

Predicción de Propiedades Mecánicas y Termo-acústicas de Cerámicos de Alta Dureza: Aplicaciones al HfO_2 en sus Fases Cúbica y Ortorrómica

Ponce, Claudio A., Casali, Ricardo A.

Departamento de Física - Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura - UNNE
Campus Universitario - Avda. Libertad 5600 - C.P. 3400 - Corrientes - Argentina
e-mail: rac@exa.unne.edu.ar

Caravaca, Maria de los A.

Departamento Físico-Química-Facultad de Ingeniería, UNNE
Av. Las Heras 727 - C.P.3500 - Resistencia - Argentina

Mediante el método ab-initio all-electron NFP-LMTO, se han calculado las constantes de rigidez elásticas C_{11} , C_{12} y C_{44} para los compuestos Si, ZrO_2 y el HfO_2 en su fase cúbica, y las constantes C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{12} , C_{13} , C_{23} , C_{44} , C_{55} y C_{66} para el HfO_2 en su fase ortorrómica. Mediante las teorías de Voigt y Reuss, se han estimado para los policristales el módulo de rigidez para deformaciones cortantes, el módulo de Young, el coeficiente de Poisson y el módulo de Bulk. Por último se han estimado las velocidades de propagación de ondas sonoras y temperaturas de Debye de policristales construidos a partir de los elementos y compuestos mencionados.

I. Introducción:

Cerámicos como el HfO_2 y ZrO_2 son óxidos que han atraído considerable atención de investigadores y tecnólogos durante las últimas dos décadas, debido a sus excelentes propiedades dieléctricas y estabilidad estructural. Si bien la fase normal es la monoclinica P21/c, con el agregado de Y_2O_3 es posible estabilizar una solución sólida que contiene una mezcla de fases tetragonal y cúbica, mientras que en polvos del tamaño menor a 10 nm sólo es estable la fase cúbica. La aplicación de presiones a la fase normal P21/c permite transitar por las fases ortorrómica OI (Pbca) y ortorrómica OII (Pnma). Si las presiones aplicadas exceden los 30 GPa, la transformación OI \rightarrow OII es irreversible, estabilizando la fase Pnma como único producto. Dado que medidas del módulo de bulk del HfO_2 en la fase Pnma oscilan entre 312 GPa a 335 GPa, valores que exceden en aprox. 80 GPa los valores $B=233$ GPa de la fase normal, este último proceso es conocido como endurecimiento. La aplicación de temperaturas, da origen a fases con estructura tetragonal (P42nmc) y cúbica como la Fm3m. Las propiedades elásticas de los sólidos son importantes porque las mismas dan información acerca de los potenciales de interacción interatómicos y por tanto de las propiedades fundamentales del estado sólido. Estas constantes están también relacionadas termodinámicamente con el calor específico y la expansión térmica. Las constantes elásticas determinan la respuesta del cristal a fuerzas aplicadas externamente y, por tanto, definen el módulo de bulk, el módulo cortante, el módulo de Young, y el coeficiente de Poisson del material. Pugh [1] introdujo el cociente entre los módulos de bulk y cortante, B/G , para fases policristalinas como una medida del cociente ductilidad/rigidez en metales. Un alto (bajo) valor del cociente B/G esta asociado con la ductilidad (rigidez). Los esfuerzos realizados para calcular las constantes elásticas de estos materiales en sus distintas fases son relativamente escasos. El mayor problema en el cálculo de dichas constantes elásticas por métodos ab-initio es el hecho de requerirse una gran exactitud en el cálculo de

las energías totales del bulk y poder resolver con precisión las pequeñas variaciones de dichas energías (del orden de 1/10 de mRyd por átomo del compuesto) al ser éste sometido a deformaciones uniaxiales, biaxiales y cortantes, todas estas dentro del rango lineal.

II. Metodología Teórica:

Las constantes de rigidez elásticas C_{ij} definen la dureza de un cristal cuando una tensión externa es aplicada. Para pequeñas deformaciones (isotérmicas) se espera que la energía elástica (energía del cristal deformado menos la energía del cristal sin deformar) presente una dependencia cuadrática con el tensor de deformación (Ley de Hooke). El tensor de las constantes elásticas C_{ij} se representa (en forma abreviada) por medio de una matriz cuadrada de 6x6, que contiene 36 componentes. Debido a la simetría del tensor ($C_{ij} = C_{ji}$), el número máximo de componentes independientes se reduce a 21, lo cual es aplicable al caso de cristales triclinicos, cuya única operación de simetría es la identidad. Para otros cristales de mayor simetría, el número de constantes independientes se reduce aún más. Para el caso extremo de cristales altamente simétricos, con simetría cúbica (como el silicio estructura diamante y la estructura fluorita), el número de constantes independientes se reduce a sólo tres (C_{11} , C_{12} , C_{44}) [2] y para cristales con simetría ortorrómica en número constantes elásticas es nueve (C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{12} , C_{13} , C_{23} , C_{44} , C_{55} y C_{66})[3].

La energía elástica por unidad de volumen de un cristal arbitrario deformado, en función de las deformaciones u_i , se expresa de la siguiente manera [4]:

$$U = 1/2 \sum_{i,j} C_{ij} u_i u_j \quad (1)$$

donde $U=(E-E_0)$ es la energía de deformación elástica por unidad de volumen, C_{ij} y u_i son las componentes del tensor de las constantes elásticas y del tensor de las deformaciones, respectivamente. Nótese que los subíndices de las ecuaciones (1) están en la notación de Voigt [5], en la cual las etiquetas 1, 2, 3, 4, 5 y 6 reemplazan a los subíndices xx , yy , zz , yz , xz y xy , respectivamente. Teniendo en cuenta todo lo anterior y aplicando las operaciones de simetría del cristal, la

energía elástica U para cristales cúbicos toma la forma simple:

$$U = \frac{1}{2} C_{11} (u_1^2 + u_2^2 + u_3^2) + C_{12} (u_1 u_2 + u_1 u_3 + u_2 u_3) + 2 C_{44} (u_4^2 + u_5^2 + u_6^2) \quad (2)$$

y para cristales ortorrómbicos la energía es

$$U = \frac{1}{2} (C_{11} u_1^2 + C_{22} u_2^2 + C_{33} u_3^2) + C_{12} u_1 u_2 + C_{13} u_1 u_3 + C_{23} u_2 u_3 + 2 (C_{44} u_4^2 + C_{55} u_5^2 + C_{66} u_6^2) \quad (3)$$

El método ab-initio New-Full-Potential Linear-Muffin-Tin-Orbitals NFP-LMTO [6], basado en funciones de Hankel suavizadas y en la teoría de la funcional de la densidad local, es usado para el cálculo de la energías totales del cristal con y sin deformaciones. Las posiciones atómicas para cada configuración son relajadas minimizando las componentes de las fuerzas atómicas resolviendo la ecuaciones de movimiento amortiguado del átomo mediante coeficientes de rozamiento viscosos. Las funciones de onda base del Hf y O fueron optimizadas individualmente para conseguir energías totales convergidas en unos pocos mRyd/átomo, tomando como ejemplo el Hf en la estructura monoclinica del óxido. Todos los átomos son relajados hasta conseguir fuerzas atómicas menores a 0,01 eV/Ángs. Después de obtener el volumen de equilibrio, se realizaron deformaciones relativas a éste en el rango ± 2 % aproximadamente, el criterio utilizado para realizar las deformaciones, en los cristales cúbicos, es el seguido en el trabajo [7]. Para la determinación de las constantes elásticas de HfO_2 ortorrómbico, se realizó una serie de deformaciones definidas por u_1 , u_2 y u_3 , y de combinaciones de ellas. De esta manera todos los valores de la energía elástica, producto de dichas deformaciones, se ajustaron por medio de la ecuación

$$U = \frac{1}{2} (C_{11} u_1^2 + C_{22} u_2^2 + C_{33} u_3^2) + C_{12} u_1 u_2 + C_{13} u_1 u_3 + C_{23} u_2 u_3 \quad (4)$$

Del ajuste se obtuvieron los valores de las constantes elásticas C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{12} , C_{13} y C_{23} , como así también las longitudes de los ejes de la celda.

Cabe aclarar que si bien el cálculo de estas constantes elásticas se pudo haber llevado a cabo por separado, haciendo deformaciones en una única dirección u_i y realizando el ajuste de dichas curvas a la ecuación de la energía, ahora sólo en función de la correspondiente deformación, se encontró que el esquema de deformaciones simultáneas y posterior ajuste a la ecuación de la energía es el más adecuado en estos casos.

Para calcular las constantes elásticas C_{44} , C_{55} y C_{66} se realizaron las siguientes deformaciones.

1) Primero una deformación puramente cortante según u_4 , de esta manera la energía del cristal queda determinada por el término que contiene a la constante elástica C_{44} . El valor de esta constante se determina numéricamente a partir del ajuste, por cuadrados mínimos, a la ecuación de la energía $U = 2 C_{44} u_4^2$,

2) Para calcular el valor de la constante elástica C_{55} se realizaron deformaciones según u_5 , y el valor numérico de dicha constante elástica se obtuvo del ajuste a la ecuación $U = 2 C_{55} u_5^2$,

3) Para el cálculo de la constante elástica C_{66} se realizaron deformaciones según u_6 , obteniendo el valor numérico de la constante elástica del ajuste a la ecuación $U = 2 C_{66} u_6^2$.

III. Resultados y discusiones:

La metodología usada por otros autores en la determinación de las constantes elásticas se basa en la aplicación simultánea de deformaciones uniaxiales combinadas de tal manera de mantener constante el volumen del cristal. Dado que en el presente trabajo nos basamos en la aplicación de deformaciones uni y biaxiales que implican variaciones de volúmenes, hemos chequeado el método arriba descrito aplicándolo en primer lugar al Si estructura diamante (semiconductor), un elemento ampliamente caracterizado experimentalmente y ya estudiado desde el punto de vista teórico.

Tabla I: constantes elásticas calculadas para el Si -estructura diamante, ZrO_2 y las del HfO_2 en la fase $Fm3m$, comparados con valores experimentales y teóricos obtenidos en otros trabajos. Los valores de ZrO_2 y HfO_2 son aquí extrapolados a porosidad (Pp=0) cero.

Compuestos	$C_{11}(GPa)$	$C_{12}(GPa)$	$C_{44}(GPa)$
$Si^{(a)}$	164.0	67.4	76.6
$Si^{(b)}$	167.5	65	80.1
$Si^{(c)}$	159	61	85
$HfO_2^{(a)}$	578.2	120.9	82.6
$HfO_2^{(d)}$	477	113	100
$ZrO_2^{(a)}$	513.9	122.7	72.3
$ZrO_2^{(d)}$	508	132	78
$ZrO_2^{(e)}$	409	53	60

(a) Presente trabajo

(b) Valor experimental a $T=73$ K, ver Ref. [8]

(c) Valor calculado mediante LDA y pseudopotenciales ab-initio, ver Ref. [9]

(d) Extrapolados a Pp=0, según datos de Wang et al. (ver Ref. [10])

(e) Valor calculado mediante un modelo de capas teórico (ver Ref.[11])

Al comprobarse que la precisión de los valores de las constantes de silicio aquí obtenidas mejoran los valores teóricos de referencia hallados en la literatura (ver Tabla I), hemos extendido el método en el cálculo de las constantes correspondientes al ZrO_2 en su fase cúbica y al HfO_2 en sus fases cúbica y ortorrómbica.

Con estos valores de las constantes elásticas de monocristales es posible calcular [12] el módulo de bulk, el módulo cortante, el módulo de Young, el cociente de Poisson, la temperatura de Debye, y las velocidades de transmisión del sonido, longitudinal, transversal y media de muestras del mismo material pero policristalinas. Según Kittel, el módulo de bulk, para cristales cúbicos es definido como:

$$B_0 = 1/3 (C_{11} + 2C_{12})$$

El módulo cortante G_0 es un promedio de los módulos cortantes G_{Reuss} y G_{Voigt}

$$G_0 = 1/2[G_{Reuss} + G_{Voigt}]$$

$$5G_{Voigt} = C_{11} - C_{12} + 3C_{44}$$

$$5/G_{Reuss} = 4(S_{11} - S_{12}) + 3S_{44}$$

donde las S_{ij} son los elementos de la inversa de la matriz de las constantes elásticas. Y para cristales con simetría ortorrómbica los respectivos módulo de Bulk, módulo cortante son:

$$B_0 = 1/2(B_{Reuss} + B_{Voigt})$$

$$B_{Reuss} = [(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})]^{-1}$$

$$B_{Voigt} = 1/9(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + 2/9(C_{12} + C_{13} + C_{23})$$

$$G_0 = 1/2(G_{Reuss} + G_{Voigt})$$

$$G_{Reuss} = 15[4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})]^{-1}$$

$$G_{Voigt} = 1/15(C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23}) + 1/5(C_{44} + C_{55} + C_{66})$$

Con B_0 y G_0 se determinan el coeficiente de Poisson (ν), el módulo de Young (E) y los valores de la velocidades longitudinal (v_l), transversal (v_t) y media (v_m) del sonido.

$$\nu = 1/2(B_0 - 2/3 G_0)/(B_0 + 1/3 G_0)$$

$$E = 9B_0/(1 + 3B_0/G_0)$$

$$v_l = (G_0/\rho)^{1/2}$$

$$v_t = ((B_0 + 4/3 G_0)/\rho)^{1/2}$$

$$v_m = (1/3(2/v_l^3 + 1/v_t^3))^{1/3}$$

La estimación de las constantes elásticas experimentales a porosidad nula, es posible realizar usando las siguientes ecuaciones mostradas por Wang et al [10] y los datos de E , G y B a una dada porosidad Pp :

$$E = E(Pp=0) \exp(-4.17 Pp) \text{ (GPa)}$$

$$G = G(Pp=0) \exp(-3.93 Pp) \text{ (GPa)}$$

$$B = B(Pp=0) \exp(-5.48 Pp) \text{ (GPa)}$$

La porosidad tiene como origen la aparición de vacancias en el cristal. Estas vacancias pueden ser suministradas agregando en solución una componente atómica distinta al Hf ó Zr. Para estabilizar las fases

cúbicas y tetragonales, es usual el agregado de itrio en la forma Y_2O_3 de tal manera que cada mol de este compuesto agrega un mol de vacancias de oxígeno. Se conocen los datos $C_{11}=380$ GPa, $C_{12}=90$ GPa, $C_{44}=80$ GPa [13] para la aleación $HfO_2-x\%Y_2O_3$, donde $x=12\%$. La fórmula $12\% Y_2O_3$ puede expresarse como $Y_{0.24} O_{0.36}$. Si no hubiera vacancias, esta fórmula debería ser escrita como $Y_{0.24} O_{0.48}$ por lo tanto la parte restante de HfO_2 en la aleación debería ser $Hf_{0.76} O_{1.52}$. Finalmente llegamos a la fórmula estequiométrica $Hf_{0.76} Y_{0.24} O_{1.88}$ lo que da a lugar a $(2-1.88)/3$ vacancias de oxígeno por átomo de la red ó 0.48 vacancias por celda de 12 átomos. La porosidad aquí calculada es de 0.0415%, definida como 0.48 veces el porcentual del cociente entre el volumen de la vacancia del átomo de O extraído (0.796 au^3) respecto al volumen de una celda de referencia de 12 átomos, en este caso la cúbica Fm3m con 9.73 au de constante de red. Los valores C_{11} , C_{12} y C_{44} calculados para porosidad cero en el HfO_2 son, suponiendo que cada C_{ij} se correlaciona como el módulo de bulk:

$$C_{11} = 380 * \exp(5.48*Pp) = 477 \text{ GPa}$$

$$C_{12} = 90 * \exp(5.48*Pp) = 113 \text{ GPa}$$

$$C_{44} = 80 * \exp(5.48*Pp) = 100 \text{ GPa}$$

Tablas de constantes elásticas para el $ZrO_2-12\% Y_2O_3$ (poseyendo la misma porosidad 0.0415% del caso anterior) dan $C_{11}=405.1$ GPa, $C_{12}=105.3$ GPa, $C_{44}= 61.80$ GPa por lo tanto los valores a porosidad cero son de nuevo un 25.5% mayor:

$$C_{11} = 508 \text{ GPa}$$

$$C_{12} = 132 \text{ GPa}$$

$$C_{44} = 78 \text{ GPa}$$

estos valores muestran un muy buen acuerdo con los aquí calculados para el ZrO_2 mediante el FP-LMTO -ver Tabla I-. Hay que tener en cuenta que el volumen aquí usado para la vacancia de oxígeno es aproximado y es tomado a partir cálculos ab-initio con celdas de 12 átomos y una vacancia de oxígeno.

En la Tabla II se muestran los valores de C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{12} , C_{13} , C_{23} , C_{44} , C_{55} y C_{66} del cristal ortorrómbico del HfO_2 calculados mediante NFP-LMTO, y se comparan con los idénticos calculados mediante el modelo de capas por Mirgorodsky et al. [11]. Los valores calculados C_{11} , C_{22} y C_{33} exceden los 500 GPa tal como la C_{11} de la fase Fm3m, mientras que el grupo de las constantes de rigidez para las deformaciones cortantes están en el orden de los 200 GPa, casi el doble de la C_{12} de la fase Fluorita y por último se observa una gran anisotropía entre las constantes de rigidez elásticas C_{44} , C_{55} y C_{66} , que varían entre 22GPa y 140GPa (ver tabla II). Esto es observado también en las constantes calculadas con el modelo de capas, y es una muestra de la fuerte anisotropía de la fase Pnma. Debe notarse que el modelo de capas es aproximado, es ajustado para reproducir frecuencias fonónicas y la predicción de las propiedades elásticas es a veces limitada. Por ejemplo (ver tabla I) $C_{11} = 409$ GPa en el modelo de capas, y se compara bien con el valor de C_{11} experimental igual a 417 GPa, aunque esto es cierto

para el ZrO_2 poroso (solución sólida de ZrO_2 con Y_2O_3) lo cual hace dudosa la comparación con resultados teóricos sin porosidad. El módulo de bulk calculado con dicho modelo es de 171 GPa, bien por debajo de los 253 GPa aquí calculados con el NFP-LMTO. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que hemos realizado una muy

simple descripción de la dependencia de las constantes elásticas con la porosidad, y un estudio teórico más completo en este sentido no es conocido para nosotros y tal tarea está comenzando a ser llevado a cabo al presente en nuestro grupo.

Tabla II: constantes elásticas calculadas para el HfO_2 ($Pnma$), comparados con valores teóricos obtenidos en otros trabajos.

Constantes elásticas	NFP-LMTO (Presente Trabajo)	Shell Model [11]
C_{11} (GPa)	533.679	477
C_{22} (GPa)	556.147	415
C_{33} (GPa)	624.733	446
C_{12} (GPa)	193.708	172
C_{13} (GPa)	230.566	202
C_{23} (GPa)	235.885	151
C_{44} (GPa)	22.724	31
C_{55} (GPa)	106.397	117
C_{66} (GPa)	140.515	132
B_0 (Teoría) (GPa)	335.642	263
B_0 (Experimental) (GPa)	332 ^(a)	

(a) Valor experimental, ver Ref. [14]

En la Tabla III se muestran los valores calculados correspondientes al módulo de bulk B, módulo cortante G, módulo de Young E, coeficiente de Poisson ν , temperatura de Debye θ_D y velocidades de propagación del sonido transversal v_t , longitudinal v_l y la velocidad media v_m para muestras policristalinas, calculadas a partir de los datos de la Tabla I y II usando las aproximaciones de Voigt y Reuss (Ref. [9]). El módulo de bulk calculado

para HfO_2 $Pnma$ mediante NFP-LMTO es de 335.6 GPa, en excelente acuerdo con valores experimentales obtenidos recientemente por Desgreniers et al. [15]. Los valores de B calculados para el HfO_2 y el ZrO_2 , ambos en la fase fluorita, determinados en esta tabla, son análogos a los calculados pero a través de deformaciones mayores y usando para la determinación de B la ecuación de estado de Birch-Murnaghan.

Tabla III: Módulos de bulk, módulo cortante, módulos de Young, coeficientes de Poisson, temperatura de Debye, y velocidades de transmisión del sonido, longitudinal, transversal y media, usando la teoría de Voigt y Reuss[9].

Const	Comp	Si ^(a)	Si ^(b)	HfO ₂ ^(a) (Fm3m)	ZrO ₂ ^(a) (Fm3m)	HfO ₂ ^(a) (Pnma)
B_0 (GPa)		99.647	99.166	273.341	253.164	335.642
G_0 (GPa)		63.677	66.969	125.970	109.121	96.858
E(GPa)		157.486	163.992	327.578	286.238	331.90
ν		0.236	0.224	0.300	0.311	0.335
v_t (m/s)		5159.59	5361.18	3444.59	4190.20	3300.13
v_l (m/s)		8800.79	8993.54	6447.20	8009.05	6639.68
v_m (m/s)		5730.33	5934.49	3847.66	4687.28	3703.42
θ_D (K)		633.028	650.580	358.858	435.403	508.152

(a) Presente trabajo

(b) Ref. [8] (Experimental)

A partir de la presente metodología, las magnitudes elásticas G y E (de uso masivo en ingeniería), son estimados para los policristales de ZrO_2 (Fm3m) y HfO_2 (Fm3m,Pnma). Se destacan los altos valores de G del HfO_2 en la fase fluorita (125 GPa), y el relativamente bajo valor de dicha magnitud para la fase ortorrómbica (97 GPa). Esta disminución, se debe a un aumento de la anisotropía al pasar a la fase Pnma (observar el bajo valor de C_{44} en HfO_2 -Pnma). Los valores de B/G , que dan una medida de la fractura/dureza en metales, al ser aplicados a este grupo de óxidos se obtiene un carácter más dúctil

que frágil: un alto(bajo) valor de B/G es asociado con ductilidad (fragilidad), siendo 1.75 el valor crítico aproximado [16] que separa ambos comportamientos. En los presentes casos, podríamos decir que en esta fase nuestros cálculos LDA muestran que ambos materiales estarían más en zona de ductilidad que fragilidad, con valores de $B/G = 2.18, 2.32$ y 3.46 para el HfO_2 (Fm3m), ZrO_2 (Fm3m) y HfO_2 (Pnma) respectivamente, lo cual les confiere interesantes propiedades mecánicas como materiales dúctiles como, por ejemplo, para el recubrimiento resistente al desgaste en superficies de

materiales de interés tecnológico como aceros resistentes a la corrosión y lentes fotográficas y en cuchillas de corte para materiales plásticos. En esta última aplicación, el ZrO_2 reemplaza al acero otorgando altas velocidades de corte y mucho menor desgaste. También es de destacar el excelente acuerdo del módulo de bulk obtenido (335 GPa) comparado con reciente valor experimental (332 GPa). El alto valor del módulo de Young del HfO_2 en ambas fases y una constante de Poisson del orden de 0.30-0.33, denotando un material de alta rigidez aunque presentando deformabilidad parecidas a ciertos metales (ej. aluminio, 0.33) y el diamante (0.31) bajo tensiones uniaxiales.

IV. Conclusiones:

Se han determinado ab-initio los coeficientes elásticos del ZrO_2 en fase cúbica y el HfO_2 en sus fases cúbica y ortorrómbica, y a partir de éstos las propiedades

mecánicas y termodinámicas de los mismos para policristales. Estos compuestos, que tienen un alto módulo de bulk, resultan ser materiales muy duros, prediciéndose aquí prevalencia de ductilidad sobre fragilidad. Estas propiedades de alta dureza y ductilidad confirman que los materiales son importantes para las industrias ópticas y metalúrgicas. Las constantes elásticas C_{ij} estimadas muestran un buen acuerdo con los valores experimentales extrapolados a porosidad cero en la fase cúbica del ZrO_2 aunque para el HfO_2 , en la misma fase, existe una discrepancia para C_{11} que debería ser investigada, en particular analizando más en detalle otras medidas experimentales. Los valores de las constantes elásticas del HfO_2 ortorrómbico han sido comparados con los calculados con un modelo de capas, mientras que el módulo de bulk obtenido está en excelente acuerdo con los valores experimentales.

Bibliografía:

1. S.F. Pugh, *Philos. Mag.* **45**. 823 (1954)
2. Charles Kittel. "Introducción a la Física del Estado Sólido". Editorial. Reverté, Barcelona (1975-1976).
3. M.J.P Musgrave. "Crystal Acoustics", Holden-Day, San Francisco (1970).
4. L.D. Landau, y Lifshitz, 1969. "Teoría de la Elasticidad", Editorial Reverté, Barcelona.
5. O. Beckstein. *Reporte del autor*, Universität Erlangen, September 27 (1999) .
6. M. Methfessel, M. van Schilfgaarde y R.A. Casali. *Lecture Notes in Physics*, Springer Verlag, Berlin, págs 114-149 (2000)
7. A. Ponce, R.A. Casali y M.A. Caravaca. *Reunión Nacional de la A.F.A*, Bahía Blanca, Setiembre del 2004
8. H.J. McSkimin, *J. Appl. Phys.* **24**. 988 (1953) ; H.J. McSkimin y P. Andreatch, Jr., *ibid.* **35**. 3312 (1964)
9. O.H. Nielsen, R.M. Martin. *Physical Review B.* **32**. 3792 (1985)
10. J. Wang, H.P. Li, y R. Stevens. *Journal of Materials Science.* **27**. 5397-5430 (1992).
11. A. Mirgorodsky, P.E. Quintard. *J. Am. Ceram. Soc.* **82** . 3121-24 (1999).
12. B. Mayer. et al. *Intermetallics* **11**. 23 (2003).
13. J. Wang, H.P. Li, R. Stevens. *Journal of Material Science,* **27**. 5397-5430 (1992).
14. J. Haines, J.M. Léger, S. Hull, J.P. Petitot, A. S. Pereira, C.A. Perottoni y J.A.H. da Jordana. *J. Am. Ceram. Soc.* **80**. 1910-14 (1997).
15. S. Desgreniers y K. Lagarec. *Physical Review B.* **59**. 8467-8472 (1999).
16. P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi, J.M. Wills, B. Johansson y O. Eriksson . *Phys. Rev. B.* **84**. 4891 (1998).