

# El rol de las contribuciones anarmónicas en la difusión de vacancias en metales fcc: simulaciones de dinámica molecular en Al y Ni

A.M. Monti (1), S. B. Ramos de Debiaggi (2) y M. De Koning (3)

(1) Depto. de Materiales, CNEA, Avda. del Libertador 8250 (1429) Capital Federal

(2) Depto. de Física, Univ. Nac. del Comahue, Buenos Aires 1400 (8300) Neuquén

(3) Lawrence Livermore National Laboratory, L-371, Livermore, California, USA.

*e-mail: [monti@cnea.gov.ar](mailto:monti@cnea.gov.ar)*

En la mayoría de los metales fcc, la gráfica de Arrhenius del coeficiente de autodifusión por trazadores muestra una ligera curvatura hacia arriba para temperaturas cercanas a la de fusión. En Al, un comportamiento similar ha sido observado en las gráficas correspondientes a la concentración de vacancias. Usualmente esta no-linealidad en las gráficas de Arrhenius ha sido atribuida a la contribución de divacancias. En este trabajo calculamos, mediante simulaciones de dinámica molecular, la energía libre de formación de la vacancia en Ni y Al para un amplio rango de temperaturas. Comparamos también con la energía libre resultante de evaluar el trabajo reversible necesario para crear una vacancia, en base al formalismo de Integración Termodinámica. Observamos importantes correcciones a la entalpía y entropía de formación de la vacancia, en comparación con los valores calculados mediante técnicas estáticas, válidos a temperatura cero y en el marco de aproximaciones armónicas, respectivamente. Combinando estos resultados con estudios previos realizados para la difusión de vacancias, reinterpretamos las gráficas de Arrhenius para el coeficiente de difusión por trazadores, comparando con resultados experimentales.

In most fcc metals, the Arrhenius plot of tracer self-diffusion coefficients is slightly upward curved at high temperatures. In Al, a similar behavior has been observed in the vacancy concentration plots. Such non-linearity has usually been attributed to divacancies. The formation free energy of vacancies in Ni and Al is calculated in this work by molecular dynamics simulations in a wide temperature range. We compare with the results obtained by the reversible-work calculation of the formation free energy of vacancies, based on the formalism of Thermodynamic Integration. Important corrections to the vacancy formation enthalpy and entropy, with respect to the values obtained by static methods, are observed. The last are valid at zero temperature and in the harmonic approximation framework, respectively. By combining these results with previous studies of the vacancy diffusion, the tracer self-diffusion Arrhenius plot is again analyzed and compared with experimental results.

## I. INTRODUCCIÓN

En metales fcc, el gráfico de Arrhenius del coeficiente de autodifusión puede mostrar curvatura hacia arriba en la zona de altas temperaturas<sup>1,2</sup>. Ésta ha sido atribuida a tres posibles causas: i) la contribución de más de un mecanismo<sup>1</sup>, ii) la dependencia, con la temperatura del sistema, de la energía y entropía asociadas al proceso<sup>3,4</sup>, iii) la contribución de saltos múltiples de la vacancia<sup>5,6</sup>. En Al, el gráfico de Arrhenius de la concentración de equilibrio de vacancias también muestra el mismo tipo de curvatura<sup>7</sup>, atribuida a i) y ii).

En un trabajo previo, Ortega y co.<sup>8</sup> estudiaron el efecto de la temperatura sobre la difusión por mecanismo de vacancias en Al y Ni. Para ello utilizaron estática y dinámica molecular con potenciales interatómicos de muchos cuerpos: el debido a Voter y Chen<sup>9</sup> para

Ni y el desarrollado por Ercolessi y Adams<sup>10</sup> para Al. En ambos materiales, a bajas temperaturas, obtuvieron energías y frecuencias de migración de vacancia en buen acuerdo con resultados experimentales, y observaron que la difusión opera solamente mediante saltos simples a primeros vecinos. A altas temperaturas notaron curvatura hacia arriba en el gráfico de Arrhenius, en concomitancia con la ocurrencia de saltos simples y múltiples. Los últimos, cuya frecuencia aumenta con el incremento de temperatura, requieren barreras de energía más altas que la asociada al salto simple de la vacancia.

Ortega y co.<sup>8</sup> también analizaron la contribución de las divacancias a la difusión. Mediante estática molecular obtuvieron un valor positivo relativamente alto de energía de unión de la divacancia en Ni, consistente con la formación del defecto en ausencia de efectos

térmicos. Asimismo, mediante dinámica molecular observaron su disociación en dos vacancias a partir de 700K ( $T_f = 1726\text{K}$ ), con un régimen mixto de asociación y disociación hasta 1000K aproximadamente. Para temperaturas superiores no fue registrada la configuración asociada. En Al, y según las técnicas estáticas, la divacancia existiría como configuración asociada debido solamente a la contribución entrópica, ya que el potencial interatómico utilizado predice energía de unión prácticamente nula<sup>8</sup>. Este resultado acuerda con cálculos recientes de primeros principios, basados en la teoría de la funcional densidad<sup>11</sup>, que predicen la inestabilidad del defecto. Además, simulaciones de dinámica molecular a temperaturas medias<sup>8</sup> ( $T_f = 933\text{K}$ ) mostraron al defecto disociado. Estos resultados permitirían descartar la existencia de divacancias a altas temperaturas, y con ello, su contribución a la curvatura de los gráficos de Arrhenius correspondientes a la concentración de vacancias en equilibrio y al coeficiente de difusión. Dicha conclusión estaría bien fundamentada en Al, pero en Ni aún restan mediciones y análisis basados en primeros principios a fin de determinar la estabilidad o inestabilidad del defecto.

En consecuencia, para explicar el comportamiento de la concentración de vacancias en equilibrio bastaría con las anarmonicidades de las vibraciones atómicas a altas temperaturas. Éstas podrían producir en los parámetros de la vacancia una dependencia más importante que la lineal, normalmente considerada en el pasado<sup>1,4</sup>. En este sentido tanto simulaciones de estática molecular, basadas en la aproximación cuasiarmónica, mostraron la disminución de la energía libre con el incremento de temperatura<sup>12,13</sup>, como simulaciones de dinámica molecular mostraron el incremento de la entalpía de formación de la vacancia con el incremento de temperatura<sup>11,14</sup>. Por otro lado, dichas anarmonicidades sumadas al efecto de los saltos múltiples, serían las causas de la curvatura en el gráfico de Arrhenius del coeficiente de difusión.

En este trabajo utilizamos dinámica molecular para estudiar el efecto de la temperatura sobre los parámetros asociados a la

formación de la vacancia y la divacancia en Al y Ni, a fin de reinterpretar las gráficas de Arrhenius previamente obtenidas<sup>8</sup>. Para la vacancia de Ni, comparamos la energía libre de formación obtenida por dinámica molecular, con la que resulta de evaluar el trabajo reversible requerido para formar dicho defecto, en base al formalismo de Integración Termodinámica<sup>15,16</sup>.

## II. MÉTODO DE CÁLCULO

Se llevaron a cabo simulaciones standards de dinámica molecular para ensembles canónicos de  $N=256$  átomos, mantenidos a presión nula y cohesionados mediante los mismos potenciales interatómicos empleados en la ref.<sup>8</sup>. A fin de evaluar el posible efecto del tamaño del cristalito también se simularon ensembles de 500 átomos, obteniéndose diferencias inferiores al 5%. Para asegurar una buena estadística se realizaron corridas de entre 5 y 10 millones de pasos, con un paso de tiempo de  $10^{-15}$  seg.

La energía de formación del defecto, o entalpía  $H_f^d$  a presión nula, está dada por la siguiente expresión

$$H_f^d = E^d(N-n) - \frac{N-n}{N} E(N), \quad (1)$$

donde  $E^d(N-n)$  y  $E(N)$  son la energía media correspondiente al cristal con el defecto y sin él, respectivamente ( $n=1, 2$  para vacancias, divacancias). La energía de unión de la divacancia está dada entonces por

$$H_b^{dv} = 2H_f^v - H_f^{dv}, \quad (2)$$

El volumen de formación se obtiene a partir de

$$\Omega_f^d = V(N-n) - (N-n)\Omega_0, \quad (3)$$

donde el primer sumando a derecha es el volumen del cristalito defectuoso y  $\Omega_0$  el volumen atómico. La entropía de formación  $S_f^d$  resulta de integrar la siguiente relación termodinámica

$$\frac{\partial H_f^d}{\partial T} = T \frac{\partial S_f^d}{\partial T}, \quad (4)$$

donde, como límite inferior para la entropía  $S_0$ , se toma el valor calculado en la aproximación

armónica para una red de osciladores acoplados.

Finalmente, la concentración de un dado tipo de defecto en equilibrio termodinámico resulta dada por

$$C^d = g \frac{\exp(H_f^d - TS_f^d)}{k_B T}, \quad (5)$$

donde  $g$  es 1 para vacancias y 6 para divacancias a primeros vecinos en redes fcc.

Con el propósito de comparar con los resultados de dinámica molecular, se obtuvo la energía libre de formación de vacancias mediante la evaluación del trabajo reversible basada en el formalismo de Integración Termodinámica<sup>15,16</sup>. El correspondiente hamiltoniano

$$H(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{p}_i\}; \lambda) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + V(\{\vec{r}_i\}, \lambda), \quad (6)$$

depende, a través de la energía potencial  $V(\{\vec{r}_i\}, \lambda)$ , del parámetro de acoplamiento  $\lambda$ .

Dicha dependencia funcional define el camino termodinámico. Típicamente se elige

$$V(\{\vec{r}_i\}, \lambda) = \lambda V_{sist}(\{\vec{r}_i\}) + (1 - \lambda) V_{ref}(\{\vec{r}_i\}), \quad (7)$$

donde  $\lambda$  varía entre 0 y 1,  $V_{sist}$  es la energía potencial del sistema de interés y  $V_{ref}$  la del sistema de referencia.

Por otro lado, a partir de la función de partición canónica del sistema descrito por (6) resulta<sup>15</sup>

$$G_{sist} - G_{ref} = \int_0^1 d\lambda \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle = \int_0^1 d\lambda \left\langle \frac{\partial V}{\partial \lambda} \right\rangle, \quad (8)$$

donde los promedios son sobre el ensemble considerado. Entonces, a fin de computar la diferencia de energía libre entre el sistema de interés y el de referencia basta con evaluar la integral en (8), la cual representa el trabajo reversible para llevar el sistema acoplado desde un extremo al otro del camino. También es posible estimar la integral a partir de una única simulación, en la cual  $\lambda = \lambda(t)$  varía entre 0 y 1 en el tiempo total de la simulación  $t_s$ .

De este modo resulta

$$G_{sist} - G_{ref} \approx \int_0^{t_s} dt \frac{d\lambda}{dt} \frac{\partial V}{\partial \lambda}, \quad (9)$$

que difiere de la ec. (8) en que la integración se hace sobre los valores instantáneos de  $\partial V / \partial \lambda$  en vez de los promedios del ensemble.

En este caso la igualdad en (8) no se satisface, ya que el proceso es de no equilibrio, pero puede ser recuperada en principio para  $t_s \rightarrow \infty$ . Afortunadamente, la integral en (9) converge bastante rápidamente y permite un cálculo preciso de la diferencia de energía libre para un tiempo de simulación relativamente corto<sup>17</sup>.

Con la metodología descrita, y a fin de evaluar la energía libre de formación de la vacancia en Al y Ni, se introduce en la energía potencial un parámetro de acoplamiento  $\lambda_i$  para cada átomo. Así, para los potenciales interatómicos de tipo átomo embebido, como los utilizados en este trabajo<sup>9,10</sup>, se propone

$$V(\{\lambda_i\}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \lambda_i \lambda_j \phi(r_{ij}) + \sum_i U \left( \sum_j \lambda_i \lambda_j \rho(r_{ij}) \right) \quad (10)$$

donde  $\phi$ ,  $\rho$  y  $U$  son el potencial de pares, la densidad electrónica y la función de embebido, respectivamente. Si todos los parámetros valen 1 el sistema interactúa a pleno, pero si el correspondiente al átomo  $k$  vale cero, dicho átomo no interactúa. De esta manera se puede crear una vacancia en el sitio  $k$  variando lentamente  $\lambda_k$  desde 1 a 0, y mediante la ec.(9) computar el correspondiente trabajo reversible. Nótese que la ec. (9) debe ser corregida para igual número de átomos en el sistema con y sin defecto.

### III. RESULTADOS

En la figura 1 se muestra la variación del volumen, entalpía, entropía y energía libre de formación de la vacancia con la temperatura, obtenida mediante dinámica molecular para Al y Ni. Los valores están normalizados a los valores predichos por el cálculo estático, y las temperaturas a la temperatura de fusión.

Los puntos de la figura 1b son razonablemente bien ajustados por un polinomio de grado 4. La expresión analítica resultante permite obtener la entropía de formación de la vacancia mediante integración de la ec (4). La variación mostrada por la entalpía y la entropía es mayor que la usualmente considerada en el pasado para metales fcc<sup>1</sup>. En la figura 1d se incluyen los resultados obtenidos por el

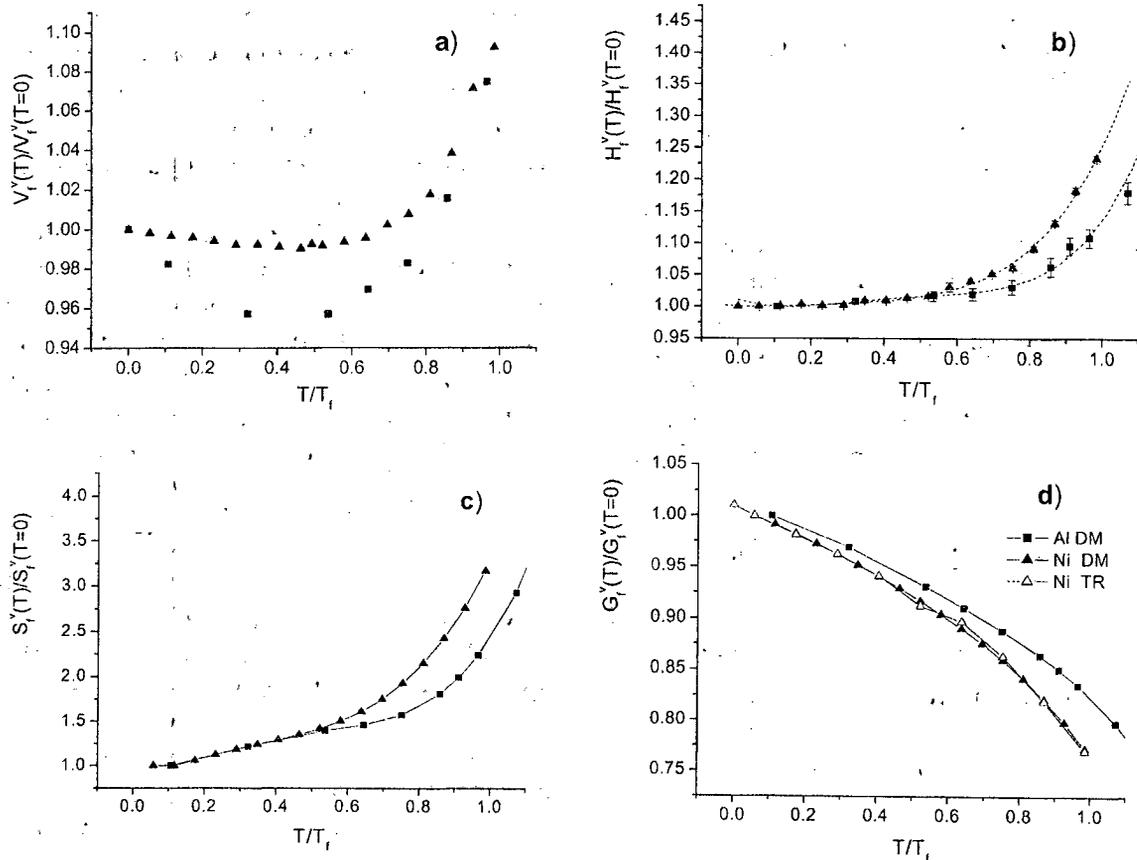


Figura 1: a) Volumen de formación de la vacancia. Valores a 0K: 0.59 y 0.83  $\Omega_0$  para Al y Ni, respectivamente ( $\Omega_0$ : volumen atómico); b) entalpía de formación de la vacancia. Valores a 0K: 0.69 y 1.56 eV para Al y Ni, respectivamente. Con líneas punteadas se indican los ajustes con polinomios de orden 4; c) entropía de formación de la vacancia. Valores a 0K: 1.14 y 1.58  $k_B$  para Al y Ni, respectivamente ( $k_B$ : constante de Boltzmann); d) Energía libre de formación de la vacancia. Valores calculados mediante dinámica molecular en el ensemble canónico (DM): -■- Al y -▲- Ni, trabajo reversible (TR): -△- Ni.

método del trabajo reversible en Ni, observándose un buen acuerdo con las predicciones de dinámica molecular.

La figura 2 muestra la gráfica de Arrhenius para la concentración de equilibrio de vacancias obtenida con la ec. (5). En Al, donde se dispone de datos experimentales<sup>7</sup>, se observa un perfecto acuerdo con éstos<sup>11</sup> sin incluir la contribución de las divacancias. Se concluye entonces que, la marcada dependencia de la energía libre de formación de la vacancia con la temperatura, debida a las contribuciones anarmónicas, basta para reproducir los resultados experimentales. Esta conclusión es consistente con el valor prácticamente nulo de entalpía

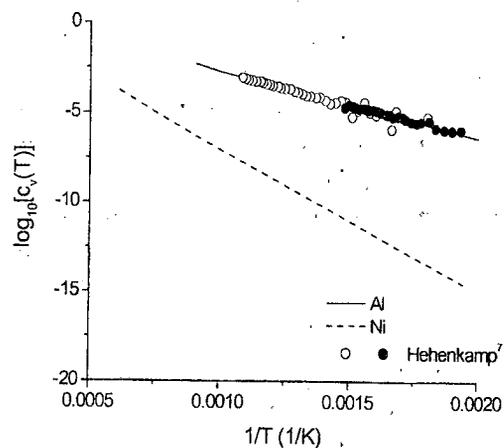


Figura 2: Concentración de vacancias en función de la temperatura, valores experimentales y calculados.

de unión de la divacancia<sup>8</sup> predicho por el potencial interatómico utilizado<sup>10</sup>, valor recientemente confirmado por cálculos ab-initio<sup>11</sup>.

En la figura 3 se muestra la variación, con la temperatura, de la entalpía de formación de la divacancia en Ni predicha por dinámica molecular. Se incluyen los resultados correspondientes a dos vacancias (divacancia disociada). A partir de estos resultados y la ec. (2) se obtiene una entalpía

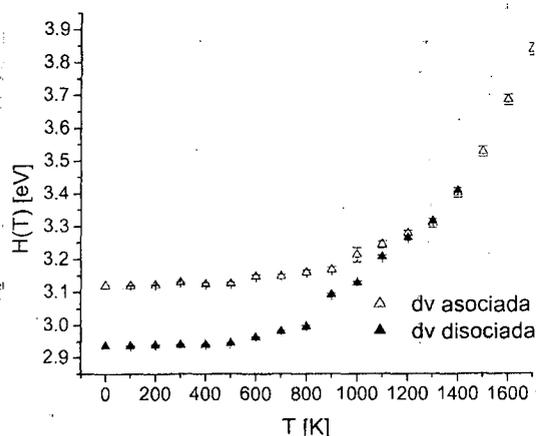


Figura 3. Entalpía de formación de la divacancia de Ni (dv asociada) y de dos vacancias (dv disociada) en función de la temperatura.

de unión de la divacancia de 0.18 eV aproximadamente, en el rango 0-800K. Para temperaturas mayores dicho valor decrece, hasta hacerse nulo en acuerdo con la disociación del defecto previamente observada<sup>8</sup>.

Combinando los resultados de la figura 2 con la contribución migratoria al coeficiente de difusión, previamente calculado en<sup>8</sup>, se obtiene el coeficiente de difusión debido solamente a la contribución de vacancias. Éste se muestra en la figura 4 junto con los resultados experimentales. En particular para Al se incluyen los resultados reportados en<sup>1</sup>, atribuidos a vacancias y divacancias (caso v+dv), así como la recta correspondiente sólo a la contribución de las vacancias (caso v), con parámetros independientes de la temperatura. Se observa que los resultados obtenidos en el presente trabajo para Al acuerdan razonablemente con los valores experimentales, en especial a altas

temperaturas. En este rango, la contribución única de las vacancias con parámetros independientes de la temperatura, muestra un marcado apartamiento del conjunto de resultados. Dicho acuerdo indica que, basta con las anarmonicidades en la energía libre de formación de la vacancia y con los saltos múltiples de la vacancia a altas temperaturas<sup>8</sup> para reproducir la curvatura en el gráfico de Arrhenius del coeficiente de autodifusión. En cuanto al Ni (figura 4a), el desacuerdo entre los valores experimentales y calculados es debido a la diferencia<sup>8</sup> de 0.2 eV en la energía de activación para la difusión predicha por los potenciales interatómicos utilizados<sup>9</sup>.

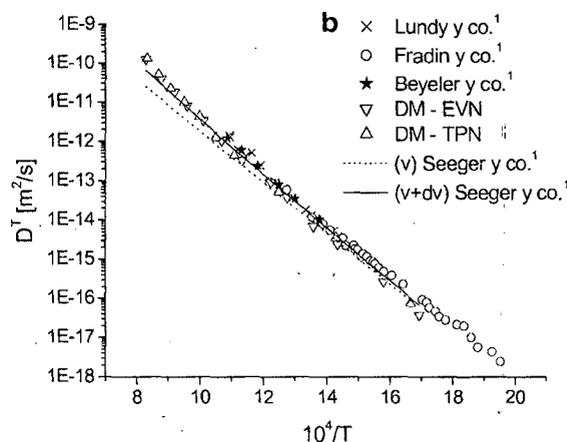
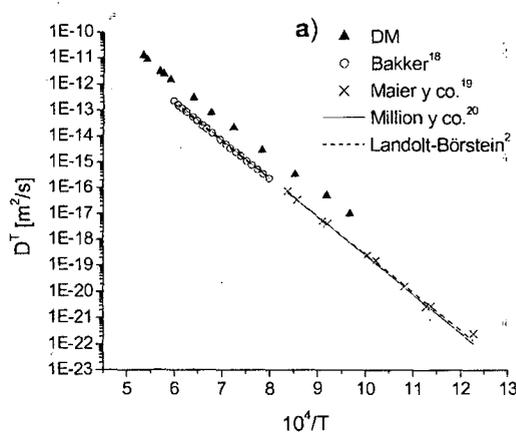


Figura 4: a) Coeficiente de autodifusión en Ni. Valores calculados mediante dinámica molecular (DM) y experimentales; b) Coeficiente de autodifusión en Al. Valores calculados mediante dinámica molecular en el ensemble microcanónico (DM EVN) y canónico (DM TPN). Se incluyen resultados experimentales.

#### IV. CONCLUSIONES

El presente trabajo muestra el efecto de la temperatura, debido a las correspondientes contribuciones anarmónicas, en la formación de un defecto puntual en Al y Ni. A la temperatura de fusión la entalpía de formación de la vacancia es hasta un 20% mayor que el valor predicho por técnicas estáticas, en tanto que la entropía crece hasta más del doble del valor a 0K.

Con respecto a la divacancia, se confirma su inestabilidad en Al y su disociación en Ni para temperaturas superiores a 800K.

Por lo tanto las contribuciones anarmónicas, conjuntamente con los mecanismos de saltos operantes para monovacancias a altas temperaturas, bastarían para explicar el comportamiento del coeficiente de autodifusión sin necesidad de invocar la presencia de divacancias.

#### Agradecimientos

A ANPCyT, PIP 12-06164, por financiar parcialmente este trabajo. El trabajo de MDK fue patrocinado por el U. S. Department of Energy, para la Universidad de California, Lawrence Livermore National Laboratory por el contrato No. W-7405-Eng-48.

#### Referencias

1. A. Seeger y H. Mehrer, en *Vacancies and Interstitials in Metals*, Eds. A. Seeger, D. Shumacher, W. Schilling y J. Diehl, North-Holland, p.1 (1970).
2. Landolt-Börstein en *Atomic Point Defects in Metals: Crystal and Solid State Physics*, **25**, Ed. H. Ullmaier, Springer-Verlag, p.211-214, (1991).
3. H.M. Gilder y D. Lazarus, *Phys. Rev. B* **11**, 4916 (1975).
4. J.N. Mundy, *phys. stat. sol.(b)* **144**, 233 (1987).
5. A. Da Fano y G. Jacucci, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 950 (1977).
6. G. De Lorenzi y F. Ercolessi, *Europhys. Lett.* **20** (4), 349 (1992).
7. Th. Hehenkamp, *J. Phys. Chem. Solids* **55**, 907 (1994).
8. M. García Ortega, S.B. Ramos de Debiaggi, y A.M.Monti, en imprenta.
9. A.F. Voter y S.P. Chen, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **82**, 175 (1989).
10. F. Ercolessi y J.B. Adams, *Europhysics Lett.* **26**, 533 (1994).
11. K. Carling y G. Wahnström, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3862 (2000).
12. L. Zhao, R. Najafabadi, and D.J. Srolovitz, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **1**, 539 (1993).
13. A.M. Monti, *phys. stat. sol. (b)* **184**, 81 (1994).
14. N. Sandberg y G. Grimvall, *Phys. Rev. B*, **63**, 184109 (2001).
15. D. Frenkel y B. Smit en *Understanding Molecular Simulations*, Academic Press, San Diego, p. 152 (1996).
16. M. de Koning, A. Antonelli y S. Yip, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3973 (1999).
17. M. de Koning, W. Cai, A. Antonelli, y S. Yip, *Computing in Science. & Engineering*, p. 88 (2000).
18. H. Bakker, *phys. stat. sol.* **28**, 569 (1968).
19. K. Maier, H. Meher, E. Lessmann y W. Schüle, *phys. stat. sol. (b)* **78**, 689 (1976).
20. B. Million, J. Ruzicková, J. Velisek y J. Vrestál, *Mater. Sc. Eng.* **50**, 43 (1981).