

VARIACION TERMICA DE LA RESISTIVIDAD
ELECTRICA EN NUEVOS MATERIALES METALICOS:
COMPUESTOS DE TIERRAS RARAS Y
ALEACIONES AMORFAS

JESUS RODRIGUEZ FERNANDEZ

Memoria presentada para optar
al grado de doctor en Ciencias
Físicas.

Santander, 16 de marzo de 1987

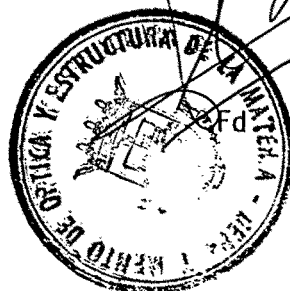
UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

JOSE CARLOS GOMEZ SAL, Profesor Titular de Física de la
Materia Condensada de la Facultad de Ciencias de la Universidad de
Cantabria

INFORMO: Que el trabajo que se presenta en esta memoria,
"VARIACION TERMICA DE LA RESISTIVIDAD ELECTRICA EN NUEVOS MATERIALES
METALICOS: COMPUESTOS DE TIERRAS RARAS Y ALEACIONES AMORFAS", ha
sido realizado bajo mi direccion en el Departamento de Optica y
Estructura de la Materia de esta Facultad de Ciencias.

Este trabajo constituye la Tesis con la que D. JESUS
MARIA RODRIGUEZ FERNANDEZ opta al grado de Doctor en Ciencias,
Sección de Físicas y cumple las condiciones exigidas.

Santander 12 de Abril de 1987



J.C. Gómez Sal

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento:

Al Profesor D. Jose Carlos Gómez Sal por las muchas horas dedicadas, su perfecta dirección y sobre todo porque ha sabido, a la vez que inculcarme los conocimientos científicos adecuados para realizar este trabajo, brindarme su amistad.

Al Laboratorio Louis Neel de Grenoble, por haber puesto a nuestra disposición sus instalaciones, tanto para la fusión de las muestras, como para la realización de las medidas complementarias; y en particular al Profesor Damien Gignoux por su excelente disposición e interés demostrado en esta colaboración.

Al Profesor Jose Manuel Barandiarán, de la Universidad del País Vasco, por habernos proporcionado las cintas amorfas así como el estímulo y ayuda recibidos.

A todos los compañeros de Departamento, tanto de la Facultad de Ciencias, como de la E.U. de Ingeniería Técnica Industrial por su incondicional ayuda.

A Guillermina López y Araceli Dañobeitia por el interés con el que han mecanografiado la presente memoria.

A Merce, Sandra y en especial a mis padres.

**VARIACION TERMICA DE LA RESISTIVIDAD ELECTRICA EN NUEVOS MATERIALES METALICOS:
COMPUESTOS DE TIERRAS RARAS Y ALEACIONES AMORFAS**

INTRODUCCION..... 1

CAPITULO I : TECNICAS EXPERIMENTALES

1.1.- Técnicas experimentales utilizadas	9
1.1.1.- Fusión de muestras.....	9
1.1.2.- Electroerosión.....	10
1.1.3.- Difracción de rayos X.....	12
1.1.4.- Medidas de imanación.....	13
1.1.5.- Difracción de neutrones.....	13
1.2.- Técnicas de medida de resistividad.....	13
1.2.1.- Métodos convencionales con contactos	14
1.2.2.- Métodos de compensación o comparación ...	20
1.2.3.- Otros métodos.....	21
1.3.- Tipos de contactos con la muestra.....	22
1.3.1.- Contactos por presión.....	22
1.3.2.- Contactos por soldadura.....	23
1.3.3.- Contactos por fusión puntual.....	23
1.3.4.- Otros.....	23
1.4.- Elección de nuestro sistema de medida.....	24

CAPITULO 2: RESISTIVIDAD ELECTRICA EN MATERIALES METALICOS CRISTALINOS Y AMORFOS: ASPECTOS GENERALES

2.1.- Introducción.....	27
2.2.- Regla de Matthiessen.....	30
2.3.- Resistividad residual.....	32
2.4.- Resistividad fonónica.....	32
2.5.- Resistividad magnética.....	36
2.6.- Resistividad en amorfos metálicos.....	46

CAPITULO 3: INFLUENCIA DE LA GEOMETRIA DE LA MUESTRA Y DE LA POSICION DE LOS CONTACTOS SOBRE LAS MEDIDAS DE RESISTIVIDAD

3.1.- Introducción.....	49
3.2.- Solución analítica.....	51
3.3.- Solución numérica.....	54
3.3.1.- Características generales del método de elementos finitos.....	55
3.3.2.- Planteamiento del problema.....	56
3.3.3.- Desarrollo matemático del método.....	58
3.4.- Resultados y discusión.....	65
3.4.1.- Muestras isótropas.....	65
3.4.2.- Muestras anisótropas.....	69
3.5.- Conclusiones	78

CAPITULO 4: DESCRIPCION Y PUESTA A PUNTO DEL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

4.1.- Dispositivo experimental.....	83
4.1.1.- Objetivos experimentales	83

4.1.2.- Descripción del sistema experimental.....	86
4.1.2.1.- Sistema criogénico.....	86
4.1.2.2.- Sistema dedo frío-portamuestras	88
4.1.2.3.- Dispositivo de medida.....	89
4.1.3.- Condiciones de medida.....	92
4.1.4.- Automatización de las medidas.....	95
4.2.- Primeros resultados de comprobación	98
4.2.1.- LaPt Y $\text{LaNi}_{0.7}\text{Pt}_{0.3}$	98
4.2.2.- Cintas amorfas Meglass	99
4.2.3.- Compuesto $\text{Y}_3\text{Rh}_2\text{Si}_2$	100

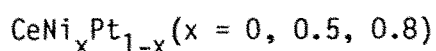
CAPITULO 5.- COMPUESTOS RPt (R = La, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho y Er)

5.1.- Antecedentes.....	103
5.1.1.- Cristalografía	103
5.1.2.- Propiedades magnéticas	104
5.2.- Medidas de resistividad	111
5.2.1.- Resultados experimentales	111
5.2.2.- Determinación de las resistividades fonónicas y magnéticas	114
5.2.3.- Análisis de los efectos del campo cristalino	119
5.2.4.- Efectos de orden a corta distancia	127
5.2.5.- Análisis a partir de la ley de De Gennes	129
5.3.- Discusión final y conclusiones	135

CAPITULO 6: COMPUESTOS RNi_2Si_2 (R = La, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm)

6.1.- Antecedentes	137
6.1.1.- Cristalografía	137
6.1.2.- Propiedades magnéticas	140
6.2.- Medidas de resistividad	140
6.2.1.- Resultados experimentales.....	141
6.2.2.- Determinación de las resistividades fonónicas y magnéticas.....	147
6.3.- Medidas de imanación y difracción de neutrones ...	151
6.4.- Relación entre la resistividad y las estructuras magnéticas	156
6.5.- Discusión final y conclusiones	162

CAPITULO 7: EFECTOS DE LA SUSTITUCION DE Ce POR La EN LOS COMPUESTOS



7.1.- Antecedentes	165
7.2.- Compuestos $Ce_yLa_{1-y}Pt$ y $Ce_yLa_{1-y}Ni_{0.5}Pt_{0.5}$	170
7.2.1.- Estudio cristalográfico	170
7.2.2.- Medidas de resistividad	172
7.2.3.- Medidas magnéticas	176
7.2.4.- Discusión	179
7.3.- Compuestos $Ce_yLa_{1-y}Ni_{0.8}Pt_{0.2}$ (y = 0, 0.1, 0.35, 0.5, 0.7 y 1)	184
7.3.1.- Estudio experimental	184
7.3.2.- Discusión final y conclusiones	189

CAPITULO 8: COMPUESTOS AMORFOS $[\text{Co}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_x]_{75} \text{Si}_{15}\text{B}_{10}$

8.1.- Antecedentes195
8.2.- Medidas de resistividad196
8.3.- Análisis de los resultados198
 8.3.1.- General198
 8.3.2.- Bajas temperaturas202
 8.3.3.- Altas temperaturas206
8.4.- Discusión y conclusiones207

COMENTARIOS FINALES209

APENDICE: PROGRAMAS UTILIZADOS EN LA REALIZACION DE ESTA MEMORIA.....211

REFERENCIAS219

INTRODUCCION

La ciencia y la tecnología de materiales trata tanto de la obtención de los mismos como de la adquisición de conocimientos que nos permitan relacionar su composición, estructura y procesado con aquellas propiedades que los hacen aptos para las mas diversas aplicaciones.

Aunque los aspectos científico y tecnológico no son facilmente separables, podemos decir que el objetivo principal de la parte científica es alcanzar un conocimiento mas profundo del comportamiento microscópico de los materiales y de la influencia que su microestructura ejerce sobre las propiedades macroscópicas.

Para comprender el gran auge de la ciencia de los materiales en los últimos años, debemos recordar que cualquier desarrollo tecnológico está basado sobre la explotación apropiada de las propiedades de los materiales, y que por lo tanto, el desarrollo de nuevos materiales con propiedades cuidadosamente escogidas es esencial para el progreso de diversos sectores claves de la tecnología.

El estudio sistemático de los materiales elimina la necesidad de considerarlos individualmente y permite, a través de un conocimiento básico de principios estructurales y comportamientos físicos anticipar, al menos cualitativa y, a veces, cuantitativamente, las propiedades y características de nuevos materiales de interés científico y

tecnológico.

De la importancia que tiene la ciencia de los materiales, da prueba la prioridad que se está dando en los países avanzados a todos los programas relacionados con ella, y en concreto en lo que a nosotros nos concierne a la obtención de nuevos compuestos y al estudio de las propiedades físicas (estructurales, magnéticas, de transporte y ópticas) de los mismos.

Entre los materiales que en los últimos años han sido objeto de un gran interés se encuentran los compuestos a base de tierras raras. Sus múltiples aplicaciones industriales⁽¹⁻⁶⁾, entre las que se pueden citar la fundición del acero y del magnesio⁽²⁾, el almacenamiento de hidrógeno⁽³⁾, transductores de sonido subacuático ... etc, han contribuido al desarrollo de este tipo de compuestos. Sin embargo, han sido sus sorprendentes propiedades magnéticas las que les han dado el impulso definitivo. En concreto los compuestos intermetálicos tierras raras metales de transición están jugando un papel importante dentro de los denominados materiales magnéticos duros. Una de las aplicaciones mas importantes dentro de este campo es la producción de imanes permanentes⁽⁵⁻⁶⁾. El primero de los imanes permanentes, producido gracias a una investigación exhaustiva, fue el SmCo_5 ; recientemente se ha comercializado otro imán aún mas potente el NEOMAX 35, y que es una aleación de Nd-Fe-Bo ($\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{Bo}_{10}$). La actualidad, mas recientemente, nos muestra la carrera de los superconductores, donde parece que los óxidos de La e Y con Cu, son candidatos a presentar muy altas temperaturas superconductoras. Estos avances han sido posibles gracias al estudio sistemático, tanto experimental como teórico, que se está realizando en los compuestos intermetálicos de tierras raras.

El interés científico de los compuestos de tierras raras es bien conocido por todos aquellos relacionados con el magnetismo. No obstante señalemos que debido a las peculiares características de las tierras raras (capa incompleta 4f que se va llenando a lo largo de la serie) han sido posibles grandes logros en la comprensión de los fenómenos magnéticos, entre los que podemos citar el estudio exhaustivo del magnetismo localizado (paramagnetismo, teorías de Van Vleck), la evidencia experimental de las teorías de Neel sobre el ferrimagnetismo, antiferromagnetismo, etc, y ultimamente todo lo referente a los comportamientos magnéticos anómalos que se ponen de manifiesto en algunas tierras raras (valencias intermedias, redes Kondo, fermiones pesados, e incluso la aparición de superconductividad en algunos compuestos ternarios⁽⁷⁾).

Señalemos que este tipo de materiales han venido siendo estudiados desde hace algunos años por parte de nuestro grupo en la Universidad de Cantabria.

Otro tipo de materiales de gran interés tecnológico, y que son objeto de especial atención en los últimos años, son los materiales amorfos metálicos⁽⁸⁻¹⁰⁾.

Los vidrios o amorfos metálicos se caracterizan por tener una estructura desordenada, sin periodicidad traslacional. Para poder obtenerlos a partir de líquidos metálicos, se necesitan unas velocidades de enfriamiento muy rápidas, que impidan la ordenación de los átomos. Los amorfos metálicos así obtenidos son estudiados debido a sus interesantes propiedades tecnológicas, como alta tensión de

fractura, gran resistencia a la corrosión, variación casi nula de la resistividad con la temperatura o excelente comportamiento como material magnético blando. Por otra parte, las propiedades magnéticas y de transporte en sistemas desordenados necesitan aún nuevas medidas experimentales y formalización de teorías que den cuenta de los fenómenos observados, siendo por tanto un campo abierto y de gran interés científico.

De entre los vidrios metálicos señalaremos los constituidos por metales de transición y metaloides (TM-M), que contienen aproximadamente un 80% de Fe, Co o Ni, siendo el otro elemento B, C, Si, P o Al. El carácter isotrópico de estos compuestos hace que tengan pequeñas coercitividades y pérdidas por histeresis, así como una permeabilidad alta, todas propiedades importantes para ser aplicados como materiales magnéticamente blandos. El material amorfo de este tipo más comercializado en la actualidad es el METGLAS 2826 ($\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$), fabricado por la Allied Chemical.

Estos compuestos, en la actualidad estudiados bajo diferentes aspectos en varios laboratorios del país, son también objeto de nuestro interés desde hace aproximadamente dos años, sobre todo en lo referente a la resistividad eléctrica.

La incorporación de nuestro grupo al estudio experimental, en la propia Universidad de Cantabria, de estos tipos de compuestos metálicos, requería la apertura de nuevas técnicas a parte de las ya existentes (fundamentalmente dedicadas al estudio de las propiedades ópticas de compuestos iónicos). La colaboración que con el Laboratorio Louis Neel de Grenoble se mantiene desde hace ya largos años nos supone

un fácil acceso a las técnicas mas avanzadas, como muy bajas temperaturas, campos magnéticos intensos, difracción de neutrones, etc. Por tanto en nuestro laboratorio es conveniente comenzar por poner a punto aquellas técnicas básicas de análisis que nos permitan un conocimiento de los materiales y en su caso nos indiquen la conveniencia o no de completar el estudio con otras técnicas.

En la Universidad de Cantabria se contaba con un generador de rayos X con difractómetro de polvo, que nos permite el análisis cristalográfico de las muestras. Por otra parte desde el año 83 disponemos de un criostato de ciclo cerrado con el que se pueden obtener temperaturas entre 10 y 300 K.

De las técnicas básicas que generalmente se utilizan en este tipo de compuestos, como las medidas de resistividad, efecto Hall termopotencia...; hemos elegido la de resistividad en base a su a priori mayor facilidad experimental y a que, de los resultados obtenidos por este método, se consigue una gran información respecto a muy diversos fenómenos físicos. Con objeto de poder poner a punto esta técnica, se solicitó una ayuda a la CAICYT que nos fue concedida en el año 84.

La presente memoria comprende la descripción del método experimental y el análisis de los resultados que se han obtenido en diferentes series de muestras, suponiendo por tanto la visión global del trabajo realizado en base a dicho proyecto.

El capítulo 1 lo dedicamos a los diferentes métodos sobre medidas de resistividad que aparecen en la literatura, discutiendo las razones

que nos han llevado a elegir uno determinado. Una visión general de las teorías básicas referentes a la resistividad en metales y aleaciones, que nos servirán de base para análisis posteriores mas concretos, se presenta en el capítulo 2.

Un tema que nos preocupaba en principio era la relación entre la resistividad deducida a partir de las medidas experimentales por el metodo usual y la resistividad real. Ambas pudieran ser muy distintas dependiendo de la geometría de las muestras...Con objeto de profundizar en este tema hemos llevado a cabo diversos cálculos que presentamos en el capítulo 3.

El capítulo 4 está dedicado a la descripción del sistema experimental utilizado. También se presentarán las primeras medidas obtenidas y que nos han servido para comprobar el buen funcionamiento y la bondad de nuestro dispositivo experimental.

La elección de las diferentes series de muestras que hemos estudiado se ha tratado de hacer para poner de manifiesto la capacidad del análisis de la resistividad en el estudio de diversos problemas de actualidad en la física de materiales. Así el estudio de las series RPt, capítulo 5, nos permite analizar la influencia de la interacciones de canje y campo cristalino en el comportamiento magnético.

Los compuestos RNi_2Si_2 , capítulo 6, antiferromagnéticos, nos sirven de base para intentar un análisis de la relación entre resistividad y estructuras magnéticas.

En el capítulo 7 se presentan los resultados obtenidos mediante la

sustitución de Ce por La en los compuestos $CeNi_xPt_{1-x}$, que son unos de los pocos ferromagnéticos con comportamiento Kondo que se conocen. Este análisis nos ha permitido profundizar en el estudio de las teorías referentes al "efecto Kondo", "valencias intermedias" y "fermiones pesados" que aparecen en algunas tierras raras anómalas, especialmente el Ce.

El último capítulo, 8, está dedicado al análisis de la resistividad en materiales amorfos, en concreto la serie $[Co_{1-x}(Fe_{0.5}Ni_{0.5})_x]_{75}Si_{15}Bo_{10}$, discutiendo los resultados obtenidos.

Cada uno de estos últimos capítulos estará estructurado de modo que tras una revisión histórica de los resultados anteriores referentes a las muestras estudiadas, se presentan los resultados obtenidos por nosotros, así como otras experiencias complementarias que hemos realizado, siguiendo con el análisis, discusión y conclusiones particulares en cada caso.

En las últimas páginas de esta memoria trataremos de establecer una reflexión general respecto al total del trabajo y su proyección futura. Por último en el apéndice comentaremos brevemente los programas utilizados.

CAPITULO 1

TECNICAS EXPERIMENTALES

En el trabajo que hemos realizado se han utilizado diferentes técnicas experimentales para el estudio de nuestras muestras. En el presente capítulo expondremos en una primera parte la totalidad de las técnicas con las que hemos tenido relación para llevar a cabo nuestro estudio; como son: preparación de las muestras, difracción de rayos X y neutrones, medidas de imanación y bajas temperaturas. En la segunda parte se expondrán las diversas técnicas que hemos encontrado en la literatura para medir la resistividad, discutiendo al final cual de estos métodos será el que se adapta mejor a nuestras necesidades y posibilidades. La descripción de nuestro dispositivo experimental se llevará a cabo en un capítulo posterior (capítulo 4).

1.1.- TECNICAS EXPERIMENTALES UTILIZADAS

1.1.1.- Fusión de muestras

Los compuestos de tierras raras estudiados, los hemos preparado mediante la fusión de los elementos constituyentes en proporción estequiométrica en un horno de inducción de crisol refrigerado y atmósfera inerte (argón), con el dispositivo del Laboratorio Louis Neel de Grenoble. Se evita de este modo, al producirse una cierta levitación en la muestra,

Los problemas de contaminación con los crisoles, siendo además fácilmente controlable el estado de la mezcla fundida. Con un enfriamiento rápido hemos obtenido generalmente muestras policristalinas de unos 10 gr. de producto y formas variadas. En la fig. 1.1 se muestra una fotografía del horno utilizado en el momento de una fusión.

Las cintas amorfas han sido preparadas por enfriamiento rápido mediante un rodillo "single roller quenching method"⁽¹¹⁾. Un esquema del dispositivo se muestra en la fig. 1.2. Con esta técnica se consigue un enfriamiento desde el estado líquido lo suficientemente rápido como para que la muestra se solidifique en estado desordenado, obteniendo cintas de aproximadamente 0.5 mm x 20 μ m de sección. Las cintas amorfas que hemos estudiado provienen del laboratorio de Magnetismo de la Universidad Complutense o del "Department of Electrophysics of the Technical University" de Dinamarca.

1.1.2.- Electroerosión

Para poder medir la resistividad eléctrica de las muestras cristalinas es necesario obtener paralelepípedos de reducido tamaño. Esto se ha conseguido mediante cortes por la técnica de electroerosión, con un equipo del Laboratorio Louis Neel de Grenoble. El corte se efectúa debido a la fusión local que produce un fino hilo de cobre deslizándose continuamente sobre la muestra con velocidad uniforme, y estableciendo una diferencia de potencial muy grande respecto a esta. El hilo va penetrando lentamente en la muestra a razón de aproximadamente 1 mm cada media hora. Todo el conjunto está sumergido en benceno.

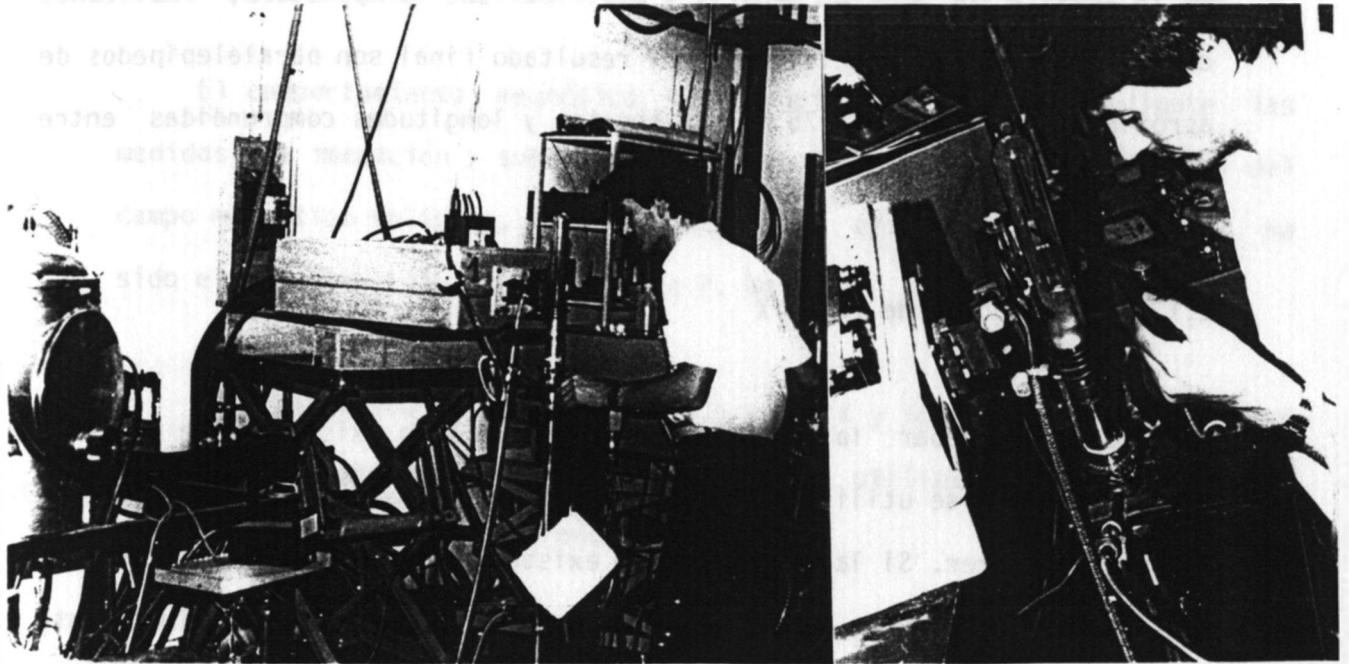


FIGURA 1.1

Vista del horno utilizado en la preparación de las muestras durante la fusión de una de ellas. (Lab. Louis Neel).

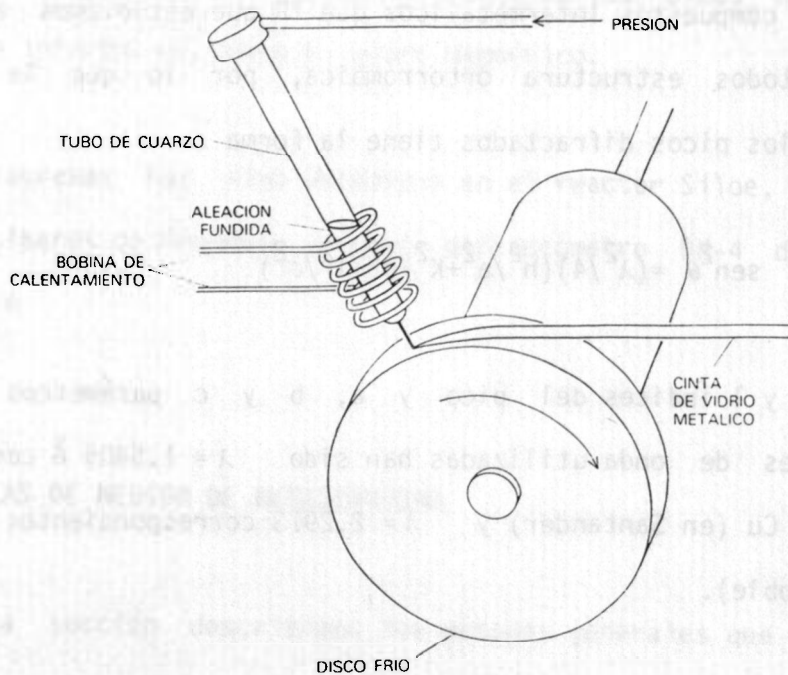


FIGURA 1.2

Esquema del dispositivo utilizado para producir cintas amorfas mediante rodillo "single roller quenching method"

Este método tiene la ventaja que no produce tensiones ni deformaciones en la muestra que podrían dañarla y modificar sus propiedades, realizando cortes con mucha precisión. El resultado final son paralelepípedos de aproximadamente $1.75 \times 1.75 \text{ mm}^2$ de sección y longitudes comprendidas entre 5 mm y 13 mm.

1.1.3.- Difracción de rayos X

Para comprobar la pureza de las muestras y la existencia de una sola fase cristalina se utilizan la difracción de rayos X, normalmente diagramas de Debye-Scherrer. Si las únicas rayas existentes son la de la fase en cuestión, se estima en menos de un 2% la presencia de fases próximas. Este método también nos permite la determinación de los parámetros de malla, aunque otro método más sensible para este fin es el de difractor de polvo con goniómetro con el que también se pueden calcular las intensidades de los picos.

Los compuestos intermetálicos que TR que estudiamos en esta memoria tienen todos estructura ortorrómbica, por lo que la ley de Bragg que cumplen los picos difractados tiene la forma

$$\text{sen}^2 \theta = (\lambda^2/4)(h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2) \quad (1.1)$$

con h, k y l índices del pico y a, b y c parámetros de malla. Las longitudes de onda utilizadas han sido $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ correspondientes al tubo de Cu (en Santander) y $\lambda = 2.2913$ correspondientes al tubo de Cr (en Grenoble).

1.1.4.- Medidas de imanación

El comportamiento magnético macroscópico se estudia mediante las medidas de imanación y susceptibilidad, en función de la temperatura y del campo magnético aplicado. El método utilizado en nuestros compuestos ha sido el de extracción axial debido a P. Weiss.

Las temperaturas varían entre 1.5 y 300 K y los campos son producidos por bobinas superconductoras. El dispositivo utilizado ha sido el del Laboratorio Louis Neel de Grenoble.

1.1.5.- Difracción de neutrones

La difracción de neutrones es el método experimental más potente y en muchos casos el único, para la determinación de estructuras magnéticas. Se fundamenta en la interacción entre el espín $1/2$ del neutrón y los momentos magnéticos. Cuando estos últimos están ordenados los picos de difracción nos darán la información sobre el orden magnético.

Los diagramas han sido obtenidos en el reactor Siloe, del Centro de Estudios Nucleares de Grenoble y en el difractor DN-4 del Institute Laue-Langevin

1.2.- TECNICAS DE MEDIDA DE RESISTIVIDAD

En esta sección describimos los métodos generales que se han venido utilizando para la medida de la resistividad, no solo en metales sino también en semiconductores y aislantes. Algunos de los libros clásicos que

tratan este tema⁽¹²⁻¹⁵⁾ los dividen en dos tipos, los que utilizan corriente continua (DC) y los que utilizan corriente alterna (AC); aunque en realidad la mayoría de ellos se pueden utilizar con los dos tipos de corriente cambiando unicamente, en muchos casos, aquellos elementos del dispositivo experimental que trabajan en DC por otros que lo hagan en AC. Nosotros daremos una relación de los métodos sin seguir esta clasificación y haciendo hincapié en aquellos mas importantes. Expondremos también las diferentes soluciones que comunmente se han venido utilizando para efectuar los contactos entre los cables de medida y la muestra. Por último señalaremos el método elegido para nuestras medidas y los motivos de su elección.

1.2.1.- Métodos convencionales con contactos

Con esta denominación englobaremos todos aquellos métodos en los que para la determinación de la resistividad se necesita conocer la intensidad de corriente I que atraviesa la muestra y la diferencia de potencial V entre dos puntos de la misma separados una distancia L . Si la muestra se supone homogénea e isótropa con una sección A , la resistividad se expresa como

$$\rho = (V/I) (A/L) \quad (1.2)$$

El montaje mas trivial, llamado método directo (figura 1.3), no es utilizable para muestras de poca resistividad (metálicas y en algún caso semiconductores), pues la medida englobaría también las resistencias de contacto, en algunos casos del mismo orden de magnitud que la de la muestra.

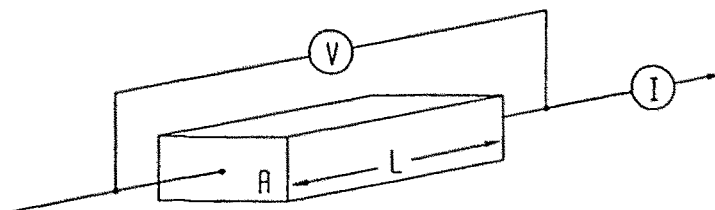


FIGURA 1.3

Disposición para la medida de la resistividad por el método directo

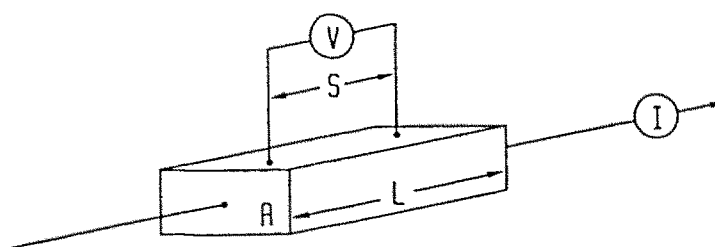


FIGURA 1.4

Disposición para la medida de la resistividad por el método de las dos puntas

Estos efectos se pueden eliminar mediante el uso de una sonda de dos puntas (fig. 1.4) entre las cuales se mide el potencial V .

Las restricciones de medida son que la intensidad debe ser lo suficiente baja como para evitar calentamientos en la muestra, el voltímetro debe tener una alta impedancia y las puntas del potencial estar situadas suficientemente lejos de los contactos de intensidad. También se recomienda que la sección máxima no debe ser mayor que $1/3$ de la longitud de la muestra y que las medidas se hagan en el centro de la barra.

Un problema surge cuando los electrodos no son contactos puntuales y el área de contacto es comparable en diámetro a la distancia S . En este caso el valor mas preciso para la distancia entre electrodos sera la distancia entre los centros mejor que la distancia mas cercana entre electrodos.

Aunque este método es mas ampliamente utilizado en DC, también se puede utilizar en AC. Cuando se utiliza en DC es aconsejable cambiar el sentido de la corriente y tomar el valor de V como la media de los dos sentidos, con objeto de eliminar, tanto como sea posible, errores debidos a efectos termoeléctricos y a inhomogeneidades en el interior de la muestra.

El método de las cuatro puntas fue usado por primera vez en 1916 para medir la resistividad del suelo y se conoce en los textos geofísicos como el método de Werner. Actualmente es la técnica mas usada en la industria de los semiconductores. El método no es destructivo, aunque sin embargo, los contactos pueden dañar ciertos materiales cuando se aplica una presión en las puntas excesiva.

Todos los electrodos, tanto los de corriente como los de potencial, son contactos puntuales, normalmente montados sobre portamuestras especiales. Esta colocación suele permitir un test rápido de la resistividad mediante una aplicación simple de las cuatro puntas sobre la muestra.

La geometría usual es colocar los cuatro electrodos en línea (fig. 1.5); la intensidad pasa a través de las dos sondas exteriores y el potencial se mide entre las interiores. Para muestra semiinfinitas, es decir, cuando la distancia entre sondas es pequeña comparada con la dimensión menor de la muestra y ninguna de las sondas está demasiado próxima a los extremos de la muestra, la resistividad vale.

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot \frac{2\pi}{\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_2} - \frac{1}{s_1+s_2} - \frac{1}{s_2+s_3}} \quad (1.3)$$

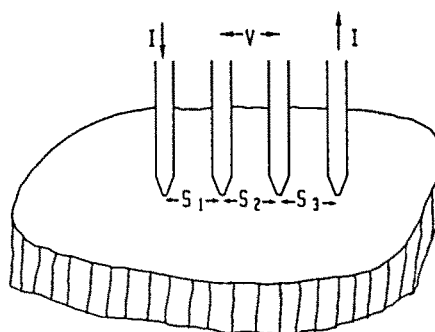


FIGURA 1.5

Disposición para la medida de la resistividad por el método de las cuatro puntas

Si el espaciado entre sondas es igual ($S = S_1 = S_2 = S_3$)

$$\rho = (V/I) 2\pi S \quad (1.4)$$

Frecuentemente las muestras no son lo suficientemente grandes para considerarse semiinfinitas y las ecuaciones (1.3) y (1.4) no son directamente aplicables, en cuyo caso la fórmula utilizada sería

$$\rho = (V/I) 2\pi SF \quad (1.5)$$

donde F es un factor corrector que hay que determinar para cada situación y geometría. Un gran número de estudios se han realizado con objeto de determinar dicho factor F. Una excelente recapitulación sobre dichos factores se encuentra en la página 70 de la referencia⁽¹⁵⁾.

La posibilidad de que el montaje de las cuatro puntas se pueda hacer

pequeño hace que se pueda obtener una buena resolución espacial para muestras inhomogéneas.

Una variante a menudo utilizada de este método es el conocido como "método de Van der Pauw", en el que se obtiene valores de la resistencia en muestras geométricas complicadas. Los electrodos no están los cuatro en línea y se utilizan unas veces para el paso de la corriente y otros para medida de voltaje.

Otro método de distinta concepción a los anteriormente expuestos y que se utiliza sobre todo en semiconductores es el conocido como de "resistencia extendida" (spreading resistance). El esquema experimental se muestra en la figura 1.6. Según esta disposición la resistencia R , que se determina mediante valores leídos en los multímetros, corresponderá a la resistividad de la muestra en torno al contacto puntual. Tacitamente se asume que la resistencia de la sonda es despreciable y que la resistencia del metal-semiconductor es muy pequeña.

Para el cálculo de la resistividad a partir de la resistencia medida es necesario conocer la naturaleza y geometría particular del contacto puntual, e incluso la deformación que producirá en la muestra (relacionada con el módulo Young). Los dos casos mas usuales se muestran en la figura 1.7 donde se expresa además el valor de la resistividad.

Las ventajas de este método son su simplicidad y su gran capacidad de resolución espacial, ya que el volumen efectivo que se mide es un cubo con dimensiones del orden de D^3 . Por lo tanto es útil para testear la homogeneidad y evaluar "defectos" superficiales. Su principal dificultad estriba en poder conocer con precisión el área efectiva de contacto.

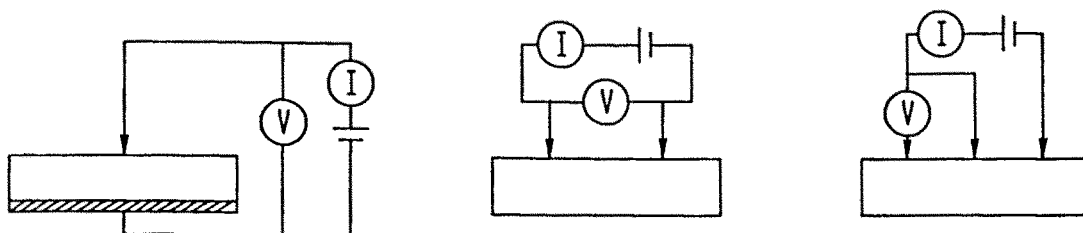


FIGURA 1.6

Varios dispositivos para la medida de la resistencia extendida "spreading resistance"

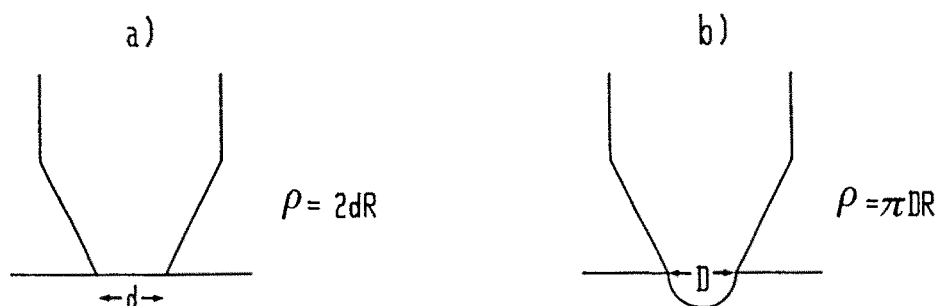


FIGURA 1.7

Perfil del contacto entre la sonda y la muestra:
 a) circular y b) semiesférico, con los valores correspondientes de la resistividad. $R = \text{resistencia} = V/I$

La instrumentación que se requiere en todos estos métodos es en principio bastante sencilla, un voltímetro, un amperímetro y una fuente de corriente. Lógicamente y dependiendo del material que se intenta medir se necesitarán aparatos tanto de producción de corriente como de obtención de la medida con mayor sofisticación y precisión. Así, se suelen utilizar multímetros de (5 1/2) dígitos, fuentes de corriente con gran estabilidad, potenciómetros especiales o detectores síncronos (lock-in).

1.2.2.- Métodos de compensación o comparación

En estos métodos el voltaje que se produce en la muestra es comparado por un voltaje conocido y ajustable. La diferencia entre estos voltajes es de varios órdenes de magnitud mas pequeña que los propios voltajes, consecuentemente, cuando el máximo en la compensación ha sido buscado, el sistema puede ser muy sensible a pequeños cambios de resistencia de la muestra. La resistencia de la muestra siempre se calcula referida a por lo menos una resistencia patrón.

Al sistema inicial de puente, ideado por Wheatstone, se han venido introduciendo modificaciones con objeto de aumentar la sensibilidad del método y evitar los problemas de contacto. Así el doble puente de Kelvin o el múltiple de Warshawsky nos permiten que los contactos principales no participen en las condiciones de comparación.

Otro tipo de métodos de compensación son los llamados métodos potenciométricos. En esencia la base de estos métodos consiste en la existencia de dos circuitos: a través de una resistencia variable en un circuito secundario, una diferencia de potencial es ajustada para compensar la diferencia de potencial originada en el circuito de medida o primario por la resistencia desconocida. El rango de resistencia que se puede medir con estos dispositivos es muy amplio, existiendo diversas modificaciones según las necesidades concretas. En los trabajos⁽¹²⁻¹⁵⁾ se presentan varios de estos métodos, sus aplicaciones, y las referencias concretas de los mismos.

1.2.3.- Otros métodos⁽¹²⁻¹⁵⁾

Los métodos de inducción se basan en los efectos que produce sobre la muestra un campo magnético variable. Pueden ser de dos tipos, los que aprovechan una reacción mecánica de la muestra, como desplazamiento o giro, o bien los que aprovechan el cambio de autoimpedancia de una bobina o cambio de impedancia mutua entre bobinas.

De los primeros es clásico el trabajo de Regel, que midió la resistividad en una esfera de indio suspendida por una fibra dentro de un campo magnético homogéneo giratorio. El campo magnético era producido por tres pares de bobinas situadas una con respecto a otras en ángulos de 120° . La resistividad eléctrica está relacionada con el momento de las fuerzas que actúan sobre la muestra. La misma idea fue utilizada por Knappwost con un campo magnético alterno de frecuencia entre 1 y 10 KHz.

Entre los segundos está el método de Zimmermam. En primer lugar se mide la resistencia e inductancia de una bobina mediante un puente AC apropiado, después se introduce la muestra dentro del campo de la bobina y se miden los nuevos valores de la resistencia e inductancia, que reflejan la resistencia de la muestra. Otra variante de este dispositivo es el método de Bean en el cual la muestra se encuentra introducida dentro de una bobina cuando se aplica la corriente, observando en un osciloscopio el voltaje originado por la muestra una vez cortada la corriente en la bobina.

Este tipo de métodos tiene la ventaja de que no se necesitan contactos con la muestra, lo cual en algunos casos elimina posibilidades de contaminación, y lo que es mas importante, se pueden hacer medidas de resistividad en metales hasta el estado líquido. Otra ventaja es que

algunos de ellos no necesitan tamaños ni formas especiales de muestra.

1.3.- TIPOS DE CONTACTOS CON LA MUESTRA

Un aspecto importante de la medida de resistividad es el hacer unos buenos contactos con la muestra. Los contactos deben ser adecuados al material que va a ser estudiado, rango de resistividad, rango de temperatura, intensidad de corriente y otras condiciones de medida. Los efectos adversos debidos a malos contactos son especialmente graves en el caso de semiconductores y aislantes, aunque también se debe tener cuidado en metales, ya que un mal contacto puede falsear totalmente la medida.

1.3.1.- Contactos por presión

Los contactos por presión son usualmente hechos por finas agujas sobre la muestra; normalmente en un portamuestras diseñado para mantener las puntas rígidas en el lugar. Estos contactos son muy convenientes, especialmente cuando gran número de muestras que deben ser medidas en el mismo aparato. El uso de contactos por presión en metales está normalmente aceptado, sin embargo, no son adecuados para trabajar en semiconductores y aislantes, debido a que pueden originar resistencias de contacto grandes, especialmente a bajas temperaturas.

Una de las ventajas está en el hecho de que se puedan utilizar agujas o hilos rígidos afilados para los contactos del potencial, permitiendo una buena precisión en el cálculo de la distancia y por lo tanto del valor absoluto de la resistividad.

1.3.2.- Contactos por soldadura

Son con frecuencia muy útiles, particularmente para semiconductores y para metales, cuando los contactos pueden tener un área ancha y no se necesita mucha precisión. En principio estos contactos son realizados al aire con un soldador de hierro normal, pudiéndose utilizar uno de los muchos compuestos con bajo punto de fusión (estaño, indio, antimonio conductor, etc). Esto restringe las temperaturas de uso por debajo de 200 C, aunque soldaduras "duras" basadas en plata son buenas hasta 500 C.

1.3.3.- Contactos por fusión puntual

La fusión puntual es una técnica ampliamente usada para contactos, particularmente en estudios de metales. Estos contactos pueden ser pequeños y localizados con precisión. La técnica consiste en presionar el cable que va a realizar el contacto contra la muestra y hacer pasar un pulso de gran intensidad. Esta descarga de energía hace que se fundan tanto el cable como una pequeña parte de la muestra que está en contacto con éste, realizando la unión. Un dispositivo típico para fusión puntual como el existente en la Universidad de Oporto⁽¹⁶⁾, puede producir pulsos mayores de 300 A durante periodos de ms, con una precisión de 0.1 mm en la fijación de los contactos a las muestras.

1.3.4.- Otros

Los contactos "de aleación" son similares a los de soldadura pero como elemento soldador pueden usar otros materiales además de metales, (semiconductores por ejemplo), y la soldadura debe hacerse en atmósferas protegidas, logrando una gran penetración del contacto en la muestra. Los

contactos por difusión son útiles para estudios de semiconductores a bajas temperaturas. En conductores y aislantes son también usados los contactos por evaporación y por bombardeo de iones "sputtering". También hay diferentes tipos de contactos por pintura que generalmente está compuesta por resina y polvo metálico.

1.4.- ELECCION DE NUESTRO SISTEMA DE MEDIDA

Como hemos visto, a la hora de montar un dispositivo experimental para medida de la resistividad hay una amplia gama, tanto de sistemas como de contactos, aunque siempre existen factores condicionantes que la limitan. El primer factor que hay que tener en cuenta es el de tipo de material a estudiar, por una parte por sus propiedades mecánicas: dureza, tamaño, formas posibles... etc; y por otra por sus propiedades eléctricas: orden de la resistividad que se va a medir. En segundo lugar está el rango de temperaturas en el cual se quiere estudiar el material, y en tercer lugar el tipo de criostato a utilizar: espacio disponible para la muestra y forma de control de temperatura.

Las muestras que actualmente son objeto de estudio en nuestro laboratorio y para las cuales se ha previsto la medida de resistividad son fundamentalmente de dos tipos: aleaciones metálicas de tierras raras y amorfas metálicas. Generalmente los compuestos de tierras raras presentan resistividades típicas desde el $\mu\Omega \times \text{cm}$ hasta los $100 \mu\Omega \times \text{cm}$. Estos compuestos suelen ser de elevado precio y sus métodos de preparación (hornos de inducción o hornos de arco) no nos permiten obtener grandes cantidades homogéneas de producto, a lo sumo 10 gr por fusión. Por este motivo las muestras siempre serán de reducido tamaño, y cualquier perturbación local tendrá una importancia relativa grande.

Respecto a los amorfos metálicos, generalmente obtenidos en formas de cintas, son de gran dureza y sus resistividades pueden llegar hasta los $400 \mu\Omega \times \text{cm}$. En nuestro caso, tal como veremos con mas detenimiento en el capítulo 4, nos interesa determinar la variación de la resistividad con la temperatura, por lo que necesitamos un método muy sensible a los pequeños cambios de resistividad que se producen al variar la temperatura en todo rango de medidas. En base a estas consideraciones los únicos métodos adecuados a nuestras necesidades son el método de las cuatro puntas y el método de comparación, ya sea de uno de puente o potenciómetro. Nosotros hemos preferido utilizar el método de las cuatro puntas por dos razones. La primera es que la relación entre la precisión y la complejidad del dispositivo experimental es mejor en el método de las cuatro puntas. La segunda es que se trata de un método con el que ya hemos trabajado anteriormente con excelentes resultados en cuanto a precisión en el Laboratorio Louis Neel de Grenoble, y por lo tanto nos es familiar.

Una vez decidido el método hay dos posibilidades, trabajar en corriente continua o en corriente alterna. El método de AC tiene en principio la ventaja de que eliminan las fem de origen térmico que se producen en los contactos. Además en AC se puede utilizar un detector síncrono que elimina las fem parásitas de cualquier tipo, con lo que eliminaremos muchos problemas de ruido, aumentando notablemente la relación señal ruido.

En cuanto a los contactos hay dos posibilidades de hacerlos, bien por presión o bien mediante la microsoldadura. La microsoldadura, además de ser una técnica mas compleja y menos versátil, necesita mucha precisión a la hora de aplicarla ya que puede dar lugar a recristalizaciones de la muestra

en la zona de los contactos, lo cual perturbaría la medida. Por estos motivos nosotros hemos elegido los contactos por presión, que tienen una aplicación mas sencilla y menos posibilidades de perturbar la muestra.

Una explicación mas detallada del sistema de medida que hemos utilizado así como de los contactos, la veremos en el capítulo 4.

CAPITULO 2
RESISTIVIDAD ELECTRICA EN MATERIALES METALICOS CRISTALINOS Y AMORFOS:
ASPECTOS GENERALES

El objetivo de este capítulo es presentar los aspectos generales sobre la resistividad, en cuanto a desarrollo de modelos teóricos y de comprensión de este fenómeno; exponiendo brevemente las teorías y consideraciones generales que nos servirán de base para desarrollar en los siguientes capítulos el estudio particular mas adecuado para cada caso.

2.1.- INTRODUCCION

La resistividad eléctrica de los materiales es una propiedad macroscópica definida mediante una relación, que en el caso simple de materiales isótropos toma la forma,

$$J = (1/\rho)E \quad (\text{ley de Ohm}) \quad (2.1)$$

siendo J la densidad de corriente y E el campo eléctrico aplicado; por lo tanto su valor puede determinarse experimentalmente midiendo la diferencia de potencial aplicada a la muestra y la intensidad que por ella circula.

La primera teoría para relacionar la resistividad eléctrica con magnitudes microscópicas propias del material es la teoría de electrones

libres desarrollada por Drude a principios de siglo. Suponiendo que la resistividad aparece cuando se producen colisiones de los portadores de carga en el interior del material, sin precisar el origen de dichas colisiones, se obtiene

$$\rho = m/ne^2\tau \quad (2.2)$$

siendo n la densidad de portadores de carga y m y e la masa y la carga del electrón respectivamente. τ es el tiempo de relajación y aparece al considerar que la probabilidad de colisión de un portador cualquiera en un tiempo dt es dt/τ , lo que significa que τ es el tiempo medio entre colisiones.

El aspecto cuántico del problema puede ser introducido utilizando la estadística de Fermi-Dirac en un gas de electrones libres o gas de Fermi, así como considerando los electrones no libres, sino moviéndose en un potencial periódico cristalino.

Un tratamiento general del problema necesita la utilización de la ecuación de transporte de Boltzman, la cual expresa la condición de estado estacionario de la distribución de electrones^(17,18). Dicha ecuación puede escribirse de la forma

$$\dot{\mathbf{k}} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{r}, \mathbf{k}) + \dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\partial t} \right)_{\text{colisiones}} \quad (2.3)$$

siendo \mathbf{r} , \mathbf{k} la posición y el momento de los electrones y $f(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ la función de distribución correspondiente, definida como el número de electrones por unidad de volumen en torno a \mathbf{r} y un momento comprendido entre \mathbf{k} y $\mathbf{k}+d\mathbf{k}$. El

segundo término nos representa la variación con el tiempo de la función de distribución debido a los procesos de colisión.

Una vez resuelta la ecuación para el caso de un campo eléctrico aplicado E , puede escribirse el valor de la densidad de corriente eléctrica local como

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \int_{Z_B} f(\mathbf{r}, \mathbf{k}) e \mathbf{v}(\mathbf{k}) \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \quad (2.4)$$

El problema consiste en determinar la frecuencia de distribución $f(\mathbf{r}, \mathbf{k})$. para ello será necesario recurrir a algunas aproximaciones. En primer lugar el campo eléctrico aplicado E , es lo suficientemente débil como para tratar la desviación de la función de distribución f , respecto a la correspondiente en campo nulo f_0 , como una perturbación.

Una segunda simplificación importante consiste en suponer la existencia de un tiempo de relajación τ de manera que el término de colisión se pueda escribir como

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_C = - \frac{f - f_0}{\tau} \quad (2.5)$$

De esta forma τ representa un tiempo característico con el que la función de distribución recupera el equilibrio unicamente a través de mecanismos de colisión. Por lo tanto suponemos que τ depende unicamente de los mecanismos de colisión y no de los campos externos.

En el caso particular mas simple de un sistema con colisiones elásticas $E = E'$, superficies de Fermi esféricas $|k| = |k'|$, así como difusión isotrópica se obtiene una expresión de la resistividad análoga a

la encontrada por Drude

$$\rho = m^*/ne^2\tau(E_F) \quad (2.6)$$

pero ahora con un τ dependiente de la energía de Fermi. El problema de calcular la resistividad se reduce a calcular los tiempos de relajación correspondientes a cada proceso de colisión que aparezca.

2.2.- REGLA DE MATTHIESSEN

Como acabamos de señalar, las colisiones en el interior de un material pueden ser debidas a diferentes procesos. Si suponemos que estos procesos son independientes y cada uno de ellos con una probabilidad de colisión P_i , la probabilidad de colisión total será la suma de cada una de la probabilidades es decir

$$P = \sum P_i \quad (2.7)$$

Ahora bien, la probabilidad de colisión, tal como vimos al hablar de la teoría de Drude, es igual a la inversa del tiempo de relajación

$$P_i = 1/\tau_i \quad (2.8)$$

por lo que la inversa del tiempo de relajación total será la suma de las inversas de los tiempos de relajación relativos a los distintos procesos.

$$1/\tau = \sum 1/\tau_i \quad (2.9)$$

Los procesos de colisión o dispersión que aparecen en los metales pueden ser debidos a causas muy diversas. En primer lugar aquellos debidos a la existencia de imperfecciones o impurezas en la red cristalina que originan la resistividad residual ρ_r . En segundo lugar las interacciones electrón fonón, que nos traduce el efecto que producen en la resistividad las vibraciones de los iones que componen la red.

Por último, en el caso de materiales magnéticos aparecerá una contribución suplementaria en la resistividad ρ_m debida a la interacción con los momentos magnéticos.

Por tanto teniendo en cuenta las ecuaciones (2.6) y (2.9) se puede escribir

$$\rho = m^*/ne^2\tau_r + m^*/ne^2\tau_f + m^*/ne^2\tau_m \quad (2.10)$$

Esta es la llamada regla de Matthiessen, que nos permite descomponer la resistividad total en una suma de resistividades independientes entre sí, pudiendo por lo tanto analizar varios procesos microscópicos independientes.

Desde el punto de vista del formalismo cuántico, dado que el número de colisiones se encuentra relacionado con la sección eficaz total de dispersión, el tiempo de relajación está relacionado con el potencial de interacción total responsable del proceso de dispersión, y mas concretamente con el cuadrado de los elementos de matriz de dicho potencial entre estados inicial y final. Si los mecanismos que dan origen a las colisiones se pueden considerar independientes, el potencial total será una suma de potenciales independientes y cada elemento de matriz suma de

elemento de matrices, permitiendo así la aditividad de los tiempos de relajación inherentes a cada uno de los procesos. Esta es por tanto una condición necesaria para que se cumpla la regla de Matthiessen. Sin entrar en otras consideraciones respecto a la validez de la regla de Matthiessen, ésta se puede considerar siempre válida para los materiales metálicos cristalinos que son objeto de nuestro estudio.

Pasemos ahora a analizar los diferentes términos en la resistividad que aparecen en el caso de los metales.

2.3 RESISTIVIDAD RESIDUAL

En principio todo tipo de imperfección en la red debe de contribuir a la resistividad, así podríamos clasificar las imperfecciones por su dimensionalidad⁽¹⁷⁾.

- (0) Imperfecciones puntuales aisladas (intersticiales, vacantes, impurezas)
- (1) Imperfecciones lineales (dislocaciones)
- (2) Imperfecciones de superficie, tales como fronteras de grano
- (3) Desorden de volumen, como compuestos sustitucionales y vidrios

Este término, se suele considerar generalmente como independiente de la temperatura y se determina experimentalmente extrapolando el valor de la resistividad a 0 K, al suponer que las otras contribuciones (dependientes de la temperatura) tienden a 0.

La resistividad residual será proporcional a la densidad de

imperfecciones, y generalmente mucho mas pequeña que el resto de las contribuciones a altas temperaturas. Solamente a bajas temperaturas cobrará importancia efectiva, proporcionándonos un excelente test sobre la cristalización de las muestras y su contenido de defectos.

Como muestra de la influencia del desorden de volumen sobre la resistividad residual es interesante citar el caso de los compuestos binarios, que contienen una fracción X de átomos A y (1-X) de átomos B. La resistividad en este tipo de compuestos verifica la regla dada por Nordheim

$$\rho_r \propto X(1-X) \quad (2.11)$$

que establece que la resistividad aumenta al aumentar el grado de mezcla y por tanto de desorden de los compuestos.

2.4.- RESISTIVIDAD FONONICA

La resistividad fonónica es debida a la interacción de los electrones con las vibraciones de la red. Experimentalmente se observa que la resistividad fonónica en un gran número de metales de diferentes estructuras y valencias tiene dos fases bien diferenciadas. La primera fase es a muy bajas temperaturas y ρ_f sigue una ley T^5 ; al aumentar la temperatura hay un intervalo de transición hasta la segunda fase, ya a temperaturas intermedias o altas, en que ρ_f sigue una ley en T.

Este comportamiento es reproducido fielmente por la ecuación de Gruneisen-Bloch:

$$\rho_f = C \frac{1}{\theta_R} \left(\frac{T}{\theta_R} \right)^5 \int_0^{\theta_R/T} \frac{z^5 dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})} \quad (2.12)$$

donde C es una constante y θ_R es una temperatura análoga a la temperatura Debye θ_D que aparece en el cálculo del calor específico debido a los fonones.

Esta ecuación se obtiene⁽¹⁸⁾ al resolver la ecuación de transporte de Boltzmann mediante "la aproximación de Bloch en la teoría de conducción" que representa la aproximación 0 en el método variacional, y utiliza como función de distribución para los fonones la de Bose-Einstein. Así mismo se considera superficies de energía esférica, el modelo de Debye para el espectro de fonones y únicamente procesos de tipo N (aquellos cuyo vector de difusión $K-K'$ se encuentra en la primera zona de Brillouin).

A pesar de las aproximaciones que se utilizan para encontrar la ecuación de Gruneisen-Bloch, es verdaderamente sorprendente el buen acuerdo entre esta ecuación y las variaciones térmicas de la resistividad encontradas experimentalmente en nuestros compuestos. En realidad únicamente tenemos dos parámetros ajustables θ_R y C. El valor de θ_R es el que nos determina la forma general de la curva y puede ser determinado por diversos métodos⁽¹⁴⁾.

Tomando $K=C/4$ y definiendo la función $G(\theta_R/T)$ como

$$G \left(\frac{\theta_R}{T} \right) = 4 \left(\frac{T}{\theta_R} \right)^4 \int_0^{\theta_R/T} \frac{z^5 dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})} \quad (2.13)$$

ρ_f se puede escribir

$$\rho_f = KT/\theta_R^2 G(\theta_R/T) \tag{2.14}$$

Aunque la función $G(\theta_R/T)$ se encuentra tabulada, su determinación es sencilla integrando numericamente la función $f(z) = z^5 / ((e^z-1)(1-e^{-z}))$ representada en la fig (2.1).

A altas temperaturas $\theta_R/T = z$ es muy pequeño y la integral nos queda $(\theta_R/T)^4/4$, por lo que $G(\theta_R/T)$ tiende a 1. Así la ecuación (2.14) se convierte en

$$\rho_f = K T/\theta_R^2 \tag{2.15}$$

A bajas temperaturas $(\theta_R/T) \rightarrow \infty$ y la integral vale 124.4, siendo la

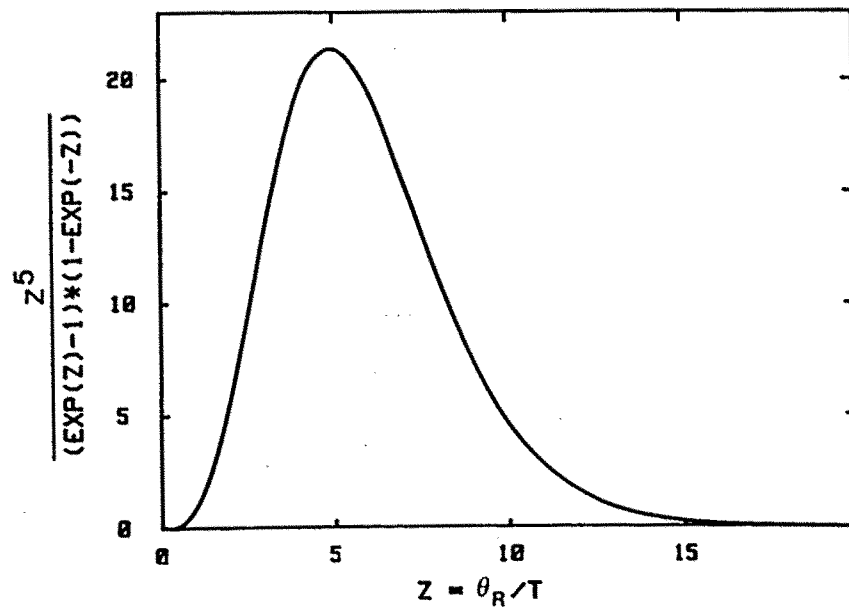


FIGURA 2.1

Variación de la función $f(z) = z^5 / ((e^z-1)(1-e^{-z}))$ con $z = \theta_R/T$

resistividad

$$\rho = 497.6 (K/\theta_R) (T/\theta_R)^5 \quad (2.16)$$

y por lo tanto presenta una variación en T^5 .

Si hallamos el cociente entre la resistividad a altas ρ_{fa} y bajas temperaturas ρ_{fb} , ecuaciones (2.15) y (2.16) se encuentra

$$\frac{\rho_{fa}}{\rho_{fb}} = \frac{497.6}{\theta_R^4} \frac{T_a^5}{T_b^5} \quad (2.17)$$

suponiendo que K y θ_R son constantes características del material. Esta fórmula puede ser el medio mas simple para calcular θ_R en un metal. El problema estriba en utilizar las temperaturas adecuadas a ambos rangos. Kelly y MacDonald⁽¹⁹⁾ han propuesto otros métodos mas potentes de determinación de θ_R con los cuales se evita este problema.

En gran cantidad de casos el estudio de la resistividad fonónica no es un objetivo definitivo en sí mismo, sino que una determinación precisa de esta resistividad se hace necesaria para analizar otro tipo de contribuciones (por ejemplo resistividad magnética). En el caso de compuestos no magnéticos, la variación térmica de la resistividad será unicamente debida a la contribución fonónica.

2.5.- RESISTIVIDAD MAGNETICA

Los materiales magnéticos presentan una nueva contribución a la resistividad (ρ_m). Dicha contribución puede tener formas variadas

dependiendo de cual es el origen del magnetismo que presentan^(20,21). Así mismo, diversos fenómenos relacionados con el magnetismo (efecto Kondo, anomalías de valencia, etc) se reflejan también en dicha resistividad magnética.

En los materiales metálicos magnéticos, el magnetismo puede provenir bien de los momentos magnéticos localizados, o de la contribución de los electrones en la banda de conducción (magnetismo itinerante o de bandas) o bien de ambos.

En el caso de magnetismo de bandas, que suele aparecer en los metales 3d, 4d y 5d, la contribución a la resistividad generalmente alta se interpreta en términos del modelo de difusión entre bandas debido a Mott^(21,22). Este modelo supone que los portadores de corriente son principalmente electrones en la banda s (ancha pero con baja densidad de estados), pero el recorrido libre medio y el tiempo de relajación correspondiente está determinado por transiciones a la banda incompleta d (estrecha, con mayor densidad de estados). Como ejemplo de los buenos resultados de este modelo, se suele citar la resistividad del Pd (no magnético) y del Ni (figura 2.2) en el cual la existencia de una imanación espontánea (que proviene de la capa d incompleta), por debajo de $T_C = 631$ K tiene por efecto disminuir la difusión s-d y por lo tanto la resistividad en esa región.

La existencia de este tipo de contribución magnética se traduce en una curvatura en la variación térmica de la resistividad.

En aquellos compuestos con momentos magnéticos localizados y que por tanto pueden presentar orden magnético por debajo de una cierta temperatura

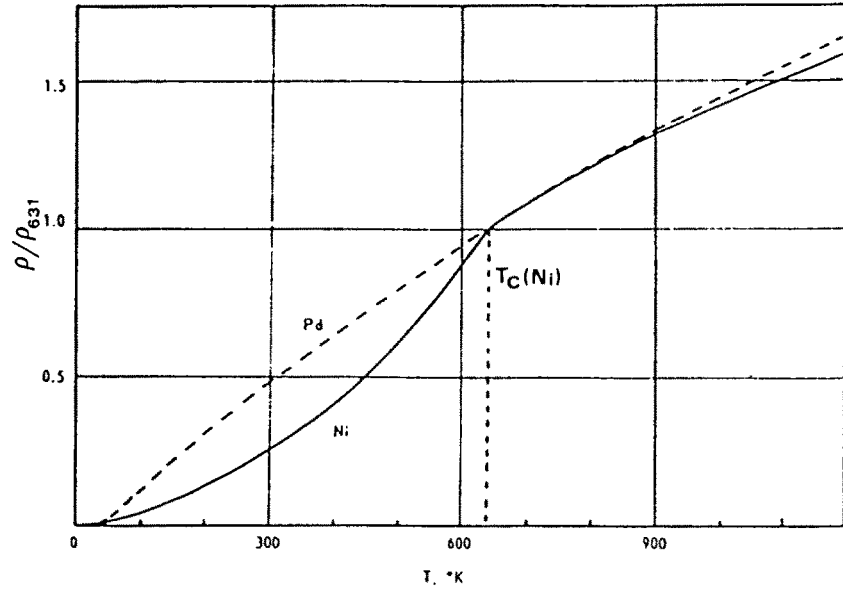


FIGURA 2.2

Comparación de las resistividades del Pd (paramagnético) y del Ni (ferromagnético). Las dos han sido normalizadas al valor de la resistividad del Ni a su Temperatura de Curie, 631 K. (fig. 29 de la ref. 14).

la contribución magnética a la resistividad ρ_m es debida al proceso de dispersión de los electrones de conducción por el desorden en el alineamiento de los momentos magnéticos.

Esta contribución ha sido estudiada por diferentes autores⁽²³⁻²⁵⁾, algunos de los cuales la denominan resistividad de desorden espín (spin-disorder-resistivity) y su origen está en la interacción de canje entre los espines de los electrones de conducción $s(r)$ y el momento magnético localizado S_n y que puede traducirse por el hamiltoniano

$$H_n = -2 G(r-R_n) s(r) S_n \quad (2.18)$$

que lleva a un hamiltoniano total

$$H = -2 \sum_n G(r-R_n) s(r) S_n \quad (2.19)$$

donde G representa la de interacción de canje .

Por encima de la temperatura de orden ρ_m tiene un valor constante ρ_{m0} , aunque en algunos casos puede aparecer una dependencia con la temperatura como analizaremos posteriormente (capítulo 5, campo cristalino y capítulo 8 efecto Kondo). Por debajo de la temperatura de orden ρ_m disminuye, alcanzando un valor nulo a 0 K en los compuestos ferromagnéticos. Existe una gran cantidad de estudios teóricos tratando de explicar la variación de ρ_m en el dominio ordenado (26-32), incluso tratando de buscar una relación entre la forma de dicha variación y la estructura magnética del compuesto. En este sentido está orientada nuestra discusión del capítulo 6.

Como ejemplo de tratamiento teórico que se utiliza para el cálculo de la ρ_m , vamos a sintetizar el desarrollado por De Gennes y Friedel⁽²⁴⁾ para el caso de las tierras raras (momentos localizados 4f) que nos servirá de base y fundamentación en el análisis de algunos de nuestros compuestos.

En un metal ferromagnético a 0 K, todos los espines S están alineados siendo el sistema completamente periódico y la resistividad magnética igual a 0. Al aumentar la temperatura los espines fluctúan alrededor de su valor medio $\langle S \rangle$ siendo ésta la causa del aumento de la resistividad magnética. Utilizando el hamiltoniano (2.19) suponiendo una interacción puntual $G(r) = G\delta(r)$ y teniendo en cuenta que la sección diferencial de scattering es

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{m^*}{2\pi \hbar^2} \right)^2 \sum_{\alpha\beta} W_{\alpha} | \langle \alpha | H | \beta \rangle |^2 \quad (2.20)$$

con α y β estados inicial y final respectivamente y W_{α} la probabilidad de ocupación del estado α en equilibrio térmico, se obtiene una sección diferencial de scattering por átomo magnético igual a

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma_0}{4\pi} \sum_n \gamma_n \exp(i \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n) \quad (2.21)$$

con

$$\gamma_n = \frac{\langle S_0 S_n \rangle - \langle S \rangle^2}{S(S+1)}$$

σ_0 es una constante en la que se incluyen m^* , la constante de interacción G y $S(S+1)$, $\mathbf{q}=\mathbf{K}-\mathbf{K}$ es el vector de difusión.

En este momento, para calcular ρ_m unicamente nos queda utilizar la ecuación general (2.6) considerando el tiempo de relajación debido a la interacción magnética. Este tiempo de relajación logicamente depende de la sección diferencial de dispersión (2.20) a través de la ecuación

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\hbar K_F}{m^*} 2\pi \int_0^\pi \sin \theta (1 - \cos \theta) d\theta \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (2.22)$$

A altas temperaturas $T > T_c$, dentro del dominio paramagnético, los espines están totalmente desordenados sin ningún tipo de correlación entre ellos, en este caso $\langle S \rangle = 0$ y $\langle S_0 S_n \rangle$ es cero excepto para $n=0$, como $\langle S \rangle = S(S+1)$ y por lo tanto $\gamma_n = \delta_{n0}$ obteniéndose un valor de la resistividad

$$\rho_{m0} = \frac{3\pi N m^*}{2 \hbar e^2 E_F} G^2 S(S+1) \quad (2.23)$$

N es el numero de átomos por unidad de volumen y G la constante de interacción con dimensiones de energía por volumen. En el caso concreto de las tierras raras se substituye, de acuerdo con De Gennes, S por $(g_j - 1)J$, quedando la ecuación

$$\rho_{m0} = \frac{3\pi N m^*}{2 \hbar e^2 E_F} G^2 (g_J - 1)^2 J(J+1) \quad (2.24)$$

que es de la que hacemos uso en discusiones posteriores. Esta proporcionalidad de ρ_{m0} respecto al factor de De Gennes $(g_J - 1)^2 J(J+1)$, característico de cada tierra rara, se conoce como Ley de De Gennes.

Cuando nos encontramos por debajo de la temperatura de orden, los espines, aunque están ordenados, fluctúan en torno a sus posiciones de equilibrio. En una primera aproximación podemos considerar que no existe correlación entre las fluctuaciones lo cual significa que

$$\langle S_0 S_n \rangle = \langle S \rangle^2 + \delta_{0n} (\langle S^2 \rangle - \langle S \rangle^2) \quad (2.25)$$

obteniendo la siguiente expresión general de la resistividad,

$$\rho_m = \rho_{m0} \left[1 - \frac{\langle S^2 \rangle}{S(S+1)} \right] \quad (2.26)$$

Segun esta ecuacion, cuando la temperatura tiende a la temperatura de orden $\langle S \rangle$ tiende a 0 y por lo tanto ρ_m a ρ_{m0} , valor que sera constante en todo el rango paramagnético. Por el contrario, cuando la temperatura disminuye $\langle S \rangle$ aumenta continuamente, lo que se traduce en una disminuci3n de la resistividad. Esta alcanza su valor m3nimo a 0 K, en que $\langle S \rangle = S$. Es interesante decir que segun este desarrollo ρ_m , ecuaci3n (2.26), se anula a 0 K unicamente cuando $S \rightarrow \infty$ (l3mite cl3sico).

$$\rho_m (T = 0 \text{ K}) = \rho_{m0} \left[\frac{1}{S+1} \right] \quad (2.27)$$

El hecho de que la resistividad no se anule a 0 K se puede explicar en

base a que a muy bajas temperaturas debe de tenerse en cuenta la existencia de ondas de espín⁽³²⁾, por lo que este desarrollo no es del todo correcto en dicho rango de temperaturas.

Señalemos que el tratamiento de este problema realizado por Kasuya⁽²⁶⁾, también en metales ferromagnéticos, nos lleva a

$$\rho_m = \frac{3\pi N m^*}{8 e^2 h} \frac{G^2}{E_F} (S - \langle S \rangle) (S + \langle S \rangle + 1) \quad (2.28)$$

que tiene el mismo comportamiento en el rango paramagnético que la ecuación (2.23) pero que a 0 K se anula, cualquiera que sea el valor de S.

Siguiendo con el tratamiento de De Gennes y Friedel consideramos ahora la existencia de correlaciones entre los espines, en el caso simple de un ferromagnético. Por encima de la temperatura de orden $\langle S \rangle = 0$ y las correlaciones se traducen en un orden a corto alcance. En este caso si fijamos un espín S_0 en el punto $R_0=0$ el valor medio $\langle S_n \rangle$, de un espín situado en R_n , se escribirá como

$$\langle S_n \rangle = \gamma_n \langle S_0 \rangle \quad (2.29)$$

con

$$\gamma_n = \frac{\langle S_0 S_n \rangle}{S(S+1)} \quad (2.30)$$

Para determinar el valor de γ_n se utiliza la aproximación del campo molecular, considerando únicamente la influencia de primeros vecinos. La fluctuación del espín está, con esta aproximación, relacionada con el campo molecular

$$\langle S_n \rangle - \delta_{on} S_o = S B_s \frac{S H_n}{K_B T} \quad (2.31)$$

donde S es el valor del espín y $B_s(x)$ la función de Brillouin correspondiente, tomando el campo molecular como

$$H_n = \beta \frac{1}{Z_n} \sum_{n'} \langle S_{n'} \rangle \quad (2.32)$$

con β el coeficiente de campo molecular y Z_n el número de primeros vecinos. Llevando a cabo este desarrollo se puede llegar a obtener una expresión para ρ_m

$$\rho_m = \rho_{mo} \frac{1}{4} \int_0^2 \frac{x^3 dx}{1 - \frac{T_c}{T} \frac{\text{sen}(K_F d)}{K_F x d}} \quad (2.33)$$

con $x^2 = 2(1 - \cos \theta)$, θ el ángulo entre K y K' y d distancia entre primeros vecinos. Cuando $T \rightarrow \infty$ $\rho_m = \rho_{mo}$, como era de esperar. Así pues, la ecuación (2.33) es una fórmula aproximada que tiene en cuenta los efectos de correlación debido a los primeros vecinos dentro de la aproximación de campo molecular. Para $K_F d > \pi$, el efecto de la correlación es débil y la curva de resistividad sólo se perturba cerca de T_c , donde aparece un pequeño pico. Las tierras raras con $Z=3$ están dentro de este caso, por lo que según este modelo es de esperar pequeñas perturbaciones. Por el contrario si $K_F d \ll \pi$, aparece un gran incremento de la resistividad en torno a T_c , como puede apreciarse en las figuras 2.3 y 2.4, que representan los valores numéricos de la ecuación (2.33)

En el rango de muy bajas temperaturas $T \ll T_c$ o $T \ll T_N$, tal como dijimos anteriormente, han de tenerse en cuenta las ondas de espín a la hora de

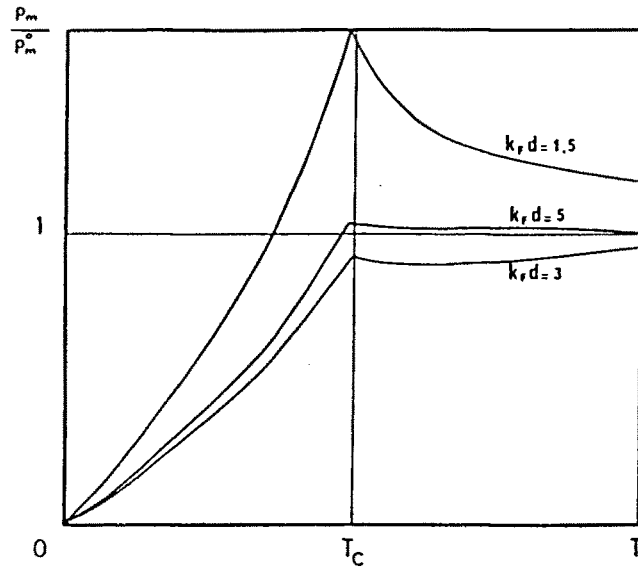


FIGURA 2.3

Resistividad de desorden deespín de un metal ferromagnético en el límite clásico ($S \rightarrow \infty$) para diferentes valores de $K_F d$. (fig. 3 de la ref. 24).

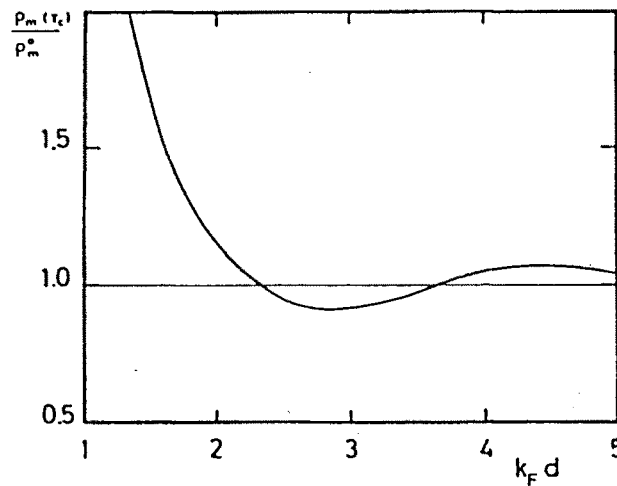


FIGURA 2.4

Razón entre la resistividad de desorden deespín en T_c y la de altas temperaturas como función de $K_F d$. (fig. 4 de la ref. 24)

analizar el comportamiento térmico de la resistividad magnética. En metales ferromagnéticos se han obtenido leyes en T^2 citadas por diferentes autores⁽²⁶⁻²⁹⁾. Dichas leyes aparecen suponiendo una ecuación de dispersión para los magnones del tipo $w(q) \propto |q|^2$. Para metales antiferromagnéticos, y suponiendo una curva de dispersión del tipo $w(q) \propto |q|$, se obtienen leyes en T^4 , aunque otros cálculos más sofisticados⁽³⁰⁾ obtienen leyes de otro tipo, por ejemplo

$$\rho(T) = \begin{cases} A T^5 & ; T_N \gg T \gg T_D \\ B T \exp\left(-\frac{\sqrt{T T_D}}{T}\right) & ; T_N, T_D \gg T \end{cases} \quad (2.34)$$

T_D corresponde a la energía de anisotropía del sistema.

Todos estos cálculos suponen un buen conocimiento de las curvas de dispersión de los magnones. Así mismo, en el caso de anisotropía magnetocristalina importante se requiere una energía mínima Δ_S para empezar a excitar las ondas de espín, encontrándose una ley⁽³¹⁾ de la forma

$$\rho = CT^2 \exp(-\Delta_S/KT) \quad (2.35)$$

En el caso de materiales ferromagnéticos, la contribución magnética de la resistividad ρ_m , puede generalmente interpretarse de manera adecuada con las teorías que hemos mencionado. No ocurre así con los materiales antiferromagnéticos, en los cuales un análisis más complicado teniendo en cuenta efectos de "límites de superzona" y su orientación de dominios se hacen a veces necesarios^(33,36). El análisis de la variación térmica de la resistividad en materiales antiferromagnéticos (con gran variedad de estructuras) es por tanto un tema abierto y que exige importantes esfuerzos

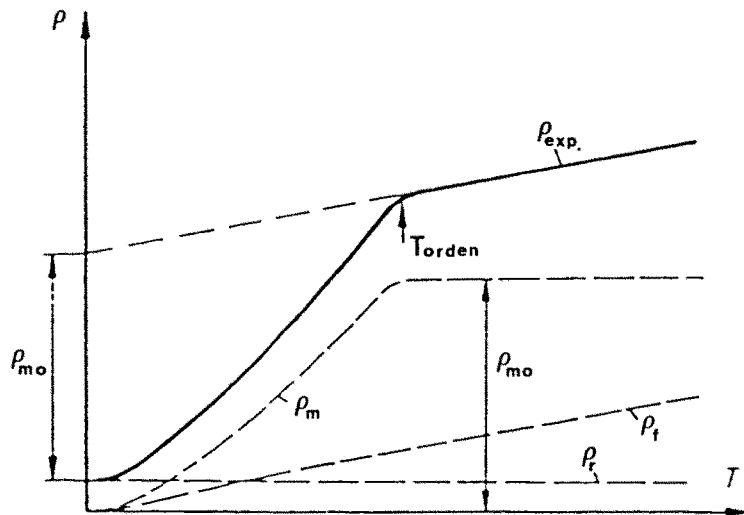


FIGURA 2.5

Esquema de la dependencia térmica de la resistividad de los compuestos magnéticos a base de tierras raras, con una contribución de los electrones d despreciable

tanto desde el punto de vista experimental como teórico.

Por último, asumiendo la validez de la regla de Mattiessen

$$\rho(T) = \rho_r + \rho_f(T) + \rho_m(T) \quad (2.36)$$

la dependencia con la temperatura de la resistividad de los compuestos magnéticos de tierras raras, sin contribución de los electrones d, se muestra en la figura 2.5

2.6.- RESISTIVIDAD EN AMORFOS METALICOS

La resistividad de los amorfos metálicos se diferencia de la resistividad de los compuestos cristalinos en varios aspectos. En primer lugar el valor de la resistividad es bastante mayor en los compuestos

amorfo, mientras que por el contrario, la variación de la resistividad con la temperatura es generalmente mucho mas pequeña. Así, el coeficiente térmico de la resistividad $\alpha = (1/\rho)(d\rho/dT)$ normalmente es un orden de magnitud menor, y en muchas ocasiones es negativo. Así mismo, en algunos materiales amorfo es característico un mínimo en la resistividad a bajas temperaturas. En cuanto al origen microscópico de la resistividad, el mecanismo dominante es la dispersión de los electrones de conducción originando por el desorden estructural, por lo que al producirse la cristalización se observa una fuerte disminución en la ρ .

Los cálculos teóricos de la resistividad en amorfo se basan fundamentalmente en la teoría de Ziman⁽³⁷⁾ para metales líquidos simples, ya que en principio se supone que el orden a corta distancia existente en los metales líquidos es similar al existente en amorfo metálico⁽³⁸⁾. Esta teoría ha sido extendida por Ziman y Faber a aleaciones líquidas⁽³⁹⁾ y posteriormente por Evans y col.⁽⁴⁰⁾ para incluir metales de transición líquidos. Shina⁽⁴¹⁾ fue el primero en sugerir que estas teorías pueden aplicarse a los vidrios metálicos.

Gran número de trabajos se han realizado en base a estas teorías tratando de interpretar los diferentes comportamientos encontrados experimentalmente. De entre ellos es interesante destacar el realizado por Nagel⁽⁴²⁾ en 1977, que propone una expresión para la variación térmica de la resistividad. Dicha variación viene dada por la variación del factor de estructura $S(2K_F)$ al variar la temperatura. Así se encuentra que el valor de α es

$$\alpha \approx \frac{1 - S(2K_F)}{S(2K_F)} \frac{\partial W(T)}{\partial T} \quad (2.37)$$

siendo $W(T)$ el factor de Debye-Waller y K_F el vector de Fermi.

Como $\partial W/\partial T$ es siempre positiva, α será negativa si $S(2K_F) > 1$ y positiva en caso contrario. Si K_p es el vector de onda correspondiente al primer máximo de difracción, que será el de máxima intensidad en el caso de los amorfos, cuando $2K_F \simeq K_p$ $S(2K_F)$ será mayor que 1 y por lo tanto se obtiene un α negativo. Este modelo nos proporciona por tanto una primera interpretación del decrecimiento de la resistividad al aumentar la temperatura. Así mismo en los límites de altas y bajas temperaturas respecto a la temperatura de Debye predice comportamientos en T y T^2 respectivamente.

Señalemos que en este modelo se tienen en cuenta tanto los efectos de la variación del factor de estructura como aquellos que derivan de los fonones.

Los efectos magnéticos sobre la resistividad en los amorfos son de menor importancia que en los metales cristalinos y en muchos casos no es fácilmente observable aumento alguno en la temperatura de orden⁽⁴³⁾. Para explicar la existencia del mínimo si bien algunos autores lo relacionan con un posible efecto Kondo de origen magnético^(44,45), otros lo explican en base a una difusión del electrón en un sistema de dos niveles asociados a las inestabilidades estructurales del sistema amorfo⁽⁴⁶⁾. Richter y col.⁽⁴⁷⁾ obtienen variaciones para la resistividad magnética (o de desorden de espín) con $T^{3/2}$, utilizando un modelo de Heisemberg con desorden estructural. Este mismo resultado es obtenido por otros autores^(48,49) teniendo en cuenta la difusión electrón-magnón.

En las referencias⁽⁵⁰⁻⁵⁴⁾ puede encontrarse mas información sobre este tema.

CAPITULO 3
INFLUENCIA DE LA GEOMETRIA DE LA MUESTRA Y DE LA POSICION DE LOS
CONTACTOS SOBRE LAS MEDIDAS DE RESISTIVIDAD

3.1.- INTRODUCCION

La forma usual de medir la resistencia eléctrica de un material mediante el método de las cuatro puntas es usando muestras largas y homogéneas con una sección uniforme. La corriente eléctrica circula de un extremo a otro de la muestra, y la diferencia de potencial es medida entre dos puntos localizados cerca del centro y sobre una línea paralela a la longitud de la muestra (Ver Figura 3.1).

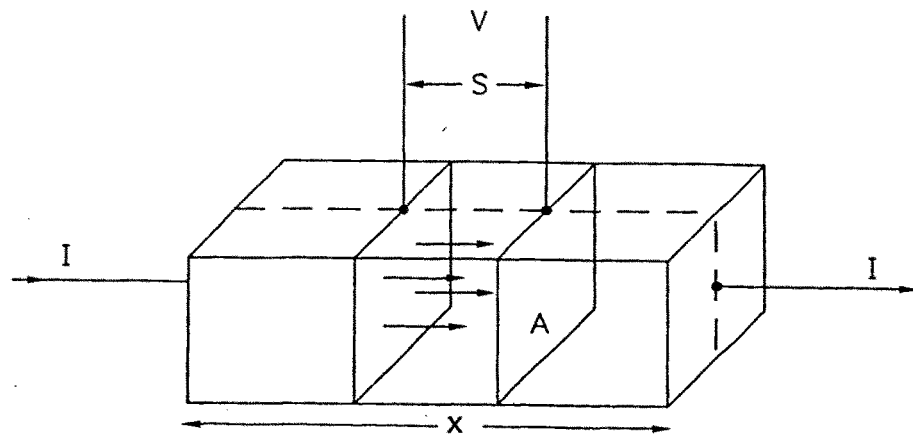


FIGURA 3.1

Disposición típica de los contactos sobre la muestra en el método de las cuatro puntas. Los contactos de la intensidad también se suelen situar en la cara superior

Puesto que la densidad de corriente (J) en las proximidades de los contactos del potencial es uniforme en toda la sección y paralela a la longitud de la muestra, la resistividad es

$$\rho = (V/I) (A/S) \quad (3.1)$$

con V la diferencia de potencial, A el área de la sección, I la Intensidad y S la distancia ente los contactos del potencial. Sin embargo, si acortásemos la muestra ($X \rightarrow S$), la densidad de corriente dejaría de ser uniforme, siendo mayor en el centro de la muestra, y el potencial sera distinto. Si usamos la ecuación (3.1) la resistividad aparente calculada no será la resistividad correcta del material. El valor de la resistividad aparente dependerá de la forma de la muestra y de la posición de los contactos.

El cálculo de la resistividad real de una muestra en función de su geometría y la posición de los contactos constituye, obviamente, un tema importante a la hora de poder calcular con precisión resistividades absolutas. Por este motivo ha sido objeto de estudio tanto en muestras paralelepípedicas, que son las que a nosotros nos interesan, como en otros tipos diferentes de geometrías (circular, semicircular,..., etc)⁽¹⁵⁾.

La forma tradicional de calcular las resistividades reales para las diferentes geometrías y disposiciones de contactos es la búsqueda de soluciones analíticas, que den lugar a ecuaciones que substituyan a la ecuación (3.1) en cada caso particular. Otro método mas reciente es la utilización de la técnica de los elementos finitos⁽⁵⁵⁻⁵⁷⁾, que permite encontrar un resultado numérico para cada caso.

3.2.- SOLUCION ANALITICA

Como se ha tratado en el apartado 1.2.1, cuando los contactos de la intensidad y del potencial están sobre una línea recta con una separación igual entre todos ellos S , y los contactos del potencial se sitúan en el centro, la resistividad de una muestra semiinfinita ($x, y, z \gg S$) vale

$$\rho = 2\pi S (V/I) \quad (3.2)$$

Cuando las dimensiones se reducen y los límites están próximos a los contactos se modifica según

$$\rho = 2\pi S F (V/I) \quad (3.3)$$

donde F es un factor de corrección.

Para calcular este factor de corrección en un gran número de casos, algunos autores⁽⁵⁸⁾ han usado el método de imágenes. Este método tiene el problema de que excepto en el caso de que al menos una de las dimensiones de la muestra sea muy grande, las series que se encuentran tienen una convergencia muy baja. El factor de corrección para contactos equidistantes situados sobre una sola cara de una muestra paralelepédica, ha sido encontrado por Hansen⁽⁵⁹⁾ resolviendo la ecuación de Poisson para el potencial eléctrico por medio de la separación de variables, y por Mircea⁽⁶⁰⁾, que usó un método basado en las propiedades de las funciones de Green.

Posteriormente, Stephens y col.⁽⁶¹⁾ han encontrado el factor de

corrección utilizando el método de las funciones de Green para el caso de muestras paralelepíedicas con 1) contactos puntuales no equidistantes simetricamente localizados en la cara superior, y 2) los contactos puntuales del potencial simetricamente localizados en la cara superior y los contactos puntuales de la intensidad situados en los centros de las caras laterales.

Como por una parte nuestras muestras son paralelepíedicas y por otra el diseño de nuestros portamuestras (como veremos en el próximo capítulo) hace que los contactos se ajusten a los dos tipos utilizados por Stephens, en lo que sigue describiremos los resultados a los que llegaron para los dos tipos de configuraciones.

Partiendo de la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 V(r) = 2I\rho \left[\delta(r-r_1) - \delta(r-r_4) \right] \quad (3.4)$$

con r_1 y r_4 las posiciones de los contactos de la intensidad (por ejemplo ver fig. 3.2) y suponiendo la condición de contorno

$$\text{grad}_n V(r) \Big|_{\Gamma} = 0 \quad (3.5)$$

con Γ la superficie de la muestra y n un vector normal a ésta, en el primer caso representado en la figura 3.2 se llega al siguiente valor de F

$$F\left(\frac{1}{S}, \frac{Y}{S}, \frac{Z}{S}, \frac{d}{S}\right) = \left[\frac{\pi}{\frac{Y}{S} \frac{Z}{S}} \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \sum_{q=-\infty}^{+\infty} \frac{\sinh(B) \cosh(B \frac{2l}{S})}{B \cosh\left(B\left(1 + \frac{2l}{S} + \frac{2d}{S}\right)\right)} \right]^{-1} \quad (3.6)$$

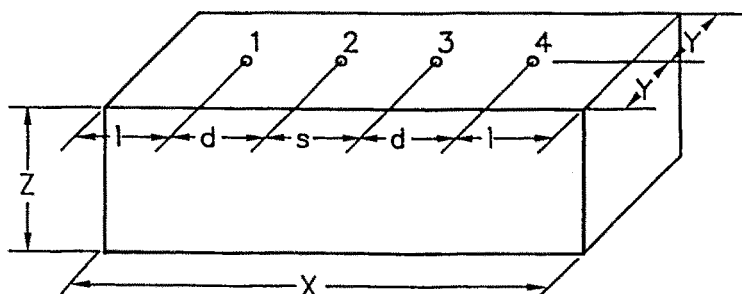


FIGURA 3.2

Geometría con los cuatro contactos en la cara superior. La intensidad penetra por los puntos 1 y 4 y la diferencia de potencial es medida entre los puntos 2 y 3.

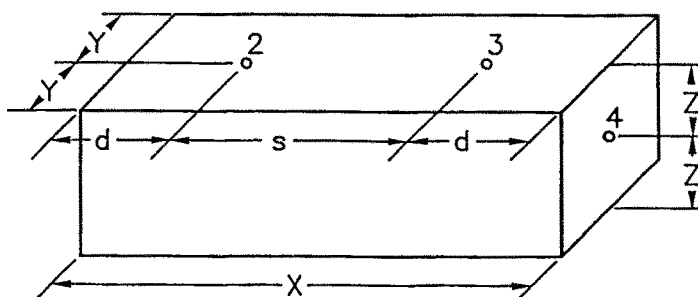


FIGURA 3.3

Geometría con los contactos de la intensidad 1 y 4 en los lados. Los contactos del potencial 2 y 3 están simétricamente colocados en la cara superior.

con

$$B = \frac{1}{2} \pi \left[\left(\frac{p}{(Y/S)} \right)^2 + \left(\frac{q}{(Z/S)} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (3.7)$$

En el segundo caso, cuando los contactos de la intensidad están colocados en los centros de las caras laterales de la muestra, figura 3.3, F vale

$$F\left(\frac{Y}{S}, \frac{Z}{S}, \frac{d}{S}\right) = \left[\frac{\pi/2}{\frac{Y}{S} \frac{Z}{S}} \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \sum_{q=-\infty}^{+\infty} \frac{(-1)^q \sinh(B)}{B \cosh(B(1+2d/S))} \right]^{-1} \quad (3.8)$$

con B dado por la ecuación 3.7.

Estas expresiones de F pueden ser calculadas de forma sencilla con un ordenador (ver apéndice); el número de términos que pueden tenerse en cuenta está limitado por el valor del coseno hiperbólico del denominador, de manera que no supere la capacidad del ordenador. La convergencia suele ser rápida, especialmente para muestras de poca sección.

A la hora de aplicar estos resultados y como nosotros experimentalmente determinamos la resistividad aparente mediante la ecuación (3.1), nos conviene determinar la razón entre la resistividad aparente y la resistividad real (ecuación (3.3)) que es

$$\rho_a / \rho_r = A / (2\pi S^2 F) \quad (3.9)$$

Además este parámetro tiene la ventaja de que se puede determinar a priori sin necesidad de conocer V/I. En la sección 3.4 presentamos los resultados de la ρ_a / ρ_r calculados con este método para las muestras típicas y las distintas disposiciones de los contactos que nosotros utilizamos.

3.3.- SOLUCION NUMERICA

El cálculo de ρ_a / ρ_r de forma analítica tal como hemos visto en el caso anterior es muy simple y rápido pero presenta tres limitaciones: 1) la muestra debe tener forma de paralelepípedo regular, 2) los contactos deben estar simétricamente colocados en la muestra y 3) supone resistividades

isotrópicas. Estas limitaciones en la presente memoria no suponen problema, ya que, por una parte, todas las muestras tienen forma regular y en todas ellas los contactos los hemos podido disponer de forma simétrica; y por otra, al ser policristales sin ningún tipo de tratamiento, las resistividades son isotrópicas. No obstante, al montar la experiencia de resistividad y en previsión de los posibles tipos de muestras que tuviésemos que medir en el futuro, especialmente monocristales, decidimos buscar un método más general para calcular ρ_a/ρ_r que nos permitiese superar las tres limitaciones planteadas. La forma más práctica de hacer esto es mediante el método de los elementos finitos.

3.3.1.-Consideraciones generales sobre el método de los elementos finitos (M.E.F.)

En líneas generales el método de los elementos finitos consiste en dividir la muestra o dominio en un conjunto de elementos (tetraedros, paralelepípedos, etc) de tal manera que sus vértices definan una malla en cuyos nudos (N) se pretende determinar la función incógnita (en nuestro caso el potencial V). Para cada nudo i se define un subdominio constituido por todos los elementos que tienen dicho nudo en común. A este nudo se le asigna una función L_i , (función básica) que ha de valer 1 en el nudo i, y cero en el resto de los nudos, así como en todo el exterior del subdominio. Utilizando estas funciones, se supone que la función incógnita tiene la forma

$$V(xyz) = \sum_{i=1}^n L_i(xyz) V_i \quad (3.10)$$

donde V_i es su valor en el nudo i. A partir de la ecuación de Laplace y

teniendo en cuenta (3.10) se plantea una ecuacion variacional matricial de orden igual al numero de nudos del elemento. Con las ecuaciones matriciales de todos los elementos asi establecidas, se construye la ecuacion matricial total, cuyo orden es el numero de nudos totales del dominio, y cuya resolucio nos proporciona el valor de la funcion incognita en cada uno de los nudos. Este metodo es aproximado y evidentemente cuanto mayor es el numero de nudos mayor sera la precision de la funcion calculada.

3.3.2.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Nuestro objetivo final es calcular la razon ρ_a / ρ_r para una determinada geometria y disposicion de los contactos. En el caso general de materiales anisotropos, y dependiendo de cual sea la direccion de medida elegida (a, b o c), calcularemos ρ_{aa} / ρ_{ra} , ρ_{ab} / ρ_{rb} o ρ_{ac} / ρ_{rc} . El valor de ρ_r (ρ_{ra} , ρ_{rb} , ρ_{rc}) se introduce en el problema como una constante, debiendo por lo tanto unicamente encontrar el valor de la ρ_a . Para ello es necesario simular con el MEF la disposicion experimental de muestra y contactos, determinando el valor de ρ_a tal y como se hace experimentalmente, es decir, conociendo los valores de la intensidad I que pasa por la muestra, de la seccion de esta A y de la diferencia en potencial V entre dos puntos separados una distancia S.

El metodo consiste en 1) suponer conocidos dos potenciales, uno en el nudo de entrada de corriente y otro en el de salida, 2) en funcion de las ρ_r mediante el MEF calcular los potenciales en el resto de los nudos y 3) en funcion de estos potenciales calcular la intensidad I que pasa por la muestra.

Si centramos nuestra atención a la dirección x , la intensidad que circula según esta dirección es la misma que la que atraviesa un plano cualquiera perpendicular a x , al que pertenecen n elementos (ver fig. 3.4)

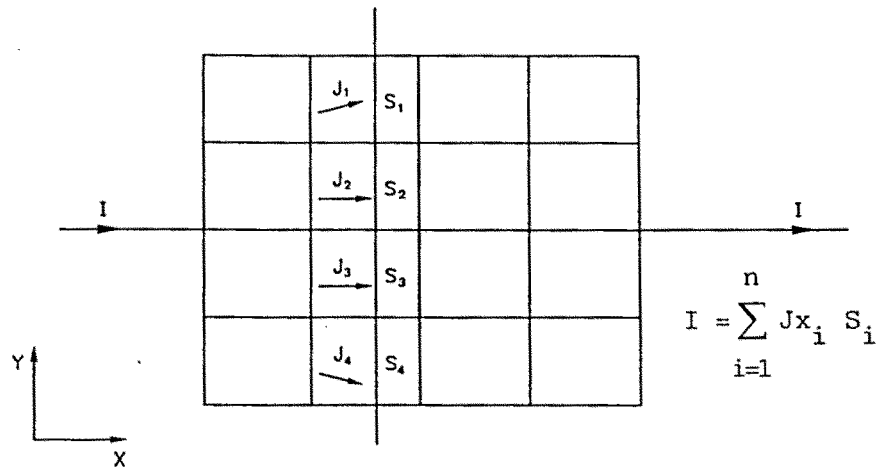


FIGURA 3.4

Esquema del cálculo de la intensidad que atraviesa la muestra

y vale

$$I = \sum_{i=1}^n I_i = \sum_{i=1}^n J_i S_i = \sum_{i=1}^n J_{x_i} S_i \quad (3.11)$$

Siendo S_i la sección perpendicular a x y J_{x_i} la densidad de corriente a lo largo de x en el elemento i . El valor de J_{x_i} es

$$J_{x_i} = \frac{1}{\rho_x} E_{x_i} = \frac{1}{\rho_x} \frac{\partial V_i}{\partial x} \quad (3.12)$$

Como veremos más adelante, nosotros utilizamos elementos de cuatro nudos; en este caso los potenciales que calculamos con el MEF son lineales dentro de cada elemento, lo que implica que las derivadas primeras (E) son constantes en el elemento.

Conocida la intensidad I debemos por último seleccionar los dos nudos entre los que determinamos el potencial. Sean éstos el i y el j cuyas coordenadas son x_i y x_j y cuyos potenciales son V_i y V_j . Utilizando la ecuación (3.1) llegamos al valor

$$\rho_{xa} = \frac{|V_i - V_j|}{I} \frac{A}{|x_i - x_j|} \quad (3.13)$$

3.3.3.- Desarrollo matemático del método

En el interior de la muestra al no haber fuentes de potencial se debe cumplir la ecuación de Laplace:

$$\nabla^2 V = 0 \quad (3.14)$$

que en medios anisótropos toma la forma

$$\frac{1}{\rho_x} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{1}{\rho_y} \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{1}{\rho_z} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0 \quad (3.15)$$

Por otra parte la densidad de corriente J es tangente a la superficie en toda la muestra excepto en los puntos de entrada y salida de corriente r_1 , y r_4 , supuestamente puntuales. Esto implica que la condición de contorno es:

$$\frac{\partial V}{\partial n} \Big|_{\Gamma} = \alpha \delta(r-r_1) - \alpha \delta(r-r_4) \quad (3.16)$$

siendo n un vector normal a la superficie de la muestra .

Se puede demostrar⁽⁶²⁾ que el problema anterior admite la formulación variacional siguiente:

hallar el mínimo del funcional

$$(1/2) \int_{\Omega} |\nabla V|^2 d^3r - (V(r_1) - V(r_4)) \quad (3.17)$$

siendo Ω el volumen de la muestra, sobre un conjunto de potenciales admisibles. La caracterización de la solución de este problema viene dada por la ecuación de Euler

$$\int_{\Omega} \nabla V \nabla u d^3r - \alpha (u(r_1) - u(r_4)) = 0 \quad (3.18)$$

a la cual es fácilmente aplicable el método de los elementos finitos, (u es una función de prueba derivable en x, y, y z e integrable en todo el espacio).

A la ecuación matricial que se plantea mediante la ecuación de Euler y su posterior solución, se puede también llegar siguiendo un camino aparentemente más intuitivo. Éste consiste en suponer que la condición de contorno toma la forma

$$\frac{\partial V}{\partial n} \Big|_{\Gamma} = 0 \quad (3.19)$$

es decir, que la densidad de corriente J es tangente a la superficie en toda la muestra y posteriormente, una vez planteada la ecuación matricial, imponer la existencia de dos potenciales $V(r_1)$ y $V(r_4)$, en los nudos situados en dichas posiciones. En lo sucesivo seguiremos este planteamiento.

Multiplicamos la ecuación (3.15) por una función de prueba u , con las mismas características que la función u definida anteriormente, e integramos en el elemento Ω_e ; utilizando el teorema del gradiente (fórmula de Green) se obtiene

$$\int_{\Omega_e} \frac{1}{\rho_x} \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{1}{\rho_y} \frac{\partial u}{\partial y} \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{1}{\rho_z} \frac{\partial u}{\partial z} \frac{\partial v}{\partial z} dx dy dz - \int_{\Gamma_e} u q_n ds \quad (3.20)$$

con

$$q_n = n_x \frac{\partial v}{\partial x} + n_y \frac{\partial v}{\partial y} + n_z \frac{\partial v}{\partial z} \quad (3.21)$$

que representa la proyección del gradiente del potencial sobre la dirección perpendicular al plano representada por el vector unitario $n=(n_x, n_y, n_z)$. La segunda integral está extendida a la superficie del elemento.

Haciendo uso de las funciones básicas L_i definidas en el apartado 3.3.1, el potencial tomará la forma (3.10); señalemos que las funciones $L_i(x,y,z)$, varían linealmente de 1 a 0 dentro de cada elemento. Utilizando cada L_i como función prueba, obtenemos un sistema de ecuaciones

$$\sum_{i=1}^n K_{ij}^{(e)} v_j = F_i^{(e)} \quad (3.22)$$

que corresponde al elemento e ; con

$$K_{ij}^{(e)} = \int_{\Omega_e} \frac{1}{\rho_x} \frac{\partial L_i}{\partial x} \frac{\partial L_j}{\partial x} + \frac{1}{\rho_y} \frac{\partial L_i}{\partial y} \frac{\partial L_j}{\partial y} + \frac{1}{\rho_z} \frac{\partial L_i}{\partial z} \frac{\partial L_j}{\partial z} dx dy dz \quad (3.23)$$

y

$$F_i^{(e)} = \int_{\Gamma_e} L_i q_n ds \quad (3.24)$$

Sumando las contribuciones de las matrices $K_{ij}^{(e)}$ y los vectores $F_i^{(e)}$ de cada elemento construimos una matriz global K_{ij} de dimensiones $N \times N$, con N el número de nudos, y un vector F_i de dimensión N respectivamente. Obtenemos una ecuación

$$\sum_{i=1}^n K_{ij} V_j = F_i \quad (3.25)$$

cuya resolución nos proporciona los valores de los potenciales en los nudos.

Teniendo en cuenta que suponemos una condición de contorno sobre la superficie de la muestra

$$\frac{\partial v}{\partial n} \Big|_{\Gamma} = 0 \quad (3.26)$$

con n vector normal a la superficie de la muestra, y dado que los vectores locales $F_i^{(e)}$ reflejan el flujo de corriente a través de las superficies del elemento e , es fácil deducir que los valores F_i serán todos nulos.

Únicamente debemos, pues, determinar la matriz K_{ij} , lo que exige el cálculo previo de las matrices de $K_{ij}^{(e)}$ ecuación (3.23). La forma definitiva de esta ecuación dependerá obviamente del tipo de elementos que tomemos. Los más simples son los tetraédricos de 4 nudos por elemento y los paralelepípedicos de 8 nudos por elemento.

En el caso de tetraedros (fig. 3.5), que es el elemento elegido por nosotros, el potencial dentro del elemento debe ser lineal y por tanto

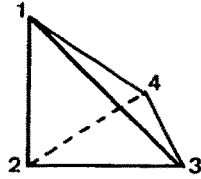


FIGURA 3.5
elemento tetraedrico

puede escribirse como

$$V(x,y,z) = C1 + C2x + C3y + C4z \quad (3.27)$$

Por otra parte, en apartados anteriores (ecuación (3.10)) hemos visto que

$$V(x,y,z) = \sum_{i=1}^4 V_i L_i(x,y,z) \quad (3.28)$$

Para determinar estas funciones L_i necesarias para el cálculo de las matrices K_{ij} operamos de la siguiente manera: Los potenciales en los cuatro nudos del tetraedro serán

$$\begin{aligned} V_1 &= C1 + C2x_1 + C3y_1 + C4z_1 \\ V_2 &= C1 + C2x_2 + C3y_2 + C4z_2 \\ V_3 &= C1 + C2x_3 + C3y_3 + C4z_3 \\ V_4 &= C1 + C2x_4 + C3y_4 + C4z_4 \end{aligned} \quad (3.29)$$

donde X_i, Y_i, Z_i son las coordenadas del nudo i

Resolviendo dicho sistema se obtiene

$$\begin{aligned}
 C1 &= (V_1 Fo(1) + V_2 Fo(2) + V_3 Fo(3) + V_4 Fo(4)) / (6V) \\
 C2 &= (V_1 Fa(1) + V_2 Fa(2) + V_3 Fa(3) + V_4 Fa(4)) / (6V) \\
 C3 &= (V_1 Fb(1) + V_2 Fb(2) + V_3 Fb(3) + V_4 Fb(4)) / (6V) \\
 C4 &= (V_1 Fc(1) + V_2 Fc(2) + V_3 Fc(3) + V_4 Fc(4)) / (6V) \quad (3.30)
 \end{aligned}$$

con V el volumen del tetraedro y

$$\begin{aligned}
 Fo(1) &= x_2(y_3z_4 - y_4z_3) + y_2(z_3x_4 - z_4x_3) + z_2(x_3y_4 - x_4y_3) \\
 Fo(1) &= x_1(y_4z_3 - y_3z_4) + y_1(z_4x_3 - z_3x_4) + z_1(x_4y_3 - x_3y_4) \\
 Fo(1) &= x_1(y_2z_4 - y_4z_2) + y_1(z_2x_4 - z_4x_2) + z_1(x_2y_4 - x_4y_2) \\
 Fo(1) &= x_1(y_3z_2 - y_2z_3) + y_1(z_3x_2 - z_2x_3) + z_1(x_3y_2 - x_2y_3) \\
 \\
 Fa(1) &= y_2(z_4 - x_3) + y_3(z_2 - z_4) + y_4(z_3 - z_2) \\
 Fa(2) &= y_3(z_4 - x_1) + y_4(z_1 - z_3) + y_1(z_3 - z_4) \\
 Fa(3) &= y_4(z_2 - x_1) + y_1(z_4 - z_2) + y_2(z_1 - z_4) \\
 Fa(4) &= y_1(z_2 - x_3) + y_2(z_3 - z_1) + y_3(z_1 - z_2) \quad (3.31) \\
 \\
 Fb(1) &= z_2(x_4 - x_3) + z_3(x_2 - x_4) + z_4(x_3 - x_2) \\
 Fb(2) &= z_3(x_4 - x_1) + z_4(x_1 - x_3) + z_1(x_3 - x_4) \\
 Fb(3) &= z_4(x_2 - x_1) + z_1(x_4 - x_2) + z_2(x_1 - x_4) \\
 Fb(4) &= z_1(x_2 - x_3) + z_2(x_3 - x_1) + z_3(x_1 - x_2) \\
 \\
 Fc(1) &= x_2(y_4 - y_3) + x_3(y_2 - y_4) + x_4(y_3 - y_2) \\
 Fc(2) &= x_3(y_4 - y_1) + x_4(y_1 - y_3) + x_1(y_3 - y_4) \\
 Fc(3) &= x_4(y_2 - y_1) + x_1(y_4 - y_2) + x_2(y_1 - y_4) \\
 Fc(4) &= x_1(y_2 - y_3) + x_2(y_3 - y_1) + x_3(y_1 - y_2)
 \end{aligned}$$

identificando la ecuación (3.27) donde se han sustituido los valores de Ci

(3.30) y comparando con la ecuación (3.28) se encuentra que las funciones L_j toman la forma

$$L_j(xyz) = (F_0(i) + xF_a(i) + yF_b(i) + zF_c(i)) / (6V) \quad (3.32)$$

con lo que la matriz de potenciales del elemento e $K_{ij}^{(e)}$ ecuación (3.19) se convierte en

$$k_{ij}^{(e)} = \frac{1}{36V} \left[\frac{F_a(i) F_a(j)}{\rho_x} + \frac{F_b(i) F_b(j)}{\rho_y} + \frac{F_c(i) F_c(j)}{\rho_z} \right] \quad (3.33)$$

En el programa de cálculo utilizado para encontrar ρ_a/ρ_r (ver apéndice), se define un paralelepípedo de dimensiones X, Y y Z, con n_x , n_y y n_z nudos en cada una de las direcciones del espacio lo que nos da un primer conjunto de $(n_x-1)(n_y-1)(n_z-1)$ elementos paralelepípedicos. Cada uno de estos elementos se divide en 6 elementos tetraédricos, tal como se representa en la figura 3.6.

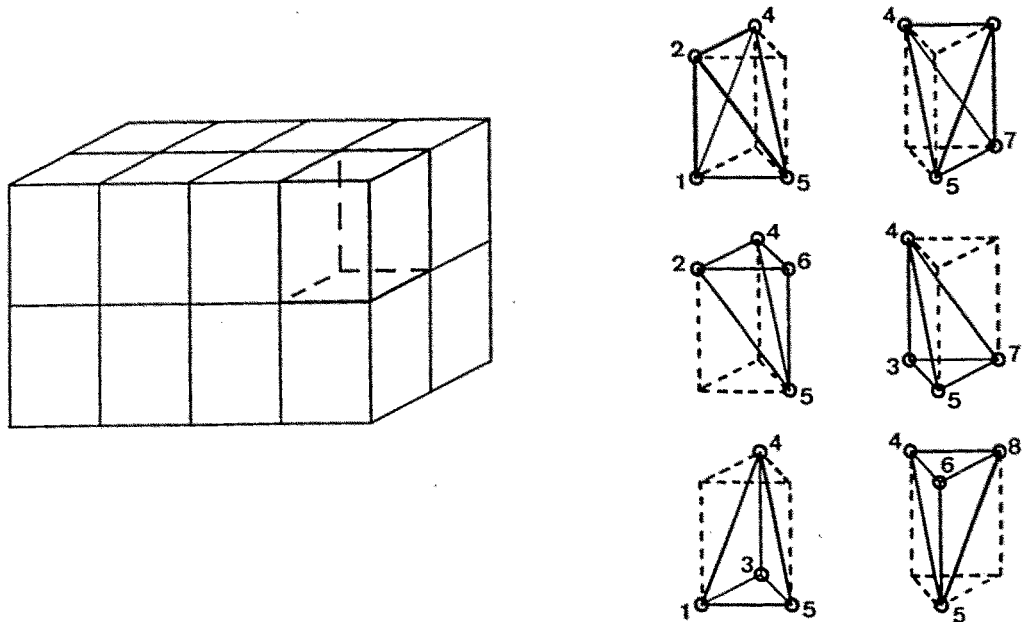


FIGURA 3.6

División de la muestra en paralelepípedos y tetraedros.

Definida la malla construimos la matriz total K_{ij} de orden $N \times N$ ($N=n_x n_y n_z$). Esta matriz es simétrica y bandeada con un gran número de ceros. Este hecho nos permite ahorrar memoria y utilizar un gran número de nudos ($N \simeq 20.000$), aumentando la precisión del método. Imponiendo dos valores fijos de potencial en los nudos de entrada y salida de intensidad y resolviendo el sistema por el método de eliminación de Gauss encontramos la solución adecuada.

4.- RESULTADOS Y DISCUSION

3.4.1.- Muestras Isótropas

Las muestras cristalinas de compuestos de tierras raras que nosotros utilizamos tienen todas practicamente la misma sección, $1.7 \times 1.6 \text{ mm}^2$, siendo la longitud lo que difiere apreciablemente de unas a otras. Además los contactos se aplican de forma simétrica, siguiendo una de las dos disposiciones que vimos en la sección 3.2.

Para muestras con longitudes inferiores a 8 mm utilizamos un portamuestras (figura 4.3a) que dispone de tres ranuras para muestras de diferente longitud, la entrada de intensidad es por los lados y la distancia entre los contactos del potencial de $S=2 \text{ mm}$, $S=3 \text{ mm}$ y $S=4 \text{ mm}$. En la figura 3.7 representamos los valores calculados de ρ_a/ρ_r como función de la longitud de la muestra en los tres tipos de disposición de los contactos, comparando los obtenidos mediante la ecuación (3.8) (en contínuo) con los obtenidos mediante el MEF (círculos). El número de nudos utilizados fue de $(n_x n_y n_z) = 41 \times 17 \times 11$

Como se aprecia en la figura la concordancia entre los dos métodos para este número de nudos ya es absoluta, también se observa que para longitudes de muestra 1.5 veces mayores que la distancia entre los contactos del potencial, tal como normalmente ocurre, la ρ_a difiere de la ρ_r en menos de un 1%.

Cuando las muestras tienen longitudes superiores a 8 mm, utilizamos uno de los dos portamuestras que tienen los cuatro contactos en la cara superior (figura 4.3b); en ambos la distancia entre los contactos del potencial y la intensidad es $d=2$ mm. La única diferencia radica en la distancia entre los contactos del potencial, que en uno es $S=4$ mm y el otro $S=5$ mm. Al igual que en caso anterior, en la figura 3.8 representamos los valores de ρ_a/ρ_r obtenidos según los dos métodos.

Debido a que las longitudes de la muestra son mayores hemos utilizado mas nudos según la dirección x, así $(n_x n_y n_z) = 121 \times 17 \times 11$.

De nuevo se observa que la concordancia entre los dos métodos es buena, así en esta figura, incluso se puede apreciar que la diferencia relativa de ρ_a/ρ_r es menor que 10^{-3} . Además también se puede observar que la ρ_a difiere de la ρ_r en menos de un 1% para todas las longitudes, y que, a partir de una longitud superior en dos milímetros a la distancia entre los contactos de la intensidad ($S+2d$), ρ_a/ρ_r toma un valor practicamente constante y mas cercano a 1 cuanto mayor sea S.

Para entender cualitativamente este comportamiento es muy ilustrativo el representar las líneas de corriente y especialmente las superficies equipotenciales en el interior de la muestra. En la figura 3.9 presentamos estos resultados para una muestra de dimensiones $4 \times 1.7 \times 1.7$ mm³ con la

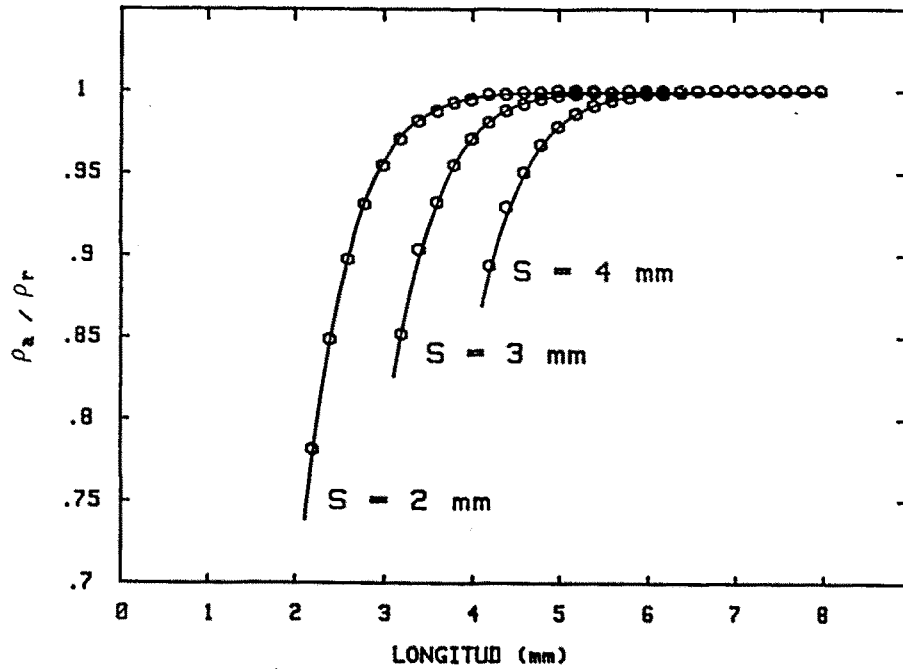


FIGURA 3.7

Comparación entre los valores de ρ_a / ρ_r obtenidos por el MEF, con círculos, y por el método analítico, continuo, en muestras isotrópicas de secciones $1.7 \times 1.7 \text{ mm}^2$, en función de la longitud, para diferentes separaciones entre los contactos del potencial. Los contactos de la intensidad están situados por los lados (Fig. 3.3)

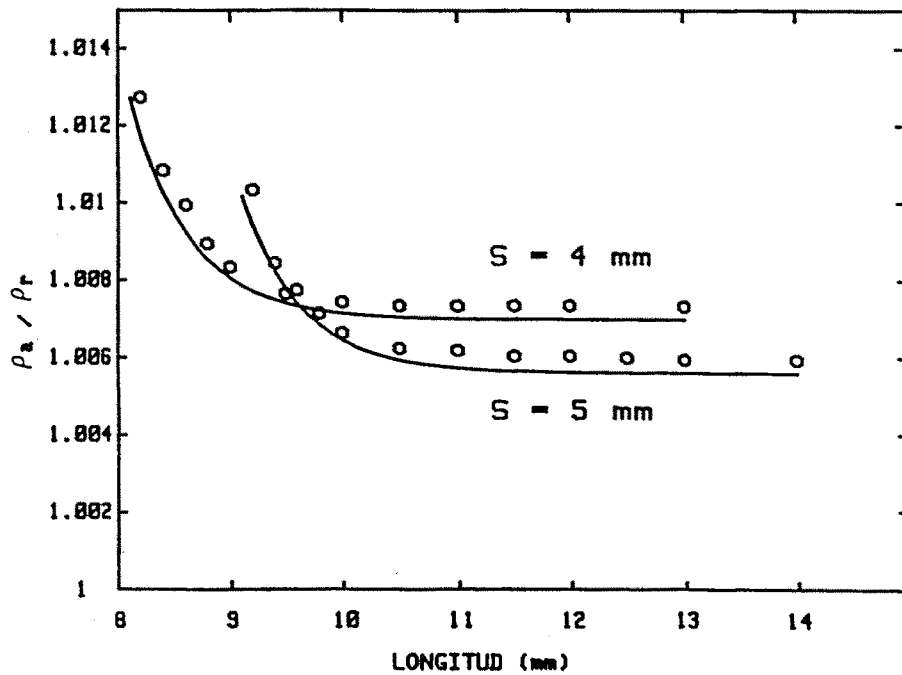


FIGURA 3.8

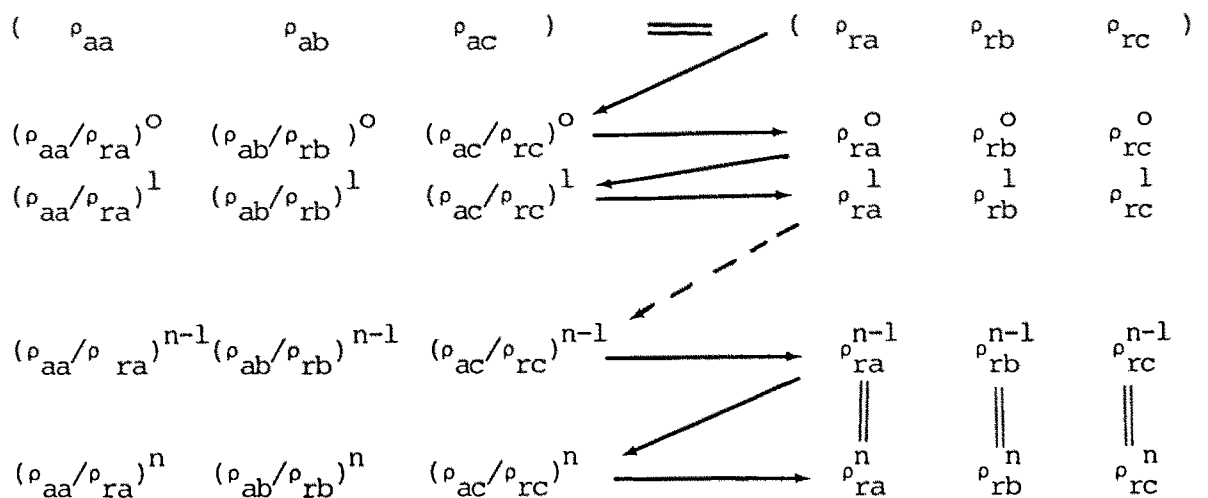
Comparación entre los valores de ρ_a / ρ_r obtenidos por el MEF, con círculos y por el método analítico, continuo, en muestras isotrópicas de secciones $1.7 \times 1.7 \text{ mm}^2$, en función de la longitud, para diferentes separaciones entre los contactos del potencial. Los contactos de la intensidad están situados en la cara superior (Fig. 3.2). $d = 2 \text{ mm}$.

intensidad entrando por los lados. En la figura 3.10 se presentan los resultados para el otro tipo de portamuestras con los contactos en la cara superior, con dimensiones de la muestra $10 \times 1.7 \times 1.7 \text{ mm}^3$ y siendo la distancia entre los contactos de intensidad y el borde de la muestra $l=1 \text{ mm}$.

En estas figuras las líneas equipotenciales aparecen como líneas quebradas, sobre todo cerca de los puntos de contacto. Esto es debido a que el ordenador utilizado para estas representaciones gráficas (HP 9816) tiene menos capacidad que el que se ha usado para los cálculos numéricos representados en las figuras 3.7 y 3.8 (Data MV 10000), por lo que se ha empleado un menor número de nudos. No obstante estas representaciones nos permiten deducir algunas consideraciones cualitativas importantes. Así el valor de ρ_a/ρ_r será tanto más cercano a 1 cuanto más paralelas entre sí y perpendiculares a la dirección de medida sean las líneas equipotenciales que pasan por las puntas de contacto del potencial. Cuando los contactos se hacen en la cara superior (fig. 3.10) las equipotenciales están más juntas en la línea de medida del potencial que en el resto de la muestra, lo que implica un valor de $\rho_a/\rho_r > 1$ (fig. 3.8). Sin embargo en el caso de los contactos por los extremos (figura 3.9) ocurre al contrario, y el valor de $\rho_a/\rho_r < 1$ (figura 3.7), salvo que las muestras tengan muy poco espesor $Z \rightarrow 0$ en cuyo caso se puede cumplir que $\rho_a/\rho_r > 1$. Por último señalemos que ρ_a/ρ_r será más cercano a 1 cuanto más alejados estén los contactos del potencial de los de la intensidad, y cuanto más pequeña sea la sección de la muestra respecto a la longitud. Por este motivo, en el caso de las cintas amorfas utilizadas, con pequeñas secciones, los cálculos realizados nos indican que no existen diferencias apreciables entre la ρ_a y la ρ_r superiores a 10^{-5} .

3.4.2.- Muestras Anisótropas

Una de las grandes ventajas del MEF es la de poder calcular las resistividades reales en muestras anisótropas, en las cuales las resistividades pueden ser distintas según las diferentes direcciones cristalográficas (a,b o c) de una muestra monocristalina. El problema en este tipo de cálculo es que para determinar el valor de ρ_a / ρ_r en una determinada dirección, es necesario introducir previamente en el programa los valores de los cocientes ρ_{rb} / ρ_{ra} y ρ_{rc} / ρ_{ra} , siendo precisamente los valores de ρ_{ra} , ρ_{rb} y ρ_{rc} los que queremos determinar. Esta dificultad puede obviarse mediante un simple proceso iterativo. En un primer paso supondremos que las tres resistividades reales son iguales a las aparentes, es decir, $\rho_{rb} / \rho_{ra} = \rho_{ab} / \rho_{aa}$ y $\rho_{rc} / \rho_{ra} = \rho_{ac} / \rho_{aa}$, obteniendo de este modo los valores $(\rho_{ai} / \rho_{ri})^0$ con $i=a,b,c$. Utilizando los valores ρ_{aa} , ρ_{ab} y ρ_{ac} medidos experimentalmente, se pueden determinar los primeros valores de las resistividades reales $(\rho_{ri})^0$, que nos proporcionarán cocientes ρ_{rb} / ρ_{ra} y ρ_{rc} / ρ_{ra} distintos. Con estos cocientes se repite el proceso, obteniendo unos nuevos valores $(\rho_{ri})^1$ y así sucesivamente un número de veces n hasta conseguir la autoconsistencia del cálculo $(\rho_{ri})^n = (\rho_{ri})^{n-1}$. Este proceso se puede esquematizar de la siguiente forma:



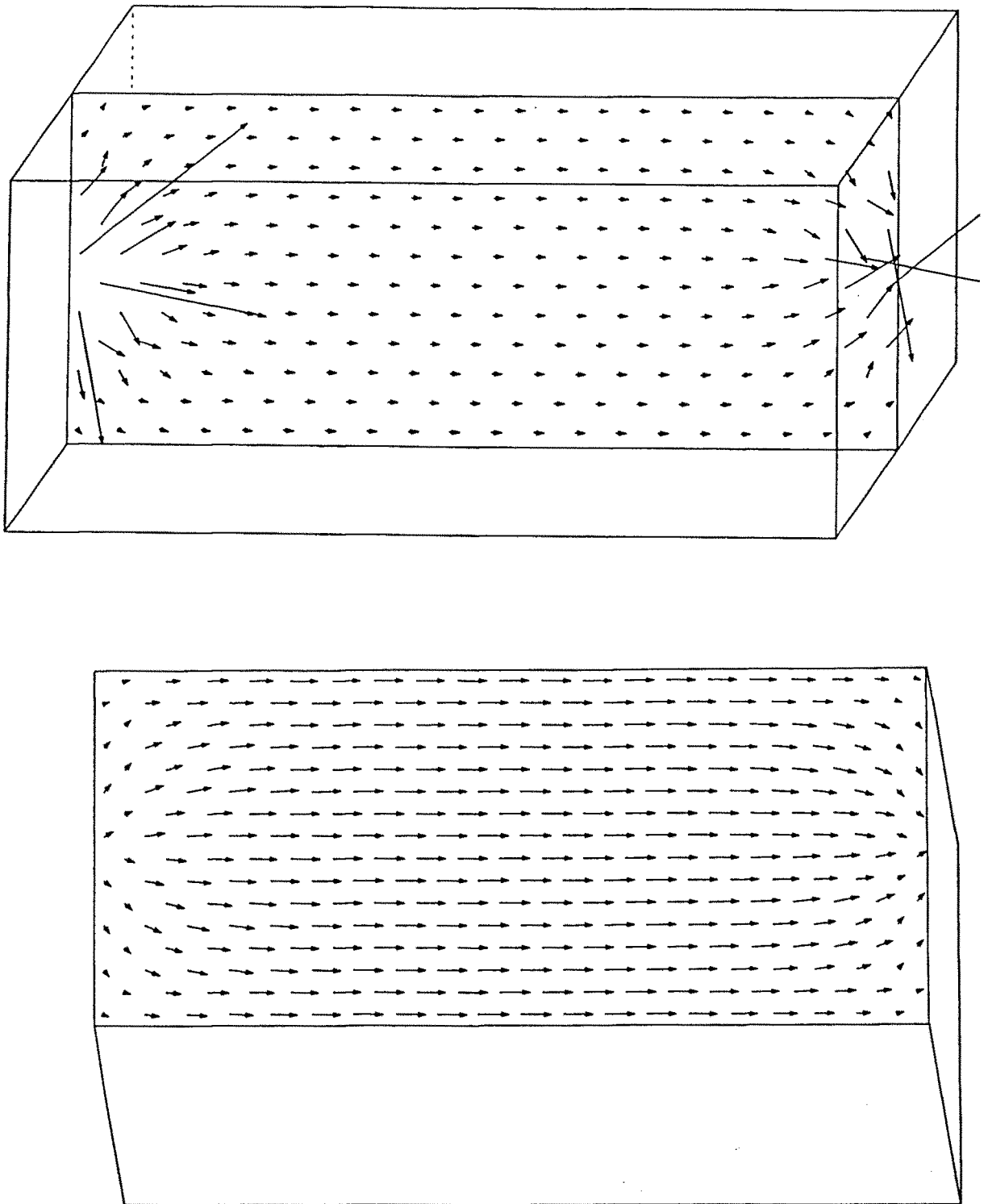


FIGURA 3.9 (a)

Muestra de dimensiones $4 \times 1.7 \times 1.7 \text{ mm}^3$ e intensidad entrando por los lados: líneas de corriente

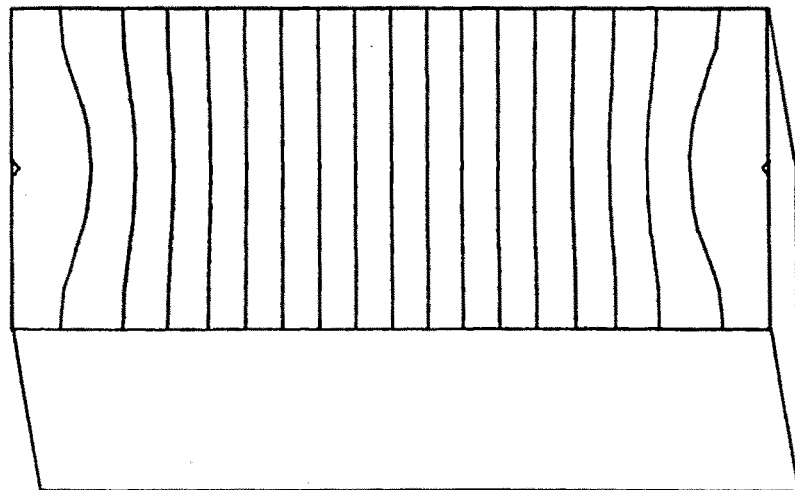
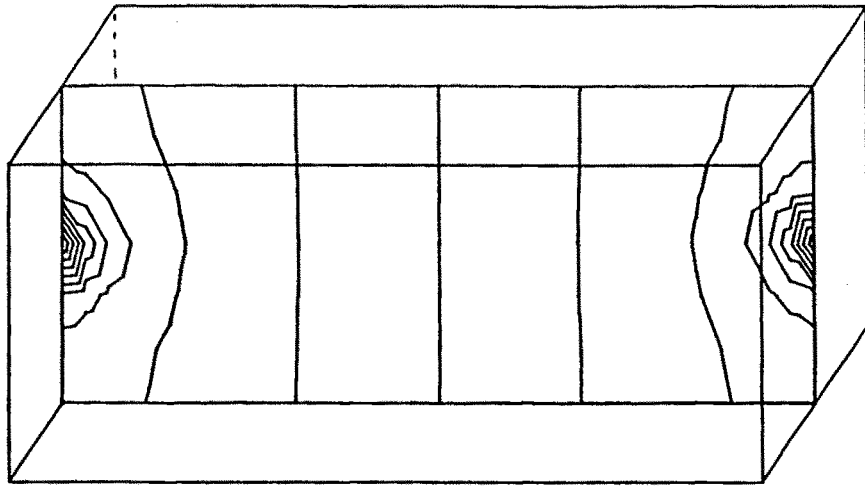


FIGURA 3.9 (b)

Muestra de dimensiones $4 \times 1.7 \times 1.7 \text{ mm}^3$ e intensidad entrando por los lados: equipotenciales

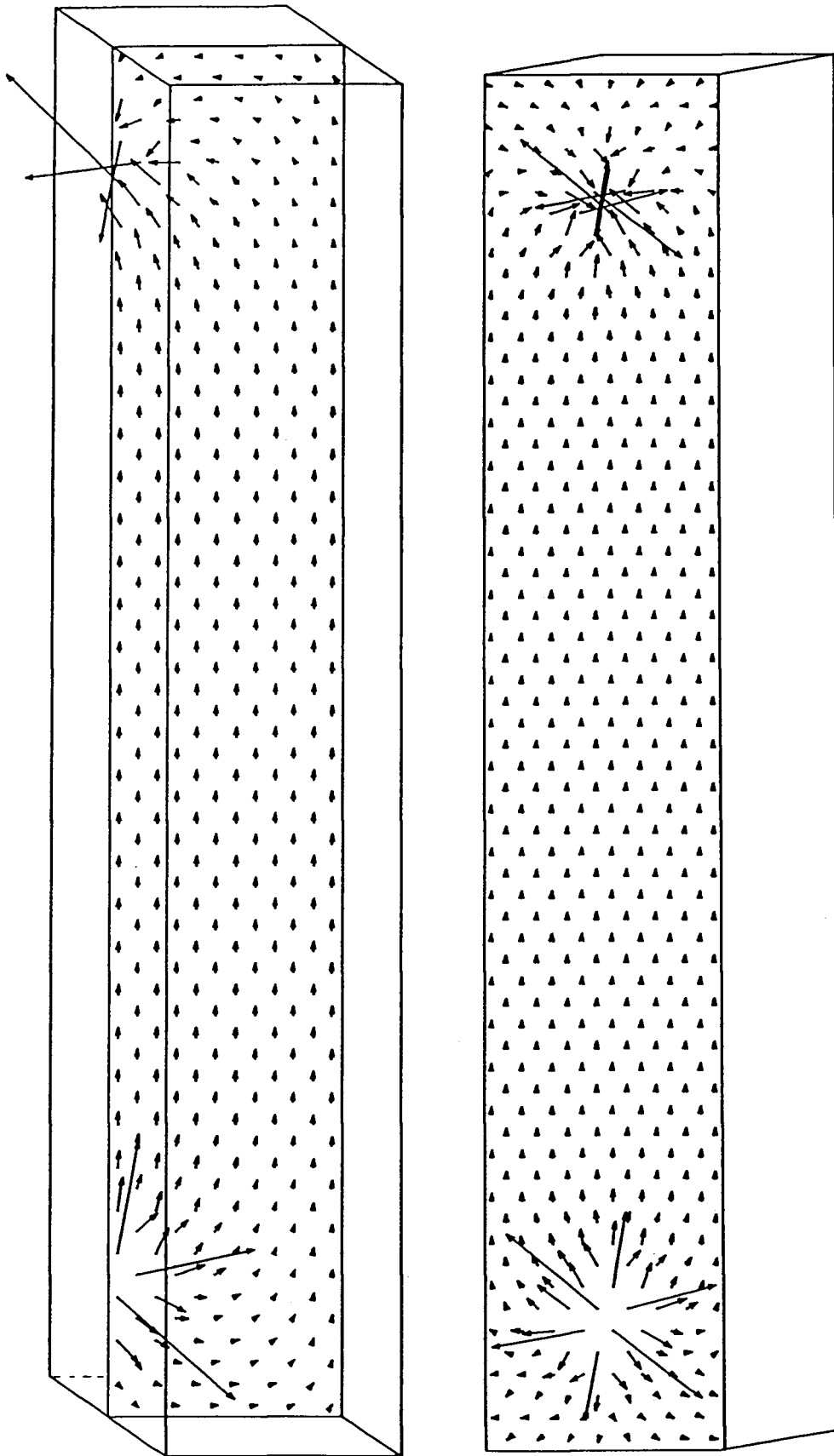


FIGURA 3.10 (a)

Muestra de dimensiones $10 \times 1.7 \times 1.7 \text{ mm}^3$ y los contactos de la intensidad situados en la cara superior:
líneas de corriente

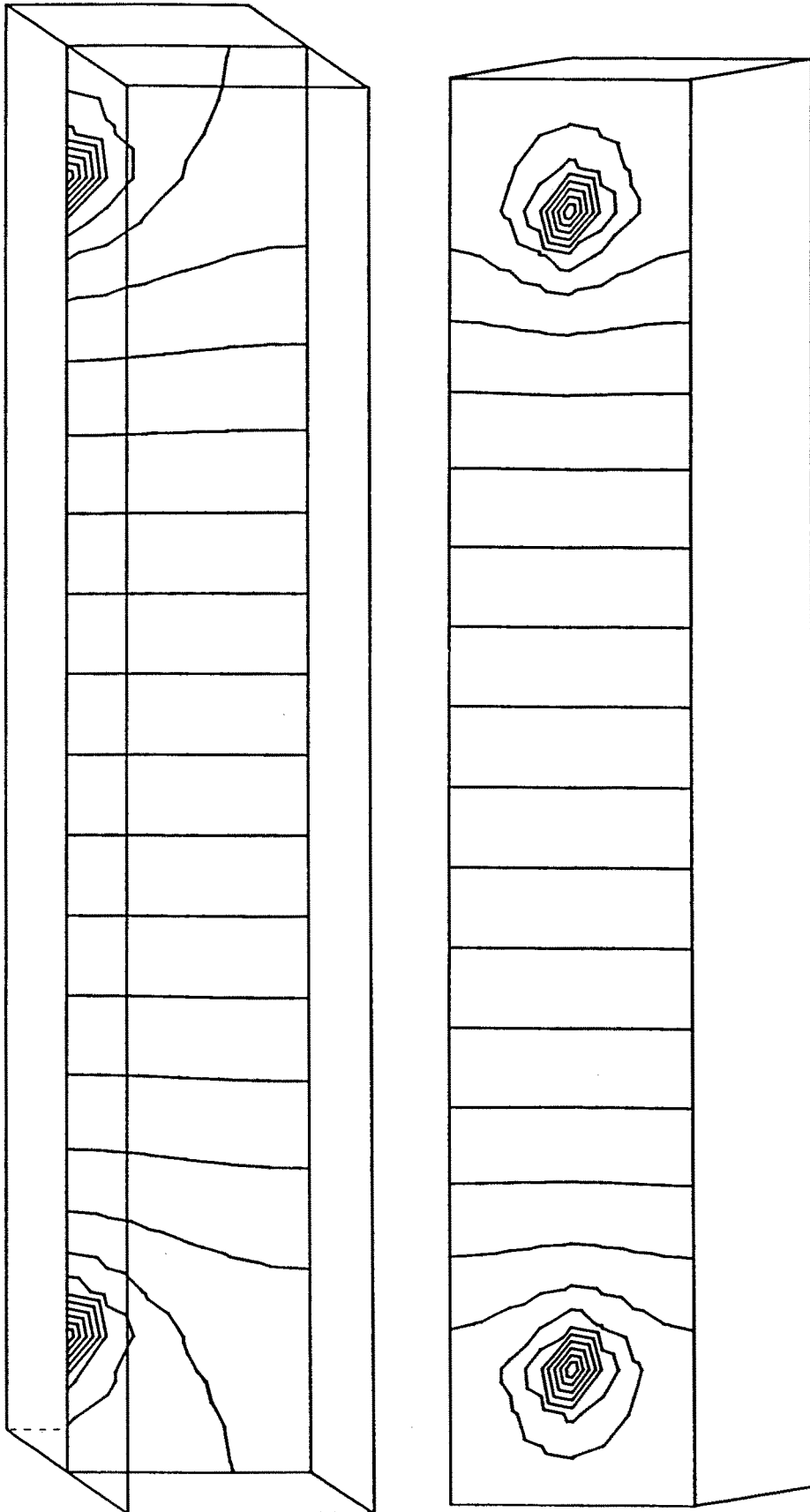


FIGURA 3.10 (b)

Muestra de dimensiones $10 \times 1.7 \times 1.7 \text{ mm}^3$ y los contactos de la intensidad situados en la cara superior: equipotenciales

Como ejemplo de este cálculo y para observar la buena convergencia del método, lo hemos aplicado a las resistividades experimentales observadas en muestras monocristalinas de GdNi ($\rho_{aa} = 16.5 \mu\Omega \times \text{cm}$, $\rho_{ab} = 201 \mu\Omega \times \text{cm}$ y $\rho_{ac} = 13.7 \mu\Omega \times \text{cm}$, cuando $T \rightarrow 0 \text{ K}$), por K. Mori y K. Sato⁽⁶³⁾. Estos resultados fueron obtenidos con tres muestras del mismo material, de dimensiones $7 \times 1.1 \times 1.1 \text{ mm}^3$, y orientadas cada una a lo largo de un eje cristalino. Los cuatro contactos están situados en la cara superior (fig. 3.2), la distancia entre los contactos del potencial es $S=1.5 \text{ mm}$, mientras que la distancia entre dichos contactos y la intensidad es $d = 1.7 \text{ mm}$.

Los resultados, cuando suponemos que las posiciones de los ejes cristalográficos (a,b y c) respecto a las de los contactos x,y,z (ver figura 3.2) son

x	y	z	
a	b	c	$I \parallel a$
b	c	a	$I \parallel b$
c	b	a	$I \parallel c$

(3.34)

se muestran en la tabla 3.1

Puede observarse la rápida convergencia de las resistividades reales, ya que ésta alcanza al cabo de tan solo 5 repeticiones. La resistividad real a lo largo del eje b coincide exactamente con las observadas, mientras que las otras dos disminuyen ligeramente.

En cuanto a la disposición de los ejes, debemos señalar que nosotros siempre suponemos una orientación de contactos igual a los de las figuras 3.2 y 3.3, en donde la intensidad (I) pasa a lo largo del eje x. Así, si

	a	b	c	ρ_{ra}	ρ_{rb}	ρ_{rc}	nº de ejecuciones
ρ_a	= 16.500	201.00	13.700	16.500	201.00	13.700	
(ρ_a / ρ_r)	= 1.061	1.000	1.094	15.523	201.00	12.517	1
	1.067	1.000	1.110	15.464	201.00	12.342	2
	1.068	1.000	1.113	15.457	201.00	12.311	3
	1.068	1.000	1.113	15.456	201.00	12.306	4
	1.068	1.000	1.113	15.456	201.00	12.304	5

TABLA 3.1

Proceso iterativo para el cálculo de las resistividades reales de una muestra de GdNi a partir de las observadas experimentalmente en la Referencia 63.

La disposición de los ejes es la que se muestra en (3.34).

	a	b	c	ρ_{ra}	ρ_{rb}	ρ_{rc}	nº de ejecuciones
ρ_a	= 16.500	201.00	13.700	16.500	201.00	13.700	
(ρ_a / ρ_r)	= 1.414	1.000	1.520	11.670	201.00	9.011	1
	1.622	1.000	1.827	10.174	201.00	7.498	2
	1.723	1.000	1.997	9.578	201.00	6.860	3
	1.771	1.000	2.088	9.318	201.00	6.561	4
	1.793	1.000	2.136	9.201	201.00	6.415	5
	1.804	1.000	2.160	9.147	201.00	6.342	6
	1.809	1.000	2.173	9.122	201.00	6.305	7
	1.811	1.000	2.179	9.110	201.00	6.286	8
	1.812	1.000	2.183	9.105	201.00	6.276	9
	1.813	1.000	2.185	9.102	201.00	6.271	10
	1.813	1.000	2.185	9.101	201.00	6.269	11
	1.813	1.000	2.186	9.100	201.00	6.268	12
	1.813	1.000	2.186	9.100	201.00	6.267	13
	1.813	1.000	2.186	9.100	201.00	6.267	14

TABLA 3.2

Proceso iterativo para el cálculo de las resistividades reales de una muestra de GdNi a partir de las observadas experimentalmente en la Referencia 63.

La disposición de los ejes es la que se muestra en (3.35).

por ejemplo queremos medir la resistividad según la dirección cristalográfica c , debemos de situar el eje c de la muestra paralelo al eje x del portamuestras. Ahora bien, hay dos formas de hacerlo según la orientación de los otros dos ejes a y b ; éstas son

x	y	z
c	a	b
c	b	a

Como debemos medir la resistividad a lo largo de los tres ejes, el número total de posibilidades de orientación de los ejes en las tres medidas es de seis. Según que tomemos una u otra los resultados serán distintos. Para comprobar la influencia de la colocación de los ejes de la muestra respecto a los del portamuestras, hemos realizado un cálculo similar al anterior pero suponiendo una disposición de los ejes cristalográficos diferentes:

x	y	z	
a	c	b	$I \parallel c$
b	a	c	$I \parallel b$
c	a	b	$I \parallel c$

(3.35)

Los resultados se muestran en la tabla 3.2

Puede observarse que de nuevo se alcanza la convergencia para un número de repeticiones pequeño, aunque ahora los valores de las resistividades reales, a lo largo de las direcciones a y c han disminuído notablemente respecto a los observados.

En el caso de materiales uniaxiales (tetragonales, hexagonales) las direcciones anisotrópicas serán fundamentalmente el eje o el plano perpendicular a él; así pues debemos esperar dos valores distintos de la resistividad, por ejemplo $\rho_a = \rho_b = \rho_c$. Ahora solamente tendremos un parámetro desconocido (ρ_{rc}/ρ_{ra}) para la aplicación del MEF, en lugar de los dos en el caso anterior. Esto nos permite sistematizar los resultados, que se reflejarán en unas representaciones generales para cada geometría y disposición de los contactos utilizada experimentalmente.

Es importante señalar que en este caso únicamente se necesita medir la resistividad a lo largo de dos direcciones, la uniaxial y una cualquiera del plano basal. Cuando medimos la resistividad a lo largo del eje uniaxial, la colocación de los otros dos ejes no influye en las medidas ya que tienen la misma resistividad. Sin embargo, cuando medimos la del plano basal, el eje puede ser paralelo a las direcciones Y o Z del portamuestras. Así el número de posibilidades de colocación de la muestra para medir las dos resistividades, es de dos, por ejemplo

x	y	z	x	y	z
c	a	b	c	a	b
a	c	b	a	b	c

En concreto, para cada una de estas posibilidades obtendremos directamente del MEF los valores de ρ_{aa}/ρ_{ra} y ρ_{ac}/ρ_{rc} como función de ρ_{rc}/ρ_{ra} . A partir de éstas, podemos expresar ρ_{ac}/ρ_{aa} (que se conoce experimentalmente) en función de ρ_{rc}/ρ_{ra} , pudiendo por tanto determinar fácilmente los valores reales de la resistividad en cada una de las direcciones.

En la figura 3.11 están representadas estas curvas para el caso de una muestra de dimensiones $3 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$, cuando la intensidad entra por los lados y la distancia entre los contactos del potencial es $S = 2 \text{ mm}$. El modo de operar con estas gráficas es el siguiente: supongamos que el valor experimental de ρ_{ac}/ρ_{aa} en el caso de la disposición a) es de 16, lo que corresponde a un valor de ρ_{rc}/ρ_{ra} de 4.4. Dicho valor equivale en las curvas correspondientes a $\rho_{ac}/\rho_{rc} = 1$ y $\rho_{aa}/\rho_{ra} = 0.27$.

El ejemplo tratado en el caso de tres resistividades distintas, puede también estudiarse mediante este esquema, ya que ρ_a y ρ_c son muy parecidas. En la figura 3.12 se representan las curvas para este caso particular, suponiendo la misma disposición de los contactos, es decir, los cuatro contactos en la cara superior con $S = 1.5 \text{ mm}$ y $d = 1.75 \text{ mm}$. Los resultados que se obtienen están en buen acuerdo con los obtenidos anteriormente.

3.5.- CONCLUSIONES

Con el programa de los elementos finitos EFINIVT4 (ver apéndice) hemos resuelto las limitaciones segunda y tercera, vistas al principio de la sección 3.2, que tenía el método analítico. Además, la primera limitación, referente a la geometría, se puede eliminar fácilmente sin más que modificar en el programa la parte de construcción y definición de malla, adaptando ésta al caso concreto que queremos estudiar. Este método es particularmente útil para poder estimar correctamente las resistividades en monocristales anisótropos. En el caso de muestras isótropas, estos cálculos pueden tomar relevancia cuando éstas dejan de tener forma alargada.

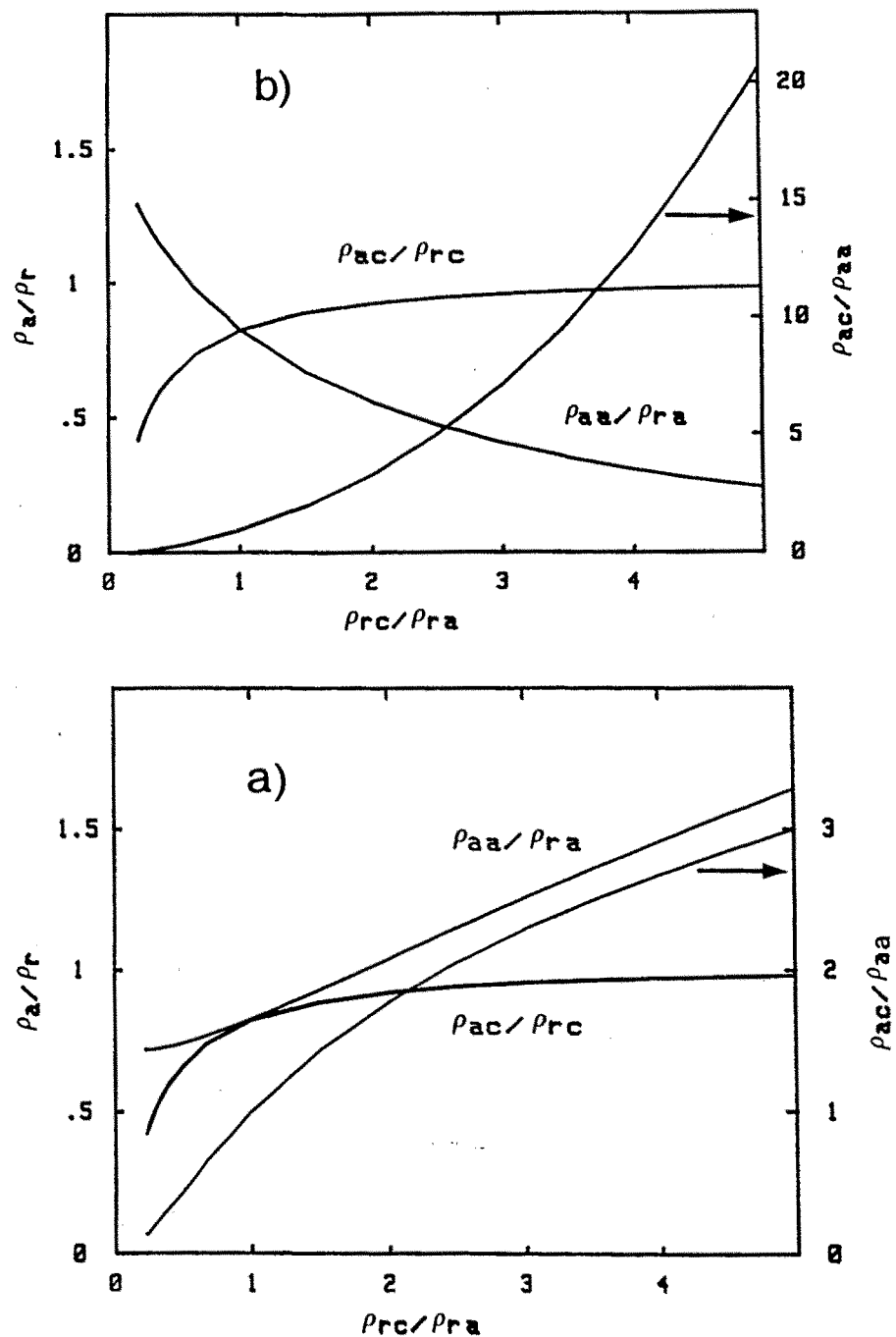


FIGURA 3.11

Valores de ρ_{aa}/ρ_{ra} , ρ_{ac}/ρ_{rc} y ρ_{ac}/ρ_{aa} en función de ρ_{rc}/ρ_{ra} en una muestra con anisotropía uniaxial ($\rho_a = \rho_b \neq \rho_c$) de $3 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$, intensidad entrando por los lados y $S=2 \text{ mm}$.

- a) El eje c paralelo a Y durante la medida de ρ_a .
- b) El eje c paralelo a Z durante la medida de ρ_a .

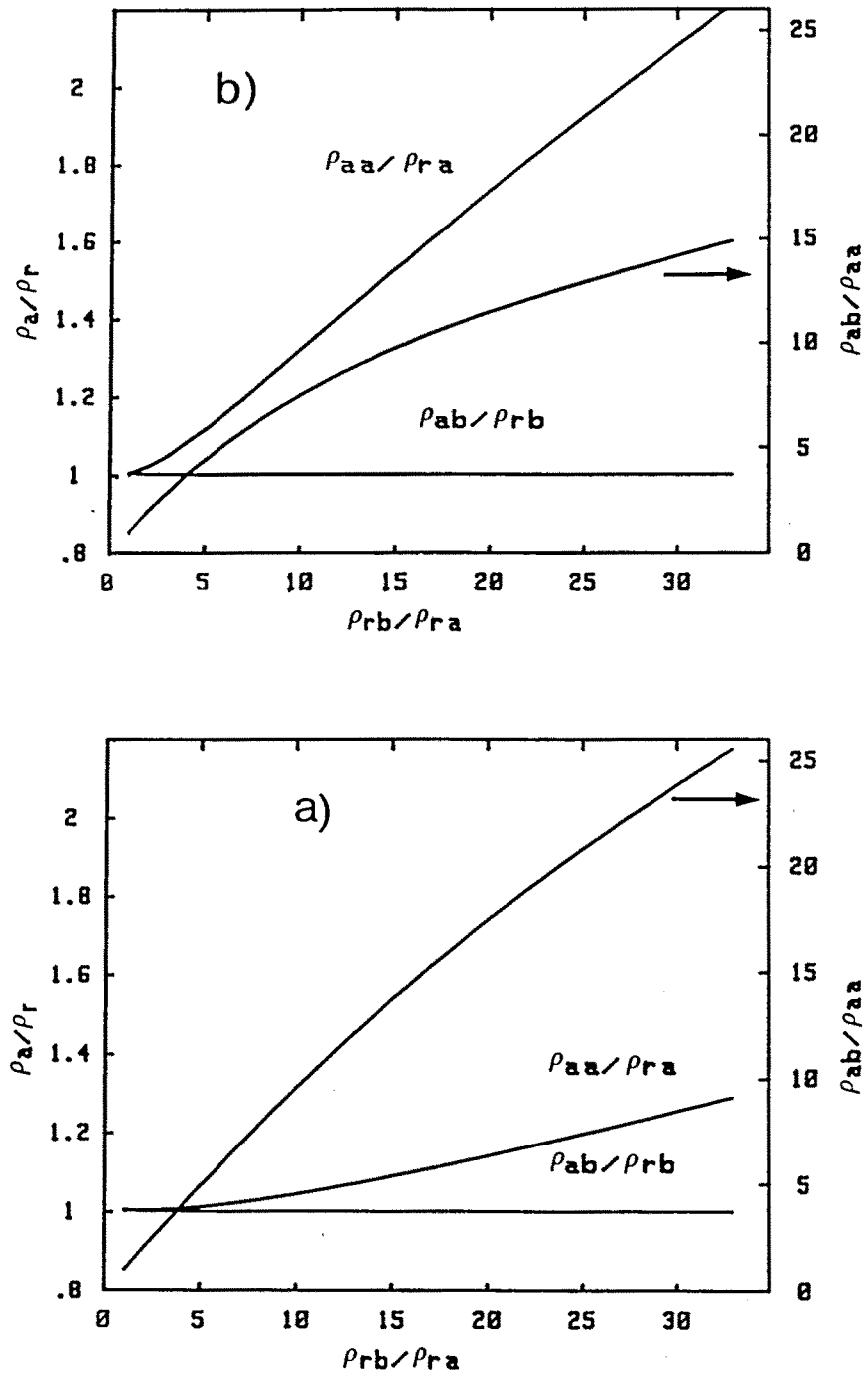


FIGURA 3.12

Valores de ρ_{aa}/ρ_{ra} , ρ_{ab}/ρ_{rb} y ρ_{ab}/ρ_{aa} en función de ρ_{rb}/ρ_{ra} muestras de $7 \times 1'1 \times 1'1 \text{ mm}^2$ con anisotropía uniaxial ($\rho_a = \rho_c \neq \rho_b$) y la intensidad entrando por la cara superior. ($s=1'5 \text{ mm}$ y $d=1'7 \text{ mm}$). Este caso es aplicable a las muestras de GdNi (Ref. 63).

- a) El eje b paralelo a Y durante la medida de ρ_a .
- b) El eje b paralelo a Z durante la medida de ρ_a .

Hemos de señalar que para todas las muestras utilizadas en la presente memoria, las correcciones en la resistividad debidas a la geometría de la muestra, estudiadas en este capítulo, son despreciables tal como hemos visto, no siendo necesaria ninguna corrección de este tipo.

CAPITULO 4

DESCRIPCION Y PUESTA A PUNTO DEL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Este capítulo estará dividido en dos parte, en la primera hablaremos de nuestras necesidades experimentales en cuanto a la resistividad y de como las hemos resuelto, describiendo el dispositivo experimental y las condiciones de funcionamiento.

En la segunda expondremos los primeros resultados, que nos sirven para comprobar el buen funcionamiento y la sensibilidad del sistema de medida.

4.1.- DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

4.1.1.- Objetivos experimentales

Como hemos señalado anteriormente, el objeto de nuestros estudios son los materiales metálicos cristalinos a base de tierras raras, así como materiales amorfos metálicos, por lo que nuestro método debe adaptarse a las características de ellos. En la sección (1.4) ya se han especificado las características mas significativas de las muestras utilizadas, recordemos no obstante algunas de ellas:

- a) Muestras policristalinas preparadas en hornos de inducción que proporcionan aproximadamente 10 gr por fusión.
- b) Muestras policristalinas talladas por electroerosión en paralelepípedos

de aproximadamente $10 \times 1.7 \times 1.7 \text{ mm}^3$.

c) Cintas amorfas metálicas con dimensiones de aproximadamente $10 \times 0.5 \times 0.02 \text{ mm}^3$

d) Resistividades entre $1 \mu\Omega \times \text{cm}$ y $200 \mu\Omega \times \text{cm}$

Nuestro interés se centra en el análisis de la variación de la resistividad con la temperatura. En el caso de los compuestos cristalinos a base de tierras raras, las temperaturas de orden (T_0), si existen, suelen ser bajas $T_0 < 300 \text{ K}$ ⁽⁶⁴⁾ y, por lo tanto, para el análisis de las transiciones de fase y otros fenómenos relacionados con el magnetismo (campo cristalino⁶⁵), efecto Kondo^(66,67), etc) se necesita medir la resistividad entre temperaturas lo mas bajas posibles y la temperatura ambiente.

Tanto la temperatura de orden, como la temperatura de cristalización en los amorfos metálicos suelen ser superiores a la temperatura ambiente. Sin embargo, también es interesante el análisis a bajas temperaturas en cuanto a la determinación de las resistividades residuales y el estudio comparativo de los diferentes comportamientos⁽⁶⁸⁾, así como la posibilidad de aparición de un mínimo cuyo origen es objeto de controversia⁽⁴⁵⁾. Una característica importante de estos compuestos es que tienen una variación relativa de la resistividad con la temperatura muy pequeña, siendo en todo el rango de temperatura hasta 300 K inferior a un 10%.⁽⁶⁹⁾

Así pues necesitamos un dispositivo experimental de alta precisión que cubra el rango entra bajas temperaturas y la ambiente, siendo interesante ampliar este rango a mas altas temperaturas en el caso de los compuestos amorfos.

Las bajas temperaturas (10 K - 300 K) se consiguen en nuestro laboratorio mediante un criostato de ciclo cerrado diplex cuyas características y adaptación a nuestras medidas describiremos posteriormente.

De los métodos de medida de resistividad generalmente utilizados^(70,71), el que mejor se adapta a nuestras necesidades, como ya hemos señalado en la sección 1.4, es el de las cuatro puntas con corriente alterna utilizando la técnica de detección síncrona (lock-in). Al utilizar corriente alterna se eliminan las perturbaciones originadas por las fuerzas electromotrices de origen térmico, que pueden aparecer en los distintos contactos entre la muestra y el sistema de medida⁽⁷²⁾. Además con la técnica de detección síncrona se eliminan todas las corrientes parásitas minimizando el ruido, con lo que obtenemos una gran precisión y estabilidad en la medida, suficiente para apreciar las pequeñas variaciones de resistividad que se producen en los amorfos.

En cuanto a la forma de establecer los contactos eléctricos hemos deshechado la de microsoldadura, pues es una técnica a nuestro juicio poco versátil y relativamente compleja; requiere mucha precaución a la hora de aplicarla siendo necesario calcular con precisión las intensidades y tiempos de microfusión, ya que pueden originar recristalización en la zona de contactos y por lo tanto perturbaciones en la medida. La presión por tornillos tiene el problema de la poca estabilidad a la hora de aplicarla, por lo que con muestras frágiles es relativamente fácil fisurarlas. Por otra parte, al ser una presión "rígida", si la muestra tiene un coeficiente de dilatación grande, al enfriar, la contracción de esta hace que se pierda el contacto eléctrico.

Nosotros hemos utilizado la presión mediante láminas elásticas, más "suave" y fácil de controlar, con lo que se evitan los problemas de fractura y contracción de las muestras. Por ello hemos diseñado y construido sendos portamuestras cuya descripción la dejamos para la siguiente sección.

4.1.2.- Descripción del sistema experimental

4.1.2.1 Sistema criogénico

Para la obtención de bajas temperaturas utilizamos un criostato de ciclo cerrado displax CS-202 de Air Products. El sistema comercializado consta de un compresor de helio y del criostato propiamente dicho (Fig. 4.1), que aprovecha la energía absorbida por el helio gaseoso al expandirse para bajar en temperatura. El proceso de refrigeración consta de dos etapas diferenciadas, una primera en la cual se alcanzan aproximadamente 77 K en la zona A) de la figura 4.1, a la cual va enroscada un cilindro "radiation shield" para proteger a la muestra de la radiación externa.

La segunda etapa nos proporciona temperaturas del orden de 10 K en el dedo frío (B). En todo el sistema comprendido entre el dedo frío y la caperuza exterior se hace el vacío, que debe alcanzar 10^{-3} atmósferas.

En el extremo del dedo frío están situados el termopar de medida de temperatura (hierro dopado con oro y chromel) y la resistencia de calentamiento. La medida y el control de temperatura se realiza mediante un controlador estandar modelo APD-E (Air Products), cuya sensibilidad es de 0.1 K y que puede suministrar una potencia de calentamiento de hasta 20 W.

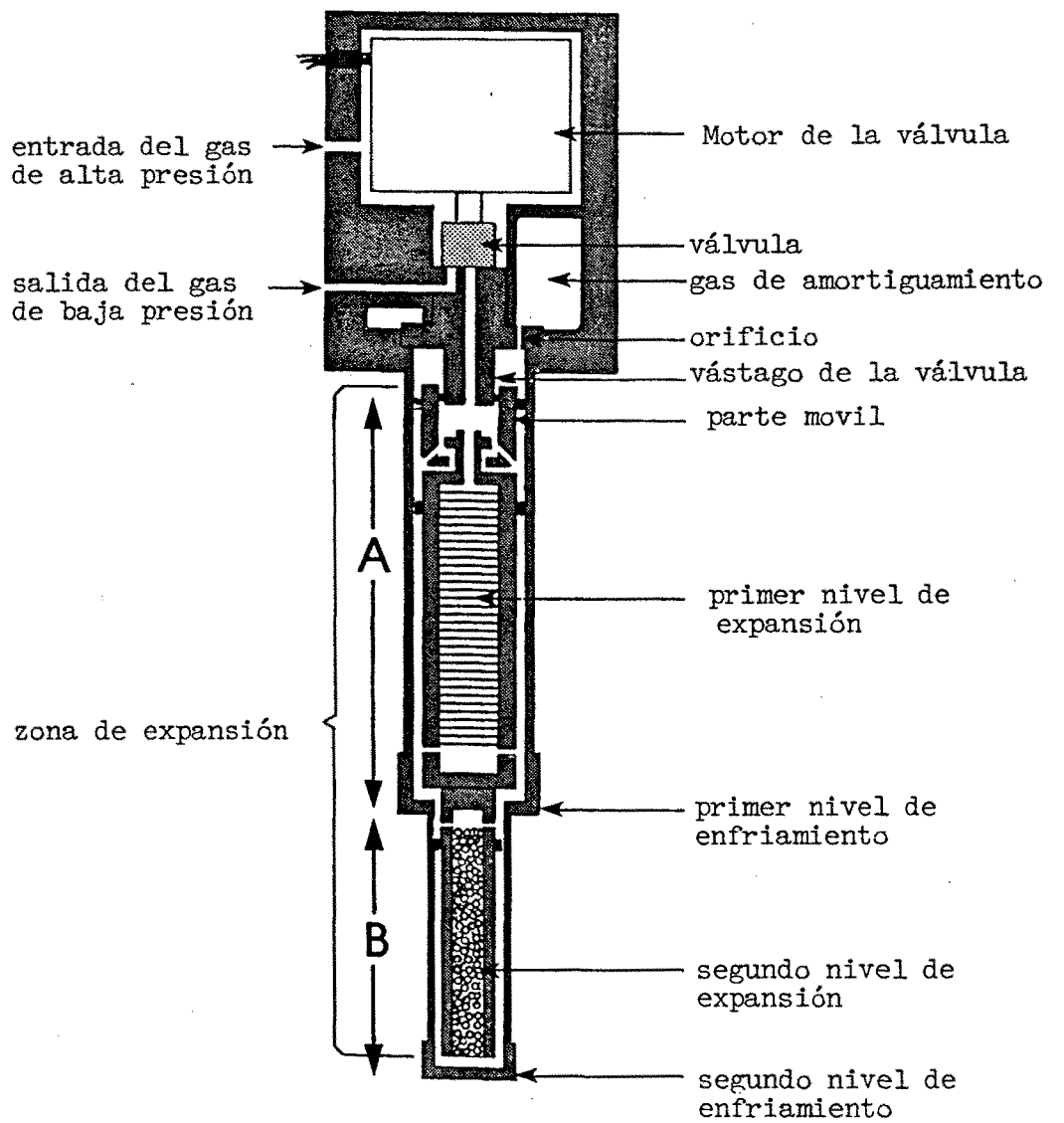


FIGURA 4.1

Sección del criostato con las distintas partes de que consta

4.1.2.2 Sistema dedo frío-portamuestras

El conjunto dedo frío-portamuestras se muestra en la figura 4.2. Para poder situar la muestra a) y el portamuestras b) sobre el dedo frío f), hemos construido una junta de cobre OFHC d), muy buen conductor térmico, que se enrosca directamente en el dedo frío. Normalmente se coloca una delgada lámina de indio e) sobre las dos para aumentar la superficie de contacto.

Una fina lámina de Kapton c) aísla la muestra de la junta de cobre OFHC. La junta posee dos orificios para sujetar el portamuestras. De esta forma se consigue que todo el conjunto sea solidario del dedo frío y permite un excelente contacto térmico.

Los portamuestras los hemos diseñado y construido en araldita solidificada. Para las muestras cristalinas hemos utilizado dos modelos, uno para muestras menores de ocho milímetros, en el que los contactos de la intensidad van por lados y los de potencial por arriba, y otro para muestras mayores de ocho milímetros en el que los cuatro contactos se hacen en la cara superior. En el primero (fig. 4.3a) hay tres ranuras para muestras de distinto tamaño y con distancia entre los contactos del potencial de 2, 3 y 4 mm. Del segundo modelo (figura 4.3b) hemos construido dos portamuestras, con distancias entre los contactos del potencial de 4 y 5 mm, siendo la distancia entre los contactos del potencial y los de la intensidad de 2 mm. Este mismo modelo se utiliza por las cintas amorfas (figura 4.3c), pero con la diferencia de que el material es transparente y de que la ranura para la muestra prácticamente no existe; así se consigue que el portamuestras presione toda la cinta sobre el Kapton y la junta, obteniendo un excelente contacto térmico.

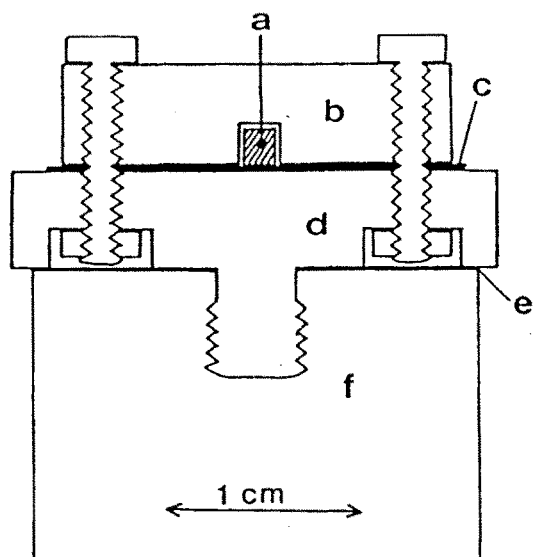


FIGURA 4.2

Sección del conjunto dedo frío, portamuestras. a) muestra, b) portamuestras, c) lámina de Kapton, d) junta de cobre OFHC, e) lámina de indio, f) dedo frío.

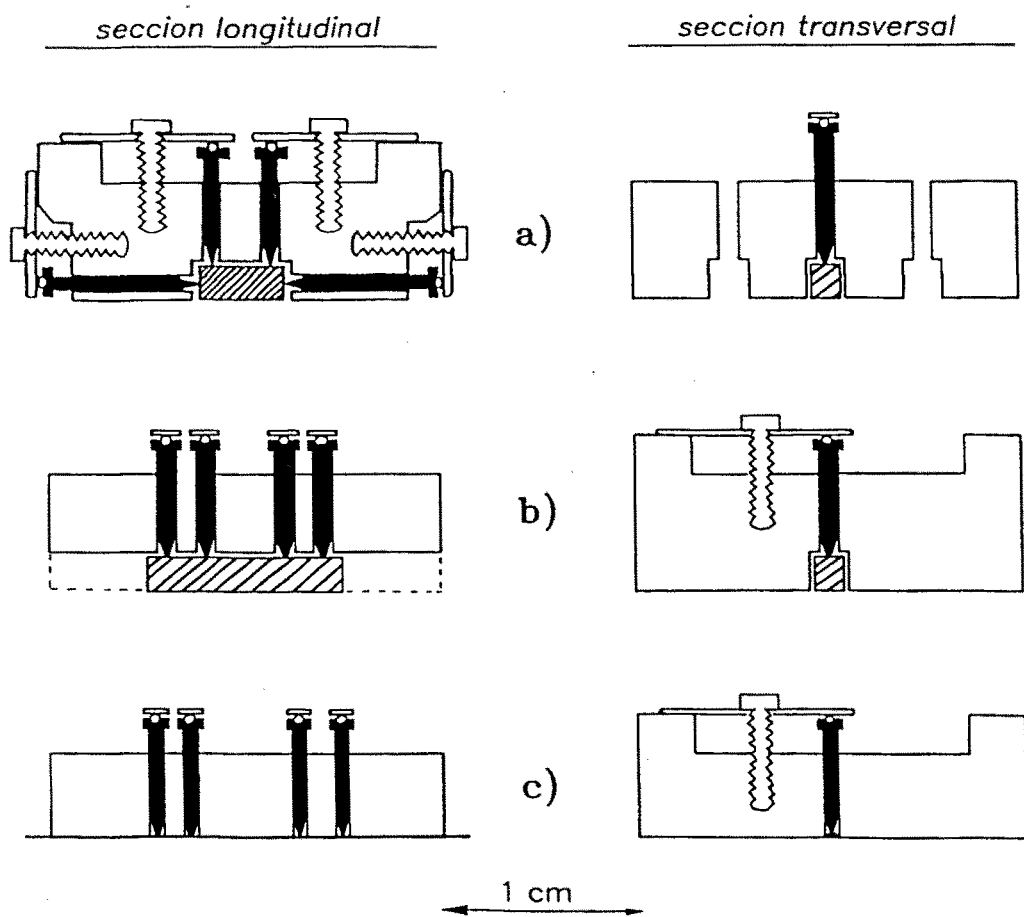


FIGURA 4.3

Detalle de los portamuestras utilizados. a) muestras cristalinas con longitudes inferiores a 8 mm, b) muestras cristalinas con longitudes superiores a 8 mm, c) cintas amorfas.

En los compuestos cristalinos es suficiente, para obtener un buen contacto térmico, la presión de las puntas superiores sobre la muestra. Como se aprecia en la figura 4.3, esta presión está originada por unas láminas elásticas.

La masa total de los portamuestras es pequeña, lo que implica una reducida inercia térmica.

Mediante este dispositivo, se consigue además un todo solidario, dedo frío, muestra, portamuestras, lo que reduce al mínimo los posibles efectos negativos causados por las vibraciones que produce el gas al expandirse. En la figura 4.4 se muestra una fotografía del sistema dedo frío-portamuestras.

4.1.2.3 Dispositivo de medida

En la figura 4.5 se representa un esquema general de nuestro dispositivo de medida

Un generador KROHN-HITE 4100A de gran estabilidad en frecuencia y amplitud manda, por una parte, una señal a un convertidor tensión-intensidad, que proporciona la intensidad que pasa por la muestra, y por otra una señal de referencia al detector (EG&G 5208). La caída de tensión que se produce en la muestra es enviada al detector síncrono que la analiza. Éste posee a su vez una salida analógica, conectada con un sistema de adquisición de datos HP 3478A de 5-1/2 dígitos. Este sistema también está conectado, en primer lugar, al convertidor de tensión-intensidad, para medir la intensidad que pasa por la muestra, y en segundo lugar al

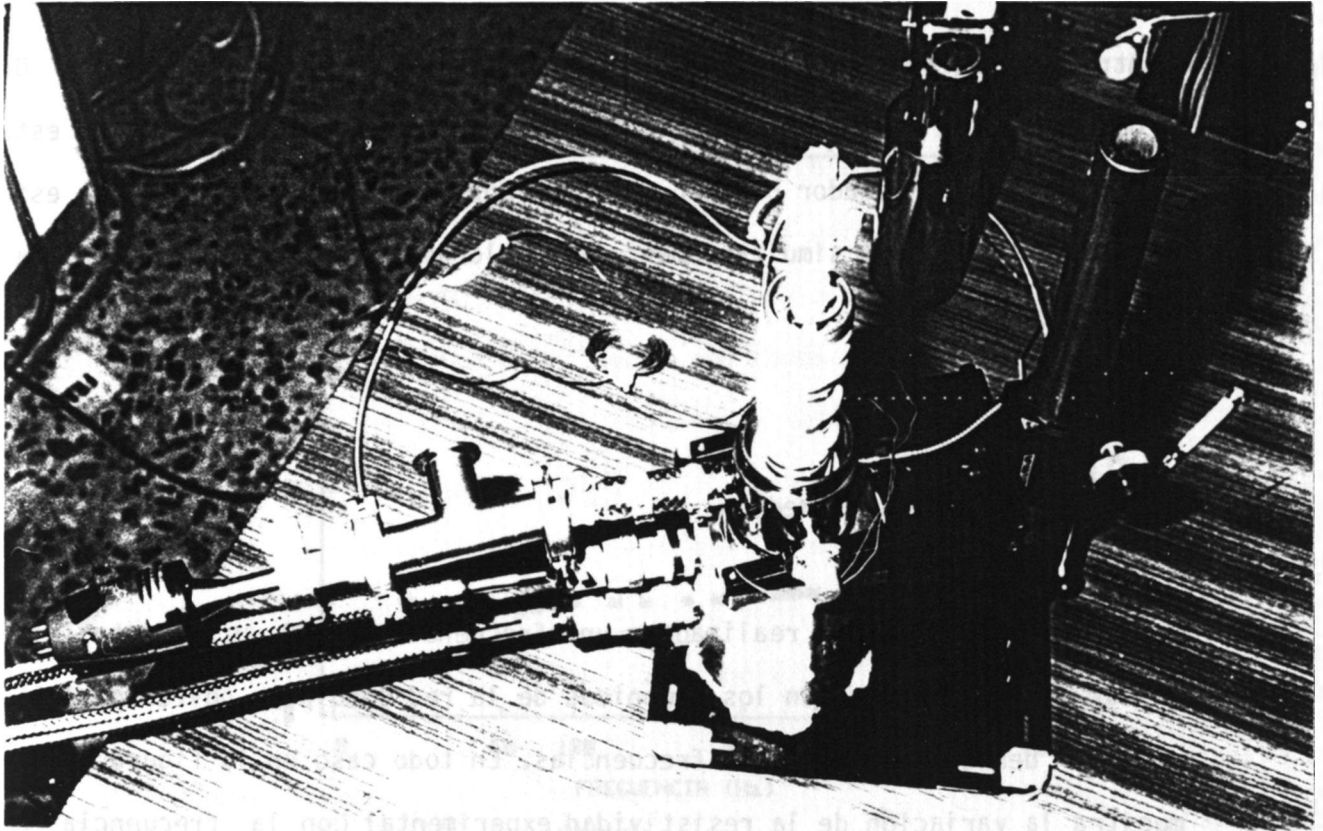


FIGURA 4.4

Vista del criostato con el conjunto dedo frío portamuestras

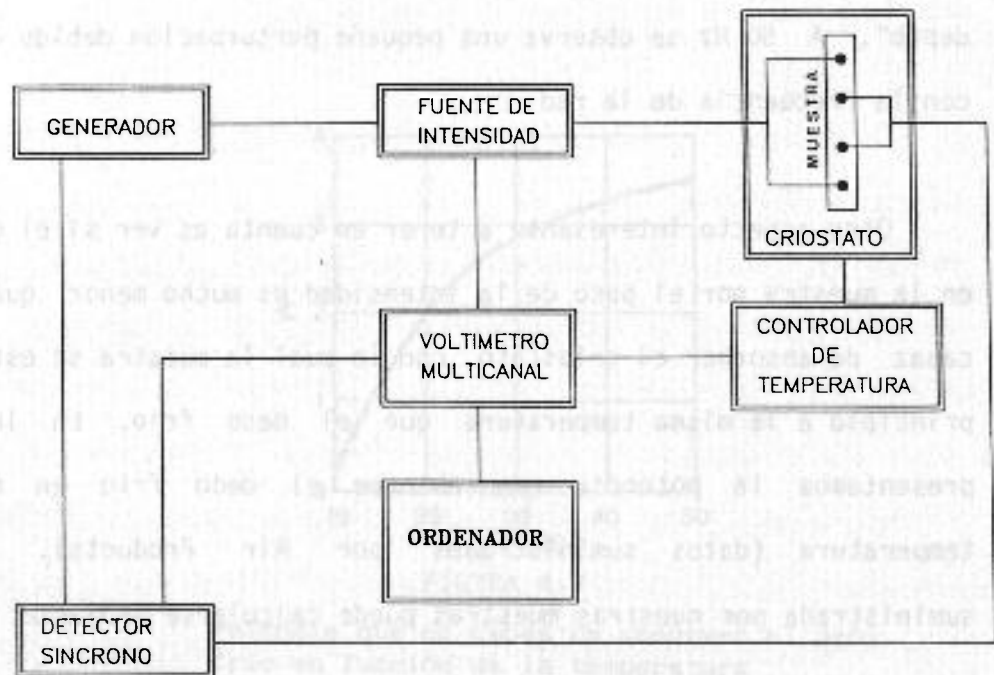


FIGURA 4.5

Esquema general del dispositivo de medida

controlador de temperatura, que posee una salida analógica en voltios DC proporcional a la temperatura. El sistema de adquisición de datos está conectado a un ordenador HP 9816 mediante una interfase HP-IB. Con este esquema se obtienen simultáneamente los valores de temperatura, intensidad y voltaje.

4.1.3.- Condiciones de medida

Las medidas se han realizado a una frecuencia de 80 Hz, tanto para evitar interferencias con los armónicos de la red como para obviar posibles efectos debidos a las altas frecuencias. En todo caso en la figura 4.6 se muestra la variación de la resistividad experimental con la frecuencia en una muestra cristalina típica (LaPt) a temperatura constante. Como se puede apreciar no hay variaciones significativas de la resistividad al menos hasta una frecuencia de 1000 Hz; a partir de esta frecuencia la resistividad observada aumenta, posiblemente debido a efectos de "Skin depth". A 50 Hz se observa una pequeña perturbación debido a que coincide con la frecuencia de la red

Otro aspecto interesante a tener en cuenta es ver si el calor generado en la muestra por el paso de la intensidad es mucho menor que el que es capaz de absorber el criostato, con lo cual la muestra se estabilizaría en principio a la misma temperatura que el dedo frío. En la figura 4.7 presentamos la potencia que absorbe el dedo frío en función de la temperatura (datos suministrados por Air Products). La potencia suministrada por nuestras muestras puede calcularse mediante

$$P=I^2R = I^2 \rho L/A \quad (4.1)$$

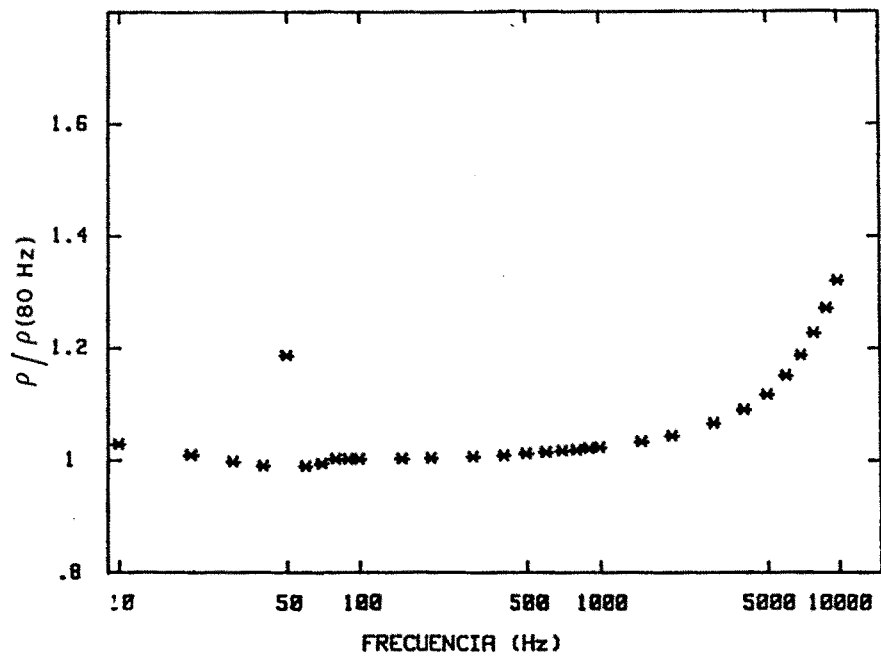


FIGURA 4.6

Variación resistividad aparente, observada experimentalmente, con la frecuencia. La resistividad se encuentran normalizada al valor a 80 H_z.

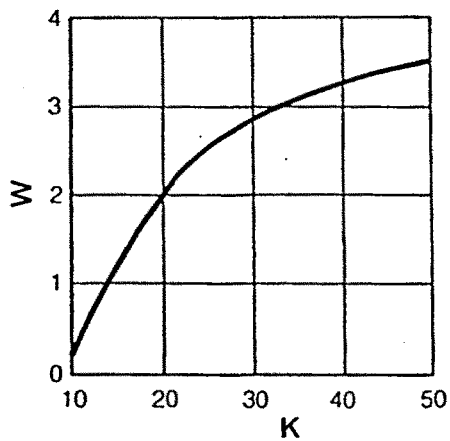


FIGURA 4.7

Potencia que es capaz de absorber el dedo frío en función de la temperatura

con L la distancia entre los contactos de la intensidad y A la sección. Para las intensidades que hemos utilizado, 70 mA, en las muestras cristalinas ($\rho \approx 20 \mu\Omega \times \text{cm}$, $L \approx 1 \text{ cm}$ y $A \approx 0.03 \text{ cm}^2$) $P \approx 3.2 \times 10^{-4} \text{ W}$, mientras que en las cintas amorfas ($\rho \approx 120 \mu\Omega \times \text{cm}$, $L \approx 1 \text{ cm}$ y $A \approx 2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$) $P \approx 0.3 \text{ W}$. Valores ambos que, como se aprecia en la figura 4.7, es capaz de absorber el criostato

Un factor que es necesario utilizar para ver su influencia en la sensibilidad de nuestras medidas es la estabilidad de la intensidad que pasa por la muestra. En este sentido, tanto el generador Krohn-Hite 4100A, como el convertidor tensión intensidad, diseñado especialmente para estas medidas, poseen una estabilidad mejor que 2×10^{-5} .

Además hemos comprobado la variación de la intensidad a lo largo de todo el rango de temperaturas en un gran número de experiencias, siendo en todos los casos inferior a 2×10^{-4} (figura 4.8). No obstante, esta deriva de la intensidad no es significativa ya que, como hemos señalado anteriormente, la intensidad es leída en cada temperatura.

En cuanto a la estabilidad del valor del voltaje que nos da el detector síncrono, depende de la escala utilizada, así en los materiales cristalinos con escalas entre 50 y 100 V, ésta es del orden de 2×10^{-4} mientras que en las cintas amorfas con escalas de 100 mV es mejor que 2×10^{-5} .

Bajo estas condiciones se obtiene una sensibilidad de $\Delta\rho/\rho = 2 \times 10^{-4}$ en los materiales cristalinos y de 2×10^{-5} en las cintas amorfas. Respecto a la precisión absoluta del valor de ρ , estará limitada por la precisión en la determinación de la sección de la muestra y la distancia entre los contactos del potencial.

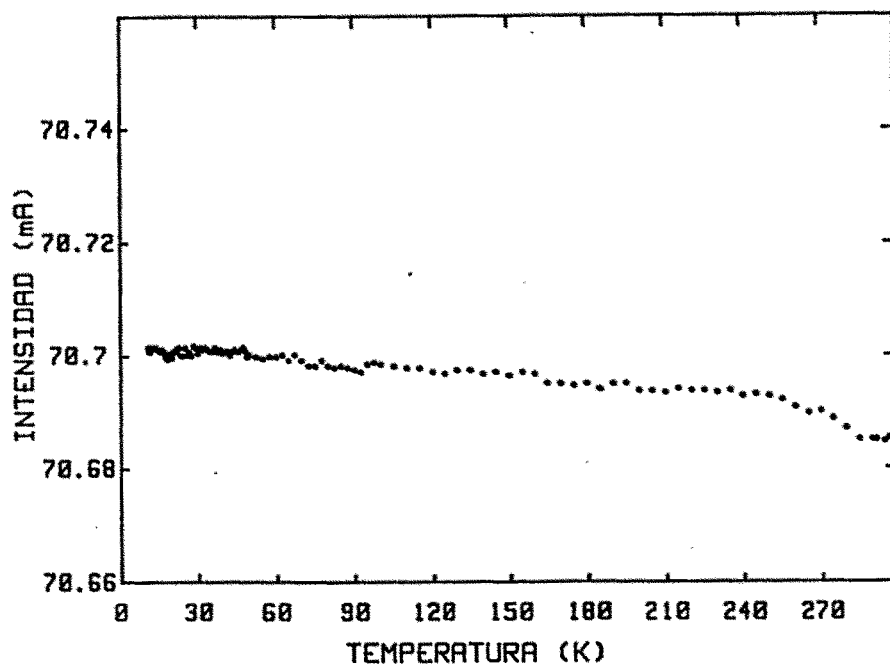


FIGURA 4.8

Deriva de la intensidad a lo largo de una experiencia típica de medida de resistividad, subiendo las temperaturas

4.1.4 Automatización de las medidas

Hemos desarrollado un programa de automatización de las medidas en lenguaje Basic que toma simultáneamente en cada punto experimental los datos de temperatura, intensidad y voltaje, representando directamente en pantalla la curva de resistividad en función de la temperatura y grabando posteriormente los datos en disco. El programa nos permite cambiar la escala de la representación en cualquier intervalo entre dos medidas. Constantemente aparecen en pantalla la temperatura de la muestra y el tiempo transcurrido desde la última medida.

Al no ser el controlador de temperatura programable, es necesario seleccionar cada temperatura manualmente y dar la orden al ordenador de adquirir los datos. Sin embargo este inconveniente puede resolverse para temperaturas superiores a 35 K, como veremos en lo que sigue. En la figura 4.9 se representa la variación de la temperatura de la muestra en función del tiempo cuando se desconecta el criostato y se deja subir lo mas lentamente posible.

A partir de 35 K la velocidad de calentamiento es inferior a un grado por minuto, como se aprecia en la figura 4.10, por lo que la deriva en temperatura entre el dedo frío y la muestra es despreciable. Además, teniendo en cuenta que el tiempo de integración del detector es inferior o igual a 3 seg., no se comete error apreciable al tomar las medidas de forma dinámica. Esto nos permite desconectar el criostato a partir de los 35 K y dejar que el ordenador mida la resistividad cuando la muestra atraviesa las temperaturas previamente seleccionadas.

El programa está diseñado de forma que nos permite pasar de la modalidad de toma automática de resistividades a la toma manual y viceversa, cualquiera que sea la temperatura en que nos encontremos.

Una ventaja importante de este dispositivo, reside en poder obtener datos de la resistividad durante el enfriamiento de la muestra, bien estabilizando las temperaturas o bien de forma dinámica, (con menor precisión en la temperatura). Esta posibilidad nos permite observar procesos de tipo histéresis que son de difícil apreciación en dispositivos que utilizan baños de helio líquido como refrigerante.

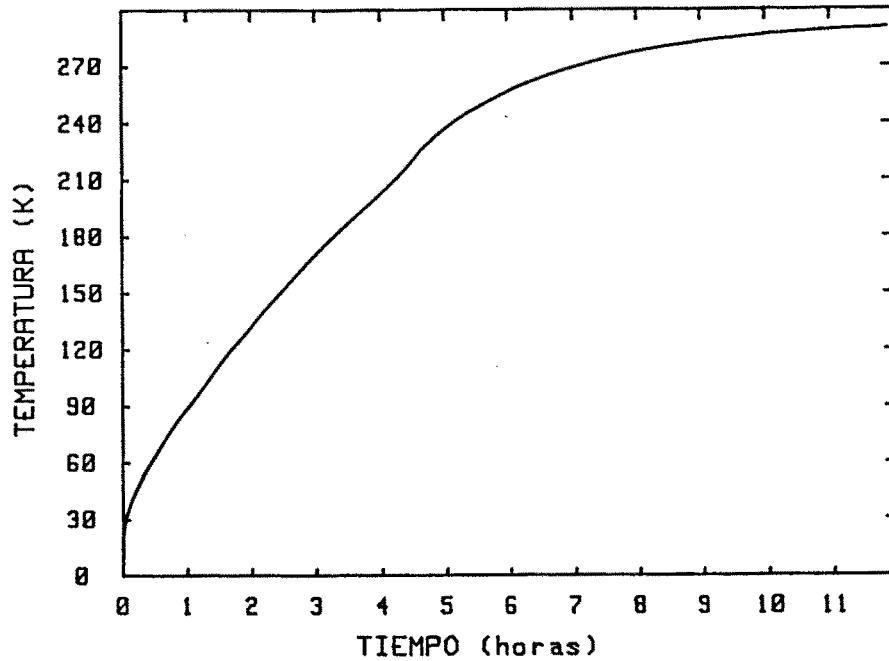


FIGURA 4.9

Variación de la temperatura de la muestra en función del tiempo cuando se desconecta el sistema criogénico a 10 K y sin utilizar la resistencia de calentamiento

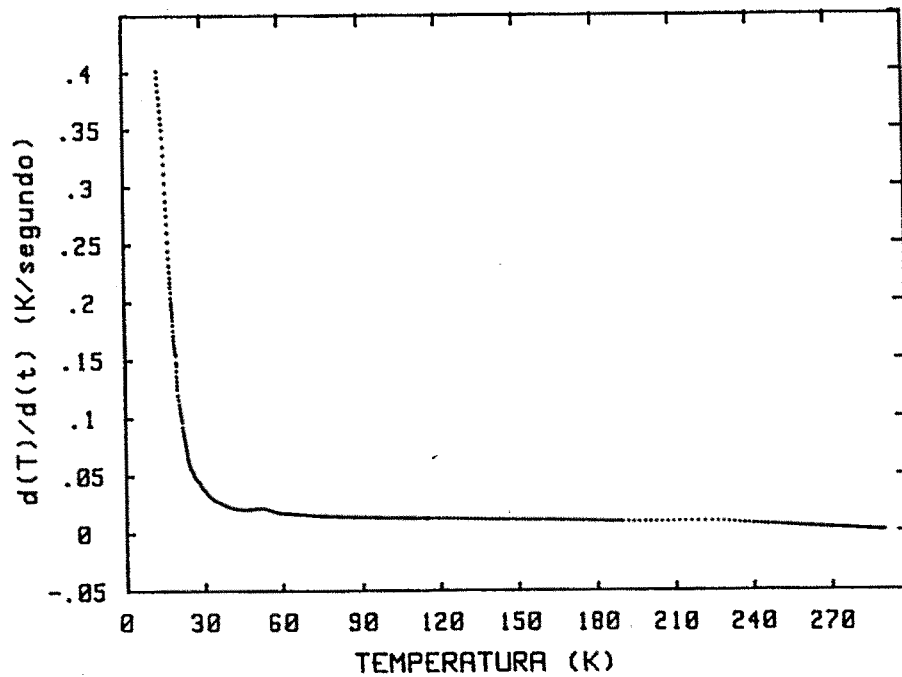


FIGURA 4.10

Velocidad de calentamiento de la muestra en función de su temperatura cuando se desconecta el sistema criogénico a 10 K y sin utilizar la resistencia de calentamiento

4.2.- PRIMEROS RESULTADOS DE COMPROBACION

Una vez puesto a punto el dispositivo experimental hemos realizado un conjunto de medidas sobre diferentes tipos de muestras de características ya conocidas.

4.2.1.- LaPt y LaNi_{0.7}Pt_{0.3}

Estos compuestos son dos ejemplos típicos de las series de compuestos cristalinos que serán en el futuro objeto de nuestro estudio. Ambos compuestos cristalizan en la estructura ortorrómbica tipo CrB (grupo espacial Pnma)^(73,74). Tanto las propiedades cristalográficas como las de resistividad de la serie LaNi_xPt_{1-x} han sido estudiadas recientemente ⁽⁷⁵⁾, por lo que los resultados obtenidos con el dispositivo descrito en este trabajo pueden ser comparados a los ya conocidos y suponen un excelente test para nuestro método. En la Fig. 4.11 curvas 1 y 2 comparamos estos resultados; como se puede observar el acuerdo es muy bueno, lo que confirma el buen funcionamiento de nuestro dispositivo experimental. En todo el rango de temperaturas las discrepancias observadas no superan el $\mu\Omega \times \text{cm}$.

La variación de ρ con la temperatura que se observa en los compuestos es típica de contribución exclusivamente fonónica, como corresponde a compuestos que no son magnéticos. A bajas temperaturas la resistividad, (aproximadamente por debajo de 20 K), tiende a un valor constante que es el de la resistividad residual, independiente de la temperatura. Este valor es de $1 \mu\Omega \times \text{cm}$ en el LaPt y $12 \mu\Omega \times \text{cm}$ en LaNi_{0.7}Pt_{0.3}, correspondiendo este mayor valor a un mayor desorden estructural al substituir Pt por Ni de acuerdo con la regla de Nordheim, ver sección 2.3.

4.2.2.- Cintas amorfas METGLASS

Los materiales amorfos metálicos serán también objeto de nuestro estudio, por este motivo es también interesante el comprobar el funcionamiento de nuestro dispositivo experimental con este tipo de materiales, sobre todo teniendo en cuenta que presentan una variación muy débil de la resistividad con respecto a la temperatura.

Hemos medido la resistividad en dos de estos compuestos: el METGLASS 2826 ($\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$) y el METGLASS 2826A ($\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{36}\text{Cr}_{12}\text{P}_{12}\text{B}_6$). La longitud de las cintas amorfas utilizadas es de 1 cm y la sección estimada como media entre los contactos de potencia es de 10^{-1} mm^2 .

En las figuras 4.11, curvas 3 y 4, presentamos los resultados de nuestras medidas. La variación de la resistividad en ambos casos es muy pequeña, siendo inferior al 4% en todo el rango de temperaturas. Dicha variación como puede observarse es bien apreciada en nuestro dispositivo experimental. Esto puede verse mejor en la Fig. 4.12, donde nuestros resultados aparecen ampliados en las escalas de resistividades; en este caso puede apreciarse un mínimo en la resistividad ($\approx 27 \text{ K}$) del METGLASS 2826 (Fig. 4.12 curva 3). En cuanto al METGLASS 2826A (Fig. 4.12 curva 4) si bien es prácticamente constante entre 100 y 300 K con un ligero mínimo hacia 250 K, la resistividad aumenta a bajas temperaturas.

Este comportamiento es muy frecuente en materiales amorfos^(76,77). Trabajos anteriores referentes a estos materiales indican la constancia de la resistividad del metglass 2826A con valores cuantitativos coincidentes a

los encontrados por nosotros (69). Otros autores^(45,78) indican la existencia de un mínimo en cada uno de los compuestos a temperaturas de 270 K en el metglass 2826A y 26 K en el metglass 2826, valores muy próximos a los encontrados por nosotros. La aparición de un mínimo en la resistividad en materiales amorfos metálicos, es un tema abierto y volveremos sobre el en el capítulo 8.

Estas medidas nos permiten asegurar que con nuestro dispositivo pueden apreciarse muy pequeñas variaciones relativas de la resistividad, lo que nos indica que este método es muy potente a la hora de interesarse por efectos finos en la variación térmica de la resistividad, obteniéndose no solo variaciones cualitativas sino apreciaciones cuantitativamente precisas.

4.2.3.- Compuesto $Y_3Rh_2Si_2$

Las resistividades de algunos compuestos ternarios Y-Rh-Si estudiadas recientemente^(79,80) presentan una fuerte variación con la temperatura. Varían desde el $20 \mu\Omega \times \text{cm}$ a bajas temperaturas hasta casi 300 a temperatura ambiente. El compuesto $Y_3Rh_2Si_2$, cuya resistividad no había sido medida previamente, ha sido elegido como ejemplo de compuesto con una fuerte variación de la resistividad (figura 4.11, curva 5). Aunque no se observa ninguna transición magnética al menos hasta el límite de nuestras medidas, tampoco es una curva típica de contribución fonónica. Este fenómeno, al igual que en el YRh_2Si ⁽⁸⁰⁾ puede ser debido a la existencia de contribución a la resistividad del magnetismo itinerante que proviene de los átomos de Rh, En efecto a lo largo de la serie se aprecian efectos magnéticos en los compuestos con mayor proporción de rodio.

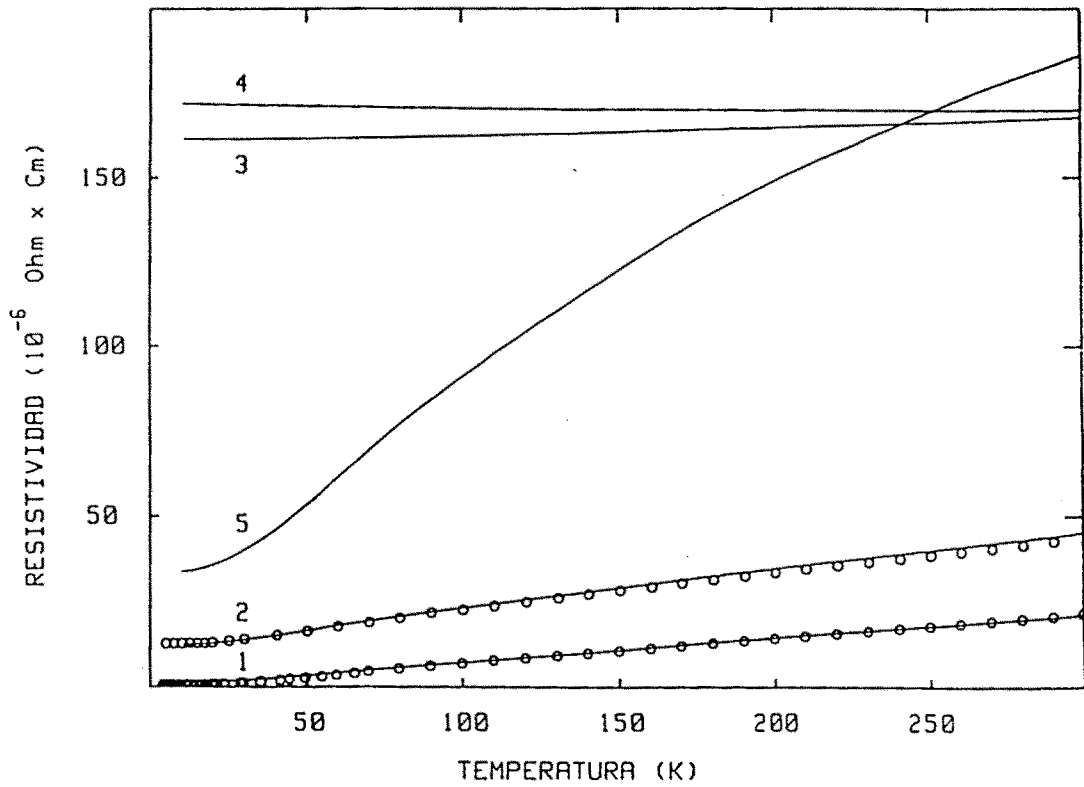


FIGURA 4.11

Variación térmica de la resistividad: LaPt (1), $\text{LaNi}_{0.7}\text{Pt}_{0.3}$ (2), METGLAS 2826 (3) METGLAS 2826A. (4) y $\text{Y}_3\text{Rh}_2\text{Si}_2$ (5). En círculos datos de la referencia 75

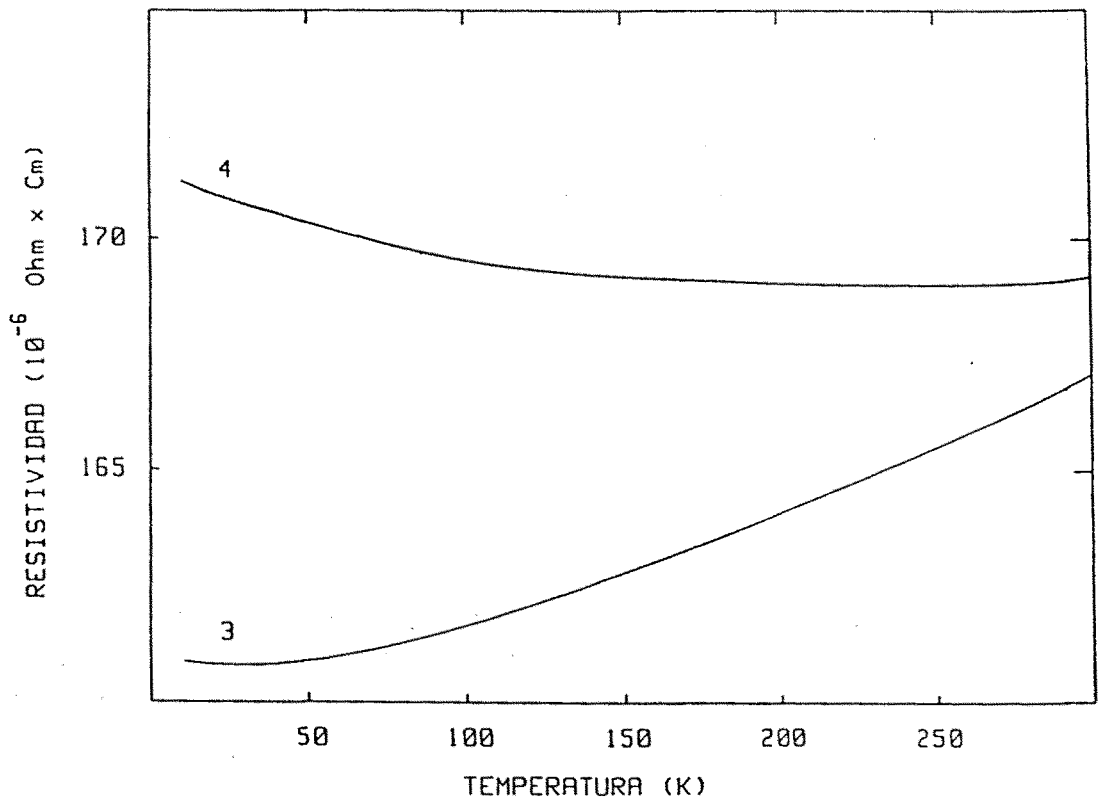


FIGURA 4.12

Ampliación de la escala de resistividades para el METGLAS 2826 (3) METGLAS 2826A (4)

En todo caso las medidas sobre este compuesto nos sirven para poner de manifiesto la capacidad de nuestro método para seguir variaciones fuertes de la resistividad.