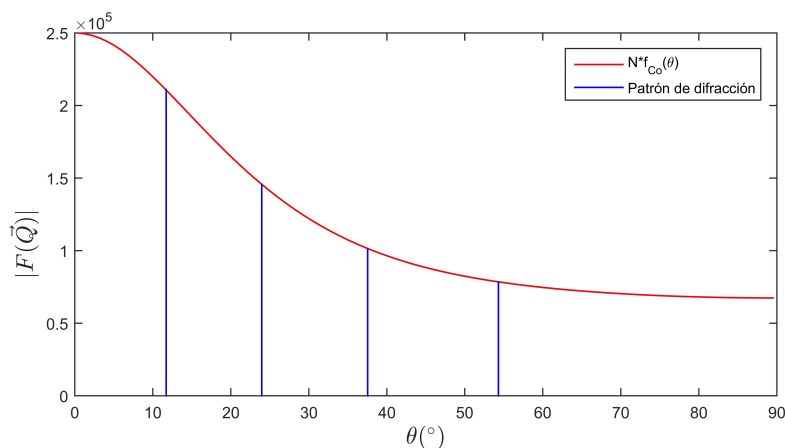


Figura 2.13: Patrón de difracción del cobalto y envolvente $N^*f_{Co}(\theta)$.

Conclusión 2.5.2. *Los resultados obtenidos para la amplitud de difracción $|F(\vec{Q})|$ se corresponden con los predichos teóricamente mediante el factor de dispersión atómico, lo cual valida los cálculos que se han realizado para la cadena de cobalto.*

2.5.3. Estudio del tamaño de grano

Otro aspecto a estudiar es qué conclusiones arroja la variación del número de átomos en la cadena. Debido a las limitaciones computacionales (fundamentalmente el tiempo), los tamaños escogidos para estudiar este efecto son $N = 100, 1000$ y 10000 .

En particular, se pretende estudiar si se verifica la fórmula de Scherrer (ver [13]), que relaciona la variación en la anchura que experimenta el pico con la posición angular del mismo y el tamaño del cristal:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}. \quad (2.23)$$

Maticemos que τ es el tamaño del mismo ($\tau \propto N$), θ es la posición angular del máximo estudiado, K es el factor de forma (adimensional) y β es el ancho a mitad de altura del pico.

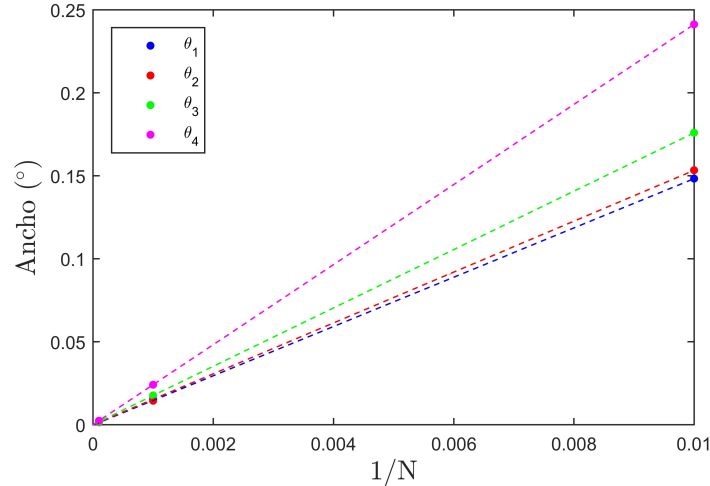


Figura 2.14: Representación del ancho del pico θ_i frente al inverso del tamaño del cristal para los picos registrados en la tabla 2.3.

Para cada tamaño N de la cadena de cobalto simulado y para cada uno de los 4 picos de difracción obtenidos, se ha representado $1/N$ frente al ancho de la distribución gaussiana que interpola el pico. Dicha representación se expone en la figura 2.14, y permite comprobar que se cumple la ley (2.23).

En efecto, se constata una dependencia lineal del ancho β frente a $1/N \propto 1/\tau$, lo cual justifica el hecho de realizar una regresión lineal a tales datos. Además, por (2.23), cabría esperar que la pendiente de tales rectas fuese $m_n \propto \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_n}$ ($n = 1, 2, 3, 4$); lo cual se verifica. En efecto, si $i < j$, se tiene $\theta_i < \theta_j$ y $m_i < m_j$. Los datos de las regresiones lineales expuestos en 2.14 avalan esta discusión.

n	2	3	4	5
$(m_n \pm \Delta m_n)$ (°)	$14,84 \pm 0,04$	$15,33 \pm 0,03$	$17,59 \pm 0,03$	$24,12 \pm 0,23$
$\eta_n \pm \Delta \eta_n$ (°)	$< 10^{-5}$			
r^2	0.99995			

Tabla 2.4: Datos de la regresión lineal expuestas en la figura 2.14.

Conclusión 2.5.3. *La simulación de una cadena monodimensional de cobalto tal y como se ha desarrollado en este capítulo recoge la influencia del tamaño de grano del sólido. Esta afirmación se respalda al verificarse para la misma la relación de Scherrer (2.23).*

Capítulo 3

Patrón de difracción de HEAs: Análisis y discusión

Llegados a este punto, disponemos de todas las herramientas para estudiar el patrón de difracción de las aleaciones de alta entropía. Concretamente, queremos estudiar la influencia del desorden y tener consciencia de hasta qué punto es determinante en las características que expondremos. Para ello, vamos a realizar una comparación entre cadenas completamente desordenadas y aleaciones de la misma composición en fase intermetálica.

De este modo, recogemos en los siguientes apartados los resultados más relevantes del estudio de aleaciones de dos (Fe, Co), tres (Fe,Co,Ni), cuatro (Fe,Co,Ni,Mn) y cinco componentes (Fe,Co,Ni,Mn,Cu).

Conviene resaltar que, cuando tratemos la fase intermetálica de las mismas, el orden escogido para tales cadenas es el expuesto en la enumeración de los constituyentes de éstas.

3.1. Interpolación del patrón por distintas distribuciones

La primera cuestión de interés a la hora de abordar el estudio de los patrones de difracción ha sido la elección de una distribución apropiada (lorentziana o gaussiana) para representar la nube de puntos obtenida en el experimento de difracción.

La herramienta empleada para la interpolación ha sido *cftool*, que ha permitido calcular por el

método de mínimos cuadrados los parámetros de las distribuciones anteriores que proporcionaban una mejor aproximación de éstas a los puntos obtenidos experimentalmente. Con ésta, también se ha calculado la adecuación del ajuste mediante el valor del coeficiente de regresión cuadrado r^2 .

Para el caso de las cadenas intermetálicas, se han encontrado picos altamente definidos como los expuestos en la figura 2.6. El uso de ambas distribuciones para realizar el ajuste ha proporcionado coeficientes de regresión muy próximos a los obtenidos para el caso del cobalto.

Sin embargo, para el caso de cadenas desordenadas, se han encontrado dispersiones de puntos menos definidas; lo cuál hace interesante el estudio de la interpolación, expuesto en la figura 3.1.

Si bien para un bajo número de componentes ambas distribuciones realizaban un ajuste similar (con coeficientes de regresión en torno a $r^2 = 0,95$), a medida que el número de constituyentes ha aumentado, se ha encontrado que la distribución lorentziana ha proporcionado un mejor ajuste de los datos obtenidos.

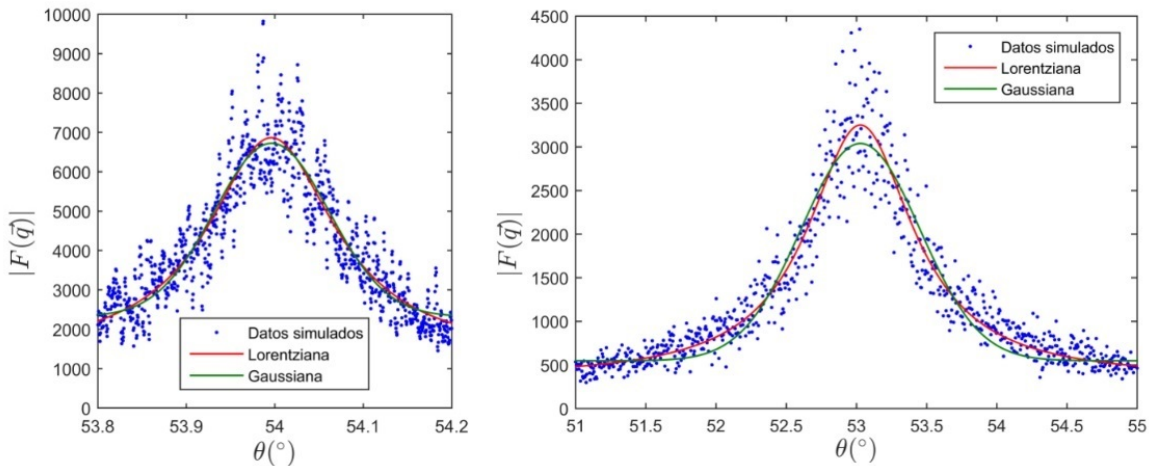


Figura 3.1: Ajuste del 4º pico de difracción para aleaciones desordenadas de tres componentes (izquierda) y cinco componentes (derecha).

En efecto, para el caso del cuarto pico de difracción en la cadena con 5 componentes, el ajuste del mismo es de $r^2 = 0,91$ para la distribución lorentziana frente a 0,90 para la gaussiana.

Conclusión 3.1.1. *Todo esto permite concluir que la distribución lorentziana recoge de forma más fiel el comportamiento de la cola del pico de difracción para el caso de HEAs.*

Por tanto, en lo que sigue, se expondrán los patrones de difracción interpolados con distribuciones lorentzianas; y será en función de éstas cómo caracterizaremos los máximos a estudiar.

3.2. Número de picos detectados

Otra cuestión muy importante que merece ser comentada sobre la representación de los patrones de difracción de las distintas aleaciones ha sido el número de máximos de difracción. En efecto, mientras para aleaciones intermetálicas se han encontrado varios máximos, en el caso de cadenas desordenadas se han hallado 4.

	2 componentes	3 componentes	4 componentes	5 componentes
Intermetálico	9	14	19	24
Desordenado	4			

Tabla 3.1: Número de máximos de difracción registrados en las distintas aleaciones estudiadas.

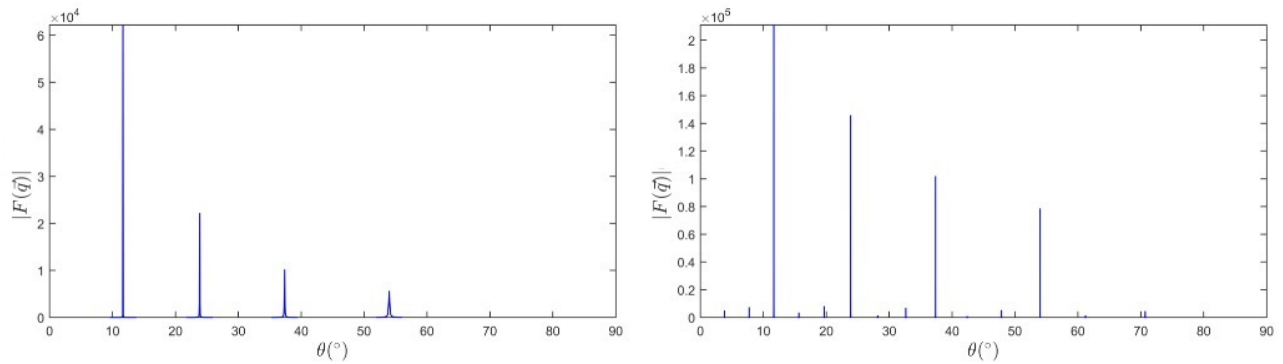


Figura 3.2: A la izquierda, patrón de difracción para una cadena desordenada de 3 componentes. A la derecha, patrón de la aleación intermetálica con los mismos componentes.

3.2.1. Determinación del parámetro reticular promedio

Teniendo en mente el desarrollo teórico realizado en 2.5 para cadenas periódicas, el número de picos de difracción nos proporciona información del tamaño del parámetro de red del sólido en cuestión. En virtud de (2.21), la posición del máximo de difracción θ_n ($n = 1..M$), se calcula cómo:

$$\theta_n = \arcsen\left(\frac{\lambda n}{2a}\right).$$

Conclusión 3.2.1. *Un mayor número de picos de difracción corresponde a un mayor parámetro reticular, a . Por tanto, si quisiéramos realizar una aproximación “periódica” de los sólidos desordenados, habría que asociarles un menor parámetro reticular que los compuestos intermetálicos.*

Además, comparando con la figura 2.11, el patrón de la cadena de cobalto presenta cuatro picos en posiciones angulares similares (como se ve en la figura 3.2), lo cual indica que posiblemente el valor del parámetro reticular de las aleaciones desordenadas se parezca al de esta última (que según se ha visto en 2.5, es igual a $2r_{Co}$).

Todos estos argumentos nos llevan a atribuir a las aleaciones de alta entropía (de m componentes) en fase desordenada un parámetro reticular a igual a la media de los diámetros de cada componente de la misma:

$$a = 2\langle r \rangle = \frac{2}{m} \sum_{i=1}^m r_i. \quad (3.1)$$

En efecto, si tal es el parámetro de red, es de esperar que introduciendo éste en (2.21), se puedan predecir los valores de las posiciones angulares de los picos de cualquier patrón de difracción. En particular, para el caso de una cadena de 3 componentes se han obtenido los siguientes valores:

n	θ predicho	θ obtenido	Error relativo ε
1	11.7	$11,7 \pm 0,6$	$2.57 \cdot 10^{-5}$
2	23.9	$23,9 \pm 2,2$	$4.19 \cdot 10^{-5}$
3	37.4	37 ± 4	$1.1 \cdot 10^{-5}$
4	54.0	54 ± 9	$9.3 \cdot 10^{-6}$

Tabla 3.2: Comprobación de la validez del parámetro reticular promedio a : Estudio de los picos de difracción calculados frente a los simulados.

Notemos que las predicciones se han expuesto con 3 cifras significativas por ser éste el menor número de éstas presente en los datos empleados para el cálculo de dicha predicción, que son los expuestos en tabla 2.2.

Para estudiar el grado de adecuación de la predicción frente a lo obtenido en la simulación, se ha calculado el error relativo de las predicciones cómo

$$\varepsilon = \frac{|\theta(\text{Predicho}) - \theta(\text{Obtenido})|}{\theta(\text{Obtenido})}.$$

El estudio de éste permite concluir que la estimación propuesta de parámetro reticular (3.1) predice con gran acierto los picos de difracción en las cadenas desordenadas, proporcionando desviaciones inferiores al 0,01 %.

Conclusión 3.2.2. *El parámetro reticular a permitiría tratar las HEAs (de estructura desordenada) como sólidos periódicos, y por tanto podríamos aplicar resultados característicos de los mismos como por ejemplo la ley de Laue. No obstante, veremos que existe una indeterminación en la misma.*

3.3. Indeterminación del máximo: Anchura

Llama nuestra atención, estudiando la figura 3.3, la notable anchura de los picos de difracción de las aleaciones desordenadas frente a las ordenadas.

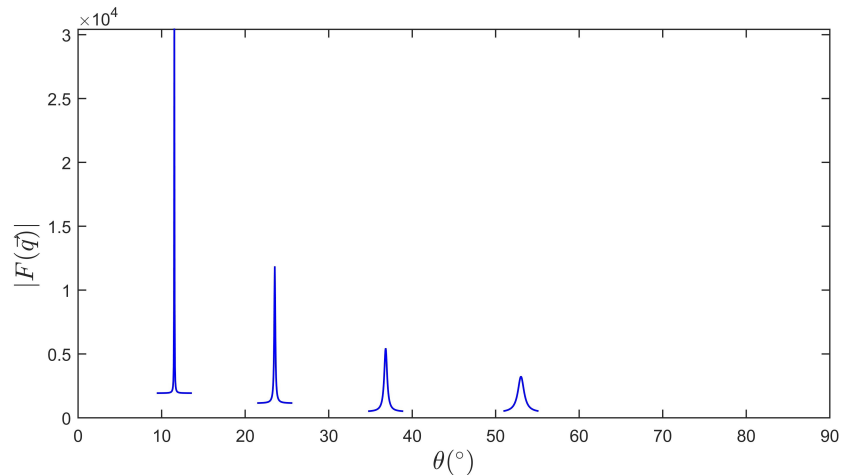


Figura 3.3: Patrón de difracción para una cadena desordenada de 5 componentes.

Esta característica justifica la necesidad de haber interpolado el patrón de puntos obtenido en la simulación. En efecto, si no se hubiese realizado, sería imposible estudiar el valor del pico de difracción en la figura 3.1 debido a la incertidumbre.

Así, para cadenas de dos, tres, cuatro y cinco componentes; se ha realizado un estudio de la anchura de la distribución en torno a cada pico de difracción para las fases ordenadas y desordenadas. Esto se ha llevado a cabo analizando el parámetro γ de la distribución lorentziana.

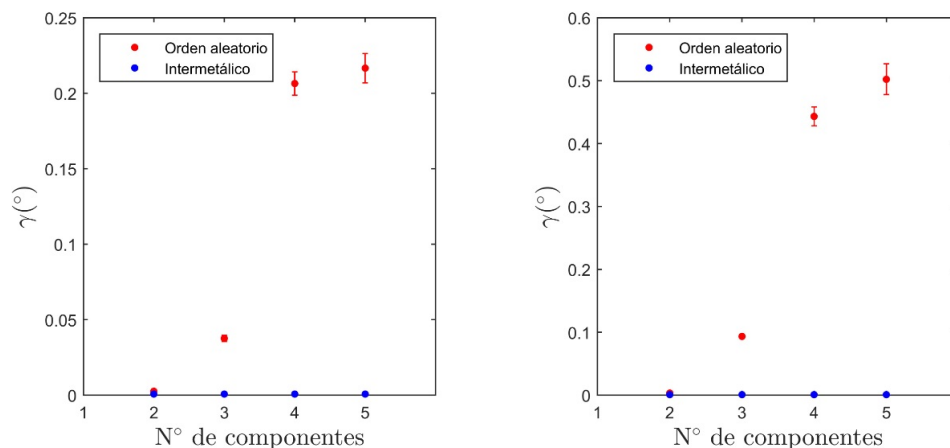


Figura 3.4: Estudio de la anchura de picos de difracción en función del número de componentes distintos de la cadena. A la izquierda, representación para el pico $n = 2$ de la cadena de orden aleatorio. A la derecha, $n = 4$. (Ver *Aclaración de las representaciones gráficas.*)

Los resultados expuestos en la figura 3.4 permiten afirmar que los picos correspondientes a cadenas desordenadas presentan un mayor ancho que las ordenadas, así como que tal anchura aumenta con el número de especies que intervengan en la aleación.

En otras palabras, se demuestra una correlación entre la aleatoriedad de la cadena y el ancho general de los picos de difracción. Este hecho es el más característico de las aleaciones de alta entropía: el desorden que caracteriza éstas induce una incertidumbre en la relación de Laue (2.10).

Conclusión 3.3.1. *El desorden conlleva que los picos de difracción tengan mayor anchura que en el caso intermetálico, lo cual implica una indeterminación en la posición del máximo θ_0 . Ésto sugiere una relajación en la condición de extinción proporcionada por la relación de Laue, pues ésta se hace incierta.*

Además, resulta satisfactorio comprobar como se llegan a las mismas conclusiones que las que se encuentran en [15]; siendo éste uno de tantos ejemplos significativos que respaldan lo aquí expuesto.

Aclaración de las representaciones gráficas

En las figuras del estilo a 3.4, nombramos los picos estudiados con la etiqueta que reciben en la cadena desordenada. Sin embargo, para los compuestos intermetálicos existen más picos.

No obstante, por simplicidad, sobreentenderemos que en ésta y en las posteriores representaciones, en lo referente a los intermetálicos, estudiamos el pico en posición análoga al pico correspondiente de la cadena desordenada con que se comparan éstos (cuyas etiquetas no necesariamente serán iguales).

3.4. Altura de los picos de difracción

Un estudio detallado de los valores de $|F(\vec{Q})|$ expuestos en la figura 3.2 nos lleva a concluir que las aleaciones de alta entropía en fase desordenada presentan un patrón de difracción menos acusado, esto es, la amplitud de la onda difractada es más pequeña en el caso desordenado que en el caso ordenado cuando se estudia su valor en el máximo de difracción.

En este sentido, hemos estudiado la altura de los picos de difracción para estructuras ordenadas y desordenadas, como se expone en la figura 3.5.

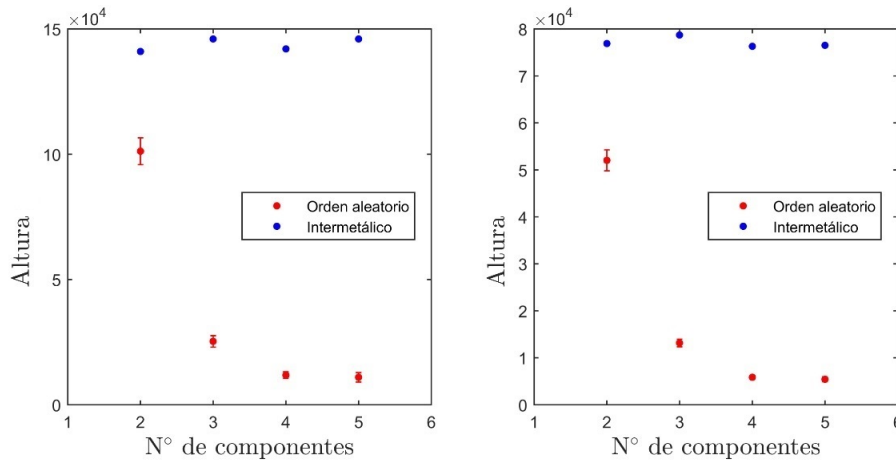


Figura 3.5: Estudio de la altura de los picos de difracción $n = 2$ y $n = 4$ para cadenas desordenadas (y los correspondientes en el caso ordenado) en función del número de componentes.

En primer lugar, vemos que las aleaciones de alta entropía en fase desordenada poseen picos de difracción menos altos que los sistemas en fase intermetálica. En segundo lugar, esta disminución de la altura es más acusada cuanto mayor es el número de componentes (y mayor es, por tanto, el grado de aleatoriedad de la cadena).

Conclusión 3.4.1. *La intensidad (cuadrado de la altura en el máximo de difracción) disminuye en el caso de sistemas desordenados en comparación con aquellos en fase intermetálica.*

Si bien justo en el máximo se aprecia una pérdida de altura, podríamos preguntarnos dónde va toda esta intensidad que se tenía en el caso intermetálico y que aparentemente “desaparece” en el caso desordenado.

Cualitativamente, esta pregunta se responde teniendo en cuenta que la anchura los picos de difracción del caso desordenado es mayor. Por tanto, la intensidad se distribuye en torno al máximo y esto provoca la disminución de la altura del mismo con respecto al caso intermetálico.

Sin embargo, si quisiéramos argumentar cuantitativamente si se produce alguna pérdida neta, o si la intensidad que se reparte en torno al pico de la HEA es igual a la registrada para el caso intermetálico, debemos acudir al estudio de la intensidad integral asociada al pico.

3.5. Intensidad integral de los picos de difracción

Motivados por el estudio de la altura, se hace interesante calcular la intensidad integral de los picos de difracción para obtener información sobre el reparto de ésta en torno al máximo y esclarecer si existen pérdidas con respecto al caso intermetálico.

La disminución de la altura y el aumento del ancho de los picos son dos efectos que entran en competición: podría tenerse que la misma intensidad se reparta en un pico alto y poco ancho, o en una distribución de menor altura y mayor anchura.

La magnitud que ilustra este reparto es la llamada intensidad integral, y consecuentes con el desarrollo derivado y las aproximaciones realizadas en 2.2, se define como:

$$I \propto \int_{\theta_0-64\gamma}^{\theta_0+64\gamma} L(\theta)^2 d\theta.$$

Notar que $L(\theta)$ refiere a la distribución lorentziana (2.20), la cual aproxima a $|F(\vec{Q})|$; θ_0 marca la posición del máximo de difracción y γ el parámetro de anchura.

Justificación de los extremos de integración

El motivo de no integrar de $-\infty$ a $+\infty$ es la presencia de y_0 en la distribución lorentziana, que mal tratada, puede dar lugar a problemas de divergencia de I al considerar la señal de fondo. Para solventar esto, restringimos el intervalo de integración a uno finito.

Deseamos estudiar en qué intervalo de θ es relevante esta magnitud. Convenimos que será relevante cuando, de forma simétrica con respecto al máximo θ_0 , la anchura del intervalo de integración sea tal que se barre el 99 % del área bajo el pico.

Estudiando $f(\theta) = (L(\theta) - y_0)^2 = \frac{A^2}{\pi^2 \gamma^2} \frac{1}{((\theta - \theta_0)/\gamma)^2 + 1)^2}$, se tiene que es una distribución simétrica con función de distribución acumulativa $F(\theta) = \int_{-\infty}^{\theta} f(\theta) d\theta$ de valor:

$$F(\theta) \simeq \frac{A^2}{\pi^2 \gamma} \left[\frac{1}{2} \operatorname{arctg} \left(\frac{\theta - \theta_0}{\gamma} \right) + \frac{\pi}{4} \right].$$

Con esta definición en mente, hemos de buscar n tal que $\theta = \theta_0 + n\gamma$ y $F(\theta) = 0,995F(\infty)$. Imponiendo esta condición a la expresión anterior, convenimos que la semianchura del intervalo n ha de ser

$$n \simeq 64.$$

3.5.1. Resultados del estudio de la intensidad integral

Para aleaciones de 5 componentes y $N = 10000$ átomos, se ha estudiado el área integral asociada a cada máximo de difracción tanto en el caso desordenado como en el caso en fase intermetálica. Tal simulación se ha realizado teniendo en cuenta y despreciando deliberadamente la señal de fondo, como se muestra en la figura 3.6.

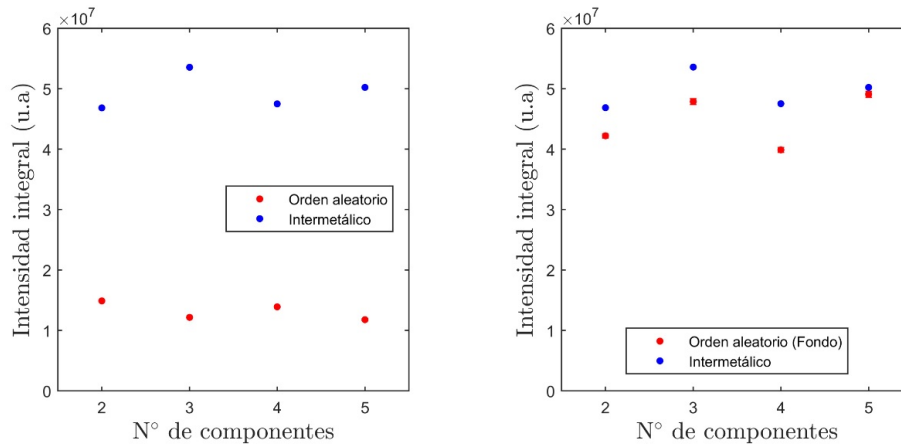


Figura 3.6: Evolución de la intensidad integral frente al número de componentes para el segundo pico de difracción de una cadena desordenada de 5 elementos (y el máximo análogo para el intermetálico). A la izquierda, despreciando y_0 . A la derecha, considerándolo.

Se observan tres hechos: que sin considerar el fondo, hay pérdida del caso intermetálico al desordenado; que dicha pérdida no depende del número de componentes; y que ésta se solventa al considerar el fondo. Así, se extraen dos conclusiones de este estudio:

1. Relativa a la comparación HEA-intermetálico:

Conclusión 3.5.1. *El efecto del desorden, que ensancha la distribución asociada al pico y disminuye su altura, reduce considerablemente la intensidad integral con respecto al caso intermetálico. Sin embargo, para que la intensidad integral se conserve con respecto a éste, aparece una señal de fondo cuya contribución compensa el déficit anterior.*

Esta conclusión ofrece una interpretación clara a la señal de fondo registrada en la interpolación de los patrones.

2. Relativa a la evolución de la intensidad integral de la HEA con el número de componentes:

Conclusión 3.5.2. *Un aumento de la aleatoriedad no modifica la intensidad integral asociada a cada pico de difracción, si bien se modifica la forma de la distribución asociada a la misma.*

Para visualizar la segunda conclusión, podemos ver la forma que tiene el pico de difracción estudiado en la figura 3.6 para distintos componentes; y ver que la competición entre la disminución en la altura y el aumento de la anchura resulta en un área integral similar (ver figura 3.7).

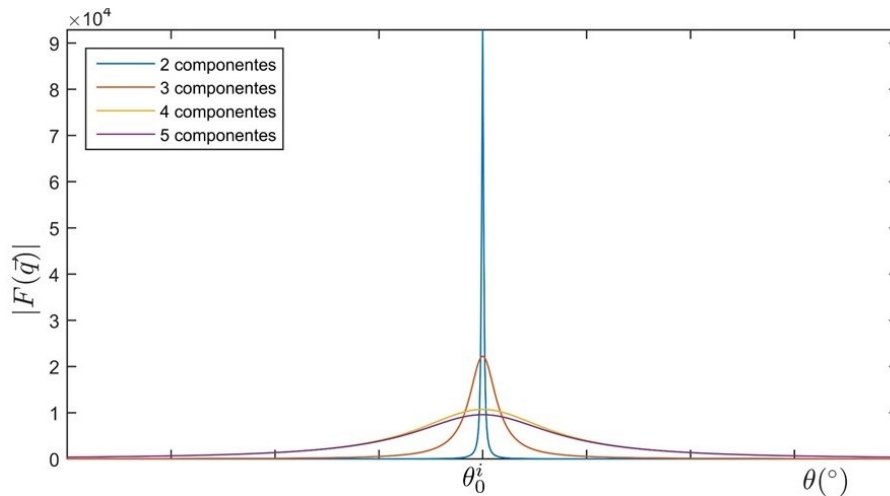


Figura 3.7: Representación del segundo pico de difracción de cadenas desordenadas de 2, 3, 4 y 5 componentes.

Notar que en la gráfica anterior se ha optado por representar $|F(\vec{Q})|$ en lugar de su cuadrado para que la escala nos permita distinguir las curvas.

3.6. Señal de fondo

En los sólidos en fase intermetálica hay un leve fondo, el cual se debe a una mala transformada de Fourier (a causa del tamaño finito de los sólidos que estamos estudiando). Sin embargo, éste no es significativo frente a la altura alcanzada, por lo que es despreciable.

Sin embargo, en las cadenas desordenadas, la presencia de la señal de fondo sí es notable; pues esta señal corrige las posibles pérdidas en la intensidad integral.

Además, se encuentra una dependencia angular cuando se estudia el valor de la señal a lo largo de los picos de una HEA cualquiera. Ésto se ilustra en la figura 3.8.

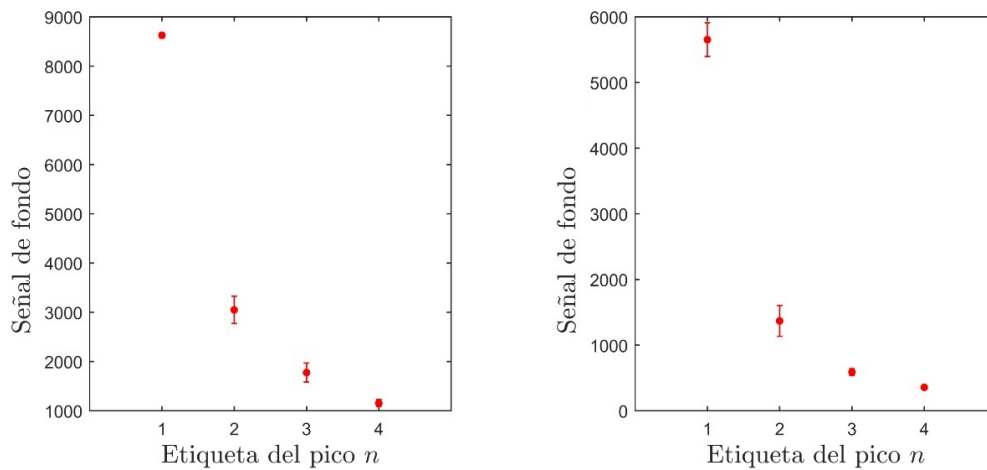


Figura 3.8: Señal de fondo para cada máximo de difracción. A la izquierda, estudio de una cadena desordenada de 3 componentes distintas. A la derecha, cadena desordenada de 5 constituyentes diferentes.

Conclusión 3.6.1. *El desorden lleva a que la señal de fondo y_0 dependa del ángulo.*

Resumen: patrón de difracción de una HEA

Ahora que hemos estudiado las propiedades que caracterizan el patrón, se hace interesante constatar todas estas en comparación con una cadena intermetálica de igual estequiometría.

Así, para el caso de aleaciones de 5 componentes (en fase ordenada y desordenada), exponemos su patrón en la figura 3.9.

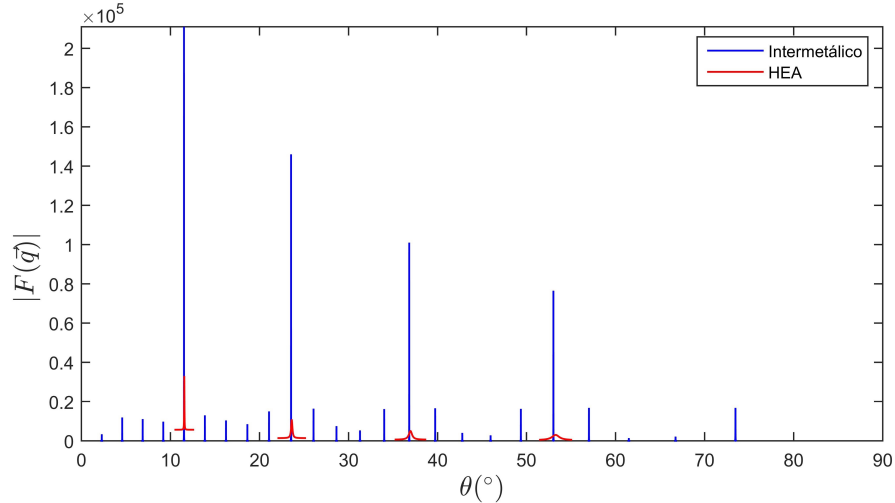


Figura 3.9: Patrón de difracción de una aleación intermetálica de 5 componentes (azul). Patrón de difracción de una aleación de alta entropía con 5 componentes (rojo).

Se verifican visualmente los efectos anteriormente discutidos.

3.7. Influencia del número de átomos N en el patrón

Para concluir la caracterización de los patrones de difracción de las aleaciones de alta entropía, veamos la evolución de las propiedades que se han estudiado si se disminuye el número de componentes de las cadenas que estudiemos.

Aunque un estudio de sólidos con un mayor número de componentes sería igualmente interesante y permitiría reafirmar las conclusiones que se deriven, es costoso desde un punto computacional.

En efecto, el estudio de un pico de difracción requiere de un tiempo superior a 45 minutos para cadenas con $N = 100,000$ átomos. Por ésto, hemos vuelto a reproducir el patrón de difracción de una cadena de 5 componentes aleatoriamente ordenados para el caso de $N = 100$ y $N = 1000$.

Volviendo la vista atrás, estudiando con atención la expresión del factor de estructura para el caso particular de una cadena monodimensional (2.22), vemos que la altura y la intensidad integral son magnitudes extensivas que dependen de la cantidad de materia considerada.

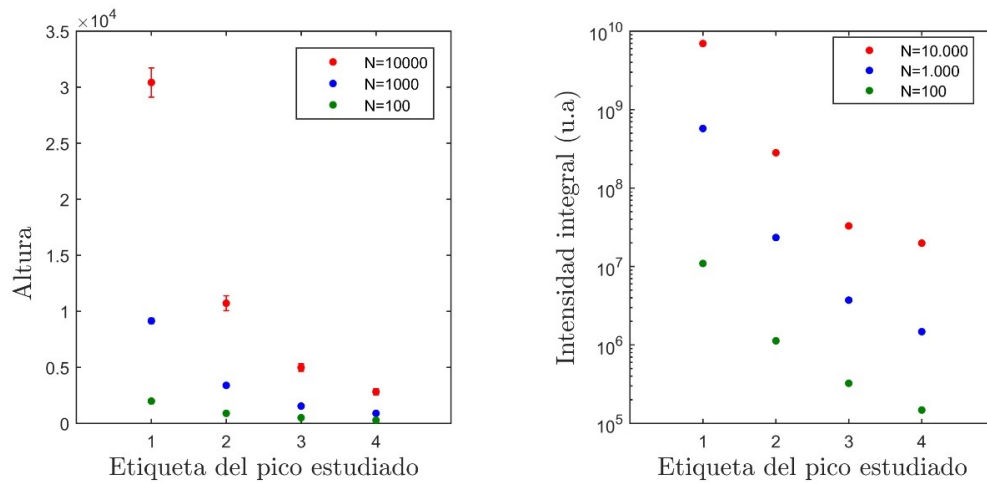


Figura 3.10: A la izquierda, estudio de la altura de los picos de difracción en función del número de átomos. A la derecha, estudio de la intensidad integral encerrada bajo los mismos.

Ésto se ratifica para el caso particular de las aleaciones de alta entropía en fase desordenada que hemos comentado anteriormente. La representación gráfica (figura 3.10) de estos parámetros revela en efecto tal tendencia: la altura y la intensidad es mayor conforme aumenta el número de átomos de la cadena.

Por otro lado, se observa que a medida que aumenta el número de átomos, los picos se hacen más agudos, es decir, su anchura disminuye. Esta tendencia se muestra en la figura 3.11.

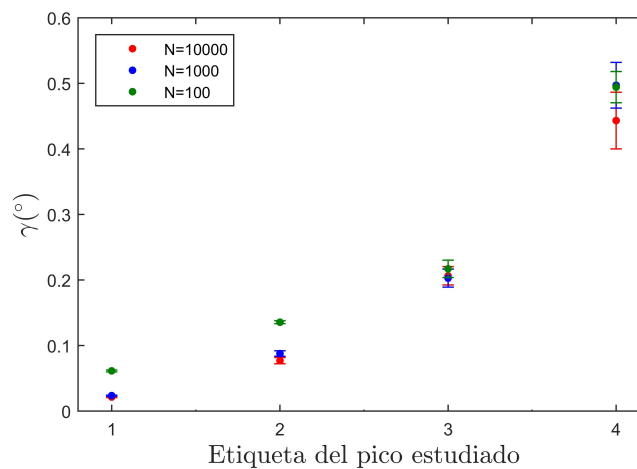


Figura 3.11: Estudio de la anchura de los picos de difracción para cadenas de distinto tamaño.

Anteriormente, convenimos que el ancho de los picos podía entenderse como una incertidumbre en la relación de Laue. Por tanto, una disminución de la holgura de los picos nos dice que, cuanto mayor es el número de elementos de la cadena, menor es la indeterminación en (2.10), o en definitiva, de la posición angular del máximo θ .

En virtud de 3.2.1, reducir la incertidumbre de θ es equivalente a disminuir el error cometido en la asignación de un parámetro reticular promedio.

Conclusión 3.7.1. *Al aumentar el tamaño de la cadena estudiada, cada vez es más preciso adjudicar a una cadena aleatoria el parámetro reticular (3.1), coincidente con el de la fase intermetálica correspondiente.*

Un último aspecto que se ha estudiado ha sido la señal de fondo presente en la interpolación, el cual sabemos que está condicionado por las dimensiones finitas del sólido (como se indicó en 3.5).

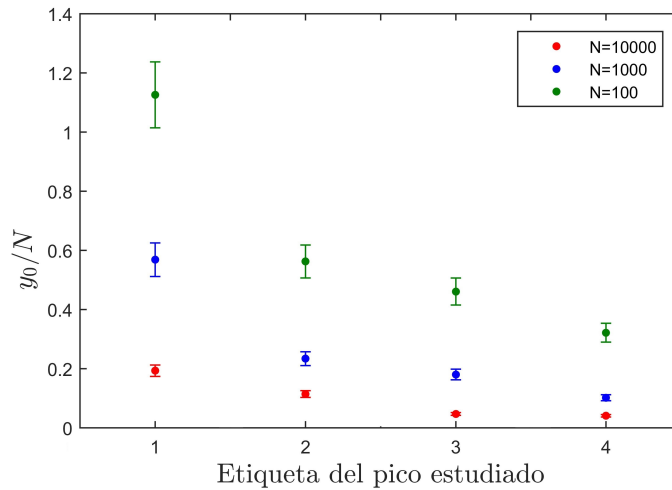


Figura 3.12: Evolución de la señal de fondo normalizada con el número de componentes para los distintos picos de difracción en una HEA.

A la vista de los resultados estudiados en la figura 3.12, comprobamos que la señal de fondo normalizada es mayor cuanto menor es el número de componentes de la cadena.

Conclusión 3.7.2. *La influencia del tamaño finito en el ruido presente en los patrones de difracción de HEAs es mayor cuanto menor es el número de átomos.*

Capítulo 4

Conclusiones

Tras haber realizado un estudio de las estructuras desordenadas en comparación con aleaciones de igual estequiometría en fase intermetálica (y por tanto ordenada); las principales conclusiones son las siguientes:

- Las fases desordenadas en aleaciones de alta entropía son considerablemente estables frente a la fase intermetálica. Fundamentalmente, esto es debido a la contribución energética que supone la entropía de configuración, que reduce considerablemente la energía de Gibbs (ΔG). Esta entropía es debida a la aleatoriedad que caracteriza la distribución de los componentes de este tipo de aleaciones.
- Al abordar el estudio de la difracción para estructuras periódicas, se ha logrado idear un programa que simule cadenas monodimensionales con un alto nivel de fiabilidad. En efecto, para una cadena de cobalto, se han determinado con satisfacción las posiciones angulares de los máximos de difracción y el valor de la amplitud de dispersión en los mismos. Además, se comprueba la influencia del tamaño finito sobre el sistema.
- La pérdida del orden en una cadena tiene como principal consecuencia una peor resolución de los picos de difracción. Para poder hacer un tratamiento cuantitativo, es necesario interpolar la nube de puntos obtenida por una distribución en forma de campana simétrica. Entre la distribución gaussiana y lorentziana, se ha hallado que esta última aproxima de forma más precisa la forma de los picos en las HEAs.

- El desorden supone una relajación en la condición de extinción de Laue. Esto provoca un ensanchamiento de los picos de difracción con respecto a la estructura ordenada análoga, así como una disminución del valor de $|F(\vec{Q})|$ en el máximo de difracción.
- El cambio de forma de los picos de difracción de las HEAs (ensanchamiento y disminución de altura con respecto al caso ordenado) refleja una redistribución de la intensidad de difracción en torno al máximo.

En este sentido, se comprueba que la intensidad integral asociada a cada pico es similar tanto en el caso intermetálico como desordenado. Para el estudio de este fenómeno se debe tener en cuenta la señal de fondo obtenida en la interpolación, la cual es un parámetro característico del patrón de difracción de HEAs y consecuencia fundamental del desorden.

- La restricción del estudio de cadenas monodimensionales a $N = 10000$ átomos se debe a dificultades computacionales cuando se simulan valores de N mayores. No obstante, un estudio para N menor permite afirmar que las magnitudes que la teoría indica que son extensivas se comportan como tales; así como una verificación del tamaño de grano.

Bibliografía

- [1] B.S. Murty, J.W. Yeh, S.Ranganathan (2014). *High entropy alloys*. London, United Kingdom. Butterworth-Heinemann, Elsevier.
- [2] D.A. Porter, K.E. Easterling (1992). *Phase Transformations in Metals and Alloys*. London, United Kingdom. Chapman & Hall.
- [3] A. Debski, R. Debski, W. Gasior. “New features of Entall database: comparison of experimental and model formation enthalpies”. *Archives of Metallurgy and Materials*. 59 (2014):1337-1343.
- [4] Guo S, Hu Q, Ng C, Liu CT. “More than entropy in high entropy alloys: Forming solid solutions or amorphous phase.” *Intermetallics* 41 (2013):96-103. doi:10.1016/j.intermet.2013.05.002.
- [5] Otto F, Yang Y, Bei H, George EP. “Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys.” *Acta Mater* 61(2013):2628-2638. doi:10.1016/j.actamat.2013.01.042.
- [6] Mark W. Zemansky, Richard H. Dittman (1985). *Calor y termodinámica*. Ciudad de México, México. McGraw-Hill.
- [7] Michael C. Gao, Jien-Wei Yeh, Peter K. Liaw, Yong Zhang (2016). *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*. Zurich, Switzerland. Springer.
- [8] Martin T. Dove (2002). *Structure and Dynamics: An Atomic of Materials*. New York, United States. Oxford University Press.

- [9] A.J. Blake, W. Clegg, J.M Cole, P. Main, S. Parsons, D.J Watkin (2009). *Crystal Structure Analysis: Principles and Practice*. New York, United States. Oxford University Press.
- [10] P.A. Doyle, P.S. Turner (1968). “Relativistic Hartree-Fock X-ray and Electron Scattering Factors”. *Acta Cryst. A* 24 (1968): 390-397. doi:10.1107/S0567739468000756.
- [11] COD Crystallography Open Database. <http://crystallography.net/cod/browse.html> (Acceso: Diciembre 2019).
- [12] C. Giacovazzo, H.L. Monaco, G. Artioli, D. Viterro, G. Ferraris, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti. (2002). *Fundamentals of crystallography*. Oxford, United Kingdom. Oxford University Press.
- [13] Patterson, A. “The Scherrer formula for X-Ray Particle Size Determination”. *Phys. Rev* 56 (1939):978-982. doi:10.1103/PhysRev.56.978.
- [14] Weisstein, Eric W. *Cauchy Distribution*. Weisstein, Eric W, ed. MathWorld. Wolfram Research.
- [15] J.M Kim, H.T. Chung. “Electrochemical characteristics of orthorombic LiMnO₂ with different degrees of stacking faults”. *Journal of Power Sources* 115 (2013): 125-130. doi:10.1016/S0378-7753(02)00709-7.