

## DEFECTOS PUNTUALES EN MATERIALES DE ESTRUCTURA HCP

A. M. Monti<sup>1</sup>, R. C. Pasianot<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Depto. Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica, Avda. Gral. Paz 1499, 1650 San Martín, Argentina<sup>2</sup>CONICET

e-mail: monti@cnea.gov.ar

Los potenciales interatómicos del tipo átomo embebido son profusamente utilizados desde hace unas dos décadas para estudiar propiedades estáticas y dinámicas de defectos microestructurales mediante técnicas computacionales, en particular en materiales de estructura hexagonal compacta; entre éstos, el Zr y el Hf que son de interés en la industria nuclear. Para ellos y también Ti, el valor experimental de la energía de formación de la vacancia no estaría claramente establecido. Valores de esta propiedad, calculados recientemente a partir de la teoría del funcional densidad, son utilizados en este trabajo para ajustar nuevos potenciales, incluyendo Mg. Se muestran resultados para defectos puntuales en dichos materiales y se compara con los obtenidos por otros autores.

Interatomic potentials of the embedded atom type are being widely used since about two decades to study static and dynamic properties of microstructural defects by computational techniques, particularly in materials of the hexagonal closed packed structure, among these, Zr and Hf that are of interest for the nuclear industry. For both and also for Ti, the experimental value of the vacancy formation energy might not be clearly established. Values of this property, calculated from density functional theory, are here used to fit new potentials, including Mg. We report results for point defects calculations and compare them with results from the literature.

## I. INTRODUCCIÓN

Para el estudio de propiedades estáticas y dinámicas de defectos microestructurales suelen utilizarse técnicas computacionales basadas en el enfoque atomístico [1]. Las que emplean modelos semiempíricos constituyen un buen recurso para estudiar defectos, ya que son aplicables a sistemas de gran tamaño con un costo computacional relativamente bajo, aventajando en este aspecto a los cálculos ab-initio. Sin embargo, el éxito de las mismas depende de utilizar una representación adecuada de las fuerzas de interacción entre las partículas del sistema. En las últimas dos décadas se ha difundido el uso de potenciales interatómicos de tipo átomo embebido [2,3] (EAM), en cuyo esquema la energía por sitio cuenta con una contribución dependiente de una (heurística) densidad electrónica local además de la tradicional contribución de pares. Como consecuencia, los EAM resultan más ventajosos que los potenciales de pares, ya que permiten reproducir simultáneamente la energía de cohesión,  $E_c$ , y la de formación de la vacancia,  $E_f$ , resolviendo además otras inconsistencias, por ejemplo en la definición del módulo de volumen [2,3]. Aparte de las tradicionales estructuras cúbicas, pero en menor proporción, la literatura muestra potenciales de tipo EAM aplicados al estudio de propiedades de defectos en materiales de estructura hexagonal compacta (hcp). Entre estos materiales, el Zr y el Hf son de interés en la industria nuclear, usándose en la fabricación de vainas de elementos combustible y en la confección de barras de control de reactores nucleares, respectivamente. En

ambos, así como en Ti, el valor de  $E_f$  no estaría claramente establecido desde el punto de vista experimental debido a limitaciones de las técnicas empleadas para su determinación. Recientemente, Le Bacq et al. [4] han calculado valores de  $E_f$  a partir de la teoría del funcional densidad, dentro de la aproximación de densidad local, usando el método "full-potential linear muffin-tin orbital". Dichos resultados son utilizados en este trabajo a fin de ajustar potenciales EAM para Zr, Ti, y Hf. También se ajusta un potencial para Mg, material donde  $E_f$  está determinado experimentalmente sin ambigüedad. Con dichos potenciales se calculan propiedades de vacancias y autointersticiales, comparándose con las predicciones de otros potenciales y con los resultados disponibles de primeros principios (PP). El interés por conocer las energías asociadas a la formación y migración de defectos puntuales, así como las simetrías de las diferentes configuraciones y los cambios de volumen producidos por los mismos, reside en su aplicación en la interpretación de procesos tales como la difusión, particularmente en materiales que han sufrido daño por irradiación.

## II. AJUSTE DE LOS POTENCIALES

Brevemente, el esquema EAM asigna a cada sitio atómico  $i$  una energía  $E_i$  dada por,

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} V(r_{ij}) + F(\rho_i) \quad (1)$$

donde  $V(r_{ij})$  es la energía potencial del par de átomos (i,j) cuya distancia relativa es  $r_{ij} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$  y  $F(\rho_i)$ , llamada función de embebido, representa la energía necesaria para ubicar un átomo en el sitio con densidad electrónica  $\rho_i$ . Dicha densidad se calcula como una superposición de funciones de pares,

$$\rho_i = \sum_j \varphi(r_{ij}) \quad (2)$$

en donde  $\varphi(r_{ij})$  es la contribución de la nube electrónica "rígida" del átomo  $j$  a la densidad del sitio  $i$ . Esta función, continua hasta la segunda derivada y empalmada suavemente a cero a una distancia de corte  $r_c$ , se expresa como

$$\varphi(r) = \varphi_0 \begin{cases} e^{-\beta r} / r, & r < r_1 \\ (r - r_c)(h_1 r^2 + h_2 r + h_3), & r_1 < r < r_c \\ 0, & r_c \leq r \end{cases} \quad (3)$$

donde  $\varphi_0$  es una constante seleccionada de modo que la densidad para la red perfecta satisfaga  $\rho_0 = 1$ . Sin pérdida de generalidad se impone  $F'(\rho_0) = 0$ , lo cual convierte a  $V(r)$  en un potencial de pares efectivo. Éste se compone de una función polinomial cúbica de siete tramos continua hasta la segunda derivada

$$V(r) = \sum_k A_k (r_k - r)^3 H(r_k - r) \quad (4)$$

donde  $H(r)$  es la función de Heaviside,  $r_k$  los nodos de empalme, los cuales deben elegirse adecuadamente, y  $A_k$  los coeficientes a determinar en el proceso de ajuste. Estos coeficientes, junto a  $F(\rho_0)$  y  $F''(\rho_0)$ , se obtienen de resolver un sistema de ecuaciones que involucra los parámetros de red, las cinco constantes elásticas independientes de las estructuras hcp, la energía de cohesión del material y un valor aproximado (no relajado) de  $E_f$  [5]. A fin de extender el dominio de  $F(\rho)$  se utiliza la ecuación universal de estado de Rose et al. [6], según la cual la energía de redes uniformemente comprimidas o dilatadas es

$$E(\chi) = -E_c (1 + \tilde{a}) e^{-\tilde{a}}; \quad \tilde{a} = 3 \sqrt{\frac{\Omega B}{E_c}} (\chi - 1) \quad (5)$$

donde  $\Omega$  es el volumen atómico,  $B$  el módulo de volumen,  $E_c$  la energía de cohesión,  $\chi = a/a_0$  el factor de expansión homogénea, y  $a_0$  el parámetro de red de equilibrio que asegura nulidad de tensiones. Finalmente se evalúan  $\rho$  y  $F(\rho)$  numérica y simultáneamente, para esta última se igualan Ecs. (1) y (5) y se descuenta la contribución que proviene de Ec.(4). Los valores de las cantidades utilizadas en el presente ajuste se consignan en la Tabla 1.

TABLA 1. Parámetro de red  $a$  (Å), relación axial  $c/a$ , energía de cohesión  $E_c$  (eV), energía de formación de la vacancia no relajada  $E_f^{NR}$  (eV), constantes elásticas  $C_{ij}$  (eV/Å<sup>3</sup>).

	$a$	$c/a$	$E_c$	$E_f^{NR}$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$
Zr	3.232	1.593	6.25	2.07	0.8951	0.4544	0.4076	1.0281	0.1997
Ti	2.951	1.588	4.85	2.14	1.0992	0.5424	0.4263	1.1891	0.3171
Hf	3.194	1.581	6.44	2.37	1.1866	0.4650	0.4089	1.2759	0.3745
Mg	3.209	1.623	1.51	0.8	0.3962	0.1619	0.1355	0.4148	0.1150

Los valores de la Tabla 1 han sido determinados experimentalmente excepto  $E_f^{NR}$  de Ti, Zr y Hf, para los cuales se utiliza los valores calculados mediante PP [4]. Con el propósito de explorar el efecto de los nodos de empalme en los detalles del potencial, se escogieron

los dos conjuntos de nodos mostrados en la Tabla 2. Los potenciales construidos con los nodos de la primera (segunda) fila se indican genéricamente EAM1 (EAM2).

TABLA 2. Nodos de empalme de  $V(r)$  (unidades de  $a$ )

	$r_0$	$r_1$	$r_2$	$r_3$	$r_4$	$r_5$	$r_6$	$r_7$
EAM1		1.0	1.05	1.55	1.60	1.65	1.70	1.75
EAM2	0.98	1.01	1.08	1.38	1.45	1.60	1.65	1.75

### III. RESULTADOS

Las energías de formación  $E_f$  y migración de la vacancia  $E_b$  y  $E_{nb}$  (para saltos a primeros vecinos en el mismo plano basal y entre planos basales, respectivamente) calculadas mediante estática molecular usando los potenciales generados, se muestran en la Tabla 3. Se incluyen resultados de PP por C. Domain [7] usando el código VASP para una

supercelda de simulación de 35 átomos. En todos los cálculos indicados se permite la relajación de las posiciones atómicas; también se consignan datos experimentales. En la última columna se incluye la energía de activación para la difusión,  $Q$ , cuyos valores experimentales son obtenidos de curvas de Arrhenius del coeficiente de autodifusión; los calculados corresponden a la difusión en la dirección axial de la estructura hcp según  $Q = E_f + E_{nb}$ .

TABLA 3. Energías de formación  $E_f$ , migración  $E_b$  y  $E_{nb}$ , y activación para la difusión  $Q$ . Valores calculados con los potenciales EAM1y EAM2, PP y experimentales.

		$E_f$	$E_b$	$E_{nb}$	$Q$
Zr	EAM1	2.01	0.59	0.61	2.62
	PP [7]	1.90	0.39	0.57	2.47
	Exp.	>1.50 [8]			3.2 [9]-3.5 [10]
Ti	EAM1	2.08	0.65	0.64	2.72
	EAM2	2.12	0.91	0.98	3.10
	Exp.	1.27 [11] 1.55[12]			3.14 [9]
Hf	EAM1	2.32	0.86	0.87	3.19
	Exp.	2.45±0.2[13]			3.35[9]
Mg	EAM1	0.78	0.30	0.32	1.10
	Exp.	0.79[14]	0.5-0.6[14]		1.44[15]

Los valores de  $E_f$  medidos y calculados muestran un excelente acuerdo para Hf y Mg, en tanto que para Ti y Zr los medidos son bastante menores que los calculados. Esta diferencia puede atribuirse a posibles limitaciones en las técnicas experimentales utilizadas, como consecuencia de los cambios de fase que sufren dichos metales. El cambio de fase hcp → bcc ocurre a 1156, 1138 y 2016 K en Ti, Zr, y Hf, respectivamente. La técnica más utilizada en estos materiales para medir concentraciones de vacancia, de las cuales se determina  $E_f$ , está basada en espectroscopia de aniquilación de positrones (PAS) cuya aplicación, tanto en Ti como en Zr, podría estar condicionada por el relativamente estrecho rango de existencia de la fase hcp.

En cuanto a las energías de migración observamos lo siguiente: en Zr, la marcada anisotropía que resulta de los cálculos de PP no es predicha por EAM1 si bien para el salto no basal hay un buen acuerdo entre ambos tipos de cálculo; en Ti los potenciales EAM1 y EAM2 predicen valores hasta un 50% diferentes; y en Mg el

potencial predice valores 50% inferiores a los experimentales. Como consecuencia de lo anterior, la energía de activación para la difusión calculada sólo acuerda con la obtenida de mediciones para el Ti-EAM2 y para Hf. En Zr, si bien PAS arroja energías de migración en el rango 0.6-0.7 eV [16] el valor de  $Q$  resulta inferior en un 25% al medido. Cabe notar que según [10], el gráfico de Arrhenius para la difusividad es no lineal y el valor de  $Q$  consignado corresponde al comportamiento de bajas temperaturas.

En la Fig. 1 se esquematizan diferentes configuraciones de intersticiales de la estructura hcp, cuya descripción puede verse en [17]. Las energías de formación predichas por los potenciales EAM1, referidas al valor mínimo, se muestran en la Fig. 2. También se incluyen valores calculados usando el potencial EAM para Ti desarrollado por Zope y Mishin [18], y cálculos de PP en superceldas de 97 átomos, tanto en la aproximación de densidad local (LDA) [19] como en la de gradiente generalizado (GGA) [20].

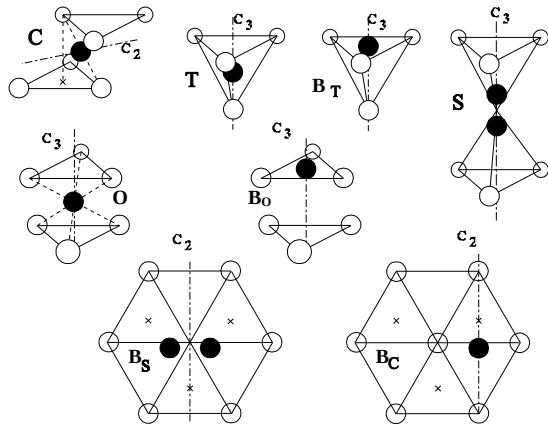


Figura 1: Configuraciones de autointersticiales típicas en redes hcp

Los cálculos de PP acuerdan en predecir al octaedral, O, y su proyección basal, BO, como configuraciones de energía mínima, siendo el dumbbell S competitivo para LDA. Todos los EAM1 acuerdan en que el crowdion BC y el dumbbell BS son las configuraciones más estables, mientras que para Zope y Mishin es la BO. El gráfico indica que todos los EAM predicen un comportamiento similar para todos los intersticiales, a menos de O y BO.

#### IV. CONCLUSIONES

En este trabajo hemos desarrollado potenciales de tipo EAM utilizando diferentes conjuntos de nodos de empalme para la función de pares  $V(r)$ . Se generaron de esta forma los potenciales indicados como EAM1 y EAM2. Las energías de migración de la vacancia calculadas en Ti con ambos potenciales indican una marcada dependencia del esquema de generación utilizado respecto de dichos nodos. El esquema de ajuste, si bien exacto respecto de los datos suministrados, depende paraméricamente de las posiciones nodales, de modo que en principio sería posible optimizar estas últimas atendiendo a propiedades no contempladas en los datos. En relación a los autointersticiales, posiblemente pueda lograrse un mejor acuerdo entre EAM y primeros principios incluyendo en el ajuste información relevante proveniente de estos últimos.

#### Referencias

[1] "Handbook of Materials Modeling", cap.2, S. Yip ed, Springer, 2005.  
 [2] M.S. Daw, M.I. Baskes, Phys. Rev. B **29**, 6443 (1984).  
 [3] M.W. Finnis, J.E. Sinclair, Philos. Mag. A **50**, 45 (1984).

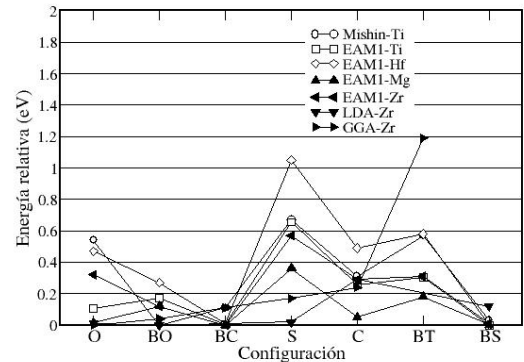


Figura 2: Energía de formación de intersticiales relativa al fundamental

[4] O. Le Bacq, F. Willaime, A. Pasturel, Phys. Rev. B **59**, 8508 (1999).  
 [5] R. Pasianot, E.J. Savino, Phys. Rev. B **45**, 12704 (1992).  
 [6] J. H. Rose, J. R. Smith, F. Guinea, J. Ferrante, Phys. Rev. B **29**, 2963 (1984).  
 [7] C. Domain, J. Nucl. Mater. **351**, 1 (2006).  
 [8] G. Hood, J.Nucl.Mat. **139**,179 (1986).  
 [9] Chr. Herzig, Y. Mishin, S. Divinski, Met. Mat. Trans. **33**, 765 (2002).  
 [10] R. A. Pérez, H. Nakajima, F. Dymont, Mat. Trans. **44**, 2 (2003).  
 [11] E. Hashimoto, E.A. Smirnov, T. Kino, J. Phys. F: Met. Phys. **14**, L215 (1984).  
 [12] V. O. Shestopal, Sov. Phys. Sol. State **7**, 2798 (1966).  
 [13] G. Hood and R. J. Schultz, Mater. Sci. Forum **175**, 375 (1995).  
 [14] P. Tzanetakis, J. Hillairet, G. Revel, Phys. Stat. Sol. (b) **75**, 433 (1976).  
 [15] Landolt-Bornstein series, Vol. III/28, H.Mehrer ed, Springer, 1990.  
 [16] G.M. Hood, R.J. Schultz, J.A. Jackman, J. Nucl. Mater. **126**, 79 (1984).  
 [17] R.C. Pasianot, A.M.Monti, J. Nucl. Mater. **264**, 198 (1999).  
 [18] R.R. Zope, Y. Mishin, Phys. Rev. B **68**, 24102 (2003).  
 [19] F. Willaime, J. Nucl. Mater. **323**, 205(2003).  
 [20] C. Domain, "Simulations atomiques ab initio des effets de l'hydrogene et de l'iode dans le zirconium", Tesis doctoral, Univ. de Lille (2002).

#### Agradecimientos

El presente trabajo ha sido parcialmente financiado por los proyectos PIP 5062 (CONICET), PME 117/2003 (ANPCyT) y C032 (UNSAM).