

# CALCULO DE PROPIEDADES DE INTERMETÁLICOS EN EL SISTEMA Al-U

## CALCULATION OF INTERMETALLICS PROPERTIES IN THE Al-U SYSTEM

L. M. Pizarro<sup>1</sup>, P. Gargano<sup>1,2</sup>, P. R. Alonso<sup>1,2</sup> y J. R. Fernández<sup>1,2†\*</sup>

<sup>(1)</sup> Instituto Sabato, Univ. Nac. de San Martín/CNEA

<sup>(2)</sup> Dpto. Materiales, CAC, CNEA

Av. General Paz 1499, B1650KNA, San Martín, Buenos Aires, Argentina

† CONICET

e-mail: julrfern@cnea.gov.ar

Se estudian algunos aspectos del sistema Al-U mediante técnicas de cálculo computacionales. Se obtienen energías de formación y parámetros de red de equilibrio de varias estructuras cristalinas utilizando métodos computacionales ab-initio del tipo all-electron (código WIEN2K). En el caso de los compuestos estables, se evalúan propiedades elásticas a partir del comportamiento con el cambio de volumen. Las energías y parámetros de red de las estructuras se utilizan para el ajuste de potenciales interatómicos de muchos cuerpos representativos de este sistema metálico.

Palabras Claves: Al-U, intermetálicos, simulación por computadora, primeros principios, EAM.

Some aspects of the Al-U system are studied by computer calculations techniques. Formation energies and equilibrium lattice parameters are obtained for various crystalline structures using ab-initio all-electron computational methods (WIEN2K code). In the case of stable compounds, elastic properties are evaluated through the volume change behaviour. The structure energies and lattice parameters are used to fit a many-body interatomic potential representative of this metallic system.

Key Word: Al-U, intermetallics, computer simulation, first principles, EAM.

### I. INTRODUCCIÓN

El sistema Al-U ha adquirido un interés reciente debido al desarrollo de combustibles nucleares de alta densidad para reactores de investigación. El diagrama de fases de equilibrio<sup>(1)</sup> se muestra en la Figura 1, en el que se observan las siguientes fases intermedias ordenadas: Al<sub>2</sub>U, fase de Laves C15 de estructura cúbica, Al<sub>3</sub>U, también de estructura cúbica de tipo L1<sub>2</sub>, y Al<sub>4</sub>U, de estructura ortorrómbica de tipo D1<sub>b</sub>. La Figura 2 muestra esquemáticamente las celdas de cada una de estas estructuras cristalinas.

Mientras que existe total acuerdo sobre la naturaleza de los primeros dos compuestos, Al<sub>2</sub>U y Al<sub>3</sub>U, existe algo de controversia sobre la estructura y rango de existencia de la fase Al<sub>4</sub>U. Runnals y Boucher<sup>(2)</sup> inicialmente sugirieron que este compuesto, al cual denominan Al<sub>4</sub>U<sub>0,9</sub>, no era estequiométrico debido a la existencia de vacancias constitucionales de U. Agregaron también que dichas vacancias podían presentarse en forma ordenada (fase α) o desordenada (fase β) en la estructura. Utilizando varias técnicas experimentales, Zenou y col. establecen que la ocupación de U rondaría el 90%.<sup>(3)</sup> Más recientemente,

Tougait y Noël<sup>(4)</sup> emplearon las mismas técnicas pero no pudieron confirmar este resultado.

En el presente trabajo, se estudia la estabilidad de estas estructuras a temperatura  $T=0$  utilizando cálculos de primeros principios. El caso del compuesto Al<sub>4</sub>U se considera más detenidamente para analizar no sólo la variación de parámetros de red sino también la

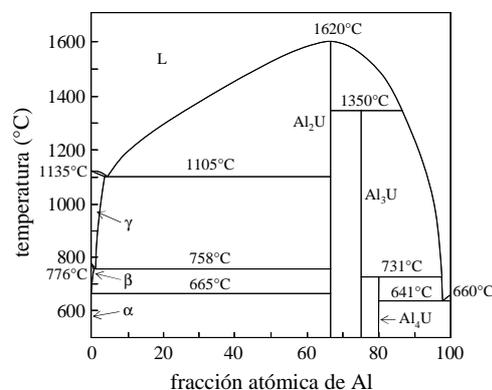


Figura 1: Diagrama de fases de equilibrio para el sistema Al-U. La fase Al<sub>4</sub>U se ha considerado como estequiométrica, como sugieren Tougait y Noël<sup>(4)</sup> y a diferencia de la revisión de Kassner y col.<sup>(1)</sup>

\* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.

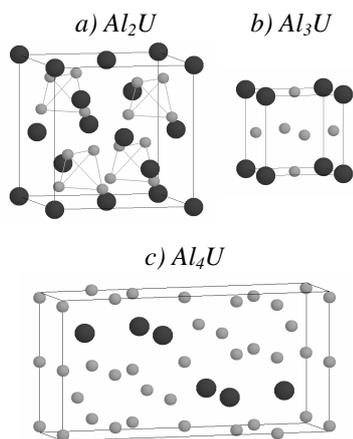


Figura 2: Estructuras cristalinas presentes en el diagrama de fases del sistema Al-U. Los círculos claros y de menor tamaño (oscuros y de mayor tamaño) representan átomos de Al (U).

posibilidad de una mayor estabilidad con el agregado de vacancias constitucionales. Posteriormente, se utilizan los cálculos de primeros principios como guía para el ajuste de un potencial de muchos cuerpos. Se comparan los valores calculados con ambas técnicas entre sí y con los resultados experimentales disponibles en la literatura.

## II. CÁLCULOS DE PRIMEROS PRINCIPIOS

Se realizaron cálculos ab initio de las energías totales a  $T=0$  de los elementos puros y de un conjunto de compuestos intermetálicos ordenados a distintas composiciones. Se utilizó el método de primeros principios FP-LAPW (dentro de la aproximación GGA<sup>(5)</sup>), implementado en el código WIEN2K<sup>(6)</sup> e incluyendo correcciones relativistas, con al menos 280 puntos  $k$  en la zona irreducible de Brillouin. La precisión de los cálculos fue de aproximadamente 0,1 mRy/át.

En todos los casos, se minimizó la energía total en función de la geometría. Para las estructuras cúbicas se calcularon valores de energía total en función del volumen. Para el  $U\alpha$  (A20, oC4, grupo espacial 63) se realizó una relajación en volumen de la celda manteniendo la relación experimental entre los parámetros de red  $a$ ,  $b$  y  $c$ <sup>(7)</sup>. Posteriormente, se relajaron las posiciones internas de la celda. Para la estructura  $Al_4U$  se obtuvo inicialmente una minimización de la energía en función del volumen de la celda con los valores de los parámetros en su relación experimental<sup>(4)</sup>. Luego, se minimizaron los respectivos valores de los parámetros en forma iterativa hasta alcanzar convergencia en la energía. Finalmente, se relajaron los parámetros internos.

La Tabla 1 muestra los valores de energía  $\Delta E$  con respecto al estado fundamental y los correspondientes parámetros de red obtenidos para los elementos puros y la Tabla 2 los valores hallados para las estructuras ordenadas. En el caso de los elementos puros, el estado

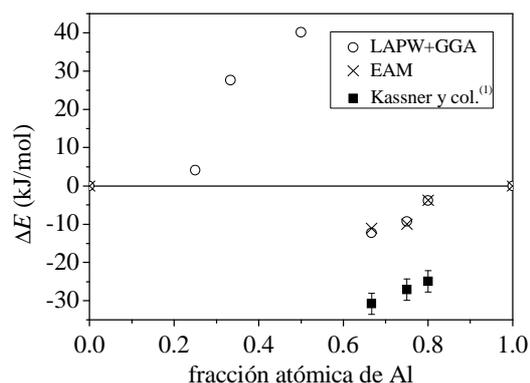


Figura 3: Energías de formación calculadas y experimentales para las estructuras estudiadas.

de menor energía corresponde a la estructura Al para el Al y la A20 para el U, como se observa experimentalmente. La energía de formación  $\Delta E$  para el compuesto  $Al_xU_{1-x}$  se define por:

$$\Delta E = E_T(Al_xU_{1-x}) - xE_T(Al) - (1-x)E_T(U) \quad (1)$$

donde  $E_T(Al_xU_{1-x})$  es la energía total calculada del compuesto,  $x$  la fracción atómica de Al, y  $E_T(Al,U)$  las energías totales calculadas para los elementos puros en sus respectivos estados fundamentales.

Los parámetros de red no difieren en más del 2% del valor experimental. En la figura 3 se grafican los valores de  $\Delta E$  de los compuestos intermetálicos reportados en la Tabla 2 junto con valores experimentales reportados en el trabajo de Kassner y col.<sup>(1)</sup> La poligonal que une los puntos de menor energía (no mostrada en la figura) representa el estado fundamental predicho para el sistema Al-U a cada composición. Así, resulta la estabilidad de los compuestos  $Al_2U$  y  $Al_3U$ , en acuerdo con la observación experimental, y la metastabilidad del compuesto  $Al_4U$ . Aunque por el momento no es posible hallar una explicación para la apreciable diferencia que existe entre los valores calculados y los experimentales, cabe mencionar que estos últimos fueron medidos a 298K mientras que los calculados corresponden a 0K.

Para sumar más datos que permitan definir la estructura fundamental del  $Al_4U$ , se recalculó la energía de la estructura agregando vacancias, como sugieren algunos autores<sup>(2,3)</sup>. En este estudio, se genera una vacancia en una celda elemental extrayendo un átomo de U, es decir, la celda queda ahora con 16 átomos de Al y 3 de U. La ubicación de la vacancia en la celda es indistinta, puesto que todos los sitios de U son equivalentes. El cálculo se realiza minimizando la energía total como función de las posiciones atómicas y el volumen, manteniendo las proporciones entre los parámetros de red de la celda ya optimizada de  $Al_4U$  sin vacancias. La energía de formación obtenida es positiva, 21,3 kJ/mol, lo que muestra una inestabilidad del compuesto con vacancias a  $T=0K$ .

TABLA 1. ENERGÍAS RELATIVAS Y PARÁMETROS DE RED DE EQUILIBRIO OBTENIDOS PARA DIFERENTES ESTRUCTURAS DE LOS ELEMENTOS PUROS. LOS VALORES EXPERIMENTALES<sup>(1)</sup> SE MUESTRAN ENTRE PARÉNTESIS.

Elem.	Estructura	Sím. Pearson, grupo espacial	$\Delta E$ (kJ/mol)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)
Al	A1	cF4, 225	0	4,054 (4,0496)	4,054 (4,0496)	4,054 (4,0496)
	A2	cI2, 229	9,2	3,234	3,234	3,234
	D1 <sub>b</sub>	oI20, 74	12,1	4,273	6,079	13,411
U	A20	oC4, 63	0	2,814 (2,8537)	5,788 (5,8695)	4,886 (4,9548)
	A2	cI2, 229	24,6	3,453	3,453	3,453
	A1	cF4, 225	36,3	4,403	4,403	4,403

TABLA 2. ENERGÍAS DE FORMACIÓN Y PARÁMETROS DE RED DE EQUILIBRIO OBTENIDOS PARA DIFERENTES ESTRUCTURAS DE LOS COMPUESTOS INTERMETÁLICOS. LOS VALORES EXPERIMENTALES<sup>(1)</sup> SE MUESTRAN ENTRE PARÉNTESIS.

Comp.	Estructura	Sím. Pearson, grupo espacial	$\Delta E$ (kJ/mol)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)
AlU <sub>3</sub>	L1 <sub>2</sub>	cP4, 221	4,1	4,332	4,332	4,332
AlU <sub>2</sub>	C15	cF24, 227	27,6	7,982	7,982	7,982
AlU	B2	cP2, 221	40,1	3,747	3,747	3,747
Al <sub>2</sub> U	C14	hP12, 194	6,8	5,107	5,107	10,215
Al <sub>2</sub> U	C15	cF24, 227	-12,3	7,635	7,635	7,635
			(-30,8±2,8)	(7,76)	(7,76)	(7,76)
Al <sub>3</sub> U	L1 <sub>2</sub>	cP4, 221	-9,3	4,238	4,238	4,238
			(-27,1±2,8)	(4,26)	(4,26)	(4,26)
Al <sub>4</sub> U	D1 <sub>b</sub>	oI20, 74	-3,8	4,356	6,197	13,671
			(-24,9±2,8)	(4,41)	(6,27)	(13,71)

A partir de los cálculos anteriores de la energía total  $E$  como función del volumen  $V$ , es posible obtener el módulo de volumen  $B$ , definido por:

$$B = - \left. \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right|_{V=V_0} \quad (2)$$

donde  $V_0$  es el volumen de equilibrio. Los valores calculados se muestran en la Tabla 3. Los valores correspondientes a los elementos puros resultan ligeramente sobrestimados en menos de un 4%. No se conocen valores experimentales para los compuestos ordenados.

TABLA 3: VALORES CALCULADOS DE MÓDULO DE VOLUMEN  $B$  PARA LOS METALES PUROS Y COMPUESTOS INTERMETÁLICOS DEL SISTEMA AL-U. LOS VALORES EXPERIMENTALES SE MUESTRAN ENTRE PARÉNTESIS.

Compuesto	Struktur.	$B$ (GPa)
Al	A1	78
		(75,2) <sup>(8)</sup>
Al <sub>2</sub> U	C15	111
Al <sub>3</sub> U	L12	94
Al <sub>4</sub> U	D1 <sub>b</sub>	94
U	A20	136
		(133) <sup>(9)</sup>
		(135,5) <sup>(9)</sup>

### III. POTENCIAL DE MUCHOS CUERPOS

Los resultados de los cálculos de primeros principios se utilizaron como guía para el ajuste de un potencial semiempírico del tipo átomo embebido (EAM)<sup>(10)</sup>. En este esquema, la energía total del sistema se escribe como:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F_i(\rho_i) \quad (3)$$

donde  $V_{ij}(r_{ij})$  es la energía potencial entre los átomos  $i$  y  $j$ , ubicados a una distancia  $r_{ij}=|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|$ , y  $F_i$  es la función densidad para el átomo  $i$ .  $\rho_i$  es la densidad en el sitio  $i$ , calculada como:

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} f_j(r_{ij}) \quad (4)$$

en donde  $f_j(r_{ij})$  es la contribución de la nube electrónica 'rígida' del átomo  $j$  a la densidad en el sitio  $i$ .

Para el sistema binario Al-U se necesitan siete funciones:  $f_{Al}$ ,  $f_U$ ,  $V_{Al}$ ,  $V_U$ ,  $F_{Al}$  y  $F_U$  para los elementos puros y el potencial cruzado  $V_{AlU}$  entre elementos diferentes. El potencial para Al puro utilizado ha sido ajustado por Zope y Mishin<sup>(11)</sup>, mientras que el correspondiente a U puro fue obtenido en un trabajo anterior<sup>(12)</sup>. En lo referente a la relación de las densidades electrónicas entre los elementos puros se ha utilizado  $f_U(r)/f_{Al}(r) \sim 2$ , estimado a partir del trabajo de Miedema.<sup>(13)</sup> Para el potencial  $V_{AlU}$  se utilizó una función polinómica cúbica con dos tramos:

$$V(r) = \sum_{i=1}^2 A_i (r - r_i)^3 H(r_i - r) \quad (5)$$

donde  $H(r)$  es la función de Heaviside,  $r_i$  los puntos de empalme y  $A_i$  los coeficientes a determinar en el proceso de ajuste. Dicho potencial se ajusta de manera de reproducir, tan cercanamente como sea posible, las estructuras y energías de formación de los compuestos experimentalmente estables. De este ajuste, resulta  $r_1=6,0\text{\AA}$ ,  $r_2=3,5\text{\AA}$ ,  $A_1=-0,01126\text{eV/\AA}^3$  y  $A_2=0,62769\text{eV/\AA}^3$ . En la figura 4 se muestra un gráfico de los tres potenciales  $V_{Al}$ ,  $V_U$  y  $V_{AlU}$ . En la figura 3 anterior se indican, junto a los resultados de primeros principios y experimentales, los valores de las energías de formación predichas por el potencial para cada uno de los tres compuestos intermetálicos del sistema.

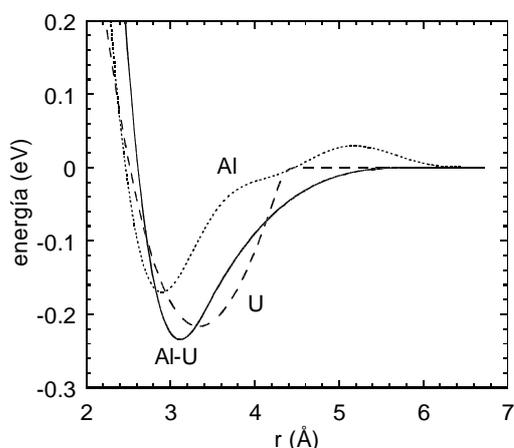


Figura 4: Potenciales  $V_{Al}$ ,  $V_U$  y  $V_{AlU}$  ajustados para el sistema Al-U.

Al igual que lo realizado en la sección anterior, el potencial se utilizó para recalculer la energía de formación del compuesto  $Al_4U$  cuando se agrega una vacancia de U por celda. La sola extracción de uno de los átomos de U sin considerar relajaciones de ningún tipo representa un aumento de 39,2 kJ/mol en la energía. La relajación de las coordenadas atómicas dentro de la celda, manteniendo los parámetros de la red perfecta, disminuye la energía anterior en sólo 1,0 kJ/mol. Si, además de las relajaciones atómicas, se permite la variación de la longitud de los parámetros de la celda ortorrómbica dicha diferencia de energía es bastante mayor, -6,8 kJ/mol. Finalmente, agregando a lo anterior la posibilidad de distorsionar la celda, la diferencia resulta -7,0 kJ/mol. En este último caso, la celda ortorrómbica transforma a monoclinica ( $\alpha \approx 96^\circ$ ). Se observa que ninguna de las relajaciones supera la energía perdida por destrucción de los vínculos del átomo de U extraído, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por primeros principios.

#### IV. CONCLUSIONES

Se desprende del cálculo una coincidencia con la evidencia experimental en cuanto a los compuestos energéticamente favorables. Esto se verifica tanto para los elementos puros como para los compuestos

intermetálicos. Sólo en el caso del  $Al_4U$  el cálculo predice una metastabilidad de dicho compuesto, que también se ve reflejada en los resultados experimentales disponibles en la literatura. En cuanto al cálculo, las razones de dicha metaestabilidad podrían hallarse en las aproximaciones a las que frecuentemente se recurren en este tipo de estudios. Por ejemplo, Söderlind estima que la inclusión de la interacción spin-órbita en el cálculo es apreciable en las diferencias de energía de distintas fases en U.<sup>(14)</sup> La posibilidad de lograr mayor estabilidad del compuesto  $Al_4U$  mediante la inclusión de vacancias constitucionales de U, como se sugiere en la literatura, no muestra resultados favorables.

El potencial EAM ajustado reproduce razonablemente bien los valores calculados mediante primeros principios de las energías de formación de los compuestos observados en el diagrama de fases, lo cual le da cierta confiabilidad para usarse en simulaciones de sistemas con mayor número de átomos.

#### Agradecimientos

A los Dres. R. C. Pasianot y V. P. Ramunni por brindar el código de ajuste del potencial interatómico y al Dr. G. H. Rubiolo por las fructíferas discusiones. El presente trabajo se llevó a cabo en el marco de los proyectos PIP 5062 (CONICET), C033 y C047 (UnSaM).

#### Referencias

- 1- M. E. Kassner, P. H. Adler, M. G. Adamson y D. E. Peterson, *J. Nucl. Mater.* **167**, 160-168 (1989).
- 2- O. J. C. Runnals y R. R. Boucher, *Trans. AIME* **233**, 1726-1732 (1965).
- 3- V. Y. Zenou, G. Kimmel, C. Cotler y M. Aizenshtein, *J. Alloy Comp.* **329**, 189-194 (2001).
- 4- O. Tougait y H. Noël, *Intermet.* **12**, 219-223 (2004).
- 5- D.J.Singh: *Planewaves, "Pseudopotentials and the LAPW Method"*; 1994, Kluwer Academic Publishers, Londres.
- 6- P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schearz, Tech. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2
- 7- C. S. Barrett, M. H. Mueller, and R. L. Hitterman, *Phys. Rev.* **29**, 626 (1963).
- 8- *Smithells Metals Reference Book*, W. F. Gale y T. C. Totemeir ed., 8va. Edición, 2004, Elsevier y ASM, The Netherlands.
- 9- P. Söderlind, *Phys. Rev. B* **66**, 085113 (2002).
- 10- M. S. Daw y M. I. Baskes, *Phys. Rev B* **29**, 6443-6453 (1984); M. W. Finnis y J. E. Sinclair, *Philos. Mag.* **A 50**, 45-55 (1984).
- 11- R. Zope y Y. Mishin, *Phys. Rev. B* **68**, 24102 (2003).
- 12- M. I. Pascuet, J. R. Fernández y A. M. Monti, *Anales AFA* **19**, 40-45 (2007).
- 13- A. R. Miedema, *Z. Metallkde.* **70**, 345-353 (1979).
- 14- P. Söderlind, *Adv. Phys.* **47**, 959-998 (1998).