

# RESISTIVIDAD ELECTRICA DEL CIRCONIO Y ALEACIONES DE Zr-Sn EN FUNCION DE LA TEMPERATURA.

L.Roberti\*, D.Arias\*,

Gerencia Desarrollo, Departamento Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica,  
Avenida del Libertador 8250, 1429, Buenos Aires.

La resistividad eléctrica del circonio en función de la temperatura presenta el efecto de saturación, concepto introducido por Fisk. Wiesmann propuso un modelo de resistencias en paralelo para explicar fenomenológicamente la resistividad eléctrica de los compuestos tipo A-15. Gantmakher, basándose en el modelo anterior, asoció una de las resistencias a los electrones tipo "s" y la otra a los electrones "d". Schiller, en 1987, siguiendo la idea de Allen de desarrollo de la conductividad eléctrica en serie de potencias de  $a/l$  ( $a$ : distancia interatómica,  $l$ : camino libre medio del electrón), propuso un modelo de resistencias en paralelo corregido por un término exponencial, cuyos parámetros dan cuenta de las dispersiones elástica e inelástica.

Se discute la aplicación del modelo de Schiller a la resistividad del Zr y aleaciones de Zr-Sn: 0.5; 1.2; 1.3; 1.9; 2.4; 3.4; 5.5; 6.3; 7.6; 10.8 y 14.9 %at Sn, con distinto contenido de impurezas, obtenidas (en nuestro grupo) en trabajos anteriores.

## INTRODUCCION

De acuerdo con la teoría de Bloch-Grüneisen, la resistividad eléctrica de un metal,  $\rho(T)$ , es proporcional a la temperatura para  $T \gg \theta_D$ , temperatura de Debye.

Numerosos autores han observado que esta relación no se cumple para metales con alta resistividad. Fisk y Webb han llamado a esta tendencia de la resistividad a altas temperaturas: saturación.

Hasta el presente este fenómeno no ha sido explicado, sin embargo se han realizado numerosos intentos de interpretación teórica.

Se observa frecuentemente que el coeficiente " $\alpha$ " de la resistividad eléctrica con la temperatura presenta valores negativos:

$$\alpha = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT} < 0$$

En algunas aleaciones es  $\alpha < 0$  sólo en un rango de temperaturas muy restringido, en otras sobre un rango amplio, por ejemplo en el  $Ti_3Al$  entre 80 y 1100 K y en aleaciones de Zr-0 [1], o en otros materiales, sobre todo el rango de temperaturas. También se observa frecuentemente  $\alpha < 0$  en láminas delgadas.

Mooij [2] encontró una relación entre  $\rho$  y  $\alpha$ , utilizando un gran número de materiales. No observó  $\alpha$  negativo para resistividades por debajo de

100  $\mu\Omega\text{cm}$  mientras que por encima de 150  $\mu\Omega\text{cm}$  no encontró casi ningún  $\alpha$  positivo. Posteriores trabajos han ido dando al valor 150  $\mu\Omega\text{cm}$  el sentido de límite universal entre  $\alpha$  negativos y positivos.

En un trabajo mucho más reciente, Tsuei [3] recopiló más de 500 datos de la literatura para materiales amorfos y cristalinos, en forma de láminas delgadas o muestras masivas. Representando  $\alpha$  en función de  $\rho$ , para valores de  $\alpha$  entre -5 y  $4 \cdot 10^{-4}/\text{K}$ , observó que  $\rho_c$ , valor de  $\rho$  para  $\alpha \approx 0$ , podía variar entre 30 y 400  $\mu\Omega\text{cm}$ , de modo que el signo de  $\alpha$  no estaría determinado sólo por la resistividad. Además observó que el desorden, aparentemente, no favorecería los  $\alpha$  negativos.

Como se mencionó anteriormente, Fisk y Webb [4] introdujeron el concepto de saturación de la resistividad eléctrica, para describir el comportamiento de compuestos superconductores de metales de transición, incluyendo los compuestos de estructura tipo A-15 de alta temperatura crítica. Para tratar de entender cualitativamente la saturación reflataron el criterio de Ioffe-Regel que dice que no es posible que el camino libre medio de los electrones,  $l$ , sea menor que las distancias interatómicas,  $a$ . Estos autores concluyeron que estos materiales presentan un apartamiento tal de la linealidad que, a altas temperaturas, el camino libre medio del electrón satura a un valor límite que corresponde al espacio interatómico.

Wiesmann [5], tomando la idea de Fisk y Webb, supuso que podía describir  $\rho(T)$  por dos

\* Investigador CNEA

resistividades competitivas: una  $\rho_{ideal}$  y un valor límite dado por  $\rho_{m\acute{a}x}$  o  $\rho_{sat}$ . De esta forma, expresé la resistividad como dos resistencias en paralelo:

$$\frac{1}{\rho(T)} = \frac{1}{\rho_{ideal}(T)} + \frac{1}{\rho_{m\acute{a}x}}$$

Usando la fórmula de Kubo-Greenwood, apropiada para  $l \approx a$ , Mott y otros calcularon:  $\sigma_{sat} = 1/\rho_{sat}$ , obteniendo casi el mismo resultado. Para  $a=4\text{\AA}$ ,  $\rho_{sat} = 500 \mu\Omega\text{cm}$ , mientras que experimentalmente  $\rho_{sat}$  se encuentra entre 100 y 300  $\mu\Omega\text{cm}$ .

Gurvitch [6] generalizó la fórmula de Mott para una concentración electrónica  $n$ :  $\rho_{sat} = 1.29 \cdot 10^{18}/n^{2/3} \cdot a \mu\Omega\text{cm}$ .

Gantmakher y Kulesko [7] midieron la resistividad de cintas amorfas recristalizadas de Cu-60%atZr, Cu-40%atZr y Cu-35%atZr. Basándose en el modelo de dos resistencias en paralelo de Wiesmann, los autores sugieren que  $\rho(T)$  se podría escribir como:

$$\frac{1}{\rho(T)} = \frac{1}{\rho_s(T)} + \frac{1}{\rho_d(T)}$$

donde  $\rho_s = \rho_o + \alpha_s \cdot T$ , estaría asociada a los electrones  $s$  con valores  $\rho_o$  y  $\alpha_s$  correspondientes al rango de bajas temperaturas y  $\rho_d$  a los electrones  $d$  y se podría escribir:  $\rho_d = \rho_{sat} - \alpha_d \cdot T$ . Para la aleación Cu<sub>0.65</sub> · Zr<sub>0.35</sub>,  $\rho_{sat} = 400 \mu\Omega\text{cm}$  y  $\alpha_d = 0.15 \mu\Omega\text{cm/K}$ .

Según Allen y Chakraborty [8], hay un modo muy sencillo en el que la ecuación de resistencias en paralelo puede provenir de la teoría microscópica. Para ello, según los autores, se debe suponer: primero que  $\sigma$  solo depende del parámetro  $a/l$ , y en segundo lugar que  $\sigma(a/l)$  se puede representar por una serie de potencias de  $a/l$ . Si esto es así, la predicción de la teoría microscópica tomará la forma:

$$\sigma = \sigma_{min} \left[ \left( \frac{a}{l} \right)^{-1} + \sum_{n=0}^{\infty} c_n \left( \frac{a}{l} \right)^n \right]$$

donde los  $c_n$  son coeficientes adimensionales. El primer término:  $\sigma_{min} \cdot (l/a)$  es  $\sigma_{TSB}$  (TSB: teoría semiclásica de Boltzmann) que contiene la parte de  $\sigma$  que diverge cuando  $l \rightarrow \infty$ . Las correcciones a la teoría de Boltzmann están en los términos de orden superior en  $a/l$ . Si  $a/l$  es muy pequeño se pueden ignorar las correcciones y la teoría de

Boltzmann es correcta. Esta ecuación se reduce a la ecuación de resistencias en paralelo si se mantienen dos condiciones:

$$c_0 \approx 1$$

$$\sum_{n>0} c_n \left( \frac{a}{l} \right)^n \ll 1$$

Schiller [9], siguiendo el desarrollo de  $\sigma$  en serie de potencias introducido por Allen, se pregunta si es posible extender la fórmula de resistencias en paralelo para describir el coeficiente  $\alpha < 0$ . Con esta idea supone que  $a \approx l$  para conductores de alta resistividad y que los coeficientes  $c_n$  (para  $n > 0$ ) son distintos de 0. Con estas hipótesis  $\sigma$  se puede escribir:

$$\sigma = \sigma_{min} \left[ \left( \frac{a}{l} \right)^{-1} + 1 + \left( \frac{a}{l} \right) \sum_{m=0}^{\infty} c_{m+1} \left( \frac{a}{l} \right)^m \right]$$

el tercer término daría una dependencia adicional de  $\sigma$  con la temperatura. Proponiendo sin demostración (*ansatz*) para los coeficientes que restan:

$$c_{m+1} = (-1)^m \Gamma \frac{\chi^m}{m!}$$

la suma de la serie infinita se puede reemplazar por una exponencial:

$$\sigma = \sigma_{sat} \left[ \left( \frac{a}{l} \right)^{-1} + 1 - \left( \frac{a}{l} \right) \Gamma \exp(-\chi a/l) \right]$$

usando  $a/l = \sigma_{sat} / \sigma_{TSB} = \rho_{TSB} / \rho_{sat}$ , resulta para  $\rho$ :

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_{TSB}} + \frac{1}{\rho_{sat}} \left[ 1 - \Gamma \frac{\varphi_{TSB}}{\varphi_{SAT}} \exp(-\chi \varphi_{TSB} / \varphi_{SAT}) \right]$$

Schiller utilizó los resultados experimentales de Mooij [2] para aleaciones de Ti-Al. Para las aleaciones hasta el 11% at, la  $\rho(T)$  de la teoría semiclásica de Boltzmann fue descrita por una recta:

$$\rho_{TSB} = \rho_0 + \tilde{a} T = \rho_0 + \rho_{IN}$$

cuyos parámetros estimó de los datos experimentales.

Schiller propone las siguientes expresiones analíticas para los parámetros de ajuste:

$$\Gamma \left( \frac{\rho_{IN}}{\rho_{sat}} \right) = e^{(1-c \rho_{IN}/\rho_{sat})}$$

$$c = \frac{\rho_{sat}}{\rho_{IN}} \frac{T}{\Delta}, \Delta = 8163K$$

$$\chi \left( \frac{\rho_0}{\rho_{sat}} \right) = \left[ 1,139 + 1,251 \left( \frac{\rho_0}{\rho_{sat}} \right) - 0,055 \left( \frac{\rho_0}{\rho_{sat}} \right)^2 + 0,383 \left( \frac{\rho_0}{\rho_{sat}} \right)^3 \right] e^{(-\rho_0/\rho_{sat})}$$

Por un lado  $\Gamma$  muestra la dependencia de la interacción electrón-fonón (dispersión inelástica) con la T y por el otro lado,  $\chi$  representa una dependencia adicional de la dispersión debida a impurezas (dispersión elástica) en la resistividad residual.

Schiller destaca el hecho que en el modelo de resistencias en paralelo, la resistividad de saturación y  $\tilde{a}$  están sobreestimadas y que en casos como estos, donde las resistividades residuales pueden ser pequeñas, es esencial el término de corrección que contiene  $\Gamma$  y  $\chi$ , tomando parámetros  $\rho_0$  y  $\tilde{a}$  estimados de resultados experimentales. A través de estos parámetros, la dispersión elástica y la dispersión inelástica contribuyen de manera diferente a la resistividad eléctrica.

## RESULTADOS

En la fig. 1 se presentan las curvas de  $\rho$  vs T para todas las aleaciones de Zr-Sn. Para poder compararlas, cada curva ha sido normalizada al valor correspondiente a 1113 K. Como se puede observar en la figura, a medida que aumenta la concentración de Sn, incrementando la temperatura la resistividad tiende a un valor constante y a partir de la aleación Zr-6%at Sn,  $\rho(T)$  en vez de alcanzar un valor constante, alcanza un máximo.

Para los ajustes se utilizaron los valores de  $\rho$  en función de la temperatura obtenidos en ciclos de calentamiento, desde temperatura ambiente hasta la temperatura de transformación  $\alpha \rightarrow (\alpha+\beta)$ , a una velocidad de 2 a 4°C/min, normalizados respecto

al valor máximo.

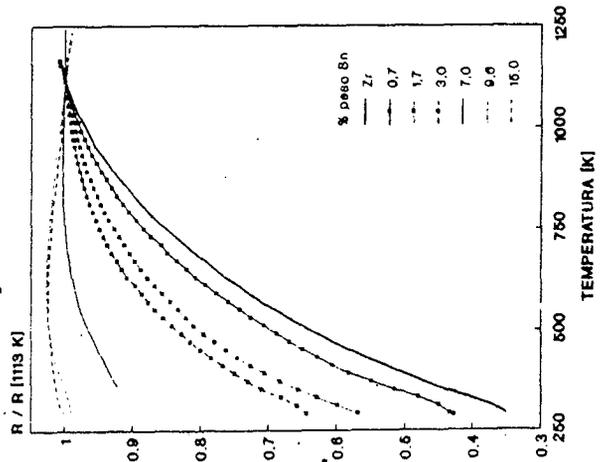
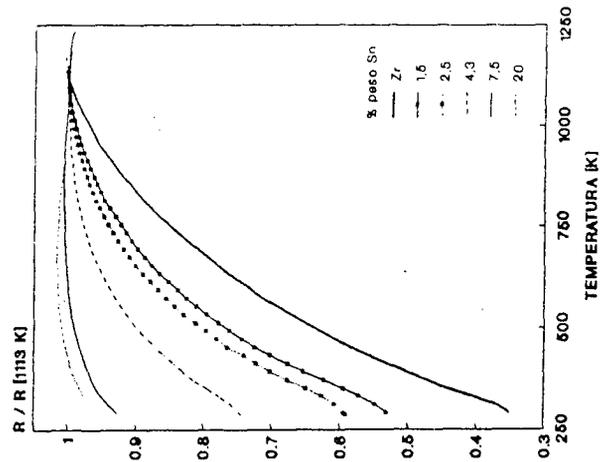


Figura 1: resistividad en función de la temperatura para el Zr y aleaciones de Zr-Sn.

Se calculó el coeficiente de correlación,  $R^2$ , y el coeficiente de desviación porcentual, %desv.

Se ajustaron los resultados experimentales siguiendo el modelo de Schiller. La  $\rho_{TSB}$  se calculó como  $\rho_{TSB} = a+bt$ , utilizando los coeficientes a y b de un ajuste con el polinomio de tercer grado y  $\rho_{sat}$ ,  $\Gamma$  y  $\chi$  se usaron como parámetros de ajuste.

Los parámetros y los coeficientes de correlación obtenidos para las distintas aleaciones se detallan en la Tabla 1 y Fig.2.

Mat	$\rho_{SAT}$	$\Gamma$	$\chi$	$\rho_{TSB}$ (0K)	$R^2$	% des
Zr	1,0015	0,616	0,5651	-0,2843	0,9992	1,23
0,8	1,2717	0,887	1,0588	-0,1640	0,9995	0,77
1,2	1,3333	1,426	1,4367	-0,0661	0,9995	0,51
1,4	1,3921	2,032	1,8545	0,0203	0,9995	0,34
2,0	1,3960	2,449	1,8320	0,0747	0,9985	0,78
2,3	1,4031	2,956	2,1069	0,1472	0,9989	0,46
3,5	1,3901	4,120	2,1149	0,3332	0,9982	0,39
5,0	1,3394	6,257	2,2671	0,6760	0,9976	0,13
6,0	1,2660	6,490	2,1866	0,7664	0,9815	0,28
7,6	0,9708	4,591	1,5492	0,8415	0,9732	0,19
10,5	0,8792	4,436	1,4390	0,9013	0,9559	0,22
16,0	1,3490	8,449	2,5668	0,8000	0,8902	0,27

Tabla 1: Parámetros de ajuste

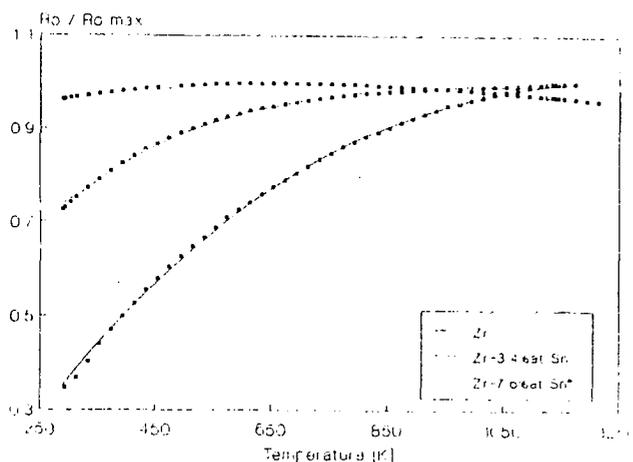


Figura 2: Ajuste para tres de las aleaciones

## CONCLUSIONES

El modelo de resistencias en paralelo propuesto por Wiesmann no alcanza para explicar las curvas que presentan un máximo en la resistividad y un coeficiente  $\alpha < 0$ .

La modificación del modelo de resistencias en paralelo sugerida por Gantmakher puede dar cuenta del comportamiento de todas las curvas, con un ajuste relativamente bueno.

El modelo propuesto por Schiller, basado en un desarrollo de la conductividad eléctrica, en términos de la relación  $a/l$ , con una suposición, bastante fuerte, que los términos del desarrollo co-

responden a los coeficientes del desarrollo en serie de una función exponencial en  $a/l$ , parecería ser el más general de los modelos y permite un buen ajuste de todas las curvas.

Sin embargo, en todos los casos, sería necesario disponer de valores experimentales a bajas temperaturas, dado que las extrapolaciones son una gran fuente de error.

## REFERENCIAS

- [1] T.M.Giam y F.Claisse, J.Nucl. Mat., 34, 325-331, 1970.
- [2] J.H.Mooij, Phys.Status Solidi A 17, 521-530, 1973.
- [3] C.C.Tsuei, Phys. Rev. Letters, Vol.57, N.15, 1943-1946, 1986.
- [4] Z.Fisk y G.W.Webb, Phys. Rev. Lett., Vol.36, N° 18, 1084-1086, 1976.
- [5] H.Wiesmann, M.Gurvitch, H.Lutz, A.Ghosh, B.Schwartz, M.Strongin, P.B.Allen y J.W.Halley, Phys.Rev.Lett., V 38, 782-785, 1977.
- [6] M.Gurvitch, Phys.Rev.B, Vol.24, N° 12, 7404-7407, 1981.
- [7] V.F.Gantmakher y G.I.Kulesko, Solid State Comm., Vol.53, N°3, 267-268, 1985.
- [8] P.B.Allen y B.Chakraborty, Phys.Rev.B, Vol.23, N° 10, 4815-4827, 1981.
- [9] W.Schiller, Phys. stat. sol. (b), 143, K47-K52, 1987.