

# SIMULACION POR COMPUTADORA DE DEFECTOS PUNTUALES A TEMPERATURAS FINITAS

A.M. Monti

*Departamento de Ciencias de los Materiales, Gerencia de Desarrollo,  
Comisión Nacional de Energía Atómica,  
Avda. del Libertador 8250, 1429 Buenos Aires*

Se presenta un método de cálculo autoconsistente, basado en la técnica de Relajación Estática, que permite obtener la estructura atómica y las propiedades termodinámicas de defectos microestructurales en sólidos a temperaturas finitas T. Configuraciones tanto estables como inestables pueden ser analizadas. Se aplica al estudio de la energía libre de formación de defectos puntuales en la red del Cu.

## I. INTRODUCCION

Normalmente se acepta que las energías de formación de defectos puntuales son cantidades que no varían con la temperatura. Por ejemplo, la concentración de equilibrio termodinámico de vacancias a una dada temperatura T está dada por:

$$C(T) = \exp(-G_f / KT) \quad (1)$$

donde  $G_f$  es la energía libre de Gibbs correspondiente a la formación de una vacancia. El valor de  $G_f$  caracteriza al defecto en cada fase de un dado material y es considerado constante en todo el rango de temperaturas de la fase.

Sin embargo, la expansión térmica de la red altera las distancias interatómicas. Este hecho debería reflejarse en una dependencia de las energías de formación de defectos con la temperatura. Probablemente más acentuadas que para la vacancia sean las posibles variaciones de energías asociadas a intersticiales. En este caso, al ampliarse el tamaño del intersticio debido a la expansión térmica, la deformación local que habría de producirse para alojar al defecto debería ser menor que en la red no expandida.

Por las mismas razones, las frecuencias vibracionales de la red perfecta y de la red defectuosa deberían variar también con la temperatura.

A fin de investigar los aspectos arriba expuestos se desarrolló un método de cálculo autoconsistente, basado en la técnica de Relajación Estática <sup>1</sup>, que permite obtener la estructura atómica y parámetros termodinámicos de defectos a temperaturas finitas en redes discretas.

## II. MODELO

Se utiliza la aproximación cuasiarmónica<sup>2</sup> para

expresarla energía libre  $F(T)$  de una red de N átomos y parámetro de red a:

$$F(T) = \phi(a) + F_{vib} \quad (2)$$

donde  $\phi(a)$ , la energía estática, y  $F_{vib}$ , la contribución vibracional, se escriben como sigue:

$$\phi(a) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N V(r_{ij}) \quad (3)$$

$$F_{vib} = \sum_{\lambda=1}^{3N} \frac{h\omega^\lambda}{4\pi} + KT \sum_{\lambda=1}^{3N} \ln(1 - e^{-\frac{h\omega^\lambda}{2\pi KT}}) \quad (4)$$

$V(r_{ij})$  representa el potencial interatómico al cual, en el presente caso, sólo depende de la distancia  $r_{ij}$  entre el par de átomos (i,j).  $\omega^\lambda$  es la frecuencia de vibración correspondiente al modo  $\lambda$ . Dichas frecuencias son los autovalores de la matriz de constantes de fuerzas de segundo orden  $\phi^{(2)}$ , o matriz de derivadas segundas de la energía estática del sistema. El parámetro de la red en equilibrio a cada temperatura T es el correspondiente al mínimo de la energía libre.

Si la red perfecta expandida según dicho parámetro de la red contiene un defecto, la red deja de estar en equilibrio debido a las fuerzas inducidas por el defecto sobre sus átomos vecinos. Las fuerzas, a su vez, inducen desplazamientos atómicos. La configuración de equilibrio estable de la red defectuosa es aquella a la que le corresponde un mínimo de la energía libre. Tal configuración se logra a expensas de los desplazamientos atómicos  $\underline{u}$  desde las posiciones medidas de los átomos.

Las fuerzas se calculan a partir de la derivada de la energía libre con respecto a los desplazamientos. La

fuerza  $f_{n\gamma}$  sobre el átomo  $n$  en dirección  $\gamma$  toma la siguiente forma:

$$-f_{n\gamma} = \frac{\partial\phi(\alpha)}{\partial u_{n\gamma}} + \frac{h}{4\pi} \sum_{\lambda} \omega_{n\gamma}^{\lambda} \coth\left(\frac{h\omega^{\lambda}}{4\pi KT}\right) \quad (5)$$

$\omega_{n\gamma}^{\lambda}$  es la derivada de la frecuencia del modo  $\lambda$  con respecto al desplazamiento del átomo  $n$  en la dirección  $\gamma$ . Partiendo de la ecuación de autovalores de  $\phi^{(2)}$  y utilizando las relaciones de completitud y ortogonalidad de sus autovectores  $e^{\lambda}$  resulta:

$$\omega_{n\gamma}^{\lambda} = \frac{1}{2\omega^{\lambda}} \sum_{l,m=1}^N \sum_{\alpha,\beta=1}^3 e_{\alpha l}^{\lambda} \phi_{\alpha\beta\gamma}^{lmn} e_{\beta m}^{\lambda} \quad (6)$$

donde  $\phi_{\alpha\beta\gamma}^{lmn}$  es un elemento de la matriz de constantes de fuerzas de tercer orden  $\phi^{(3)}$ ,  $\alpha, \beta, \gamma$  representan direcciones y  $l, m, n$  indexan átomos. La expresión (6), escrita para un sistema de átomos acoplados, se simplifica si se adopta una aproximación tipo Einstein, en la cual cada átomo vibra independientemente de los demás. En este caso (6) se reduce a:

$$\omega_{n\gamma}^{\lambda} = \frac{1}{2\omega^{\lambda}} \sum_{\alpha,\beta=1}^3 e_{\alpha}^{\lambda} \phi_{\alpha\beta\gamma}^{lmn} e_{\beta}^{\lambda} \quad (7)$$

donde  $\lambda$  es el índice correspondiente a uno de los 3 modos vibracionales del átomo  $I$ .

El estudio de configuraciones defectuosas a temperaturas finitas ha sido abordado previamente por LeSar y coautores<sup>3</sup> y por Sutton<sup>4</sup> quienes utilizaron otros modelos para expresar las funciones termodinámicas. En la Ref. 3 las esc. (2) y (4) para la energía libre se simplifican al ser escritas en el límite clásico de altas temperaturas. En la Ref. 4 se emplea el método de Dinámica Molecular para relajar la red y se utilizan expresiones comunes de dinámica de redes para la energía libre. Esta toma la forma de una integral sobre la densidad total de estados. Dicha densidad, en teoría de tight-binding, se expresa como una suma sobre las densidades locales, cuyos cambios son evaluados analíticamente en la aproximación de segundo momento.

### III. CALCULOS

Y que la evaluación de la energía y de las fuerzas

requiere la de las constantes de fuerza de segundo y tercer orden, un potencial interatómico adecuado para el presente cálculo debe ser construido de modo tal que sus derivadas primera, segunda y tercera sean continuas en todo el rango del potencial. Para satisfacer este requisito se debió modificar el potencial Morse desarrollado por Schober<sup>5</sup> para Cu.

Sobre la base del programa Devil desarrollado en Harwell<sup>11</sup>, el cual permite extremalizar la energía estática o configuracional, se ha implementado el cálculo de la energía libre. Las frecuencias son obtenidas en una aproximación tipo Einstein<sup>6</sup> a partir de la matriz  $\phi^{(2)}$  de cada átomo. Dichas frecuencias cambian con el entorno del átomo de la red. Las fuerzas están dadas por la esc. (5) y (7). En cada paso del proceso numérico de búsqueda del extremo se calculan las matrices  $\phi^{(2)}$  y  $\phi^{(3)}$  asociadas a los átomos libres de moverse durante el proceso de relajación de las coordenadas, así como los autovalores y autovectores de  $\phi^{(2)}$ .

### IV. RESULTADOS

La Fig. 1 muestra la variación del parámetro de la red Cu con la temperatura como es obtenida de la minimización de la energía libre de la red perfecta. Se incluyen resultados experimentales<sup>7,8</sup>. La mayor discrepancia entre las curvas ocurre a altas temperaturas donde no llega a superar al 3%. La buena descripción de la expansión térmica indica que, tanto el método de cálculo implementado sobre la base de la aproximación cuasiarmónica de la energía libre, como el potencial interatómico utilizado para describir al material, son adecuados para el cálculo encarado. Sobre la base de confianza dada por el resultado anterior se simuló defectos puntuales a fin de analizar la variación de la energía libre de formación de los mismos con la temperatura del sistema.

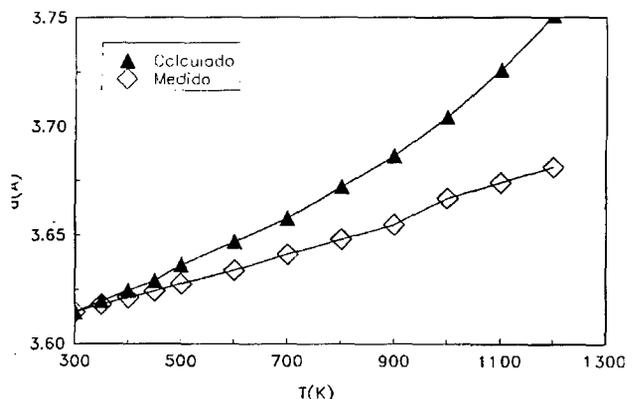


Fig. 1: Parámetro de red vs. temperatura.

Se estudió la vacancia, la divacancia y las 4 configuraciones distintas de trivacancias en redes fcc9 en el rango de 300K a 1200K (ver Fig.2). También se analizaron todas las configuraciones posibles de autointersticiales en dichas redes, a saber, el dumbbell <100>, el <110>, el <111>, el defecto octaedral, el tetraedral y el crowdion <110>.



Fig. 2: Distintas configuraciones geométricamente posibles de dos y tres vacancias en la estructura cúbica centrada en las caras proyectada sobre el plano (111).

En todos los casos se observó la disminución de la energía libre de formación del defecto con el aumento de la temperatura. En los defectos tipo vacancia, la energía libre a 1200K es inferior al valor a 300K en, aproximadamente, 15%. En el caso de intranstiticiales dicho porcentaje asciende al 30%. En la Fig.3 se muestran los resultados obtenidos para algunas configuraciones.

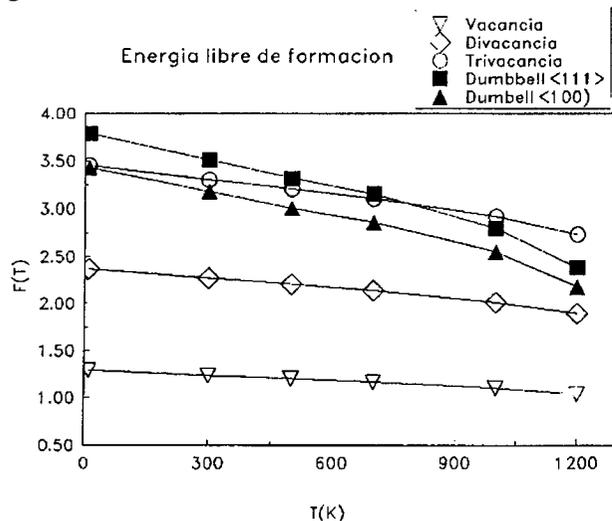


Fig. 3: Energía libre de formación.

Todas las configuraciones una vez relajadas resultan estables, con la excepción de la trivacancia a primeros vecinos, indicada como 3.1 en la Fig.2. A temperaturas superiores a los 700K dicha configuración es inestable y evoluciona hacia una nueva configuración consistente en un tetraedro regular de cuatro vacancias con un intersticial en el centro. Este comportamiento ya fue observado en la Ref. 9 a partir de

simulaciones de la energía estática a 0K en una red de Cu cohesionada con un potencial interatómico diferente del utilizado en el presente caso.

De las seis configuraciones de intersticiales analizadas, el dumbbell <100> es la de menor energía en todo el rango de temperaturas. El crowdion <100> corresponde al primer estado excitado, con una energía aproximadamente 7% superior a la del dumbbell <100>. El octaedral, segundo estado excitado a bajas temperaturas, es la configuración a mayor energía a altas temperaturas.

## V. CONCLUSIONES

El presente trabajo muestra una dependencia de la energía de formación de defectos puntuales con la temperatura, dependencia más acentuada para defectos tipo intersticiales que para defectos tipos vacancia. Un dado defecto requiere menor energía para formarse a altas temperaturas que a bajas temperaturas. Una consecuencia de este comportamiento sería que la concentración de defectos en equilibrio termodinámico a una dada temperatura  $T$ -ec.(1) - no sólo aumentaría a altas temperaturas debido a la contribución de la entropía configuracional<sup>10</sup> sino debido también a la disminución de la energía libre de formación del defecto.

El método también pone en evidencia que la estabilidad de una dada configuración depende de la temperatura del sistema.

## AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer a los Dres. R. Migioni y E. J. Savino el haberme transferido ideas preliminares para la realización del presente trabajo.

## REFERENCIAS

1. M. J. Norgett, R. C. Perrin y E. J. Savino, *J. Phys.* F2, L73, 1972
2. P. Bruesch, *Phonons: Theory and Experiments I, Lattice Dynamics and Models of Interatomic Forces*, Springer Series in Solid-State Sciences, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, 1982
3. R. LeSar, R. Najafabdi y D. J. Srolovitz, *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 624 (1989)
4. A. P. Sutton, *Phil. Mag. A*, **60**, 147 (1989)
5. H. R. Schober, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **7**, 1127 (1977)
6. A. M. Monti, y E. J. Savino, *Phys. Rev. B*, **23**, 6494

- (1981)
7. C. J. Smithells, *Metals Ref. Book*, Londres - Boston, Butterworths, 1976
  8. W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Nueva York, Pergamon Press, 2, 854 (1958)
  9. A. G. Crocker, M. Doneghan y K. W. Ingle, *Phil. Mag. A*, 41, 21 (1980)
  10. C. P. Flynn, *Point Defects and Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, 1972.