



TRANSPORTE ELECTRÓNICO EN CUASICRISTALES

C. V. Landauro ^{a*}

^aFacultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos Ap. Postal 14-0149, Lima 14, Perú.

Resumen

La dependencia de la temperatura de los coeficientes de transporte es examinada teóricamente en diferentes fases del sistema Al-Cu-Fe. Los cálculos presentados en éste trabajo están dirigidos principalmente a la conductividad y la termopotencia eléctrica.

La dependencia espectral de la resistividad es modelada por medio de funciones Lorentzianas, en concordancia con nuestros resultados ab-initio, los cuales emplean la base de orbitales lineales muffin-tin (LMTO) y la fórmula de Kubo-Greenwood (basada en la teoría de respuesta lineal) para obtener la resistividad espectral.

Éste modelo extrae las propiedades de los resultados ab-initio que son indispensables para explicar consistentemente los coeficientes de transporte arriba mencionados. Los resultados numéricos presentados en el presente trabajo se encuentran en buen acuerdo con los valores encontrados experimentalmente.

PACS: 75.50.Kj; 72.90.+y; 31.15.Ar

Palabras claves: Cuasicristales, Transporte electrónico, Cálculos ab-initio.

Abstract

The temperature dependent transport coefficients are theoretically examined in different phases of the Al-Cu-Fe system. In the present work we focus on the conductivity and the thermoelectric power.

The spectral resistivity is modeled by means of Lorentzian functions, in agreement with our ab-initio results (linear muffin-tin orbital basis and Kubo-Greenwood formula).

This model considers the most important information of the ab-initio results in order to explain consistently the transport coefficients mentioned above. The numerical results shown in this work are in good agreement with the experimental ones.

Keywords: Quasicrystals, Electronic Transport, ab-initio Calculations.

1. Introducción

Cuasicristales forman una nueva clase de materiales intermedia entre los sistemas cristalinos y amorfos. El primero posee simetría translacional y rotacional, mientras que el segundo se le considera desordenado (realmente poseen orden local). Los materiales cuasicristalinos poseen simetría rotacional pero no translacional y adicionalmente, poseen correlaciones de largo alcance, lo cual los diferencia notoriamente de los materiales amorfos (mire figura 1). También, dependiendo de la composición química, se han encontrado cuasicristales estables o meta-estables.

Cabe mencionar que el descubrimiento [1] de los cuasicristales en 1984 provocó una crisis en la cristalografía clásica, la cual ya tiene dos centurias de antigüedad, obligando a la reformulación de sus reglas canónicas. Antes de ello se sabía que cualquier cristal podía ser descrito completamente usando una celda unitaria y su conjunto de tres vectores básicos. Más aún, el famoso cristalógrafo francés Bravais demostró que, de acuerdo a la simetría translacional, en un espacio tridimensional existen sólo 14 diferentes formas de distribuir los átomos. Esto dio lugar a las bien conocidas estructuras cúbicas, hexagonales, tetragonales y sus derivados. De igual manera, debido a la condición de llenar el espacio con un número entero de celdas unitarias, algunas

* Corresponding author. e-mail: landauro@sci.kun.nl

simetrías de rotación eran prohibidas. Sin embargo, los cuasicristales poseen algunas de esas simetrías prohibidas. Ahora se conocen cuasicristales con simetría octagonal, decagonal, dodecagonal, e icosaédrica. Una amplia generalización de la cristalografía, en dimensiones mayores que tres, es necesaria para entender éstas nuevas simetrías prohibidas. De ésta manera suficientes grados de libertad (definida por la dimensión del hiper-espacio) son obtenidos para tomar en cuenta las coordenadas irracionales de los átomos.

La pregunta fundamental de cómo reacciona un electrón ante la presencia de un potencial cuasicristalino es de sumo interés. Es sabido que un electrón se comporta balísticamente (como una onda de Bloch) ante la presencia de un potencial periódico y que el desorden induce al electrón a localizarse. En cuasicristales se habla de una nueva tendencia del electrón hacia un estado crítico, multifractal, el cual convive con estados extendidos y localizados.

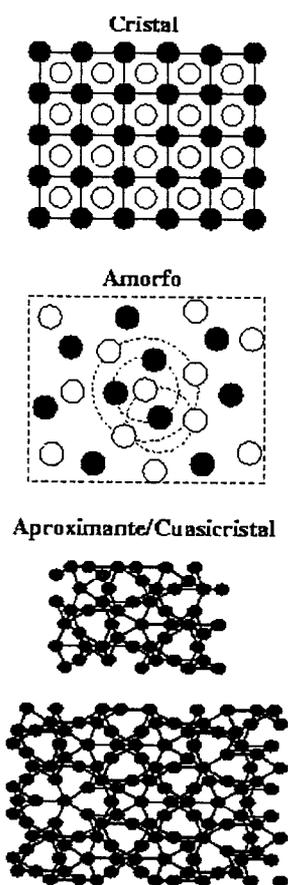


Fig.1 Detalles estructurales de las fases cristalina (arriba), amorfa (centro) y cuasicristalina/aproximante (abajo). La primera tiene simetría de translación, mientras que la segunda sólo tiene orden local. Cuasicristales, por el contrario, tienen orden local y de largo alcance pero no tienen simetría translacional.

Cuasicristales unidimensionales, por ejemplo, muestran un espectro fractal de Cantor [2]. El escenario en sistemas reales tridimensionales es mucho más complicado y hasta ahora materia de investigación.

Este nuevo carácter del electrón trae como consecuencia sorprendentes e inesperadas propiedades de transporte en cuasicristales. Por ejemplo, la resistividad alcanza valores no metálicos, de órdenes de magnitud entre 10^3 - $10^6 \mu\Omega\text{cm}$, que no son esperados en materiales formados por 60-70% de aluminio (elemento conocido como buen metal) [3], la termopotencia tiene valores grandes, puede ser positiva o negativa [3] e incluso puede hacer transiciones de valores negativos a positivos al incrementar la temperatura [4]. Comportamientos inusuales también han sido encontrados en otros coeficientes de transporte (para mayores detalles mire [5,6]).

El interés por emplear cuasicristales para aplicaciones tecnológicas ha ido en aumento en los últimos años. Propiedades especialmente excitantes para aplicaciones industriales son su bajo coeficiente de fricción [7,8], alta dureza [9] y baja energía superficial [7,10]. Más aún, estudios experimentales [11,12] y teóricos [13,14] indican que cuasicristales son candidatos potenciales para aplicaciones termoeléctricas, debido a la inherentemente baja conductividad térmica [15], 1-3 W/mK, la cuál es poco sensitiva a pequeños cambios en la composición química y los altos valores de la termopotencia ($\approx 80 \mu\text{V/K}$ en algunos casos [11]) así como también su amplio rango de conductividades, 0.01 - $5000(\Omega\text{cm})^{-1}$. Así, ya se pueden encontrar en el mercado sartenes recubiertas con cuasicristales que son, comparadas con sartenes de teflón, más eficientes. Otras potenciales aplicaciones se encuentran en la industria de la aviación y en la nano-tecnología.

El presente trabajo está organizado como sigue: en la siguiente sección introduciremos las relaciones básicas que usaremos en nuestros cálculos y el modelo que será usado para la resistividad espectral. La tercera sección está dedicada a la presentación de los resultados. Las conclusiones son expuestas en la cuarta sección.

2. Conceptos Básicos y Modelo

En lo que sigue describiremos las propiedades de transporte (conductividad y termopotencia) en base a la resistividad espectral, $\hat{\rho}(\varepsilon)$, la cual es calculada empleando la fórmula de Kubo-Greenwood [16,17],

$$\hat{\rho}^{-1}(\varepsilon) = \frac{he^2}{V} \sum_{i,j} \langle i | v | j \rangle \langle j | v | i \rangle \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) \delta(\varepsilon - \varepsilon_j), \quad (1)$$

Donde $V, |\uparrow\rangle$ y v son el volumen del sistema, el estado electrónico, con energía ε_i , y el operador de velocidad, respectivamente. Los elementos del operador de velocidad son calculados usando las funciones de onda en la base de los orbitales lineales muffin-tin (*linear muffin-tin orbitals*, LMTO) siguiendo el esquema empleado por Hobbs [18] y Arnold [19]. La dependencia de la temperatura de la conductividad es calculada de

$$\sigma(T) = \int d\varepsilon \sigma(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right). \quad (2)$$

La termpotencia, $S(T)$, es obtenida de la fórmula de Mott [20],

$$S(T) = -\frac{k_B}{e\sigma(T)} \int d\varepsilon \left(\frac{\varepsilon - \mu(T)}{k_B T} \right) \sigma(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right), \quad (3)$$

Donde $f(\varepsilon, T)$ es la función de distribución de Fermi-Dirac y $\mu(T) = \varepsilon_F - (\pi^2/6)(n_F'/n_F)(k_B T)^2$ es el potencial químico [21]. La conductividad espectral, $\sigma(\varepsilon)$, es obtenida de $\sigma(\varepsilon) = \rho^{-1}(\varepsilon)$ (mire ecuación 1).

En vista que $\rho(\varepsilon)$ sólo se puede obtener numéricamente para algunos modelos cristalinos que tienen orden local semejante al cuasicristal (también conocidos como aproximantes) es necesario construir un modelo para $\rho(\varepsilon)$ de tal forma que contenga las propiedades más importantes del material bajo estudio, en este caso cuasicristales. Efectivamente, nosotros hemos propuesto un modelo para la resistividad espectral usando Lorentzianas y basándonos en nuestros resultados *ab-initio* [22]. Cada Lorentziana:

$L(\varepsilon - (\varepsilon_F^{sc} + \delta), \gamma) = (\gamma/\pi) / [(\varepsilon - (\varepsilon_F^{sc} + \delta))^2 + \gamma^2]$, está caracterizada por su altura, $1/(\pi\gamma)$, y su posición, δ , con referencia a la energía de Fermi calculada auto-consistentemente, ε_F^{sc} . En éste modelo la resistividad espectral se expresa como sigue (los parámetros correspondientes a las fases aproximante y amorfa son listados en la tabla I),

$$\rho(\varepsilon) = A [L(\varepsilon - \delta_1, \gamma_1) + \alpha L(\varepsilon - \delta_2, \gamma_2)] \quad (4)$$

Tabla I. Parámetros empleados para modelar la resistividad espectral de la menor fase aproximante del cuasicristal icosaédrico, $i\text{-AlCuFe}(1/1)$, y la fase amorfa, $\alpha\text{-Al}_{84}\text{Fe}_{16}$ (detalles estructurales de estas fases son descritas en la siguiente sección).

Fase	A [$\mu\Omega\text{meV}$]	δ_1 [eV]	γ_1 [eV]	α	δ_2 [eV]	γ_2 [meV]
$i\text{-AlCuFe}(1/1)$	471.25	-0.2	0.4	0.1	0.23	25
$\alpha\text{-Al}_{84}\text{Fe}_{16}$	1138.83	-1.0	1.6	0.0	-	-

3. Resultado y Discusión

La densidad de estados electrónicos y la resistividad espectral son calculados auto-consistentemente en las siguientes fases: aproximante 1/1 (fase hipotética) del cuasicristal icosaédrico, modelo de Cockayne [23], el cual tiene una celda unitaria de $a=12.3$ Amstrongs conteniendo 128 átomos por celda elemental. Aquí vale la pena apuntar que las fases aproximantes son cristales con cientos de átomos por celda elemental (en el caso de los aproximantes más pequeños) los cuales, comparados con los cuasicristales de similar composición química, poseen similar orden local. Trabajos experimentales muestran que las propiedades de transporte de ambas fases también son similares [5]. En el caso de sistemas amorfos, el modelar su estructura no siempre es sencillo. Para sistemas amorfos de tres componentes la tarea es aún más complicada debido a que los correspondientes potenciales de interacción son desconocidos. Potenciales de Morse se han aplicado para fases icosaédricas Al-Mn [24]. En el presente trabajo

aplicamos los mismos potenciales y usando el método de Monte-Carlo obtenemos un modelo estructural para el sistema amorfo $\alpha\text{-Al}_{84}\text{Fe}_{16}$

En lo que sigue usaremos dos posibles niveles de energía de Fermi (Fig interior 2.b, puntos 1,2 alrededor del pico angosto de la resistividad espectral) para calcular tanto la conductividad como la termpotencia. Tales corrimientos de la energía de Fermi de su valor ideal pueden ser causados por defectos estructurales o en la decoración química [3].

En la Fig 2.a se puede apreciar la dependencia de la temperatura de la conductividad normalizada, $s = \sigma(T)/\sigma(300K)$, para la fase aproximante. Se puede ver que $s_0 = \sigma(0)/\sigma(300K)$ está, para ambas energías de Fermi, dentro de los valores encontrados experimentalmente. Más aún, su dependencia con la temperatura también se encuentra en buen acuerdo con los datos experimentales [4].

La Fig.2b muestra la dependencia de la temperatura de la termpotencia, la cual es positiva o negativa, dependiendo de si la energía de Fermi está a la izquierda o a la derecha del pico angosto de la

resistividad espectral (mire figura interior 1b). Los valores obtenidos están, nuevamente, en buen acuerdo con los datos experimentales [4]. Nuestros cálculos muestran que valores grandes (positivos o negativos) de la termopotencia pueden surgir en sistemas icosaédricos, a raíz de pequeños cambios en la energía de Fermi que se debe encontrar en picos angostos de la resistividad espectral. Experimentalmente, transiciones entre ese tipo de termopotencias puede ocurrir durante procesos de *annealing* [4].

Las Fig.2.a,b muestran los resultados comparativos entre los cálculos usando la resistividad espectral *ab-initio* (ecuación 1, líneas sólidas) y la modelada (ecuación 4, líneas punteadas). Como se puede apreciar, el modelo puede describir bien las propiedades de transporte electrónico en cuasicristales (mayores detalles del presente trabajo pueden ser encontrados en la referencia [22]).

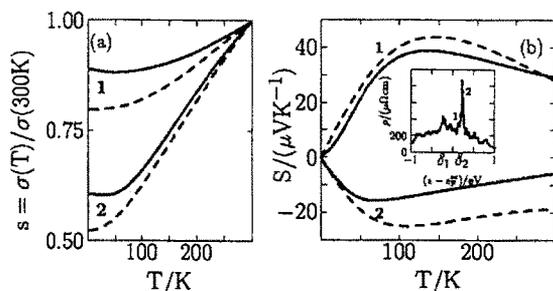


Fig.2. Dependencia de la temperatura de (a) la conductividad y (b) la termopotencia calculadas usando la resistividad espectral *ab-initio* (líneas sólidas) y modelada (líneas punteadas). La figura en el interior de la figura 2.b muestra la resistividad espectral calculada usando la ecuación 1 (*ab-initio*).

4. Conclusiones

La conductividad (resistividad) eléctrica y la termopotencia han sido investigados en dos fases del sistema Al-Cu-Fe: el aproximante hipotético (1/1) del cuasicristal i-AlCuFe y el modelo amorfo α -Al₈₄Fe₁₆. Nosotros hemos mostrado que el comportamiento peculiar de la fase aproximante es debido al *pseudogap* angosto de la conductividad (pico angosto de la resistividad) cerca de la energía de Fermi, la cual no está presente en la fase amorfa. Las diferentes curvas de la termopotencia se pueden explicar indicando que están dadas por corrimientos el nivel de Fermi debido a defectos en los sistemas reales. El modelo de la resistividad espectral extrae las características más esenciales de nuestros resultados *ab-initio* y pueden explicar bastante bien los resultados experimentales.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento a la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por las facilidades que me brindaron durante la preparación de este artículo.

Referencias

- [1]. D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn, Phys. Rev. Lett **53** (1984) p. 1951.
- [2]. M. Kohmoto, B. Sutherland y C. Tang, Phys. Rev. B **35** (1987) p. 1020.
- [3]. F. S. Pierce, P. A. Bancel, B. D. Biggs, Q. Guo y S. J. Poon, Phys. Rev. B **47** (1993) p. 5670.
- [4]. C. Roth, G. Schwalbe, R. Knöfler, F. Zavaliche, O. Madel, R. Haberkern y P. Häussler, J. Non-Cryst. Solids, **250-252** (1999) p. 869.
- [5]. S. J. Poon, Advances in Physics **41** (1992) p. 303.
- [6]. C. Berger, in Lectures on Quasicrystals, F. Hippert and D. Gratias editors, p. 463. Editions de Physique, Les Ulis-France, 1994.
- [7]. J. M. Dubois, Mater. Sci. Eng. A **294-296** (2000) p. 4.
- [8]. P. Brunet, L.-M. Zhang, D. J. Sordet, M. Besser, J.-M. Dubois, Mater. Sci. Eng. A **294-296** (2000) p. 74.
- [9]. B. Wolf, K. O. Bambauer, P. Paufer, Mater. Sci. Eng. A **298** (2001) p. 284.
- [10]. E. Belin-Ferré, J. M. Dubois, V. Fournée, P. Brunet, D. J. Sordet, L. M. Zhang, Mater. Sci. Eng. A **294-296** (2000) p. 818.
- [11]. A. L. Pope, T. M. Tritt, M. A. Chernikov, M. Feuerbacher, Appl. Phys. Lett. **75** (1999) p. 1854.
- [12]. Bilušić, D. Pavuna, A. Smontara, Vacuum **61** (2001) p. 345.
- [13]. E. Maciá, Appl. Phys. Lett. **77** (2000) p. 3045.
- [14]. E. Maciá, Phys. Rev. B **64** (2001) p. 94206.
- [15]. A. Perrot, J. M. Dubois, M. Cassart, J. P. Issi, in proceedings of the Fifth International Conference on Quasicrystals, World Scientific, Avignon, (1995) p. 588.
- [16]. R. Kubo, J. Phys. Soc. Jap. **12** (1957) p. 570.
- [17]. D. A. Greenwood, Proc. Phys. Soc. **71** (1958) p. 585.
- [18]. D. Hobbs, E. Piparo, Gilanda R. and M. Monaca, J. Phys.: Cond. Matter **7** (1995) p. 2541.
- [19]. R. Arnold. Stabilisierendes Pseudogap und Streukonzept in nichtkristallinen Materialien, PhD thesis, University of Technology Chemnitz, Germany (1997).
- [20]. N. F. Mott, Conduction in Non-Crystalline Materials, Oxford Univ. Press., New York (1987).

- [21]. R. Ashcroft and N. D. Mermin. Solid State Physics, Saunders College Publishing (1976).
- [22]. C. V. Landauro, E. Maciá, H. Solbrig, Phys. Rev. B **67** (2003) p. 184206. C. V. Landauro, Influence of spectral fine structure on the electronic transport of icosahedral quasicrystals, PhD thesis, University of Technology Chemnitz, Germany (2002). URL: <http://archiv.tu-chemnitz.de/pub/2002/0089>.
- [23]. Cockayne, B. Phillips, X. B. Kan, S. C. Moss, J. L. Robertson, T. Ishimasa, and M. Mori, J. Non-Cryst. Solids **153-154** (1993) p. 140.
- [24]. K. Tei-Ohkawa, K. Edagawa and S. Takeuchi, J. Non-Cryst. Solids **153-154** (1993) p. 264.