



UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
NÚCLEO DE SUCRE  
ESCUELA DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

RESISTIVIDAD ELÉCTRICA EN SISTEMAS QUE CONTIENEN  
NANOPARTÍCULAS EMBEBIDAS EN UNA MATRIZ METÁLICA.  
(Modalidad investigación)

DIEGO ARMANDO SUBERO RENGEL

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA  
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN FÍSICA

CUMANÁ, 2012.

**RESISTIVIDAD ELÉCTRICA EN SISTEMAS QUE CONTIENEN  
NANOPARTÍCULAS EMBEBIDAS EN UNA MATRIZ METÁLICA.**

APROBADO POR:

---

Dr.: Ney Luiggi  
Asesor

---

Dr.: Jesús Rodríguez

---

Dr.: Benjamín Hidalgo

## **DEDICATORIA**

Ante todo dedico este trabajo a Dios, quien con su gran poder me ha permitido tener el honor de llegar hasta este punto con mucho orgullo y satisfacción. A mis padres, Milagros de Subero y Miguel Subero, que con su educación y su apoyo incondicional me ayudaron a obtener esta meta tan importante para mí como es ser licenciado en Física; a mi esposa Yeini Méndez, por estar siempre a mi lado y no menos importantes a mis hermanos. A todas esas personas que de alguna manera me apoyaron y creyeron en mí les dedico este trabajo.

## **AGRADECIMIENTO**

Quisiera agradecer a todas y cada una de las personas que hicieron posible la culminación de este trabajo, en especial:

Al Prof. Ney José Luigi, por su confianza, su apoyo y su inmejorable asesoría.

A los profesores: Marisol Gómez, María Valera, Ramón López Planes por sus consejos y valiosa colaboración prestada.

A mis compañeros de estudio Pavel Machado, María Linares y Robinson Carreño.

# ÍNDICE

LISTA DE TABLAS .....	viii
LISTA DE FIGURAS .....	ix
RESUMEN .....	xiii
INTRODUCCIÓN .....	1
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO.....	4
1.1. Aleaciones .....	4
1.2. Clasificación de las aleaciones .....	4
1.3. Teoría de resistividad eléctrica ( $\rho$ ) mediante la aproximación de Boltzmann.....	4
1.4. Factor de forma.....	15
1.5. Teoría de los cambios de fases cuánticos ( $\delta$ ).....	16
1.6. Sección eficaz de dispersión.....	16
1.7. Amplitud de dispersión.....	19
1.8. Densidad de estados (DOS) .....	22
1.9. Teoría del funcional de la densidad .....	23
1.10. Aproximación local de la densidad (LDA).....	29
1.11. Aproximación local de la densidad de spin (LSDA) .....	30
1.12. Aproximación del gradiente generalizado (GGA).....	31
1.13. Regla de suma de Friedel y resistividad ( $\rho$ ) en función de los cambios de fase cuánticos ( $\delta$ ) .....	32
CAPITULO II. MATERIALS STUDIO .....	35
2.1. El Software Material Studio.....	35

2.2. Módulo DMol <sup>3</sup> .....	36
2.3. Conjunto de bases utilizadas por el modulo Dmol <sup>3</sup> .....	38
CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	38
3.1. Resistividad eléctrica ( $\rho$ ) utilizando la aproximación de Boltzmann .....	38
3.2. Resistividad eléctrica asociada a la solución solida ( $\rho_{ss}$ ) para diferentes concentraciones de zonas .....	39
3.3. Resistividad eléctrica asociada a la microestructura de los clusters ( $\rho_z^m$ ) variando el parámetro $\mu$ con una concentración de zona fija de $1 \times 10^{-4}$ :.....	40
3.4. Resistividad eléctrica asociada a los bordes de clusters ( $\rho_z^b$ ) variando el parámetro $\mu$ con una concentración de zona fija de $C_z = 1 \times 10^{-4}$ . .....	41
3.5. Resistividad eléctrica asociada a la microestructura del cluster ( $\rho_z^m$ ) variando la concentración de zona $C_z$ con un valor de $\mu=300$ . .....	42
3.6. Resistividad eléctrica asociada a los bordes del clusters ( $\rho_z^b$ ) variando la concentración de zona $C_z$ con un valor de $\mu= 300$ .....	43
3.7. Resistividad eléctrica total ( $\rho_t$ ) variando el parámetro $\mu$ .....	44
3.8. Resistividad eléctrica total ( $\rho_t$ ) variando la concentración de zona $C_z$ .	45
3.9. Resistividad eléctrica calculada usando el método de los cambios de fases cuánticos.....	47
3.10. Supercelda de aluminio .....	48
3.11. Supercelda de aluminio con 3 átomos de zinc.....	50
3.12. Supercelda de aluminio con 6 átomos de zinc.....	54
3.13. Supercelda de aluminio con 18 átomos de zinc.....	57
3.14. Supercelda de aluminio con 19 átomos de zinc.....	61
3.15. Supercelda de aluminio con 31 átomos de zinc.....	64
3.16. Cambios de fase cuánticos con respecto el nivel de Fermi en función del número de átomos de Zn:.....	68

3.17. Resistividad eléctrica en función de los cambios de fase cuánticos $\delta$ para las aproximaciones GGA y LDA: .....	69
3.18. Resistividad eléctrica de la solución sólida determinada por medio de los cambios de fase cuánticos $\delta$ : .....	71
3.19. Resistividad eléctrica total de los cluster en la supercelda considerada variando la concentración de supercelda.....	75
CONCLUSIONES .....	78
BIBLIOGRAFIA .....	80

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Funcionales utilizados en la aproximación GGA.....	37
---	----

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema del proceso de dispersión entre el electrón y un centro dispersivo.....	10
Figura 2 - Esquema de dispersión entre el electrón y los diferentes centros dispersivos. ....	11
Figura 3.- Resistividad eléctrica asociada a la solución sólida para diferentes concentraciones de zonas. $C_z$ .....	40
Figura 4.- Resistividad eléctrica asociada a la microestructura del clusters variando el parámetro $\mu$ . ....	41
Figura.5- Resistividad eléctrica debido a la bordes del clusters en función del diámetro de la zona variando el parámetro $\mu$ .....	42
Figura 6- Efecto de la concentración de zona $C_z$ sobre la resistividad eléctrica asociada a la microestructura del clusters .....	43
Figura 7- Efecto de la concentración de zona $C_z$ sobre la resistividad eléctrica asociada a los bordes del clusters .....	44
Figura 8- Efecto del parámetro $\mu$ sobre la resistividad eléctrica total.....	45
Figura 9- Efecto de la concentración de zona sobre la resistividad eléctrica total. ....	46
Figura 10: Supercelda de aluminio.....	48
Figura 11 - Densidad de estados (DOS) de la supercelda de Al mediante la aproximación GGA en función de la energía. ....	49
Figura 12- Densidad de estados (DOS) de la supercelda de Al mediante la aproximación LDA en función de la energía. ....	50
Figura 13 - Supercelda de aluminio con 3 átomos de Zn.....	51
Figura 14 - Densidad de estados (DOS) de la supercelda de aluminio con 3 átomos de Zn mediante la aproximación DFT-GGA. ....	51
Figura 15 - Densidad de estados (DOS) de la supercelda de aluminio con 3 átomos de Zn mediante la aproximación DFT-LDA. ....	52

Figura 16 - Cambios de fase cuánticos $\delta$ en función de la energía mediante la aproximación GGA.....	53
Figura 17 - Cambios de fase cuánticos $\delta$ en función de la energía mediante la aproximación LDA.....	53
Figura 18 - Supercelda de aluminio con 6 átomos de Zn.....	54
Figura 19 - Densidad de estados (DOS) de la supercelda de aluminio con 6 átomos de Zn mediante la aproximación DFT-GGA. ....	55
Figura 20 - Densidad de estados (DOS) de la supercelda de aluminio con 6 átomos de Zn mediante la aproximación DFT-LDA. ....	55
Figura 21 - Cambios de fase cuánticos $\delta$ en función de la energía mediante la aproximación GGA.....	56
Figura 22 - Cambios de fase cuánticos $\delta$ en función de la energía mediante la aproximación LDA.....	57
Figura 23 - Supercelda de aluminio con 18 átomos de Zn.....	58
Figura 24 - Densidad de estado (DOS) de la supercelda de aluminio con 18 átomos de Zn mediante la aproximación DFT-GGA. ....	58
Figura 25 - Densidad de estado (DOS) de la supercelda de aluminio con 18 átomos de Zn mediante la aproximación DFT-LDA. ....	59
Figura 26 - Cambios de fase cuánticos $\delta$ en función de la energía mediante la aproximación GGA.....	60
Figura 27 - Cambios de fase cuánticos $\delta$ en función de la energía mediante la aproximación LDA.....	60
Figura 28 - Supercelda de aluminio con 19 átomos de Zn.....	61
Figura 29 - Densidad de estados (DOS) de la supercelda de aluminio con 19 átomos de Zn mediante la aproximación DFT-GGA. ....	62
Figura 30 - Densidad de estados (DOS) de la supercelda de aluminio con 19 átomos de Zn mediante la aproximación DFT-LDA. ....	62
Figura 31 - Cambios de fase cuánticos $\delta$ en función de la energía mediante la aproximación GGA.....	63
Figura 32 - Cambios de fase cuánticos $\delta$ en función de la energía mediante la	

aproximación LDA.....	64
Figura 33 - Supercelda de aluminio con 31 átomos de Zn.....	65
Figura 34 - Densidad de estados (DOS) de la supercelda de aluminio con 31 átomos de Zn mediante la aproximación DFT-GGA. ....	65
Figura 35 - Densidad de estados (DOS) de la supercelda aluminio con 31 átomos de Zn mediante la aproximación DFT-LDA. ....	66
Figura 36 - Cambios de fase cuánticos $\delta$ en función de la energía mediante la aproximación GGA.....	67
Figura 37 - Cambios de fase cuánticos $\delta$ en función de la energía mediante la aproximación LDA.....	67
Figura 38 - Cambios de fase cuánticos $\delta_{EF}$ en el nivel de Fermi en función del número de átomos de Zn mediante la aproximación GGA. ....	68
Figura 39 - Cambios de fase cuánticos $\delta_{EF}$ en el nivel de Fermi en función del número de átomos de Zn mediante la aproximación LDA. ....	69
Figura 40 - Resistividad de los clúster de Zn en la matriz de Al por medio de los cambios de fase cuánticos $\delta$ mediante la aproximación de la Densidad Local (LDA) y la aproximación del Gradiente Generalizado (GGA).....	70
Figura 41 - Supercelda de Al con un átomo de Zn, simulando la solución sólida. ....	72
Figura 42 - Densidad de estados (DOS) asociada a la supercelda de aluminio con 1 átomo de Zn mediante la aproximación DFT-GGA. ....	72
Figura 43 - Densidad de estados (DOS) asociada a la supercelda de aluminio con 1 átomo de Zn mediante la aproximación DFT-LDA. ....	73
Figura 44 - Cambios de fase cuánticos $\delta$ en función de la energía mediante la aproximación GGA.....	73
Figura 45 - Cambios de fase cuánticos $\delta$ en función de la energía mediante la aproximación LDA.....	74
Figura 46 - Resistividad de la solución sólida en función del número de átomos de Zn para la supercelda considerada, variando la concentración de la supercelda $C_{ss}$ .....	75

Figura 47 - Resistividad eléctrica total para un clusters de 32 átomos de Zn mediante la aproximación GGA, variando la concentración de la supercelda $C_{ss}$ . .....	76
Figura 48 - Resistividad eléctrica total para un clusters de 32 átomos de Zn mediante la aproximación LDA, variando la concentración de la supercelda $C_{ss}$ . .....	77

## RESUMEN

La descomposición de una aleación ocurre mediante una serie de fases que nuclean, crecen y coalescen hasta la estabilidad del material, lo que implica cambios estructurales que afectan las propiedades físicas del mismo. La resistividad eléctrica es una de las propiedades sensible al cambio estructural, de allí que se procedió a estudiar dicha propiedad en un sistema binario Al-Zn considerando la participación de los diferentes centros dispersores en la medida que estos cambios estructurales están ocurriendo. Dos métodos fueron empleados: a) El método de la ecuación de transporte de Boltzmann, tratado en la aproximación del tiempo de relajación  $\tau$ , aplicándose la regla de Matthiessen para estudiar los efectos de cada uno de los dispersores por separados en un sistema isotrópico y b) El método de los cambios de fases cuánticos  calculado a partir de la variación de densidad de estados (DOS) para diferentes estructuras, estas últimas obtenidas por el software comercial MATERIAL STUDIO dentro de la teoría del funcional de la densidad (DFT). Para el caso (a) se tomo como material de estudio una aleación binaria de aluminio-zinc (Al-6,8%at Zn) con una concentración interna de soluto de 0,75; obteniéndose un valor de resistividad inicial 1,6984  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  y observándose las anomalías de la resistividad asociada a la microestructura y a los bordes de las zonas GP (zonas Guinier Preston) de talla nanométrica para distintas concentraciones de zona. Estos resultados concuerdan con los expuestos en forma teórica y experimental por los reportados en las bibliografías consultadas, donde el proceso dispersivo de microestructura, contornos de zonas y empobrecimiento de la solución sólida compiten para generar una anomalía en la resistividad eléctrica. Mientras que en el caso b) se utilizó una aleación similar, en el cual la evolución estructural se introdujo mediante una supercelda donde el número de átomos de soluto presentes son variados. Bajo este esquema las curvas de resistividad asociados a los agregados atómicos de Zn, mostraron un comportamiento anómalo lo cual concuerda con lo mostrado en el primer método. En el esquema de cálculo DFT-LDA la anomalía es observada con un número de átomos de Zn de aproximadamente 20 átomos con un máximo de resistividad de 0,5576  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ , mientras que el esquema de cálculo DFT-GGA la anomalía es desplazada con un número de átomos de aproximadamente 24 átomos de Zn con un máximo de resistividad de 0,8564  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ .

## INTRODUCCIÓN

La evolución estructural de un sistema binario pasa por diferentes etapas, siendo la nucleación la etapa inicial en la búsqueda de la estabilidad del mismo para su posterior crecimiento. Esto implica la aparición de núcleos de talla submicroscópica que se desarrollan pasando por tamaños nanométricos hasta tamaños donde los cluster coalescen, generándose en forma general un sistema que en cada una de sus etapas de evolución presentará núcleos y fases embebidas en la matriz cristalina.

El comportamiento de la materia a escala nanométrica abre una prometedora perspectiva de nuevos conocimientos al mundo científico. Cuando las dimensiones de las partículas de un sólido son del orden del nanómetro, o milésima de micra, el número de átomos que las constituyen son del orden de centenas. A estas escalas, el número de átomos próximos o dentro de la superficie de la partícula es comparable con el número total de átomos que forman la estructura, por lo que no es inesperado que las propiedades electrónicas y termodinámicas de una nanopartícula puedan ser muy distintas a las mostradas macroscópicamente en un mismo elemento o aleación. Esta diferencia se debe a que las bandas de valencia y de conducción comienzan a desdoblarse y aparecen bandas intermedias adicionales donde pueden estar los electrones. Saniger [1] expone que este cambio ocurre debido a que gran parte de sus átomos se localizan en la superficie, a diferencia de las macropartículas cuyos átomos se encuentran mayoritariamente en el interior de las mismas. Sin embargo se conoce poco sobre las propiedades eléctricas de estos materiales y su uso satisfactorio en los diferentes campos, como la industria aeroespacial, metalurgia, nanoelectrónica, entre otros.

La resistividad eléctrica es una de las propiedades sensible a los cambios estructurales del sistema. Su estudio se remonta a los trabajos pioneros de

Drude [2], quien propuso un modelo para explicar el fenómeno de conducción eléctrica en los sólidos (metales), relacionando la misma con magnitudes microscópicas. Su teoría se basa en la hipótesis de que la resistividad se produce debido a las colisiones que sufren los portadores de carga en el interior del metal. Aunque obtuvo valores aproximados de la resistividad, Drude cometió dos errores que dan fallo a su teoría: sobrevaloró el número de portadores y subestimó la velocidad de estos. El modelo de Drude es un modelo clásico que no tiene en cuenta la naturaleza cuántica de los electrones. Más allá del modelo Drude se han hecho enfoques para incluir los efectos estadísticos y cuánticos asociados con la dinámica de electrones, entre ellos:

- 1) La ecuación de transporte de Boltzmann [2,3] y
- 2) El método de los cambios de fases cuánticos [3-5].

En cuanto a la ecuación estadística de Boltzmann, damos relevancia a los trabajos realizados por: Luiggi y Febres [6], Hillel y Rossiter [7], Guyot y Simón [8], Luiggi y Gómez [9], Luiggi *et al.* [10], quienes estudiaron la resistividad eléctrica mediante el proceso de separación de fases en una aleación binaria tomando en consideración los distintos entes dispersores mediante la aproximación del tiempo de relajación. En la referencia [10] también se considera la participación de partículas de diferentes tallas, su evolución estadística es introducida a través de la dinámica de clusters de Binder [11]; planteamiento retomado recientemente por Clouet y Barbu [12], quienes propusieron un modelo para calcular la resistividad eléctrica debido a las nanopartículas usando dinámica de clusters durante la precipitación en una aleación AlSc.

El esquema de los cambios de fase cuánticos fue introducido por Friedel [13], quien evalúa la función de onda dispersada por un pozo de potencial y

determina la diferencia de fases cuánticas entre la onda incidente y la dispersada. La aplicación de este esquema al estudio de resistividad ha sido utilizada por diversos autores [14,15]; generalmente en sistemas estables. Pero muy pocos trabajos han utilizado este esquema para sistemas en evolución. En nuestro caso proponemos calcular la resistividad eléctrica usando este esquema aplicando la relación de resistividad de Friedel [3] a la aleación comercial de Al-6,8%at Zn. La revisión bibliográfica no reportó datos sobre los valores de resistividad mediante esta forma de cálculo, lo que indica que este esquema es de suma importancia ya que puede servir de referencia para estudios posteriores.

Este trabajo se encuentra estructurado de la siguiente manera: en el capítulo I se muestran las bases teóricas del modelo de la resistividad mediante la ecuación de transporte de Boltzmann y la teoría básica para calcular los cambios de fases  $\delta$  y los postulados de la teoría del funcional de la densidad (DFT) que es la base primordial del software Materials Studio. En el capítulo II se describe el manejo del software Material Studio, el cual fue el que se utilizó para calcular los cambios de fases y obtener la resistividad eléctrica. En el capítulo III, se exponen los resultados y discusiones, y finalmente, las respectivas conclusiones

# **CAPÍTULO I.**

## **MARCO TEÓRICO**

### **1.1. Aleaciones**

Una aleación es una sustancia que tiene propiedades metálicas y está constituida por más de un elemento químico, del cual al menos uno de ellos es un metal [16]. Se define un sistema de aleación como aquel que puede formarse con varios elementos combinados en cualquier proporción posible. Cuando el sistema lo componen dos elementos se denomina sistema de aleación binario, si hay tres elementos el sistema de aleación se llama ternario, etc. De aquí se deduce fácilmente que el número de combinaciones de aleaciones aumenta con el número de elementos y variación porcentual de un sistema.

### **1.2. Clasificación de las aleaciones**

Las aleaciones se clasifican según su estructura en homogéneas y heterogéneas. Una aleación es homogénea cuando está formada por una sola fase y heterogénea cuando están constituidas por más de una fase. Toda parte visible al microscopio y que físicamente sea distinta de las demás se considera una fase. En el caso de los elementos puros las fases coinciden con los distintos estados, así podemos hablar de fase sólida, líquida y gaseosa e incluso los distintos alótropos son fases distintas pues poseen distinta estructura y son físicamente diferenciables.

### **1.3. Teoría de resistividad eléctrica ( $\rho$ ) mediante la aproximación de Boltzmann**

La Resistividad Eléctrica ( $\rho$ ) es el coeficiente de transporte que determina

cuantitativamente la relación que existe entre el flujo electrónico generado como producto de la transferencia de momentum y energía que ocurre durante la disipación de los electrones por un centro dispersivo y un campo eléctrico aplicado a una aleación [17]. Esta propiedad de transporte es frecuentemente abordada, dentro de la aproximación de tiempo de relajación, a través de la ecuación de Boltzmann dada por la siguiente relación [3]:

$$\vec{v} \cdot \nabla_T f + \frac{\mathbf{F}}{\hbar} \cdot \nabla_k f = -\frac{f - f_0}{\tau_k} \quad (1)$$

donde:

$\vec{v}$ : Velocidad del electrón.

$f$ : Función de distribución.

$\mathbf{F}$ : Fuerza

$\tau_k$ : Tiempo de relajación.

En presencia de una fuerza  $\mathbf{F} = -e\mathbf{E}$  la ecuación de Boltzmann (1) saldría de equilibrio termodinámico y se reduce a [3]:

$$-\frac{|e|\mathbf{E}}{\hbar} \cdot \nabla_k f = -\frac{f - f_0}{\tau_k} \quad (2)$$

En primera aproximación se puede reemplazar  $f$  por  $f_0$  en la parte izquierda de la ecuación, quedando así:

$$f = f_0 + \tau \frac{|e|\mathbf{E}}{\hbar} \cdot \nabla_k f_0 \quad (3)$$

Como  $f_0$  no depende de  $\vec{k}$ , a través de la energía  $E$  podemos entonces considerar:

$$\nabla_k f_0 = \frac{\hbar \vec{v} (\partial f_0)}{\partial E}$$

(4)

La densidad de corriente es igual a:

$$\vec{J} = -\frac{|e|\hbar}{4\pi^3} \int \vec{v} f d^3k \quad (5)$$

Recordando que la distribución  $f_0$  no da corriente entonces se puede escribir  $\vec{J}$  como:

$$\vec{J} = -\frac{e^2}{4\pi^3} \int \tau \vec{v} (\vec{v} \cdot \vec{E}) \frac{\partial f_0}{\partial E} d^3k \quad (6)$$

La integración en el espacio de  $k$  puede ser efectuada mediante la reducción del espacio para una superficie de energía constante. El elemento de volumen es entonces:

$$d^3k = \frac{dS dE}{|\nabla_k E|}$$

(7)

La función  $-\frac{\partial f_0}{\partial E}$ , se comporta en primera aproximación como una función delta en la superficie de Fermi. Obteniéndose la siguiente expresión:

$$\vec{J} = \frac{e^2}{4\pi^3} \int_{S_f} \tau \vec{v} (\vec{v} \cdot \vec{E}) \frac{dS}{|\nabla_k E|} \quad (8)$$

La densidad de corriente está relacionada con el campo eléctrico por la relación

tensorial  $\vec{j} = \vec{\sigma} \cdot \vec{E}$ , con:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{4\pi^3} \tau e^2 \int_{S_f} v_i v_j \frac{dS}{|\nabla_k E|} \quad (9)$$

Pudiéndose expresar la conductividad eléctrica en función del promedio  $\overline{m^*}$  de la masa efectiva  $m^*$ :

$$\left( \frac{1}{m_{ij}^*} \right) = \frac{1}{4\pi^3 n} \int \frac{1}{m_{ij}^*} d^3k = \frac{1}{4\pi^3 n \hbar^2} \int \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} d^3k \quad (10)$$

$$\left( \frac{1}{m_{ij}^*} \right) = \frac{1}{4\pi^3 n \hbar^2} \int \left( \frac{\partial E}{\partial k_j} \right)_{S_f} dk_j dk_i \quad (11)$$

Sustituyendo la integral sobre el plano  $k_j k_i$  por una integral en la superficie de Fermi:

$$\left( \frac{1}{m_{ij}^*} \right) = \frac{1}{4\pi^3 n \hbar^2} \int_{S_f} v_i \frac{\partial E}{\partial k_j} \frac{\partial E}{\partial k_i} \frac{dS}{|\nabla_k E|} \quad (12)$$

$$\left( \frac{1}{m_{ij}^*} \right) = \frac{1}{4\pi^3 n} \int_{S_f} v_i v_j \frac{dS}{|\nabla_k E|} \quad (13)$$

Suponiendo que el tiempo de relajación  $\tau$  es constante en la superficie de Fermi se obtiene la siguiente expresión para la conductividad:

$$\sigma_{ij} = \frac{n e^2 \tau}{m} \left( \frac{m}{m_{ij}} \right)$$

(14)

La resistividad eléctrica, basada en la ecuación de transporte de Boltzmann y expresada dentro del modelo de electrón libre, se transforma en:

$$\rho = \frac{m}{n e^2 \tau (\bar{k})}$$

(15)

donde  $m$ ,  $n$ ,  $e$  y  $\tau$  representan la masa, la densidad de portadores de carga, la carga y el tiempo de relajación del electrón, respectivamente.

Mediante la ecuación (15), se estudiará sólo el proceso de dispersión concerniente a la interacción electrón-impureza, permitiendo así definir una resistividad residual  $\rho$ . Los centros dispersores comúnmente considerados en el estudio de esta propiedad son:

- a) Dispersión electrón-defecto puntual o electrón impurezas, este mecanismo representa la dispersión con defectos puntuales sustitucionales o vacancias, caracterizados por defectos de cero dimensiones. Su efecto sobre la resistividad eléctrica es conocido en el límite de baja concentración [18].
- b) Dispersión electrón-fonón, este mecanismo representa la dispersión de los electrones con las desviaciones de las posiciones de equilibrio de los iones de la red cristalina. Su efecto sobre la resistividad está descrito a través del formalismo desarrollado por Bloch - Gruneisen [18].

- c) Dispersión electrón-superficie, este mecanismo representa la dispersión de los electrones con las superficies que limitan la muestra. Su efecto sobre la resistividad eléctrica es lo que se conoce como efecto de tamaño, y aparece por primera vez mencionado en 1898, por Isabelle Stone [19].

Para pequeñas concentraciones de impurezas la resistividad residual varía linealmente con la concentración y es independiente de la temperatura. El valor de esta resistividad refleja lo perfecta o imperfecta que es la red, siendo un parámetro muy adecuado para la confirmación de la buena cristalización [20].

En los compuestos binarios del tipo  $A_{1-x}B_x$ , en los que se va sustituyendo un elemento por otro se cumple la llamada regla de Nordheim [20]:

$$\rho \propto x(1-x)$$

(16)

Esta regla refleja el hecho de que, a medida que se va sustituyendo un elemento por otro va aumentando la resistividad residual; lo que es lógico pues vamos introduciendo desorden sustitucional. Llega un momento en el cual hay la misma concentración de ambos elementos y el desorden es máximo ( $x = 0,5$ ), siendo la resistividad residual máxima. A partir de este punto la resistividad residual comienza a disminuir de nuevo.

Cuando el electrón que está en movimiento dentro del metal es dispersado, existe una transferencia de momento y energía entre el electrón y la red como se muestran en la figura (1) y figura (2). Si se considera que los átomos de la red tienen mayor masa que los electrones, la energía ganada o disipada por los electrones sería mucho menor que su energía total. La importancia de esta

suposición es que los electrones en estados de energía muy cerca de la energía máxima pueden ser dispersados. Los otros electrones no pueden ser dispersados debido a que los estados con energía muy cercana a la de ellos ya están ocupados. De esta manera, sólo se necesita calcular la probabilidad de transición de los electrones cuya energía está muy cercana a la energía máxima o energía de Fermi, pudiéndose definir cualquier propiedad electrónica con respecto al nivel de Fermi.

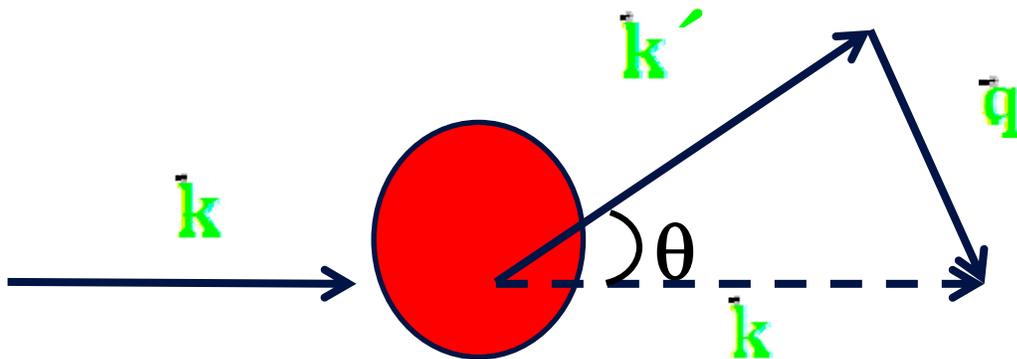
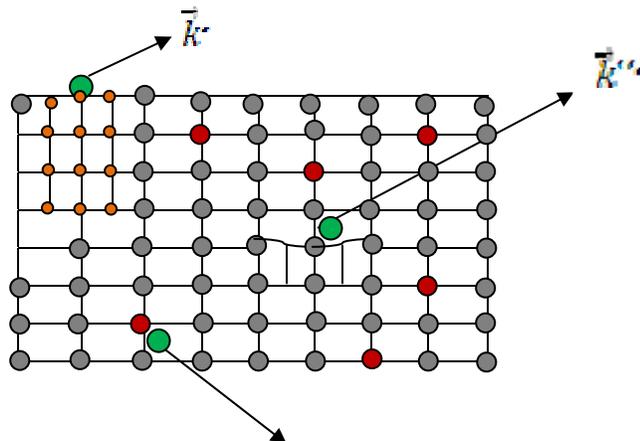


Figura 1 - Esquema del proceso de dispersión entre el electrón y un centro dispersivo.



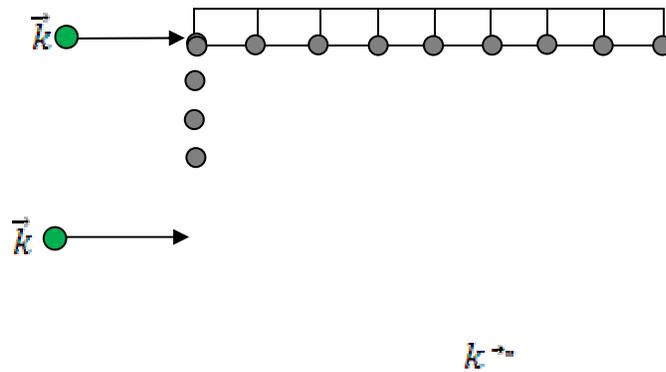


Figura 2 - Esquema de dispersión entre el electrón y los diferentes centros dispersivos.

Se asume que estas contribuciones de los átomos de soluto y la de los fonones obedecen la regla de Matthiesen [9]. En la aproximación de Born el tiempo de relajación  $\tau(k)$  en la ecuación (15) asociado con la dispersión de los átomos de solutos es [21]:

$$\tau(k) = (\Omega_0 k_B f m) / (4\pi\hbar^3) \int d\vec{k}' |S(\vec{k} - \vec{k}')|^2 (k' |W_S - W_S| k)^2 (1 - \cos \theta_{\vec{k}, \vec{k}'}) \quad (17)$$

siendo  $|S(\vec{k} - \vec{k}')|^2 (k' |W_S - W_S| k)^2$  la probabilidad por unidad de tiempo de que un electrón sea dispersado elásticamente desde  $\vec{k}$  hasta  $\vec{k}'$ ,  $S(\vec{k} - \vec{k}')$  es el factor de estructura de los átomos sustitucionales distribuidos en  $N$  sitios del cristal,  $W_S - W_S$  es la diferencia entre el potencial de átomos de soluto (s) y átomos de solventes (S) y  $(1 - \cos \theta_{\vec{k}, \vec{k}'})$  representa la transferencia de momentum en el proceso de dispersión del electrón. El cuadrado del factor de estructura en la ecuación (17) es definido como [7, 10,22]:

$$|S^2(q)| = \frac{1}{N^2} \sum_{\vec{r}_i, \vec{r}_j} (\chi_i \chi_j) \exp [i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)] \quad (18)$$

donde  $\langle s^2(\vec{q}) \rangle$  son los operadores ocupacionales y definen la correlación atómica durante el proceso de descomposición de la aleación. Los átomos de solutos se consideraran en dos grupos: los que están en solución sólida con concentración atómica  $C_s$  y los contenidos en la zona GP con concentración atómica  $C_z$  y concentración interna  $C_c$ . Con estas consideraciones y despreciando la interferencia interclusters la relación (18), es escrita como [22]:

$$\langle s^2(\vec{q}) \rangle = \frac{C_s}{N} (1 - C_s) + \frac{C_z}{N} [\Gamma(1 - C_c) + C_c^2 \langle s^2(\vec{q}) \rangle] \quad (19.a)$$

$$\langle s^2(\vec{q}) \rangle = \sum_i \frac{n_i \sin(qr_i)}{qr_i} \exp(-r_i/\tau_{v_i}) \quad (19.b)$$

donde la concentración de soluto en solución sólida  $C_s$  es  $(C_o - C_z N_a C_c)$  y  $C_o$  es la concentración inicial de soluto y  $N_a$  es el número de átomos en la zona GP.

Para una distribución aleatoria de centros dispersivos, el inverso del tiempo de relajación [6], es dado por

$$\frac{1}{\tau(\vec{k})} = \frac{1}{\tau_o} + \frac{C_s}{\tau_s} + \frac{C_z}{\tau_z(\vec{k})} \quad (20.a)$$

$$\frac{1}{\tau_z(\vec{k})} = \frac{F}{\tau_{z^*}(\vec{k})} + \frac{1-F}{\tau_z^*(\vec{k})} \quad (20.b)$$

$$F = \left[ 1 + \left( \frac{N}{M} \right)^2 \right]^{-1/2} \quad (20.c)$$

donde  $\tau_0$ ,  $\tau_s$ ,  $\tau_z$ ,  $\tau_z^m$  y  $\tau_z^b$  representan los tiempos de relajación asociados con los fonones, los átomos de soluto en solución sólida, las zonas GP, la microestructura y los bordes de la zona GP, respectivamente. F es un parámetro fenomenológico, el cual considera la participación del electrón dispersado por los bordes de la zona GP o dispersados por la microestructura de la zona GP. Estos dos eventos no ocurren simultáneamente, es decir, el electrón que es dispersado por los bordes de la zona no puede participar en el proceso de dispersión de la microestructura de la zona [6].

En la ecuación (20.b)  $(1 - F)$  es una función que determina el número de electrones que pueden ser dispersados por los bordes y F es el número de electrones capaz de someterse a una dispersión de Bragg; F tiende a uno en el límite de pequeños clusters y desaparece para grandes clusters [6].

Si se asume que  $\tau(\rho)$  es independiente para cada mecanismo, entonces  $\rho$  se expresa como:

$$\rho = \rho_0 + C_s(1 - C_s)\rho_s + C_z\rho_z \quad (21)$$

siendo  $\rho_0$  la resistividad asociada con las vibraciones térmicas de la red del metal puro,  $\rho_s$  es la resistividad de los átomos de soluto en solución sólida y  $\rho_z$  la resistividad de las zonas Guinier Preston (GP). La ecuación (21) se conoce como la regla de Matthiessen [9]. Si consideramos la dispersión en un material isotrópico, la resistividad eléctrica [6], viene dada por:

$$\rho = \rho_0 + C_s(1 - C_s)\rho_s + C_z[F(\rho_z^m(r)) + (1 - F)(\rho_z^b(r))] \quad (22)$$

donde  $\rho_z^m$  y  $\rho_z^b$  son la resistividad eléctrica relacionada con la microestructura y los bordes de la zona GP, respectivamente y están dados por [6]:

$$\langle \rho_{\alpha}^m(\vec{k}) \rangle = \frac{C}{k_f^6} \int \left[ \frac{W(q)}{s(q)} \right]^2 \frac{C_{\alpha}}{N_{\alpha}} \left[ N_{\alpha} (1 - C_r) + C_r^2 \sum_l n_l \frac{\sin(q\eta_l)}{q\eta_l} \exp(-\eta_l/\tau_V) \right] q^3 dq \quad (23)$$

$$\langle \rho_{\alpha}^2(k) \rangle = N_{\alpha} \rho_b \quad (24)$$

$$\rho_b = \frac{C\gamma}{k_f^6} \int q^3 \left[ \frac{W(q)}{s(q)} \right]^2 S_b^2(q) dq \quad (25)$$

donde  $N_{\alpha}$ , es el número de átomos por zona y  $C$  una constante. En la ecuación (25)  $\gamma$  es la fracción de borde, definido como el volumen ocupado por los bordes del cluster dividido por el volumen del cluster, el cual, para zonas esféricas se encuentra dado como:

$$\gamma = \frac{V_b}{V_{\alpha}} = \frac{\frac{4}{3}\pi(r_{\alpha}^3 - r_{\alpha}'^3)}{\frac{4}{3}\pi r_{\alpha}^3} \quad (26)$$

donde  $r_{\alpha}' = r_{\alpha} - pa$ , lo que implica que:

$$\gamma = \left[ 3 \left( \frac{pa}{r_{\alpha}} \right) - 3 \left( \frac{pa}{r_{\alpha}} \right)^2 + 3 \left( \frac{pa}{r_{\alpha}} \right)^3 \right] \quad (27)$$

donde  $\nu$  es el número de celdas cúbicas contenidas en la zona. En el caso cuando los bordes cubren una capa de una distancia interatómica, el factor de estructura  $S_b^2(q)$  de la ecuación (25), es asociado con el factor de estructura de una celda cúbica [23], escrito como:

$$S_{\beta}^2(q) = \sum_{n,m}^{\Gamma} \exp[iq \cdot (r_n - r_m)] \quad (28)$$

#### 1.4. Factor de forma

El potencial utilizado en este trabajo para realizar los cálculos es el potencial de ion-puntual dado por Harrison's [8,21], el cual consiste de un término de atracción Coulombiana, una función delta asociada a la repulsión de los núcleos y un potencial de apantallamiento. Este potencial se define de la siguiente forma:

$$\langle k + q | w_s - v_s | k \rangle = \left( -\frac{4\pi\Delta Z e^2}{q^2} + \beta \right) \frac{\Omega}{\Omega_0 \epsilon(q)} \quad (29)$$

con:

$$\epsilon(q) = 1 + \frac{m e^2}{2\pi k_F \hbar^2 \eta^2} \left( \frac{1 - \eta^2}{2\eta} \ln \left| \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right| + 1 \right) \quad (30)$$

$$\eta = \frac{q}{2k_F}$$

$\Delta Z, \beta, \Omega_0, \epsilon(q)$  representa la variación de los electrones de valencia de la matriz solvente menos la valencia del soluto, la función delta de repulsión, el volumen atómico de la matriz solvente y la función dieléctrica de Hartree, respectivamente. En nuestro caso se puede concluir que la ruptura de la periodicidad del campo eléctrico en la red origina la resistividad eléctrica de la aleación y es causada por la interacción de los electrones de conducción con cada uno de los centros dispersivos presentes:

a) Átomos de solutos aislados.

- b) Átomos de soluto dentro de las zonas.
- c) Contornos de las zonas.
- d) Fonones generados por la vibración natural de la matriz atómica.

Como estamos tratando materiales metálicos con partículas de diferentes tamaños el proceso de dispersión será referido a la capacidad de que el electrón incidente sea o no dispersado por los diferentes entes dispersores presentes en el material

### **1.5. Teoría de los cambios de fases cuánticos ( $\delta$ )**

La Teoría de la Dispersión de partículas cuánticas es uno de los temas más importantes en la mecánica cuántica por sus múltiples aplicaciones en la física nuclear, en el estudio de las partículas elementales y en la caracterización de átomos, moléculas y sólidos. Las partículas cuánticas pueden ser fermiones (electrones, protones, neutrones) o bosones, como los diferentes tipos de fotones (Rayos X, Rayos Gammas, etc.). Dentro del marco de la teoría de la dispersión son conocidos dos tipos de dispersión, la elástica y la inelástica; además, la magnitud fundamental que caracteriza la dispersión es conocida como la sección eficaz de dispersión, la cual nos da información del proceso integral de dispersión que incluye al sistema cuántico dispersado y al dispersor.

### **1.6. Sección eficaz de dispersión**

Se Habla de dispersión cuando ocurre la desviación de partículas incidentes respecto de la dirección inicial de su movimiento, provocada por la interacción con un cierto sistema que se llamará dispersor. El estudio de los procesos de dispersión de partículas cargadas y no cargadas es uno de los métodos

experimentales básicos para investigar la estructura de la sustancia. La dispersión de un flujo de partículas se caracteriza por la sección eficaz diferencial  $d\sigma$ . Esta magnitud se define como la razón del número de partículas  $dN_{disp}$  por unidad de tiempo, en el ángulo sólido  $d\Omega$ , a la densidad de flujo  $I_{inc}$  de las partículas incidentes, es decir, la sección eficaz diferencial se define por la siguiente relación [4,5]:

$$d\sigma(\theta, \varphi) = \frac{dN_{disp}(\theta, \varphi)}{I_{inc}} \quad (31)$$

donde los ángulos  $\theta$  y  $\phi$  determinan la dirección del movimiento de las partículas dispersadas. Es conveniente representar  $dN_{disp}$  de la siguiente forma:

$$dN_{disp} = I_{disp}(\theta, \phi) dS \quad (32)$$

donde  $I_{disp}$  es la densidad de flujo de partículas dispersadas a grandes distancias del centro dispersor,  $dS$  es un elemento de superficie perpendicular al vector de posición, vector cuyo origen coincide con el centro dispersor y forma los ángulos  $\theta$  y  $\phi$  respecto a los ejes de coordenadas adoptados. La magnitud de  $dS$  está ligada con el elemento de ángulo sólido  $d\Omega$  por la igualdad

$$dS = r^2 d\Omega \quad (33)$$

La sección eficaz diferencial se define entonces como:

$$d\sigma = \frac{J_{\text{disp}}}{J_{\text{inc}}} dS$$

(34)

En mecánica cuántica se entiende por densidades de flujos  $J_{\text{disp}}$  y  $J_{\text{inc}}$  las correspondientes densidades de flujo de probabilidad. Integrando la expresión (33) sobre todos los ángulos obtenemos la cantidad:

$$\sigma = \oint J_{\text{disp}}(\theta, \varphi) dS = \frac{\Phi_{\text{disp}}}{J_{\text{inc}}} \quad (35)$$

La ecuación (35) es llamada sección eficaz total de dispersión y  $\Phi_{\text{disp}}$  es el flujo de partículas dispersadas que atraviesa la superficie cerrada que rodea al centro dispersor. La superficie sobre la cual se realiza la integración es asumida a gran distancia del centro dispersor por lo que podemos considerar que en cada punto de esta superficie las partículas dispersadas viajan en dirección radial. De acuerdo a la expresión (35), la sección eficaz total de dispersión es la razón de la probabilidad total de dispersión de una partícula por unidad de tiempo y por densidad de flujo incidente.

En la dispersión mutua de dos sistemas mecánico-cuánticos debemos distinguir la dispersión elástica de la inelástica. En la dispersión elástica el estado interno, tanto del sistema dispersor como del dispersado, permanece invariable. Por ejemplo, en la dispersión elástica de electrones por átomos el estado de éstos no varía. En la dispersión inelástica sí cambia el estado interno de uno o de ambos sistemas. Por ejemplo, la dispersión de los electrones por átomos será inelástica si en el proceso de dispersión los átomos pasan a un estado excitado. En la dispersión inelástica una parte de la energía cinética se convierte en energía interna o, recíprocamente, la energía interna se transforma en energía cinética. En el proceso de dispersión tiene lugar la interacción de dos partículas, la dispersada y la dispersora. Además, muy a menudo la energía de interacción

depende sólo de la distancia entre partículas. En este caso, el problema del movimiento de las dos partículas en interacción puede siempre reducirse al estudio del movimiento de una partícula (con masa reducida  $\mu$ ) en el campo de un centro de fuerzas inmóvil y al del movimiento del centro de masa del sistema.

### 1.7. Amplitud de dispersión

Consideraremos un problema estacionario de dispersión, donde el movimiento de la partícula dispersada es no acotado y consecuentemente la energía del sistema es siempre positiva y no cuantizada, por lo que en la teoría de dispersión el espectro de energía es siempre continuo. Si tomamos el origen de coordenadas en el centro dispersor fijo podemos describir la interacción de la partícula con este centro a través de la función potencial  $V(\vec{r})$ , donde asumimos que esta función es no nula sólo en una parte limitada del espacio  $r \leq a$ , que nosotros llamaremos rango de fuerza, donde el movimiento de la partícula que está siendo considerada obedece a la ecuación de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (36)$$

( $m$  es la masa de la partícula dispersada). Sustituyendo la siguiente expresión en la ecuación (36), obtenemos:

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}E = \frac{k_0^2}{\hbar^2} \quad (37)$$

la ecuación (36) toma la forma

$$(\nabla^2 + k^2)\psi(\vec{r}) = \frac{2m}{\hbar^2}V(\vec{r})\psi(\vec{r}) \quad (38)$$

fuera del rango de fuerza, la partícula se mueve libremente y su estado es descrito por una onda plana. Adoptando la dirección de movimiento de la partícula incidente como el eje  $z$ , la función de onda que describe el estado de la partícula antes de su interacción con el centro dispersor es:

$$\psi_{inc} = N e^{ikz} \quad (39)$$

Como se puede observar esta función es una de las posibles soluciones de la ecuación (38), cuando el miembro derecho se anula.

Cerca del centro de fuerzas, la partícula experimenta dispersión y se modifica la forma de su función de onda. Sin embargo, una vez que la partícula dispersada se aleje y salga del rango de fuerza, ésta se moverá nuevamente como partícula libre. A grandes distancias de esta región las partículas dispersadas se mueven en dirección radial a partir del centro de fuerza, por lo que el movimiento de las partículas dispersadas deberá describirse por una onda esférica divergente de la forma siguiente:

$$\psi_{disp} = N f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (40)$$

donde  $r$ ,  $\theta$  y  $\phi$  son funciones de las coordenadas esféricas. Debemos notar que, en la dispersión elástica, la cantidad  $k$  en las expresiones (39) y (40) es la misma y está determinada por la relación (37). La función  $f(\theta, \phi)$  es llamada amplitud de dispersión y depende, por lo general, de ambos ángulos,  $\theta$  y  $\phi$ . Cuando  $V(\theta) = V(\phi)$  la amplitud de dispersión depende solamente del ángulo  $\theta$ .

La función de onda total que describe el movimiento de las partículas incidentes

y dispersadas a grandes distancias del centro dispersor (cuando  $r \gg a$ ) puede presentarse en la forma [4]:

$$\psi \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} N \left[ e^{ikz} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right] \quad (41)$$

donde el primer término describe el movimiento de las partículas incidentes y el segundo el de las dispersadas. Según (34), hay que calcular las densidades de flujo de las partículas incidentes y dispersadas. Como sabemos, el flujo incidente [4] está dado por:

$$J_{inc} = \frac{\hbar}{2mi} (\psi_{inc}^* \nabla \psi_{inc} - \psi_{inc} \nabla \psi_{inc}^*)$$

teniendo en cuenta que  $\psi_{inc}$  depende sólo de  $z$  obtenemos:

$$J_{inc} = \frac{\hbar}{2mi} \left( \psi_{inc}^* \frac{d}{dz} \psi_{inc} - \psi_{inc} \frac{d}{dz} \psi_{inc}^* \right) = \frac{\hbar k}{m} |N|^2 = \frac{p}{m} = v |N|^2 \quad (42)$$

donde  $v$  es la velocidad de las partículas incidentes. En analogía con la relación clásica familiar:

$$\vec{J} = \rho \vec{v}$$

De la ecuación anterior podemos ver que la densidad de partículas es:

$$\rho = |N|^2 \quad (43)$$

Aquí la función (39) está normalizada. El gradiente, en coordenadas esféricas, está dado por la expresión:

$$\nabla\psi = \frac{\partial\psi}{\partial r}\hat{e}_r + \frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\hat{e}_\theta + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial\psi}{\partial\phi}\hat{e}_\phi$$

Estamos interesados en la componente radial  $I_{disp}$  del flujo de partículas dispersadas. Esta puede ser encontrada sustituyendo  $\nabla\psi$  por la componente radial  $\frac{\partial\psi}{\partial r}$ , esto es,

$$I_{disp} = \frac{\hbar}{2mi} \left( \psi_{dis}^* \frac{\partial}{\partial r} \psi_{dis} - \psi_{dis} \frac{\partial}{\partial r} \psi_{dis}^* \right) = |N|^2 \frac{\hbar k}{m v^2} |f(\theta, \phi)|^2 \quad (44)$$

Sustituyendo (42) y (44) en (34) se obtiene la siguiente expresión para la sección eficaz diferencial de dispersión:

$$d\sigma = |f(\theta, \phi)|^2 d\Omega \quad (45)$$

es decir, el determinar la sección eficaz diferencial de dispersión consiste en encontrar la amplitud de dispersión.

Los cambios de fases  $\delta$  son producidos por los potenciales de impurezas dentro de una aleación, estas impurezas afectan tanto a la estructura electrónica como a la densidad de estados (DOS). Para nuestros cálculos estos cambios de fases son obtenidos mediante el software (MATERIAL STUDIO) midiendo la variación de la densidad de estados con respecto el nivel de Fermi y aplicando la regla de suma de Friedel.

### 1.8. Densidad de estados (DOS)

La función densidad de estados se define como la función de la energía que da el número de estados con energía comprendida entre  $E$  y  $E + dE$  [2,24]. Es, equivalentemente a la distribución de probabilidad de existencia de los estados en el rango de energía establecido y está dada por la siguiente ecuación:

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{4\pi^2} \int \delta(\varepsilon - \varepsilon_n(\vec{k})) \quad (46)$$

La densidad de estados en la energía de Fermi esta dado por:

$$n(\varepsilon_f) = \frac{dN}{d\varepsilon_f} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \varepsilon_f^{1/2} \quad (47)$$

Frecuentemente se da también por unidad de volumen del espacio directo.

DOS es una cantidad fundamental que contiene toda la información del sistema, en consecuencia se pueden calcular promedios de cualquier cantidad física que se pueda expresar en función de la energía.

La función DOS, como imagen de la estructura electrónica del material, juega un papel interpretativo muy importante en el análisis de múltiples propiedades observables, especialmente porque su forma puede determinarse experimentalmente a partir de datos espectroscópicos. La combinación de resultados de espectroscopia de absorción (XAS) y emisión (XES) de Rayos X se utiliza habitualmente para identificar el band-gap y muchos detalles importantes de las bandas de valencia en cristales puros, sistemas de impurezas, cluster y materiales nanoestructurados.

El método utilizado en este trabajo para obtener la propiedad de la estructura se basa en la teoría del funcional de la densidad (DFT) que es el método que utiliza el software comercial (MATERIAL STUDIO).

### 1.9. Teoría del funcional de la densidad

La teoría del funcional de la densidad [25,26] (Density Functional Theory - DFT)

representa una alternativa a los métodos tradicionales basados en la función de onda. Como ya se ha visto, el cálculo de la energía de correlación en sistemas complejos resulta extremadamente difícil y costoso. Sin embargo, el DFT es un método que, aunque aproximado, es capaz de describir la correlación y el intercambio de una manera más fácil y menos costosos que los métodos post-HF.

Recordemos que en la mayoría de los métodos ab-initio [26] se usa la función de onda multielectrónica (expresada como el producto antisimetrizado de orbitales monoeléctrico) como punto de partida para los cálculos de las propiedades electrónicas. Esta función es bastante complicada ya que depende de  $3N$  coordenadas electrónicas y  $N$  de spin. Por el contrario la densidad electrónica es una función que solo depende de 3 coordenadas (x, y, z).

La base del DFT radica en la idea de que la energía del estado fundamental de un estado polieletrónico dado depende solamente de la función de densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ , así que bajo esta proposición, no es necesario conocer la función de onda que describe el sistema. Esta idea no es nueva, ya Thomas y Fermi, en 1920, habían desarrollado un modelo que contenía los elementos básicos. Ellos propusieron expresiones para determinar aproximadamente las energías cinéticas y la potencial en función de la densidad electrónica. Los resultados de la aplicación del modelo de Thomas-Fermi no eran muy satisfactorios, dando en ocasiones un mal comportamiento de la energía cinética en función de la densidad. En 1964 Hohenberg y Kohn probaron un teorema que es el corazón de la DFT. En este se establece que el potencial externo de un sistema de  $N$  electrones depende de la densidad electrónica de dicho sistema en el estado fundamental. En consecuencia la función de onda que describe el sistema y el hamiltoniano también dependerá de la densidad electrónica. De este modo, determinando la densidad electrónica del sistema nos permitirá encontrar cualquier propiedad de interés del sistema (las

propiedades son un funcional de la densidad). Se dice entonces que la energía del estado fundamental de un sistema de  $N$  electrones en presencia de un potencial externo es un funcional de la densidad electrónica.

De cierto modo, un funcional es una función en la cual la variable es otra función. Una analogía quizás ayude a entender un poco más el concepto de funcional. Sabemos del cálculo elemental que el área encerrada bajo una curva  $y = f(x)$  viene dada por la integral de esa función en la zona de interés. Se dice entonces que el área de una curva es un funcional de una función  $f(x)$ ,

$$A[f(x)] = \int_a^b f(x) dx$$

En el caso de DFT la función depende de la densidad electrónica y esta relación funcional se escribe como la suma de dos términos:

$$E[\rho(r)] = \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \quad (48)$$

En la ecuación (48) el primer término corresponde a la interacción de los  $N$  electrones con el potencial externo (interacciones núcleo-electrón) y  $F[\rho(r)]$  es la suma de la energía cinética de los  $N$  electrones y su energía de interacción electrón-electrón. Hohenberg y Kohn también mostraron que la densidad electrónica del sistema era variacional, es decir, que dada una densidad obtenida de cierta función de prueba, su energía sólo podía ser igual a la del sistema real si y solo si sus densidades eran iguales. Así, una función de prueba dará una densidad que al ser usada para encontrar la energía del estado fundamental dará un valor de energía superior a la del estado fundamental. Esto ha sido aprovechado para introducir funciones con parámetros a minimizar para obtener densidades cada vez más cerca del valor fundamental.

El gran problema en DFT es que no se conoce la forma del funcional  $E[\rho(r)]$ , Kohn y Sham fueron los pioneros en implementar los cálculos basados en la teoría de Hohenberg y Kohn. Estos investigadores expresaron la densidad electrónica del estado fundamental como la de un sistema de partículas independientes:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (49)$$

La función de onda que corresponde a la densidad dada por (49) es un determinante de Slater:

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{N!}} SD [\varphi_1(r_1) \varphi_2(r_1) \varphi_3(r_1) \dots \varphi_N(r_1)] \quad (49.1)$$

El funcional desconocido  $E[\rho(r)]$  en la ecuación (48) es aproximada mediante la ecuación (49.2)

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E[\rho(r)] \quad (49.2)$$

aquí  $T[\rho(r)]$  es el funcional de la energía cinética no interactuante que viene dada por:

$$T[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \int |\varphi_i(r)|^2 \left( -\frac{\nabla^2}{2} \right) \varphi_i(r) dr \quad (49.3)$$

El segundo término de la ecuación (49.2) es conocido como la energía electrostática de Hartree. En el modelo de Hartree se representa la función de onda como el producto de funciones de onda monoeléctricas. Así el modelo de Hartree no considera la correlación electrónica lo cual lo hace un modelo

inadecuado para muchas aplicaciones, tampoco la antisimetría de la función de onda. Recordemos que al ser los electrones fermiones (partículas con espín semi-entero) su función de onda total debe ser antisimétrica. El potencial de Hartree, ecuación (49.4), surge de la interacción clásica de dos distribuciones de densidad de carga, la cual es sumada sobre todos los posibles pares interactuantes.

$$V_H[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (49.4)$$

En la expresión anterior la integral se ha dividido entre dos para evitar contar las interacciones interpartículas dos veces. Combinando las dos ecuaciones anteriores con el término asociado al potencial núcleo-electrón se tiene:

$$E_{int}[\rho(\mathbf{r})] \quad (49.5)$$

El término  $E_{int}[\rho(\mathbf{r})]$  no sólo contiene la energía de intercambio-correlación sino también una contribución que es la diferencia entre la energía cinética no interactuante  $T[\rho(\mathbf{r})]$  y la energía cinética del sistema real. La gran ventaja del método DFT con respecto al método de Hartree-Fock (HF) es que en DFT en principio se contempla la inclusión de la correlación electrónica, efecto que no era considerado en el método HF, por lo cual la función de onda HF se considera como no correlacionada.

Introduciendo la ecuación (49) en la (49.5) y aplicando el principio variacional de energía del teorema de Hohenberg-Konh con la restricción dada por la expresión (49.6), se obtiene lo que se conoce como el funcional de la energía total de Kohn-Sham, el cual no depende de una densidad electrónica si no de una serie de estados electrónicos doblemente ocupados,  $\{\phi_i\}$ .

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (49.6)$$

$$\left\{ \frac{-\nabla^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{R}_A|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_e) d\mathbf{r}_e}{r_{ee}} + V_{xc}[\mathbf{r}_e] \right\} \varphi_i(\mathbf{r}_e) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}_e) \quad (49.7)$$

Esta es la ecuación de Kohn-Sham monoeléctrica. En esta ecuación el segundo término de izquierda a derecha representa el potencial externo (atracción núcleo-electrón),  $\varepsilon_i$  son las energías de los orbitales y  $V_{xc}[\mathbf{r}_e]$  es el funcional de intercambio-correlación. La relación entre este funcional y la energía de intercambio-correlación viene dada por:

$$V_{xc}[\mathbf{r}_e] = \left( \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right) \quad (49.8)$$

La energía total del sistema se calcula con la relación (49.5). La ecuación de Kohn-Sham (KS) (49.7) se debe resolver iterativamente en un procedimiento tipo SCF (de campo autoconsistente). Se introduce en la ecuación KS una densidad inicial (esta densidad proviene de una función de onda de prueba, generalmente formada por combinación lineal de un conjunto de funciones base), se resuelve la ecuación para obtener una densidad electrónica refinada, se introduce otra vez en la ecuación KS y se refina la densidad otra vez. El procedimiento se repite hasta que la densidad del paso inmediatamente anterior sea prácticamente igual a la del paso actual (hasta total convergencia).

Desafortunadamente no se conoce la forma del término  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ , (término de intercambio-correlación) por lo que en la implementación práctica del método DFT se usan distintas aproximaciones para modelar este funcional, entre las

cuales se encuentran la aproximación local de la densidad (LDA) y la aproximación del gradiente generalizado (GGA). Actualmente el diseño de funcionales para tomar en cuenta el término de intercambio correlación es un campo muy activo de investigación.

### 1.10. Aproximación local de la densidad (LDA)

La aproximación local de la densidad ha sido por mucho tiempo la aproximación más usada para la energía de intercambio y correlación. Fue propuesta por Kohn y Sham [27] en (1965), en ella proponen que la energía de intercambio y correlación en un punto  $\vec{r}$  depende de la densidad en ese mismo punto y está dada por:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (50)$$

donde  $\epsilon_{xc}^{LDA}$  es la energía de intercambio y correlación por partículas de un gas de electrones interactuantes con una densidad uniforme  $\rho(\vec{r})$ , es decir, a cada punto  $\vec{r}$  de nuestro sistema que tiene asociada una densidad  $\rho(\vec{r})$ , le hacemos corresponder la energía de intercambio y correlación de un gas de electrones homogéneo e interactuante con la misma densidad.

El potencial de intercambio y correlación sería entonces:

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (51)$$

Esta aproximación es aplicable a sistemas con variaciones suficientemente suaves en la densidad pero no puede ser formalmente justificada para sistemas

altamente inhomogéneos [28].

En esta aproximación la energía de intercambio y correlación se expresa como la suma de dos términos:

$$E_{xc}^{LDA} = E_x^{LDA} + E_c^{LDA} \quad (52)$$

El primer término es conocido como la energía de intercambio definida por Dirac como:

$$E_x^{LDA} = -\frac{2}{3} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int [\rho(\vec{r})]^{4/3} d\vec{r} \quad (53)$$

El segundo término es conocido como la energía de correlación y no es conocido con exactitud analíticamente.

Cuando se trata el caso donde existe polarización de los espines, es necesario hacer una aproximación adicional considerando tal caso. Esta aproximación es conocida como aproximación local de la densidad de espín (LSDA).

### 1.11. Aproximación local de la densidad de spin (LSDA)

Esta aproximación consiste básicamente en remplazar la energía de intercambio y correlación por una expresión de energía que dependa de la densidad de spin polarizado [27], manteniendo el mismo criterio de localidad y homogeneidad en los sistemas electrónicos igual que en el caso LDA. La

energía de intercambio y correlación está dada por:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_1(\vec{r}), \rho_2(\vec{r})] = \int [\rho_1(\vec{r}) + \rho_2(\vec{r})] \varepsilon_{xc}[\rho_1(\vec{r}), \rho_2(\vec{r})] d\vec{r} \quad (54)$$

Para un sistema de capas cerrada la aproximación LSDA es igual al LDA [28]. El método LSDA es un método del DFT exacto para el caso especial de un gas de electrones uniformes, excepto para diferencias pequeñas en la escogencia de la fórmula de interpolación para el cálculo de la energía de correlación. Para sistemas moleculares la aproximación LSDA subestima la energía de intercambio en aproximadamente un 10%, creando errores que son más grandes que toda la energía de correlación. Sin embargo, cuando se tratan sistemas de alta inhomogeneidad esta aproximación no genera buenos resultados por estar adaptada a sistemas homogéneos, es por ello que debido a que la densidad en forma real es inhomogénea se hicieron aproximaciones para tal caso.

### 1.12. Aproximación del gradiente generalizado (GGA)

Para tratar el problema de la inhomogeneidad en la densidad electrónica, se hizo una expansión en la densidad electrónica en términos de gradientes y de derivadas de orden mayor. En general la energía de intercambio y correlación es escrita de la siguiente forma [27]:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r}), \nabla^2 \rho(\vec{r}), \dots] d\vec{r} \quad (55)$$

donde la función  $\varepsilon_{xc}$  es un factor de mejora que modifica la expresión LDA de acuerdo a la variación de la densidad en la vecindad del punto que se considere. De esta manera, la corrección del gradiente constituye un enfoque

semi-local, que apenas será capaz de captar los efectos no locales a grandes distancias. La energía de intercambio y correlación en esta aproximación está dado por:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r} + \int \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d\vec{r} \quad (56)$$

### 1.13. Regla de suma de Friedel y resistividad ( $\rho$ ) en función de los cambios de fase cuánticos ( $\delta$ )

En el problema de muchos cuerpos se diferencian dos fenómenos importantes como lo son el apantallamiento de átomos de impurezas en un gas de electrones y el comportamiento oscilatorio de la densidad en la vecindad de un átomo de impureza.

La presencia de impurezas en sistemas metálicos, conduce a una variación en la densidad de estados [3,13,29,30]. Estos estados desplazados por unidad de energía  $Z(\epsilon)$  por dichas impurezas se pueden calcular en función de los cambios de fases producidos por el potencial de impurezas y está expresada como:

$$Z(\epsilon) = \frac{2}{\pi} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \delta_l(\epsilon_f) \quad (57)$$

$$V\Delta n(\epsilon) = \Delta Z(\epsilon) = \frac{2}{\pi} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \delta_l(\epsilon_f) \quad (58)$$

Esta última relación es llamada la regla de suma de Friedel donde  $\delta_l(\epsilon_f)$ ,  $\Delta n(\epsilon)$ ,  $V$ , son los cambios de fases evaluado en el nivel de Fermi, variación de la densidad de estados y el volumen respectivamente.

$\theta_i(\varphi_f)$  en la ecuación (57), es el cambio de fase de un momento angular dado correspondiente a la interacción de Coulomb de los electrones con el momento angular de los átomos de impurezas [31]. En nuestro caso, para calcular dichos cambios de fases para cada uno de los orbitales, hicimos la siguiente suposición en la ecuación (58):

$$V\Delta n_0(\varphi) = \frac{2}{\pi} \theta_0(\varphi_f) \quad (59.a)$$

$$V\Delta n_1(\varphi) = \frac{6}{\pi} \theta_1(\varphi_f) \quad (59.b)$$

$$V\Delta n_2(\varphi) = \frac{10}{\pi} \theta_2(\varphi_f) \quad (59.c)$$

$$V\Delta n_3(\varphi) = \frac{14}{\pi} \theta_3(\varphi_f) \quad (59.d)$$

donde  $\theta_0, \theta_1, \theta_2, \theta_3$ , representan los cambios de fase de los orbitales s, p, d y f, respectivamente. La resistividad eléctrica en función de los cambios de fases  $\theta_i$ , está dada por la relación de Friedel:

$$\rho = n_d l / N \left( 4\pi k / (Ze^2 k_f l) \right) \sum_l (l+1) \sin^2 \left[ \frac{z}{2} (l+1) \theta_l - \frac{z}{2} \theta_l (l-1) \right] \quad (60)$$

donde:

z: es la valencia de la matriz (solvente)

$k_f$ : Vector de onda de fermi

n: número de defectos por unidad de volumen

N: número de celdas unitarias

La ecuación (60) sólo nos da la contribución asociada a los cluster; mientras que la ecuación (61), usando la aproximación de Born da la contribución de la solución sólida con las siguientes suposiciones:

$$\rho_{es} = C_{es} (1 - C_s) \rho_{esp} \quad (61)$$

donde  $\rho_{esp}$  es la resistividad calculada por medio de los cambios de fases cuánticos a través de la ecuación (60). Nuestra solución sólida corresponderá a una supercelda ocupada por un solo átomo de impureza, en este caso Zn.

La evolución de nuestro sistema parte de una concentración inicial de impurezas  $C_0$ , lo cual equivale a un número de átomos de impurezas de Zn. En el instante inicial el número de átomos de Zn en las zonas será cero por lo tanto toda la resistividad corresponde a la contribución de la solución sólida y está dada por:

$$\rho_{es} = C_0 (1 - C_0) \rho_{esp} \quad (62)$$

## **CAPITULO II. MATERIALS STUDIO**

Este capítulo trata sobre la descripción del software que se usó para realizar los cálculos computacionales. El paquete computacional usado se llama Material Studio. Este es un software especialmente diseñado para modelaje de nuevos materiales. Las eficaces herramientas gráficas con que cuenta este paquete lo hacen especialmente atractivo. El paquete da amplio acceso a una serie de métodos de cálculo usados en ciencia de los materiales. A través de estos métodos de cálculo se puede investigar las propiedades electrónicas y termodinámicas de moléculas, sólidos cristalinos, polímeros, materiales cerámicos, vidrios, superficies, entre otros.

### **2.1. El Software Material Studio**

Material Studio funciona con WINDOWS XP O VISTA. Esto permite al usuario poco familiarizado con el ambiente de trabajo Linux interactuar con el programa de una forma más sencilla. Las poderosas herramientas de visualización de Material Studio permite el modelaje de materiales orgánicos, inorgánicos, organometálicos, superficies, polímeros, cristales, etc. Luego, para estudiar los materiales de acuerdo al módulo de interés, uno sencillamente escoge el módulo que desea usar de las ventanas ofrecidas en el menú del programa. Cuando se hace la selección el programa mostrará las variables que son susceptibles de ser modificadas, a fin de ajustar los cálculos según la voluntad del investigador. También Material Studio se puede usar bajo ambiente Linux, y el programa está diseñado para hacer cálculos en paralelo si la arquitectura del computador lo permite. Además, también es posible realizar los cálculos localmente en una PC, o en otro servidor a través de una red. Hay varios módulos que son de mucho interés para los científicos que trabajan en la

caracterización de nuevos materiales, en este caso se utilizó el módulo DMol<sup>3</sup>, el cual es un programa mecanocuántico ab-initio que emplea DFT para la predicción de propiedades de los materiales de forma rápida y precisa. Este módulo es extremadamente versátil pudiéndose utilizar en problemas de investigación de química, ciencia de los materiales, ingeniería química y física del estado sólido.

## 2.2. Módulo DMol<sup>3</sup>

DMol<sup>3</sup> [32], es un programa de DFT con una larga trayectoria de aplicaciones exitosas comerciales. Con su enfoque único para la resolución de las ecuaciones de la mecánica cuántica, DMol<sup>3</sup> ha sido uno de los métodos más rápidos disponibles para la realización de cálculos. Una ventaja que se hace evidente es la realización de cálculos especialmente para sistemas más grandes, aquellos con más de 500 átomos. Gracias a su capacidad para modelar problemas del estado sólido y molecular, la aplicación proporciona una forma de estudiar la gama más amplia posible de los problemas en un sólo paquete.

DMol<sup>3</sup> alcanza su rapidez y precisión mediante el uso de funciones numéricas como base atómica, en un átomo centrado en la red. Las funciones de base atómicas se obtienen de la solución de las ecuaciones de DFT para los átomos individuales y por lo tanto son bastante precisos. La alta calidad de estas bases minimiza los efectos de superposición de ajuste del conjunto de bases y permite una mejor descripción de la polarizabilidad molecular.

Con DMol<sup>3</sup> se pueden hacer una gran cantidad de cálculos computacionales, entre los cuales se tiene cálculos DFT, dinámica molecular, caminos de reacción, COSMO, efecto de solvatación, cálculos termodinámicos, potencial electrostático, funciones de Fukui, densidad de estados total y parcial, entre

otras. Nuestro interés en este trabajo está centrado en los métodos DFT para el cálculo de la densidad de estado.

Los funcionales de intercambio-correlación usados en DMol<sup>3</sup> son: a) los funcionales locales específicos VWN, PWC, y b) los funcionales no locales. Los funcionales no locales son aquellos que dependen de  $\rho^{\vec{r}}$  y del  $\nabla\rho^{\vec{r}}$ . Estos funcionales introducen una mejora considerable en la precisión del método pero a expensas de un mayor tiempo de cálculo. Entre los funcionales no locales presentes en Dmol<sup>3</sup> tenemos: PW91, BP, PBE, RPBE, HCTH, BLYP, BOP, VWN-BP, cuya descripción y referencia se señalan a continuación:

Tabla 1. Funcionales utilizados en la aproximación GGA.

<b>NOMBRE</b>	<b>DESCRIPCIÓN</b>	<b>REFERENCIAS</b>
PW91	GGA de Perdew-Wang	Perdew and Wang (1992)
BP	Intercambio de Becke más correlación de Perdew.	Becke (1988), Perdew and Wang (1992)
PBE	Correlación de Perdew-Burke-Ernzerhof.	Perdew <i>et al.</i> (1996)
RPBE	Funcional PBE revisado por Hammer y colaboradores.	Hammer <i>et al.</i> (1999)
HCTH	Funcional de Hamprecht, Cohen, Tozer y Handy	Boese and Handy (2001)
BLYP	Intercambio de Becke más la correlación de Lee-Yang-Parr.	Becke (1988), Lee <i>et al.</i> (1988)
BOP	Un parámetro funcional tipo Becke.	Tsuneda <i>et al.</i> (1999)
VWN-BP	Un funcional BP con la correlación remplazada por el funcional VWN.	Vosko <i>et al.</i> (1980), Becke (1988), Perdew and Wang (1992).

Los elementos matriciales necesarios para resolver las ecuaciones SCF y

calcular la energía total vienen dados por la ecuación:

$$E_{\text{Mol}} = \left\langle \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \left| -\frac{\nabla^2}{2} - V_N + V_E + H_{\text{core}}(\mathbf{r}_1) \right| \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \right\rangle \quad (63)$$

aquí  $\chi_{\mu}(\mathbf{r}_1)$  y  $\chi_{\nu}(\mathbf{r}_1)$  son funciones básicas. Los otros términos de  $E_{\text{Mol}}$  fueron descritos en el capítulo II. La otra ecuación importante es la integral de solapamiento:

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1) | \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \rangle \quad (64)$$

### 2.3. Conjunto de bases utilizadas por el modulo Dmol<sup>3</sup>

DMol<sup>3</sup> usa orbitales numéricos para las funciones bases, cada función corresponde a un orbital atómico (OA). A continuación se describe las bases utilizadas por este módulo:

- Base MIN: base mínima. Un OA para cada orbital atómico ocupado. Cálculos rápidos, bajo rendimiento.
- Base DN: doble numérica. MIN + un segundo grupo de OA de valencia. Mejora de rendimiento con respecto a la base MIN.
- Base DND: DN + funciones d. como en DN con una función de polarización d en todos los átomos excepto el átomo de hidrógeno. Esta es la base por defecto, provee una eficiencia razonable para cálculos modestos.
- Base DNP: DN + polarización. Igual que DND incluyendo una función de polarización en todos los átomos de hidrogeno. Mejor eficiencia, altos

costos. Muy útil para estudiar enlaces de hidrógenos.

- Base TNP: Triple numérica + polarización. Igual que DNP incluyendo funciones de polarización adicional en todos los átomos. Disponible solo para los átomos desde H hasta Cl exceptuando los átomos de He y Ne.

## CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Resistividad eléctrica ( $\rho$ ) utilizando la aproximación de Boltzmann

El problema que pretendemos resolver es cómo evoluciona la resistividad eléctrica de una aleación sacada de su equilibrio mediante un temple y dejándola evolucionar a temperatura ambiente. El estado microestructural va a pasar de un estado homogéneo sobresaturado en vacancias a un estado donde coexisten diversas fases. Para un instante dado tendremos en nuestra microestructura: átomos de soluto en solución sólida, átomos de soluto formando aglomerados atómicos, defectos puntuales y vibraciones térmicas de la red. Para un instante posterior la correlación de estos entes dispersores será diferente, habiendo menos átomos en solución sólida y más en los aglomerados atómicos, con lo cual el tamaño de estos crecerá. La evolución, siguiendo este mecanismo de crecimiento, se detendrá cuando la concentración de equilibrio sea alcanzada.

Utilizando las relaciones (22), (23), (24) y (25) se procedió a evaluar la resistividad eléctrica de una aleación Al-6,8%at. Zn. Para este cálculo se fijaron los siguientes parámetros de partida y la evolución se logro variando los parámetros de la microestructura:  $C_0=0,068$ ,  $5 \times 10^{-5} < C_z < 5 \times 10^4$ ,  $C_c=0,75$ .

Todas las integrales fueron resueltas usando el método de integración de Simpson el cual garantiza una buena precisión en todo el rango de evaluación. El lenguaje de programación usado fue Fortran 90, el cual es un lenguaje de alto nivel y bastante preciso a la hora de programar. En el caso de la contribución de las zonas hay dos partes asociadas a ellas: 1) la contribución de la microestructura de las zonas dada por la relación (24), dicha ecuación es una ecuación integral tipo Volterra que fue resuelta a través de un proceso iterativo en el tiempo de relajación y 2) la contribución asociada a los bordes de las

zonas dada por relación (25) utilizando como factor de estructura el asociado al de la celda cubica dado por la relación (28).

El pseudopotencial usado para simular estos cálculos es el de ion puntual con los siguientes parámetros:  $\Delta Z=1$  (para Al-Zn),  $\beta=37,2 \text{ \AA}^2$ ,  $\epsilon$  es dado por la relación (30).

### **3.2. Resistividad eléctrica asociada a la solución sólida ( $\rho_{ss}$ ) para diferentes concentraciones de zonas**

La contribución de la solución sólida a la resistividad eléctrica total fue obtenida por medio del segundo término de la relación (22). En la figura 3 se muestra la variación de la resistividad eléctrica en función del diámetro de zonas  $\Phi_z$ , para diferentes concentraciones de zonas.

Se observa una caída de resistividad en la medida que el diámetro de la zona crece hasta alcanzar un *plateau*. Esto es indicativo de que se llegó a la concentración de equilibrio o al límite de solubilidad del zinc en el aluminio que a 20°C es de 0,020%. Considerar una concentración constante de la solución sólida durante la etapa de nucleación y crecimiento ha sido experimentalmente refrendada por los trabajos de dispersión neutrónica [33]. Un decaimiento de esta concentración es previsto durante la etapa de coalescencia de precipitados.

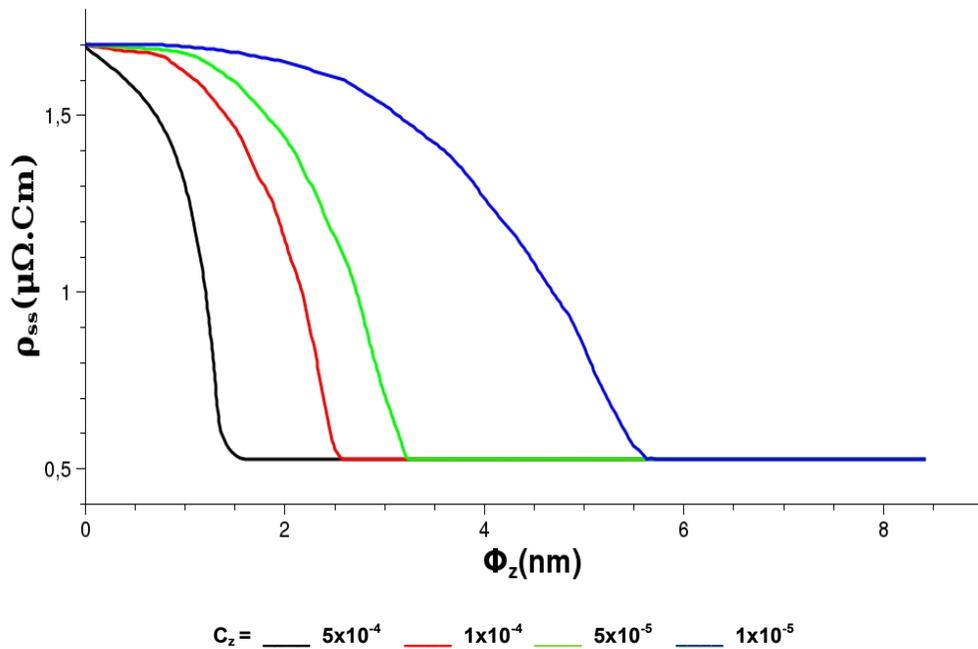


Figura 3.- Resistividad eléctrica asociada a la solución sólida para diferentes concentraciones de zonas.  $C_z$ .

### 3.3. Resistividad eléctrica asociada a la microestructura de los clusters ( $\rho_z^m$ ) variando el parámetro $\mu$ con una concentración de zona fija de $1 \times 10^{-4}$ :

La figura 4 muestra los resultados obtenidos de la evaluación de la relación (23), donde se muestra el efecto del parámetro  $\mu$  sobre la resistividad eléctrica debido a la microestructura del clusters en función del diámetro de zona  $\Phi_z$ . Estos resultados fueron obtenidos siguiendo el esquema iterativo de Neumann a través del tiempo de relajación  $\tau$  en la ecuación de tipo Volterra que define a esta contribución. En esta figura se puede observar que la resistividad muestra un comportamiento anómalo para cada valor de  $\mu$ , el cual coincide con los resultados reportados por Luiggi y Febres [6] con una ligera diferencia en magnitud debido a los parámetros utilizados, luego a partir de ese punto la contribución comienza a decaer.

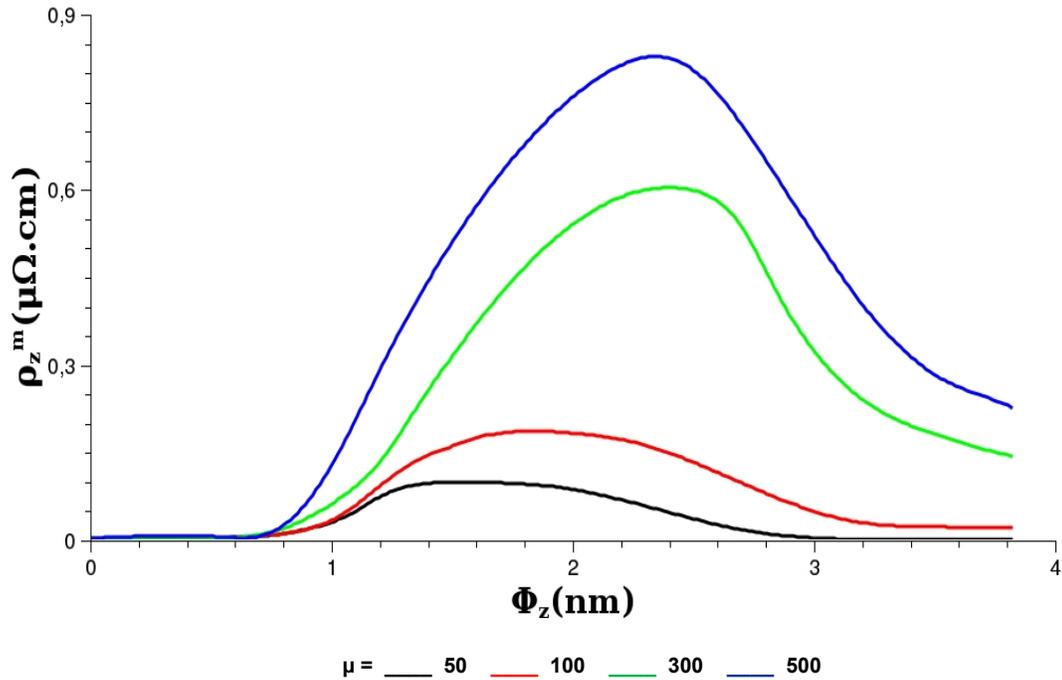


Figura 4.- Resistividad eléctrica asociada a la microestructura del clusters variando el parámetro  $\mu$ .

### 3.4. Resistividad eléctrica asociada a los bordes de clusters ( $\rho_z^b$ ) variando el parámetro $\mu$ con una concentración de zona fija de $C_z = 1 \times 10^{-4}$ .

La figura 5 muestra el efecto del parámetro  $\mu$  sobre la resistividad asociada a los bordes de los clusters en función del diámetro de zona  $\Phi_z$  calculado por medio de la relación (25) con una concentración de zona fija  $C_z = 1 \times 10^{-4}$ .

En esta figura se puede observar que la resistividad crece en la medida que la evolución avanza hasta un tamaño crítico de zonas a partir del cual se describe un *plateau* para valores de  $\mu$  bajos, mientras que para valores mayores de  $\mu$  el comportamiento se vuelve anómalo con una ligera disminución de resistividad debido a los contornos.

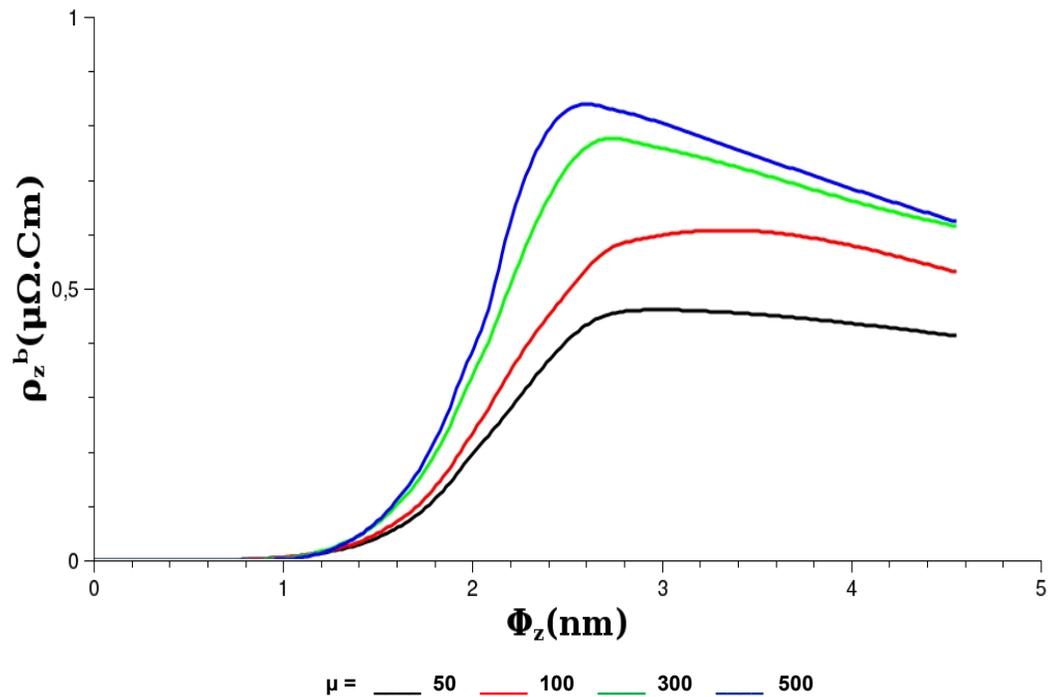


Figura.5- Resistividad eléctrica debido a la bordes del clusters en función del diámetro de la zona variando el parámetro  $\mu$  .

### 3.5. Resistividad eléctrica asociada a la microestructura del cluster ( $\rho_z^m$ ) variando la concentración de zona Cz con un valor de $\mu=300$ .

La Figura 6 muestra el efecto de la concentración de zona sobre la contribución de la resistividad eléctrica debido a la microestructura del clusters, en función del diámetro de zona  $\Phi_z$  para un valor fijo de  $\mu=300$ . En esta figura se puede observar una resistividad anómala que es mayor cuando la concentración de zona es grande y ocurre para cortos tiempos de envejecimiento de la muestra. Sin embargo para concentraciones de zona pequeñas se observa que el máximo decrece en magnitud y se desplaza hacia zonas de mayor tamaño. La cola de la resistividad para diferentes concentraciones tiende a coincidir debido al efecto del valor de la función F.

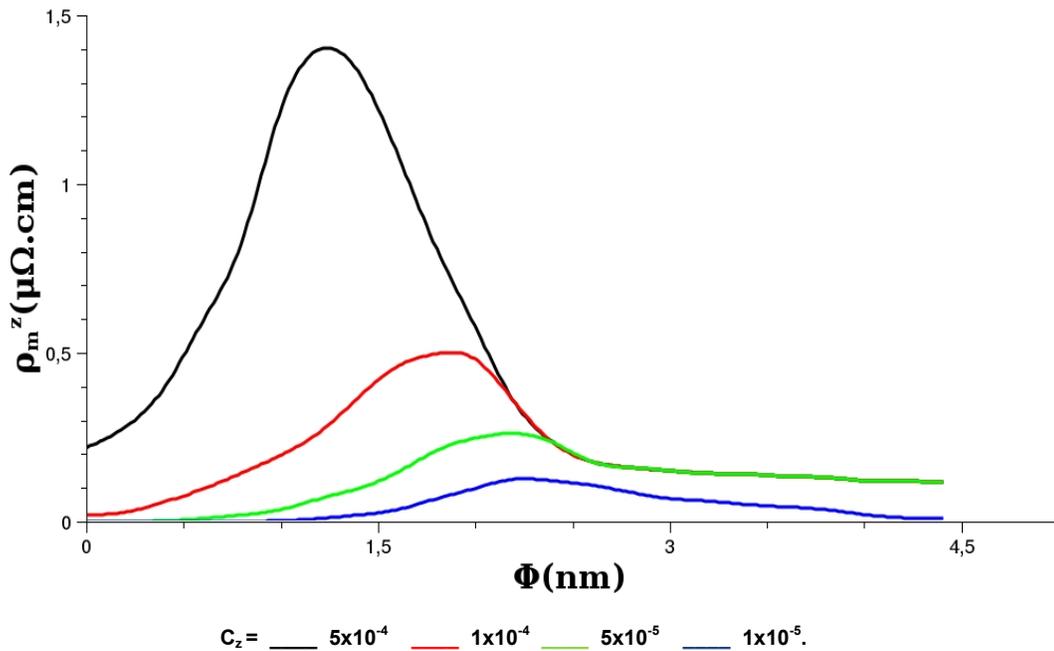


Figura 6- Efecto de la concentración de zona  $C_z$  sobre la resistividad eléctrica asociada a la microestructura del clusters

### 3.6. Resistividad eléctrica asociada a los bordes del clusters ( $\rho_z^b$ ) variando la concentración de zona $C_z$ con un valor de $\mu = 300$ .

La figura 7 muestra el efecto de la concentración de zona sobre la resistividad debido a los contornos de clusters en función de su diámetro  $\Phi_z$ , para un valor fijo de  $\mu = 300$ . En ésta figura se puede observar que esta contribución también tiende a hacer anómala pero el declive es muy suave debido a que esta contribución está pesada por la fracción de borde  $F$  y al valor  $1 - F$ . Este comportamiento difiere ligeramente del reportado por Luiggi *et. al.* [12], quienes reportaron un *plateau* una vez que la resistividad ha alcanzado un máximo. Asociamos esta diferencia a la forma de cálculo de dicha contribución.

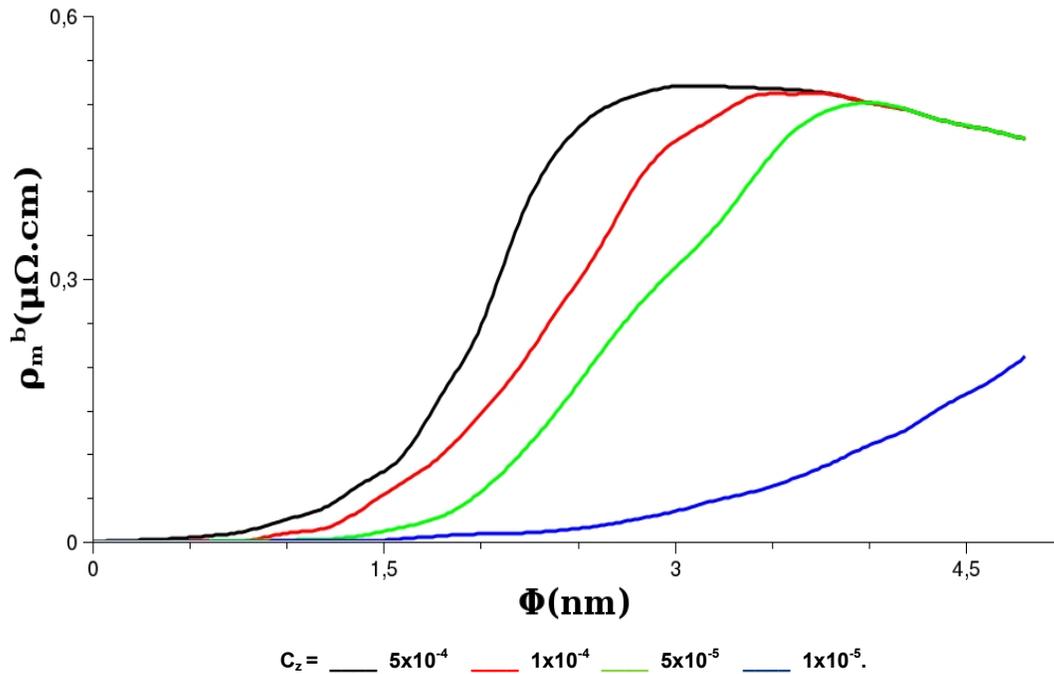


Figura 7- Efecto de la concentración de zona  $C_z$  sobre la resistividad eléctrica asociada a los bordes del clusters

### 3.7. Resistividad eléctrica total ( $\rho_t$ ) variando el parámetro $\mu$

La Figura 8 muestra el efecto del parámetro  $\mu$  sobre la resistividad eléctrica total en función del diámetro de zonas  $\Phi_z$  manteniendo la concentración de zona fija a  $1 \times 10^{-4}$ . En esta figura se puede observar la anomalía de resistividad. A medida que  $\mu$  aumenta el máximo es desplazado hacia zonas más grandes, Lo cual establece un claro compromiso entre la dispersión por la microestructura del clusters y sus bordes, comprobándose nuestra hipótesis de partida que la anomalía de resistividad es consecuencia de los efectos combinados de la dispersión electrónica por los contornos y la microestructura, siendo solo una fracción electrónica regulada por el factor  $F$  la que participa en la dispersión por la microestructura, la fracción restante es dispersada por los contornos. Note que para bajos  $\mu$  (curva negra) aparece un comportamiento típico de mecanismos asociado con la nucleación y crecimiento de zonas GP.

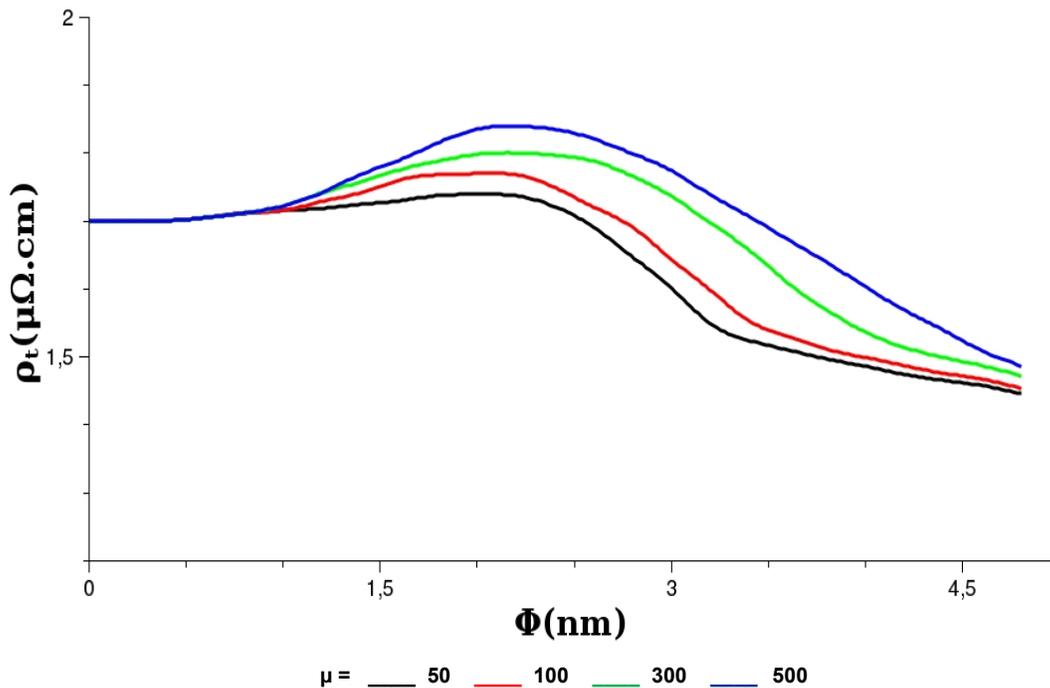


Figura 8- Efecto del parámetro  $\mu$  sobre la resistividad eléctrica total.

### 3.8. Resistividad eléctrica total ( $\rho_t$ ) variando la concentración de zona $C_z$

La Figura 9 muestra el efecto de la concentración de zona sobre la resistividad total en función del diámetro de zonas  $\Phi_z$  manteniendo un valor de  $\mu=300$ . En esta figura se manifiesta la anomalía de resistividad siendo su mayor máximo y desplazado hacia el límite de pequeñas zonas, condición que se satisface cuando la concentración de zonas es mayor. Esto se explica por una mayor presencia atómica en las zonas cuando la  $C_z$  es mayor, producto del más acentuado empobrecimiento de la solución sólida. Estos resultados concuerdan por los reportados experimentalmente por Luiggi *et. al.* [17] y Luiggi y Valera [34].

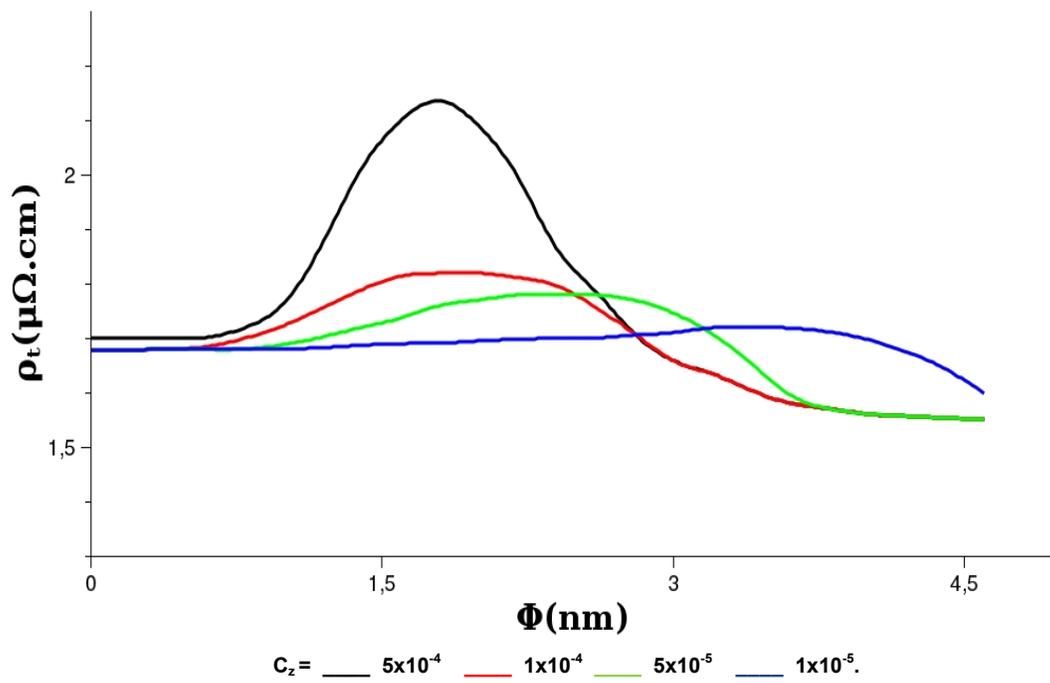


Figura 9- Efecto de la concentración de zona sobre la resistividad eléctrica total.

### 3.9. Resistividad eléctrica calculada usando el método de los cambios de fases cuánticos.

En esta parte del trabajo resolveremos el problema aplicando el método de los cambios de fase cuánticos. Lo abordaremos mediante la creación de una supercelda que contiene 8 celdas de Al, con una constante de red de 8,08 Å y utilizaremos el software comercial “Material Studio” para la simulación e interfaz gráfica de las estructuras mediante el módulo DMol<sup>3</sup>, con el fin de ir sustituyendo en cada celdita átomos de Al por Zn e ir viendo como se empobrece la solución sólida a medida que cambiamos la concentración. Esta variación de átomos va a causar cambios en la densidad de estados (DOS), la cual va a ser medida en el nivel de Fermi para cada una de las estructuras utilizando un método de interpolación para luego calcular los cambios de fase cuánticos ( $\delta$ ) por medio de las relaciones (59.a), (59.b), (59.c) y (59.d). Con estos cambios de fase procedemos a calcular la resistividad eléctrica por medio de la relación de Friedel dada por la ecuación (60).

El método de cálculo que se utilizó para interpolar la densidad de estado, fueron los polinomios interpolantes de Lagrange utilizando el método de Aitken en el lenguaje de programación Fortran 90.

El modelo en cuestión considera una aleación de Al 6,8%at. Zn, la cual está formada por  $N_{ss}$  superceldas, cada una de ellas conteniendo 8 celdas de aluminio en la cual vamos colocando sustitucionalmente átomos de Zn. La supercelda con más de un átomo de Zn definirá un “cluster” dentro de esa supercelda. Todos los átomos de Zn que no formen parte de ese cluster estarán en solución sólida, de tal forma que la resistividad total estará definida por la contribución de los átomos en solución sólida más los que forman los “cluster”.

$$\rho = \rho_{ss} + C_{clusters} \rho_{clusters} \quad (65)$$

Los “clusters” así definidos adquirirán su verdadera definición para un número determinado de átomos que permitan la conectividad propia entre ellos.

### 3.10. Supercelda de aluminio

En la figura 10 se muestra una supercelda que contiene puro átomos de Al, el cual va a hacer la estructura base para obtener los cambios de fase cuánticos ( $\delta$ ) a medida de que se vayan sustituyendo los átomos de Al por átomos de Zn por medio de una diferencia en la densidad de estados asociado a cada estructura, dichas densidades se muestran en la figura 11 y figura 12 en función de la energía para los esquemas DFT-GGA y DFT-LDA, respectivamente.

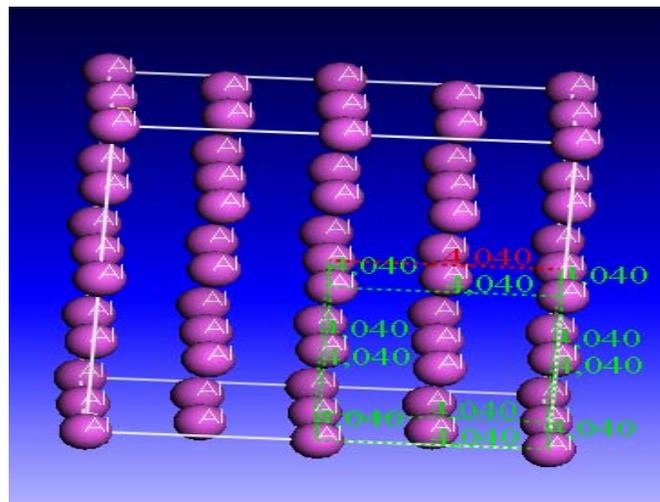


Figura 10: Supercelda de aluminio.

En las figuras 11 y 12 se pueden visualizar un comportamiento similar tanto en la aproximación GGA como en la LDA. Sin embargo, existe un desfase entre ambas aproximaciones. Este desfase se debe a como cada aproximación resuelve la ecuación de Kohn-Sham.

Se observa que la mayor contribución en la DOS cerca del nivel de Fermi proviene de los orbitales s y p, los cuales son los electrones más externos dentro del material, mientras que la contribución de los orbitales d a la densidad mostradas en la figura 11 y figura 12, son debidos a las funciones bases (base DND) que se utilizó para la resolución de auto-consistencia de la ecuación de Kohn-Sham a través del modulo DMol<sup>3</sup> ya que el Al no posee electrones d.

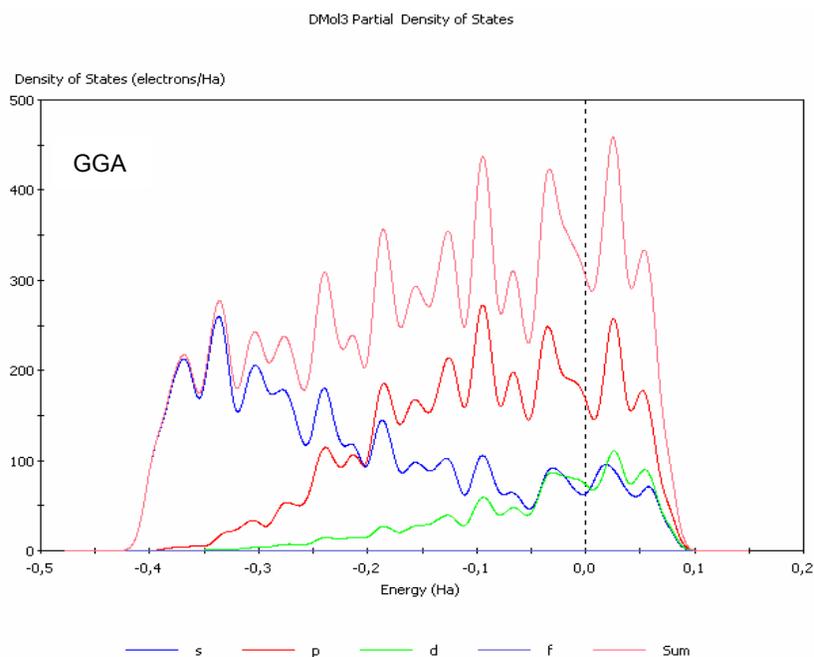


Figura 11 - Densidad de estados (DOS) de la supercelda de Al mediante la aproximación GGA en función de la energía.

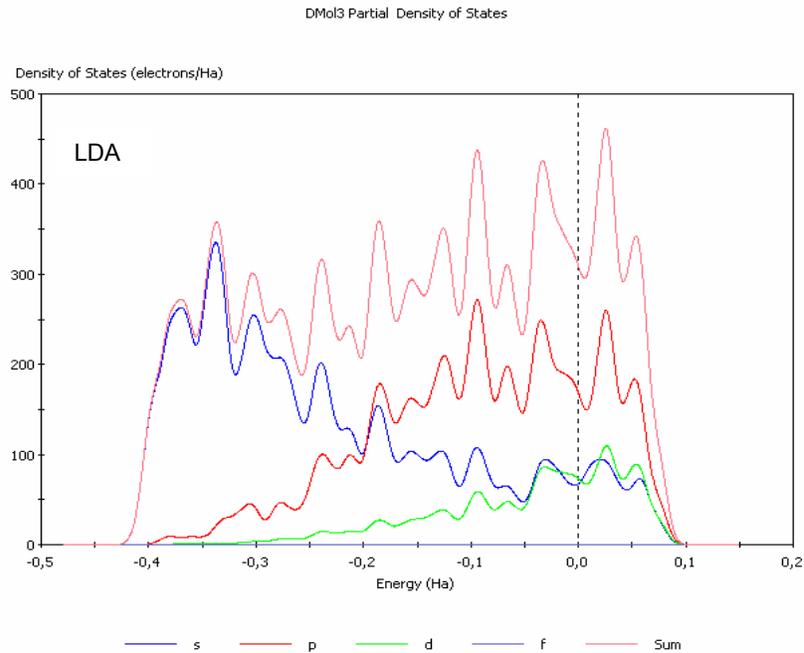


Figura 12- Densidad de estados (DOS) de la supercelda de Al mediante la aproximación LDA en función de la energía.

### 3.11. Supercelda de aluminio con 3 átomos de zinc

En la figura 13 se muestra una supercelda de Al con tres átomos de Zn que están sustituyendo las posiciones de los átomos de Al; en la figura 14 y figura 15 se graficaron sus respectivas densidades de estados estos con el fin de visualizar los efectos de estos átomos en los cambios de fase cuánticos. En la figura 14 y figura 15, se observa que hay una contribución considerable de los electrones d en la densidad de estados antes del nivel de Fermi. Esto se debe a la inclusión de los átomos de Zn dentro de la celda, pero cerca del nivel de Fermi la mayor contribución a la DOS las tienen los orbitales s y p.

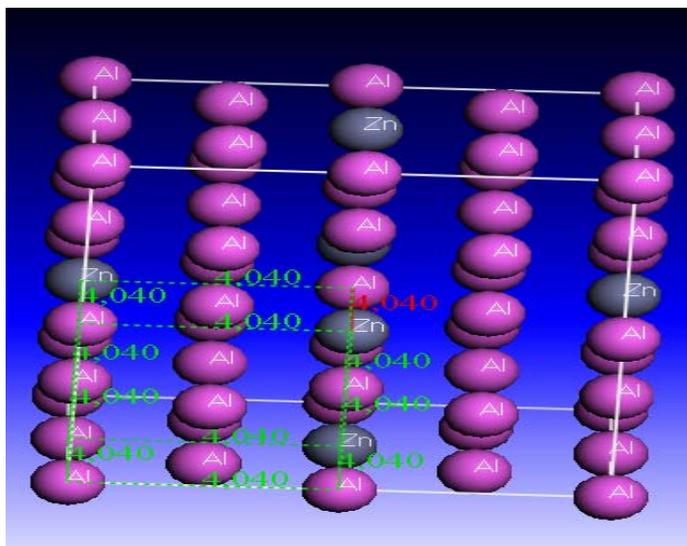


Figura 13 - Supercelda de aluminio con 3 átomos de Zn.

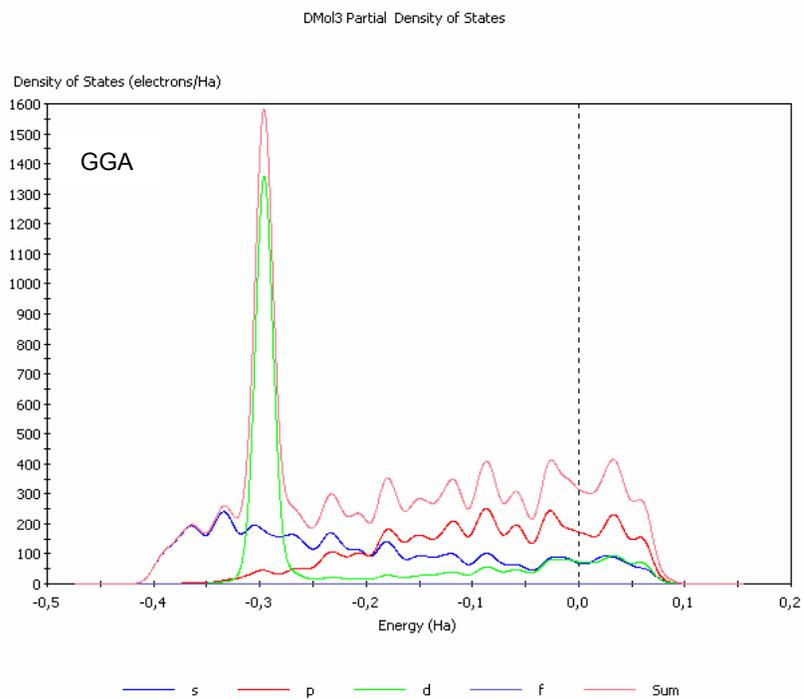


Figura 14 - Densidad de estados (DOS) de la supercelda de aluminio con 3 átomos de Zn mediante la aproximación DFT-GGA.

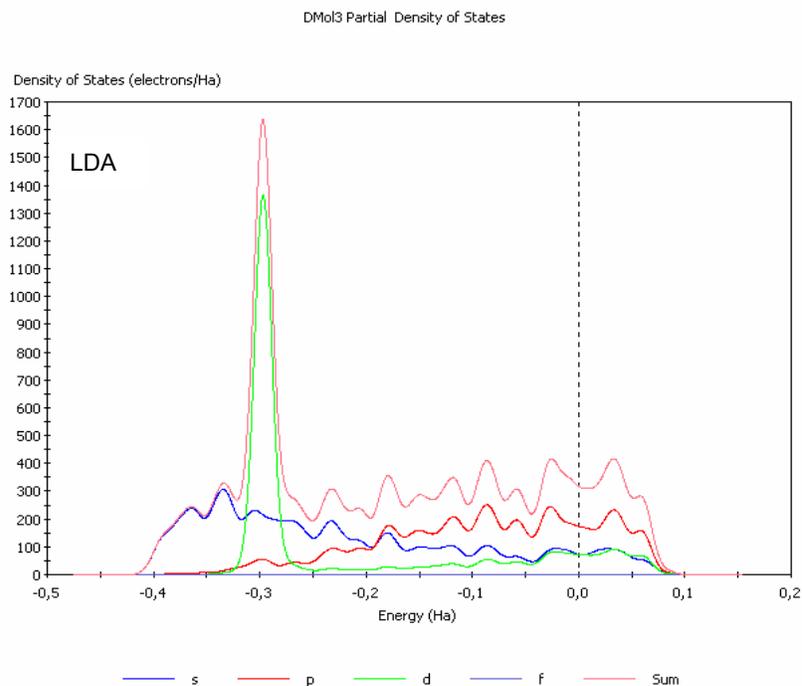


Figura 15 - Densidad de estados (DOS) de la supercelda de aluminio con 3 átomos de Zn mediante la aproximación DFT-LDA.

En la figura 16 y figura 17 se muestran los cambios de fase cuánticos  $\delta$  producidos por los átomos de impurezas de Zn en función de la energía, por medio de la aproximación GGA y LDA. En la gráfica 16 se muestra que la mayor contribución en el nivel de Fermi ( $E_f = 0$ ) la tienen los orbitales d, mientras que los orbitales s y p decrecen en magnitud. En la figura 17 se muestra que para energías inferiores al nivel de Fermi los cambios de fase cuánticos presentan un comportamiento parecido al de la figura 16. La mayor contribución la tiene el orbital d pero la diferencia con respecto al orbital s es muy pequeña y la contribución del orbital p es mucho menor.

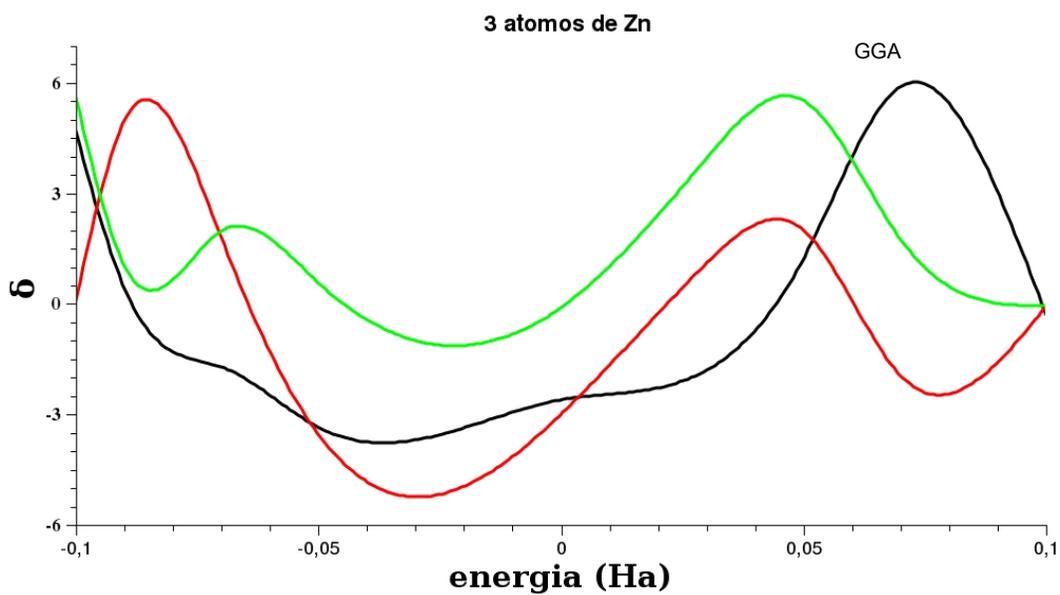


Figura 16 - Cambios de fase cuánticos  $\delta$  en función de la energía mediante la aproximación GGA.

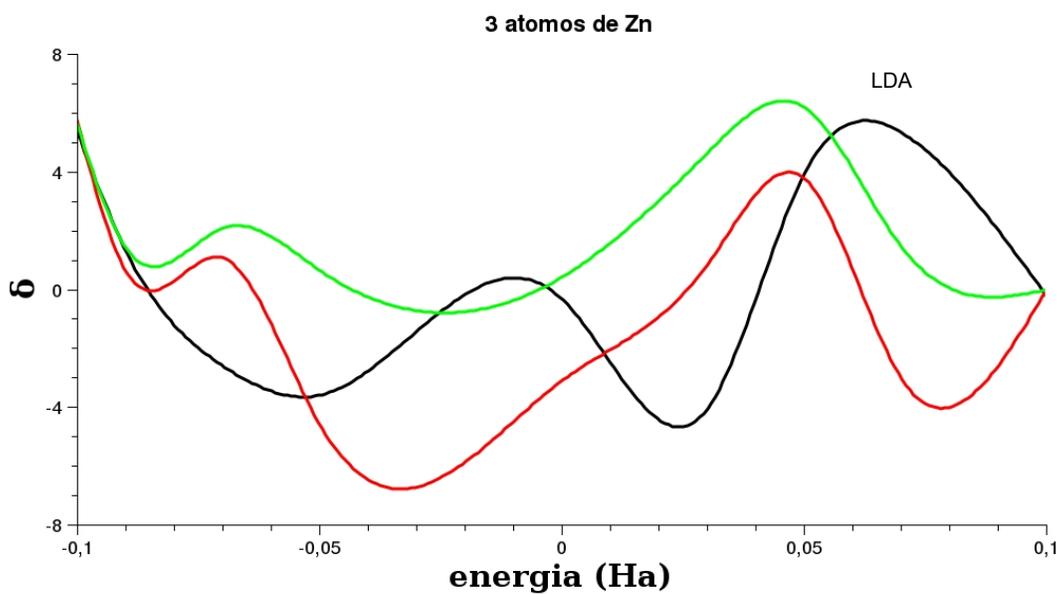


Figura 17 - Cambios de fase cuánticos  $\delta$  en función de la energía mediante la aproximación LDA.

### 3.12. Supercelda de aluminio con 6 átomos de zinc

La figura 18 muestra una supercelda de Al con 6 átomos de Zn sustituyendo los átomos de Al, mientras que en la figura 19 y figura 20 se muestran las densidades de estados correspondiente a la estructura, calculada por medio de la aproximación DFT-GGA y DFT-LDA, respectivamente.

Las figuras 19 y 20 muestran el efecto de los átomos de Zn en la DOS, en el cual se observa que antes del nivel de Fermi los orbitales d tienen una contribución considerable típico de los elementos de transición, pero a medida que se avanza hacia el nivel de Fermi la contribución de esos orbitales se va perdiendo dando lugar a que los orbitales s y p tengan la mayor contribución.

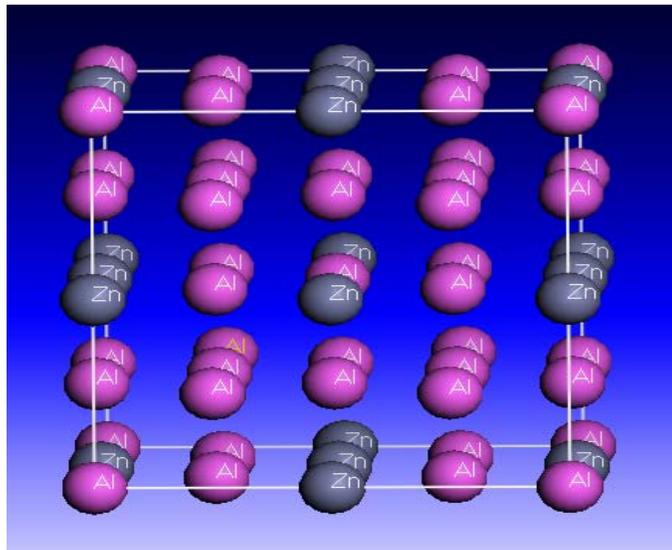


Figura 18 - Supercelda de aluminio con 6 átomos de Zn.

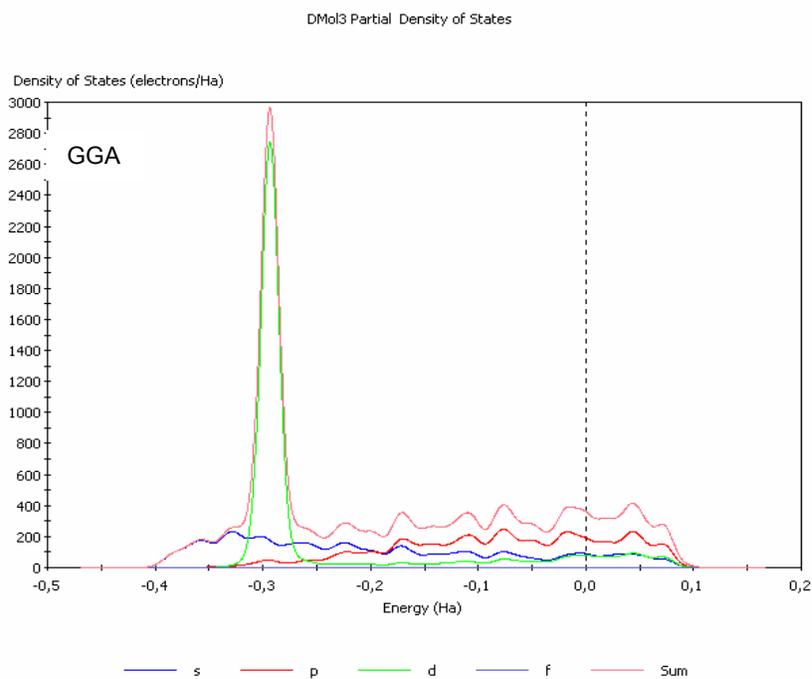


Figura 19 - Densidad de estados (DOS) de la supercelda de aluminio con 6 átomos de Zn mediante la aproximación DFT-GGA.

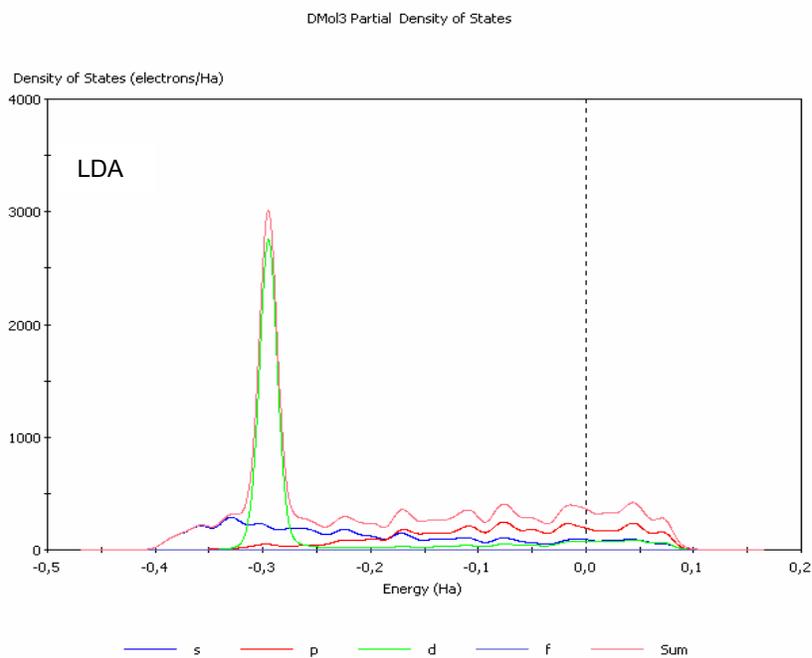


Figura 20 - Densidad de estados (DOS) de la supercelda de aluminio con 6 átomos de Zn mediante la aproximación DFT-LDA.  
En las figuras 21 y figura 22 se muestran los cambios de fase cuánticos  $\delta$  en

función de la energía aplicando la aproximación DFT-GGA y DFT-LDA. En la figura 21 se observa que la mayor contribución la tiene el orbital p con respecto al nivel de Fermi, mientras que los orbitales s y d decrecen en magnitud siguiendo un mismo comportamiento

En la figura 22 se observa que el orbital p tiene la mayor contribución con respecto al nivel de Fermi pero la diferencia con el orbital d es muy pequeña. Esta parte coincide con lo discutido en la estructura 17 mediante la aproximación LDA.

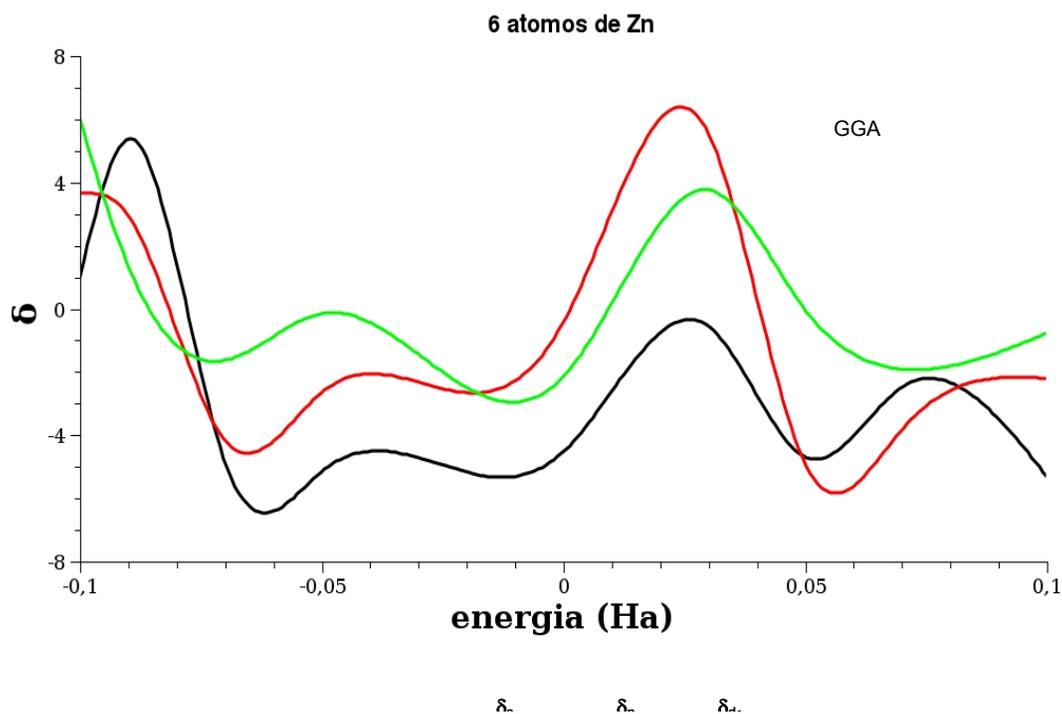


Figura 21 - Cambios de fase cuánticos  $\delta$  en función de la energía mediante la aproximación GGA.

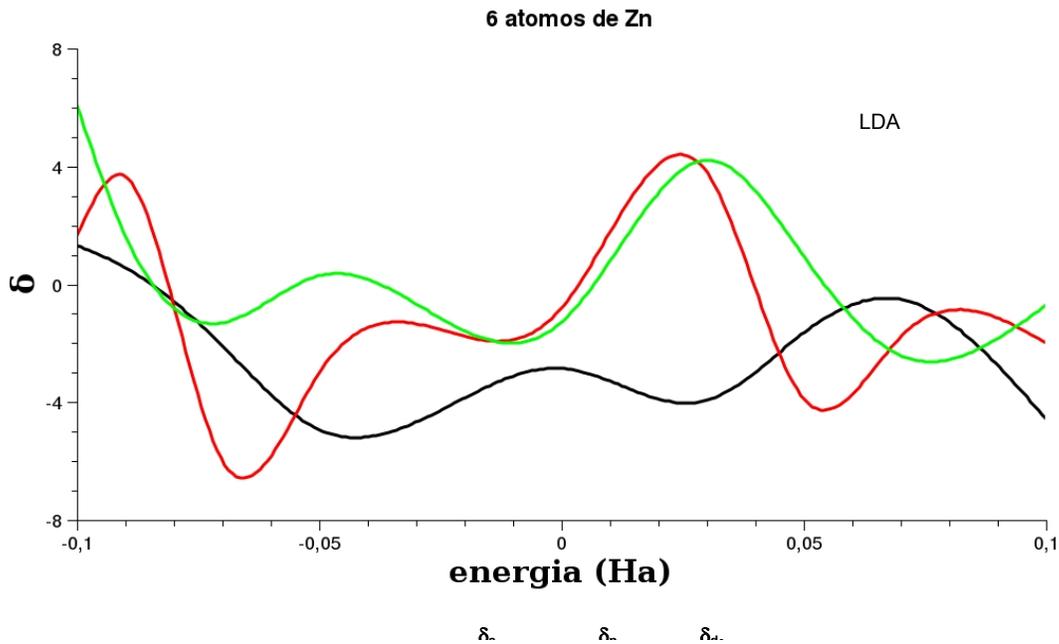


Figura 22 - Cambios de fase cuánticos  $\delta$  en función de la energía mediante la aproximación LDA.

### 3.13. Supercelda de aluminio con 18 átomos de zinc

La figura 23 muestra una supercelda con 18 átomos de Zn sustituyendo los átomos de Al. En la figura 24 y figura 25 se muestran las densidades de estados para la aproximación DFT-GGA y DFT- LDA.

Las figuras 24 y figura 25 muestran una contribución considerable de los electrones d antes del nivel de Fermi debido a que hay mucho más átomos de Zn que de Al, pero a medida que va desplazándose hacia el nivel de Fermi esta contribución decae dándole paso a la contribución de los orbitales s y p.

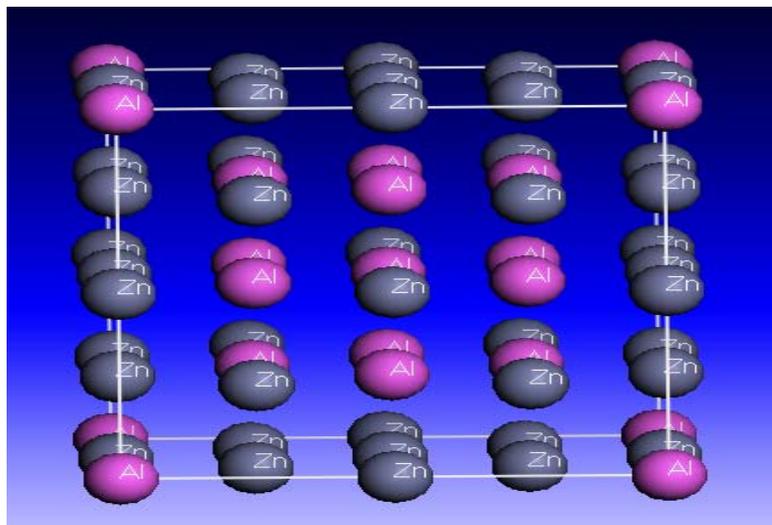


Figura 23 - Supercelda de aluminio con 18 átomos de Zn.

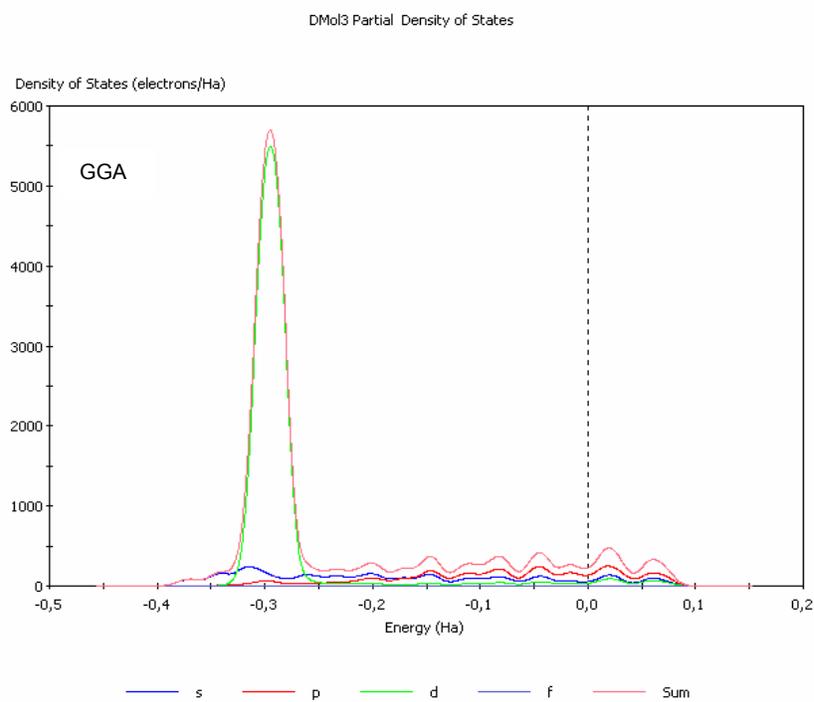


Figura 24 - Densidad de estado (DOS) de la supercelda de aluminio con 18 átomos de Zn mediante la aproximación DFT-GGA.

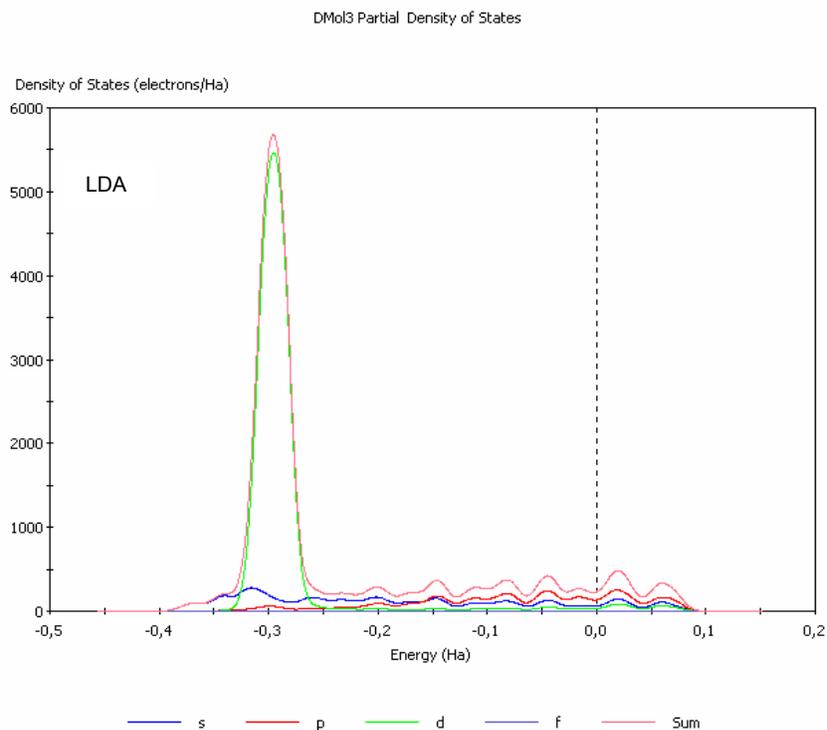


Figura 25 - Densidad de estado (DOS) de la supercelda de aluminio con 18 átomos de Zn mediante la aproximación DFT-LDA.

En la figura 26 y figura 27 se muestran los cambios de fase cuánticos en función de la energía. En ambas figuras se muestran un solapamiento de los orbitales s y p justo en el nivel de Fermi. No obstante, la mayor contribución en la figura 26 la tiene el orbital d, pero los cambios de fase asociados a los orbitales s y p están muy cercanos a los del orbital d. Mientras que en la figura 27 se ve que la mayor contribución para los cambios de fase la tiene el orbital d y los orbitales s y p se solapan en el nivel de Fermi.

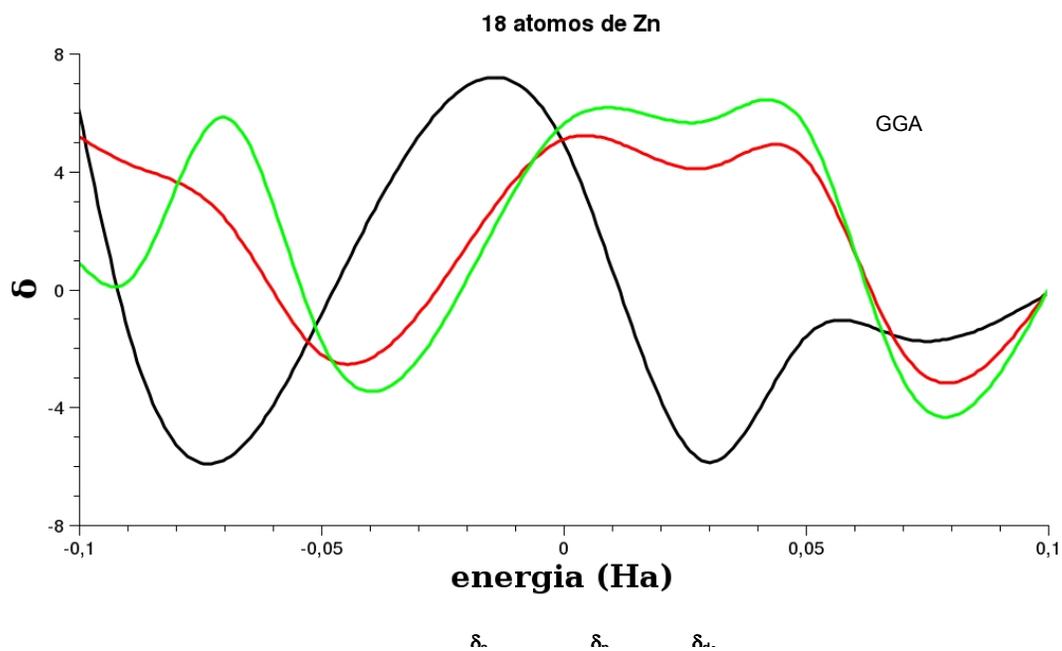


Figura 26 - Cambios de fase cuánticos  $\delta$  en función de la energía mediante la aproximación GGA.

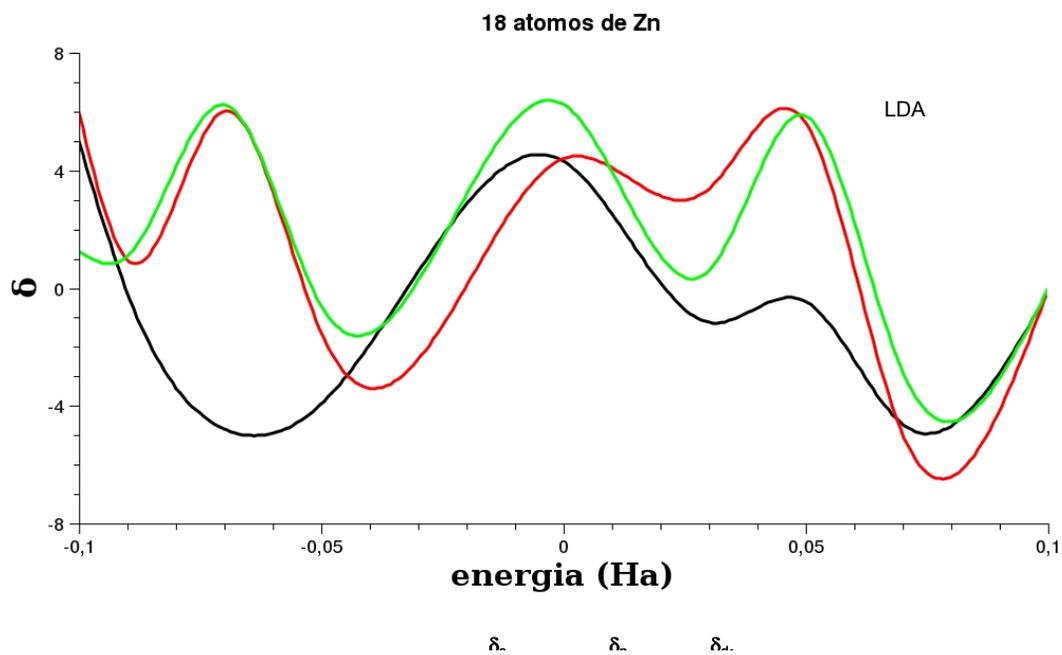


Figura 27 - Cambios de fase cuánticos  $\delta$  en función de la energía mediante la aproximación LDA.

### 3.14. Supercelda de aluminio con 19 átomos de zinc

La figura 28 muestra una supercelda con 19 átomos de Zn sustituyendo los átomos de Al; mientras que en la figura 29 y figura 30 se muestran las densidades de estados mediante la aproximación DFT-GGA y DFT-LDA.

En la figura 29 y figura 30 se puede observar un aumento considerable de la contribución del orbital d en la DOS para valores negativos de energía. A medida que la DOS se desplaza hacia valores mayores, justo cerca del nivel de Fermi, prevalece la mayor contribución asociado a los orbitales s y p, pudiéndose observar también que hay una separación entre cada orbital.

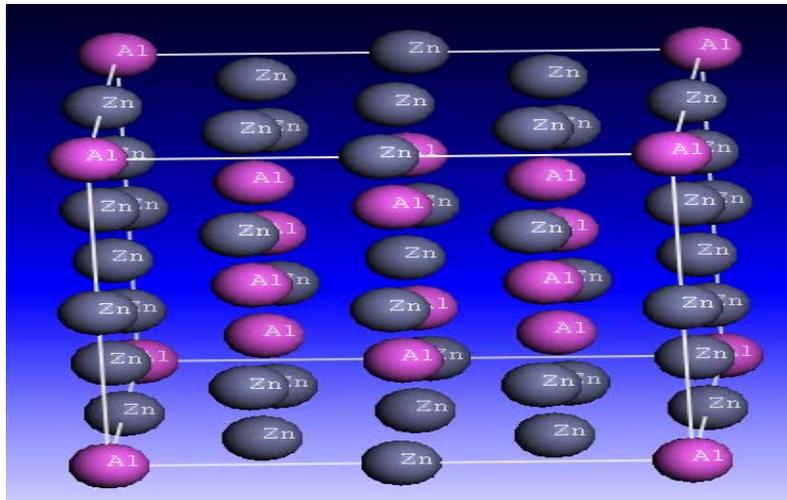


Figura 28 - Supercelda de aluminio con 19 átomos de Zn.

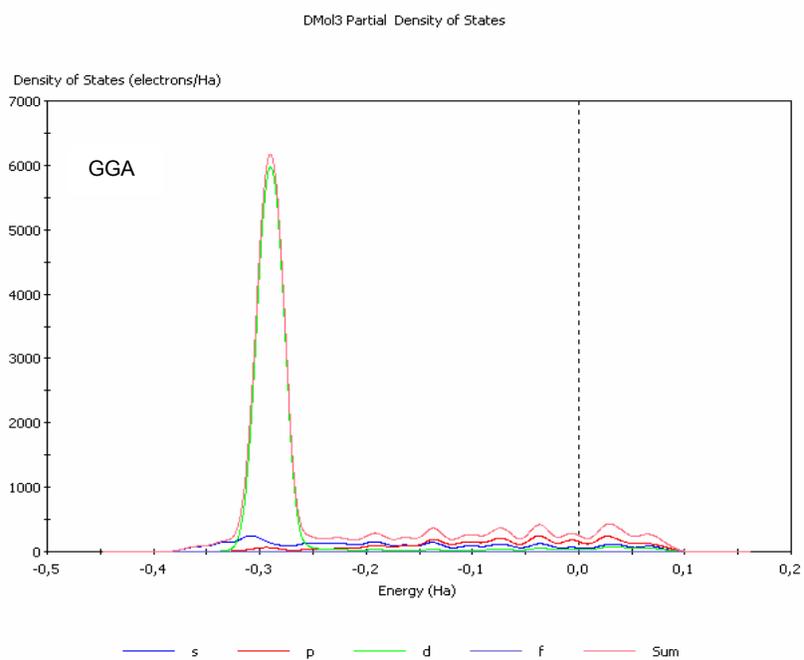


Figura 29 - Densidad de estados (DOS) de la supercelda de aluminio con 19 átomos de Zn mediante la aproximación DFT-GGA.

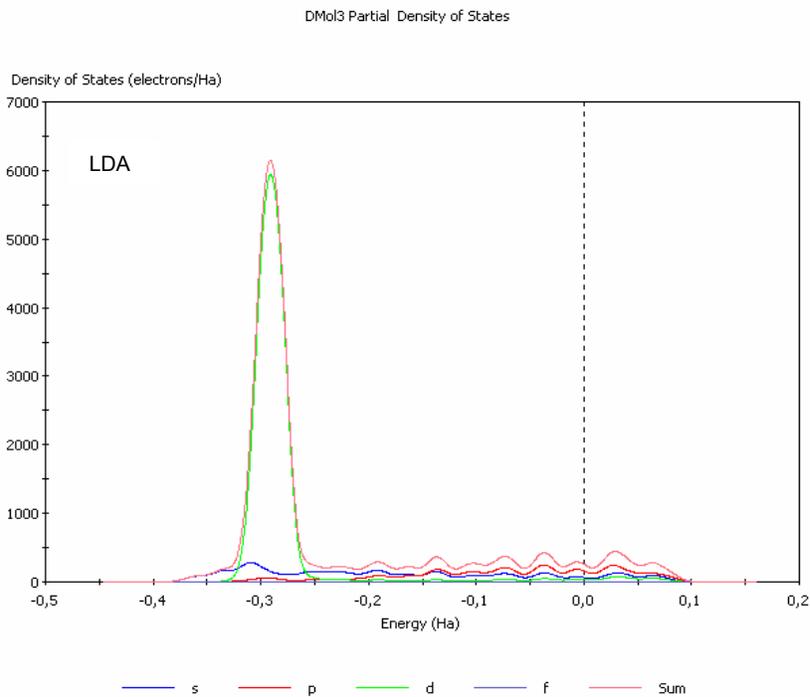


Figura 30 - Densidad de estados (DOS) de la supercelda de aluminio con 19 átomos de Zn mediante la aproximación DFT-LDA.

En la figura 31 y figura 32 se muestran los cambios de fase cuánticos en función de la energía. En la figura 30 hay un solapamiento de los cambios de fase del orbital s y p, pero la contribución mayor esta dado por el orbital d en el nivel de Fermi mientras que en la figura 31 hay un solapamiento de los cambios de fases del orbital s y d, los cuales dan la mayor contribución respecto al nivel de Fermi.

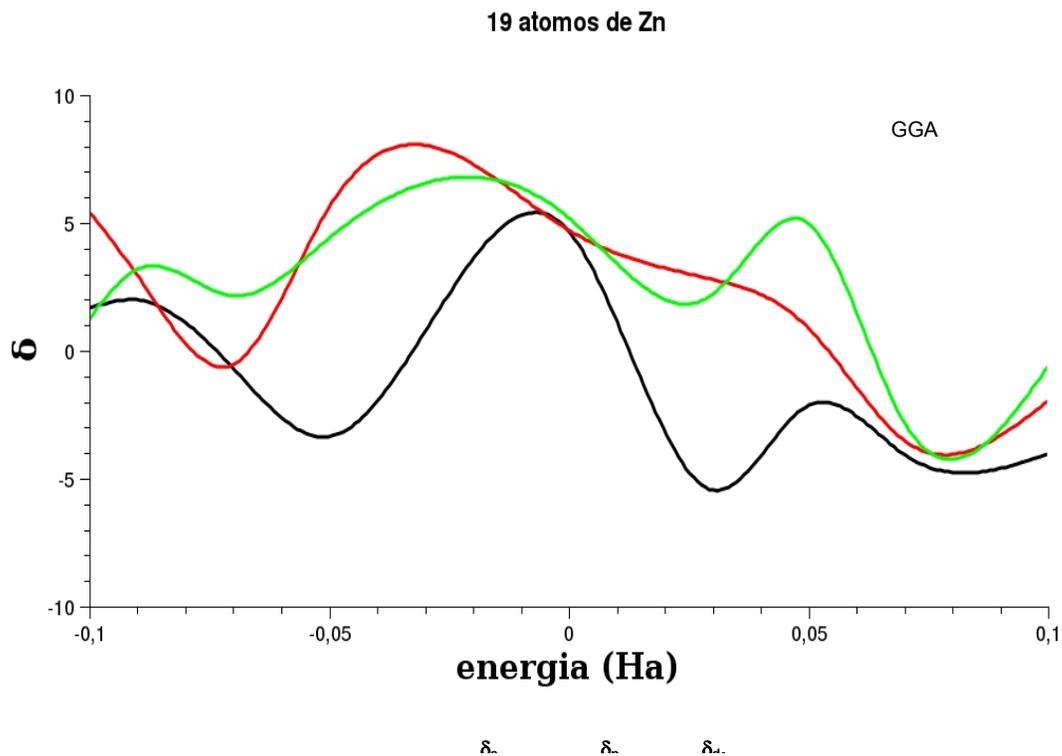


Figura 31 - Cambios de fase cuánticos  $\delta$  en función de la energía mediante la aproximación GGA.

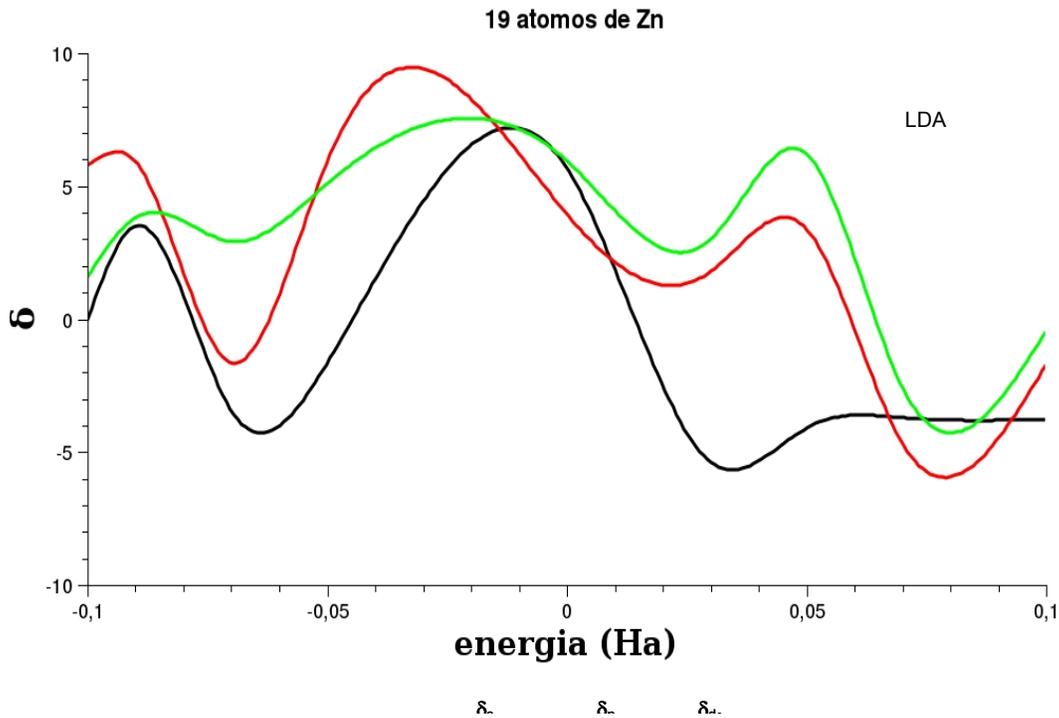


Figura 32 - Cambios de fase cuánticos  $\delta$  en función de la energía mediante la aproximación LDA.

### 3.15. Supercelda de aluminio con 31 átomos de zinc

La figura 33 muestra una supercelda con 31 átomos de Zn sustituyendo los átomos de Al. En la figura 34 y figura 35 se muestran las densidades de estados mediante la aproximación DFT-GGA y DFT- LDA, respectivamente.

En la figura 34 y figura 35 se muestra que sigue aumentando la DOS asociada al orbital d para valores negativo de energía y a medida que se desplaza hacia un rango de energía superior va perdiendo contribución este orbital conllevando a la contribución mayoritaria para estos valores de energía a los orbitales s y p los cuales corresponden a los electrones mas externos de la matriz de Al.

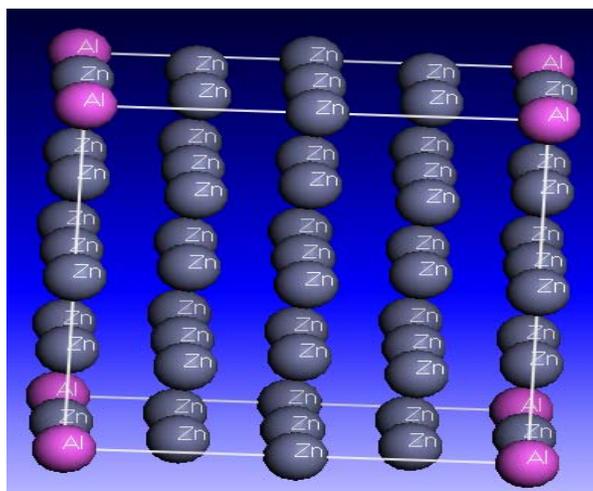


Figura 33 - Supercelda de aluminio con 31 átomos de Zn.

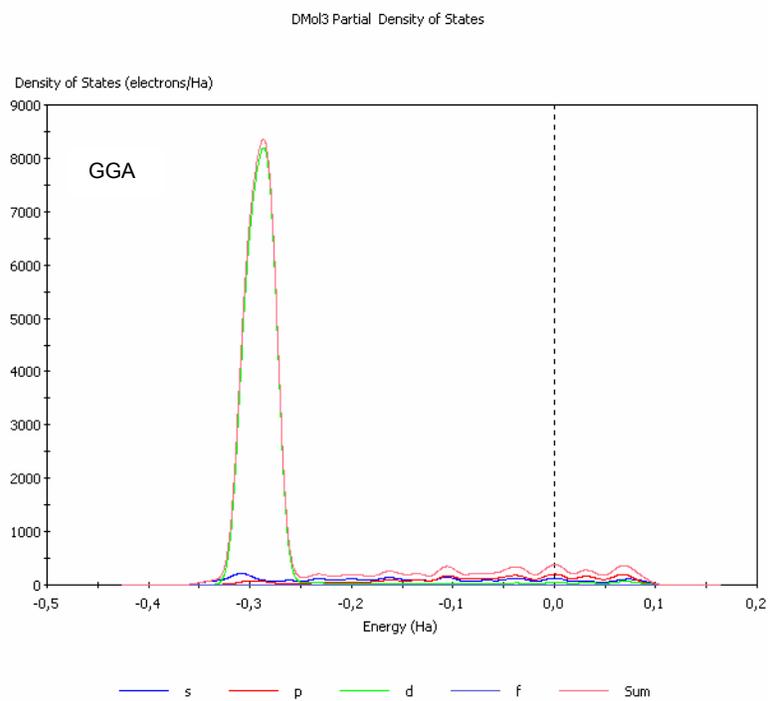


Figura 34 - Densidad de estados (DOS) de la supercelda de aluminio con 31 átomos de Zn mediante la aproximación DFT-GGA.

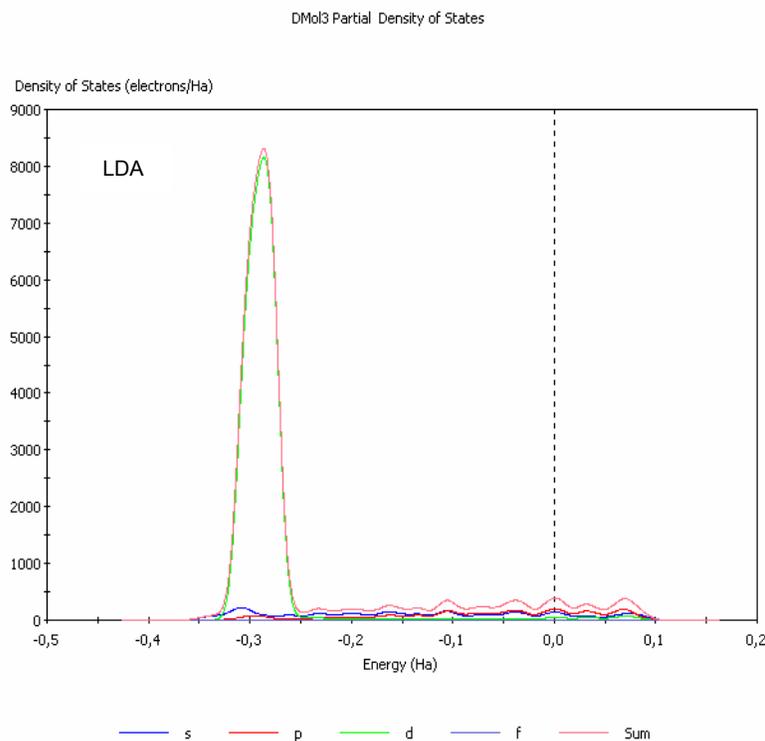


Figura 35 - Densidad de estados (DOS) de la supercelda aluminio con 31 átomos de Zn mediante la aproximación DFT-LDA.

La figura 36 y figura 37 muestran los cambios de fase cuánticos en función de la energía utilizando distintas aproximaciones. La figura 36 muestra un comportamiento oscilatorio justo después del nivel de Fermi con una mayor contribución atribuida al orbital d en el nivel de Fermi, seguida por la contribución del orbital p y por último la del orbital s.

La figura 37 muestra también un comportamiento oscilatorio justo después del nivel de Fermi con una mayor contribución asociada al orbital d en el nivel de Fermi luego por el orbital p y por último el orbital s.

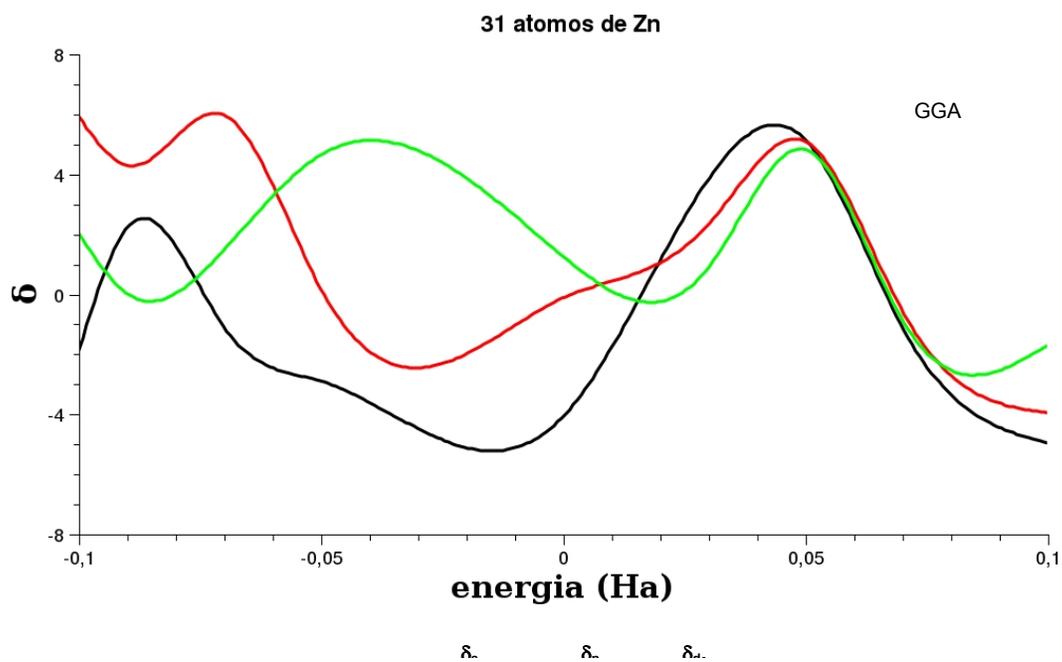


Figura 36 - Cambios de fase cuánticos  $\delta$  en función de la energía mediante la aproximación GGA.

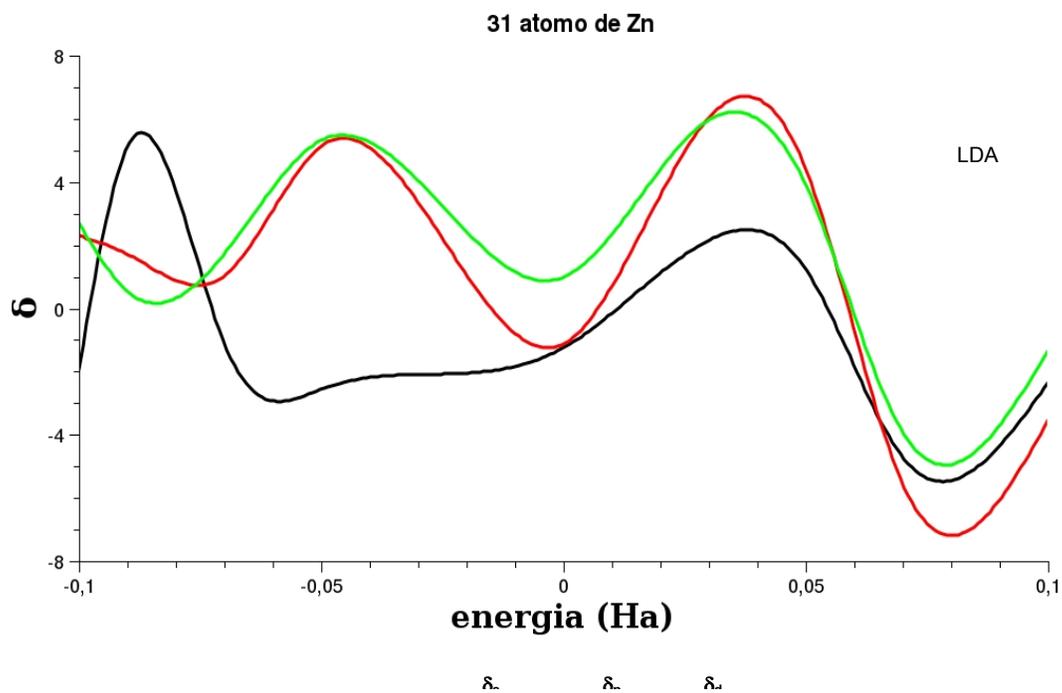


Figura 37 - Cambios de fase cuánticos  $\delta$  en función de la energía mediante la aproximación LDA.

### 3.16. Cambios de fase cuánticos con respecto el nivel de Fermi en función del número de átomos de Zn:

La figura 38 muestra el efecto del número de átomos de Zn en los cambios de fase cuánticos asociados a cada orbital mediante la aproximación DFT-GGA, observándose un comportamiento oscilatorio con un máximo cuando se tiene 19 átomos de Zn luego comienzan a decaer la curva. La mayor contribución en ese punto máximo es dada por el orbital d, mientras que el orbital s y p se cruzan y se solapan entre 18 y 21 átomos de Zn.

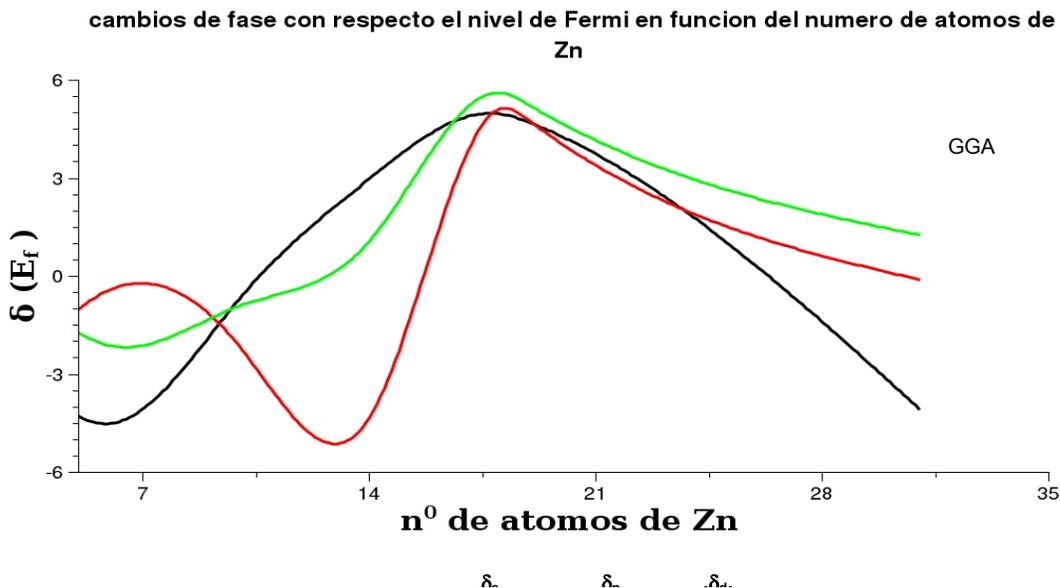


Figura 38 - Cambios de fase cuánticos  $\delta(E_f)$  en el nivel de Fermi en función del número de átomos de Zn mediante la aproximación GGA.

La figura 39 muestra los cambios de fase cuánticos en el nivel de Fermi en función del número de átomos de Zn mediante la aproximación DFT-LDA, en ella se observa que hay un cruce entre los orbitales s y p justo cuando se tienen 18 átomos de Zn, teniendo un punto máximo cuando la supercelda de Al posee 21 átomos de Zn donde la mayor contribución al cambio de fase en este punto se debe al orbital s.

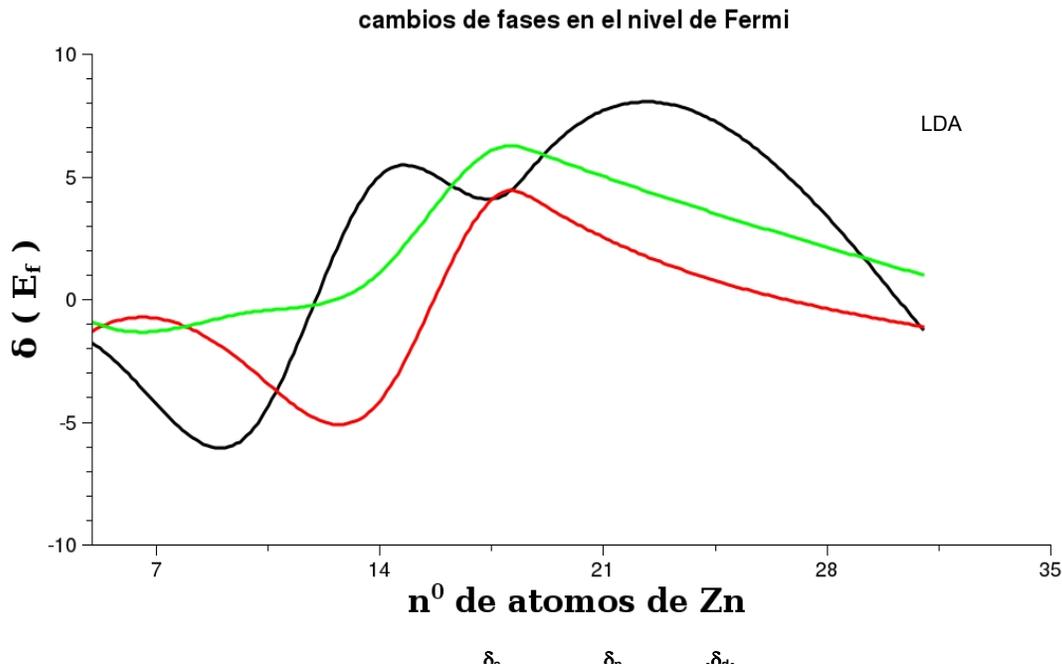


Figura 39 - Cambios de fase cuánticos  $\delta(E_f)$  en el nivel de Fermi en función del número de átomos de Zn mediante la aproximación LDA.

### 3.17. Resistividad eléctrica en función de los cambios de fase cuánticos $\delta$ para las aproximaciones GGA y LDA:

En la figura 40 se muestra la curva de resistividad eléctrica debido a los clusters de Zn en función del número de átomos de Zn calculada a través de los cambios de fase cuánticos  $\delta$  utilizando las aproximaciones GGA y LDA, respectivamente. En estas curvas se observa que tanto el esquema de cálculo DFT-LDA y DFT-GGA presentan una ligera variación para cantidades pequeñas de átomos de Zn contenido en la supercelda de Al; esto es producto de las posiciones estructurales de los átomos de Zn a la hora de abordar la resolución de la ecuación hamiltoniana de Konh-Sham, cuyas soluciones dan una variación en la densidad de estados para ambos esquemas de cálculo las cuales son reflejadas en los cambios de fase evaluados a partir de la densidad de estados por medio de las ecuaciones (59.a), (59.b), (59.c), (59.d) para cada

orbital, como se muestran en las figuras anteriores. Igualmente resaltamos que dentro de nuestro modelo, los agregados atómicos de pequeña talla no forman clusters reales y de allí esta fluctuación. Estas oscilaciones tienen un punto en común donde se cruzan las dos curvas cerca de 14 átomos de Zn, a partir de este punto comienza a aumentar la resistividad eléctrica de ambas aproximaciones hasta llegar a un punto máximo donde se muestra la anomalía. Las curvas resistividades en ambas aproximaciones se encuentran desplazada una con respecto a la otra, observándose en la aproximación LDA la anomalía para un número de átomos Zn de 21, mientras que en la aproximación GGA la anomalía se observa para 27 átomos de Zn. Tal efecto se puede observar también en la primera parte de este trabajo donde diferentes valores de los parámetros considerados generan el desplazamiento de la anomalía.

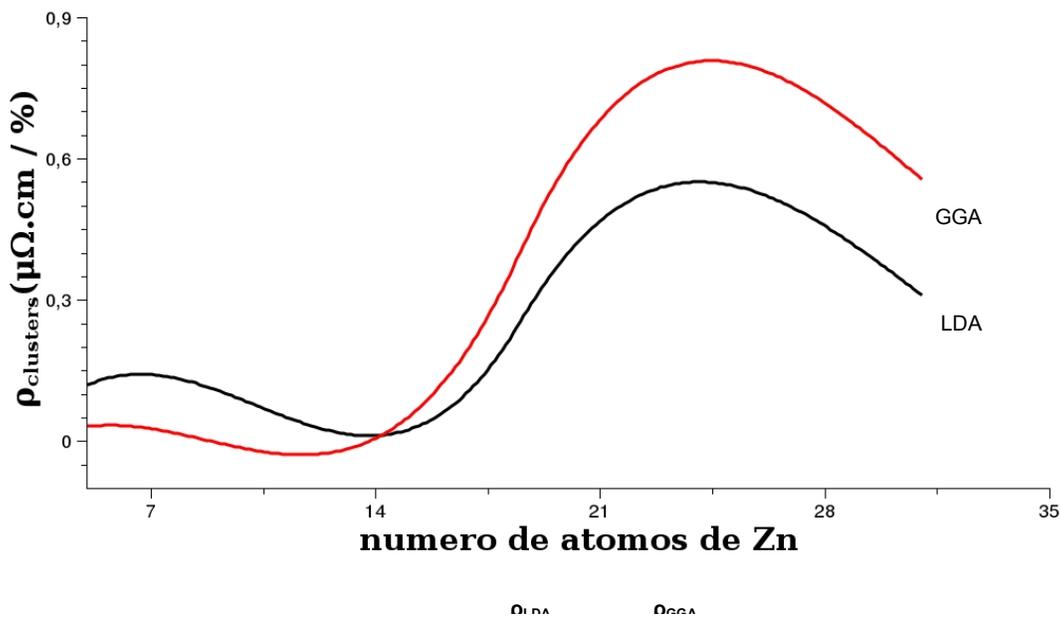


Figura 40 - Resistividad de los clúster de Zn en la matriz de Al por medio de los cambios de fase cuánticos  $\delta$  mediante la aproximación de la Densidad Local (LDA) y la aproximación del Gradiente Generalizado (GGA).

### 3.18. Resistividad eléctrica de la solución sólida determinada por medio de los cambios de fase cuánticos $\delta$ :

La solución sólida de un sistema binario está asociada a la distribución de átomos de soluto que ocupan sitios de la matriz. En nuestro modelo consideramos que un átomo de Zn ubicado en un sitio de la supercelda generaría un cambio de fase capaz de generar una resistividad específica de dicho átomo en solución sólida. La resistividad total de la solución sólida correspondería a la contribución de todos los átomos que no forman parte del cluster y que puede evaluarse por la regla de Nordheim. En nuestro caso usamos la relación:

$$\rho_{ss} = c_{ss}(1 - c_{ss})\rho_{esp} \quad (66)$$

donde  $\rho_{esp}$  es la resistividad de un átomo de soluto en la supercelda de aluminio y  $C_{ss}$  corresponde a la concentración de superceldas utilizadas:

$$c_{ss} = \frac{N_{ss}}{N}$$

(67)

Siendo  $N_{ss}$  el número de superceldas y  $N$  el número total de átomos en la muestra.

La figura 41 muestra una supercelda con un átomo de Zn sustituyendo a un átomo de Al simulando nuestra solución sólida. En las figura 42 y figura 43 se muestran las densidades de estados mediante las aproximaciones DFT-GGA y DFT-LDA. En ambas figuras detallamos la contribución de cada orbital a la densidad de estados total, pudiéndose notar que en el nivel de Fermi domina la contribución de los estados p, siendo la contribución de los orbitales d del Zn de

la misma magnitud que la contribución de los estados s del Al.

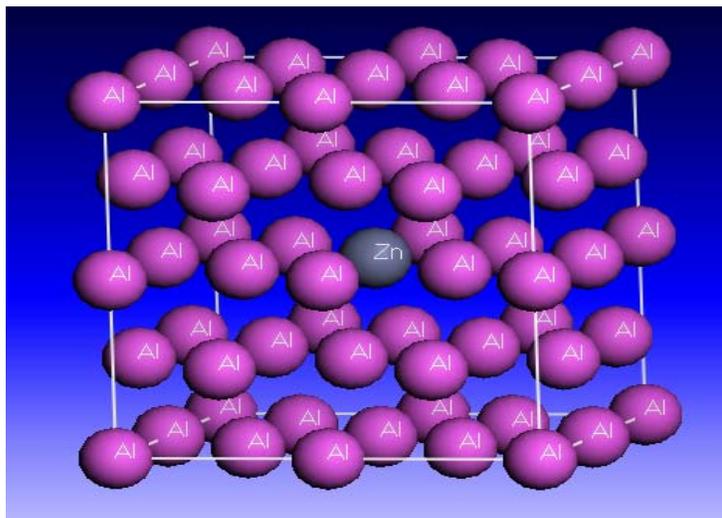


Figura 41 - Supercelda de Al con un átomo de Zn, simulando la solución sólida.

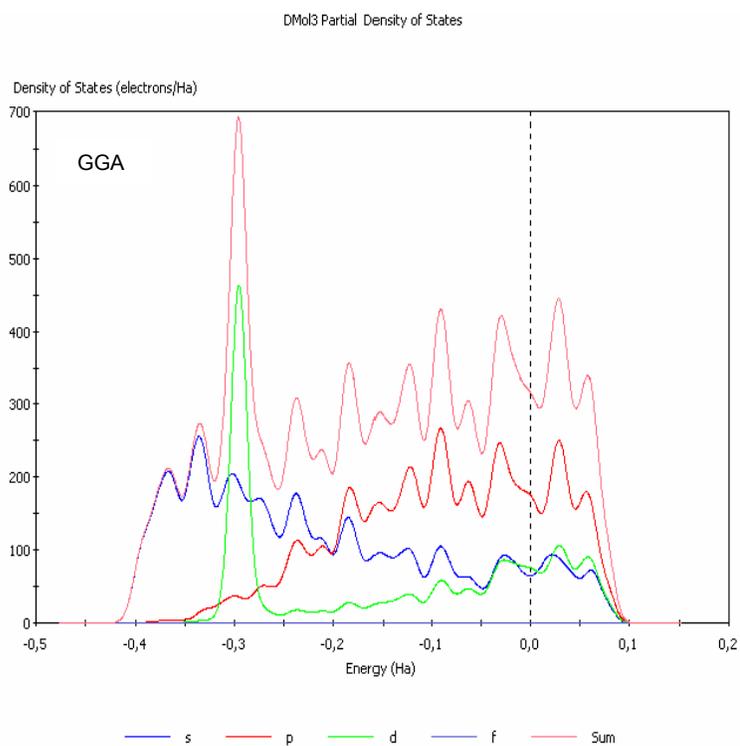


Figura 42 - Densidad de estados (DOS) asociada a la supercelda de aluminio con 1 átomo de Zn mediante la aproximación DFT-GGA.

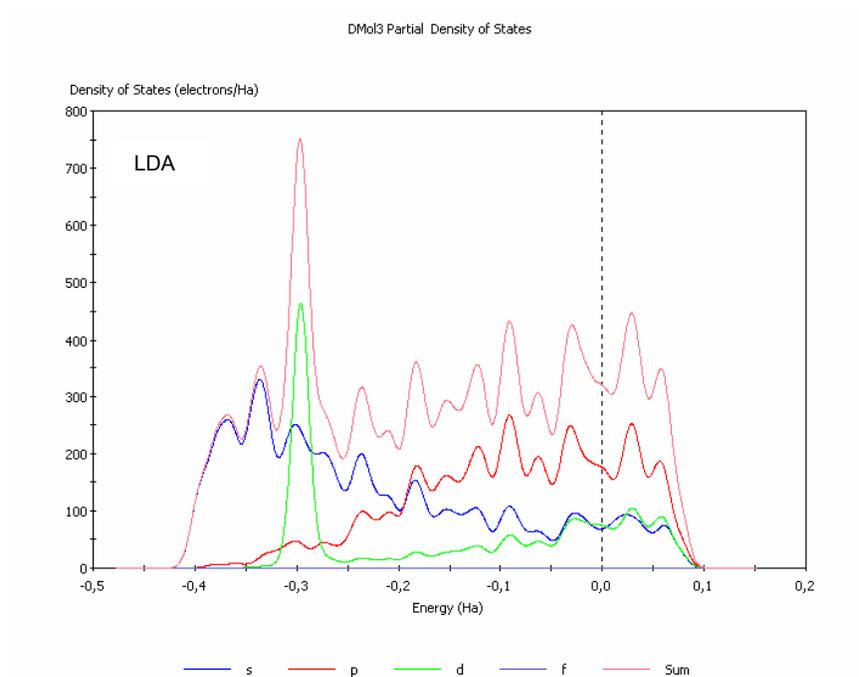


Figura 43 - Densidad de estados (DOS) asociada a la supercelda de aluminio con 1 átomo de Zn mediante la aproximación DFT-LDA.

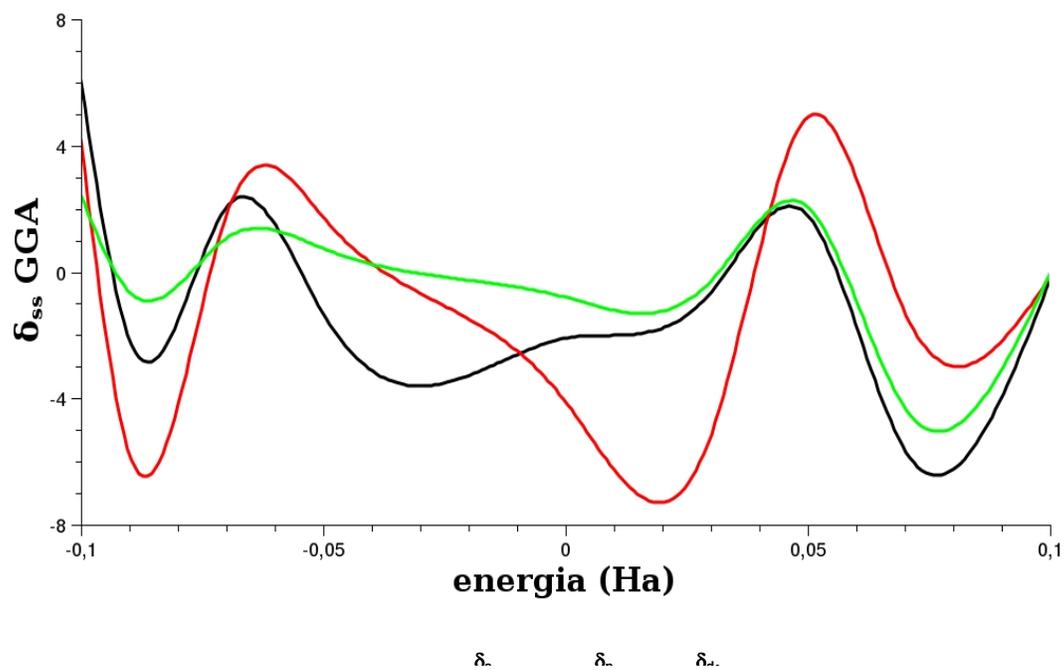


Figura 44 - Cambios de fase cuánticos  $\delta$  en función de la energía mediante la

aproximación GGA.

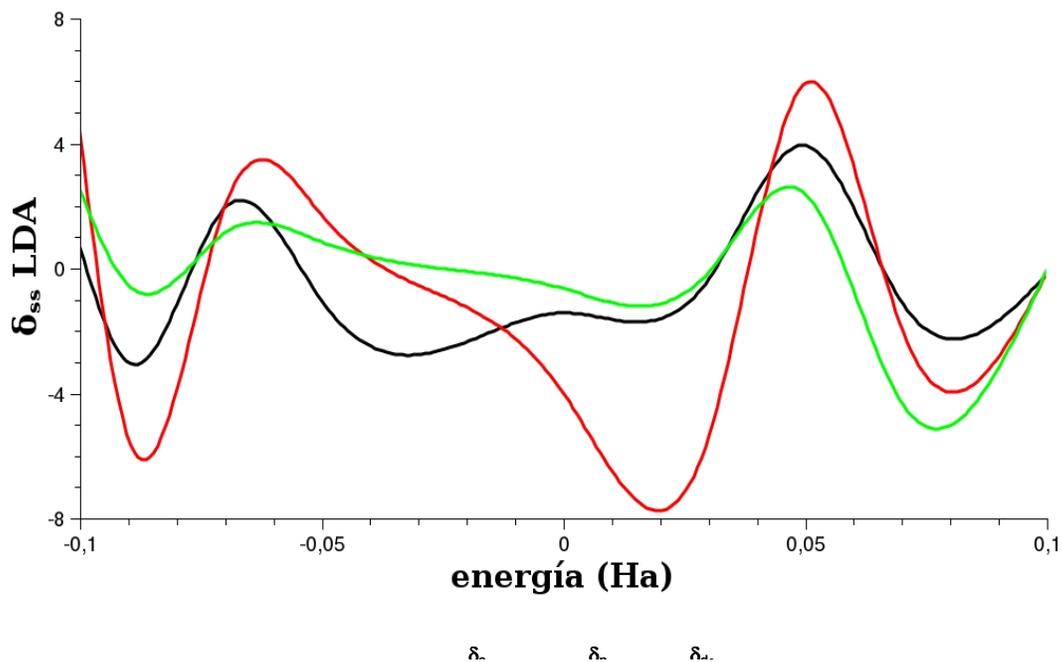


Figura 45 - Cambios de fase cuánticos  $\delta$  en función de la energía mediante la aproximación LDA.

En la figura 44 y figura 45 graficamos los cambios de fase cuánticos en función de la energía en las aproximaciones DFT-GGA y DFT-LDA, siendo su comportamiento oscilatorio mientras que en nivel de Fermi la contribución de los orbitales d del Zn se muestra dominante. Esto es consecuencia de que la diferencia en la densidad de estados entre sistemas puros de Al y de Al-Zn ocurre principalmente a nivel de los estados d.

La figura 46 muestra la contribución de la resistividad debido a la solución sólida para el modelo propuesto en función del número de átomos de Zn, haciendo variar la concentración de supercelda, calculada a partir de la ecuación (65). Se observa que para valores de concentraciones de supercelda grandes hay un decaimiento (línea negra), mientras que para valores pequeños la resistividad asociada a la solución sólida permanece constante con una ligera variación en magnitud. Esto se debe a que sólo estamos considerando una porción de

átomos que se encuentran sustitucionalmente en la supercelda por esta razón no vemos el decaimiento brusco como se puede apreciar en la primera parte de este trabajo.

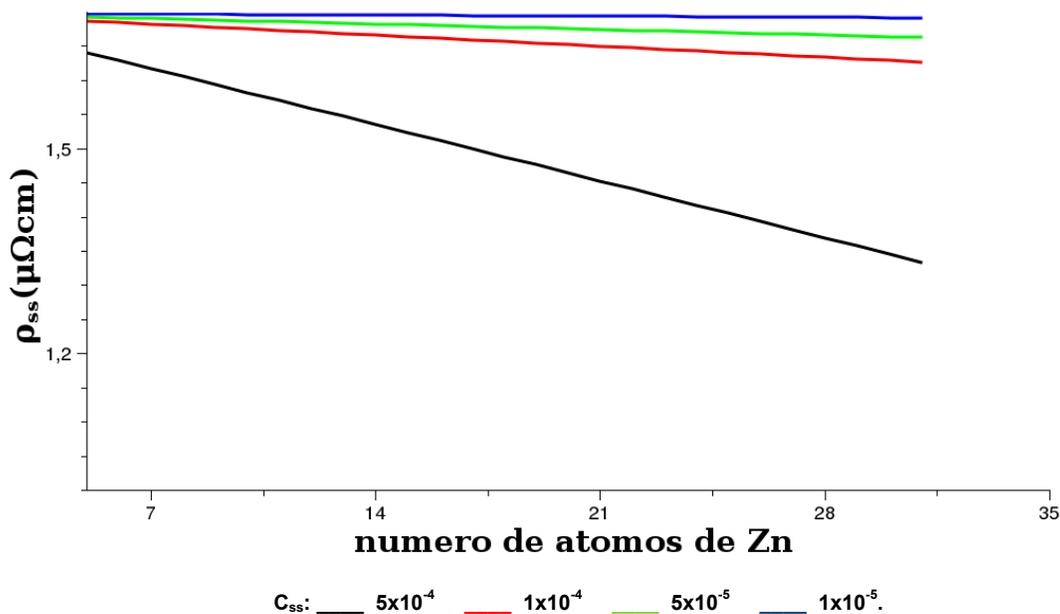


Figura 46 - Resistividad de la solución sólida en función del número de átomos de Zn para la supercelda considerada, variando la concentración de la supercelda  $C_{ss}$ .

### 3.19. Resistividad eléctrica total de los cluster en la supercelda considerada variando la concentración de supercelda

La figura 47 muestra el efecto de la concentración de zona sobre la resistividad total en función del número de átomos de Zn mediante la aproximación GGA. Se observa que para cantidades pequeñas de Zn hay una ligera fluctuación, esto producto que estas cantidades de átomos dentro de la supercelda no forman aun clusters. Luego aparece una anomalía de resistividad cuyo máximo se ubica alrededor de los 25 átomos de Zn. Se puede apreciar a medida que la concentración de supercelda aumenta la anomalía es desplazada hacia valores pequeños del número de átomos de Zn en el cluster. El efecto de la

concentración de superceldas parece reportar una saturación de la resistividad para valores por encima de  $C_{ss} = 1 \times 10^{-4}$ .

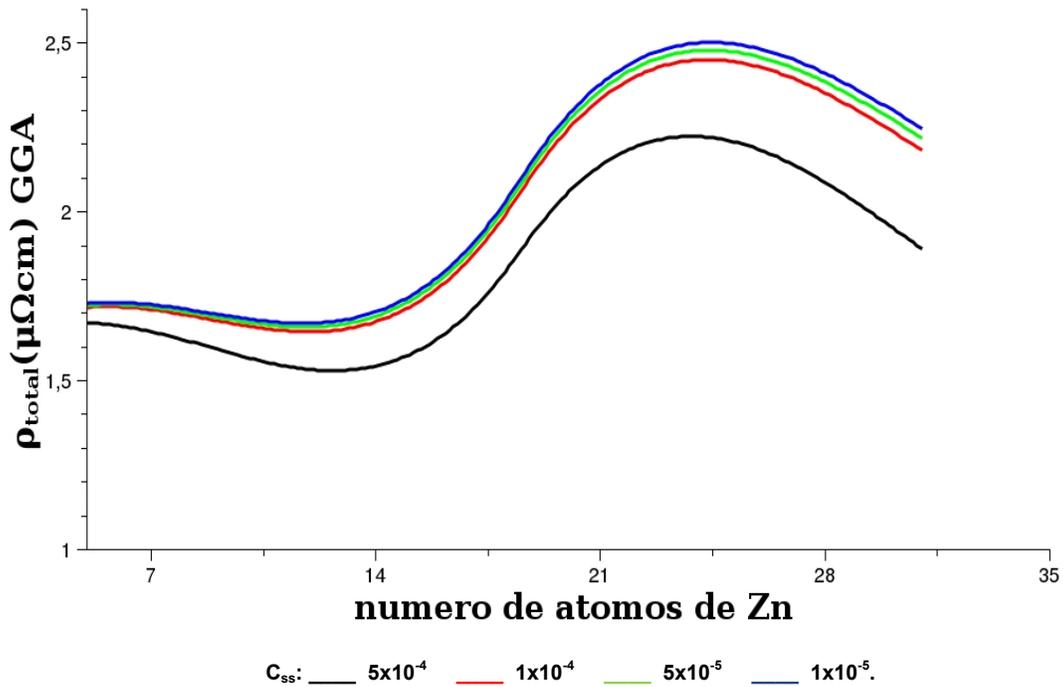


Figura 47 - Resistividad eléctrica total para un clusters de 32 átomos de Zn mediante la aproximación GGA, variando la concentración de la supercelda  $C_{ss}$ .

En la figura 48 se observa que para el esquema de cálculo DFT-LDA la fluctuación es más pronunciada para pequeñas cantidades de Zn. Esto es debido a la aproximación usada en la estimación de la DOS. La anomalía comienza a mostrarse para la misma cantidad de átomo de Zn dentro del clusters igual al esquema DFT-GGA, con una ligera diferencia del en magnitud pero con el mismo comportamiento.

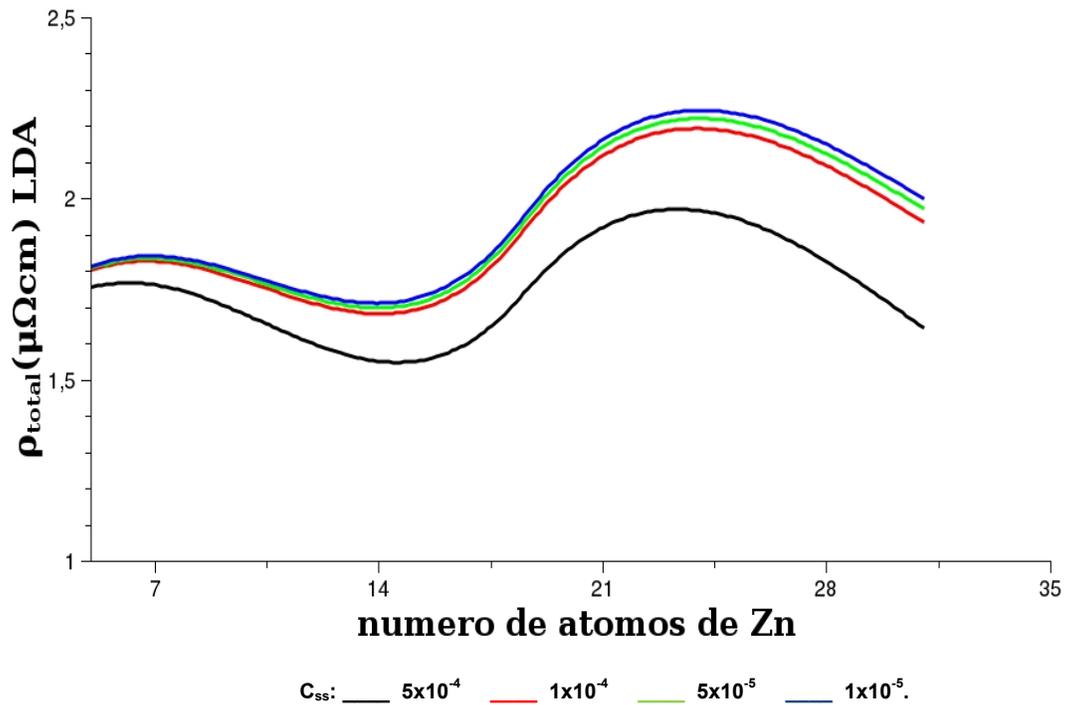


Figura 48 - Resistividad eléctrica total para un clusters de 32 átomos de Zn mediante la aproximación LDA, variando la concentración de la supercelda  $C_{ss}$ .

Los resultados obtenidos en ambos esquemas reproducen el comportamiento experimental cualitativo y abre nuevas posibilidades para la interpretación de las propiedades de transporte. Nótese que a diferencia del esquema de Boltzmann, en este modelo no se requiere introducir centros dispersores extras cuya competencia generan la anomalía. En este caso la anomalía es consecuencia de la variación de los cambios de fases cuánticos en el nivel de Fermi producto de la aparición de formas cristalinas o clusters con estructuras electrónicas que conducen a DOS, generando un máximo en torno a un número específico de átomos de soluto. En el caso particular de una supercelda como la modelada en este trabajo este número se ubica en torno a 25 átomos.

## CONCLUSIONES

Se calculó la resistividad eléctrica de una aleación Al-6,8%at Zn mediante dos métodos: el método de la ecuación de transporte de Boltzmann y el de los cambios de fase cuánticos, llegando a las siguientes conclusiones:

En el modelo de la ecuación de transporte de Boltzmann, se consideró el efecto de los diferentes entes dispersores sobre la resistividad eléctrica, donde la contribución a la resistividad debido a la solución sólida se empobrece hasta llegar al límite de solubilidad de Zn en Al donde se muestra un *plateau* que está de acuerdo con los reportados en las bibliografías consultadas. La anomalía mostrada en la resistividad eléctrica se debe principalmente a los efectos conjuntos asociados a la microestructura y los bordes de los clusters de talla nanométrica a medida que la solución sólida se empobrece, manteniéndose esta anomalía en la resistividad total a la hora de sumar todas las contribuciones.

En la densidad de estados correspondientes a cada una de las estructuras para el cálculo de los cambios de fases cuánticos se muestra que hay una mayor contribución de los electrones d muy alejado del nivel de Fermi los cuales tienen muy poca contribución a la propiedad de transporte, dominando en todas las estructuras los electrones s y p de aluminio en el nivel de Fermi.

En el método de los cambios de fase cuánticos, la contribución a la resistividad eléctrica debido a la solución sólida es constante para la cantidad de átomos introducidos en la supercelda, sin embargo, la anomalía es consecuencia de la variación de los cambios de fases cuánticos en el nivel de Fermi, producto de la aparición de formas cristalinas o clusters con estructuras electrónicas que conducen a DOS, generándose un máximo en torno a un número específico de átomos de soluto. En el caso particular de una supercelda, como la modelada

en este trabajo, este número se ubica en torno a 25 átomos de Zn con un máximo de resistividad en el esquema de cálculo DFT-GGA de  $0,8564 \mu\Omega.cm$  y en el esquema DFT-LDA de  $0,5576 \mu\Omega.cm$

El esquema de cálculo DFT-GGA es mucho más preciso que el esquema de cálculo DFT-LDA a la hora de calcular los valores de resistividad, ya que en el esquema GGA la fluctuación para cantidades pequeñas de átomos de Zn es menos pronunciada y la anomalía tiene un decaimiento que está de acuerdo con lo mostrado por el primer método.

## BIBLIOGRAFIA

- [1]. El mundo de las pequeñas estructuras orgánicas.  
<http://www.invdes.com.mx/anteriores/Noviembre2001/htm/nano.html>  
(01/12/2011).
- [2]. Kittel, C. 1996. Introduction to solid state physics. Seventh edition. John Wiley & Sons, New York.
- [3]. Janot, C., Gerl M., Grilhé J. et Caisso J. 1971. Propriétés électroniques des métaux et alliages. Masson & Cie.
- [4]. Leonard, S. Rodberg and Thaler R. M. 1967. Introduction to the Quantum theory of scattering. Academic press.
- [5]. Messiah, A. 1976. Quantum Mechanics. Volume II. North-Holland publishing company-Amsterdam.
- [6]. Luiggi, N. and Febres O. 1992. Resistivity anomaly during the process of separation of phases of a binary alloy. Physical Review B, 46 (4): 1992-2000.
- [7]. Hillel, A. J. and Rossiter, P. L. 1981. Resistivity mechanisms during clustering in alloys. Philosophical Magazine B, 44 (3): 383-388.
- [8]. Guyot, P. and Simon, J.P. 1977. Anomalies de resistivite des zones de Guinier-Preston dans Al-Zn. Scr.Metall 11: 751-757.
- [9]. Luiggi, N. J and Gómez, M. R. 1986. Diffusional thermoelectric power in Al-Zn alloys during pre-precipitation. Philosophical Magazine B, 53 (3): 217-231.
- [10]. Luiggi, N.; Simon, J. P. and Guyot, P. 1980. Residual resistivity of clusters in solid solutions. J. Phys. F 10 (5): 865-878.
- [11]. Binder, K. (ed). 1944. Monte Carlo Method in Statistical Physics. 1842. Library of congress cataloging-in publication data. Germany.
- [12]. Clouet, E. and Barbu A. 2007. Using cluster dynamics to model electrical resistivity measurements in precipitating AlSc alloys. Acta Materialia 55: 391-400.
- [13]. Friedel, J. 1954. Electronic structure of primary solid solutions in metals. Advances in Physics, 3 (12): 446-507.
- [14]. Sorbello, R. S. 1974. Anisotropic relaxation times for impurity scattering on the Fermi surface. J. phys. F: Metal Phys 4: 1665-1683.

- [15]. Keller, J.; Fritz, J. and Garritz, A. 1974. Cluster method multiple scattering calculations of density of states of liquid transition metals, rare earth metals and their alloys. Journal de Physique, C4:379-385.
- [16]. Avner, S. H. 1988. Introducción a la metalurgia física. 2<sup>da</sup> edición. McGraw-Hill. U.S.A.
- [17]. Luiggi N.; Simón J. P. and Guyot P. 1980. Residual resistivity during clustering in Al-Zn solid solutions. Acta Metalúrgica, 28: 1115-1122.
- [18]. Smith, R. A. 1961. Semiconductors. Cambridge University Press, Chapter V.
- [19]. Blatt, F. J. 1957. Theory of mobility of electrons in solids. In Solid State Physics: Advances in Research and Applications, Volume 4, F. Seitz and D. Turnbull (ed). Academic Press.
- [20]. Sánchez, J. M. 2001. Sistema de medida de la resistividad eléctrica a altas temperaturas y su aplicación a los compuestos  $U_{1-x}La_xPt$ . Trabajo de pregrado. Departamento de Ciencias de la tierra y Física de la materia condensada, Universidad de Cantabria, Santander.
- [21]. Harrison, W. A. 1966. Pseudopotentials in the theory of metals. General electric research laboratory. Schenectady, New York.
- [22]. Luiggi, N. J. 1982. Isotropic resistivity calculations for an inhomogeneous Al-Zn alloy. Physical Review B, 26 (10): 5480-5483.
- [23]. Luiggi, N. J. 1984. Anisotropic resistivity of Guinier-Preston zones for an Al-Zn alloy during pre-precipitation. J. Phys. F: Met. Phys: 2601-2612.
- [24]. Ashcroft, N. W., Mermin N. D. 1976. Solid states physics. Cornell University.
- [25]. Solana, Francesc Viñes. 2008. Estudios de la estructura y reactividad de superficies y nanopartículas de carburos de metales de transición. Tesis doctoral. Departamento de Química Física, Universidad de Barcelona, España.
- [26]. Gutiérrez, G. K. 2009. Estudio topológico de la densidad de carga electrónica en los intermetálicos AlTi, AlTi<sub>3</sub> y Al<sub>3</sub>Ti. Tesis de magister Scientiarum en Física. Departamento de Física, Universidad de Oriente, Cumaná.
- [27]. Kohanoff, J. 2006. Electronic structure calculations for solids and molecules. Cambridge University Press.

- [28]. Jensen, F. 2007. Introduction to computational chemistry. Second edition. John Wiley & Sons Ltd.
- [29]. Harrison, Walter A. 1970. Solid states theory. McGraw-Hill, Inc.
- [30]. Song, Jung-Hwan. 2004. Impurities in a Homogeneous Electron Gas. Thesis doctoral. Oregon State University.
- [31]. Moustakas, Aris Leonidas. 1996. Quantum Impurities in Metals. Thesis doctoral. The Department of Physics. Harvard University, Cambridge, Massachusetts.
- [32]. <http://www.accelrys.com/products/datasheets/DMol<sup>3</sup>.pdf>.  
(05/01/2012)
- [33]. Laslaz G.; Kostoez G.; Roth M.; Guyot P. and Stewart B. J. 1977. Interparticle interference in neutron small-angle scattering of Al-6.8 at% Zn during ageing at 133 °C. Physica status solidi, a (41): 577-583.
- [34]. Valera M., M. 2009 Estudio de una aleación comercial AA7075 mediante las técnicas DSC y resistividad eléctrica. Trabajo de Ascenso categoría Asociado. Universidad de Oriente. Cumaná.

## Hoja de Metadatos

### Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

<b>Título</b>	<b>Resistividad eléctrica en sistemas que contienen nanopartículas embebidas en una matriz metálica.</b>
<b>Subtítulo</b>	

#### Autor(es)

<b>Apellidos y Nombres</b>	<b>Código CVLAC / e-mail</b>	
<b>Subero Rengel Diego Armando</b>	<b>CVLA C</b>	<b>18.212.042</b>
	<b>e-mail</b>	<b>Suberoda123@gmail.com</b>

#### Palabras o frases claves:

<b>Resistividad eléctrica, Al-Zn, zonas GP nanoestructurada, Friedel, Materials Studio.</b>
---

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

### Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Física

### Resumen (abstract):

La descomposición de una aleación ocurre mediante una serie de fases que nuclean, crecen y coalescen hasta la estabilidad del material, lo que implica cambios estructurales que afectan las propiedades físicas del mismo. La resistividad eléctrica es una de las propiedades sensible al cambio estructural, de allí que se procedió a estudiar dicha propiedad en un sistema binario Al-Zn considerando la participación de los diferentes centros dispersores en la medida que estos cambios estructurales están ocurriendo. Dos métodos fueron empleados: a) El método de la ecuación de transporte de Boltzmann, tratado en la aproximación del tiempo de relajación  $\tau$ , aplicándose la regla de Matthiessen para estudiar los efectos de cada uno de los dispersores por separados en un sistema isotrópico y b) El método de los cambios de fases cuánticos  $\delta$  calculado a partir de la variación de densidad de estados (DOS) para diferentes estructuras, estas últimas obtenidas por el software comercial MATERIAL STUDIO dentro de la teoría del funcional de la densidad (DFT). Para el caso (a) se tomo como material de estudio una aleación binaria de aluminio-zinc (Al-6,8%at Zn) con una concentración interna de soluto de 0,75; obteniéndose un valor de resistividad inicial 1,6984  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  y observándose las anomalías de la resistividad asociada a la microestructura y a los bordes de las zonas GP (zonas Guinier Preston) de talla nanométrica para distintas concentraciones de zona. Estos resultados concuerdan con los expuestos en forma teórica y experimental por los reportados en las bibliografías consultadas, donde el proceso dispersivo de microestructura, contornos de zonas y empobrecimiento de la solución sólida compiten para generar una anomalía en la resistividad eléctrica. Mientras que en el caso b) se utilizó una aleación similar, en el cual la evolución estructural se introdujo mediante una supercelda donde el número de átomos de soluto presentes son variados. Bajo este esquema las curvas de resistividad asociados a los agregados atómicos de Zn, mostraron un comportamiento anómalo lo cual concuerda con lo mostrado en el primer método. En el esquema de cálculo DFT-LDA la anomalía es observada con un número de átomos de Zn de aproximadamente 20 átomos con un máximo de resistividad de 0,5576  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ , mientras que el esquema de cálculo DFT-GGA la anomalía es desplazada con un número de átomos de aproximadamente 24 átomos de Zn con un máximo de resistividad de 0,8564  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ .

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

## Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Ney José Luiggi Agreda	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input checked="" type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> J <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input checked="" type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/>
	CVLAC	4.029.742
	e-mail	nluiggi51@gmail.com
	e-mail	
Benjamín Hidalgo	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> J <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> U <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	19.738.638
	e-mail	
	e-mail	
Jesús Rodríguez	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> J <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> U <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	5.419.319
	e-mail	jrodrigu@ivic.gob.ve

Fecha de discusión y aprobación:

Año Mes Día

2012	7	18
------	---	----

Lenguaje: SPA

**Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6****Archivo(s):**

Nombre de archivo	Tipo MIME
Tesis-suberod.doc	Aplication/word

**Alcance:****Espacial:**

---

**Temporal:**

---

**Título o Grado asociado con el trabajo: Licenciado en Física**

---

**Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciatura**

---

**Área de Estudio: Física**

---

**Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado: Universidad de Oriente**

---

# Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
CONSEJO UNIVERSITARIO  
RECTORADO

CU N° 0975

Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano  
**Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ**  
Vicerrector Académico  
Universidad de Oriente  
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC N° 696/2009"**.

Leído el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.

UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
SISTEMA DE BIBLIOTECA

RECIBIDO POR *[Firma]*

FECHA 5/8/09 HORA 5:30

Comunicación que hago a usted a los fines consiguientes.

Cordialmente,

*[Firma]*  
**JUAN A. BOLAÑOS CUNDELO**  
Secretario



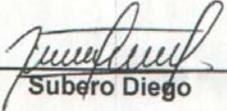
C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YGC/maruja

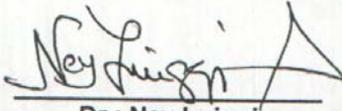
Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso- 6/6

Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicación CU-034-2009) : "los Trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario para su autorización".

Esta hoja tiene que estar personalizada por el autor (e)s



Subero Diego



Dr.: Ney Luiggi  
Asesor

Nota: Esta hoja debe ser firmada para ser anexada en el formato Digital.  
(Scanear)