

# Efectos de Correlación en Caminos Rápidos de Difusión en Sólidos

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

DEPTO. DE MATERIALES, CENTRO ATÓMICO CONSTITUYENTES, CNEA  
<sup>1</sup> CONICET

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

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

Se calculan factores de correlación parciales  $f_{xx}$  y totales  $f$  para la difusión por mecanismo de vacancia en superficies libres y bordes de grano de la estructura hexagonal compacta (hcp). Se utilizan el método matricial y la técnica de Monte Carlo. Si bien se verifica  $0 < f \leq 1$ , se encuentra que  $f_{xx}$  puede variar en un rango mucho más amplio e incluso tomar valores negativos.

Partial  $f_{xx}$  and total  $f$  correlation factors for diffusion by vacancy mechanism in free surfaces and grain boundaries of the hexagonal close packed structure (hcp) are calculated. The matrix method and the Monte Carlo technique are employed. Although  $0 < f \leq 1$ , it is found that  $f_{xx}$  may vary within a wider range including negative values.

## 1. Introducción

Es sabido que la difusión en caminos rápidos tales como bordes de grano, interfases, superficies libres, y dislocaciones, es relevante al comportamiento macroscópico del material<sup>1</sup>. Por esta causa es importante comprender los mecanismos microestructurales que gobiernan la movilidad atómica en tales medios. Dado que la abundante literatura al respecto está prácticamente restringida a estructuras cúbicas, en este trabajo estudiamos efectos de la correlación en la difusión por vacancias en superficies libres y bordes de granos simétricos de la estructura hcp.

En general, la difusión de un átomo *trazador* en un dado medio sufre efectos de correlación debido a la no aleatoriedad de los saltos sucesivos. Dicha correlación depende i) del mecanismo operante y ii) de la estructura del medio<sup>2</sup>. Un típico ejemplo de i) es un *trazador* que migra en el volumen intercambiándose con una vacancia. Luego del primer salto, el *trazador* tiene una probabilidad mayor que  $1/Z$  ( $Z$ : número de coordinación) de realizar el salto inverso. La correlación ii) proviene de la no uniformidad de la estructura, como es el caso de

bordes de grano y superficies, que da lugar a una dependencia de la frecuencia de salto con la dirección cristalina.

El coeficiente de difusión correspondiente a un proceso correlacionado  $D$  y el que resultaría de un proceso al azar  $D_{azar}$  se relacionan a través del factor de correlación total  $f = D/D_{azar}$ , siendo  $0 < f \leq 1$ .

Según la teoría atómica de la difusión aplicada a mecanismos que implican más de un tipo de salto, la componente  $xx$  del tensor de difusión  $\mathbf{D}$  es<sup>3</sup>

$$D_{xx} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^R P_h \Gamma_{\alpha(h \rightarrow d)} x_{\alpha}^2 f_{xx} \quad (1)$$

En (1) se ha considerado una celda unidad con  $N_c$  sitios, de los cuales  $h=1,2,\dots,L$  son no equivalentes;  $R$  es el número de saltos esencialmente distintos<sup>4</sup>,  $P_h$  la probabilidad de que el *trazador* esté en un sitio de tipo  $h$ ,  $\Gamma_{\alpha(h \rightarrow d)}$  la frecuencia de salto del *trazador* desde el sitio  $h$  al sitio  $d$ ,  $x_{\alpha}$  la proyección del vector de salto sobre el eje  $x$ , y  $f_{xx}$  el factor de correlación parcial correspondiente. Nótese que  $P_h$  varía como  $1/N_c$ .

Los factores de correlación parciales se expresan como

$$f_{xx} = 1 + 2 \left\langle \sum_{j=1}^{\infty} x_{\alpha} x_{\alpha j} \right\rangle / x_{\alpha}^2 \quad (2)$$

donde  $x_{\alpha j}$  indica el salto  $j$ -ésimo del *trazador* siguiente al salto de tipo  $\alpha$ , la sumatoria se extiende sobre todos los saltos de una dada secuencia y los símbolos  $\langle \rangle$  indican un promedio estadístico sobre dichas secuencias.

El cálculo de  $f_{xx}$  puede efectuarse mediante a) el método matricial o b) la técnica de Monte Carlo, los cuales se describen brevemente en la sección 2. En la sección 3 se ejemplifican casos que conducen a factores de correlación parciales negativos y se muestran los resultados obtenidos para autodifusión en superficies y bordes de grano en Ti- $\alpha$  y Zr- $\alpha$ , y se resumen las principales conclusiones.

## 2. Métodos de Cálculo

### a) Método matricial

Este método de cálculo, cuyos principales autores son Howard<sup>3</sup> y Le Claire<sup>4</sup>, surge de escribir los términos  $\langle x_{\alpha} x_{\alpha j} \rangle$  en la ec. (2) en función de las probabilidades de correlación entre los saltos sucesivos del *trazador*.

Con  $P_{j+}^{\alpha\beta}$  ( $P_{j-}^{\alpha\beta}$ ) se indica la probabilidad que habiéndose efectuado un salto de tipo  $\alpha$ , el  $j$ -ésimo salto posterior sea de tipo  $\beta$  y tal que  $x_{\alpha} x_{\beta} > 0$  ( $x_{\alpha} x_{\beta} < 0$ ).

Entonces:

$$\langle x_{\alpha} x_{\alpha j} \rangle = |x_{\alpha}| \left| \sum_{\beta=1}^R t_j^{\alpha\beta} \right| |x_{\beta}| \quad (3)$$

donde  $t_j^{\alpha\beta} = P_{j+}^{\alpha\beta} - P_{j-}^{\alpha\beta}$  son los elementos de matriz de  $\mathbf{T}_j$ . Dado que<sup>3,4</sup>  $\mathbf{T}_j = (\mathbf{T}_1)^j$  al reemplazar en la ec.(3), la ec. (2) se reduce a

$$\vec{f}_x = \vec{1} + 2 \mathbf{X} \mathbf{T} (\mathbf{I} - \mathbf{T}_1) \vec{d} \quad (4)$$

donde  $\vec{f}_x$ ,  $\vec{d}$  y  $\vec{1}$  son vectores columna de dimensión  $R$  con componentes  $f_{xx}$ ,  $|x_{\alpha}|$  y 1, respectivamente,  $\mathbf{X}$  es una matriz diagonal de orden  $R \times R$  con elementos  $|x_{\alpha}^{-1}|$ , e  $\mathbf{I}$  es la matriz

unidad. Esta expresión es totalmente general. A título de ejemplo se indicará cómo calcular si el mecanismo es de vacancias.

Supongamos que el *trazador* se intercambia con una vacancia mediante un salto de tipo  $\alpha$ , tal que  $x_{\alpha} > 0$ , el cual lleva al primero a la posición  $j=0$  y a la segunda a la posición  $j=1$ . Luego de una caminata aleatoria de ésta, figura 1, la probabilidad de que realice un salto desde la posición  $j$  a la 0 será  $P_{\alpha(j \rightarrow 0)} = P_1^{\alpha\beta}$  si ocasiona un salto de tipo  $\beta$  del *trazador* desde la posición 0 a la  $j$ . En ese caso

$$t_1^{\alpha\beta} = \sum_{j(\beta)} \pm P_{\alpha(j \rightarrow 0)} \quad (5)$$

donde se suma sobre todos los sitios  $j$  para los cuales el salto  $0 \rightarrow j$  del *trazador* es de tipo  $\beta$ ; el signo es el de la proyección del salto sobre  $x$ .

Para calcular  $P_{\alpha(j \rightarrow 0)}$  se deben considerar todas las posibles trayectorias de la vacancia que comiencen en el sitio 1 (luego del primer

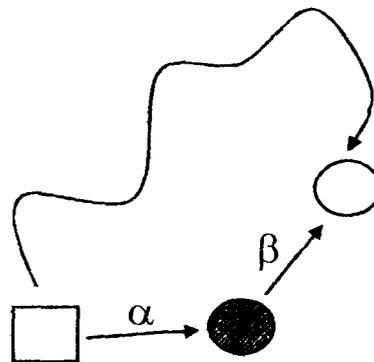


Figura 1: Configuración esquemática resultante del salto  $\alpha$  del *trazador*. El siguiente salto del *trazador*, después de una caminata aleatoria de la vacancia, es de tipo  $\beta$ .

intercambio con el *trazador*) y finalicen en el sitio 0 (luego del segundo intercambio). Siendo  $N$  el número de sitios por los que puede moverse la vacancia, se construye el vector columna  $\vec{w}^{\alpha}(n)$  de dimensión  $N$ , cuya  $k$ -ésima componente da la probabilidad de que el sitio  $k$  sea ocupado por la vacancia en su  $n$ -ésimo salto luego del intercambio  $\alpha$ , con la condición de que no haya ocurrido un segundo intercambio. Dicha probabilidad satisface la siguiente ecuación

$$\vec{w}^{\alpha}(n) = \vec{w}^{\alpha}(n-1) \cdot \mathbf{A} \quad (6)$$

donde la matriz  $\mathbf{A}$  da la probabilidad de salto de la vacancia. Así, para el salto  $j \rightarrow l$  es

$$\{\mathbf{A}\}_{jl} = A_{\alpha(j \rightarrow l)} = \frac{\Gamma_{\alpha(j \rightarrow l)}}{\sum_s \Gamma_{\beta(j \rightarrow s)}} \quad (7)$$

donde  $\Gamma_{\alpha(j \rightarrow l)} = \nu \exp[E_{\alpha(j \rightarrow l)}^m]$  indica la frecuencia de salto de la vacancia,  $\nu$  la frecuencia de intentos,  $E_{\alpha(j \rightarrow l)}^m$  la energía de migración y la suma se extiende a todos los sitios vecinos de  $j$ .

La probabilidad total de ocupación del sitio  $k$  por la vacancia es entonces

$$\begin{aligned} \bar{w}^\alpha &= \sum_{n=0}^{\infty} \bar{w}^\alpha(n) \\ &= \bar{w}^\alpha(0) \sum_{n=0}^{\infty} \mathbf{A}^n = \bar{w}^\alpha(0) \cdot (\mathbf{I} - \mathbf{A})^{-1} \end{aligned} \quad (8)$$

donde  $\bar{w}^\alpha(0)$  representa la distribución inicial de la vacancia, es decir  $w_k^\alpha(0) = 1$  si  $k=1$  y  $0$  si  $k \neq 1$ . Finalmente,  $P_{\alpha(j \rightarrow 0)}$  está dada por la probabilidad de existencia de la vacancia en el sitio  $j$  y la probabilidad de su intercambio con el trazador

$$P_{\alpha(j \rightarrow 0)} = A_{\beta(j \rightarrow 0)} W^\alpha(j)$$

### b) Técnica de Monte Carlo (TMC)

En esta técnica se evalúa directamente el promedio estadístico de la ec. (2). Para ello se parte de la configuración resultante del salto  $\alpha$  (por ejemplo posición de la vacancia relativa al trazador) y se permite que el defecto ejecute saltos posteriores hacia cualquier sitio vecino. Para decidir a qué sitio saltar, se calculan las probabilidades normalizadas dadas por la ec. (7), y se genera un número aleatorio  $r$  ( $0 \leq r \leq 1$ ). Si el defecto está inicialmente en el sitio  $j$  y resulta

$$\sum_{l=1}^{k-1} A_{\alpha(j \rightarrow l)} < r < \sum_{l=1}^k A_{\alpha(j \rightarrow l)}$$

el salto es al sitio  $k$ . Durante este proceso, que se repite suficientemente a fin de que el defecto visite un gran número de sitios, el trazador realiza una serie de saltos. Cada vez que uno de éstos ocurre se almacena la componente  $x_{\alpha j}$  y se agrega su contribución a la suma  $\sum_j x_\alpha x_{\alpha j}$ .

Este paso de Monte Carlo se repite muchas veces para realizar el promedio requerido.

## 3. Resultados y conclusiones

### a) Ejemplo de Aplicación: Red Cuadrada

Se muestra un caso en la difusión por vacancias en una estructura bidimensional (ver figura 2), que da lugar a un factor de correlación parcial negativo.

Supongamos que la vacancia se mueve según la

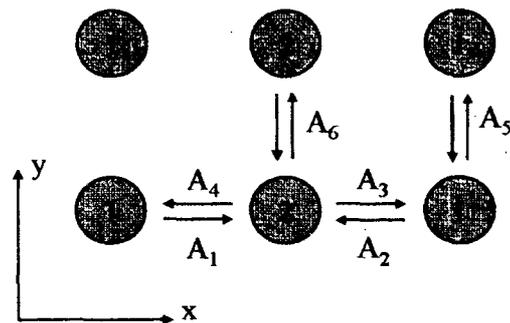


Figura 2: Distribución de probabilidades de tipo de salto  $A_\beta$  de la vacancia.

siguiente distribución de probabilidades de salto  $A_\beta$ :  $A_1 + A_2 = 0.98$ ,  $A_3 + A_4 = 0.02$ ,  $A_5 = 0.01$ , y  $A_6 = 0.49$ . Dicha distribución resulta en una migración rápida de la vacancia a lo largo de la fila reticular formada por posiciones de tipo 2, mientras que el movimiento transversal, a través de las posiciones de tipo 1, está sensiblemente limitado.

Los factores  $f_{x\alpha}$  para los seis tipos de salto del trazador en el caso simétrico,  $A_1 = A_2$  y  $A_3 = A_4$ , son positivos ( $f_{x1} = f_{x2} = 0.012$ ,  $f_{x3} = f_{x4} = 0.937$ ,  $f_{x5} = 0.980$ ,  $f_{x6} = 0.066$ ) e indican, como se espera, una gran correlación sobre los 'canales' formados por posiciones de tipo 2.

Si se cambian las probabilidades de salto de la vacancia de modo de romper la simetría anterior, por ejemplo tomando:  $A_2/A_1 = A_3/A_4 = 2^n - 1$ , resultará  $f_{x2} < 0$  para  $n > 0$  (figura 3). La razón de este valor negativo se encuentra en la ec.(2), según la cual  $f_{x\alpha} < 0$  si  $\sum \langle x_\alpha x_{\alpha j} \rangle / |x_\alpha|^2 < -0.5$ . Para el salto  $\alpha$  del trazador desde un sitio 1 hacia un sitio 2 ubicado a la izquierda ( $\beta=3$  para la vacancia), el término  $\langle x_\alpha x_{\alpha 1} \rangle$ , correspondiente

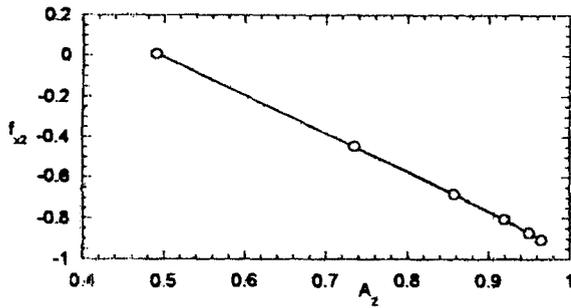


Figura 3: Factor de correlación del trazador para el salto 2 en función de la probabilidad de salto  $A_2$  de la vacancia.

al primer salto del trazador siguiente al salto  $\alpha$  resulta negativo. Esto se debe a que la distribución de probabilidades de salto desde un sitio de tipo 1 favorece el salto de la vacancia de tipo  $\beta=2$ , causando el segundo intercambio con el trazador. Por ejemplo, para  $n=6$  se tiene  $A_2=0.965$ , y se podrá escribir con buena aproximación:  $\langle x_\alpha x_{\alpha 1} \rangle / |x_\alpha|^2 \approx -A_2$ . El siguiente intercambio, correspondiente al término  $\langle x_\alpha x_{\alpha 2} \rangle$  poco probable tal como lo indica la distribución de probabilidades para la vacancia ubicada en un sitio de tipo 2. Por ejemplo,  $A_3=0.020$  para  $n=6$ .

En el ejemplo anterior, la tendencia mostrada por los primeros términos de la suma en la ec.(2) es suficiente para explicar el valor negativo del factor de correlación parcial  $f_{x2}$ . La figura 3 muestra una dependencia lineal dada por la expresión  $f_{x2}=1-2A_2$ , con pendiente  $\sim -2$ , la cual resulta al considerar sólo el primer término de la suma en la ec. (2).

b) Superficie  $(10\bar{1}0)_c$  en Ti- $\alpha$

La estructura de esta superficie se muestra en la figura 4, donde también se señalan los saltos de la vacancia y las energías de migración correspondientes:  $E_{\alpha(j \rightarrow i)}^m$ . Como en el ejemplo a), la vacancia puede migrar rápidamente a lo largo de 'canales' en la dirección  $[\bar{1}210]$ , siendo los saltos entre canales de menor probabilidad. En este caso no se han obtenido factores de correlación parciales negativos, pero se observa gran anisotropía en el plano de la superficie. La figura 5b muestra que, si se restringe la migración de la vacancia al plano superficial, se obtiene alta correlación en la dirección  $y=[\bar{1}210]$  y casi nula

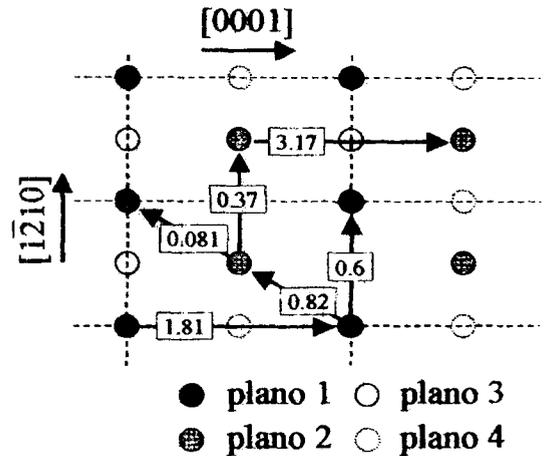


Figura 4: Proyección  $(10\bar{1}0)$  de la estructura de la superficie  $(10\bar{1}0)_c$  en Ti- $\alpha$ . Se indican los saltos y las energías  $E_{\alpha(j \rightarrow i)}^m$  correspondientes (en eV).

en la dirección  $x=[0001]$ . No obstante ello, la difusión en  $y$ , (figura 5a) es entre 3 y 5 órdenes de magnitud mayor que en  $x$ . La anisotropía en  $D$  y en  $f$  disminuye a menos de un orden de magnitud al incluir saltos de la vacancia hacia y desde planos subsuperficiales.

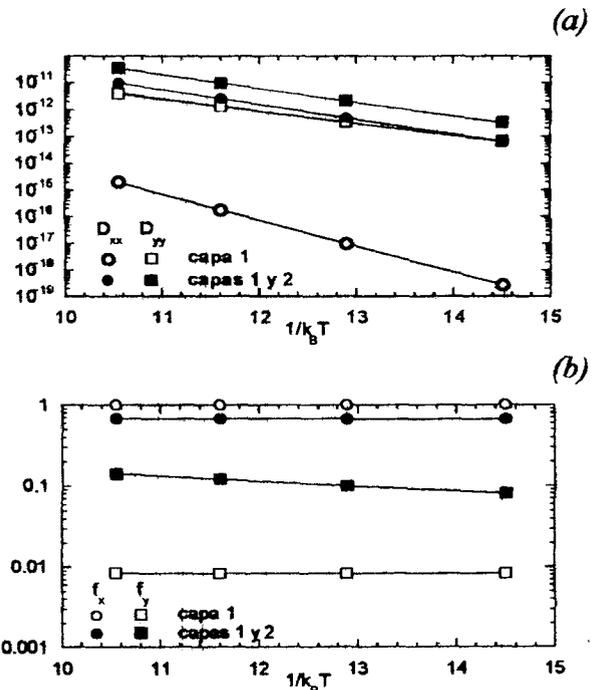


Figura 5: (a) Componentes del tensor de difusión y (b) factores de correlación totales para la superficie  $(10\bar{1}0)_c$  cuando se considera solo la capa superficial y las dos primeras capas.

c) Borde de Grano ( $\bar{1}\bar{2}11$ ) en Zr- $\alpha$

En la figura 6 se muestran la estructura del borde de grano simétrico ( $\bar{1}\bar{2}11$ ) con dirección de maclado  $\eta_1 = [\bar{1}\bar{1}26]$  y el sistema de indexación para los saltos de la vacancia<sup>6</sup>. En la tabla I se muestran los valores de las energías  $E_{\alpha(j \rightarrow l)}^m$  de la vacancia entre la capa central y las inmediatas adyacentes.

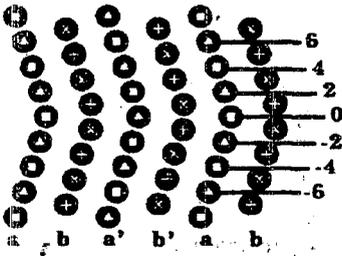


Figura 6: Proyección  $[10\bar{1}0]$  de la estructura de borde de grano estudiado y sistema de índices utilizado para el salto de la vacancia.

La figura 7 muestra que el factor  $f_{x(1b \rightarrow 0a')}$  es negativo a altas temperaturas y que no varía linealmente con la probabilidad del salto de la vacancia  $A_{(1b \rightarrow 0a')}$ . Esta dependencia, diferente de la encontrada para la red cuadrada "asimétrica", indica que la ec.(2) no es contribuida significativamente sólo por el primer sumando.

Tabla I

de	a	$E^m$ (eV)	de	a	$E^m$ (eV)
0a	1b	0.283	-1b	0a	0.348
	1b'	0.438		0a'	0.503
en volumen			-1b		0.150
~0.58					

Los ejemplos dados en esta sección muestran qué pueden obtenerse: i) valores muy pequeños del factor de correlación total, verificando la relación  $0 < f \leq 1$ , ii) valores negativos de los factores parciales. Ambos métodos, el matricial y Monte Carlo, proveen resultados coincidentes.

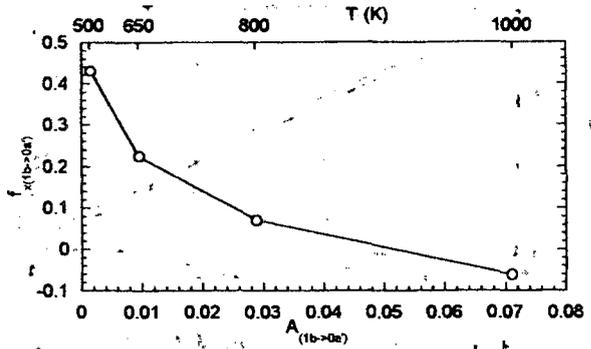


Figura 7: Factor de correlación parcial para el salto  $1b \rightarrow 0a'$  en la dirección  $x = [\bar{1}\bar{1}26]$  vs. la probabilidad de salto y la temperatura.

Agradecimientos

El presente trabajo ha sido parcialmente financiado por CONICET, PIP 4205 y ANPCyT, PIP 12-06164.

Referencias

1. Y. Adda y J. Philibert: *La diffusion dans les Solides, Tome II* (Presses Universitaires de France 1966).
2. Qing Ma y R. W. Balluffi, *Acta metall. mater.* **42**, 1 (1994).
3. R. E. Howard, *Phys. Rev.* **144**, 650 (1966).
4. A. D. Le Claire, *Physical Chemistry—An Advanced Treatise*, Vol. 10, editado por H. Eyring, D. Henderson y W. Jost (Nueva York, Academic Press, 1970), p. 261.
5. M. I. Pascuet, R. C. Pasianot y A. M. Monti, *J. Mol. Catalysis A*, en impresión.
6. J. R. Fernández, A. M. Monti, R. C. Pasianot y V. Vitek, *Phil. Mag. A* **80**, 1349 (2000).
7. J.R. Fernández, M.I. Pascuet, R.C. Pasianot, A.M.Monti, *Defect and Diffusion Forum*, en impresión.