

# Escalones en Superficies de Ti- $\alpha$ y Zr- $\alpha$

M. I. PASCUET, J. R. FERNÁNDEZ, R. C. PASIANOT<sup>1</sup> Y A. M. MONTI

DEPTO. DE MATERIALES, CENTRO ATÓMICO CONSTITUYENTES, CNEA

<sup>1</sup> CONICET

AV. LIBERTADOR 8250, CAP. FED. 1429, ARGENTINA

*e-mail: monti@cnea.gov.ar*

Se estudia la estructura y energética de pares de escalones de altura monoatómica en las superficies  $(10\bar{1}0)_c$ ,  $(10\bar{1}0)_s$ ,  $(\bar{1}2\bar{1}0)$  de Zr y Ti, materiales ambos de estructura hexagonal compacta. Las configuraciones de equilibrio se obtienen mediante la técnica de estática molecular y potenciales interatómicos de átomo embebido. Los pares de escalones resultantes se identifican como enfrentados (EN), opuestos (OP), secuenciales (SE) o dobles (DO) según sus perfiles. Además se agregan vacancias y adátomos para estudiar la formación de muescas y las interacciones con los escalones. En cada caso se calculan las energías de formación de pares de escalones y para los defectos puntuales las energías de formación y migración. Los resultados muestran en todos los casos que el efecto del escalón deja de influir a unas pocas distancias atómicas.

The structure and energetics of ledge pairs (monatomic steps) in surfaces  $(10\bar{1}0)_c$ ,  $(10\bar{1}0)_s$ ,  $(\bar{1}2\bar{1}0)$  of hcp Zr and Ti is studied. The equilibrium configurations, obtained by molecular statics and embedded atom interatomic potentials, are the face to face (EN), back to back (OP), sequential (SE) and double (DO), according to their cross-sectional view. Vacancies and adatoms are added to study kink formation and interaction with ledges. The ledge energy and the point defect formation and migration energies are calculated. The results indicate that the ledge effect can be neglected beyond a few atomic distances.

## 1. Introducción

El transporte atómico superficial, de importancia en procesos tales como fricción, desgaste, corrosión, formación de fisuras, etc, ocurre por mediación de vacancias y adátomos a temperaturas relativamente bajas. El modelo de **terrazza-escalón-muesca**<sup>1,2</sup> permite describirlo, y las estructuras y energías involucradas, de difícil acceso experimental, pueden ser estimadas mediante técnicas computacionales. Cabe notar que la mayoría de los trabajos afines se centran en estructuras cúbicas<sup>3,4</sup>, pese a la importancia tecnológica de materiales hexagonales como Ti y Zr.

En este trabajo estudiamos, mediante estática molecular, los escalones de altura atómica en las superficies prismáticas  $(10\bar{1}0)_c$ ,  $(10\bar{1}0)_s$  y  $(\bar{1}2\bar{1}0)$ , así como la interacción de éstos con vacancias y adátomos. De esta

manera completamos los trabajos que, con el auxilio de la misma técnica, nos permitieron conocer las características de la difusión superficial en dichas terrazas, incluida la terraza  $(0001)$ <sup>5,6</sup>, así como la estructura y energética de escalones en esta última, incluida la interacción escalón-defecto puntual<sup>7</sup>. En todos ellos hemos empleado los mismos potenciales interatómicos, que responden al modelo de átomo embebido.

## 2. Método de cálculo

Para construir los escalones se parte de dos celdas cristalinas con forma de paralelepípedo, dimensiones mínimas en el plano de la superficie  $(x,y)$  e igual o diferente altura  $(z)$ . Dichas celdas han sido previamente relajadas bajo condiciones periódicas de contorno en el plano  $(x,y)$  y condiciones rígidas en la base<sup>7</sup>. Se unen entonces las caras  $xz$  de varias de estas celdas con otras celdas

cuya altura puede superar a la de las primeras en uno o dos planos, lo que da lugar a escalones simples o dobles respectivamente. La supercelda obtenida, de largo mínimo en la dirección del escalón ( $x$ ), es relajada bajo condiciones de contorno periódicas en  $x$  y rígidas en las restantes direcciones.

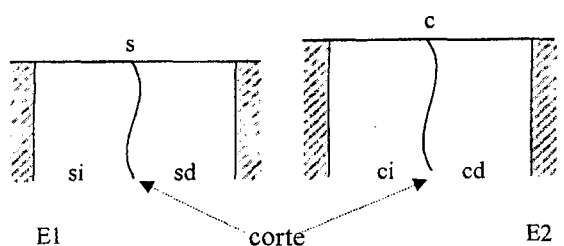


Figura 1.a

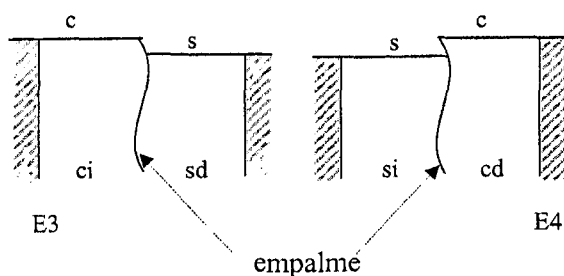


Figura 1.b

### 3. Resultados

#### 3.1 Superficie $(10\bar{1}0)$

En esta superficie hay dos escalones en la dirección compacta  $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ , a saber:  $T_s$  y  $T_c$  de alturas  $a/\sqrt{3}$  y  $a/2\sqrt{3}$  respectivamente. En el primer caso la terraza superior es de tipo "s" y la inferior de tipo "c" y en el segundo caso a la inversa. Para calcular la energía de formación de los escalones, y dado que las terrazas a cada lado del escalón tienen distinta energía, se debe descartar esta contribución de superficie para revelar sólo la parte "intrínseca" del escalón. Además, y por la naturaleza discreta de las superficies, puede resultar ambiguo determinar los bordes con mayor precisión que un período, lo cual tiene particular relevancia en el entorno del propio escalón.

A fin de evitar estas dificultades es conveniente trabajar con pares de escalones.

Las muescas se forman agregando a los escalones un adátomo sobre la terraza inferior o una vacancia sobre la terraza superior. Las correspondientes configuraciones de equilibrio, así como los puntos de ensilladura asociados a los caminos de reacción de los defectos puntuales en el entorno del escalón, son también obtenidos mediante minimización de la energía.

Para ello se toman dos cristalitas con distinta terminación, se los corta y empalma como se indica en las figuras 1a y 1b, respectivamente. La energía de formación de los escalones individuales está dada por:  $E_{for} = (E_3 + E_4 - E_1 - E_2)/2$ , donde  $E_i$  es la energía de cada uno de los cristalitas. Los resultados se detallan en la tabla I.

Mediante combinaciones de estos escalones simples se pueden construir los perfiles: enfrentados ( $EN_{ss}$ ), opuestos ( $OP_{ss}$ ) y secuenciales ( $SE_{scs}$ ) mostrados en la figura 2. Perfiles análogos, en los que la superficie  $s$  es cambiada por la superficie  $c$  y viceversa, se denominan  $EN_{cc}$ ,  $OP_{cc}$ ,  $SE_{csc}$ .

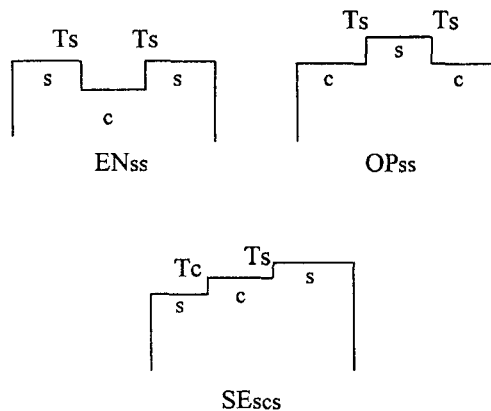


Figura 2

La energía de formación de estos perfiles se calcula como se ilustra a continuación para el caso  $EN_{ss}$ . Puede imaginarse que éste se obtiene a partir de un cristalito de terminación  $s$  y energía  $E_0$ , al cual se le extraen  $M$  períodos (átomos en este caso) restituyendo al volumen los átomos asociados. La energía del par resulta así:

$$E_f(M) = E_l(M) - E_0 - M\Delta - ME_{coh}$$

$$\Delta = e_2 - e_1 \quad E_{coh} > 0$$

siendo  $E_l$  la energía del cristalito,  $e_2$  ( $e_1$ ) la energía superficial del cristalito  $c$  ( $s$ ) por unidad de área y  $E_{coh}$  la energía de cohesión. De este modo,  $M\Delta$  compensa por el cambio en el tipo de terminación y  $ME_{coh}$  por el número de átomos. Fórmulas análogas valen para los otros casos.

Tabla I  
Energía de formación de escalones (eV/a).

	Ti	Zr
Ts	-0.008	-0.005
Tc	-0.035	-0.032
EN <sub>ss</sub>	-0.015	-0.010
EN <sub>cc</sub>	-0.073	-0.065
OP <sub>ss</sub>	-0.016	-0.011
OP <sub>cc</sub>	-0.069	-0.062
SE <sub>scs</sub>	-0.043	-0.037
SE <sub>csc</sub>	-0.044	-0.038
DO <sub>ss</sub>	-0.038	-0.033
DO <sub>cc</sub>	-0.039	-0.028

Resultado de este trabajo es que el miembro izquierdo de la fórmula anterior (y sus análogas) no depende de  $M$ , o sea, la interacción entre escalones es siempre despreciable. Excepciones son los escalones SE cuando se superponen dando lugar a escalones de altura  $\sqrt{3}/2a$  (a los que llamaremos dobles, DO) donde las terrazas a ambos lados son del mismo tipo. Los valores correspondientes de  $E_f$  reportados en la tabla I indican que, dentro de la precisión numérica: i) no existe diferencia entre los casos EN y OP, ii) las energías involucradas son adiciones de energías de escalones individuales, iii) los casos DO son levemente más energéticos que los SE, indicando una interacción repulsiva entre los escalones simples que lo componen. El resultado (ii) sumado a la independencia de  $M$ , también permite calcular la energía de formación para

los perfiles mediante el método esquematizado en la figura 1.

Una vez obtenidas las configuraciones de equilibrio de los escalones simples se analizaron sus interacciones con vacancias y adátomos. En la figura 3 se indican las

Tabla II  
Energía de formación de vacancias y adátomos (en eV) para las posiciones indicadas en la figura 3.

	Zr-Tc	Ti-Tc	Zr-Ts	Ti-Ts
V1	0.52	0.52	0.09	0.04
V2	0.73	0.69	-	0.91
V3	0.09	0.03	0.47	0.45
A1	0.64	0.63	-0.01	-0.04
A2	0.69	0.71	-0.01	-0.04
A3	0.06	0.03	0.65	0.64
A4	-	0.43	0.71	0.70
A5	-	1.16	-	-
A6	-	1.30	-	-

Tabla III  
Energía de formación de vacancias y adátomos en terrazas (en eV)

	Zr		Ti	
	(10 $\bar{1}$ 0) <sub>c</sub>	(10 $\bar{1}$ 0) <sub>s</sub>	(10 $\bar{1}$ 0) <sub>c</sub>	(10 $\bar{1}$ 0) <sub>s</sub>
V	0.46	0.09	0.44	0.04
A	0.64	≤ -0.01	0.62	-0.04
	0.68		0.70	

diferentes posiciones de vacancias (Vi) y de adátomos (Ai) en la proyección (10 $\bar{1}$ 0). En la tabla II se reportan algunos valores de energías de formación calculados mediante la diferencia entre la energía del sistema relajado terraza-escalón-defecto puntual y la del sistema relajado terraza-escalón, con igual número de átomos en ambos casos. La formación de defectos puntuales en posiciones distintas de las indicadas en la tabla II requiere prácticamente la misma energía que en la terraza (tabla III).

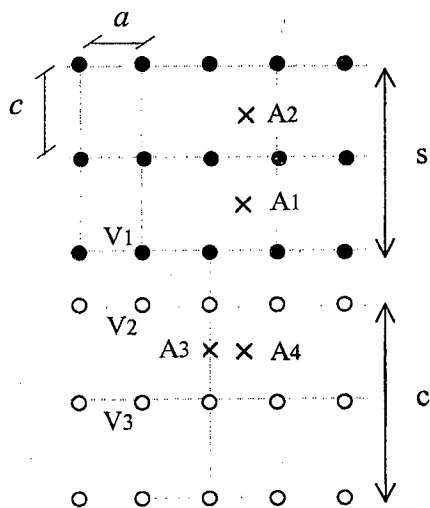


Figura 3a

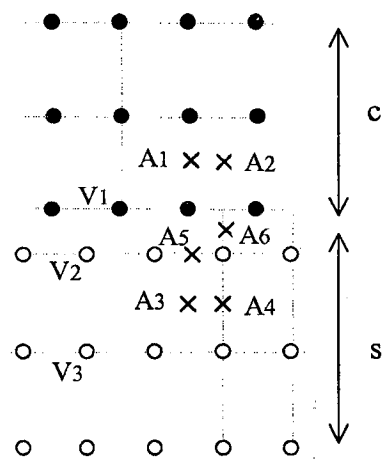


Figura 3b

Figura 3: Posiciones de adátomos,  $A_i$ , y vacancias,  $V_i$ , en proyección  $(10\bar{1}0)$  del escalón Ts (3a) y Tc (3b). Átomos en terraza superior (inferior) indicados con  $\bullet$  ( $\circ$ ).

La posición  $V_1$  de la vacancia produce una muesca (kink) en el escalón. Para Tc, en ambos materiales se requiere mayor energía que para formar la vacancia en la terraza, mientras que para Ts los valores son idénticos a los de ésta. En la posición  $V_2$ , esto es, próxima al escalón pero en la terraza inferior, se requieren energías muy altas para ambos materiales y tipo de escalones. Estos resultados son similares a los previamente obtenidos para la superficie basal<sup>7</sup>.

La energía de formación de adátomos prácticamente no es afectada por la presencia del escalón excepto en las posiciones  $A_4$ ,  $A_5$  y  $A_6$ .

Con el propósito de estudiar la migración de vacancias y adátomos en el entorno de cada escalón, se calcularon las energías asociadas a los diferentes saltos. Se ha observado que, así como en la terraza, ambos defectos pueden ejecutar saltos simples y múltiples, (éstos involucran el movimiento coordinado de dos átomos).

Los resultados obtenidos permiten evaluar la probabilidad de salto  $A$  de cada tipo de defecto desde cada sitio. Así, para el salto  $j \rightarrow l$  es

$$A_{\alpha(j \rightarrow l)} = \frac{\Gamma_{\alpha(j \rightarrow l)}}{\sum_s \Gamma_{(j \rightarrow s)}}$$

donde,  $\Gamma_{\alpha(j \rightarrow s)} = \nu \exp(-E_{\alpha(j \rightarrow s)}^m / kT)$

indica la frecuencia del salto tipo  $\alpha$  del defecto desde el sitio  $j$  al sitio  $l$ ,  $\nu$  es la frecuencia de intentos,  $E_{\alpha(j \rightarrow l)}^m$  la energía de migración,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura y la suma se extiende a todos los sitios vecinos de  $j$ .

Para el adátomo las probabilidades de salto indican movilidad paralela al escalón. En todos los casos excepto, para el Ts en Zr, el adátomo tiene una muy baja probabilidad de cambiar de terraza. La vacancia en ambos escalones se mueve paralelamente a éstos. Cuando está ubicada en  $V_2$  tiende a  $V_1$ , y en el caso particular del escalón Tc puede saltar a  $V_2$  desde  $V_1$ . De este modo sería posible un movimiento en zig-zag involucrando ambos sitios.

### 3.2 Superficie ( $\bar{1}\bar{2}10$ )

Los escalones, construidos del modo explicado, tienen dirección  $\langle 0001 \rangle$  y altura  $a/2$ . Se tiene dos tipos distintos, llamados Tb y Tm, cuya proyección ( $\bar{1}\bar{2}10$ ) se muestra en la figura 4. Los perfiles estudiados son similares a los mostrados en la figura 2, pero construidos a partir de Tb y Tm. Las energías de formación se detallan en la tabla IV

Tabla IV  
Energía de formación de escalones (eV/c).

	Ti	Zr
Tm	0.04	0.06
Tb	0.31	0.33
(EN - OP - SE) <sub>mm</sub>	0.08	0.13
(EN - OP - SE) <sub>bm</sub>	0.35	0.40
(EN - OP - SE) <sub>bb</sub>	0.63	0.67
DO <sub>bm</sub>	0.57	0.62
DO <sub>mb</sub>	0.72	0.77
DO <sub>mm</sub>	0.08	0.13
DO <sub>bb</sub>	0.59	0.63

Los resultados indican que el escalón Tb, de menor coordinación que el Tm, es más energético. Las energías de los perfiles corresponden a la suma de las energías de los escalones simples, excepto para DO<sub>bm</sub> y DO<sub>mb</sub> cuyas energías son mayores. Esto indica el carácter repulsivo de dichas configuraciones.

La tabla V muestra valores de energías de

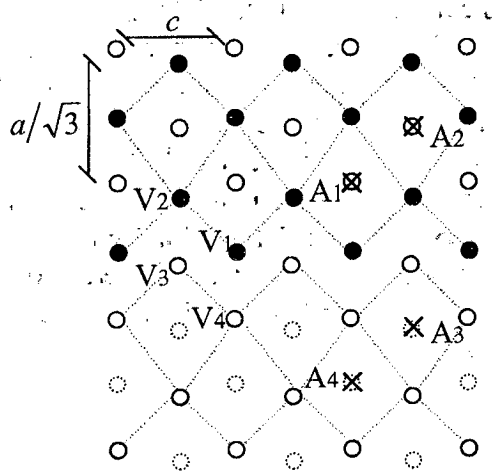


Figura 4a

formación de vacancias y adátomos en diferentes posiciones (ver figura 4), así como los valores correspondientes al defecto en la terraza (V para vacancias y A para adátomos). Las posiciones V1 y A3 originan muescas en los escalones. Nótese los altos valores de energías para formar vacancias en los sitios V3 y adátomos en los sitios A1 del escalón Tb.

Las probabilidades de salto indican, para ambos materiales, movilidad del adátomo

Tabla V  
Energía de formación de vacancias y adátomos (en eV) para las posiciones indicadas en la figura 4

	Ti - Tm	Zr - Tm	Ti - Tb	Zr - Tb
V1	0.24	0.25	0.28	0.28
V2	0.36	0.43	0.35	0.40
V3	-	1.29	0.71	0.79
V4	0.56	0.63	0.30	0.36
V	0.34	0.41	0.34	0.41
A1	0.33	0.39	0.61	0.61
A2	0.34	0.39	0.28	0.34
A3	0.26	0.27	0.30	0.29
A4	0.35	0.41	0.36	0.41
A	0.33	0.39	0.33	0.39

paralelo al escalón. En Tm los saltos ocurren entre sitios primeros vecinos de la misma terraza (por ejemplo A1, A2 de la terraza superior). En Tb los saltos son simples y múltiples involucrando posiciones de ambas terrazas (por ejemplo A2, A3 y un átomo del escalón). En cuanto a la vacancia, la movilidad es también paralela al escalón. En

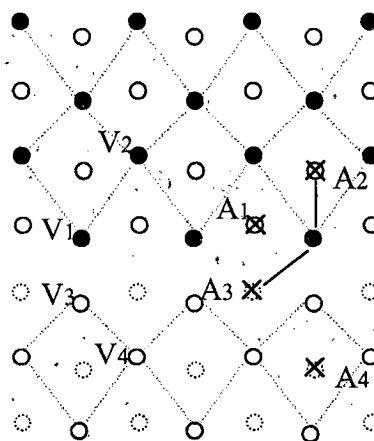


Figura 4b

Figura 4: Proyección ( $\bar{1}\bar{2}10$ ) del escalón Tm (4a) y Tb (4b). Átomos en terraza superior (inferior) indicados con  $\bullet$  ( $\circ$ ).

el caso Tb, la mayor probabilidad de salto es entre sitios V1, con energías comparables a las de la terraza. En el caso Tm los sitios involucrados son V1 y V2, siendo el salto hacia V1 de menor energía que el inverso (de igual energía que el salto equivalente en la terraza).

#### 4. Discusión y Conclusiones

Mediante estática molecular se estudió la estructura de escalones de altura atómica en las superficies  $(10\bar{1}0)_c$ ,  $(10\bar{1}0)_s$ ,  $(1\bar{2}10)$  de Zr- $\alpha$  y Ti- $\alpha$ . Asimismo se analizó la formación y movilidad de vacancias y adátomos en el entorno del escalón, con el propósito de determinar el posible efecto del mismo sobre la difusión superficial.

Específicamente para la difusión en las terrazas mencionadas, en trabajos previos<sup>5,6</sup> se determinó que ambos defectos migran por saltos simples y múltiples. En el caso de los adátomos, la sola contribución de saltos simples de baja energía da lugar a canales de migración fácil, interconectados por saltos más energéticos. Estos últimos modifican el proceso de difusión unidimensional (no correlacionado) en un proceso bidimensional. En cuanto a la vacancia, los saltos de baja energía conducen a migración del defecto altamente anisotrópica, pero imposibilitan la difusión del trazador a menos que se involucren saltos más energéticos y/o planos sub-superficiales. Ello implica efectos de correlación más importantes que los propios del volumen.

Interacción de escalones: las energías obtenidas son suma de energías de escalones individuales, indicando que estos no interactúan para las superficies prismáticas estudiadas. Y para los escalones DO, en ambos casos la interacción es repulsiva. En la superficie (0001) la interacción es repulsiva para uno de los escalones DO y atractiva para el otro<sup>7</sup>.

Las energías de formación de vacancias se ven afectadas por la presencia del escalón. En ambos materiales, para vacancias ubicadas sobre el escalón, de la terraza superior (V1) en

la superficie  $(1\bar{2}10)$ , este valor es menor al obtenido en la terraza, indicando la tendencia a formar muescas. Esto no ocurre en la  $(10\bar{1}0)$  donde los valores son levemente mayores a los de la terraza. Con respecto a la formación de adátomos y para los dos escalones de la superficie  $(1\bar{2}10)$  se aprecia la formación de muescas. Esto es debido a los valores menores en posiciones de terraza inferior cercanas al escalón (A3). Esto no ocurre en los escalones de la  $(10\bar{1}0)$ , donde los valores son los mismos que en la terraza, salvo lo mencionado anteriormente. En cambio en los escalones de la superficie (0001) es evidente la tendencia a formar muescas para ambos defectos

La movilidad de los defectos en las terrazas coincide con la dirección de los escalones, en ambas superficies. La presencia de escalones en estas terrazas no modifica este hecho, los defectos migran en forma paralela al escalón. Pero en ciertos casos, donde la energía necesaria para poder migrar a lo largo del escalón es muy alta, los defectos prefieren moverse cambiando de terraza ya que esto requiere energías mucho más bajas.

#### Agradecimientos

A ANPCyT por financiación parcial del presente trabajo mediante PIP 12-06164.

#### 5. Referencias

1. W.K. Burton, N. Cabrera, F.C. Frank, The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **243A**, 2999 (1951).
2. N.A. Gjostein, *Surfaces and Interfaces*, Syracuse Univ. Press, N.Y., (1963).
3. M.H. Langelaar y D.O. Boerma, en *Surface Diffusion: Atomistic and Collective Processes*, ed. M. Tringides. Plenum, N. Y., (1997).
4. F. Willaime, Y. Piquet, and B. Legrand, *Defect and Diffusion Forum* **194-199**, 1381 (2001).
5. J.R. Fernández, M.I. Pascuet, R.C. Pasianot, y A.M.Monti, *Defect and Diffusion Forum* **194-199**, 1375 (2001).
6. M.I. Pascuet, J.R. Fernández, R.C. Pasianot, y A.M.Monti, aceptado en *Interface Science*, 2002.
7. M.I. Pascuet, J.R. Fernández, R.C. Pasianot, y A.M.Monti, *Anales SAM -CONAMET-AAS 2001*