

Resistividad eléctrica basada en los cambios de fases cuánticos aplicado a la aleación Al-Zn, en su etapa de pre-precipitación

Diego A. Subero

Grupo de Física de Metales, Departamento de Física
Escuela de Ciencias, Núcleo de Sucre
Universidad de Oriente
suberoda123@gmail.com
Venezuela

Ney J. Luiggi

Grupo de Física de Metales, Departamento de Física
Escuela de Ciencias, Núcleo de Sucre
Universidad de Oriente
Venezuela

Fecha de recepción: 22 - 03 - 2019 - Fecha de aceptación: 15- 04- 2019

Resumen

Se propone un esquema basado en el método de los cambios de fases cuánticos para hallar la resistividad eléctrica de una aleación Al-Zn, considerando la participación de los diferentes centros dispersores en la medida que estos cambios estructurales están ocurriendo. La densidad de estados para las diferentes configuraciones se calculó usando el

software Materials Studio, mientras que la aleación se simuló considerando una supercelda de aluminio a la cual se incorpora de manera sustitucional átomos de soluto. Bajo este esquema de cálculo la resistividad asociada a los clusters de Zn que se encuentran formando zonas GP, mostraron un comportamiento anómalo, lo cual concuerda con los datos reportados en la literatura. Esta 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 que cambian la densidad de estados según la talla particular del clusters considerado.

Palabras clave: aleación Al-Zn; resistividad eléctrica; fases cuánticos

Electrical resistivity based on the changes of quantum phases applied to Al-Zn alloy, in its pre-precipitation stage

Abstract

A scheme based on the quantum phase change method is proposed to find the electrical resistivity of an Al-Zn alloy, considering the participation of the different dispersing centers as these structural changes are occurring. The density of states for the different configurations was calculated using the Ma-

terials Studio software, while the alloy was simulated considering a supercell of aluminum to which solute atoms are substituted. Under this calculation scheme, the resistivity associated to the Zn clusters that are forming GP zones, showed an anomalous behavior, which agrees with the data reported in the literature. This anomaly is a consequence of the variation of the changes of quan-

tum phases in the Fermi level, product of the appearance of crystalline forms or clusters that change the density of states according to the particular size of the considered clusters.

Key words: Al-Zn alloy; electrical resistivity; quantum phases

Introducción

Cuando en 1980, Luiggi *et al.* se involucraron en la búsqueda de una explicación coherente de la anomalía de resistividad eléctrica que aparece en aleaciones binarias de aluminio en la etapa de pre-precipitación, lejos estaban de pensar en los verdaderos efectos que las zonas de Guinier-Preston (ZGP), partículas nano estructuradas que aparecen en la primeras etapas de la precipitación, tienen sobre las mejoras de las propiedades mecánicas de dichas aleaciones. Por ello numerosas técnicas se implementó en la obtención de microestructuras que contengan nano partículas que optimen y realcen la resistencia mecánica y la ductilidad de esos materiales. En general, la mayoría de las aleaciones de Al se descomponen formando ZGP cuyas formas dependen de la naturaleza química del aleante: esféricas en Al-Zn, Al-Mg y Al-Ag, discos en Al-Cu, bastones en Al-Mg-Zn, entre otros, las cuales al cristalizar en una nanoescala producto del refinamiento termo-mecánico de la microestructura granular mejora las propiedades mecánicas como la resistencia y la ductilidad de la aleación (Senkov *et al.*, 1998; Zhao *et al.*, 2006), mientras que a nivel electrónico este proceso de clustering en las aleaciones de Al se traduce en una anomalía de resistividad. El objetivo de este trabajo es el estudio de la resistividad eléctrica (r) en sistemas nano escalados, donde la literatura no es abundante. Clouet *et al.* en el 2007, usaron la dinámica molecular para estudiar la resistividad eléctrica (r) en una aleación AlSc, simulando el proceso de clustering; y la evaluación específica de r se realizó a través de relaciones

pre-establecidas. En este caso se retomó las ideas básicas de Luiggi *et al.* (1992) como primer método de cálculo y se incorporó otra forma de evaluación, novedosa por su aplicación, basada en la teoría de Friedel (Friedel, 1958) para determinar durante el proceso de pre-precipitación.

Metodología

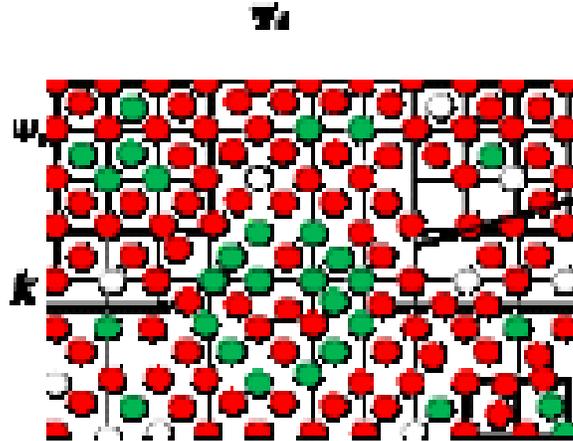
Se ha estudiado la evolución de la resistividad eléctrica de una aleación sacada de su equilibrio mediante un temple y dejándola evolucionar a temperatura ambiente. El estado microestructural pasó de un estado homogéneo sobresaturado en vacancias a un estado donde coexisten diversas fases. Para un instante dado se tiene en la 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.

Para hallar la resistividad eléctrica se aplicó el método de los cambios de fases cuánticos calculado a partir de la variación de Densidad de Estados (DOS, por sus siglas en inglés) para diferentes estructuras, estas últimas obtenidas por el software comercial MATERIALS STUDIO dentro de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus si-

glas en inglés).

Un estado microestructural hipotético de nuestro material es representado en la figura 1. En ella se muestra una aleación de matriz FCC (círculos rojos) con diferentes tipos de aglomerados de soluto (círculos verdes) y de defectos estructurales. Cada una de estas formas atómicas se constituye en centros dispersores de electrones que contribuyen a la resistividad total, según el modelo aplicado.

Figura 1 : Diagrama microestructural de un estado hipotético de una aleación binaria Al-Zn en evolución. Átomos de la matriz FCC en rojo (Al) y de soluto en verde (Zn).



Resistividad eléctrica deducida de los cambios de fases cuánticos de Friedel (Friedel, 1958)

La solución de la ecuación de Schrödinger para una partícula libre de potencial nulo, genera como solución una función de onda esférica, mientras que la misma partícula ante un potencial $V(r)$ genera una función de onda parcial, cuyo comportamiento asintótico a grandes distancias es introducido por la solución radial de dicha ecuación producto del potencial, y lo cual se traduce en la aparición entre ambas soluciones de un cambio de fase δl . De igual forma asintóticamente la función de onda que describe el sistema, en una experiencia de dispersión, se escribe como,

$$(1)$$

donde $f(\theta, f)$ representa la amplitud de scattering y está relacionada con el movimiento de la partícula dispersada y depende del potencial $V(r)$. La sección

eficaz diferencial de scattering σ se relaciona directamente con la amplitud de scattering y por lo tanto con el cambio de fase a través de la siguiente relación:

$$(2)$$

Los cambios de fase cuánticos se relacionan con la variación de densidad de estados a través de la relación de Friedel:

$$(3)$$

donde, son los cambios de fases evaluado en el nivel de Fermi, variación de la densidad de estados y el volumen respectivamente. La resistividad eléctrica en este esquema queda definida por (Song, 2004; Janot *et al.*, 1971):

$$(4)$$

donde Z es la valencia de la matriz (solvente), es el vector de onda de Fermi, n es número de impurezas por unidad de volumen en la súpercelada y N es el número de celdas unitarias consideradas en la súpercelada.

Resultados y Discusión

Supongamos la misma aleación Al-Zn, representada hipotéticamente en la figura 1. Ahora se considera que dicho material está dividido en superceldas de Al, en este caso, cada supercelda contienen 8 celdas convencionales FCC. Se propuso sustituir, en una porción o concentración C_{sc} de estas superceldas, los átomos de Al por átomos de Zn, lo cual nos generará una distribución de cluster o ZGP cuyas características electrónicas puedan ser evaluadas. Bajo este artificio estructural las densidades electrónicas de clusters de diferentes tamaños pueden ser calculadas y de allí los cambios de fases cuánticos y la resistividad eléctrica por medio de la ecuación (4). Los cálculos de densidad la abordaremos mediante la creación de una súpercelada que contiene 8 celdas de Al, con una constante de red de 8,08 Å y utilizaremos el software comercial “Materials Studio” para la simulación e interfaz gráfica de las estructuras

mediante el modulo Dmol3 (<http://www.accelrys.com/products/materials-studio/modules/dmol3.html>). Para este cálculo seleccionamos funciones bases tipo DN (doble numérica: base MIN + un segundo grupo de OA de valencia) y seleccionamos funcionales de correlación e intercambio PW (Perdew-Wang) en FDT-LDA y PW91 (Perdew *et. al.*, 1992) en FDT-GGA. El método de cálculo que se utilizó para interpolar

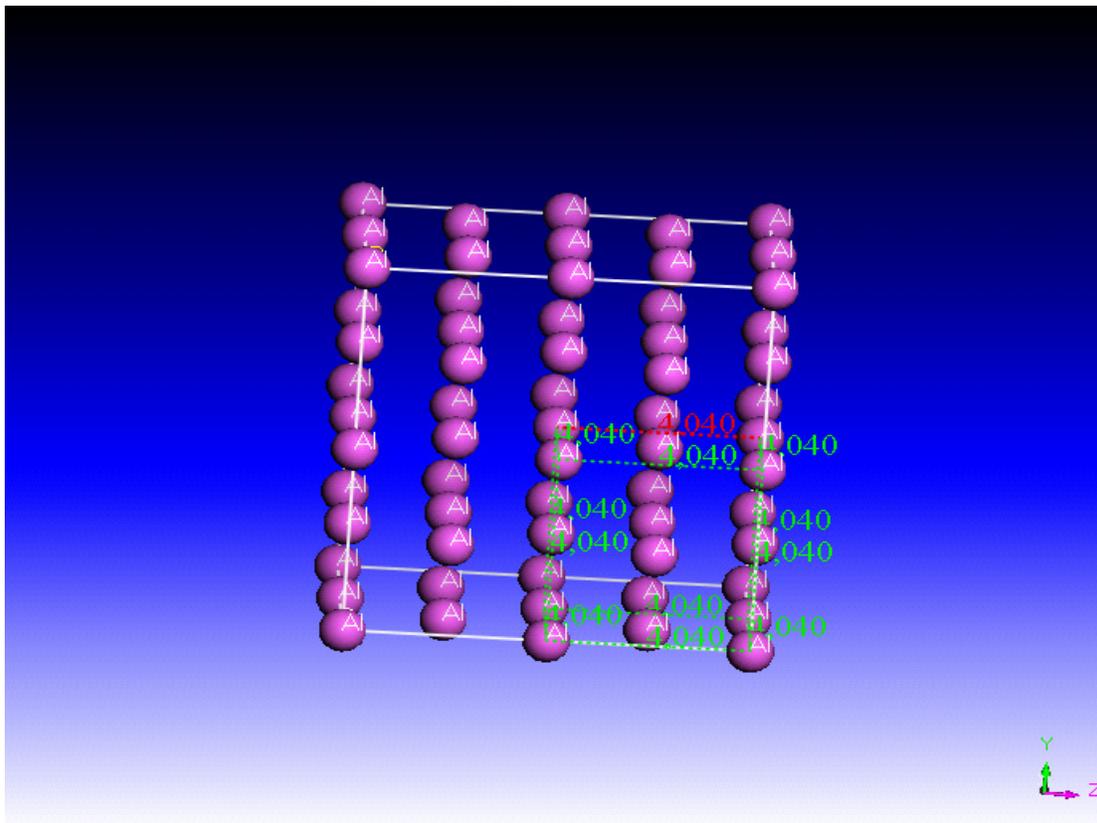
la densidad de estado, fueron los polinomios interpolantes de Lagrange utilizando el método de Aitken en el lenguaje de programación Fortran 90.

Supercelda de aluminio

En la Figura 2 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 (δ) 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 2 en función de la energía para los esquemas DFT-GGA y DFT-LDA, respectivamente.

Figura 2: Supercelda de aluminio



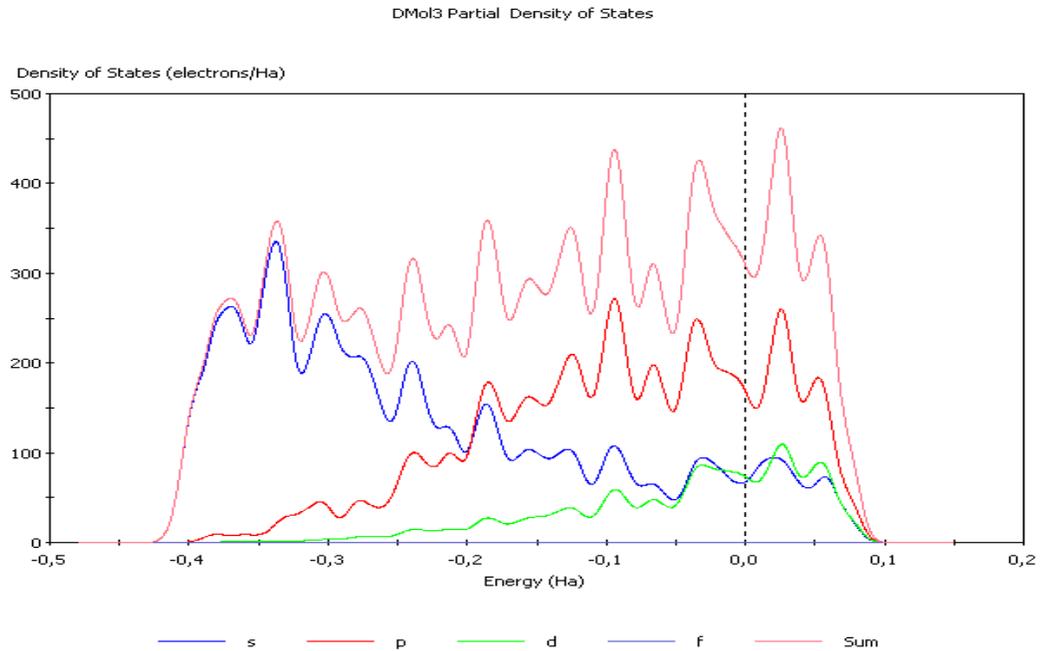
En la **figura 3** se pueden visualizar un comportamiento similar tanto en la aproximación GGA como en la LDA. Sin embargo, existe un desfase entre

ambas aproximaciones. Este desfase se debe a como cada aproximación resuelve la ecuación de Kohn-Sham. Se observa que la mayor contribución en

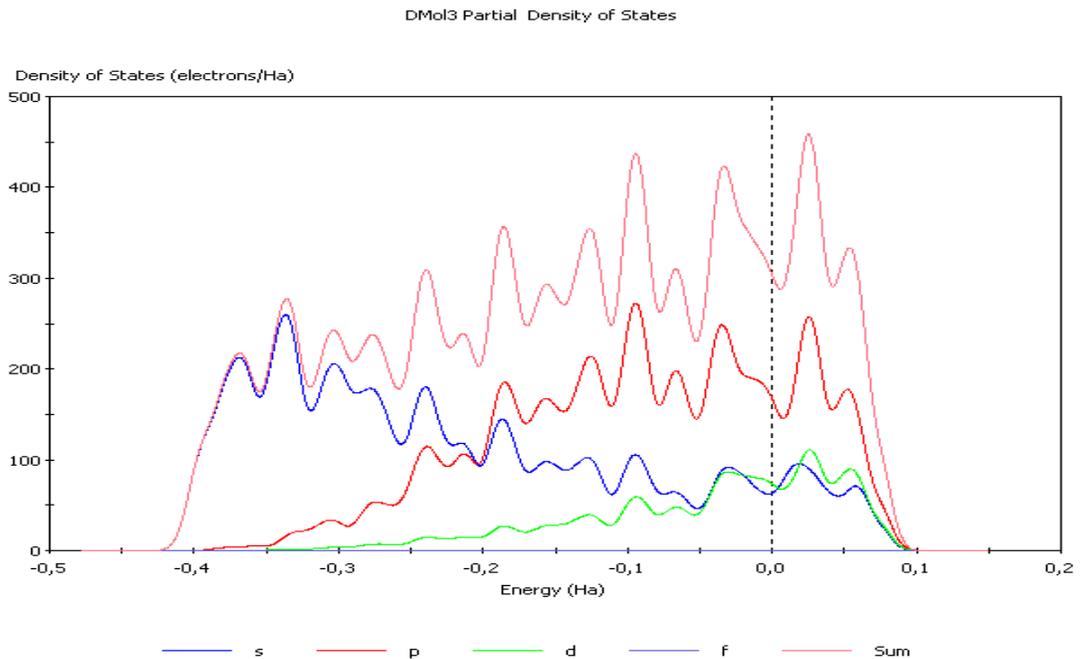
la DOS cerca del nivel de Fermi proviene de los orbitales s y p, los cuales son los electrones más externos dentro del material.

Figura 3. Densidad de estados (DOS) de la supercelda de Al: a) mediante la aproximación GGA y b) mediante la aproximación LDA en función de la energía.

a-



b-



Supercelda de aluminio con 3 átomos de zinc

En la Figura 4 se muestra una supercelda de Al con tres átomos de Zn que están sustituyendo las posiciones de los átomos de Al. En la **figura 5**

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 5**, 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 4. Supercelda de aluminio con 3 átomos de Zn.

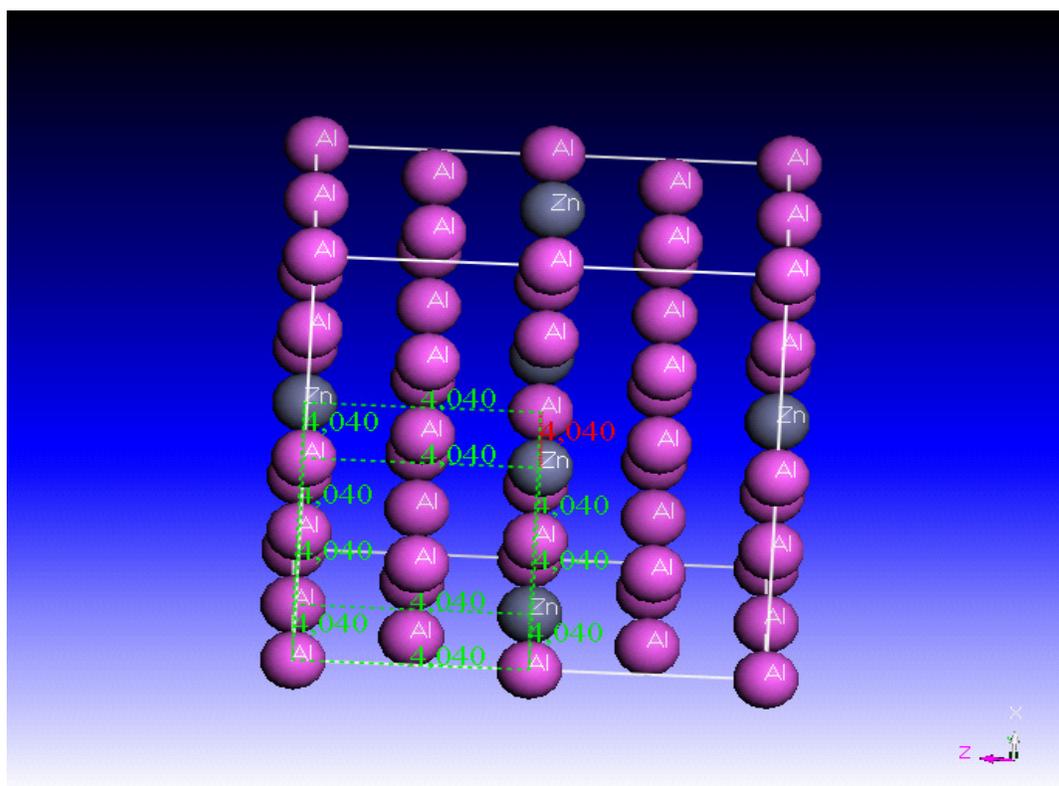
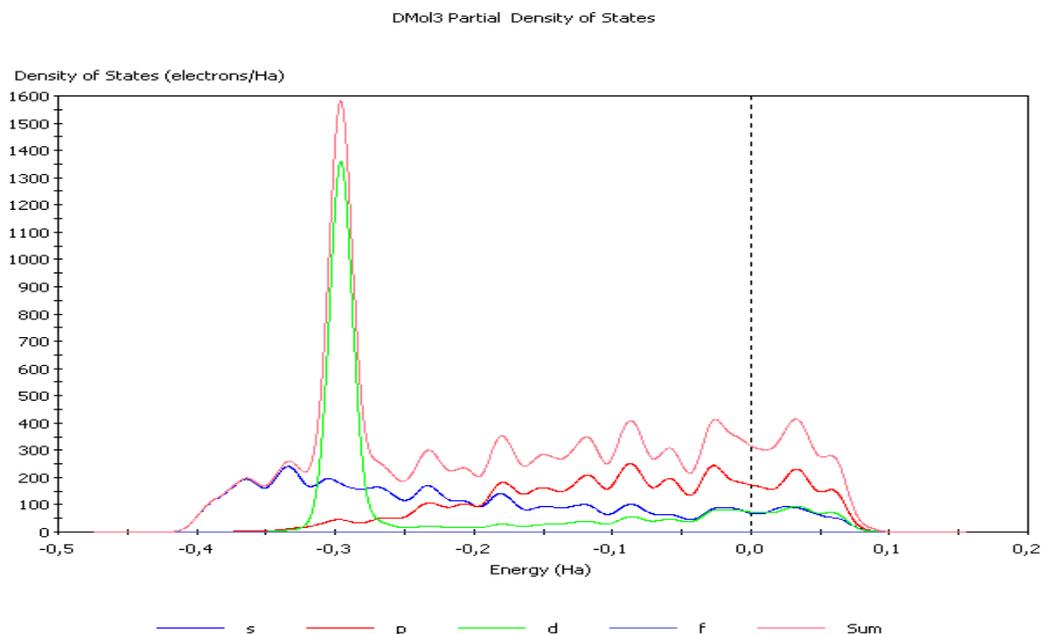
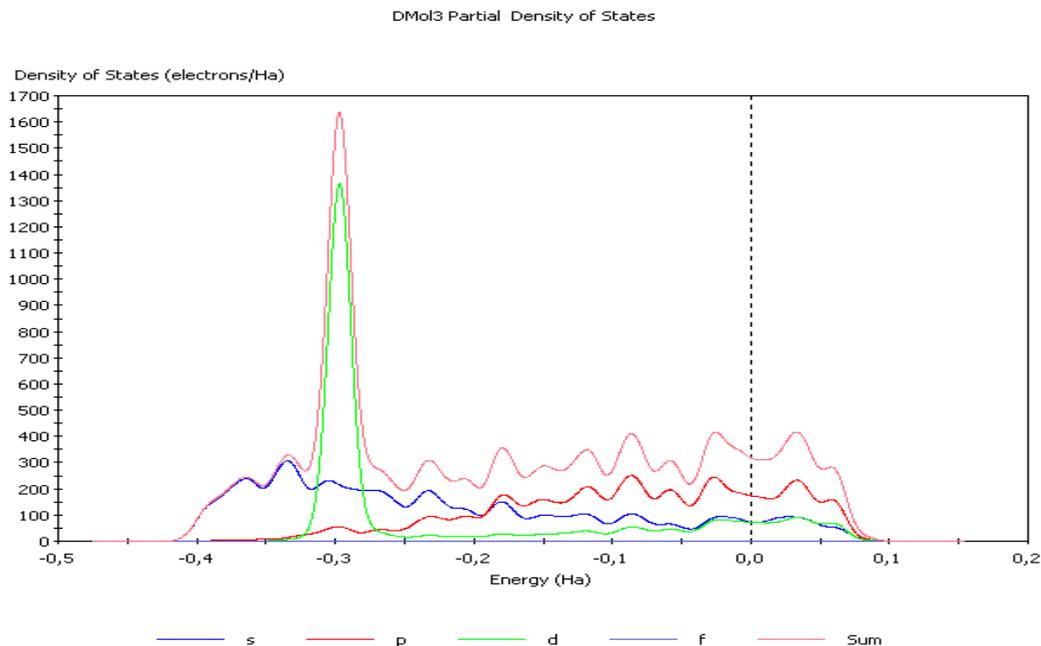


Figura 5. Densidad de estados (DOS) de la supercelda de Al con 3 átomos de Zn: a) mediante la aproximación GGA y b) mediante la aproximación LDA en función de la energía.

a-



b-



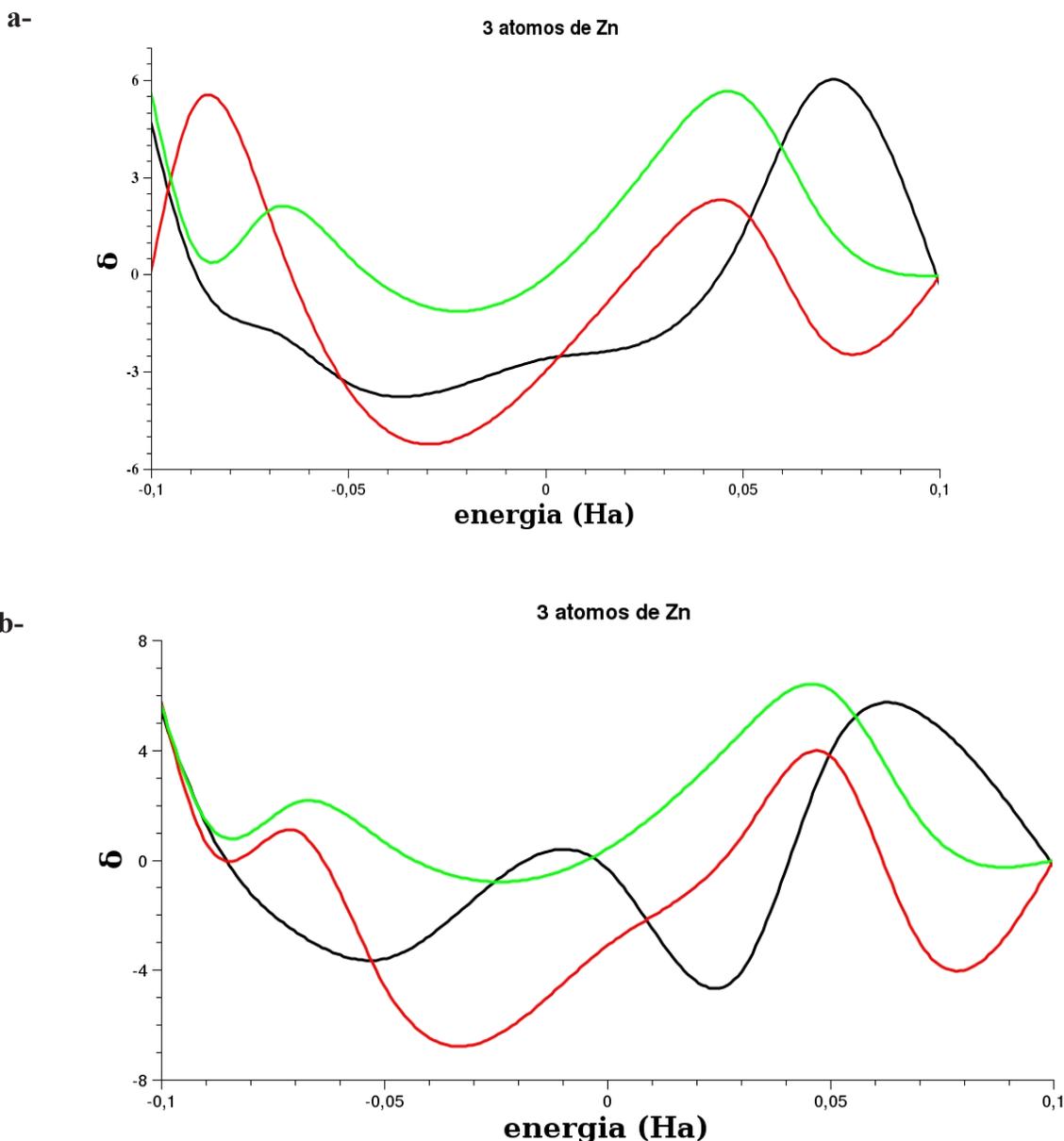
En la Figura 6 se muestran los cambios de fase cuánticos δ producidos por los átomos de impurezas de Zn en función de la energía, por medio de la aproximación GGA (6.a) y LDA (6.b).

En la Figura 6.a se muestra que la

mayor contribución en el nivel de Fermi ($E_f = 0$) la tiene los orbitales d, mientras que los orbitales s y p decrecen en magnitud. En la Figura 6.b se muestra que para energías inferiores al nivel de Fermi los cambios de fase cuánticos presentan un comportamiento parecido

al de la Figura 6.a. 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 6. Cambios de fases cuánticos de la supercelda de Al con 3 átomos de Zn: a) mediante la aproximación GGA y b) mediante la aproximación LDA en función de la energía.



Supercelda de aluminio con 31 átomos de zinc

La Figura 7 muestra una supercelda con 31 átomos de Zn sustituyendo los átomos de Al. En la Figura 8 se muestran las densidades de estados mediante

la aproximación DFT-GGA y DFT-LDA, respectivamente. En esta gráfica se observa 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 más externos de la matriz de Al.

Figura 7. Supercelda de aluminio con 31 átomos de Zn

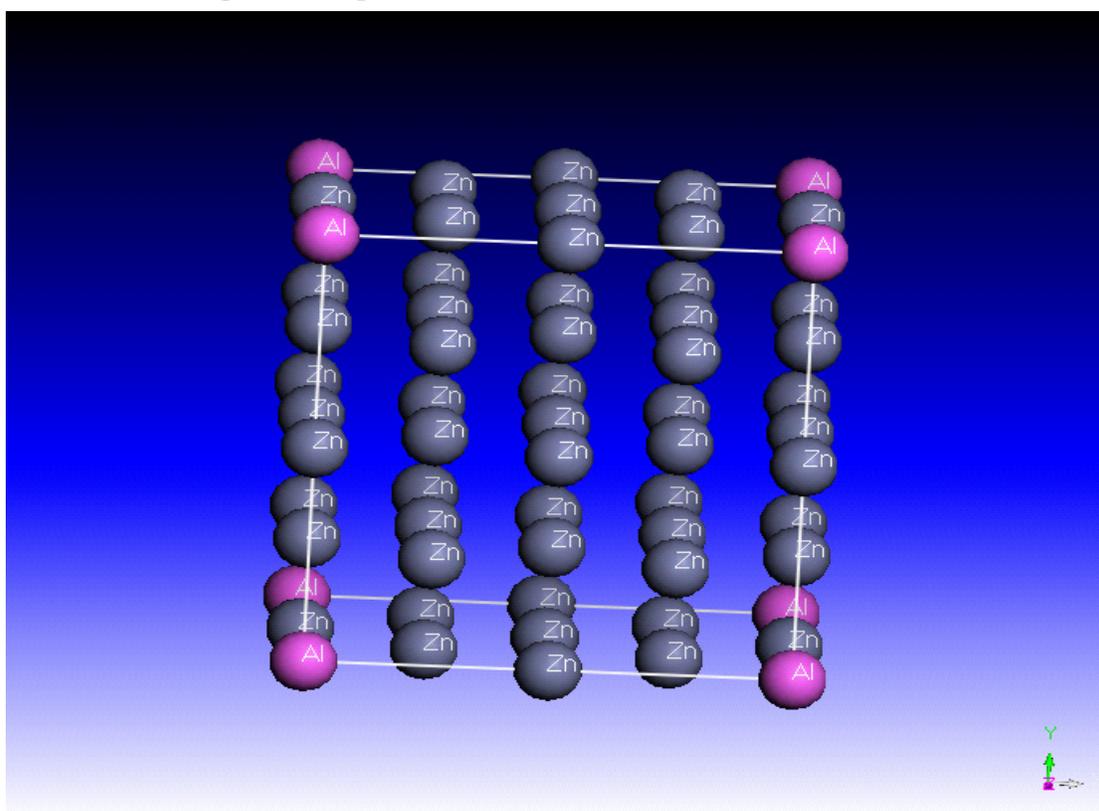
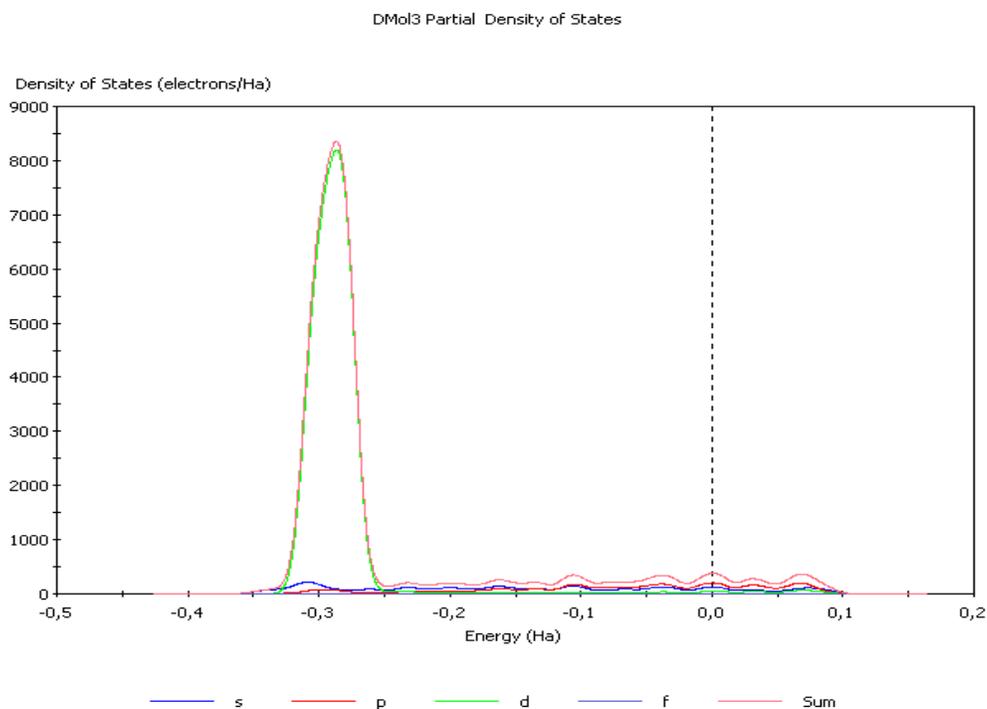
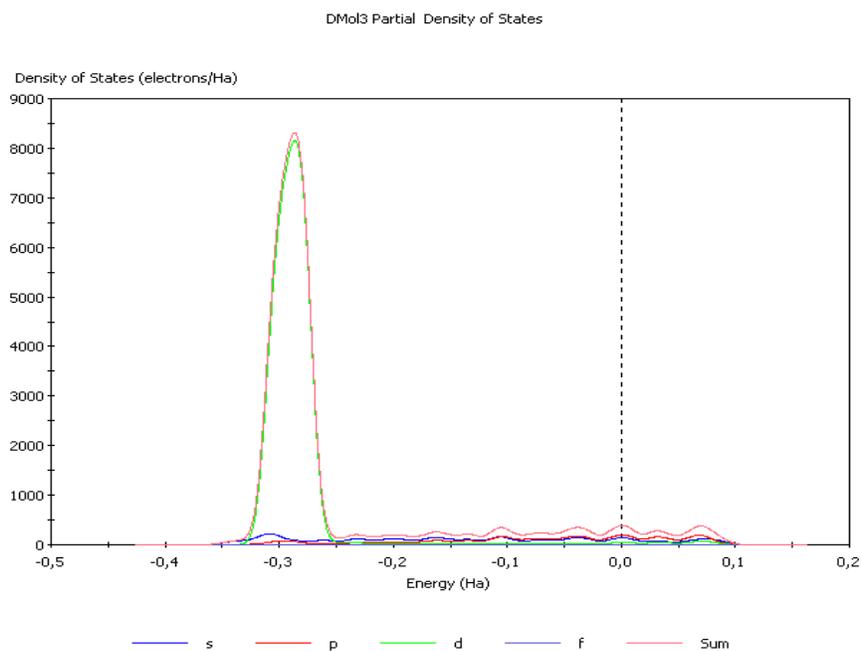


Figura 8. Densidad de estados (DOS) de la supercelda de Al con 31 átomos de Zn: a) mediante la aproximación GGA y b) mediante la aproximación LDA en función de la energía.

a-



b-

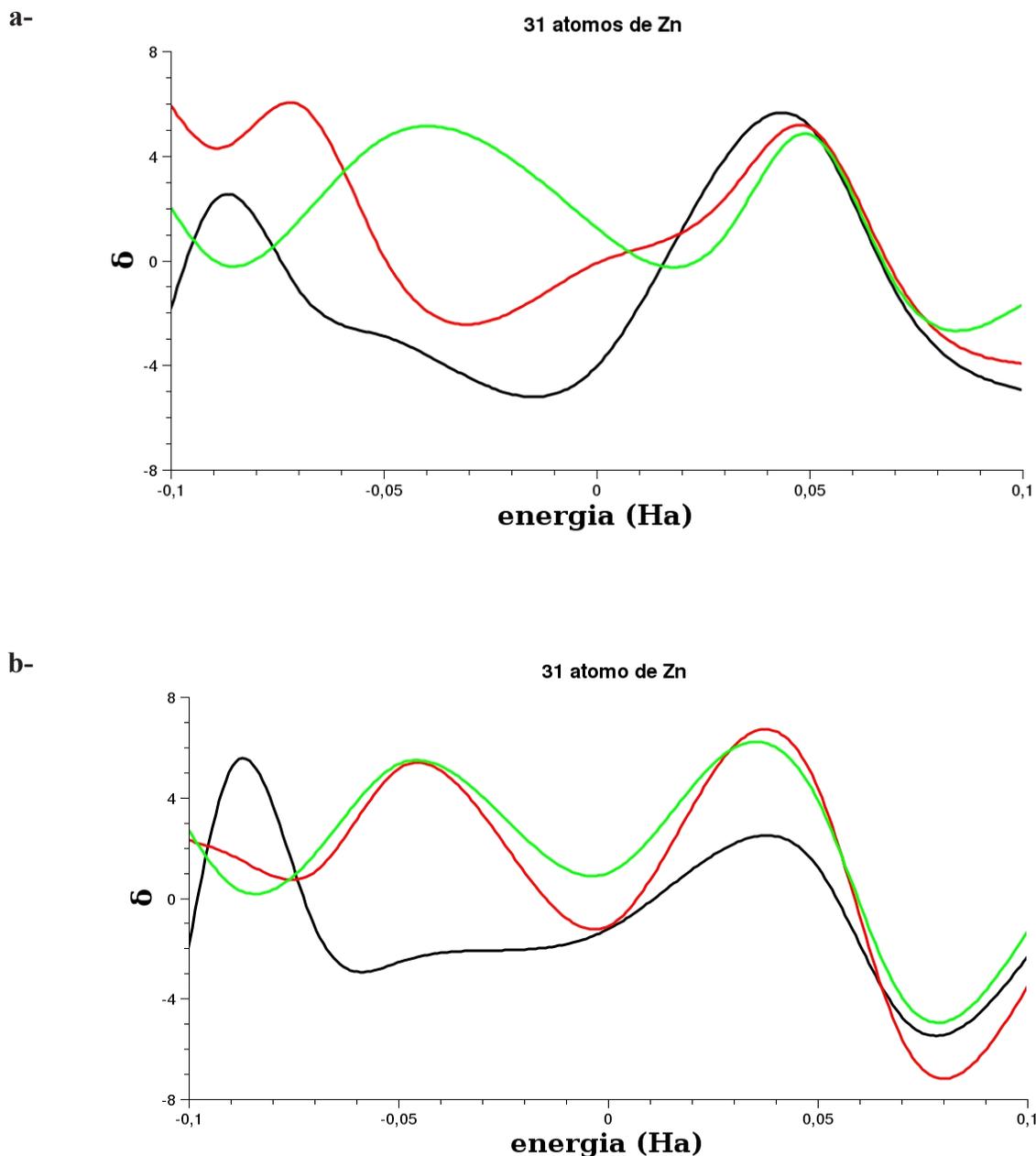


La Figura 9 muestra los cambios de fase cuánticos en función de la energía utilizando distintas aproximaciones. Tanto en la Figura 9.a como en la

Figura 9.b se puede observar que hay una variación de los cambios de fases en todo el rango de energía para ambas aproximaciones producto de la varia-

ción de la densidad de estados debidos a los átomos de Zn en la matriz de Al.

Figura 9. Cambios de fases cuánticos de la supercelda de Al con 31 átomos de Zn: a) mediante la aproximación GGA y b) mediante la aproximación LDA en función de la energía.



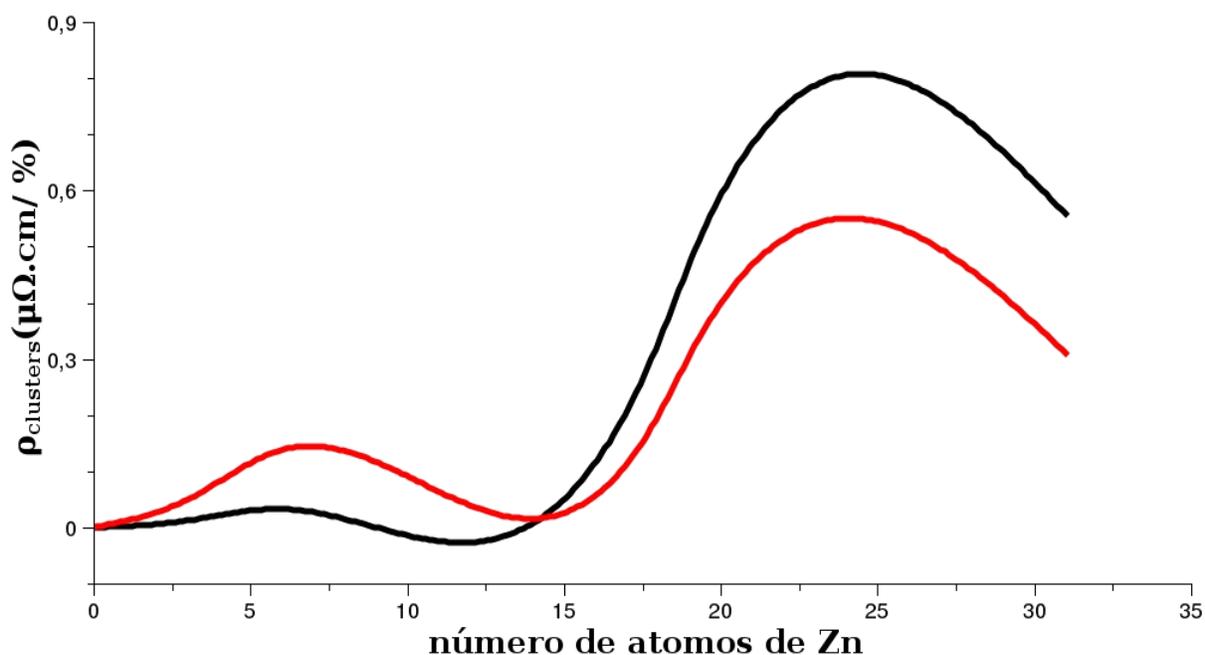
Resistividad eléctrica en función de los cambios de fase cuánticos para las aproximaciones GGA y LDA para el cluster considerado

En la Figura 10 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 δ 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 que los agregados atómicos de pequeñas talla no forman clusters reales y de allí esta fluctuación. Las curvas de resistivi-

dad eléctrica en ambas aproximaciones muestran la anomalía para un número de átomos de 25. Tal efecto se puede observar por medio del cálculo realizado a través de la ecuación de transporte de Boltzmann en forma clásica utilizando distintos parámetros de cálculo en el cual se muestra el desplazamiento de la anomalía de resistividad eléctrica.

Figura 10. Resistividad de los cluster de Zn en la matriz de Al por medio de los cambios de fase cuánticos δ mediante la aproximación de la Densidad Local (LDA) y la aproximación del Gradiente Generalizado (GGA).



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

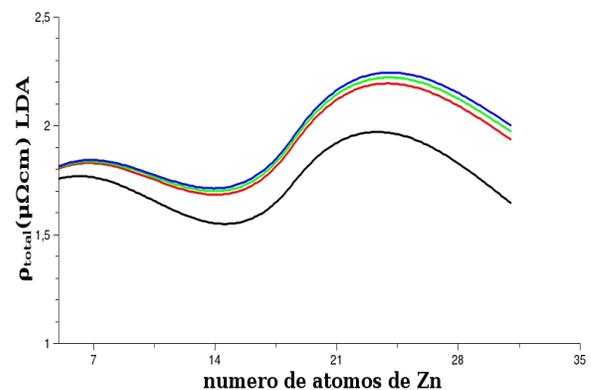
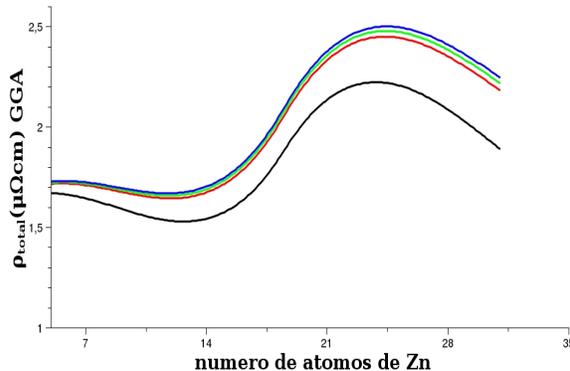
La Figura 11 muestra el efecto de la concentración de zona sobre la resisti-

vidad total en función del número de átomos de Zn mediante la aproximación GGA y LDA. Se observa que para cantidades pequeñas de Zn hay una ligera fluctuación en ambas aproximaciones, esto producto que estas cantidades de átomos dentro de la supercelda no forman aún clusters. Luego aparece una

anomalía de resistividad cuyo máximo se ubica alrededor de los 25 átomos de Zn. Se puede apreciar que, a medida que la concentración de supercelda aumenta la anomalía es desplazada hacia valores pequeños del número de átomos de Zn en el cluster.

Figura 11. Resistividad eléctrica total para un clusters de 31 átomos de Zn: a) mediante la aproximación GGA y b) mediante la aproximación LDA, variando la concentración de la supercelda C_{sc} .

a-



b- $C_{ss} = \underline{\quad} 5 \times 10^{-4} \underline{\quad} 1 \times 10^{-4} \underline{\quad} 5 \times 10^{-5} \underline{\quad} 1 \times 10^{-5}$

Conclusiones

En el esquema propuesto, la anomalía de resistividad eléctrica 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 un cambio en la 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 un cluster conteniendo 25 átomos de Zn, lo cual concuerda con las predicciones obtenidas para la anomalía de resistividad en la aleación Al-6,8%at.Zn.

Agradecimiento

Los autores agradecen el apoyo financiero de la Universidad de Oriente a través del proyecto POA 05/2009.

Referencias Bibliográficas

- Accelrys Materials Studio DMol3 module. Disponible desde internet en: <http://www.accelrys.com/products/materials-studio/modules/dmol3.html>
- Clouet E. and Barbu A. (2007). Using cluster dynamics to model electrical resistivity measurements in precipitating AlSc alloys. *Acta Materialia*, 55: 391-400.
- Friedel J. (1958). The electronic structure of magnetic transition metallic materials. *Nuovo Cimento*, 7: 287-311.
- Janot C., Gerl M., Grilhé J. and Caisso J. (1971). *Propriétés électroniques des métaux et alliages*. Masson & Cie.
- Luiggi N.; Simón J. P. and Guyot P. (1980). Residual resistivity during clustering in Al-Zn solid solutions. *Acta Metalúrgica*, 28: 1115-1122.
- 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.
- Perdew J. P. and Wang Y. (1992). Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46: 6671-6687.
- Senkov O. N., Fores F. H., Stolyarov V. V., Valiev R. Z. and Liu J. (1998). Effect of deformation on corrosion of Al-Mn alloys. *NanoStructured Materials*, 10: 691-698.
- Song J. H. (2004). *Impurities in a Homogeneous Electron Gas*. PhD Thesis. Oregon State University.
- Zhao Y.H., Liao X.Z., Cheng S., Ma E. and Zhu Y.T. (2006). Simultaneously increasing the ductility and strength of nanostructured alloys. *Advanced Materials*, 18. 2280-2283.