

VOLUMEN DE FORMACION DE DEFECTOS PUNTUALES

J.R. Fernández * y A.M. Monti

Departamento Ciencia de los Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica, Libertador 8250, 1429 Buenos Aires.

Se presentan valores calculados mediante técnicas de simulación por computadora, del tensor dipolar de fuerzas y del volumen de relajación de defectos puntuales en redes fcc (Al, Ni, Ni₃Al) y hcp (Mg, Ti, Zr). Para éstas, se comparan resultados dados por potenciales interatómicos de pares y por potenciales de n-cuerpos. Si bien la respuesta de la red depende del tipo de interacción, se remarcan ciertas diferencias cuantitativas debidas a las propiedades del material

INTRODUCCION

El cambio de volumen producido en un cristal por la creación de defectos puntuales es una cantidad de difícil determinación experimental¹. Teóricamente es posible evaluar el volumen de relajación asociado a cada tipo de defecto por medio de técnicas de simulación por computadora. Estas consisten en generar, a través de las coordenadas atómicas, una porción de la red cristalina en la cual se consideran dos regiones: una zona interior, (I), en la que se localiza el defecto y donde los átomos se desplazan a fin de extremalizar la energía configuracional, y una zona exterior, (II), donde se aplican condiciones de contorno apropiadas. Para relajaciones estáticas del sistema se conocen dos métodos de trabajo: i) imponer que el volumen del cristal permanezca constante² durante la relajación de la zona I, ii) admitir que el sistema se mantenga a presión constante³. En el caso (ii), el cambio de volumen debido al defecto es obtenido directamente. En el caso (i), el del presente trabajo, el cambio de volumen ΔV es obtenido a partir del tensor dipolar del defecto P y de la compresibilidad K del medio como sigue:

$$\Delta V = K/3 \text{ Tr } P \quad (1)$$

el tensor P , el cual da las simetrías del campo de desplazamiento de largo rango del defecto, es calculable por dos métodos⁴: a través del primer momento de las fuerzas inducidas en la zona II por los desplazamientos en zona I, o a través del primer momento de las fuerzas de Kanzaki. La coincidencia de ambos métodos indica que toda la anarmonicidad debida al defecto está correctamente incluida en la zona I⁴.

El potencial de interacción es la herramienta clave de los métodos de simulación, ya que deben reproducir propiedades físicas del material bajo estudio. En este trabajo se han utilizado dos tipos diferentes de potenciales: de pares (pp) y de n-cuerpos (pn). Los últimos responden al modelo de átomo embebido. Estos agregan a la clásica interacción de pares V , un término F que depende de la densidad electrónica local ρ . En este caso la energía E del sistema se escribe como sigue:

$$E = 1/2 \sum_{ij} V(r_{ij}) + \sum_i F(\rho_i) \quad (1)$$

Los pp utilizados en redes hcp son descriptos en^{5,6}, los pn en redes hcp son una versión levemente modificada de los dados en⁷ y los pn para redes fcc están dados en⁸. Dado que los pn serían más adecuados^{9,10} que los pp para estudiar propiedades de defectos que involucran cambios locales de volumen, en este trabajo se comparan los resultados predichos por ambos tipos de interacciones. Cabe notar que la complejidad de los cálculos se incrementa notablemente cuando se utilizan pn. En este caso, las fuerzas sobre un dado átomo l se modifican por: i) desplazamiento de los vecinos l' que interactúan directamente con l via los términos de pares, ii) el cambio de la densidad electrónica que se produce por desplazamientos de vecinos l'' de los átomos l' . Debido a dicha complejidad, Maysenholder¹¹, propuso un método simple que permite obtener con una aproximación de bajo orden el ΔV de la vacancia; éste es estimado por diferenciación de la energía de formación del defecto en la red no relajada, con respecto a la constante de la red. Esta aproximación ha sido utilizada a fin de cuantificar el efecto de relajación de la red en la evaluación del ΔV de vacancias. En el presente trabajo se presentan, por primera vez en

* Becario CONICET

la literatura, tensores dipolares de defectos puntuales en redes cohesionadas con potenciales de n-cuerpos.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

1) Estudios estáticos referentes a la vacancia en las redes del Ni, del Al y en la aleación ordenada del Ni₃Al se reportan en¹². En la figura 1.a se muestra la celda correspondiente al Ni₃Al; según ésta, un átomo de Al tiene un entorno equivalente en las tres direcciones indicadas, uno de Ni no. Correspondientemente, el tensor **P** de la vacancia de Ni en la aleación no debe ser isótropo.

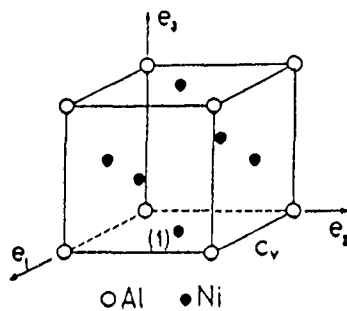


Figura 1.a: Celda de la estructura de la aleación Ni₃Al

En la Tabla 1 se reportan las siguientes cantidades para la vacancia en Ni y Al puros y para la vacancia de Ni y de Al en la aleación: energías de relajación E_r , y componentes del tensor dipolar **P**, en unidades de eV, y volumen de relajación ΔV calculado según (2) y según¹¹, en unidades del volumen atómico Ω .

Vac. en:	Ni	Al	Ni ₃ Al	
			Ni	Al
E_r	-0.04	-0.10	-0.05	-0.09
$P_{v,1}$	-0.21	-3.01	-1.71	-2.54
$P_{v,3}$	-0.21	-3.01	0.97	-2.54
ΔV (1)	-0.16	-0.40	-0.07	-0.21
ΔV ¹¹	-0.12	-0.33	-0.04	-0.11

Tabla 1: Vacancia en redes fcc

En el material puro, todas las cantidades calculadas son mayores para el Al que para el Ni, en consonancia con la magnitud del desplazamiento sufrido por las capas atómicas en torno al defecto¹². Los átomos de Al, de mayor tamaño que los de Ni, están comprimidos en la aleación. Por esta causa, una vacancia de Ni como la indicada en la Figura 1.a., da lugar a una importante relajación negativa de los cuatro átomos de Al localizados en el plano c_v del defecto¹². Como consecuencia, otras capas atómicas relajan alejándose del defecto. Esto motiva que en la dirección perpendicular al plano c_v , la componente del tensor **P** de la vacancia de Ni en la aleación sea positiva. Los valores de ΔV calculados según (1) son entre 20 y 90% mayores que los obtenidos usando la aproximación¹¹, si bien ésta da una razonable descripción cualitativa de la respuesta del material defectuoso (Tabla 1). Los ΔV de la vacancia de Ni y de Al en la aleación, calculados utilizando la condición de cristal a presión constante³ son -0.04Ω y 0.17Ω respectivamente, en buen acuerdo con los calculados con (1).

2) Los resultados referentes a la vacancia en las redes del Mg, Zr y Ti se muestran en la Tabla 2 donde, además de las cantidades ya descritas para la Tabla 1, se consignan la energía de formación de la vacancia E_f , en eV, y la relación de parámetros de red c/a .

Las E_f dadas por los pn son hasta un orden de magnitud inferiores a las calculadas con los pp¹³. Estos, en consecuencia, dan valores de **P** y ΔV que prácticamente duplican los correspondientes a los pn. No obstante dicha diferencia cuantitativa, para cualquier tipo de potencial se verifica que el ΔV de la vacancia en Mg es la mitad del correspondiente en Ti y Zr. La razón de esta diferencia, relacionada con las propiedades elásticas del material, se da en¹⁴. En la última fila de la Tabla 2 se muestran los ΔV calculados en la aproximación de red no relajada, los valores obtenidos para los pn son inferiores en un 13% a un 25% a los dados por (1).

Si bien las redes cohesionadas con pp mantienen la relación ideal c/a entre sus parámetros de red, los pn reproducen valores inferiores (ver Tabla 2). El apartamiento de la idealidad conduce a un tensor **P** anisotrópico. Para la vacancia ubicada en el plano basal c_v de la figura 1.b, la isotropía de **P** sólo se mantiene en dicho plano, mostrando una mayor contracción en la dirección axial.

Potencial:	Pares			N-cuerpos		
	P3C-Mg	P6C-Zr ₂	Ti	Mg	Zr	Ti
E'	-0.008	-0.086	-0.105	-0.002	-0.009	-0.012
E ^f	0.81	1.80	1.55	0.59	1.36	1.56
c/a	1.633	1.633	1.633	1.625	1.623	1.617
P _{v,1}	-0.90	-4.56	-4.31	-0.38	-2.23	-1.71
P _{v,3}	-0.90	-4.56	-4.31	-0.49	-2.57	-2.27
ΔV (1)	-0.17	-0.34	-0.37	-0.08	-0.16	-0.15
ΔV	-0.18	-0.27	-0.31 ¹⁵	-0.06	-0.14	-0.12 ¹¹

Tabla 2: Vacancia en redes hcp.

Esto se explica por la magnitud de la fuerza que, previo a la relajación de la red, la vacancia ejerce sobre sus primeros vecinos². Aquéllos localizados en el mismo plano basal que el defecto (plano c_v) sufren una fuerza inferior a la que se ejerce sobre los ubicados en los planos basales contiguos a éste.

3) En la figura 1.b se muestran siete configuraciones de autointersticiales en redes hcp cuyas simetrías han sido extensivamente estudiadas en ¹⁴.

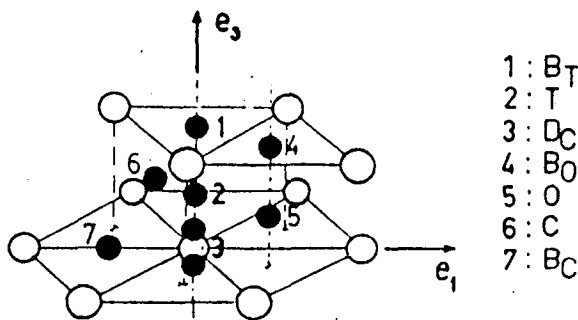


Figura 1.b: Autointersticiales en estructura hexagonal compacta (hcp).

Los pn aquí utilizados son más repulsivos que los pp a distancias interatómicas inferiores a las de equilibrio. En consecuencia, el ΔV debido a un intersticial, cualquiera sea la configuración y el material analizados, es substancialmente mayor en las redes cohesionadas con los pn. En la Tabla 3 se muestran los ΔV dados por (1). La relación K_i cuantifica la anisotropía en la deformación inducida por el defecto, ya que se define como el cociente $K_i = |P_{i,3}/P_{i,1}|$ entre la componente axial

del tensor dipolar de la configuración i y la correspondiente componente basal. El entorno de primeros vecinos del defecto define el grado de isotropía del tensor dipolar. Por ejemplo, configuraciones tales como BO, BT, BC ¹⁴, cuyos primeros vecinos están en el plano basal del defecto y cuyos vecinos más cercanos fuera de dicho plano están considerablemente más alejados que aquéllos, son muy anisotrópicas, tal como muestran los valores de K_i. En cambio, DC, T y O presentan un entorno más isotrópico. Este es reproducido por los P calculados con pn pero no por los calculados con pp. Esta diferencia puede explicarse por el carácter marcadamente repulsivo de los pn, los que siempre inducen relajaciones positivas de los vecinos al defecto. Los pp, en cambio, pueden producir contracciones o sólo pequeñas expansiones en direcciones perpendiculares a las de gran expansión. Por las mismas razones, el ΔV varía muy poco con el tipo de defecto en un dado material si éste es representado con una interacción pn, pero el ΔV presenta fuertes variaciones si el potencial es pp¹⁴.

En la Tabla 3 se reportan los autovalores del tensor P de la configuración CN, (los correspondientes autovectores para redes cohesionadas con pp se dan en ¹⁴, los autovectores correspondientes a los pn para Mg y Zr son similares a los de los potenciales del tipo P6C, los del Ti son similares a los de P3C-Zr₀). Los autovalores del P de cualquier configuración indican que el Zr es más repulsivo que el Mg a distancias inferiores a las de equilibrio. El Ti es un caso intermedio. Sin embargo, el cambio de volumen inducido por un dado tipo de defecto es comparable en Mg y Zr, pero significativamente menor en Ti. Esto se debe a la

contribución de la compresibilidad del material
^{14,15} en la expresión (1).

REFERENCIAS

	P3C-Hg	P5C-Hg	P3C-Zr ₂	P5C-Zr ₂	Hg	Zr	Ti
K_{30}	0.12	0.40	0.22	0.36	0.48	0.57	0.44
ΔV_{30}	0.43	1.23	0.47	0.86	2.20	2.34	1.54
K_{50}	2.22	16.57	9.33	11.88	1.04	1.07	0.98
ΔV_{50}	0.02	0.79	0.21	0.40	2.24	2.46	1.56
K_T	inest.	3.56	inest.	2.89	0.87	0.86	0.80
ΔV_T	---	1.03	---	0.52	2.24	2.45	1.54
$P_{30,1}$	2.19	10.84	7.42	17.62	11.54	34.03	20.01
$P_{30,2}$	0.73	6.01	4.04	11.70	11.16	30.31	20.34
$P_{30,3}$	1.90	1.31	6.56	-6.47	13.03	37.11	18.79
ΔV_{30}	0.31	1.16	0.45	0.57	2.23	2.35	1.59
K_{50}	inest.	inest.	inest.	inest.	0.42	0.47	0.38
ΔV_{50}	---	---	---	---	2.18	2.01	1.54
K_{TT}	1.36	inest.	0.37	0.62	0.63	0.65	0.60
ΔV_{TT}	0.01		0.16	0.15	2.32	2.14	1.64
K_0	3.10	2.25	2.00	2.99	1.10	1.15	0.89
ΔV_0	0.29	0.57	0.41	0.32	2.26	2.36	1.55

Tabla 3: Autointersticiales en redes hcp

- 1) C. Janot, D. Mallejac y B. George, Phys. Rev. B, vol. 2, 3088 (1970).
- 2) A.M. Monti y E.J. Sabino, Phys. Rev. B, vol. 23, 6494 (1981).
- 3) A. Caro, M. Victoria y R. S. Averbach, J. Mater. Res., vol.5, 1409,(1990).
- 4) H.R. Schober y K.W. Ingle, J. Phys. F, vol.10, 575 (1980).
- 5) A.M. Monti, Mater. Sci. Forum, vol. 15-18, 863 (1987).
- 6) A.M. Monti, phys. stat. sol. (b), vol.167, N° 1 (1991).
- 7) D.J. Oh y R. A. Johnson. J.Mater. Res., vol.3, 471 (1988).
- 8) A.F. Voter y S.P. Chen, Proc. Mater. Res.-Soc.Symp. vol.82, 175 (1987).
- 9) M.W. Finnis y J.E. Sinclair, Phil. Mag. A, vol.50, 45 (1984).
- 10) M. Igarashi, M. Khanta y V. Vitek, Phil. Mag. B, vol.63, 603 (1991).
- 11) W. Maysenholder, Phil. Mag. A, vol. 53, 783 (1986).
- 12) S.R. de Debiaggi y A.M. Monti, Anales AFA, vol. 1, 179 (1989).
- 13) J.R. Fernández y A.M. Monti, Actas de las Jornadas Metalúrgicas de la SAM, p.103, (1990).
- 14) A.M. Monti, phys. stat. sol. (b), vol.167, N° 2 (1991).
- 15) E.J.Savino y A.M. Monti, Proc. Mater. Res. Soc. Symp., vol. 141, 291 (1989).