

11/13-17/03

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge Sábato”**

**Interacción de defectos puntuales
con superficies libres ^(*)**

Por Magíster María Inés Pascuet

Directores

**Dra. Ana María Monti
Dr. Roberto Pasianot**

^(*) Tesis para optar por el título de *Doctora en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2003

*A Cato, Mateo y
Milagros*

RESUMEN

Se utilizó la técnica de relajación estática y potenciales de muchos cuerpos para estudiar la microestructura de superficies libres en Ti- α y Zr- α con orientaciones (0001) , $(1\bar{2}10)$ y $(10\bar{1}0)$ y sus interacciones con vacancias y adátomos. Las energías y entropías de formación y migración de defectos puntuales así como las respectivas frecuencias de intento se calcularon para evaluar los factores de correlación y los coeficientes de difusión en la aproximación del camino aleatorio, resultando la difusión en superficie mayor que en volumen.

También con la misma técnica se estudió la estructura y energética de escalones en las superficies con las orientaciones mencionadas y se analizó la formación de muescas causadas por vacancias o adátomos. Además se estudió su interacción con el escalón, analizando en qué casos es un cortocircuito para la difusión; resultando que sólo unos pocos de los escalones estudiados podrían comportarse de tal modo, mientras que la mayoría serían más bien trampas (sumideros).

Para finalizar, mediante la técnica de dinámica molecular y los mismos potenciales se estudió la estabilidad de las superficies para distintas temperaturas encontrándose nuevos saltos para los defectos puntuales con respecto a los propuestos estáticamente.

ABSTRACT

The free surfaces microstructure in α -Ti and α -Zr with orientations (0001), (1210), and (1010) and their interactions with vacancies and adatoms have been studied by means of the molecular statics technique furnished with many-body semi-empirical interatomic potentials. The point defects energies and entropies of formation and migration as well as their jump frequencies, have been calculated in order to evaluate the correlation factors and the diffusion coefficients within the random walk approach, with the result that surface diffusion is predicted to be faster than bulk one.

The same technique has been used to study the structure and energetics of surface steps on the above surface orientations as well as the formation of kinks on those steps. The analysis of the point defect-step interaction performed in this way has revealed that only a few of the steps studied could behave as short-circuits for diffusion whereas most of them are in fact traps.

Finally, the stability of the surfaces at different temperatures and the point defects migration mechanisms on them, have been studied using the molecular dynamics technique provided with the same interatomic potentials, resulting in new jump types with respect to those statically proposed.

INTRODUCCION	1
1. ASPECTOS GENERALES DE LA SUPERFICIE	5
1.1 Representación.....	5
1.2 Superficies cristalinas	7
1.3 Energías de las superficies vicinales.....	8
2. TEORIA ATOMICA DE LA DIFUSION	12
2.1 La difusión como proceso aleatorio.....	12
2.2 Dependencia con la temperatura y mecanismos	14
2.3 Difusión en medios de baja dimensionalidad: la superficie.....	16
2.3.1 Coeficiente de difusión superficial	16
2.3.2 Análisis microscópico y detalle de las correlaciones.....	20
3. METODOLOGIA	24
3.1 Potenciales de interacción.....	25
3.2 Procedimiento de cálculo.....	28
4. SUPERFICIE LIBRE.....	30
4.1 Simulación de una superficie libre ideal.....	30
4.1.1 Superficies estudiadas.....	30
4.1.2 Relaxaciones superficiales.....	32
4.1.3 Energía superficial	34
4.2 Defectos puntuales en superficies.....	35
4.2.1 Energía y entropía de formación.....	35
4.2.2 Energía y entropía de migración	40
4.3 Difusión en superficies libres.....	47
4.3.1 Mecanismo de vacancia	47
4.3.2 Mecanismo de adátomo	54
4.3.3 Comparación de ambos mecanismos	56
5. ESCALONES	58
5.1 Celda de simulación.....	58
5.2 Superficie (0001)	59
5.2.1 Estructura y energías.....	59
5.2.2 Formación de defectos puntuales.....	62
5.2.3 Migración de defectos puntuales	64
5.3 Superficie (10 $\bar{1}$ 0)	70

5.3.1 Estructura y energías.....	70
5.3.2 Formación de defectos puntuales.....	74
5.3.3 Migración de defectos puntuales	77
5.4 Superficie($1\bar{2}10$)	83
5.4.1 Estructura y energías.....	83
5.4.2 Formación de defectos puntuales.....	85
5.4.3 Migración de defectos puntuales	87
6. RESULTADOS DE DINAMICA MOLECULAR	92
6.1 Simulación de la superficie libre.....	92
6.2 Vacancias en superficie.....	93
6.3 Adátomos en superficie.....	95
DISCUSION Y CONCLUSIONES	98
APENDICE 1 Fórmula de Einstein para la difusión	104
APENDICE 2 Teoría del estado de transición.....	106
APENDICE 3 Método de los gradientes conjugados	109
APENDICE 4 Modos normales de la red armónica	110
APENDICE 5 Generalidades de DM.....	112
REFERENCIAS.....	116
PUBLICACIONES	120

INTRODUCCION

Los primeros estudios de la difusión superficial comenzaron alrededor de 1920, pero fueron desarrollados esencialmente en los años siguientes tanto en sus aspectos teóricos como experimentales [1]. El estudio de las superficies es de gran importancia en numerosos fenómenos que son la base de la ciencia de los materiales y tiene, en muchos casos, una importante aplicación tecnológica. En superficies el transporte atómico ocurre a temperaturas más bajas que las requeridas para la difusión en volumen y da lugar a varios procesos tales como corrosión, fricción, etc.

En la actualidad hay además numerosas razones prácticas para manejar la difusión superficial: las fronteras en el desarrollo de materiales nuevos y sus propiedades se encuentran en el campo de las longitudes desde micrómetros a nanómetros [2], y el comportamiento colectivo está fuertemente influenciado por lo que ocurre en la superficie. Es de gran interés en el estudio de películas delgadas y sistemas multicapas dada la estrecha relación con los materiales semiconductores [3], materiales con propiedades magnéticas especiales [4], etc.

Dado la importancia pero también su complejidad, se han desarrollado variadas aproximaciones teóricas y experimentales para poder entender la morfología de la superficie y su evolución, tanto a nivel experimental como teórico. Sin embargo los estudios han sido orientados en su mayoría a materiales de estructura cúbica, dejándose de lado a los de estructura hexagonal, que si bien tienen menor simetría son importantes por su utilización por ejemplo en la industria nuclear. Además el hecho que el motivo sea pequeño lo hace relativamente manejable pero a la vez intrínsecamente diferente del fcc. Entre la poca información sobre los materiales de estructura hcp se encuentran trabajos sobre: difusión de Co en superficies de Ru (0001) [5-6], difusión de NH_3 en superficies de Re (0001) [7, 6], crecimiento de películas de Co (hcp) en sustrato de Cu [8]; relajación de superficies basal y prismática en diferentes metales hcp [9].

Los estudios experimentales de la física y la química de superficies sólidas tienen una larga tradición. Las técnicas de espectroscopía, tales como espectroscopía electrónica de pérdida de energía (*"electron energy loss spectroscopy"*) [10] o espectroscopía de fotoemisión (*"photoemission spectroscopy"*) [11] provcen información acerca de la química superficial y la cinética de las reacciones químicas.

La investigación de la estructura superficial local ha sido posible por las técnicas de microscopía de barrido y de reflexión (“*scanning and reflection electron microscopy*”, REM) [12], tanto como por las técnicas de microscopía electrónica de baja energía (*low-energy electron microscopy*”, LEEM) [12] y más recientemente microscopía de efecto túnel (“*scanning tunnelig microscopy*”, STM) [13]. El primer hito en el análisis de la estructura atómica local de la superficie y la cinética de los adátomos en UHV (ultra alto vacío) fue la invención del microscopio de campo iónico (“*field ion microscope*”, FIM) [14]. La muestra, que es el emisor, consiste en una punta delgada donde se aplica un campo eléctrico que ioniza las moléculas del gas noble que la rodea. Los iones positivos así resultantes son repelidos y acelerados hacia una pantalla creando en ella una imagen con resolución atómica. Debido a la posibilidad de trabajar a altas y a bajas temperaturas se pueden determinar constantes de difusión y energías de activación [15]. Las desventajas son que sólo se pueden observar superficies de unos pocos materiales debido al alto campo eléctrico requerido. Las técnicas electrónicas de imágenes reales usando difracción de electrones (REM y LEEM) se pueden usar para varios materiales, siempre que sean metálicos o semiconductores. La técnica STM representa un recurso único para la investigación de la estructura atómica local (en particular defectos) y ha sido desarrollada tanto para UHV como para interfases sólido/líquido [16]. Esta técnica ha incrementado la información cuantitativa acerca del equilibrio y la cinética del crecimiento superficial, aunque no permite observaciones en tiempo real. Las imágenes tomadas dependen de la temperatura de la muestra pues la difusión puede ser más rápida o más lenta que la velocidad de medición. Así, las imágenes incluyen tanto información espacial como temporal que sólo puede ser extraída mediante la aplicación de modelos teóricos. Entre las ventajas, respecto a FIM, el tamaño de las muestras puede ser mayor, las observaciones permiten obtener información de la migración atómica, etc.

Las técnicas experimentales revelan que las superficies reales están compuestas de terrazas y escalones que fluctúan a temperaturas finitas por el constante movimiento atómico [17-18]. Con el incremento de la temperatura se llega a la llamada *temperatura de transición rugosa* (T_r) por encima de la cual el facetado desaparece [19]. Dependiendo entonces de los cambios en la morfología superficial, por los efectos de la temperatura, se han desarrollado distintos modelos teóricos para representarla, incluyendo descripciones del continuo y modelos discretos. Estos

últimos requieren evaluar la energía de las configuraciones atómicas posibles y entre ellos se encuentra el de terraza-escalón-kink (TKL) que es el utilizado en este trabajo [20].

Entre las técnicas desarrolladas para calcular la energía se encuentran las de primeros principios, el medio efectivo, la de *tight-binding* [21], etc. Estas pueden representar con precisión aspectos de la cohesión en materiales reales pero tienen un enorme costo computacional, en particular cuando se utilizan para el estudio de defectos microestructurales ya que la perturbación que éstos introducen involucra gran cantidad de átomos. Los métodos semi-empíricos, como los modelos de potenciales de pares o de muchos cuerpos, son menos precisos dado que son formas de interacción propuestas en términos de parámetros ajustables a datos experimentales. Sin embargo representan de manera sencilla a las interacciones en el cristal. En este sentido, existen en la literatura numerosos trabajos de superficies en la estructura fcc, donde se comparan los resultados experimentales con simulaciones tanto estáticas como dinámicas en las que se emplean potenciales interatómicos de muchos cuerpos (EAM) [22, 23]. En particular el buen acuerdo entre experimentos y cálculos utilizando EAM para las energías de escalones y muescas en metales fcc reportados en [24], constituye evidencia a favor de aplicar similar metodología a metales hcp.

En este trabajo utilizamos estática molecular (EM) y dinámica molecular (DM) a dos materiales de estructura hexagonal compacta (hcp), Ti- α y Zr- α . Los objetivos son: caracterizar las interacciones de vacancias y adátomos con las distintas orientaciones superficiales y determinar los mecanismos de migración superficial de dichos defectos en el rango de temperaturas 0 - 900K. Esto se realiza tanto en la superficie (terrace) como en el entorno de los escalones.

El trabajo comienza con una reseña de la superficie y su morfología (capítulo 1), los defectos que ella contiene y su creación y aniquilación en función de la temperatura. En los capítulos 2 y 3 se desarrolla la teoría atómica de la difusión y las ecuaciones utilizadas para superficies, como también el método de cálculo. En el capítulo 4 se trata a la superficie libre a 0K, se estudian la estabilidad y las energías de las superficies más compactas a saber: (0001), (10 $\bar{1}$ 0) y (1 $\bar{2}$ 10). Luego se introducen defectos puntuales, vacancias y adátomos, y se calculan las energías y entropías de formación y migración. Todos los cálculos incluyen los efectos de

relajación de la red. Esta primera parte finaliza con el cálculo de los coeficientes de difusión una vez obtenidos los factores de correlación superficiales para ambos defectos en las superficies mencionadas. No se ha encontrado en la literatura estudios similares que tengan en cuenta este aspecto del cálculo de la difusión en superficies de estructura hcp. En el capítulo 3 el trabajo continúa introduciendo escalones y muescas en las superficies y calculando las respectivas energías de formación mediante los mismos potenciales. Luego se analizan las interacciones de defectos puntuales con los escalones, y en particular, la migración en el entorno del escalón mediante saltos perpendiculares y paralelos a ellos. En el capítulo 6 se utiliza la técnica DM con los mismos potenciales EAM empleados en EM, para estudiar la estabilidad de la superficie con y sin defectos puntuales a temperaturas entre 0 y 900K. Se cierra el trabajo con las conclusiones y con sugerencias sobre los posibles caminos a seguir que la presente investigación ha dejado abiertos y/o inconclusos.

CAPITULO 1 Aspectos generales de la superficie

1.1 Representación

La superficie es el límite de separación entre dos fases distintas, sólido-líquido, sólido-vacío, etc. Experimentalmente se encuentra que su morfología varía en función de la temperatura. A bajas temperaturas consiste en un arreglo de terrazas y escalones que a su vez pueden contener muescas [25] y a medida que aumenta la temperatura aparecen defectos puntuales que afectan a la morfología superficial ya que difunden sobre ella. Escalones y muescas, actúan como fuentes y sumideros de defectos puntuales, lo cual juega un papel importante en los procesos de crecimiento cristalino. Con el aumento ulterior de la temperatura se llega a la *temperatura de transición rugosa* (Tr) en la cual el facetado dado por los escalones desaparece, formándose islas de vacancias y adátomos [26]. La creación espontánea de escalones e islas torna a la superficie inestable y su orientación indefinida.

Se emplean diversas aproximaciones teóricas y experimentales para entender la morfología de la superficie y su evolución. A nivel experimental, como ya se mencionó, se ha desarrollado en los últimos años la microscopía de efecto túnel (STM) con la que se pueden obtener imágenes directas de la superficie a escala atómica. En el equilibrio, se producen fluctuaciones alrededor del estado de mínima energía a causa de la difusión de átomos en la superficie y el transporte de masa entre los escalones e islas. Esta movilidad de los defectos es observable por STM donde se registran imágenes con escalones “borrosos” [27-29].

Con respecto a los modelos teóricos se han desarrollado tanto las descripciones a nivel microscópico como las aproximaciones del continuo. Esta última es una herramienta muy usada a temperaturas cercanas a la de fusión, en la cual el hamiltoniano se construye mediante un desarrollo analítico en términos de parámetros de orden y derivadas espaciales [30].

En una aproximación microscópica las propiedades superficiales se deberían estudiar por un hamiltoniano a escala atómica que asigne una energía específica a cada posible configuración de la superficie, por ejemplo usando cálculos de primeros principios. Pero, aún obteniendo todas las energías para describir el movimiento

atómico, resolver el pasaje de cambio de escala a un sistema macroscópico sigue siendo un gran desafío.

Los modelos que más se acercan a la descripción de la superficie mediante variables discretas son el de “lattice-gas” (LG), el de “solid-on-solid” (SOS) y el de “terrace-ledge-kink” (TLK) [31]. Dependiendo de la morfología superficial para una dada temperatura se aplica uno u otro. Para temperaturas mayores que T_r se aplica tanto el modelo LG [32] como el SOS, aunque este último es válido también para temperaturas menores que T_r [19]. En el modelo LG se arma una red en base a los sitios que puede ocupar el defecto y se escribe una función de “ocupación” con la que se construye un hamiltoniano; en el SOS se plantea un hamiltoniano en función de las alturas entre sitios vecinos, y la mecánica estadística para ambos se desarrolla mediante un formalismo análogo al de Ising [33]. El modelo TLK fue propuesto por Kossel y se aplica a temperaturas relativamente bajas (ver figura 1.1) [20]. Los escalones y muescas se toman como parte de la estructura y se consideran los movimientos de los defectos puntuales en las terrazas y sus movimientos hacia y desde las muescas.

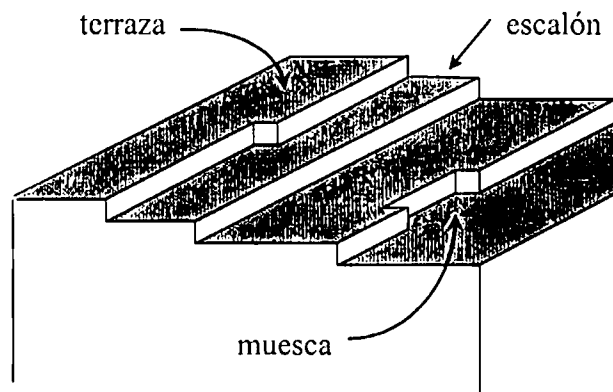


Figura 1.1: *Modelo TLK*

En la figura 1.2 (a) se esquematiza la creación de un par vacancia-adátomo sobre la terraza, en la figura 1.2 (b) la creación de un adátomo a partir de una muesca y en la figura 1.2 (c) la aniquilación de una vacancia en una muesca.

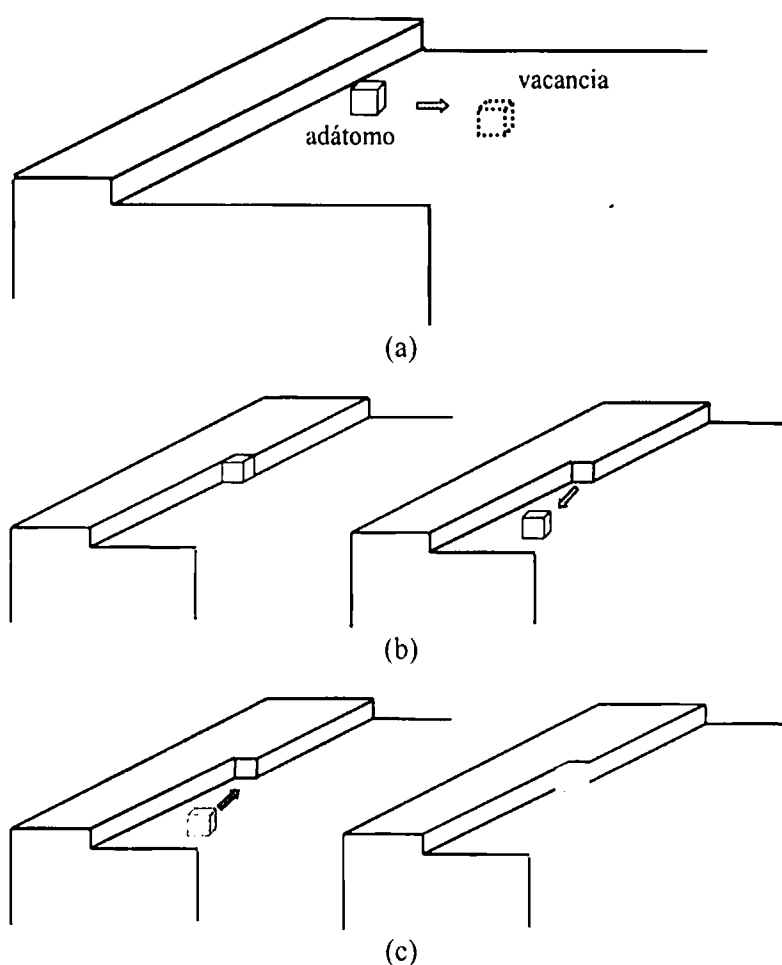


Figura 1.2: Vacancias y adátomos en terrazas

1.2 Superficies cristalinas

En materiales cristalinos las superficies pueden denominarse según índices de Miller[†]. Las *singulares* son aquellas formadas por los planos compactos. Las superficies *vicinales* son las formadas por la rotación en un pequeño ángulo respecto de algún eje contenido en la superficie singular, y las superficies *no-singulares* simplemente por exclusión de las anteriores [35].

Si bien las superficies de bajos índices son las energéticamente favorecidas, las superficies reales son *vicinales* y están formadas por terrazas de índices bajos y escalones. Los escalones pueden o no contener muescas. La figura (1.3) ilustra el sistema de coordenadas polares usual para representarla: el eje azimutal, θ , y el eje

[†] En la literatura se clasifica a las superficies de acuerdo a la dependencia de la energía con la orientación y se las describe utilizando una red de Wulff [34].

polar, ϕ ; para escalones sin muescas es $\theta = 0$. Mientras que en la figura todos los escalones son monoatómicos, las superficies reales pueden contener escalones de mayor altura [15].

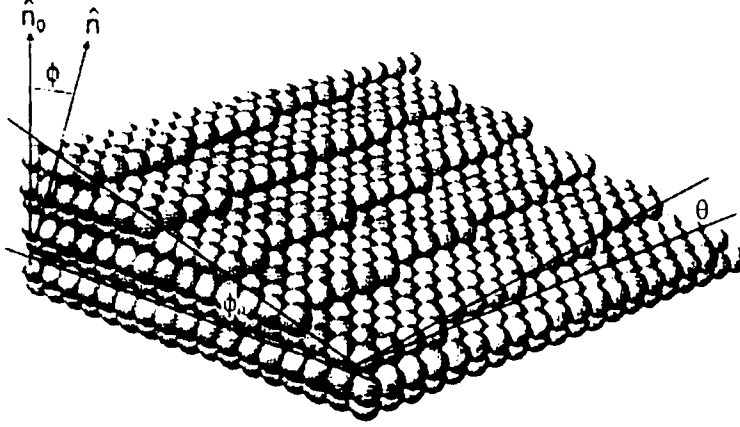


Figura 1.3 : Superficie vicinal

1.3 Energías de las superficies vicinales

Las consideraciones acerca de la energía libre superficial revisten particular importancia, entre otras razones porque la fuerza impulsora para el transporte de masa (“driving force”) es la diferencia de potencial químico (local) entre distintas regiones de la superficie.

A temperaturas bajas las superficies *vicinales* tienen un número mínimo de escalones para satisfacer las condiciones impuestas por la orientación macroscópica. Como ejemplo a $T=0$, para una estructura cúbica simple y a primeros vecinos, la energía por unidad de área (tensión superficial) puede ser estimada considerando la de los escalones. Si la dirección está dada por $\hat{r}(\phi, \theta)$ la tensión superficial se escribe [31]:

$$\begin{aligned} \gamma(\phi, \theta) &= \frac{\varepsilon_z}{a_x a_y} |\cos \phi| + \frac{\varepsilon_x}{a_y a_z} |\sin \phi \cos \theta| + \frac{\varepsilon_y}{a_x a_z} |\sin \phi \sin \theta| \\ &= \frac{\varepsilon_z}{a_x a_y} |\cos \phi| + \left[\frac{\varepsilon_x}{a_y} |\cos \theta| + \frac{\varepsilon_y}{a_x} |\sin \theta| \right] \frac{|\sin \phi|}{a_z} \end{aligned} \quad (1.1)$$

donde ε_x , ε_y y ε_z es el costo de energía al romper las ligaduras en las direcciones x , y y z y a_x , a_y y a_z son las respectivas constantes de red. Para superficies vicinales

($|\tan \phi| \ll 1$), considerando la energía libre superficial por unidad de área proyectada en la orientación $\theta = 0$, $\phi = 0$, y tomando $f \equiv \gamma / |\cos \phi|$, se tiene a temperatura cero:

$$f = \frac{\varepsilon_z}{a_x a_y} + \left[\frac{\varepsilon_x}{a_y} |\cos \theta| + \frac{\varepsilon_y}{a_x} |\sin \theta| \right] \frac{|\tan \phi|}{a_z} = \gamma_0 + \beta_0(\theta) |\tan \phi| / h \quad (1.2)$$

donde $\gamma_0 = \varepsilon_z / a_x a_y$ es la energía superficial de la terraza, $\beta_0(\theta) = \varepsilon_x |\cos \theta| / a_y + \varepsilon_y |\sin \theta| / a_x$ es el costo de energía por unidad de longitud del escalón, y $h = a_z$ es la altura del escalón.

A temperatura finita, los escalones son ondeados y fluctúan debido al aumento de la concentración de muescas, que a su vez migran sobre ellos. En principio un análisis estático de las imágenes obtenidas mediante STM provee un método para determinar cuantitativamente valores para las energías de las interacciones entre escalones [30]. A continuación se desarrollarán brevemente las expresiones usadas para obtener los parámetros que se miden experimentalmente: la rigidez y la energía de formación de una muesca. La energía libre superficial, considerando la entropía configuracional de los escalones S_0 es:

$$\beta = \beta_0 - TS_0 \quad (1.3)$$

En el caso más simple de un escalón aislado y sin muescas ($\theta = 0$), la energía para crear una muesca es ε_y , y el resultado para $\beta(T)$ puede obtenerse del modelo de Ising [33]:

$$\beta(T) = \frac{\varepsilon_x}{a_y} - \frac{kT}{a_y} \ln \left(\coth \frac{\varepsilon_y}{2kT} \right) \quad (1.4)$$

En superficies reales los escalones no están aislados, lo cual reduce la entropía configuracional con respecto al escalón aislado (no se cruzan unos con otros porque esto requiere muy altas energías), se produce entonces una repulsión entre escalones que lleva finalmente a un espaciado de equilibrio. Gruber y Mullins [36] plantearon un modelo para calcular la entropía de un escalón no recto limitado en su movimiento por la presencia de dos escalones rectos que hacen de “paredes” entre las cuales queda confinado (Fig. 1.4).

Si la separación entre las paredes es $2w$, la entropía se escribe:

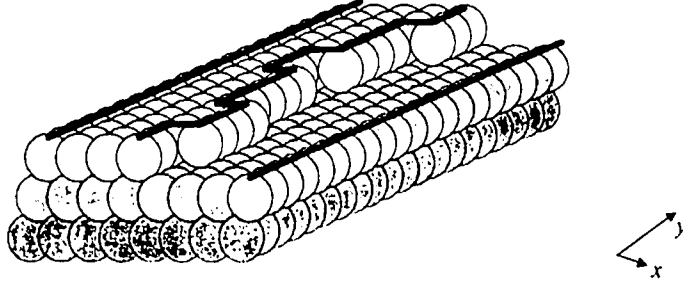


Figura 1.4: Modelo de escalón con muescas de Gruber y Mullins.

$$S(T, w) = S_0(T) - g'(T) / w^2 \quad (1.5)$$

donde $S_0(T)$ es la entropía de un escalón aislado y g' una constante independiente de w . La disminución de la entropía de los escalones debido a la presencia de las “paredes” muestra esencialmente el mismo comportamiento cuando w es reemplazado por $h/|\tan \phi|$. Entonces sustituyendo β_0 por β de la ecuación (1.3), la densidad de energía libre en la ecuación (1.2) resulta:

$$f(T) = \gamma_0(T) + (\beta_0 - TS(T)) \frac{|\tan \phi|}{h} \quad (1.6)$$

y usando S de (1.5):

$$f(T) = \gamma_0(T) + \beta \frac{\tan \phi}{h} + g |\tan \phi|^3 \quad (1.7)$$

donde $g = g'(T) T / h^3$ es el parámetro de interacción entre escalones. Se considera que g depende explícitamente de la “rigidez” $\tilde{\beta}$ del escalón la cual determina la facilidad de las muescas a ser excitadas y la tendencia del escalón a permanecer recto con la consecuente disminución de muescas. La rigidez elástica está relacionada con la energía libre mediante [37]

$$\tilde{\beta}(\theta, T) = \beta(\theta, T) + \frac{\partial^2 \beta}{\partial \theta^2} \quad (1.8)$$

La expresión de g en términos de la rigidez queda [38]:

$$g(\theta, T) = \frac{(\pi k T)^2}{6 h^3 \tilde{\beta}(\theta, T)} \quad (1.9)$$

El efecto entrópico puede también disminuir por la energía repulsiva entre escalones vecinos, tales como interacciones elásticas y dipolares, para las cuales suele suponerse una interacción del tipo $1/w^2$ [39].

La rigidez puede ser determinada directamente de las imágenes de STM de un escalón calculando la “función de correlación”:

$$G(y, t) = \langle (x(y, t) - x(y_0, t_0))^2 \rangle \quad (1.10)$$

de los desplazamientos perpendiculares, x , en la dirección del escalón, y . A tiempo cero $G(y, t)$ sólo depende de y , entonces si sitios vecinos del escalón se mueven sin correlación $G(y)$ resulta una función lineal de la distancia a lo largo del escalón [40]:

$$G(y) = \langle (x(y) - x(0))^2 \rangle = \frac{b^2}{a_y} |y| \quad (1.11)$$

donde b^2 se denomina *difusividad del escalón* y está relacionada con la rigidez por:

$$\tilde{\beta}(T) = \frac{kTa_y}{b^2} \quad (1.12)$$

Por otro lado la energía de formación de una muesca se obtiene de:

$$b^2 = \frac{2a_x^2}{2 + \exp(\varepsilon_x / k_B T)} \quad (1.13)$$

CAPITULO 2 Teoría atómica de la difusión

2.1 La difusión como proceso aleatorio

El transporte de masa en los sólidos cristalinos es el resultado de una gran cantidad de pequeños saltos atómicos producidos por las vibraciones térmicas de los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio [1]. Estos saltos se producen por lo general en forma aleatoria; se habla así de camino aleatorio cuando cada uno de los saltos de una partícula es independiente de los saltos precedentes. En tales condiciones se dice que el movimiento es Browniano y se caracteriza por medio del vector desplazamiento $\mathbf{R}(t)$. En un movimiento aleatorio el promedio de dicho valor sobre un gran número de partículas para un intervalo de tiempo fijo es nulo (ver apéndice 1). Otra magnitud que caracteriza al movimiento Browniano es el camino cuadrático medio $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$. El tensor de difusión se define en forma general como:

$$D_{\alpha\beta} = \frac{1}{2\tau} \langle \Delta r_\alpha \Delta r_\beta \rangle \quad (2.1)$$

donde $\Delta r_{\alpha,\beta}$ son los desplazamientos en coordenadas cartesianas y el tiempo $\tau \rightarrow \infty$

Restringiéndonos para fijar ideas a la componente xx :

$$D_{xx} = \frac{\langle X^2 \rangle}{2\tau} \quad (2.2)$$

y suponiendo que la partícula realiza n saltos en un tiempo τ , la proyección de su camino sobre el eje x es:

$$X = x_1 + x_2 + \cdots + x_n \quad (2.3)$$

y

$$X^2 = \sum_{i=1}^n x_i^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i x_j \quad (2.4)$$

Tomando un promedio sobre todas las partículas

$$\langle X^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle x_i^2 \rangle + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \langle x_i x_j \rangle \quad (2.5)$$

donde el último término es nulo por la hipótesis de aleatoriedad, resulta así:

$$\langle X^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle x_i^2 \rangle \quad (2.6)$$

En un medio cristalino x_i sólo puede tomar valores discretos correspondientes a los ζ posibles saltos. Tomando n_s como el número de saltos de tipo s ,

$$\langle X^2 \rangle = n_1 \langle x_1^2 \rangle + \dots + n_\zeta \langle x_\zeta^2 \rangle \quad (2.7)$$

y definiendo la frecuencia de salto media Γ_s como:

$$\langle n_s \rangle = \Gamma_s \tau \quad (2.8)$$

resulta para (2.6)

$$\langle X^2 \rangle = \tau \sum_{s=1}^{\zeta} \Gamma_s x_s^2 \quad (2.9)$$

de donde reemplazando en (2.2)

$$D_{xx} = \frac{1}{2} \sum_{s=1}^{\zeta} \Gamma_s x_s^2 \quad (2.10)$$

En particular para la estructura hcp, que es la estudiada en este trabajo, la simetría es tal que $D_x = D_y \neq D_z$, tomando al eje z paralelo a la dirección c de la red. En la figura 2.1 se muestran los saltos considerados de ordinario en esta estructura (haciendo abstracción por ahora de los diversos mecanismos).

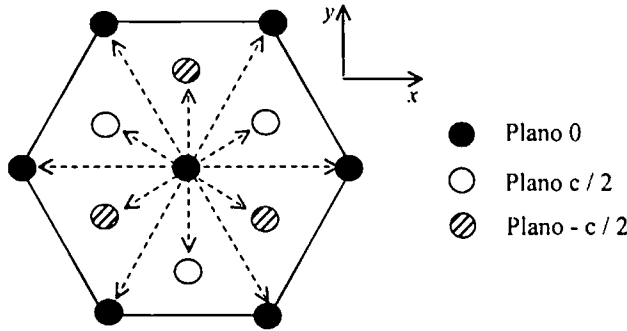


Figura 2.1: Saltos en hcp.

Existen entonces dos posibles frecuencias de salto, Γ_1 para los 6 saltos en el plano basal y Γ_2 para los 6 saltos en el plano extrabasal. Las componentes de $\overline{\overline{D}}$ son:

$$\begin{aligned} D_{xx} &= \frac{a^2}{2} (3\Gamma_1 + \Gamma_2) \\ D_{zz} &= \frac{3}{4} \Gamma_2 c^2 \end{aligned} \quad (2.11)$$

La hipótesis de camino aleatorio utilizada en (2.5) para derivar (2.6) no es siempre apropiada; los saltos sucesivos de una partícula pueden no ser independientes, según la naturaleza de la partícula y el tipo de salto, en cuyo caso se denominan correlacionados. El factor f que en estos casos multiplica a (2.10) se denomina factor de correlación y toma valores entre 0 y 1. Se explicará esto en 2.3.2.

2.2 Dependencia con la temperatura y mecanismos

Según la teoría del *estado de transición* [41-42] el salto atómico es un proceso de activación térmica asociado al pasaje por sobre una barrera de energía, donde se supone que en todo momento existe equilibrio termodinámico. Con esta suposición es posible aplicar los principios de la termodinámica estadística a los saltos atómicos, obteniéndose que la frecuencia de salto es proporcional al factor de Boltzman $\exp(-E/k_B T)$, donde E es la altura de la barrera [43] (ver apéndice 2).

La teoría del estado de transición concuerda con el hecho experimental corriente que la dependencia con la temperatura del coeficiente de difusión se puede describir por la ecuación de Arrhenius [35].

$$D(T) = D_0 \exp(-Q/kT) \quad (2.12)$$

donde D_0 y Q son constantes llamadas factor pre-exponencial o de frecuencias y energía de activación respectivamente. La manera de presentar los resultados es mediante un gráfico $\ln D$ vs $1/T$ que incluso puede ser no lineal [44]. Las cantidades Q y D_0 tienen un contenido físico específico, asociado al mecanismo de difusión operante. Debe notarse que, a partir de (2.12), no es posible discernir cuál es el mecanismo de migración atómica. Frenkel [45] resaltó la importancia del papel de los defectos de la red en la difusión. El mecanismo de autodifusión que se describe a continuación está asociado a las vacancias y se interpreta como el intercambio entre un átomo y un sitio vacante. Mediante la teoría del estado de transición, también se expresa la frecuencia de salto como:

$$\Gamma_v = \frac{1}{2\pi} \frac{\prod_{\alpha=1}^{3N} \omega_{\alpha}}{\prod_{\alpha=1}^{3N-1} \omega'_{\alpha}} \exp(-E_m/kT) \quad (2.13)$$

donde E_m es la energía de migración de la vacancia y ω_a son las frecuencias normales en el equilibrio y ω_a^* en el punto de ensilladura (ver apéndice 2). Esta ecuación representa la frecuencia de salto en función de características del defecto atómico involucrado en el proceso. Suele expresarse la ecuación (2.13) como:

$$\Gamma_v = \frac{\omega^*}{2\pi} \exp(-E_m / kT) \quad (2.14)$$

Dado que en la teoría del estado de transición la frecuencia de salto se obtiene en condiciones (N, V, T)

$$\Gamma_v = \bar{\nu} \exp(-F_m / kT) \quad (2.15)$$

con $F_m = E_m - T S_m$ la energía libre de Helmholtz asociada al proceso de migración y S_m la correspondiente entropía, lo que lleva a escribir en la ecuación (2.14):

$$\frac{\omega^*}{2\pi} = \bar{\nu} \exp(S_m / k) \quad (2.16)$$

donde $\bar{\nu}$ es la frecuencia de intentos (en nuestro caso se tomó la frecuencia de Einstein[†] del defecto, en la posición de equilibrio, correspondiente a la dirección de salto). La expresión (2.16) será la utilizada para el cálculo de las entropías de migración.

Si la difusión es a través de un mecanismo de vacancias, el átomo que salta no sólo debe acumular energía suficiente para cambiar de sitio (probabilidad dada por Γ_v), además debe tener una vacancia en un sitio vecino para intercambiarse. Puesto que los dos acontecimientos involucrados pueden considerarse independientes, la frecuencia de salto para la difusión Γ estará dada por el producto de las probabilidades correspondientes,

$$\Gamma = n_v \Gamma_v \quad (2.17)$$

donde n_v es la concentración de vacancias en equilibrio dada por

$$n_v = \exp[-(E_f^v - TS_f^v) / kT] \quad (2.18)$$

donde E_f^v y S_f^v son la energía y la entropía de formación de vacancias, respectivamente. Utilizando las ecuaciones (2.13) a (2.18) se llega a:

$$\Gamma = \bar{\nu} \exp[-(S_f^v + S_m^v) / k] \exp[-(E_f^v + E_m^v) / kT] \quad (2.19)$$

[†] Modelo de Einstein: se considera a los átomos como osciladores armónicos e independientes [46]

A partir de consideraciones básicas de la mecánica estadística, para un sistema de N átomos iguales, dentro de la aproximación armónica y en el límite clásico de altas temperaturas, la entropía vibracional resulta:

$$S \approx k \sum_{\alpha}^{3N} [1 + \ln(kT / \hbar \omega_{\alpha})] \quad (2.20)$$

La entropía de formación de vacancias, S_f^v , está dada por la diferencia de entropías de la red con defecto y de la red perfecta con igual número de átomos. Utilizando la expresión (2.20) se obtiene

$$S_f^v = \frac{k}{2} \ln \left(\frac{\prod_{\alpha=1}^{3N} \omega_{\alpha}^0{}^2}{\prod_{\alpha=1}^{3N} \omega_{\alpha}^2} \right) \quad (2.21)$$

donde ω_{α} son las $3N$ frecuencias de la red con defecto y ω_{α}^0 las correspondientes a la red perfecta.

2.3 Difusión en medios de baja dimensionalidad: la superficie

En el presente contexto se denominan medios de baja dimensionalidad, en oposición a los tridimensionales, a aquellos que tienen reducida alguna de sus dimensiones, por ejemplo, las superficies, los bordes de grano, las interfases, etc. A bajas temperaturas pueden constituir la única posibilidad para el transporte en el material. Los defectos extendidos pueden ser un camino de difusión rápida por su estructura menos densa o menos ordenada que la de la red perfecta, además pueden atrapar defectos puntuales, por esta razón se piensa que juegan el rol de cortocircuitos para la difusión.

En las superficies normalmente ocurren varios mecanismos de difusión simultáneamente, con lo cual resulta complicado relacionar los datos experimentales con la teoría [35].

2.3.1 Coeficiente de difusión superficial

Si se tiene en cuenta que varios tipos de defectos operan simultáneamente, el coeficiente de difusión superficial está dado por [35]:

$$D_s = \sum_d N_d D_d$$

con D_d de la ecuación (2.10) para cada tipo de defecto d y N_d su concentración. En la superficie los saltos de los defectos involucrados, vacancias y adátomos, pueden ser simples a primeros vecinos; múltiples (de longitudes mayores que las de los saltos simples) o saltos de intercambio, donde intervienen varios átomos. En un tratamiento riguroso todos los tipos de saltos deben ser considerados, incluso los de intercambio con átomos de capas sub-superficiales.

Es prácticamente imposible construir una teoría general válida para todas las orientaciones superficiales a todas las temperaturas. Aún suponiendo que el mecanismo dominante es la migración de adátomos entre sitios primeros vecinos, la tarea de escribir los coeficientes de autodifusión para los distintos saltos y frecuencias de salto es muy laboriosa [1]. Sin embargo en la literatura se han propuesto diversos modelos relativamente simples a fin de establecer comparaciones con resultados experimentales, algunos de los cuales se resumen a continuación.

Choi y Shewmon [47] estudian el efecto de la orientación en la difusión de adátomos en Cu, utilizando un modelo de esferas rígidas en superficies *singulares* con interacciones a primeros vecinos. Consideran los saltos como no-correlacionados y todas las longitudes de salto iguales (α). La frecuencia de salto es

$$\Gamma_i = \frac{m_i}{t_i}$$

donde m_i es el número de saltos desde la posición i y t_i es el tiempo transcurrido en esa posición. Aplican el principio de microrreversibilidad con lo cual, el número de átomos que salta desde una posición i a otra j es igual que el inverso. La energía libre por átomo en un sitio p la determinan por el número de primeros vecinos y consideran que un adátomo en el punto de ensilladura tiene dos primeros vecinos independientemente de cuál sea su salto. Para obtener una ecuación para (m / t) toman un período suficientemente grande de tiempo tal que un átomo pueda ocupar todos los sitios de los distintos tipos (p) varias veces. Hacen también algunas simplificaciones geométricas para calcular las frecuencias de salto dada la simetría de la red. Con todo esto reducen a tres las frecuencias con las que obtienen el coeficiente de difusión superficial. El resultado es el mismo para las tres superficies singulares que toman, (111), (100), (110), y concluyen que el coeficiente de difusión superficial es isotrópico, independientemente de la presencia o no de escalones.

Cousty y col. [48] proponen un modelo para superficies fcc con escalones basándose en el modelo propuesto por Fisher para bordes de grano [35] y lo transforman para difusión superficial como muestra la figura 2.

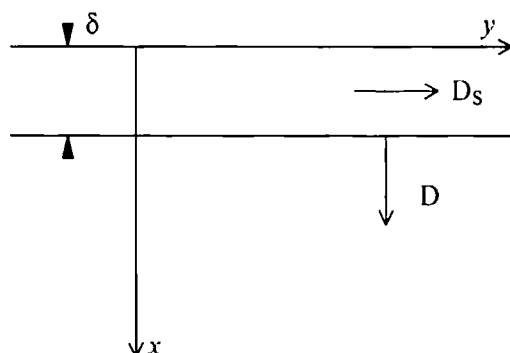


Figura 2. : Modelo de Fisher para la difusión superficial

Toman una fina capa de espesor δ donde la difusión está caracterizada por el coeficiente de difusión D_s . La solución exacta de la ecuación de Fick (expresión de la concentración en todos los puntos del sistema luego de un cierto tiempo) está dada en función de los parámetros adimensionales ξ , η y σ [48]:

$$C(x, y, t) = f(\xi, \eta, \sigma) \quad (2.23)$$

$$\xi = \frac{x - \delta}{(Dt)^{1/2}}, \quad \eta = \frac{y}{(Dt)^{1/2}}, \quad \sigma = K \frac{D_s}{D} \frac{\delta}{(Dt)^{1/2}}$$

donde K es el factor de segregación entre la superficie y el volumen

El parámetro σ caracteriza la forma del perfil de concentración y se determina experimentalmente comparando el perfil $C(x, y, t)$ con el calculado. En una red cuadrada simple, dentro de la hipótesis de movimiento aleatorio, Benoist y Martin [49] muestran que en el límite de tiempos largos ($\Gamma t \gg 1$), el parámetro σ se escribe en función de las frecuencias de salto [50]

$$\sigma = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_0} \frac{\Gamma_s}{\Gamma} \frac{a}{(Dt)^{1/2}} = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_0} \frac{\Gamma_s}{\Gamma(\Gamma t)^{1/2}} \quad (2.24)$$

donde $D = \bar{\Gamma} a^2$, Γ_i es la frecuencia de salto del volumen hacia la superficie, Γ_0 la frecuencia inversa, Γ_s y Γ las frecuencias de salto en superficie y en volumen respectivamente, y a el parámetro de red.

Comparando (2.23) y (2.24) los parámetros δ , D_s , y K se interpretan respectivamente como: el parámetro de red (a), el coeficiente de difusión superficial dado por $\Gamma_s a^2$ y el factor de segregación Γ_i / Γ_0 .

Para una superficie vicinal el parámetro σ se escribe:

$$\sigma = \frac{\Gamma_i}{\langle \Gamma_0 \rangle} \frac{\langle \Gamma_s \rangle}{\bar{\Gamma}} \frac{\bar{a}}{(Dt)^{1/2}}$$

donde Γ_i se supone uniforme, $\bar{a}$ es la distancia media entre las conexiones superficie-volumen, $\bar{\Gamma}$ es tal que $D = \bar{\Gamma} a^2$, $\langle \Gamma_0 \rangle$ y $\langle \Gamma_s \rangle$ son, respectivamente, las frecuencias medias de salto de la superficie hacia el volumen y de salto a lo largo de la superficie.

La técnica de cálculo de estos promedios propuesta por [49], demuestra en particular, que $\langle \Gamma_0 \rangle$ es independiente de la dirección en la cual se mide el coeficiente de difusión superficial. Dentro de esas condiciones, la anisotropía de las frecuencias de salto en las direcciones paralela y perpendicular a los escalones está relacionada con el cociente de los coeficientes de anisotropía por

$$\frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}} = \frac{\langle \Gamma_s \rangle_{\parallel}}{\langle \Gamma_s \rangle_{\perp}} \left(\frac{\bar{a}_{\parallel}}{\bar{a}_{\perp}} \right)^3 \quad (2.25)$$

Para interpretar una anisotropía de difusión superficial, sólo queda calcular $\langle \Gamma_s \rangle$ en las dos direcciones principales del tensor de difusión superficial en función de las frecuencias locales de salto conocidas [48].

Cousty y col. concluyen que es posible describir la difusión a partir de la teoría clásica del movimiento aleatorio, y que en la dirección perpendicular al escalón el efecto de la densidad de la estructura atómica de los escalones es despreciable. La difusión resulta anisotrópica para las superficies (110), (331), (511) y (310). La anisotropía depende de la orientación de terrazas y escalones. Las superficies donde la dirección de los escalones coincide con las direcciones compactas tienen una anisotropía superior que en caso contrario.

Perraillon y col. [1] utilizan un método parecido al de Cousty y col. Toman en cuenta la orientación superficial y la presencia de escalones como sumideros de defectos puntuales. También utilizan equilibrio térmico local, condición que implica que las distancias de difusión son mucho mayores que las distancias entre muescas.

La fracción atómica de adátomos en los escalones N_L y en las terrazas N_T está dada por:

$$\frac{N_L}{N_T} = \exp[(E_T - E_L)/kT] \quad (2.26)$$

donde E_T y E_L son las energías de formación de un adátomo en la terraza y en el escalón respectivamente. En un equilibrio dinámico la divergencia del flujo atómico perpendicular a los escalones es cero, en orden de no cambiar la estructura de la superficie. De esto sigue que para la difusión perpendicular a los escalones:

$$N_L \Gamma_{L\perp} = N_T \Gamma_{T\perp}$$

donde Γ_L y Γ_T son las frecuencias de salto en el escalón y en la terraza respectivamente.

Si los adátomos se mueven isotrópicamente en la terraza: $\Gamma_{T\perp} = \Gamma_{T\parallel} = \Gamma_T$.

Para una superficie *vicinal* de estructura fcc con escalones paralelos equidistantes unos de otros con espaciado λ (longitud total de escalón por unidad de área = λ^{-1}) los coeficientes de difusión, perpendicular y paralelo, resultan

$$D_{s\perp}^* = \frac{1}{4} N_T \Gamma_T d^2 \quad (2.27)$$

$$D_{s\parallel}^* = \frac{1}{4} N_T \Gamma_T (1 - \lambda^{-1} a_0) d^2 + \frac{1}{2} \lambda^{-1} a_0 N_L \Gamma_{L\parallel} d^2$$

donde d es la longitud del salto y a_0 la distancia interatómica. Estas expresiones son análogas a las obtenidas por Gjostein [51] y por Butz [52].

Estos análisis se hicieron teniendo en cuenta sólo adátomos; también deberían incluirse otros defectos puntuales y considerar saltos de longitudes distintas. La estructura de la superficie puede formar “canales” y esto también causa anisotropía, como se verá detallado en el capítulo 4.

2.3.2 Análisis microscópico y detalle de las correlaciones

Puede anticiparse que en las superficies los efectos de correlación serán más importantes que en volumen, estando asociados no sólo al mecanismo sino también a la reducida dimensionalidad y a las marcadas anisotropías. Aplicando la teoría atómica de la difusión a mecanismos de salto superficiales se reescribe el coeficiente de difusión, (su componente xx) como

$$D_{xx} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^R P_h \Gamma_{\alpha(h \rightarrow d)} x_{\alpha}^2 f_{x\alpha} \quad (2.28)$$

donde se ha considerado una celda unitaria de N_C sitios, de los cuales $h = 1, \dots, L$ son no equivalentes; R es el número de saltos distintos [53], P_h es la probabilidad de que el trazador se encuentre en un sitio de tipo h (y varía como $1/N_C$), $\Gamma_{\alpha(h \rightarrow d)}$ la frecuencia de salto del trazador desde el sitio h al sitio d , x_{α} la proyección del vector de salto sobre el eje x , y $f_{x\alpha}$ el factor de correlación parcial correspondiente.

A su vez los factores de correlación parciales se expresan como:

$$f_{x\alpha} = 1 + 2 \langle \sum_{j=1}^{\infty} x_{\alpha} x_{\alpha j} \rangle / x_{\alpha}^2 \quad (2.29)$$

donde $x_{\alpha j}$ indica el salto j -ésimo del trazador siguiente al salto de tipo α , 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 los $f_{x\alpha}$ puede efectuarse mediante el método matricial. Este método [54, 53] surge de escribir los términos $\langle x_{\alpha} x_{\alpha j} \rangle$ en la ecuación (2.29) en función de las probabilidades de correlación entre los saltos sucesivos de un trazador. Con $P_{j+}^{\alpha\beta}$ ($P_{j-}^{\alpha\beta}$) se indica la probabilidad que habiéndose efectuado un salto de tipo α , el j -ésimo salto posterior sea de tipo β y tal que $x_{\alpha} x_{\beta} > 0$ ($x_{\alpha} x_{\beta} < 0$). Entonces:

$$\begin{aligned} \langle x_{\alpha} x_{\alpha j} \rangle &= \sum_{\beta=1}^R (|x_{\alpha}| P_{j+}^{\alpha\beta} |x_{\beta}| - |x_{\alpha}| P_{j-}^{\alpha\beta} |x_{\beta}|) \\ &= |x_{\alpha}| \sum_{\beta=1}^R t_j^{\alpha\beta} |x_{\beta}| \end{aligned}$$

donde $t_j^{\alpha\beta} = P_{j+}^{\alpha\beta} - P_{j-}^{\alpha\beta}$ son los elementos de matriz $\mathbf{T}_j$. Dado que $\mathbf{T}_j = (\mathbf{T}_1)^j$ al reemplazar en la ecuación (2.29), la ecuación (2.30), se reduce a:

$$\vec{f}_x = \vec{1} + 2\mathbf{X}\mathbf{T}_1(\mathbf{I} - \mathbf{T}_1)\vec{d} \quad (2.30)$$

donde $\vec{f}_x$, $\vec{d}$ y $\vec{1}$ son vectores columna de dimensión R cuyas componentes son $f_{x\alpha}$, $|x_{\alpha}|$ y 1 respectivamente, $\mathbf{X}$ es la matriz diagonal $R \times R$ de elementos $|x_{\alpha}^{-1}|$, e $\mathbf{I}$ la matriz unidad. Por otro lado, se denomina factor de correlación total al cociente entre el coeficiente de difusión correlacionado y el que resulta de un proceso completamente al azar, o sea [55]:

$$f = \frac{\sum_{\alpha=1}^R r_{\alpha} x_{\alpha}^2 f_{x\alpha}}{\sum_{\alpha=1}^R r_{\alpha} x_{\alpha}^2} \quad (2.31)$$

donde $r_{\alpha} = \Gamma_{\alpha(h \rightarrow d)} P_h$

Esta descripción es totalmente general. Si el mecanismo es de vacancia, supongamos que el trazador se intercambia con una vacancia mediante un salto de tipo α , 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 (Fig. 2.4), 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 β del trazador desde la posición 0 a la j . En ese caso

$$t_1^{\alpha\beta} = \sum_{j(\beta)} \pm p_{\alpha(j \rightarrow 0)} \quad (2.32)$$

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

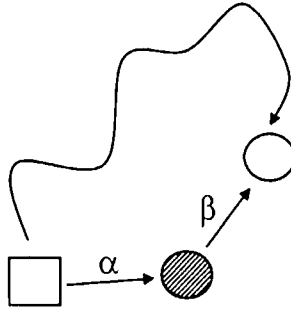


Figura 2.4: Configuración esquemática resultante del salto α del trazador. El siguiente salto del trazador, después de una caminata aleatoria de la vacancia, es de tipo β .

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 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 α , con la condición de que no haya ocurrido un segundo intercambio. Dicha probabilidad satisface la siguiente ecuación:

$$\bar{w}^\alpha(n) = \bar{w}^\alpha(n-1) \cdot \mathbf{A} \quad (2.33)$$

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

$$\{\mathbf{A}\}_{jl} = A_{\alpha(j \rightarrow l)} = \frac{\Gamma_{\alpha(j \rightarrow l)}}{\sum_s \Gamma_{\beta(j \rightarrow s)}} \quad (2.34)$$

donde $\Gamma_{\alpha(j \rightarrow l)} = \bar{\nu} \exp[-E_{\alpha(j \rightarrow l)}^m / k_B T]$ indica la frecuencia de salto de la vacancia, $\bar{\nu}$ 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:

$$\bar{W}^\alpha = \sum_{n=0}^{\infty} \bar{w}^\alpha(n) = \bar{w}(0) \sum_{n=0}^{\infty} \mathbf{A}^n = \bar{w}(0) \cdot (\mathbf{I} - \mathbf{A})^{-1} \quad (2.35)$$

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

$$p_{\alpha(j \rightarrow 0)} = A_{\beta(j \rightarrow 0)} W^\alpha(j) \quad (2.36)$$

Si el mecanismo es de adátomo se consideran dos casos, que el salto sea simple o de intercambio. En el primer caso la ecuación (2.32) se escribe

$$t_1^{\alpha\beta} = \sum_{\beta} \pm p_{\beta} \quad (2.37)$$

ya que todos los saltos posibles son de tipo β y p_{β} no dependen de α . Para el mecanismo de intercambio, según la figura 2.5, el trazador (que es el adátomo) realiza un salto α que puede ser $A \rightarrow B$ ó $B \rightarrow C$. En el primer caso las ecuaciones para calcular $P_{\alpha\beta}$ son similares que para el mecanismo de vacancia. En el segundo caso son similares a las de mecanismo de salto simple de adátomo.

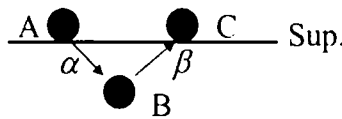


Figura 2.5: Configuración esquemática del salto de intercambio del adátomo

CAPITULO 3: Metodología

En este trabajo empleamos dos técnicas de simulación por computadora: Estática Molecular (EM) y Dinámica Molecular (DM). Los códigos utilizados son versiones adaptadas de DEVIL y DYNAMO, respectivamente.

La técnica EM es utilizada para calcular la configuración de un sistema en el cero absoluto. Se basa en una descripción discreta de la red y minimización numérica de su energía mediante desplazamientos atómicos. Para ello se genera un bloque cristalino (cristalito), en la memoria de la computadora, dando la red de nodos correspondiente a la estructura que se desea simular a partir de los vectores fundamentales. En nuestro caso la forma geométrica suele consistir en un paralelepípedo recto, una de cuyas caras corresponde a la superficie. Al cristalito se le aplican condiciones de borde periódicas en el plano de la superficie y condiciones rígidas al plano base. La minimización de la energía se realiza por el método de los gradientes conjugados [56] (apéndice 3) que consiste básicamente en minimizaciones sucesivas de la energía configuracional a lo largo de las así llamadas direcciones conjugadas, las cuales quedan determinadas por el vector fuerza. Puede demostrarse que si la energía es una forma cuadrática N-dimensional, el mínimo se halla exactamente en N iteraciones. En la práctica se utilizan en cambio varios criterios para terminar el ciclo iterativo, por ejemplo: módulo de las fuerzas inferior a cierta cota, máximo número en las iteraciones, etc.

DM es una técnica utilizada para calcular propiedades de equilibrio y transporte a temperaturas finitas. El método consiste en resolver numéricamente las ecuaciones de movimiento de un sistema de átomos cuyas interacciones se definen a través de un potencial. La celda de simulación también consiste en un paralelepípedo recto y condiciones periódicas de contorno ahora en las tres direcciones. En este caso se tienen dos superficies ubicadas en caras opuestas y suficientemente alejadas como para que no interactúen entre sí (más detalles se dan en el capítulo 6). Las propiedades macroscópicas se obtienen como un promedio temporal de la evolución durante una simulación, suponiendo la validez de la hipótesis ergódica, según la cual para tiempos suficientemente largos los promedios sobre una trayectoria en el espacio de fases son iguales a los promedios temporales [57, 58]. Para más detalles de esta técnica puede consultarse en el apéndice 5.

3.1 Potenciales de interacción

Para ambos modelos, DM y EM, la energía del sistema se representa mediante potenciales interatómicos. Los mismos reproducen el comportamiento elástico y los parámetros de red experimentales del material, manteniendo cohesionada a la red en su estructura de equilibrio; esto significa que la red perfecta está libre de tensiones.

Específicamente se utilizan potenciales de muchos cuerpos semi-empíricos de la forma:

$$\begin{cases} E_{tot} = \sum_i E_i \\ E_i = F(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(r_{ij}) \\ \rho_i = \sum_{i \neq j} \phi(r_{ij}) \end{cases} \quad (3.1)$$

donde E_{tot} es la energía total de un conjunto de átomos, E_i es la energía asociada al átomo i , $V(r)$ y $\phi(r)$ son dos potenciales de pares. Las cantidades ρ y $F(\rho)$ tienen diferentes interpretaciones según dos modelos equivalentes.

Uno de ellos desarrollado por Finnis y Sinclair [59], se basa en cálculos de bandas “Tight Binding” donde la energía total se escribe como suma de una energía electrónica cohesiva $F(\rho)$ y una energía repulsiva de pares $V(r)$; ρ_i se entiende como una generalización del número de coordinación z del átomo i resultando $F(\rho) = -\sqrt{\rho}$. Los potenciales empíricos ϕ y V son de corto alcance; se ajustan a la energía de cohesión, parámetros de red, constantes elásticas y energía de formación de la vacancia del material a simular.

El otro modelo, que se apoya en la teoría del medio efectivo [60-61], fue desarrollado por Daw y Baskes [62] y se lo conoce con el nombre de “Método de átomo embebido”, EAM (Embedded Atom Method). En el EAM, ρ_i es la densidad electrónica en el sitio i debida a la superposición de densidades de carga de los vecinos. Los potenciales ϕ y V se ajustan, como en el modelo anterior, a datos experimentales. La función $F(\rho)$, llamada función de embebido, representa el cambio de energía cuando se introduce un átomo en un gas de electrones de densidad ρ . El

término $F(\rho)$ juega el papel de un “volumen local” de manera de adaptar el potencial a situaciones de densidad variable.

Para las simulaciones en Ti y Zr llevadas a cabo en este trabajo se utilizan los potenciales EAM desarrollados en [63-64] de acuerdo al método presentado en [65].

El potencial electrónico ϕ tiene la forma de una función de apantallamiento de Thomas-Fermi, adecuadamente empalmada a cero para un cierto radio de corte r_c

$$\phi(x) = \phi_0 f(x) \quad (3.2)$$

$$f(x) = \begin{cases} \exp(-5x)/x & x \leq r_m \\ (x - r_c)^3 (a_1 x^2 + a_2 x + a_3) & r_m < x < r_c \\ 0 & r_c \leq x \end{cases} \quad (3.3)$$

donde ϕ_0 es una constante elegida tal que $\rho_0 = 1$ (ρ_0 es la densidad de red perfecta), $f(x)$ es continua hasta su segunda derivada y x está en unidades del parámetro de red basal a_0 [64] (Tabla 3-I).

El potencial de pares V consiste en una función polinómica cúbica de siete tramos:

$$V(r) = \sum_{k=1}^7 A_k (r_k - r)^3 H(r_k - r) \quad (3.4)$$

$$H(x) = 0 \quad \text{si } x \leq 0$$

$$H(x) = 1 \quad \text{si } x > 0$$

donde $H(x)$ es la función de Heaviside y r_k los puntos de empalme.

Los nodos r_k son parámetros variables y los coeficientes A_k se determinan de modo de ajustar los parámetros de red basal (a_0) y axial (c/a_0), la energía de cohesión (E_{coh}), las 5 constantes elásticas experimentales (C_{ij}) y la energía de formación de la vacancia (E_f^v). Los valores de ajuste y los datos experimentales se muestran en las

tablas 3-II y 3-III. Ambos potenciales $\phi(r)$ y $V(r)$ tienen alcance a cuartos vecinos para Ti y sextos vecinos para Zr.

Para hallar la función $F(\rho)$ se utiliza el siguiente esquema [66] de la segunda de las ecuaciones fundamentales (3.1), que expresa la energía, se tiene

$$F(\rho_i) = E_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(r_{ij}) \quad (3.5)$$

donde E_i puede escribirse en términos de la ecuación de estado universal propuesta por Rose y col. [67] para variaciones uniformes del parámetro de red:

$$E(a) = -E_{coh} \left[1 + \alpha \left(\frac{a}{a_0} - 1 \right) \right] e^{-\alpha \left(\frac{a}{a_0} - 1 \right)} \quad (3.6)$$

donde $\alpha = 3\sqrt{\Omega_{at} B / E_{coh}}$, E_{coh} es la energía de cohesión del material, a el parámetro de red, Ω_{at} el volumen atómico y B el módulo de volumen. Dado un a cualquiera puede obtenerse ρ por la tercera de las ecuaciones (3.1), E por (3.6), y $F(\rho)$ por (3.5).

Tabla 3-1: Valores de los parámetros de $f(x)$ para Ti y Zr.

r_c	r_m	a_1	a_2	a_3
1.65	1.3	-0.44417136	1.07926027	-0.67936231

Tabla 3-II: Datos experimentales

	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{12}	$C_{13} \text{ (eV / \AA}^3\text{)}$
Ti	1.0992	1.1891	0.3171	0.5424	0.4263
Zr	0.8951	1.0281	0.1997	0.4544	0.4076

	$a_0 \text{ (\AA)}$	c/a_0	$E_{coh} \text{ (eV)}$	$E_f^v \text{ (eV)}$
Ti	2.951	1.588	4.85	1.55
Zr	3.232	1.593	6.25	1.74

Estos potenciales aseguran la estructura hcp como la más estable respecto de otras comunes (fcc, bcc), poseen energía de falla de apilamiento positiva y arrojan resultados razonables para las propiedades de la vacancia en volumen (energías de formación y migración, entropías, etc.) [63-65].

Tabla 3-III: Valores de los parámetros de $V(r)$.

Las unidades de r_k son a_0 y las de A_k tales que $V(r)$ resulta en eV.

	Ti	Zr
r_1	1.01	1
r_2	1.015	1.05
r_3	1.45	1.55
r_4	1.48	1.6
r_5	1.63	1.65
r_6	1.65	1.7
r_7	1.7	1.75
A_1	313.645102	-38.4084159
A_2	340.310180	36.9240324
A_3	4.24952194	-6.067069
A_4	-3.66042436	8.456325
A_5	-33.6460388	-4.6893208
A_6	54.2093922	7.9557179
A_7	-19.44513922	-5.6449389

3.2 Procedimiento de cálculo

Para fijar ideas acerca de las expresiones y procedimientos involucrados se toma aquí el caso de un defecto puntual en una geometría relevante a nuestra simulación. En la figura 3.1 se esquematizan las zonas de cálculo, I corresponde a la zona libre donde se ubica el defecto, II y III a la zona rígida. Para los potenciales de muchos cuerpos utilizados la energía configuracional a minimizar se escribe:

$$E = \sum_{i=1}^{N_1-1} \sum_{j=i+1}^{N_2} V(r_{ij}) + \sum_{i=1}^{N_2} F(\rho_i) \quad \rho_i = \sum_{\substack{i \leq N_2 \\ j \neq i}}^{N_3} \phi(r_{ij}) \quad (3.7)$$

donde N_1 es el número de átomos de la zona I, N_2 es el número de átomos hasta la zona II inclusive, o sea los N_1 átomos de la zona I y todos sus vecinos hasta el alcance de los potenciales V y ϕ , y N_3 es el número de átomos hasta la zona III, o sea los N_2 átomos anteriores y todos sus vecinos hasta el alcance de los potenciales. La expresión de la fuerza, deducida a partir de la ecuación anterior, es

$$F_i^\alpha = -\frac{\partial E}{\partial x_i^\alpha} = -\sum_{\substack{i \leq N_1 \\ j \neq i}}^{N_2} [V'(r_{ij}) + F'(\rho_i)\phi'(r_{ij}) + F'(\rho_j)\phi'(r_{ij})] \frac{r_{ij}^\alpha}{r_{ij}} \quad (3.8)$$

donde $r_{ij}^a = (r_i^a - r_j^a)$, $V' = \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}}$, $\mathbf{F}' = \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \rho}$ y $\phi' = \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}}$

A partir de estas expresiones se puede ver que en el cálculo de la energía a minimizar y de las fuerzas sobre los átomos de la zona I, sólo intervienen explícitamente los N_2 átomos que componen las zonas I y II, siempre que sea posible conocer de antemano sus densidades ρ_i . Puede verse que estas densidades se calculan sin necesidad de simular las coordenadas de la zona III ya que éstas no se modifican en el curso de la simulación.

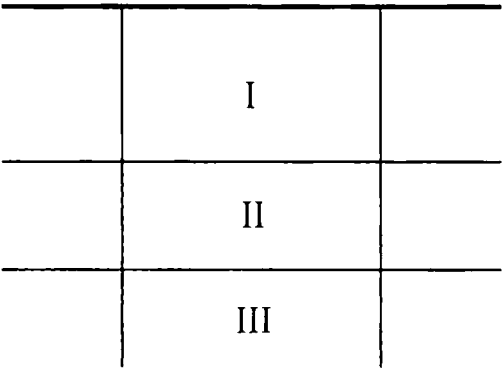


Figura 3.1: División en regiones del cristal simulado.

CAPITULO 4: Superficie libre

4.1 Simulación de una superficie libre ideal

Como se ha explicado en el capítulo 3, el método de cálculo consiste en generar en la memoria de la computadora una red de nodos que forman la celda de simulación y cuya forma es un paralelepípedo recto. Se le aplican condiciones periódicas de borde en el plano de la superficie y rígidas en la dirección perpendicular suficientemente lejos del extremo libre (Fig.4.1). Se determinan dos períodos Δx y Δy en el plano de la superficie, tales que $\Delta x = ma$, $\Delta y = nb$, donde a y b son los períodos de longitud mínima y m y n son dos números enteros positivos elegidos adecuadamente. En general, se eligen m y n iguales a la unidad para reducir al mínimo el número de átomos a simular cuando la superficie libre no tiene defectos puntuales, en caso contrario se toman de manera tal que los defectos de celdas equivalentes interactúen sólo débilmente.

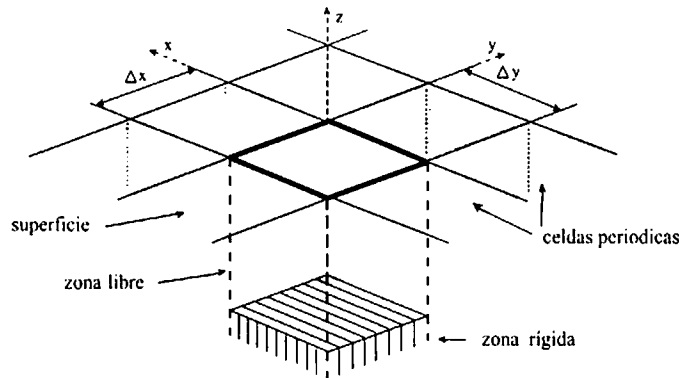


Figura 4.1: Celda de simulación y condiciones periódicas de contorno

4.1.1 Superficies estudiadas

Las superficies se generan cortando el cristal según un plano ideal. En este trabajo se estudian cuatro superficies de la estructura hcp descritas a continuación.

Para obtener la superficie (0001) se corta con un plano basal, generado por las direcciones $[10\bar{1}0]$ y $[1\bar{2}10]$, es un plano compacto y la separación entre planos es

$c/2$. El esquema del corte se puede ver en la figura 4.2 donde se indican la dirección perpendicular al plano, en negro los átomos de la base y en blanco los átomos motivo.

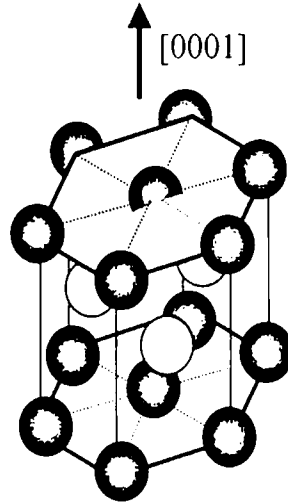


Figura 4.2: Corte superficial, plano basal

Otra de las terminaciones es la superficie no compacta $(1\bar{2}10)$ que se obtiene haciendo un corte con un plano generado por las direcciones $[0001]$ y $[10\bar{1}0]$, la separación entre planos es $a/2$ (Fig. 4.3).

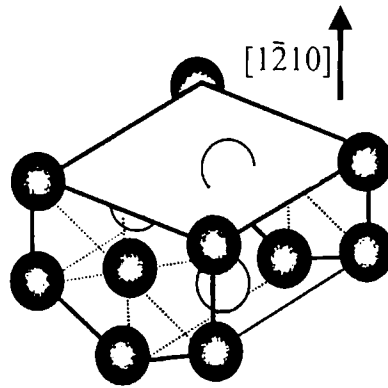


Figura 4.3: Corte superficial, superficie $(1\bar{2}10)$

Por último se realiza un corte con un plano formado por las direcciones $[0001]$ y $[1\bar{2}10]$, se obtiene así la superficie no compacta $(10\bar{1}0)$. En la figura 4.4 se esquematiza este corte, notar que según cómo se tome da lugar a dos terminaciones distintas que difieren en el espaciado entre los dos primeros planos.

En la figura 4.5 se esquematiza la separación entre planos, d_0 ó $2d_0$, con $d_0 = a/2\sqrt{3}$. A la superficie cuyos dos primeros planos distan en $2d_0$ se la

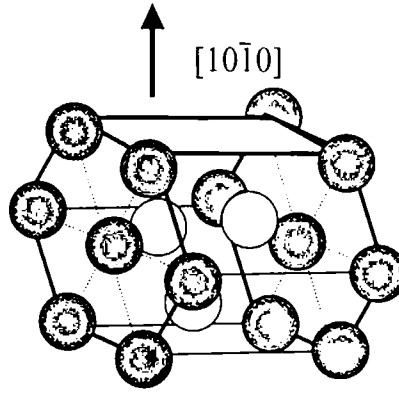


Figura 4.4: Corte superficial,
superficie $(10\bar{1}0)$

denomina, en este trabajo, $(10\bar{1}0)_s$ y a la superficie cuyos dos primeros planos distan en d_0 se la denomina $(10\bar{1}0)_c$.

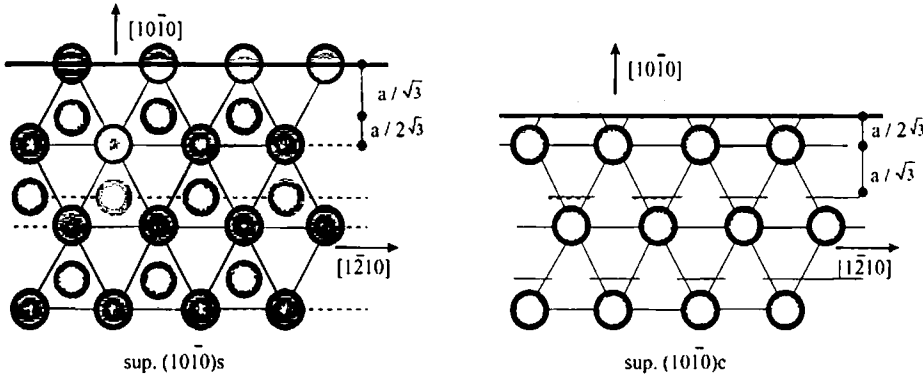


Figura 4.5: Separación entre planos.

4.1.2 Relajaciones superficiales

Al generar la superficie los átomos de las primeras capas atómicas relajan y el espaciamiento entre planos no será el ideal o propio del volumen. Se estudian los desplazamientos en las superficies descriptas. Los valores calculados de la variación de espaciado interplanar están dados por la ecuación (4.1):

$$\Delta d_{n,n+1} = \frac{(Z_n - Z_{n+1}) - d_0}{d_0} \quad (4.1)$$

donde Z_i es la coordenada según el eje z del plano i y d_0 es la distancia interplanar en la red no relajada.

Tabla 4-1: Cambio del espaciado interplanar en %.
Valores experimentales entre paréntesis (error ± 2) [9].

		Δd_{12}	Δd_{23}	Δd_{34}	Δd_{45}
Ti	(0001)	-1.42 (-2.00)	-0.05	0	-0.01
	(10 $\bar{1}$ 0)c	-8.85	-0.43	-1.04	0.33
	(1 $\bar{2}$ 10)	-6.00 (-6.00)	0	0.04	0.02
	(10 $\bar{1}$ 0)s	-11.50	10.39	-3.39	4.19
Zr	(0001)	-0.09 (-1.00)	-0.01	0	0.25
	(10 $\bar{1}$ 0)c	-4.26	-0.21	-0.76	0.16
	(1 $\bar{2}$ 10)	-4.48	-0.22	-0.62	0.24
	(10 $\bar{1}$ 0)s	-11.34	10.60	-4.85	5.40

En la tabla 4-I las superficies están ordenadas conforme a su densidad atómica superficial, ρ_s (át/área), decreciente (ver hoja siguiente). Se verifica una correlación entre la densidad superficial y el cambio de espaciado interplanar, que también se evidencia en otros trabajos [69-70], según la cual a mayor densidad de superficie menor cambio del espaciado. Los valores calculados muestran un acuerdo razonable con los resultados experimentales [9]. En la superficie (0001) los desplazamientos en el Ti son hacia el volumen y se amortiguan rápidamente mientras que en el Zr son despreciables. En la superficie (1 $\bar{2}$ 10) se observa rápido decaimiento en el Ti y un campo de desplazamiento más extenso en el Zr. En la superficie (10 $\bar{1}$ 0)c el campo de desplazamiento se extiende por varias capas atómicas en los dos materiales, y en la (10 $\bar{1}$ 0)s el patrón de relajación es oscilante tanto en Ti como en Zr.

4.1.3 Energía superficial

Se denomina energía superficial E_S a la energía necesaria para clivar un cristal por un dado plano [71]. Dentro del modelo de interacción EAM se la puede escribir como la suma de las contribuciones $E_i + E_{coh}$ evaluadas sobre los sitios i , siendo E_{coh} la energía de cohesión y E_i la asociada al sitio i (que tiende a $-E_{coh}$ a medida que i se aleja de la superficie):

$$E_S = \frac{1}{A} \sum_i (E_i + E_{coh}) \quad (4.2)$$

donde A es el área de la superficie.

En la tabla 4-II se reportan los valores de E_S calculados.

Tabla 4-II: *Energía superficial E_S (erg / cm²), con asterisco resultados teóricos de Fernández y col. [70].*

	(0001)	(10 $\bar{1}$ 0)c	(1 $\bar{2}$ 10)	(10 $\bar{1}$ 0)s
Zr	988	1049	1132	1278
	*709	*762	*871	*1014
Ti	1071	1149	1265	1439
	*969	*1038	*1162	*1327

E_S está correlacionada con la densidad atómica superficial, a mayor ρ_s menor valor de E_S tanto para Ti como para Zr. Los valores de Fernández fueron calculados con los potenciales de Oh y col [72].

4.2 Defectos puntuales en superficie

4.2.1 Energía y entropía de formación

La energía de formación de un defecto puntual E_f^{def} , vacancia o adátomo, en la superficie se calcula como la diferencia entre las energías de las redes relajadas con y sin defecto, para el cristalito descrito en la figura 4.1:

$$E_f^{def} = E_{rel}^{def} - (E_{rel} \pm E_{coh}) \quad (4.3)$$

donde E_{rel}^{def} es la energía de la red con superficie y defecto puntual relajada y E_{rel} es la energía de la red con superficie relajada. E_{coh} , permite comparar cristalitos con la misma cantidad de átomos. Por ejemplo si a la superficie se le agrega una vacancia se tienen $N-1$ átomos y el sistema sin vacancia tiene N átomos, se resta entonces E_{coh} . En el caso de adátomos este término se suma porque el sistema con defecto puntual tiene $N+1$ átomos (tabla 3-II).

Las diferentes configuraciones de vacancias se obtienen quitando un átomo del plano superficial, luego del segundo, etc. hasta obtener los valores de energía correspondientes al volumen. Para encontrar las posiciones de equilibrio de adátomo se lo coloca sobre diferentes sitios no equivalentes de la superficie y se deja evolucionar el sistema hasta la configuración de mínima energía; el proceso da lugar en general a más de una posición de equilibrio. Estos resultados se compararon con los obtenidos para Zr usando el potencial de Oh-Johnson (denominado en este trabajo Zr (OJ)) [73]. En las figuras 4.6 y 4.7 se indica con A y B las posiciones de equilibrio para las distintas superficies. Para los potenciales usados estas posiciones no coinciden en Ti y Zr en las superficies (0001) y (10 $\bar{1}$ 0)c (Fig. 4.6), hay coincidencia en cambio en las superficies (1 $\bar{2}$ 10) y (10 $\bar{1}$ 0)s (Fig. 4.7). Además, las configuraciones predichas por el potencial de Ti coinciden con las predichas por Zr (OJ). En la tabla 4-III se reportan los resultados para ambos defectos.

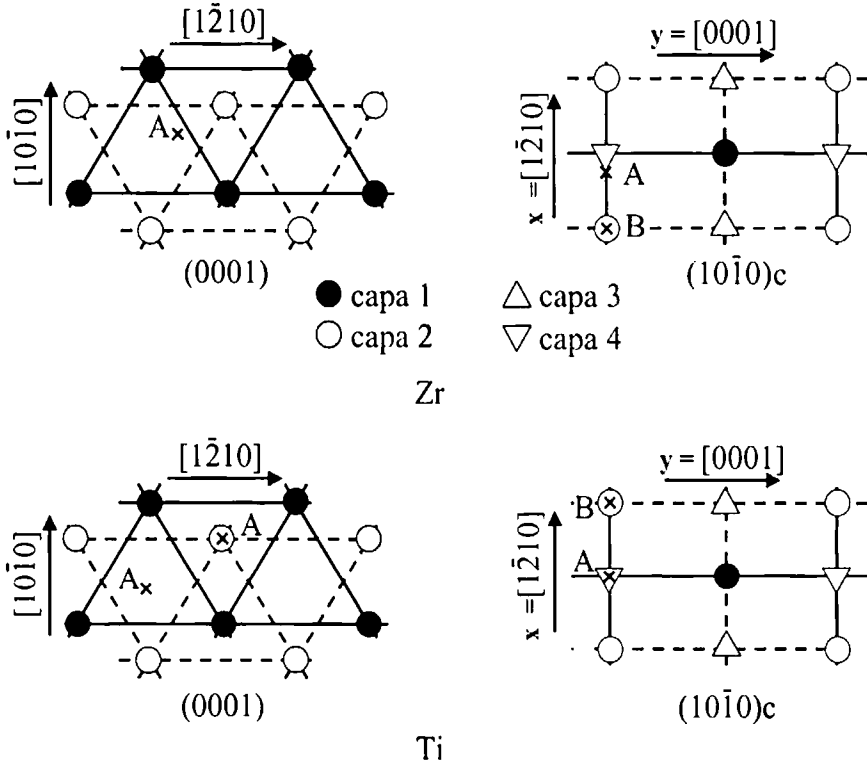


Figura 4.6: Posiciones de equilibrio de adátomo, indicadas por A y B, en superficies (0001) y (10 $\bar{1}$ 0)_c

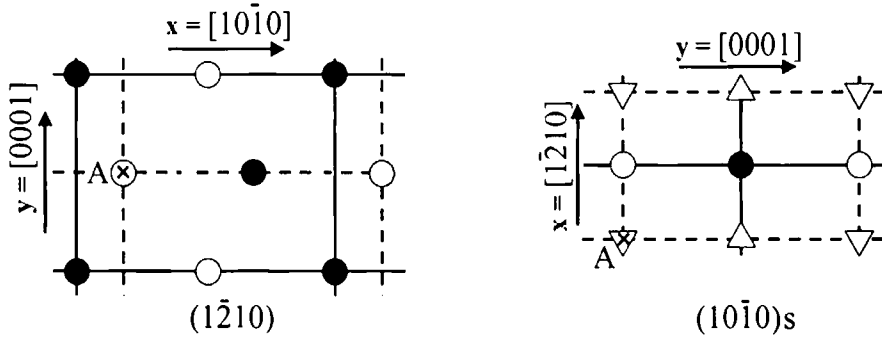


Figura 4.7: Posiciones de equilibrio de adátomo indicadas por A y B, en superficies (1 $\bar{2}$ 10) y (10 $\bar{1}$ 0)_s

La entropía de formación S_f^{def} de un defecto puntual en la superficie o en la región superficial está dada por

$$S_f^{def} = S(\text{red con defecto puntual}) - S(\text{red sin defecto puntual})$$

La expresión correspondiente (ecuación 2.21) es:

$$S_f^{def} = \frac{N \pm 1}{N} k_B \ln \left(\prod_{\alpha=1}^{3N} \omega_{\alpha}^{sup} \right) - k_B \ln \left(\prod_{\alpha=1}^{3N \pm 3} \omega_{\alpha}^{def} \right) \quad (4.4)$$

donde ω_{α}^{def} son las $3N \pm 3$ autofrecuencias de la red defectuosa (superficie más adátomo ó vacancia) y ω_{α}^{sup} las correspondientes sólo a la red con superficie. El factor $(N \pm 1)/N$ compensa el número de átomos a fin de que ambas contribuciones a la ecuación (4.4) correspondan al mismo número de frecuencias. El cálculo se realizó en la aproximación armónica para osciladores de Einstein (ver apéndice 4 y 2) [74].

Para el cálculo de la entropía, al principio, se utilizó una región semiesférica ubicada dentro del cristalito, elegida de forma tal de incluir vecinos hasta dos veces el alcance del potencial debido a que su contribución es de largo rango (se utilizan para el cálculo derivadas segundas del potencial), pero suficientemente lejos de los bordes periódicos y de la zona rígida. El defecto se ubica en el centro de la circunferencia superficial. Para cada átomo de la semiesfera se obtuvieron las frecuencias de vibración en los casos del cristal con y sin defecto puntual, de donde resultaron las respectivas contribuciones a la entropía de formación. En el caso de defectos puntuales en volumen Fernández y col. [75] calcularon la entropía S para regiones esféricas inscriptas en la zona libre del cristalito y la graficaron en función del número de átomos n , (creciente con el radio) obteniendo una dependencia lineal. Con el fin de observar si es posible o no tener dicho comportamiento en el caso de defectos puntuales en superficie, se graficó la entropía de formación en función de n para cada caso. Esta dependencia lineal no se encontró para todas las superficies.

Se realizaron entonces los cálculos sobre todos los átomos del cristalito indicado con P en la figura 4.8, incluyendo átomos de las zonas vecinas periódicas. Los bloques

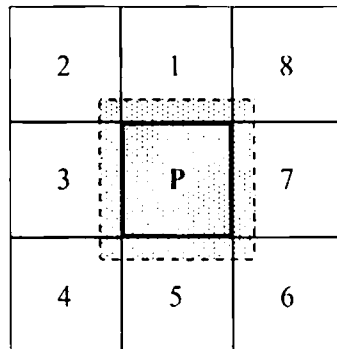


Figura 4.8 Vecinos periódicos

vecinos se construyen a fin de evitar efectos de borde, utilizando vectores de traslación. Conocidas las posiciones atómicas de los átomos periódicos se puede obtener la matriz de constantes de fuerzas (apéndice 4) y con esto las frecuencias de vibración de todos los átomos del cristalito de simulación. Para los átomos de los bordes sólo es necesario conocer las posiciones de los átomos ubicados a una distancia correspondiente hasta dos veces el alcance del potencial, limitada por una línea punteada en la figura 4.8. Los resultados obtenidos de esta manera no dependen del tamaño del cristalito “P”.

En la tabla 4-III se reportan las energías y entropías de formación de defectos puntuales en superficies para las posiciones de equilibrio ya mostradas en las figuras 4.6 y 4.7.

Tabla 4-III: Energías de formación E_f (eV) y entropías de formación S_f (k_B).

En la primera columna, A y B representan posiciones de equilibrio de las figuras 4.6 y 4.7 y los números indican las capas.

		(0001)		(10 $\bar{1}$ 0)c		(1 $\bar{2}$ 10)		(10 $\bar{1}$ 0)s	
		E_f	S_f	E_f	S_f	E_f	S_f	E_f	S_f
Zr									
Adátomo	A	1.11	4.68	0.64	2.18	0.39	0.48	≤-0.01	0.41
	B			0.68	1.58				
Vacancia	1	0.87	2.55	0.46	1.50	0.41	0.77	0.09	0.69
	2	1.79	4.93	1.24	4.02	-		-	
	3	1.74	4.10	-		-		-	
	4	1.74	4.11	1.76	4.52	1.73	3.73	1.74	2.84
Zr (OJ)									
Adátomo	A	1.08	0.93	0.65	1.77	0.41	0.55	0.02	-1.99
	B			0.68	2.60				
Vacancia	1	0.92	0.74	0.53	0.56	0.40	0.24	0.08	0.22
	2	1.92	1.95	1.30	1.18	-		-	
	3	1.86	1.62	1.94	1.99	1.92	2.01	-	
	4	1.86	1.61	1.88	1.82	1.86	1.66	1.88	2.32
Ti									
Adátomo	A	1.08	2.15	0.62	1.35	0.33	0.57	≤-0.04	0.83
	B			0.70	3.08				
Vacancia	1	0.85	0.89	0.44	0.63	0.34	0.90	0.04	-0.11
	2	1.63	2.41	1.18	2.48	-		-	
	3	1.51	1.67	-		-		-	
	4	1.51	1.62	1.56	1.94	1.51	2.10	1.53	2.80

Los guiones indicados en la tabla corresponden a posiciones inestables de la vacancia (analizado a continuación). Tanto para el adátomo como para la vacancia

ubicada en la primera capa se observa que la energía de formación disminuye con la densidad superficial. En las superficies (0001) y $(10\bar{1}0)_c$ los valores de energía de formación de adátomos son mayores que para vacancias, mientras que en la superficie $(1\bar{2}10)$ los valores son similares y en la superficie $(10\bar{1}0)_s$ son menores, aunque muy pequeños para ambos defectos. Precisamente este último resultado indica la tendencia a generar superficie con terminación “c”, de menor energía. Esto vale para ambos defectos, pues si se agregan vacancias en la superficie de terminación “s” queda expuesta la terminación “c”, y si se agregan adátomos se genera la terminación “c”. Los valores de energía y entropía de formación de vacancias calculados para el volumen son $E_f(S_f)$ 1.74 eV ($4.15 k_B$) para Zr [64], 1.86 eV ($1.65 k_B$) para Zr (OJ) [73] y 1.51 eV ($1.39 k_B$) para Ti [63]. Mientras que para las superficies, la energía de formación de vacancias se aproxima a este valor en la cuarta capa, no ocurre lo mismo con la entropía debido a que la contribución de los vecinos es de largo rango [76]. Por esto en la tabla 4-III se observa que los valores de energías de formación convergen rápidamente con la distancia a la superficie, mientras que los de entropía de formación fluctúan un poco, la convergencia se obtiene aproximadamente en la octava capa.

Pasamos ahora a la descripción de las posiciones inestables. La minimización de la energía, realizada por el método de los gradientes conjugados, da como resultado una configuración de fuerza nula sobre cada átomo, correspondiendo a un punto estacionario de la energía configuracional. Si esta configuración corresponde a un mínimo local, cualquier desplazamiento del sistema resultará en un aumento de la energía. Si en cambio se trata de un punto de ensilladura existen una o más direcciones en el espacio configuracional en las que el sistema disminuye su energía al apartarse del mismo. Dichas direcciones inestables corresponden a los autovectores de frecuencia imaginaria de la matriz dinámica $\underline{D}$ (Apéndice 4) y pueden revelarse mediante un análisis de modos de vibración.

La vacancia es estable en todas las capas salvo en la tercera de la superficie $(10\bar{1}0)_c$ y en la segunda y tercera de las superficies $(1\bar{2}10)$ y $(10\bar{1}0)_s$. En el Zr (OJ) se encontró que para la terminación “s” la situación es la misma, mientras que para la superficie $(1\bar{2}10)$ la vacancia es inestable sólo en la segunda capa y es estable en todas las capas de la terminación “c”. La inestabilidad se revela de dos maneras, o por la

transición espontánea de la vacancia hacia la superficie o por el análisis de los modos vibracionales de la configuración cuando el defecto está en una dada posición. Por ejemplo en la figura 4.9 para la configuración de vacancia en el 3° plano de la superficie $(10\bar{1}0)s$ se encontró una frecuencia baja e imaginaria ($\omega^2 = -0.00028$) donde los átomos 1 y 2 vibran en fase en la dirección y , con amplitud 0.47, y en contrafase en la dirección z , con amplitud 0.45.

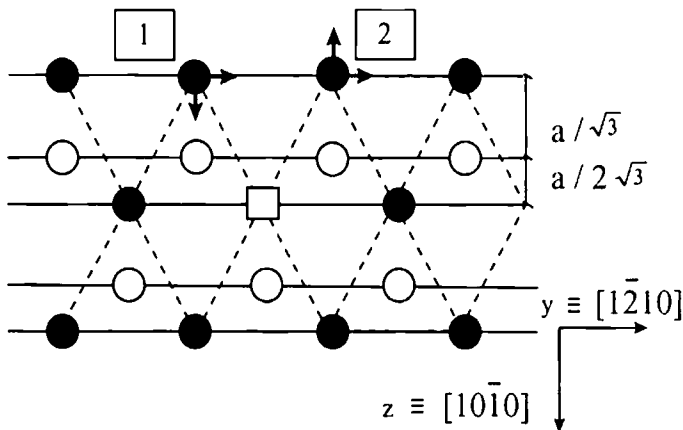


Figura 4.9: Modos vibracionales, Zr superficie $(10\bar{1}0)s$

4.2.2 Energía y entropía de migración

La energía de migración de un defecto corresponde a la mínima barrera que debe sobrepasar para alcanzar otra configuración de equilibrio desplazada de la configuración de partida, también de equilibrio. En el caso de la migración de la vacancia consiste en intercambiar posiciones con los vecinos (Fig.4.10). Tomando como configuración de partida una red en equilibrio con una vacancia ubicada en r_A , y como configuración

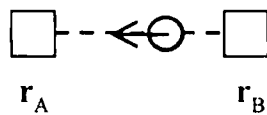


Figura 4.10: Migración de la vacancia

final la red con la vacancia ubicada en la posición de algún sitio vecino r_B , el proceso de transformación de una configuración a otra puede pensarse como la migración del átomo ubicado en esta última posición hacia r_A . Para determinar el máximo de la barrera de energía para este salto partimos de una red perfecta con dos vacancias en r_A y

$\mathbf{r}_B$ y un intersticial ubicado en $\alpha (\mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A) + \mathbf{r}_A$ con $0 \leq \alpha \leq 1$. De esta manera la configuración inicial es la que se obtiene de relajar la configuración correspondiente a $\alpha = 0$ y la final, a $\alpha = 1$. Luego se minimiza la energía de las configuraciones determinadas por α imponiendo que la fuerza sobre el átomo que salta tenga componente nula en la dirección del salto (minimización sobre un hiperplano), de manera de impedir el desplazamiento del átomo hacia la vacancia más próxima. El máximo de la barrera obtenida en función de α corresponde al punto de ensilladura. La diferencia entre la energía configuracional en el máximo de la barrera y en la posición inicial (o final) de equilibrio da la energía de migración de la vacancia. Si la geometría del salto no puede ser predicha a priori, este método da eventualmente una configuración aproximada a la del punto de ensilladura. La migración también puede ocurrir por los denominados saltos múltiples, donde intervienen más de un átomo. En éstos la vacancia es ocupada por un átomo que deja libre su posición que a su vez es ocupada por otro átomo.

En el caso de adátomos la barrera asociada al salto se obtiene procediendo en analogía a lo hecho para vacancias, esto es, minimizando la energía a lo largo de la coordenada de reacción. La migración ocurre por dos mecanismos, salto directo y salto de intercambio. En este último el adátomo ocupa el sitio de un átomo de la superficie que es a su vez desplazado hacia un sitio de equilibrio de adátomo. Estos saltos de intercambio pueden requerir menor energía de migración que los saltos simples. De esta manera los saltos de intercambio permiten que la difusión de adátomos tenga carácter bidimensional ya que como se verá más adelante, los saltos simples cortos sólo conducen, en algunos casos, a un proceso unidimensional [35].

La expresión utilizada para la energía de migración para ambos defectos puntuales es:

$$E_m^{def} = E_{ens}^{def} - E_{eq}^{def} \quad (4.5)$$

donde E_m^{def} es la energía de migración del defecto, E_{ens}^{def} es la energía del defecto en el punto de ensilladura, y E_{eq}^{def} es la energía del defecto en la posición de equilibrio.

La entropía de migración, para ambos defectos, está dada por:

$$S_m = k \ln \left[\frac{\prod_{\alpha=1}^{3N-1} \omega_{\alpha}^0}{\prod_{\alpha=1}^{3N-1} \omega_{\alpha}^1} \right]$$

(4.6)

donde ω_{α} son las frecuencias de Einstein calculadas según lo explicado para entropías de formación, habiéndose eliminado el modo correspondiente a la dirección de salto tanto en la posición de equilibrio (0) como en la de ensilladura (1).

Los resultados para energías de migración de adátomos se detallan en la tabla 4-IV con los saltos descritos en la figura 4.11 para las superficies (0001) y (10 $\bar{1}$ 0)c y en la figura 4.12 para las restantes superficies. Por razones que se explicarán en (4.3.2) sólo se incluyen las entropías de migración para las superficies (1 $\bar{2}$ 10) y (10 $\bar{1}$ 0)s.

Tabla 4-IV: Energías y entropías de migración de adátomos, E_m (eV) y S_m (k_B). Los números se refieren a los saltos de las figuras 4.11 y 4.12; el asterisco al proceso de intercambio.

Salto		(0001)	(10 $\bar{1}$ 0)c	(1 $\bar{2}$ 10)		(10 $\bar{1}$ 0)s	
		E_m	E_m	E_m	S_m	E_m	S_m
Zr	1	0.02	0.07	0.20	1.37	0.35	0.82
	2	~ 0	~ 0	0.59*	(1.37)	1.62	3.57
	3		0.02			0.49*	(0.82)
	4		0.71*				
	5		0.84				
Ti	1	0.06	0.08	0.21	1.25	0.38	1.68
	2			0.56*	(1.25)	0.72	4.65
	3		~ 0			0.49*	(1.68)
	4		0.79*				
	5		0.82				

Debido a las diferencias entre los sitios de equilibrio de los dos materiales, los saltos no son iguales. En la superficie basal del Ti los saltos ocurren entre centros de triángulos vecinos. El salto 2 de la superficie (10 $\bar{1}$ 0)c no ocurre en el caso de Ti. Para los mecanismos de intercambio no se determinó con precisión la configuración de punto de ensilladura y esto afecta principalmente los resultados de la entropía de migración. Estas (valores entre paréntesis) se estimaron utilizando los valores de los saltos de menor energía.

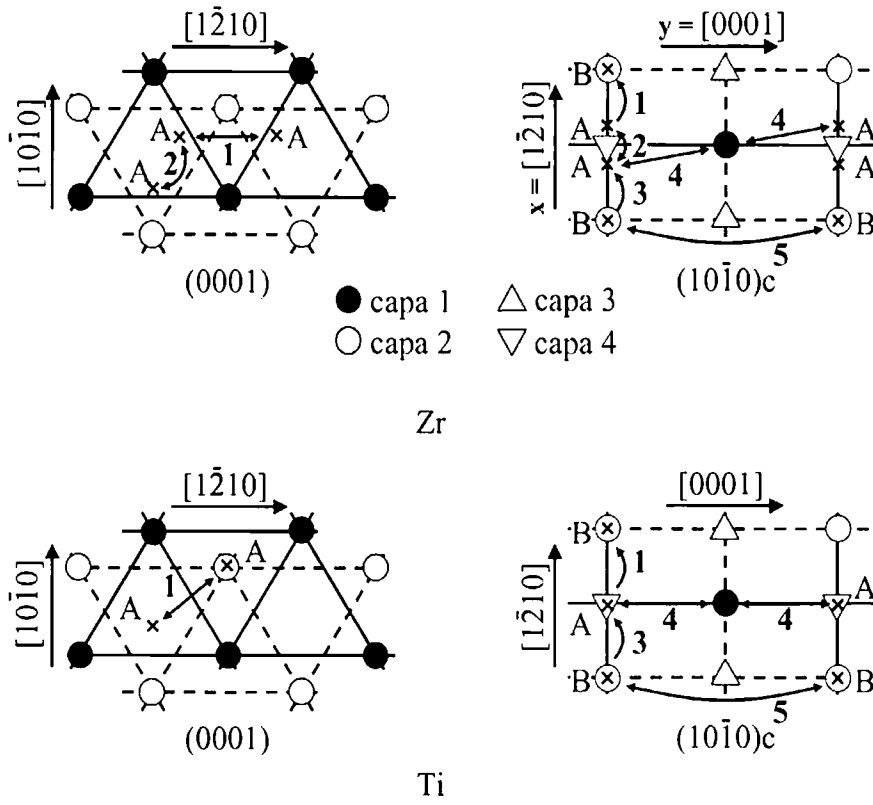


Figura 4.11: Migración de adátomos, sitios de equilibrio marcados con cruz

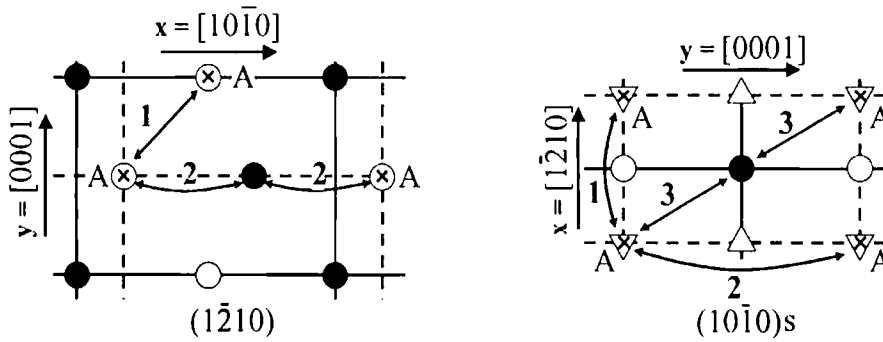


Figura 4.12: Migración de adátomos, sitios de equilibrio marcados con cruz

La migración del adátomo es bidimensional e isotrópica para la superficie (0001) en ambos materiales. Para las otras superficies los bajos valores de energías de migración llevan al adátomo a migrar por canales conectados mediante saltos de energías más altas.

Los resultados para la migración de vacancias en el mismo plano y entre distintos planos se detallan en la tabla 4-V para Zr y en la tabla 4-VI para Ti. Para visualizar los saltos entre capas se esquematizan las secciones transversales de las

superficies $(10\bar{1}0)c$, $(\bar{1}2\bar{1}0)$ y $(10\bar{1}0)s$ (Fig.4.13 a, b, y c) y la sección paralela a la superficie $(\bar{1}2\bar{1}0)$ en la figura 4.13 (d). Los sitios se denominan por un número, que indica la capa, y una letra, que indica la sub-red. Los sitios k' , $\underline{k}$ y k^* son equivalentes a k pero desplazados a lo largo de las direcciones x , y , y $x+y$ respectivamente. En el volumen los saltos en el mismo plano y en distintos planos tienen respectivamente energías de migración (entropías de migración) para Ti: 0.48 eV ($1.5 k_B$) y 0.51 eV ($3.9 k_B$), y para Zr: 0.59 eV ($5.9 k_B$) y 0.57 eV ($5.45 k_B$) [64, 69 y 63]. Las entropías de los saltos múltiples no se han podido precisar con exactitud y se indican con asterisco en las tablas 4-V y 4-VI.

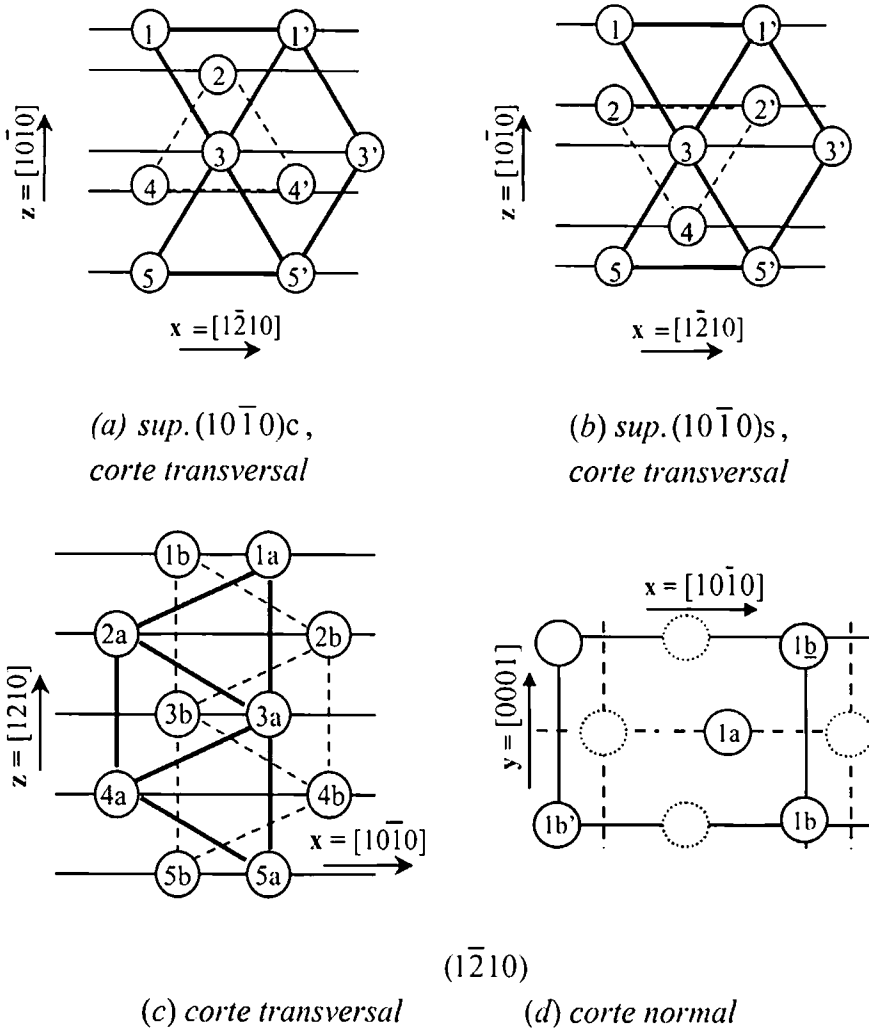


Figura 4.13 Celdas periódicas

Tabla 4-V: Energía de migración E_m (eV) y entropía S_m (k_B) de vacancias en Zr. Saltos simples entre la capa i y la capa j se indican como (i, j) ; saltos dobles por tripletes, ej. (1b,3b,5b) corresponde al salto en la sub-red b de la capa 1 a la capa 5 a través de la vacancia ubicada en la posición inestable de la capa 3. Ver figura 4.13 y el texto para más detalles.

(0001)			(10 $\bar{1}$ 0)c			(1 $\bar{2}$ 10)			(10 $\bar{1}$ 0)s		
Salto	E_m	S_m	Salto	E_m	S_m	Salto	E_m	S_m	Salto	E_m	S_m
(1,1)	0.44	4.38	(1,1')	0.58	3.78	(1a,1b)	0.35	2.10	(1,1')	0.38	0.44
(1,2)	1.02	4.43	(1, $\underline{1}$)	1.75	3.31	(1a,1b')	1.22	7.69	(1,1*)	0.85	2.73
(2,1)	0.09	2.48	(1,2)	0.88	3.96	(1a, $\underline{1a}$)	1.45	2.37	(1, $\underline{1}$)	0.73	2.43
(2,2)	0.47	4.89	(2,1)	0.10	1.78	(4a,4b)	0.57	3.99	(4,4')	0.31	2.80
(2,3)	0.55	5.76	(2,2')	0.44	3.54	(5a,5b)	0.59	4.95	(4,5)	0.57	5.05
(3,2)	0.61	6.58	(2,4)	0.69	4.39	(1b,2a, $\underline{1b}$)	1.19	*	(5,4)	0.61	4.22
(3,3)	0.56	5.46	(4,2)	0.17	3.90	(1b,2b,1b')	1.24	*	(5,5')	0.55	3.75
(3,4)	0.59	5.97	(4,4')	0.54	4.78	(1b,3b,5b)	1.75	*	(1,2, $\underline{1}$)	0.71	*
(4,4)	0.57	5.45	(4,5)	0.57	4.85	(5b,3b,1b)	0.42	*	(1,3,1')	1.56	*
(4,5)	0.59	5.91	(5,4)	0.60	5.16	(1b,2b,4b)	1.60	*	(1,2,4)	1.60	*
(5,5)	0.57	5.45	(5,5')	0.58	3.80	(4b,2b,1b)	0.27	*	(4,2,1)	0.10	*
(5,4)	0.59	5.90	(1,3,1')	1.32	*	(1b,2a,4a)	1.65	*	(1,3,5)	1.84	*
			(1,3,4)	1.77	*	(4a,2a,1b)	0.23	*	(5,3,1)	0.20	*
			(4,3,1)	0.47	*	(1b,3b,4b)	1.84	*			
			(1,3,5)	1.79	*	(4b,3b,1b)	0.52	*			
			(5,3,1)	0.51	*	(1b,3b,4a)	1.87	*			
						(4a,3b,1b)	0.54	*			

Tabla 4-VI: Energía E_m (eV) de migración y entropía S_m (k_B) de vacancias en Ti.

Para los saltos simples y dobles se emplea la misma notación que la tabla 4-V.

(0001)			(10 $\bar{1}$ 0)c			(1 $\bar{2}$ 10)			(10 $\bar{1}$ 0)s		
Salto	E_m	S_m	Salto	E_m	S_m	Salto	E_m	S_m	Salto	E_m	S_m
(1,1)	0.45	3.98	(1,1')	0.60	1.71	(1a,1b)	0.35	1.92	(1,1')	0.40	2.58
(1,2)	0.84	2.44	(1, $\bar{1}$)	1.81	1.88	(1a,1b')	1.21	3.09	(1,1*)	0.71	2.53
(2,1)	0.06	1.28	(1,2)	0.82	2.25	(1a,1a)	1.45	2.02	(1, $\bar{1}$)	0.63	4.05
(2,2)	0.39	3.78	(2,1)	0.08	0.33	(4a,4b)	0.48	1.86	(4,4')	0.28	4.53
(2,3)	0.41	1.85	(2,2')	0.37	3.17	(5a,5b)	0.49	3.92	(4,5)	0.45	3.62
(3,2)	0.53	2.58	(2,4)	0.55	2.31	(1b,2a,1b)	1.72	*	(5,4)	0.49	5.55
(3,3)	0.50	4.22	(4,2)	0.17	2.38	(1b,2b,1b')	0.61	*	(5,5')	0.45	4.99
(3,4)	0.48	1.56	(4,4')	0.46	5.22	(1b,3b,5b)	1.59	*	(1,2, $\bar{1}$)	0.70	*
(4,4)	0.51	3.94	(4,5)	0.45	2.17	(5b,3b,1b)	0.43	*	(1,3,1')	1.48	*
(4,5)	0.48	1.51	(5,4)	0.50	2.77	(1b,2b,4b)	1.41	*	(1,2,4)	1.49	*
(5,5)	0.51	3.90	(5,5')	0.50	3.92	(4b,2b,1b)	0.24	*	(4,2,1)	0.06	*
(5,4)	0.48	1.51	(1,3,1')	1.15	*	(1b,2a,4a)	1.36	*	(1,3,5)	1.54	*
			(1,3,4)	1.49	*	(4a,2a,1b)	0.20	*	(5,3,1)	0.07	*
			(4,3,1)	0.37	*	(1b,3b,4b)	1.59	*			
			(1,3,5)	1.46	*	(4b,3b,1b)	0.47	*			
			(5,3,1)	0.41	*	(1b,3b,4a)	1.56	*			
						(4a,3b,1b)	0.41	*			

En la superficie basal los resultados muestran que la vacancia sólo migra por saltos simples entre primeros vecinos tanto de la misma capa como de capas adyacentes. En las otras superficies la migración tiene lugar por saltos simples y dobles, involucrando sitios donde la vacancia es inestable.

Finalmente los resultados indican que las superficies actúan como sumideros de vacancias, requiriendo elevadas energías para emitirlas y bajas para absorberlas.

4.3 Difusión en superficies libres

Para la difusión del trazador por mecanismo de vacancias o adátomos, de acuerdo a la teoría del camino aleatorio, se considera una celda unitaria de N_C sitios no equivalentes. O sea uno por plano para las superficies $(10\bar{1}0)_c$ y $(10\bar{1}0)_s$ y dos por plano para las superficies (0001) y $(1\bar{2}10)$ (ver figuras 4.11 y 4.12). La difusividad del trazador se calcula por la ecuación (2.28), la expresión es similar a la empleada para el volumen con la única particularidad que N_C crece con el número de planos atómicos superficiales considerados. El programa calcula todas las probabilidades de salto con todas las posibles configuraciones de salto del defecto, necesita para esto las energías y entropías de formación y migración, las coordenadas del salto y las frecuencias de intento. Se considera al defecto moviéndose en una zona de dimensiones variables. Los bordes de esa zona pueden ser “abiertos” (el defecto sale y no puede volver a reingresar) o “cerrados” (el defecto no puede salir). Si la zona elegida es suficientemente grande los resultados no van a depender del tipo de borde elegido, y además los resultados convergen.

4.3.1 Mecanismo de vacancias

Para tener una medida de la difusión superficial se calcularon los coeficientes de difusión D_{xx} y D_{yy} en función del número de planos n para todas las superficies. Por otra parte la consistencia con un mecanismo superficial demanda que a partir de un cierto N_C (o planos), se cumpla $N_C \cdot D = cte$, o sea, no haya contribución sustancial de los saltos más internos. Esto da una medida de la profundidad a la que se extiende la superficie e implica que la difusividad se vuelve inversamente proporcional al espesor superficial considerado.

Estos cálculos se realizaron para un rango de temperaturas entre 500 y 1000K. La figura 4.14 muestra los resultados obtenidos, de $D_{uu} N_c$ vs. n , para Ti y Zr en la

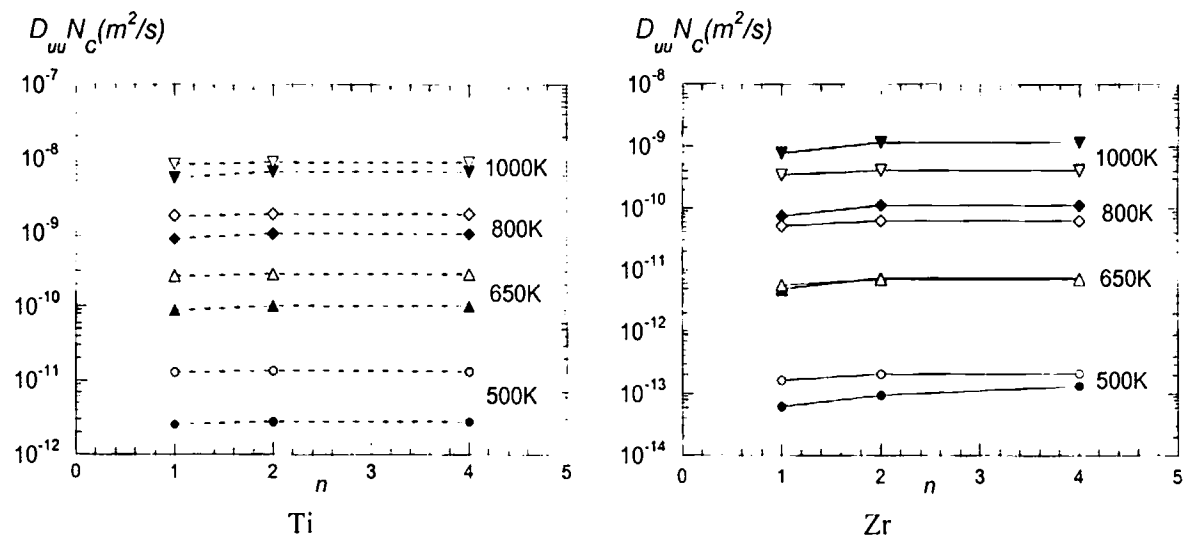


Figura 4.14: Componentes del tensor de difusión, superficie $(10\bar{1}0)s$
En negro componente xx y en blanco yy

superficie $(10\bar{1}0)s$ a distintas temperaturas (las direcciones x e y coinciden con las de la figura 4.7). Ya que la convergencia mejora con la temperatura, se eligió entonces 1000K para representar la difusividad en función del número de planos. La tabla 4-VII contiene los valores de $D_{uu} N_c$ correspondientes a cada plano para esta última temperatura.

Tabla 4-VII Coeficientes de difusión en función del número de capas ($m^2 / seg.$)

T = 1000K		Ti		Zr	
	n	$D_{xx} Nc$	$D_{yy} Nc$	$D_{xx} Nc$	$D_{yy} Nc$
(0001)	1	$2.63 \cdot 10^{-11}$	$2.63 \cdot 10^{-11}$	$1.45 \cdot 10^{-10}$	$1.45 \cdot 10^{-10}$
	2	$2.64 \cdot 10^{-11}$	$2.64 \cdot 10^{-11}$	$1.47 \cdot 10^{-10}$	$1.47 \cdot 10^{-10}$
	3	$2.65 \cdot 10^{-11}$	$2.65 \cdot 10^{-11}$	$1.47 \cdot 10^{-10}$	$1.47 \cdot 10^{-10}$
$(10\bar{1}0)c$	1	$1.83 \cdot 10^{-16}$	$1.31 \cdot 10^{-12}$	$2.52 \cdot 10^{-16}$	$9.83 \cdot 10^{-13}$
	2	$5.09 \cdot 10^{-12}$	$1.94 \cdot 10^{-11}$	$6.78 \cdot 10^{-12}$	$2.72 \cdot 10^{-11}$
	4	$5.16 \cdot 10^{-12}$	$2.00 \cdot 10^{-11}$	$6.83 \cdot 10^{-12}$	$2.78 \cdot 10^{-11}$
$(1\bar{2}10)$	1	$2.02 \cdot 10^{-11}$	$3.80 \cdot 10^{-11}$	$8.11 \cdot 10^{-12}$	$1.58 \cdot 10^{-11}$
	2	$4.06 \cdot 10^{-10}$	$5.52 \cdot 10^{-10}$	$1.47 \cdot 10^{-11}$	$2.46 \cdot 10^{-11}$
	4	$4.06 \cdot 10^{-10}$	$5.53 \cdot 10^{-10}$	$1.53 \cdot 10^{-11}$	$2.46 \cdot 10^{-11}$
	5	$3.98 \cdot 10^{-10}$	$4.51 \cdot 10^{-10}$	$1.53 \cdot 10^{-11}$	$2.37 \cdot 10^{-11}$
	6	$3.96 \cdot 10^{-10}$	$4.51 \cdot 10^{-10}$	$1.52 \cdot 10^{-11}$	$2.22 \cdot 10^{-11}$
	7	$4.17 \cdot 10^{-10}$	$4.62 \cdot 10^{-10}$	$1.46 \cdot 10^{-11}$	$2.11 \cdot 10^{-11}$
	8	$3.96 \cdot 10^{-10}$	$4.48 \cdot 10^{-10}$	$1.47 \cdot 10^{-11}$	$2.10 \cdot 10^{-11}$
$(10\bar{1}0)s$	1	$5.50 \cdot 10^{-9}$	$8.36 \cdot 10^{-9}$	$7.68 \cdot 10^{-10}$	$3.44 \cdot 10^{-10}$
	2	$6.69 \cdot 10^{-9}$	$8.96 \cdot 10^{-9}$	$1.15 \cdot 10^{-9}$	$4.07 \cdot 10^{-10}$
	4	$6.69 \cdot 10^{-9}$	$8.96 \cdot 10^{-9}$	$1.15 \cdot 10^{-9}$	$4.07 \cdot 10^{-10}$

Para la superficie (0001) se observa que el valor constante comienza a partir del primer plano, para las superficies $(10\bar{1}0)_c$ y $(10\bar{1}0)_s$ a partir del segundo y para la superficie $(1\bar{2}10)$ la convergencia es algo más lenta y con oscilaciones.

Una vez conocido el número de planos necesario para lograr el valor constante, se calcularon los coeficientes de difusión y los factores de correlación para un rango de temperaturas entre 500 y 1100K (tabla 4-VIII). En Ti, para la superficie $(1\bar{2}10)$ se hicieron dos cálculos ya que se estimó la entropía de migración de los saltos dobles por los valores correspondientes a los saltos basal y extrabasal de volumen $1.51k_B$ y $3.94k_B$ respectivamente (los que se reportaron en la primera y segunda línea para cada temperatura). De este modo se tiene una idea de la sensibilidad de los cálculos a este parámetro y por lo tanto de la incerteza de los resultados. Para el Zr se tomó $S_m = 6.0 k_B$ ya que los cálculos estimando la entropía de migración como en Ti dieron una diferencia menor a un 10 %. Para las demás superficies la diferencia es despreciable. El factor de correlación total calculado según la ecuación (2.31) se representa en la figura 4.15. Notamos que algunos factores de correlación son considerablemente más bajos que los del volumen [77]. Para la superficie basal la migración es isotrópica y se observa poca dependencia del factor de correlación con la temperatura. Para las superficies $(10\bar{1}0)_c$ y $(10\bar{1}0)_s$ la vacancia migra, a bajas temperaturas, predominantemente en dirección $x=[1\bar{2}10]$, la contribución de los saltos en dirección $y=[0001]$ aumenta con la temperatura. Esto se ve reflejado en los factores de correlación total, mayores en la dirección y , baja correlación (cerca de 1 en la superficie $(10\bar{1}0)_c$) y pequeños en dirección x , alta correlación. Los valores de la superficie $(1\bar{2}10)$ para Ti se calcularon con $S_m = 1.51k_B$ y los correspondientes a $S_m = 3.94k_B$ son 2 a 3 veces mayores. Además se observa que en Ti la dependencia con la temperatura es lineal (en un gráfico de Arrhenius) mientras que no lo es en Zr. Los factores de correlación son bajos en ambas direcciones, aunque menores en la dirección y (ver figura 4.15), esto se debe a que la vacancia migra en esta dirección (si bien hace un camino de zig-zag en la dirección x el movimiento neto es nulo). La relación entre los factores de correlación y los coeficientes de difusión no es directa sino que depende también de las energías de activación.

Tabla 4-VIII Coeficientes de difusión (m^2/s) y factores de correlación en función de la temperatura para mecanismo de vacancias en superficies.

(0001)

	Ti		Zr	
T (K)	$D_{xx}=D_{yy}$	$f_x=f_y$	$D_{xx}=D_{yy}$	$f_x=f_y$
500	$3.69 \cdot 10^{-18}$	0.56	$1.81 \cdot 10^{-17}$	0.56
650	$3.90 \cdot 10^{-15}$	0.56	$2.02 \cdot 10^{-14}$	0.56
800	$3.03 \cdot 10^{-13}$	0.56	$1.62 \cdot 10^{-12}$	0.56
1000	$1.32 \cdot 10^{-11}$	0.56	$7.27 \cdot 10^{-11}$	0.56

(10 $\bar{1}$ 0)c

	Ti				Zr			
T (K)	D_{xx}	D_{yy}	f_x	f_y	D_{xx}	D_{yy}	f_x	f_y
500	$4.53 \cdot 10^{-18}$	$8.65 \cdot 10^{-19}$	0.07	0.65	$1.30 \cdot 10^{-17}$	$6.52 \cdot 10^{-19}$	0.03	0.65
800	$1.15 \cdot 10^{-13}$	$4.77 \cdot 10^{-14}$	0.20	0.62	$3.44 \cdot 10^{-13}$	$7.34 \cdot 10^{-14}$	0.09	0.62
900	$8.00 \cdot 10^{-13}$	$3.63 \cdot 10^{-13}$	0.26	0.62	$2.38 \cdot 10^{-12}$	$6.31 \cdot 10^{-13}$	0.12	0.61
1000	$3.85 \cdot 10^{-12}$	$1.85 \cdot 10^{-12}$	0.31	0.62	$1.13 \cdot 10^{-11}$	$3.53 \cdot 10^{-12}$	0.15	0.60
1100	$1.41 \cdot 10^{-11}$	$7.03 \cdot 10^{-12}$	0.35	0.62	$4.09 \cdot 10^{-11}$	$1.45 \cdot 10^{-11}$	0.18	0.60

(12 $\bar{1}$ 0)

	Ti ($S_m = 1.51 / 3.94$)				Zr			
T (K)	D_{xx}	D_{yy}	f_x	f_y	D_{xx}	D_{yy}	f_x	f_y
500	$1.22 \cdot 10^{-16}$	$1.98 \cdot 10^{-16}$	0.05	0.04	$1.94 \cdot 10^{-16}$	$3.58 \cdot 10^{-16}$	0.04	0.04
	$4.42 \cdot 10^{-16}$	$5.23 \cdot 10^{-16}$	0.18	0.13				
650	$1.63 \cdot 10^{-14}$	$2.28 \cdot 10^{-14}$	0.10	0.08	$1.16 \cdot 10^{-14}$	$2.13 \cdot 10^{-14}$	0.04	0.04
	$3.27 \cdot 10^{-14}$	$6.80 \cdot 10^{-14}$	0.21	0.24				
800	$3.95 \cdot 10^{-13}$	$4.90 \cdot 10^{-13}$	0.17	0.12	$1.83 \cdot 10^{-13}$	$3.28 \cdot 10^{-13}$	0.05	0.05
	$7.59 \cdot 10^{-13}$	$1.44 \cdot 10^{-12}$	0.32	0.36				
900	$1.89 \cdot 10^{-12}$	$2.20 \cdot 10^{-12}$	0.22	0.15	$9.36 \cdot 10^{-13}$	$1.65 \cdot 10^{-12}$	0.08	0.07
	$3.47 \cdot 10^{-12}$	$6.26 \cdot 10^{-12}$	0.40	0.43				
1000	$6.70 \cdot 10^{-12}$	$7.40 \cdot 10^{-12}$	0.26	0.18	$4.26 \cdot 10^{-12}$	$7.19 \cdot 10^{-12}$	0.13	0.12
	$1.17 \cdot 10^{-11}$	$2.02 \cdot 10^{-11}$	0.46	0.50				
1100	$1.90 \cdot 10^{-11}$	$2.02 \cdot 10^{-11}$	0.31	0.21	$1.63 \cdot 10^{-11}$	$2.59 \cdot 10^{-11}$	0.21	0.19
	$3.15 \cdot 10^{-11}$	$5.25 \cdot 10^{-11}$	0.51	0.56				

(10 $\bar{1}$ 0)s

T (K)	Ti				Zr			
	D_{xx}	D_{yy}	f_x	f_y	D_{xx}	D_{yy}	f_x	f_y
500	$8.20 \cdot 10^{-12}$	$3.24 \cdot 10^{-12}$	0.15	0.92	$1.04 \cdot 10^{-13}$	$4.68 \cdot 10^{-14}$	0.04	0.97
650	-	-	-	-	$3.56 \cdot 10^{-12}$	$3.72 \cdot 10^{-12}$	0.11	0.94
800	$1.06 \cdot 10^{-9}$	$1.09 \cdot 10^{-9}$	0.42	0.81	$3.14 \cdot 10^{-11}$	$5.59 \cdot 10^{-11}$	0.21	0.90
900	$2.57 \cdot 10^{-9}$	$3.21 \cdot 10^{-9}$	0.49	0.78	-	-	-	-
1000	$5.18 \cdot 10^{-9}$	$7.61 \cdot 10^{-9}$	0.55	0.76	$2.03 \cdot 10^{-10}$	$5.74 \cdot 10^{-10}$	0.35	0.84
1100	$9.19 \cdot 10^{-9}$	$1.54 \cdot 10^{-8}$	0.60	0.74	-	-	-	-

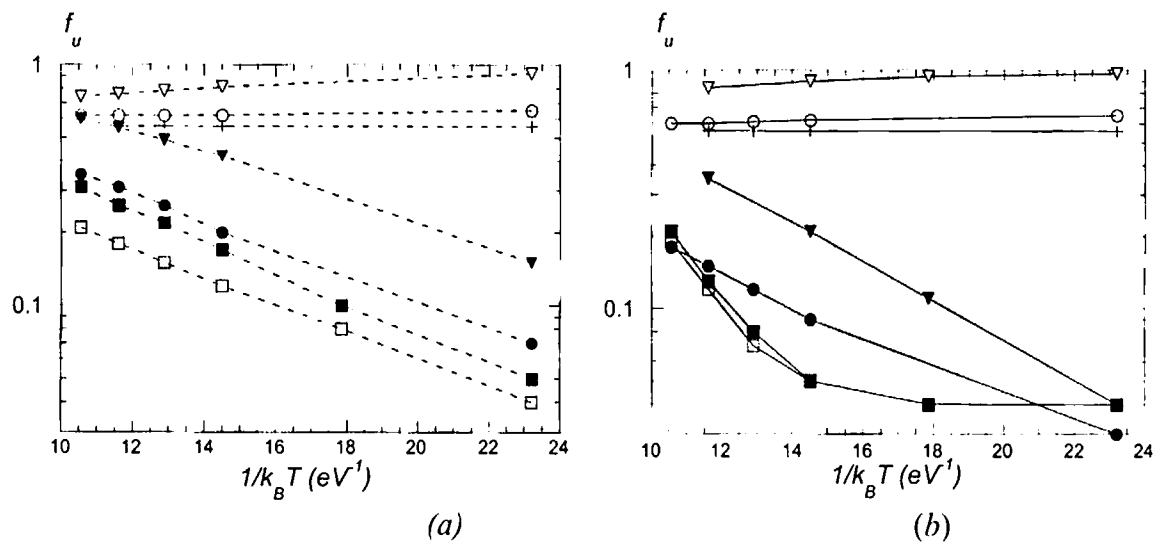


Figura 4.15: Factor de correlación total para difusión para vacancias en superficies.

Los símbolos corresponden a: + (0001), ● (10 $\bar{1}$ 0)c, ■ (1 $\bar{2}$ 10) y ▼ (10 $\bar{1}$ 0)s

(a) Ti, (b) Zr. Negro (blanco) se refiere al eje x (y)

Las difusividades también se representan en los gráficos de Arrhenius (figura 4.16). La comparación entre las superficies se hace mediante los $D_{uu}N_c$ dado que este parámetro representa el transporte total en la superficie.

En todos los casos se obtiene un comportamiento lineal salvo en la superficie (1 $\bar{2}$ 10) del Zr. En la tabla 4-IX se reportan los valores de las constantes de difusión, energía de activación Q y factor pre-exponencial D_0 , obtenidos por ajuste de los gráficos anteriores. En el caso de la superficie (1 $\bar{2}$ 10) en Zr, como el comportamiento no es lineal, se consideró una región de altas temperaturas (800K – 1100K) y una de bajas (500K – 800K).

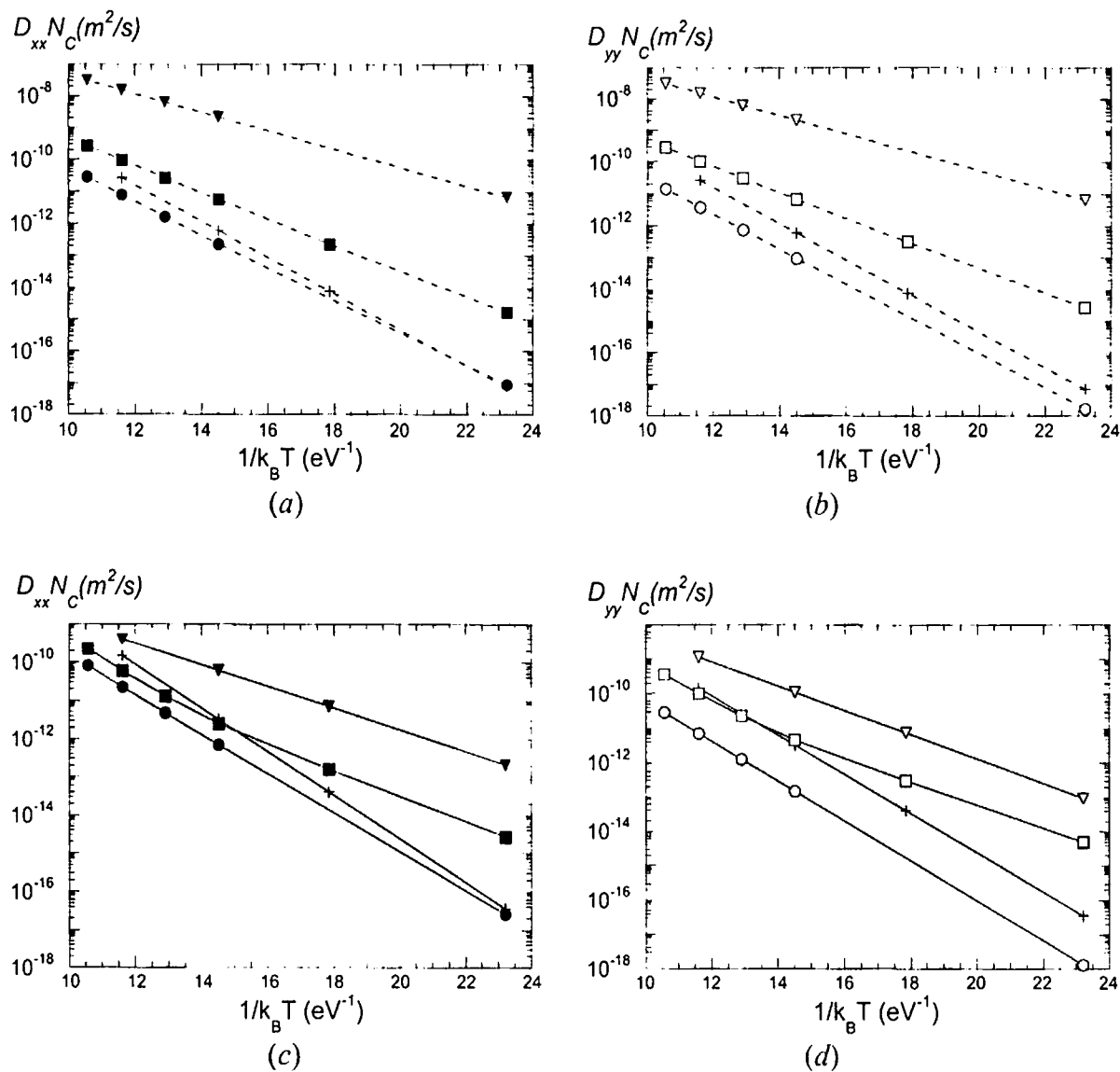


Figura 4.16: Componentes del tensor de difusión en función de la temperatura
Los símbolos corresponden a: + (0001), • (10 $\bar{1}$ 0)c, ■ (1 $\bar{2}$ 10) y ▽ (10 $\bar{1}$ 0)s
Negro x, blanco y. (a) y (b) Ti, (c) y (d) Zr

Tabla 4-IX Constantes de difusión (m^2/s) y energías de activación (eV)
para el mecanismo de vacancias en superficies.

		D_{0x}	Q_x	D_{0y}	Q_y
Ti	(0001)	$4.69 \cdot 10^{-5}$	1.30	$4.69 \cdot 10^{-5}$	1.30
	(10 $\bar{1}$ 0)c	$3.27 \cdot 10^{-6}$	1.18	$3.96 \cdot 10^{-6}$	1.26
	(1 $\bar{2}$ 10)	$(2.82 - 7.94) \cdot 10^{-7}$	0.91	$(3.73 - 5.79) \cdot 10^{-7}$	0.94
	(10 $\bar{1}$ 0)s	$3.28 \cdot 10^{-6}$	0.55	$1.80 \cdot 10^{-6}$	0.67
Zr	(0001)	$2.9 \cdot 10^{-4}$	1.31	$2.9 \cdot 10^{-4}$	1.31
	(10 $\bar{1}$ 0)c	$9.81 \cdot 10^{-6}$	1.18	$1.92 \cdot 10^{-5}$	1.34
	(1 $\bar{2}$ 10)	$1.53 \cdot 10^{-8}$	0.78	$2.67 \cdot 10^{-8}$	0.78
	(10 $\bar{1}$ 0)s	$2.35 \cdot 10^{-6}$	1.13	$2.70 \cdot 10^{-6}$	1.10
		$4.0 \cdot 10^{-7}$	0.65	$7.18 \cdot 10^{-6}$	0.81

De la figura 4.16 se observa que la difusión es más rápida en la superficie $(10\bar{1}0)_s$; siguen para Ti en orden decreciente las superficies: $(1\bar{2}10)$, (0001) y $(10\bar{1}0)_c$, mientras que para Zr a temperaturas bajas la secuencia es la misma y a temperaturas altas cambia a (0001) , $(1\bar{2}10)$ y $(10\bar{1}0)_c$.

Las energías de activación mostradas, por ejemplo para Zr en la tabla 4-IX, coinciden con las predichas sumando las energías de formación y migración de los saltos de menor energía. Trivialmente resulta así para la superficie basal dado la presencia de un único salto. Para la superficie $(10\bar{1}0)_c$ los valores obtenidos para las direcciones x e y son similares a los predichos por los saltos $(1,1')$ y $(1,2)-(2,1)$ (ver tablas 4.V y 4.VI). En la superficie $(1\bar{2}10)$ los valores obtenidos tanto en x como en y coinciden con el salto $(1a,1b)$ en el cual hay contribuciones sobre ambas direcciones. Finalmente para la superficie $(10\bar{1}0)_s$ los saltos relevantes son el $(1,\underline{1})$ y $(1,1')$ que presentan contribuciones sobre ambos ejes.

El cociente D_{yy} / D_{xx} en función de la temperatura se muestra en la figura 4.17. La difusión es anisotrópica, excepto claramente para la superficie basal. Por otra parte ambos materiales siguen la misma tendencia pero con diferentes valores de difusividades absolutas.

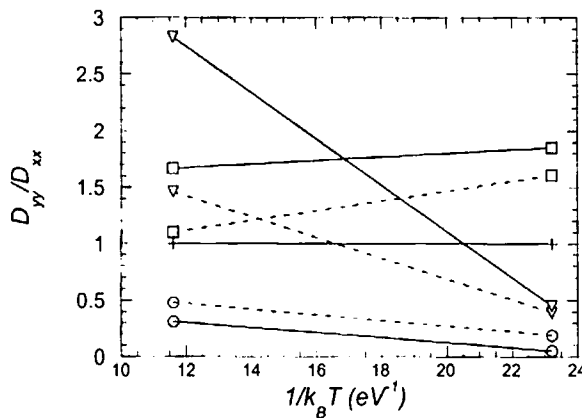


Figura 4.17: D_{yy} / D_{xx} . Los símbolos corresponden a:
 $+$ (0001) , o $(10\bar{1}0)_c$, $\equiv$ $(1\bar{2}10)$ y ∇ $(10\bar{1}0)_s$
 Línea punteada para Ti y llena para Zr

4.3.2 Mecanismo de adátomo

Para el mecanismo de adátomo, la ecuación (2.28) no se puede aplicar a las superficies (0001) y (10 $\bar{1}$ 0)c debido a los muy bajos valores de energías de migración (tabla 4-IV) que impiden la aproximación de camino aleatorio en el marco de mecanismos térmicamente activados. Para las restantes superficies se calcularon los coeficientes de difusión D_{xx} y D_{yy} y los factores de correlación f_x y f_y en el rango de temperaturas entre 500 y 1100K (tabla 4-X).

Tabla 4-X Coeficientes de difusión (m²/s) y factores de correlación en función de la temperatura

(1 $\bar{2}$ 10)	Ti				Zr			
T (K)	D_{xx}	D_{yy}	f_x	f_y	D_{xx}	D_{yy}	f_x	f_y
500	1.61 10 ⁻¹⁵	1.78 10 ⁻¹²	0.002	1.0	3.12 10 ⁻¹⁶	6.18 10 ⁻¹³	0.001	1.0
800	3.61 10 ⁻¹²	1.96 10 ⁻¹⁰	0.04	1.0	1.46 10 ⁻¹²	1.04 10 ⁻¹⁰	0.03	1.0
900	1.49 10 ⁻¹¹	4.67 10 ⁻¹⁰	0.06	1.0	6.91 10 ⁻¹²	2.69 10 ⁻¹⁰	0.05	1.0
1000	4.65 10 ⁻¹¹	9.37 10 ⁻¹⁰	0.09	1.0	2.39 10 ⁻¹¹	5.74 10 ⁻¹⁰	0.09	1.0
1100	1.17 10 ⁻¹⁰	1.66 10 ⁻⁹	0.13	1.0	6.59 10 ⁻¹¹	1.07 10 ⁻⁹	0.12	1.0

(10 $\bar{1}$ 0)s	Ti				Zr			
T (K)	D_{xx}	D_{yy}	f_x	f_y	D_{xx}	D_{yy}	f_x	f_y
500	3.71 10 ⁻¹⁰	7.59 10 ⁻¹¹	1.00	0.90	1.39 10 ⁻¹⁰	1.80 10 ⁻¹⁰	1.00	0.89
650	2.39 10 ⁻⁹	1.02 10 ⁻⁹	0.99	0.91	9.11 10 ⁻¹⁰	2.26 10 ⁻¹⁰	0.99	0.85
800	7.80 10 ⁻⁹	6.06 10 ⁻⁹	0.98	0.93	3.01 10 ⁻⁹	1.09 10 ⁻⁹	0.98	0.83
1000	2.20 10 ⁻⁸	3.20 10 ⁻⁸	0.98	0.96	8.65 10 ⁻⁹	4.28 10 ⁻⁹	0.97	0.80

La difusividad en función de la temperatura se muestran en la figura 4.18 y los factores de correlación en la figura 4.19. Las constantes de difusión se detallan en la tabla 4-XI.

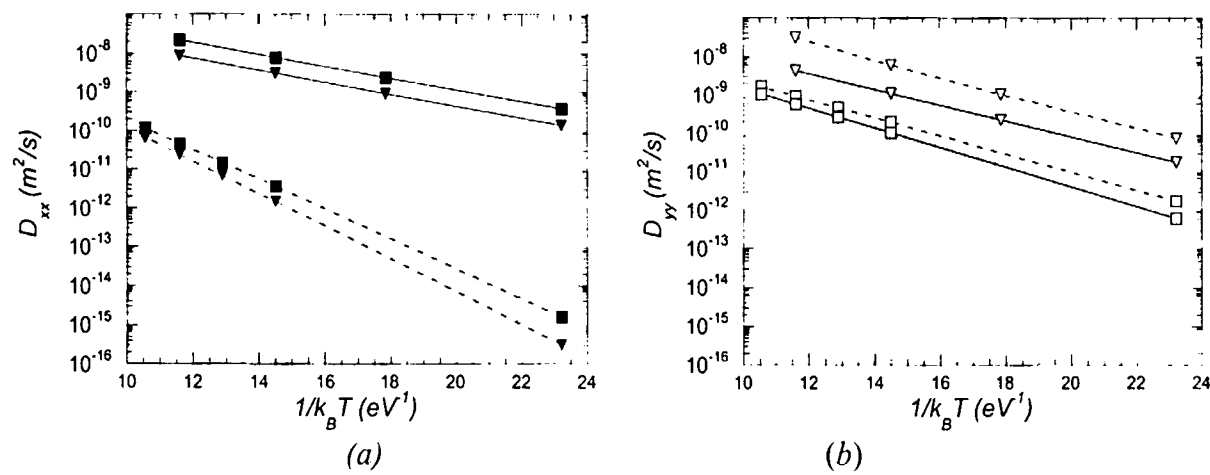


Figura 4.18: Componentes del tensor de difusión en función de la temperatura
Los cuadrados corresponden a la superficie $(1\bar{2}10)$ y los triángulos a la superficie $(10\bar{1}0)s$
Línea punteada para Ti y llena para Zr. (a) eje x, (b) eje y

Tabla 4-XI Constantes de difusión (m²/s) y energías de activación (eV) para adátomos.

		D_{0x}	Q_x	D_{0y}	Q_y
Ti	$(1\bar{2}10)$	$1.34 \cdot 10^{-6}$	0.88	$4.93 \cdot 10^{-7}$	0.54
	$(10\bar{1}0)s$	$1.29 \cdot 10^{-6}$	0.35	$1.19 \cdot 10^{-5}$	0.52
Zr	$(1\bar{2}10)$	$1.83 \cdot 10^{-6}$	0.97	$5.34 \cdot 10^{-7}$	0.59
	$(10\bar{1}0)s$	$5.28 \cdot 10^{-7}$	0.35	$1.02 \cdot 10^{-6}$	0.47

Las energías de activación coinciden con la suma de las energías de formación y de migración (tablas 4-III y 4-IV). Por ejemplo en Zr, para la superficie $(10\bar{1}0)s$, Q_x coincide con la suma teniendo en cuenta el salto 1, en dirección x , y Q_y con el salto 3 en dirección y . Para la superficie $(1\bar{2}10)$ el salto efectivo es el salto 2 en la dirección x , cabe recordar que este salto es de intercambio y más lento que el salto directo o salto 1. Si bien el salto 1 tiene componente x el adátomo se mueve para la derecha y para la izquierda sucesivamente, en un camino de tipo zig-zag, dando un efecto nulo en esta dirección, con lo cual la migración resultante es en dirección y . Por lo tanto Q_x coincide con la suma de energías teniendo en cuenta el salto 2 y Q_y con el salto 1.

Es interesante notar que, de acuerdo a la ecuación (2.28) para la superficie $(1\bar{2}10)$ a lo largo de la dirección x , la difusividad es dominada por los saltos atómicos de intercambio y es esencialmente no-correlacionada, contrariamente a lo que sugiere el

correspondiente factor de correlación f_x . La explicación es que f_x es el resultado de los saltos muy rápidos en un camino de tipo zig-zag, los que a su vez poseen un peso estadístico mucho mayor que los de intercambio y dan una contribución despreciable a la difusión en dirección x .

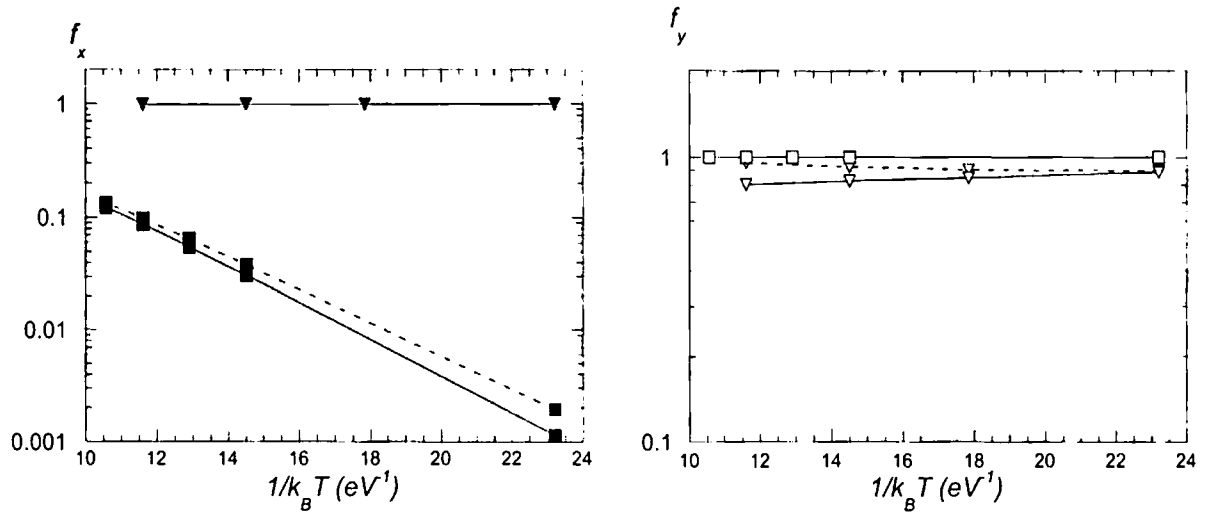


Figura 4.19: Factor de correlación total para difusión por adátomos.
 Los cuadrados corresponden a la superficie $(1\bar{2}10)s$ y los triángulos a la superficie $(10\bar{1}0)s$
 Línea punteada para Ti y llena para Zr. (a) eje x , (b) eje y

4.3.3 Comparación de ambos mecanismos

En la figura 4.20 se comparan los mecanismos de vacancias y adátomos para las superficies $(10\bar{1}0)s$ y $(1\bar{2}10)$. Dentro del rango de temperatura calculado, los adátomos resultan más rápidos que las vacancias excepto para la superficie $(1\bar{2}10)$ a lo largo de la dirección x (dirección cristalográfica $[10\bar{1}0]$), resultado que se puede obtener analizando las respectivas energías de activación de las tablas 4-IX y 4-XI.

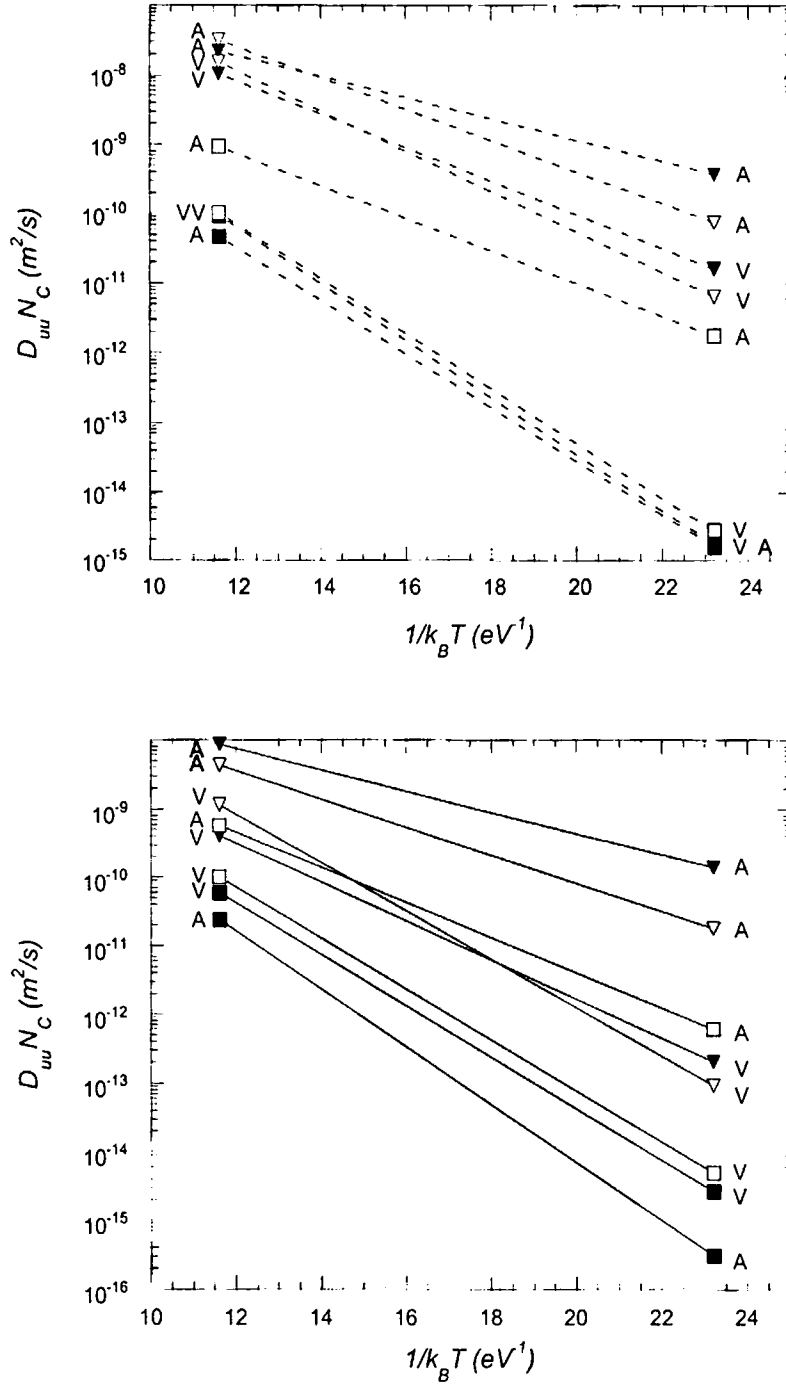


Figura 4.20: Componentes del tensor de difusión. A para adátomo y V para vacancias. Los cuadrados corresponden a la superficie $(1\bar{2}10)$ y los triángulos a la superficie $(10\bar{1}0)$ s. Línea punteada (llena) para Ti (Zr). En negro (blanco) eje x (y).

pares enfrentados (EN) y opuestos (OP). En todos los casos el par se compone de los dos tipos de escalones simples, ya que es cristalográficamente imposible la formación de un par de escalones simples del mismo tipo.



Figura 5.4: *Perfiles de pares de escalones*

La figura 5.5 muestra los desplazamientos atómicos correspondientes a un escalón simple relajado. Ya que son inferiores a $0.04a$ a partir del cuarto plano desde la superficie, es válido reducir sustancialmente la altura de la supercelda, ahorrando así tiempo de cálculo sin perjuicio en los resultados.

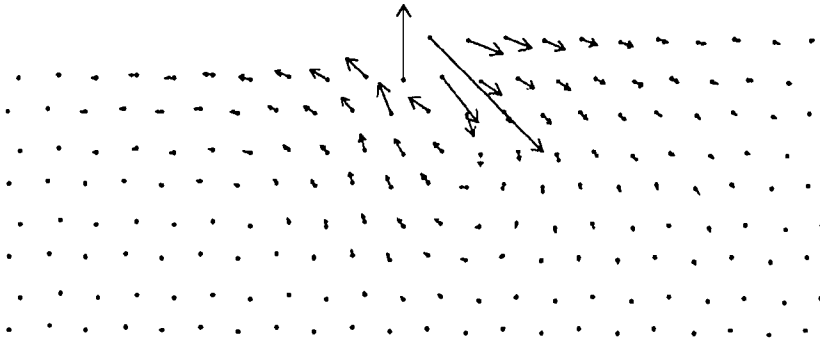


Figura 5.5: *Desplazamientos atómicos ($\times 100 a$) en escalón T1.*

La energía necesaria para formar un par de escalones[†] a partir de una superficie plana está dada por:

$$E_{Par}^f = E_{Par} - (E_S \mp N E_{coh}) \quad (5.1)$$

esto es la diferencia entre la energía de la supercelda relajada conteniendo el par, E_{Par} , y la energía de la supercelda sin él, E_S , pero con igual número de átomos que la anterior. Para ello se resta o se suma la última contribución, donde N es el número de átomos en que difieren ambas superceldas y E_{coh} la energía de cohesión.

[†] dado que no existe modo consistente de definir la energía de cada miembro por separado

Los cálculos arrojan el mismo valor de energía de formación para todos los pares de escalones, independiente de su separación, a menos que ésta sea mínima. En la Tabla 5-I se muestra dicho valor constante (indicado como E_{Par}^f), el correspondiente a los escalones dobles ($E_{DO_{T2-T1}}^f$ y $E_{DO_{T1-T2}}^f$) (Fig.5.6) y a los escalones enfrentados y opuestos (E_{EN1}^f y E_{OP1}^f) cuando están formados por sólo una fila de vacancias o adátomos, respectivamente.

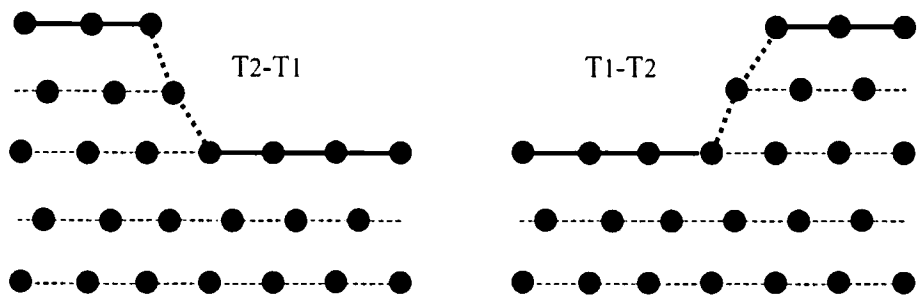


Figura 5.6: Perfiles de escalones DO

Tabla 5-I. Energía de formación de pares de escalones en la dirección $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ sobre la superficie basal (en eV/a). Descripción en el texto.

	E_{Par}^f	$E_{DO_{T2-T1}}^f$	$E_{DO_{T1-T2}}^f$	E_{EN1}^f	E_{OP1}^f
Ti	0.58	0.60	0.54	0.57	0.66
Zr	0.61	0.66	0.57	0.61	0.66

Tomando como referencia el valor de la primer columna, los resultados obtenidos indican una leve interacción repulsiva entre los escalones simples que conforman, tanto el escalón doble donde la terminación superior es T2, como el opuesto. Dicha interacción es levemente atractiva entre los escalones simples que conforman el escalón doble donde la terminación superior es T1.

5.2.2 Formación de defectos puntuales

Analizamos la interacción de vacancias y adátomos con escalones simples. En la figura 5.7 se indican diferentes posiciones de vacancias (V_i) y de adátomos (A_i) para Ti (a y b) y para Zr (c y d). Tal como muestra la figura, en el caso del adátomo se encontró que la presencia del escalón modifica ligeramente las posiciones de equilibrio respecto a las de terraza las cuales se recuperan en aproximadamente dos distancias atómicas desde el escalón. En las dos terminaciones y ambos materiales las posiciones V_1 , A_3 y A_4 originan muescas (o kinks) en los escalones.

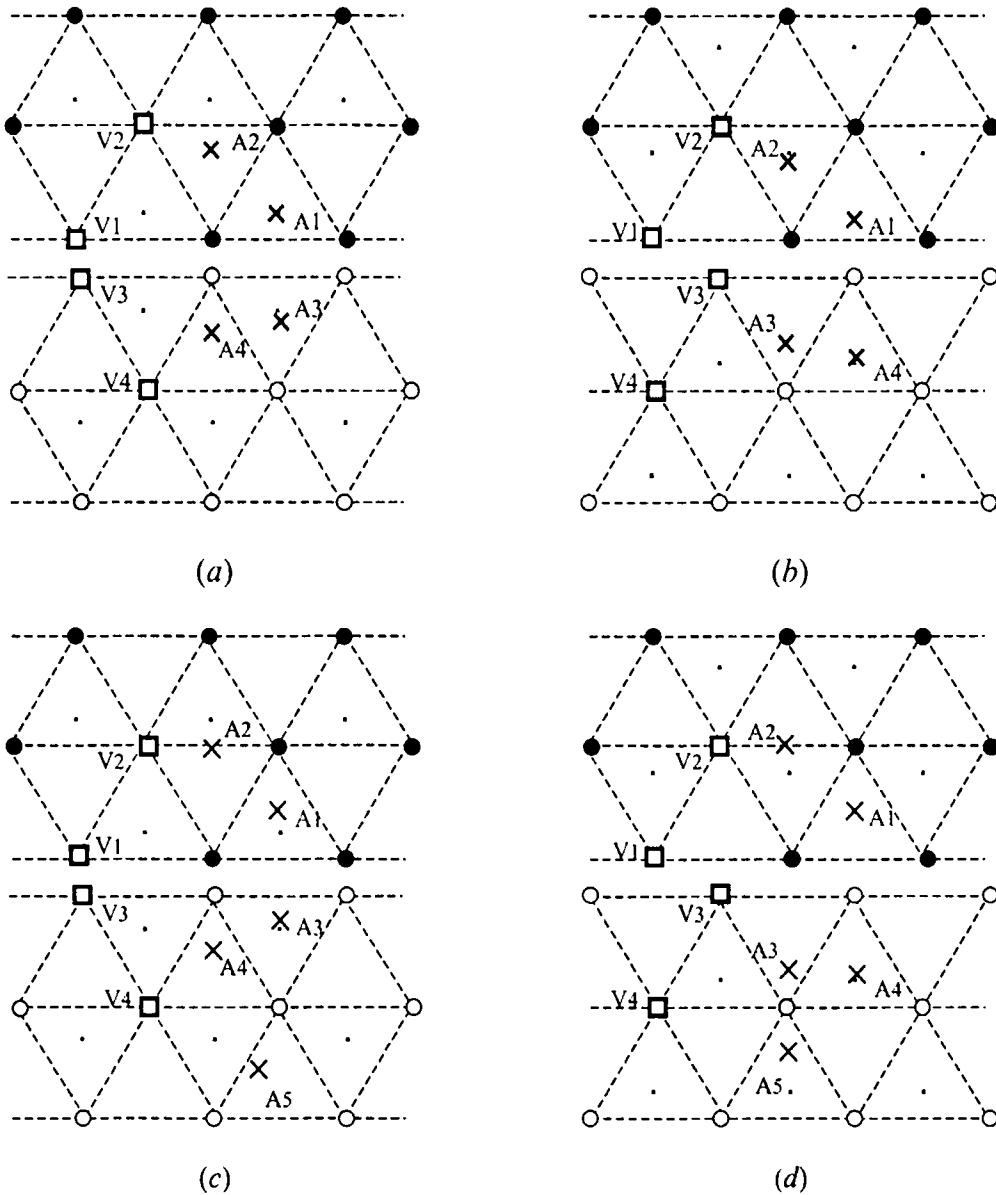


Figura 5.7: Proyección (0001) de los escalones T1 (a) y T2 (b) para Ti. T1 (c) y T2 (d) para Zr. Átomos en terraza superior (inferior) indicados con ● (○). Para indexación ver texto.

En la Tabla 5-II se reportan algunos valores de energías de formación de vacancias y adátomos calculadas 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. El material y el tipo de escalón figuran en la primer columna.

Tabla 5-II. *Energías de formación, E_f , de vacancias y adátomos (en eV) para las posiciones indicadas en la figura 5.7.*

	A1	A2	A3	A4	A5	V1	V2	V3	V4
Ti-T1	1.09	1.03	0.35	0.56	-	0.32	0.91	1.24	0.81
Ti-T2	1.09	1.03	0.54	0.31	-	0.29	0.91	1.37	0.87
Zr-T1	1.12	1.07	0.36	0.52	1.11	0.33	0.93	1.32	0.83
Zr-T2	1.10	1.25	0.54	0.35	1.07	0.32	0.94	1.44	0.94

La formación de vacancias y adátomos en todas las posiciones restantes a las indicadas en la tabla 5-II requiere prácticamente la misma energía que en la terraza. Los resultados muestran claramente la tendencia a formar muescas (defecto puntual ubicado en alguna posición lo más cercana posible del escalón), ya que las energías de formación tienen un valor más bajo que en el resto de las posiciones. Las muescas asociadas a adátomos (A3 y A4) son levemente más energéticas (en promedio 6%) que las asociadas a vacancias (V1). Si se forman muescas con dos o más defectos puntuales esta diferencia desaparece. Otro resultado destacado es la dificultad de formar vacancias en el borde inferior del escalón, como lo muestra el alto valor de la energía en el sitio V3. En este caso hay que cortar mayor cantidad de enlaces para formar la vacancia que por ejemplo para V1.

El efecto del escalón también puede verse en la disminución de la energía de formación de vacancias en las posiciones V1 con respecto a los valores en terraza (tabla 4-III). Si bien las posiciones de equilibrio de adátomos cercanas al escalón no coinciden con las de terraza, también disminuyen las energías de formación como puede comprobarse por ejemplo en las posiciones A3 (tabla 4-III).

5.2.3 Migración de defectos puntuales

La migración de vacancias y adátomos ha sido estudiada tanto en la terraza como en el entorno de cada escalón simple. Mediante estática molecular, y siguiendo procedimientos descriptos previamente [Cap. 3 y 4], se calcularon las energías asociadas a los diferentes saltos. Si bien en las terrazas ambos defectos realizan sólo saltos simples (S), también pueden saltar cambiando de terraza, a este salto se lo denomina “hopping” (H) en la literatura [78]. En el entorno del escalón las vacancias pueden ejecutar saltos múltiples (M) y los adátomos saltos de intercambio (I), en ambos casos son saltos que involucran el movimiento coordinado de dos átomos. En la figura 5.8 se ejemplifica un adátomo intercambiando su posición con un átomo de la terraza, el cual es a su vez desplazado hacia la terraza inferior donde se ubica en una nueva posición de adátomo.

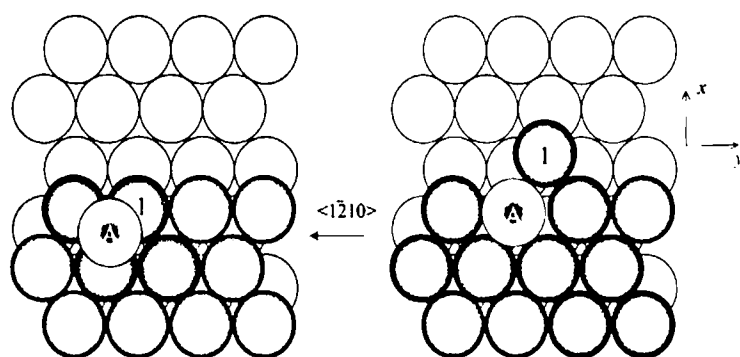


Figura 5.8 Salto de intercambio

En las tablas 5-III a 5-VI se detallan los saltos de adátomos y vacancias en los distintos escalones. El orden de las columnas es el siguiente: Posición inicial del defecto, posición final luego de saltar, tipo de salto, energía de migración, E_m , frecuencia de salto, Γ , y probabilidad de salto, A (ec. 2.34). La frecuencia Γ es una aproximación de la ecuación (2.19) ya que no se toma en cuenta el término de entropía, ν es la frecuencia de intentos (ν_{Debye}) y como temperatura de referencia se elige $T=1000\text{K}$ [79]. Si el defecto salta desde una posición, por ejemplo $A1$, a una posición equivalente, en la tabla se indica con $A1'$. Si salta en la misma terraza, a una posición típica de terraza, esto es tal que la posición de equilibrio y la energía correspondiente no están afectadas por la presencia del escalón, dicha posición se

denomina con el subíndice T. En las tablas siguientes no se incluye la multiplicidad de los saltos.

Tabla 5-III *Migración de adátomos y vacancias, Ti-Ti.*
*Posición inicial y final, tipo de salto, energía de migración E_m ,
frecuencia de salto Γ y probabilidad de salto A .*

Pos. ini.	Pos. fin.	Tipo	E_m (eV)	Γ (v)	A
A1	A2	S	0.06	0.48	0.498
	A3	H	0.47	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
A2	A1	S	0.08	0.37	0.262
	A3	I	0.15	0.17	0.120
	A _T	S	0.08	0.37	0.262
A3	A1	H	1.23	$6 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-6}$
	A2	I	0.83	$6 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$
	A4	S	0.22	0.07	0.499
A4	A3	S	$8 \cdot 10^{-3}$	0.91	0.499
	A _T	S	0.53	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
V1	V1'	S	0.45	$5 \cdot 10^{-3}$	0.464
	V2	S	0.68	$4 \cdot 10^{-4}$	0.036
	V3	H	0.96	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$
V2	V1	S	0.09	0.35	0.472
	V2'	S	0.39	0.01	0.014
	V _T	S	0.40	$9 \cdot 10^{-3}$	0.014
V3	V1	H	0.04	0.65	0.475
	V3'	S	0.31	0.03	0.021
	V4	S	0.09	0.35	0.240
V4	V3	S	0.52	$2 \cdot 10^{-3}$	0.096
	V4'	S	0.46	$4 \cdot 10^{-3}$	0.190
	V _T	S	0.45	$5 \cdot 10^{-3}$	0.210

Referente al escalón T1 en Ti, tabla 5-III y figura 5.7, si el adátomo se ubica en A1 migrará con mayor probabilidad a sitios A2; tienen baja probabilidad los saltos H e I con los cuales el adátomo salta a la terraza inferior. Cuando se ubica en la terraza inferior migra isotrópicamente a menos que encuentre sitios A3 ó A4, donde queda virtualmente “atrapado” pudiendo sólo moverse en dirección paralela al escalón. Este efecto decae alejándose unas pocas filas atómicas, donde la migración será isotrópica. En la terraza superior la probabilidad de migración paralela al escalón es un poco mayor que las de los demás saltos.

En cuanto a la vacancia, migra isotrópicamente en la terraza superior a menos que alcance sitios de tipo V2 desde los cuales salta a sitios de tipo V1 con probabilidad mayor a 0.90. Se forma entonces una muesca en el escalón desde la cual

la vacancia sólo puede migrar unidireccionalmente. En la terraza inferior la vacancia migra isotrópicamente hasta alcanzar sitios de tipo V4. Desde éstos, la probabilidad de acercarse al escalón saltando a sitios V3 es relativamente baja. Desde los sitios V3 (de alta energía de formación) la vacancia salta, mediante un mecanismo de tipo H, a sitios V1 y forma muesca o retrocede mediante un salto S a sitios V4, ambos con igual probabilidad.

Tabla 5-IV Migración de adátomo y vacancias, Ti-T2.

Pos. ini.	Pos. fin.	Tipo	E_m (eV)	Γ (v)	A
A1	A2	S	0.08	0.37	0.499
	A4	H	0.58	$1 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$
A2	A1	S	0.01	0.49	0.196
	A4	I	0.05	0.52	0.205
	A _T	S	0.06	0.49	0.196
A3	A4	S	$2 \cdot 10^{-4}$	0.99	0.500
A4	A1	H	1.37	$1 \cdot 10^{-7}$	$1.2 \cdot 10^{-7}$
	A2	I	0.77	$1 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$
	A3	S	0.23	0.06	0.498
	A _T	S	0.79	$9 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$
V1	V1'	S	0.44	$6 \cdot 10^{-3}$	0.330
	V2	S	0.70	$3 \cdot 10^{-4}$	0.016
	V4	M	0.50	$3 \cdot 10^{-3}$	0.160
V2	V1	S	0.08	0.40	0.480
	V2'	S	0.42	$8 \cdot 10^{-3}$	0.009
	V _T	S	0.41	$8 \cdot 10^{-3}$	0.010
V4	V1	M	$4 \cdot 10^{-3}$	0.95	0.494
	V4'	S	0.46	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
	V _T	S	0.44	$6 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$

Respecto del escalón T2 en Ti, el comportamiento del adátomo es similar al caso T1 (tabla 5-IV). Para la vacancia, también se aplica la descripción realizada para el escalón de tipo T1. La principal diferencia cualitativa entre ambos escalones corresponde a los saltos desde sitios de tipo V4 en la terraza inferior. Las vacancias en sitios V4 pueden ejecutar saltos múltiples (M) hacia el escalón con probabilidad cercana a 1 (multiplicidad 2), mientras que en el caso del escalón T1 los saltos son por hopping (H) desde V3 y dicha probabilidad no llega a 0.2. El salto múltiple ocurre por el intercambio de la vacancia en V4 con el átomo que está en el sitio V3 para luego intercambiarse con otro del sitio V1, de esta manera queda formada una muesca en el escalón.

Tabla 5-V Migración de adátomos y vacancias, Zr-Tl.

Pos. ini.	Pos. fin.	Tipo	E_m (eV)	Γ (v)	A
A1	A2	S	$5 \cdot 10^{-3}$	0.94	0.421
	A3'	H	0.55	$2 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4}$
	A3	I	0.09	0.35	0.157
A2	A1	S	0.02	0.75	0.250
	A _T	S	0.02	0.75	0.250
A3	A1	H	1.31	$2 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$
	A1'	I	0.85	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$
	A4	S	0.16	0.16	0.499
	A5	S	0.77	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
A4	A3	S	0.01	0.87	0.500
V1	V1'	S	0.38	0.01	0.486
	V2	S	0.69	$3 \cdot 10^{-4}$	0.013
	V3	H	1.01	$8 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-4}$
	V4	M	1.10	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$
V2	V1	S	0.09	0.35	0.450
	V2'	S	0.32	0.02	0.030
	V _T	S	0.46	$5 \cdot 10^{-3}$	0.013
V3	V1	H	0.02	0.78	0.870
	V3'	S	0.32	0.02	0.026
	V4	S	0.29	0.03	0.038
V4	V1	M	0.60	$9 \cdot 10^{-4}$	0.036
	V4'	S	0.45	$5 \cdot 10^{-3}$	0.235
	V3	S	0.77	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$
	V _T	S	0.45	$5 \cdot 10^{-3}$	0.235

Para el caso del escalón T1 en Zr, el adátomo en A1 puede saltar a la terraza inferior por “hopping” (H) o por intercambio (I); o puede migrar hacia un sitio de terraza (5). Según los valores de la tabla 5-V este último caso es el más probable. Si el adátomo se ubica en la terraza inferior en un sitio adyacente al escalón (A3), migra paralelo a éste con probabilidad 0.99 y si se ubica en A4 migra hacia A3 formando muesca. Desde A5 no migra hacia A4 sino hacia A3, sitio de menor energía de formación.

La migración de vacancias es similar a la reportada en Ti, con la única diferencia que si la vacancia se encuentra en V1 podrá descender por salto múltiple a la terraza inferior, V4, aunque es el salto menos probable.

Tabla 5-VI Migración de adátomos y vacancias, Zr-T2.

Pos. ini.	Pos. fin.	Tipo	E_m (eV)	Γ (v)	A
A1	A2	S	0.02	0.79	0.230
	A3'	H	0.59	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$
	A3	I	$9 \cdot 10^{-3}$	0.89	0.270
A2	A1	S	0.02	0.79	0.500
A3	A4	S	$2 \cdot 10^{-4}$	0.99	0.500
A4	A1	I	0.74	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
	A1	H	1.35	$1 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-8}$
	A3	S	$2 \cdot 10^{-4}$	0.99	0.499
	A5	S	0.72	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
V1	V1'	S	0.43	$7 \cdot 10^{-3}$	0.395
	V2	S	0.70	$3 \cdot 10^{-4}$	0.017
	V4	M	0.56	$1 \cdot 10^{-3}$	0.087
V2	V1	S	0.07	0.44	0.477
	V2'	S	0.39	0.01	0.011
	V _T	S	0.40	0.01	0.011
V4	V1	M	0.05	0.55	0.491
	V3	S	0.67	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
	V4'	S	0.46	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
	V _T	S	0.49	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$

Referente al escalón T2 de Zr, la probabilidad con la cual los adátomos pueden migrar isotrópicamente en la terraza superior (A1→A2) es del mismo orden que la probabilidad de descender a la terraza inferior (A1→A3). Desde posiciones de terraza inferior la migración es unidireccional y paralela al escalón (A3→A4) y (A4→A3).

La descripción de la migración de vacancias es en todo similar al caso Ti-T2, desde los sitios V4 la vacancia migra a los sitios V1 con probabilidad cercana a 0.9, los restantes saltos son poco probables.

En los dos escalones de ambos materiales se compararon las frecuencias de los saltos en la dirección del escalón con los saltos en terraza. Para el adátomo, en el escalón Ti-T1, ubicado en la parte inferior del escalón, se mueve a lo largo de él por medio de saltos entre posiciones A3 y A4. Se tomó el salto de A3 hacia A4 (ya que tiene mayor energía de migración que el inverso, y menor frecuencia de salto) cuya energía de migración es 0.22 eV y cuya frecuencia es 0.07 (ver tabla 5-III). En la terraza los saltos del adátomo tienen energía de migración de 0.06 eV, con frecuencia de salto 0.49. Haciendo el cociente $\Gamma_{esc} / \Gamma_{ter} \cong 0.14$, indicando así que es más lento el movimiento paralelo al escalón que en la terraza. Si se ubica en la terraza superior, no se puede decir que el movimiento paralelo al escalón sea el más probable pues el

CAPITULO 5 Escalones

5.1 Celda de simulación

Para construir los escalones que denominamos simples, se parte de dos celditas cristalinas con forma de paralelepípedo de alturas diferentes en un espaciado interplanar (z y $z+\Delta z$) y dimensiones mínimas en la superficie, que han sido previamente relajadas bajo condiciones periódicas de contorno en el plano de la superficie (x, y) y condiciones rígidas en la base, figura 5.1 (a). Estas celditas son la

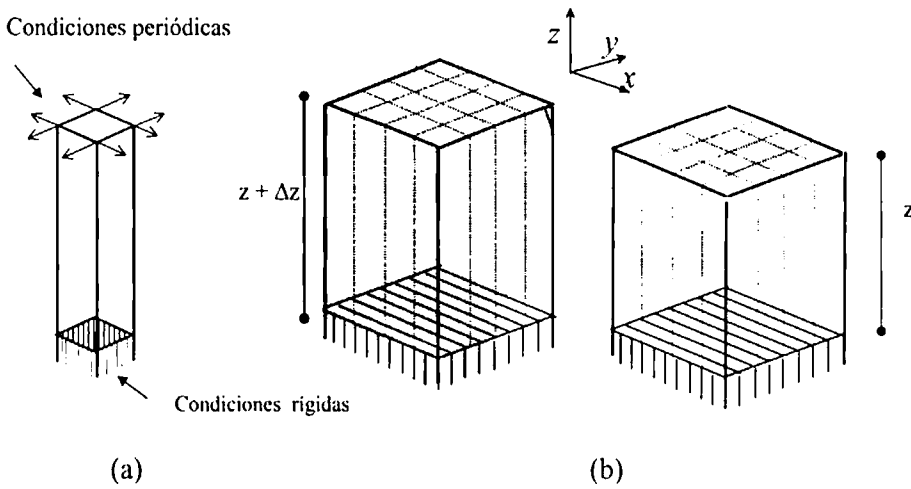


Figura 5.1: Celdas cristalinas

base para formar sendos bloques de alturas z y $z+\Delta z$ y dimensiones laterales apropiadas (Fig. 5.1 (b)) que luego se unen dando origen al escalón ilustrado en la

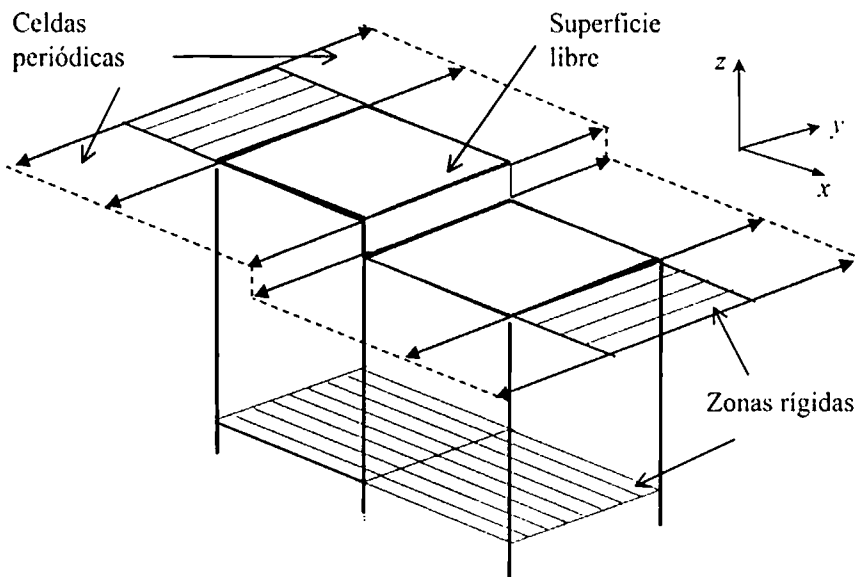


Figura 5.2. Supercelda de simulación

figura. 5.2. Mediante una generalización inmediata de este procedimiento se generan los escalones para las otras superficies, eventualmente agregando o quitando porciones de planos atómicos.

5.2 Superficie (0001)

5.2.1 Estructura y energías

Para generar un escalón en la superficie basal se unieron las celditas de la figura 5.1 (a) de manera que la dirección compacta $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ coincida con el eje y , las celdas difieren entre ellas en z en un plano atómico. La supercelda obtenida tiene 21 planos a lo largo del eje x para evitar efectos de borde, 12 planos a lo largo del eje y con la finalidad de que al agregar defectos puntuales, éstos no interactúen con sus imágenes vecinas, y 20 a lo largo del eje z .

Se distinguen dos tipos de escalones simples a los que denominamos T1 y T2. La proyección (0001) de las estructuras respectivas es mostrada en la figura 5.3 donde la terraza superior corresponde por ejemplo al plano basal base y la terraza inferior al plano basal motivo. La figura indica claramente que la coordinación de los átomos de la terraza inferior vecinos del escalón es mayor para el caso T2 que para el T1.

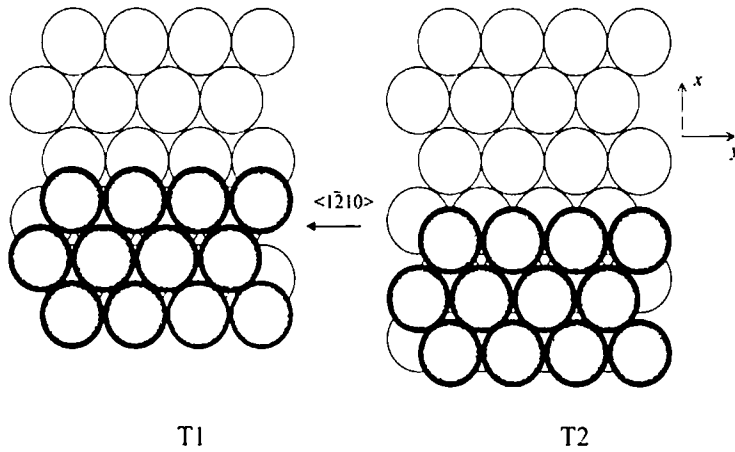


Figura 5.3: Escalones en la superficie basal

En la figura 5.4 se muestran los perfiles de los diferentes pares de escalones estudiados. Los secuenciales son denominados SE_{T1-T2} y SE_{T2-T1} según que el escalón superior sea el T1 o el T2. Por otra parte, el acercamiento de los escalones del par da lugar a un escalón de altura doble (DO_{T1-T2} y DO_{T2-T1}). También se consideraron los

adátomo migra desde A1 hacia A2 con la misma frecuencia que en terraza, pero desde A2 tiene dos posiciones igualmente probables para saltar en terraza superior posiciones A1 y A_r. En Zr se obtienen resultados similares para el escalón T1

En el escalón tipo T2, si se ubica en la terraza superior se mueve paralelo al escalón migrando desde A1 hacia A2 sucesivamente con la misma frecuencia de salto que en terraza. Ubicado en la terraza inferior el salto es A3-A4-A3 ... pero la frecuencia del salto A4→A3 (de energía 0.23 eV) es menor que en terraza, con lo cual el escalón actúa de freno para el adátomo. En Zr el adátomo en la terraza superior en un sitio A1 tiene la mayor frecuencia de salto si migra hacia A3, o sea desciende a la terraza inferior, desde esa posición la frecuencia de salto para el movimiento paralelo al escalón (A3-A4-A3...) es menor que en terraza, haciendo el cociente $\Gamma_{esc} / \Gamma_{ter} \cong 1.32$, indicando así que el movimiento paralelo al escalón podría ser más rápido que en terraza.

Analizando las energías de migración para el adátomo moviéndose sobre la terraza o descendiendo del escalón se encuentra que puede descender a través de un mecanismo de intercambio el cual tiene una energía menor que en terraza. El escalón no actúa como barrera, según lo propuesto por Schoewebel [80]. Salvo para el caso de Ti-T1 donde la energía es levemente mayor que en terraza.

5.3 Superficie $(10\bar{1}0)$

5.3.1 Estructura y energías

Los escalones se construyen por unión de dos celdas cristalinas, de la forma descrita en la sección 5.1, de manera que el escalón resulta en la dirección compacta $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ que coincide con el eje y . La supercelda obtenida tiene 9 planos a lo largo del eje x y 18 planos a lo largo del eje y , cabe recordar que el eje x coincide con la dirección $[0001]$.

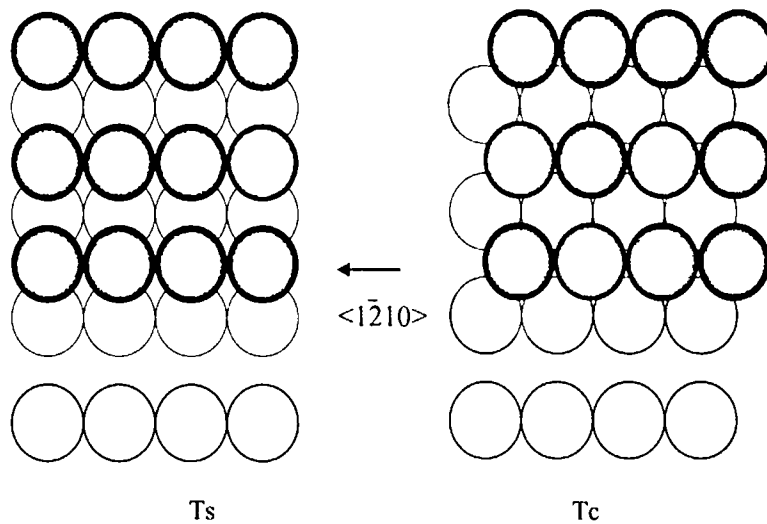


Figura 5.9: Escalones en la superficie $(10\bar{1}0)$

En esta superficie hay dos escalones; si la terminación de la terraza superior es de tipo “s” y la de la terraza inferior es de tipo “c”, el escalón resultante tiene una altura $a/\sqrt{3}$ y se denomina “Ts”; en cambio si la terraza superior es de tipo “c” y la inferior de tipo “s” la altura del escalón es $a/2\sqrt{3}$, y se denomina “Tc”. Los perfiles se esquematizan en la figura 5.10. (Las superficies “s” en esta figura y en algunas siguientes se resaltaron en tono gris para hacer más fácil algunas interpretaciones).

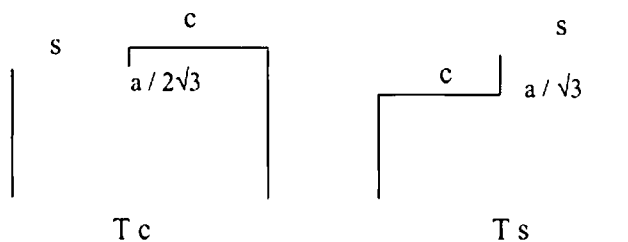


Figura 5.10: Perfiles de escalones

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 revelando sólo la parte “intrínseca” del escalón. Además, y por la naturaleza discreta de las superficies, puede resultar ambiguo determinar sus bordes con mayor precisión que un período, lo cual tiene particular relevancia en el entorno del propio escalón. Para ilustrar el problema, en la figura 5.11, los átomos de la terraza superior corresponden a terminación “c”, los grises numerados con “2” forman parte del segundo plano de la terraza superior, y los grises marcados con “1” forman parte del primer plano de la terraza inferior, el problema es el átomo marcado con “?”, puede ser tanto “gris 1” como “gris 2”.

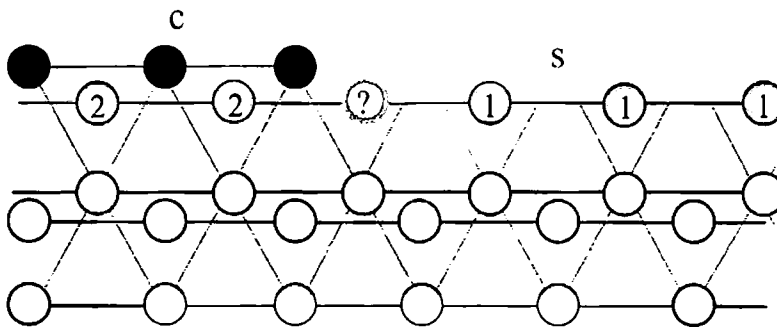


Figura 5.11: Perfil de un escalón Tc

A fin de evitar estas dificultades es conveniente trabajar con pares de escalones. Para ello se toman dos cristallitos con distinta terminación, se los corta idealmente y empalma como se indica en las figuras 5.12 a y b, respectivamente. El principio de este método es el de conservar las extensiones totales de superficies “s” y “c”.

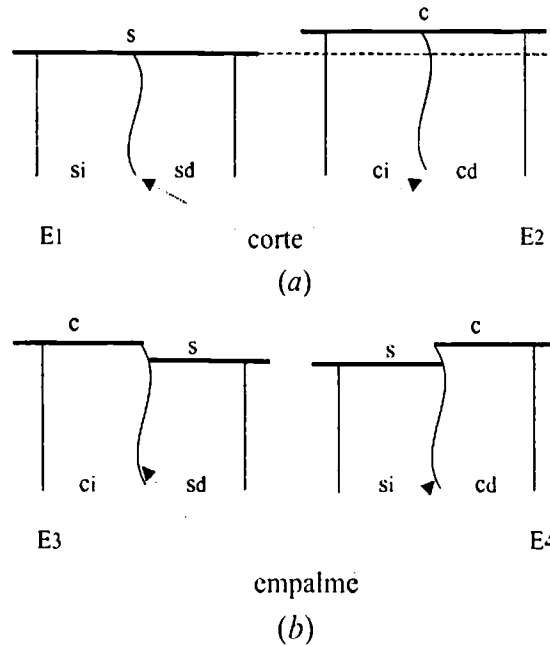


Figura 5.12: Escalones obtenidos mediante corte-empalme

Tomando la energía de cada una de las cuatro configuraciones se calcula la energía de formación de los escalones simples:

$$E_{for} = (E_3 + E_4 - E_1 - E_2)/2 \quad (5.2)$$

donde E_i es la energía de cada uno de los cristalitas. El factor $\frac{1}{2}$ es por la simetría particular, ya que los dos escalones formados son iguales. Los resultados se detallan en la tabla 5-VII.

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 5.13. Perfiles análogos, en los que la superficie “s” es cambiada por la superficie “c” y viceversa, se denominan EN_{cc} , OP_{cc} , SE_{csc} .

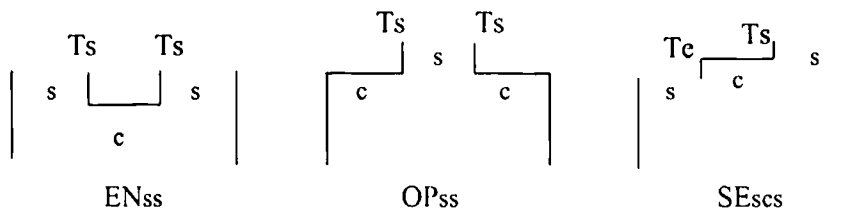


Figura 5.13: Diferentes perfiles de escalones

La figura 5.14 muestra las estructuras de escalones dobles (DO) que pueden generarse por coalescencia de escalones secuenciales simples. Restituyendo al volumen los átomos 1 ó 2 del par “c” resultan sendas estructuras simétricas. Lo mismo vale para los átomos 3 y 4 del par “s”.

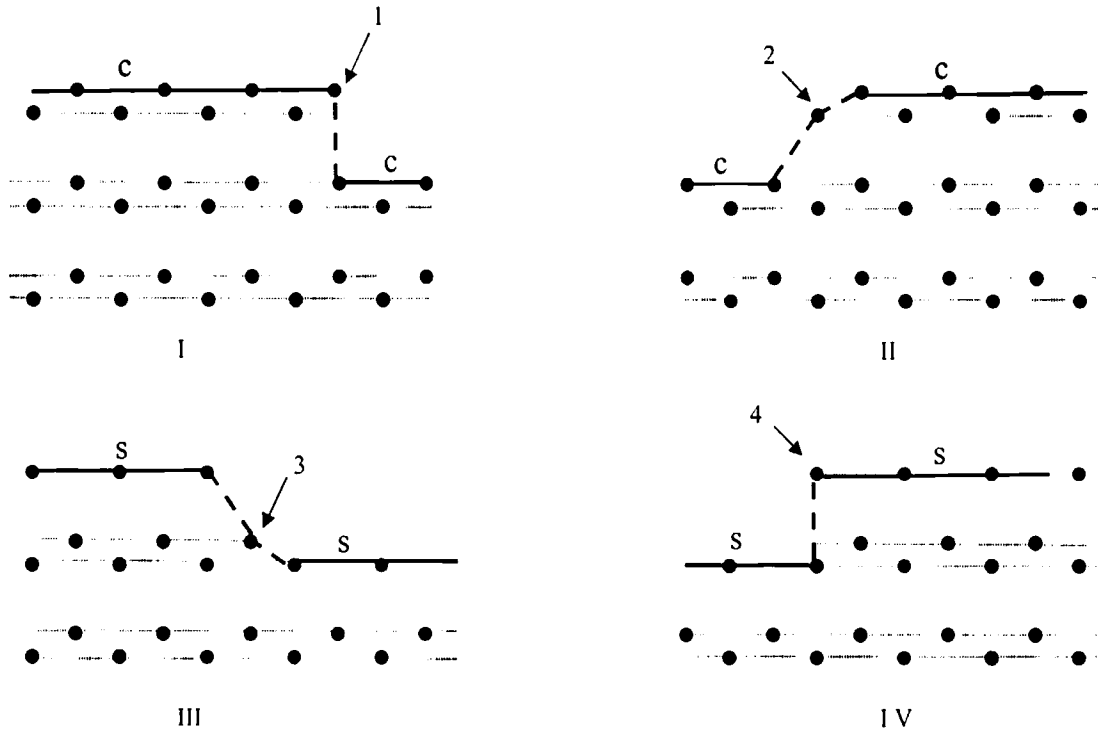


Figura 5.14: Perfiles de escalones DO

La energía de formación de los perfiles de la figura 5.13 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 resultante, 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. 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 despreciable. Excepciones son los escalones SE cuando

se superponen dando lugar a escalones DO de altura $\sqrt{3}/2a$ donde las terrazas a ambos lados son del mismo tipo. Los valores correspondientes de E_f reportados en la tabla 5-VII indican que, dentro de la precisión numérica: i) no existe diferencia entre los casos EN y OP del mismo tipo, ii) las energías involucradas son adiciones de energías de escalones individuales, iii) los casos DO son levemente más energéticos que los casos SE, indicando una interacción repulsiva entre los escalones simples que lo componen. Dado ii) y que la interacción entre los escalones es despreciable, se pueden calcular las energías de formación de los perfiles EN, OP, SE y DO por los dos métodos descritos. Los valores negativos obtenidos no se han podido explicar aún con los estudios realizados hasta el momento.

Tabla 5-VII *Energía de formación de escalones (eV/a).*

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

5.3.2 Formación de defectos puntuales

Una vez obtenidas las configuraciones de equilibrio de los escalones simples se analizaron sus interacciones con vacancias y adátomos. En la figura 5.15 se indican las diferentes posiciones de vacancias (Vi) y de adátomos (Ai). En la tabla 5-IX 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 5-IX requiere prácticamente la misma energía que en la terraza (tabla 5-VIII).

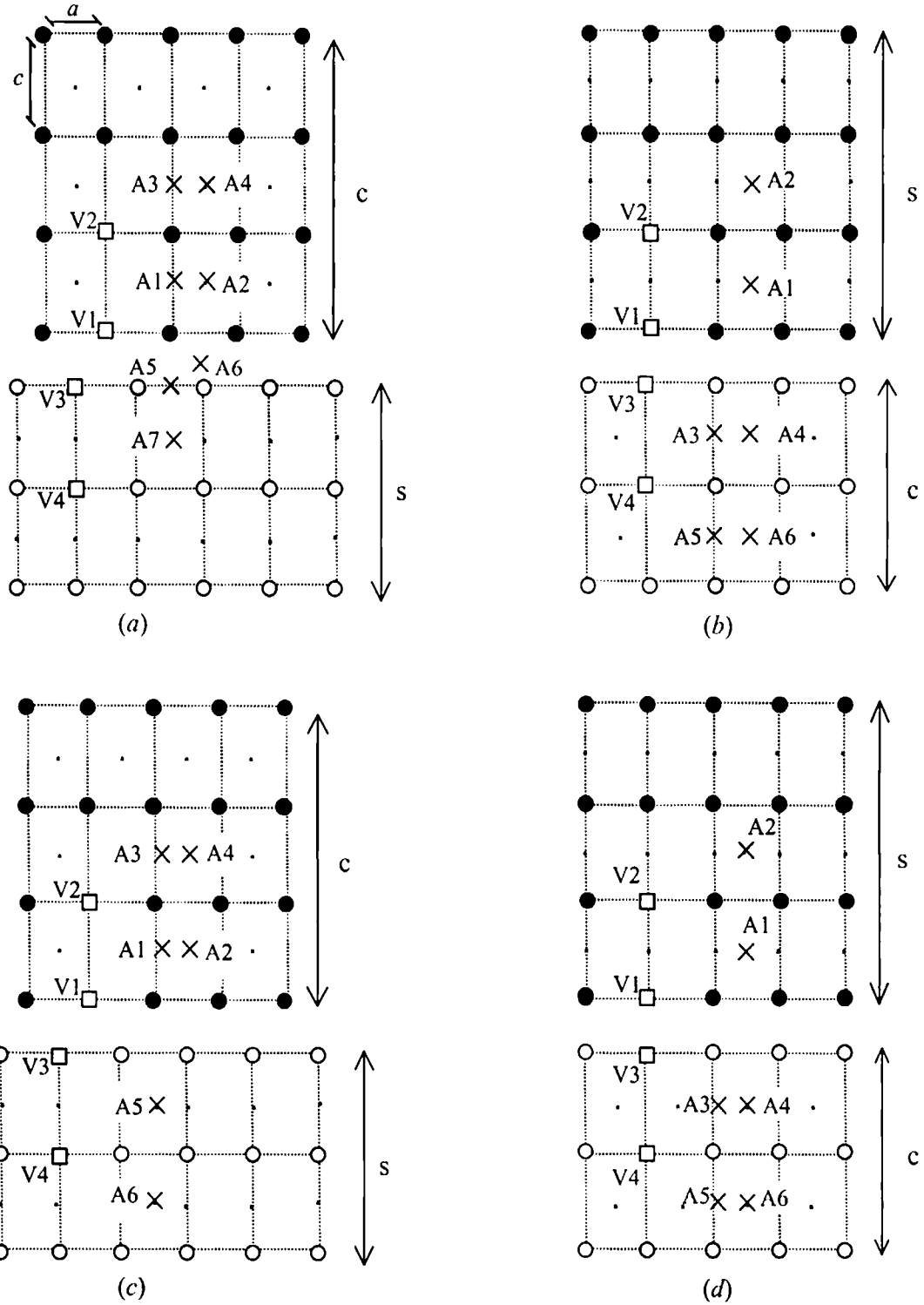


Figura 5.15: Proyección $(10\bar{1}0)$ de los escalones Tc (a) y Ts (b) para Ti. Tc (c) y Ts (d) para Zr. Átomos en terraza superior (inferior) indicados con $\bullet$ ($\circ$). Para indexación ver texto.

Tabla 5-VIII *Energía de formación de vacancias y adátomos en terrazas (eV)*
(Valores tomados de la tabla 4-III)

		A	V
Ti	(10 $\bar{1}$ 0) _c	0.62 0.70	0.44
	(10 $\bar{1}$ 0) _s	-0.04	0.04
Zr	(10 $\bar{1}$ 0) _c	0.64 0.68	0.46
	(10 $\bar{1}$ 0) _s	≤ -0.01	0.09

Tabla 5-IX *Energía de formación de vacancias y adátomos en escalones (eV)*
Sobre fondo blanco (gris) figuran valores correspondientes a posiciones en terrazas c (s)

	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	V1	V2	V3	V4
Ti-Tc	0.63	0.71	0.62	0.70	1.16	1.30	0.03	0.52	0.45	0.69	0.03
Ti-Ts	-0.04	-0.04	0.64	0.70	0.62	0.70	-	0.04	0.03	0.91	0.45
Zr-Tc	0.64	0.69	0.64	0.68	0.06	-0.009	-	0.52	0.46	0.73	0.09
Zr-Ts	-0.009	-0.007	0.65	0.71	0.64	0.68	-	0.09	0.09	-	0.47

En la superficie con escalón Ts, para ambos materiales, no hay diferencias entre las energías de formación de adátomos para las superficies con y sin escalón. En la superficie con escalón Tc no se observan efectos del escalón en la terraza superior (de tipo “c” con posiciones de adátomos en A1, A2, A3 y A4), pero sí en la terraza inferior (de tipo “s” con posiciones de adátomos en A5, A6 y A7). Las posiciones A7 de Ti y A5 de Zr son equivalentes y sus energías de formación más altas que en superficie “s” (con valores positivos). En la posición siguiente, a distancia “c” de éstas (esto es alejándose del escalón), se recuperan los valores de superficie libre. En Ti aparecen dos nuevas posiciones muy cercanas al escalón pero con energías muy altas, A5 y A6.

La energía de formación de muescas en el escalón Tc, esto es vacancia en V1, es mayor (0.52 eV para ambos materiales) que la energía de formación de vacancias en terraza tipo “c” (0.44 eV para Ti y 0.46 eV para Zr). En el escalón Ts las energías de formación de vacancias coinciden con las de terraza libre tipo “s”, salvo en la posición V3, que es inestable para Zr y toma un valor alto (0.91 eV) para Ti. Por lo tanto la formación de muescas es un proceso, en general, desfavorable para la terminación “c” y no para la “s”.

5.3.3 Migración de defectos puntuales

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, como sucedía en la terraza, ambos defectos pueden ejecutar saltos simples y múltiples (éstos involucran el movimiento coordinado de dos átomos).

Los resultados obtenidos se reportan en las tablas 5-X a 5-XIII, (cuyo esquema es similar al de la tabla 5-III). A continuación se describe cada caso por separado.

Tabla 5-X Migración de adátomos y vacancias, Ti-Tc

Pos. ini.	Pos. fin.	Tipo	E_m (eV)	Γ (ν)	A
A1	A2	S	0.09	0.35	0.497
	A3	I	0.79	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
	A7'	I	0.53	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
A2	A1	S	$9 \cdot 10^{-3}$	0.89	0.499
	A4	S	0.80	$9 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
A5	A6	S	0.06	0.49	0.346
	A7	S	0.07	0.44	0.308
A6	A5	S	0.09	0.35	0.5
A7	A1'	I	1.13	$2 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-5}$
	A5	S	1.21	$8 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-5}$
	A7'	S	0.41	$9 \cdot 10^{-3}$	0.240
	A Γ '	I	0.43	$7 \cdot 10^{-3}$	0.190
	A Γ	S	0.47	$4 \cdot 10^{-3}$	0.120
V1	V1'	S	0.53	$2 \cdot 10^{-3}$	0.061
	V2	S	1.74	$2 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-8}$
	V3'	H	0.36	0.01	0.439
V2	V1	S	1.79	$9 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-7}$
	V2'	S	0.57	$1 \cdot 10^{-3}$	0.499
	V Γ	S	1.75	$1 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-7}$
V3	V1'	H	0.14	0.19	0.474
	V3'	S	0.39	0.01	0.026
	V4	S	0.87	$4 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$
V4	V3	S	1.50	$3 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-6}$
	V4'	S	0.39	0.01	0.493
	V Γ '	S	0.85	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
	V Γ	S	0.73	$5 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-3}$

Para el Ti terminación Te, si el adátomo se localiza en A1, puede saltar hacia A2, (salto equivalente al salto 1 en la superficie "c") o hacia A3 (equivalente al salto 4), ambos tienen las mismas energías que los de terraza libre. Aparece un salto nuevo debido a la presencia del escalón que lo lleva a A7' en la terraza inferior. Se trata de un salto de intercambio pero involucrando dos átomos: el adátomo se intercambia con un átomo ubicado en V1, éste migra intercambiándose con un átomo ubicado en V3 que será el que finalmente se ubique en A7' (el salto $A7 \rightarrow A1'$ en la tabla corresponde al inverso de éste). Analizando las probabilidades de salto se observa que el adátomo migrará de forma paralela al escalón. Desde A2 los resultados son idénticos a los de terraza libre. En terraza inferior, posiciones A5 y A6, las probabilidades de salto indican que se mueve paralelo al escalón, notar que el salto $A5 \rightarrow A6$ tiene multiplicidad 2, al igual que el inverso. Desde A7 puede realizar varios saltos, el más probable es el equivalente al salto 1 de terraza "s" o sea $A7 \rightarrow A7'$. Las posiciones que figuran en la tabla como A_T y $A_{T'}$ corresponden a un sitios equivalentes del adátomo en terraza, desde A7 puede saltar a A_T , salto simple S o puede saltar a $A_{T'}$, salto de intercambio I.

Para la vacancia se deduce de la tabla 5-X que, si ésta se ubica en V1, tiene mayor probabilidad de migrar a la terraza inferior y si se ubica en V3 tiene mayor probabilidad de migrar hacia la terraza superior. Mediante este movimiento entre las dos terrazas las vacancias pueden migrar paralelamente al escalón. En V2 tienen probabilidad muy baja de migrar hacia V1 (mayor energía de formación). Si se ubica en V4 migra como en superficie libre salvo hacia V3, salto para el cual la energía de migración es alta (V3 corresponde a una posición de alta energía de formación). También puede saltar a V_T con un salto (1, $\perp$) y a $V_{T'}$ con un salto (1, $\perp^*$) (ver tabla 4-VI).

Tabla 5-XI Migración de adátomos y vacancias, Ti-Ts

Pos. ini.	Pos. fin.	Tipo	Em (eV)	$\Gamma(\nu)$	A
A1	A1'	S	0.39	0.01	0.330
	A2	S	0.51	$3 \cdot 10^{-4}$	0.078
	A2'	I	0.47	$4 \cdot 10^{-3}$	0.129
A2	A1	S	0.51	$3 \cdot 10^{-3}$	0.058
	A1'	I	0.47	$4 \cdot 10^{-3}$	0.093
	A2'	S	0.38	0.01	0.265
	A _T	S	0.51	$3 \cdot 10^{-3}$	0.058
	A _T '	I	0.48	$4 \cdot 10^{-3}$	0.083
A3	A4	S	0.09	0.35	0.499
	A5	I	0.79	$1 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$
A4	A3	S	0.03	0.70	0.499
	A6	S	0.81	$8 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$
V1	V1'	S	0.41	$9 \cdot 10^{-3}$	0.470
	V2	S	0.68	$4 \cdot 10^{-4}$	0.020
	V2'	S	0.71	$3 \cdot 10^{-4}$	0.014
	V3	H	0.87	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$
V2	V1	S	0.69	$3 \cdot 10^{-4}$	0.016
	V1'	S	0.71	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$
	V2'	S	0.40	0.01	0.477
	V _T	S	0.67	$4 \cdot 10^{-3}$	0.021
	V _T '	S	0.70	$3 \cdot 10^{-3}$	0.014
V3	V1	H	$2 \cdot 10^{-3}$	0.97	0.500
V4	V4'	S	0.60	$9 \cdot 10^{-4}$	0.499
	V _T	S	1.81	$7 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-7}$

En ambas terrazas de Ti terminación Ts, los adátomos migran como en superficie libre, ver tabla 4-IV donde se reportan las energías de migración en terrazas. El salto A1→A1' corresponde al denominado salto 1 en dicha tabla, el salto A1→A2 al salto 2 y el salto A1→A2' al salto 3.

La vacancia en la terraza superior migra como en la superficie libre, la probabilidad de descender es bajísima. En terraza inferior, en particular si se ubica en V3, salta directamente hacia V1. Desde V4 también migra como en la superficie libre, salvo el salto hacia V3, que no ocurre pues una vacancia en esa posición es inmediatamente ocupada por un átomo de la terraza superior, V3 tiene una energía de formación muy alta.

Tabla 5-XII Migración de adátomos y vacancias, Zr-Tc

Pos. ini.	Pos. fin.	Tipo	E_m (eV)	Γ (ν)	A
A1	A2	S	0.07	0.44	0.489
	A3	I	0.88	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
	A5	I	0.62	$7 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$
A2	A1	S	0.02	0.77	0.499
	A4	S	0.84	$5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
A5	A1	I	1.20	$9 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-5}$
	A5'	S	0.39	0.01	0.320
	A6	S	1.60	$9 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-7}$
	A6'	I	0.44	$6 \cdot 10^{-3}$	0.178
V1	V1'	S	0.53	$2 \cdot 10^{-3}$	0.061
	V2	S	1.74	$2 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-8}$
	V3'	H	0.36	0.01	0.439
V2	V1	S	1.79	$9 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-7}$
	V2'	S	0.57	$1 \cdot 10^{-3}$	0.499
	V _T	S	1.75	$1 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-7}$
V3	V1'	H	0.14	0.19	0.474
	V3'	S	0.39	0.01	0.026
	V4	S	0.87	$4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
V4	V3	S	1.50	$3 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-6}$
	V4'	S	0.39	0.01	0.493
	V _T '	S	0.85	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$
	V _T	S	0.73	$2 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-3}$

Para Zr, terminación Tc, el adátomo en terraza superior migra con mayor probabilidad de A1 hacia A2 y viceversa, ambos paralelos al escalón. El salto desde A1 hasta A5 es un salto múltiple que involucra dos átomos, como se explicó para Ti. En la terraza inferior tiene una probabilidad de 0.640 de moverse paralelo al escalón (salto A5→A5') con multiplicidad 2 y muy baja de subir a la terraza superior. Los saltos desde A6 son iguales a los de la terraza "s".

Las vacancias en ambas terrazas tienen el mismo comportamiento que en Ti.

Tabla 5-XIII Migración de adátomos y vacancias, Zr-Ts

Pos. ini.	Pos. fin.	Tipo	E_m (eV)	Γ (ν)	A
A1	A1'	S	0.37	0.01	0.120
	A2	S	1.60	$9 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-8}$
	A2'	I	0.48	$4 \cdot 10^{-3}$	0.034
	A4'	I	0.28	0.04	0.346
A2	A1	S	1.60	$9 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-7}$
	A1'	I	0.48	$4 \cdot 10^{-3}$	0.084
	A2'	S	0.36	0.01	0.340
	Ar	I	1.62	$9 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-7}$
	Ar	S	0.49	$3 \cdot 10^{-9}$	0.075
A3	A4	S	0.08	0.39	0.499
	A5	S	0.87	$4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
A4	A1'	I	1.00	$8 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$
	A3	S	0.02	0.16	0.499
	A6	S	0.84	$6 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$
V1	V1'	S	0.37	0.01	0.495
	V2	S	0.73	$2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$
	V2'	S	0.85	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$
V2	V1	S	0.73	$2 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$
	V1'	S	0.85	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$
	V2'	S	0.38	0.01	0.492
	Vr	S	0.85	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$
V4	V4'	S	0.58	$1 \cdot 10^{-3}$	0.499
	Vr	S	1.75	$1 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-7}$

En la terminación Ts de Zr, el adátomo en A1, terraza superior, puede migrar ejecutando saltos similares que en la terraza (superficie “s”) e incluso con energías comparables. También puede descender con salto de intercambio, en el cual ocupa la posición del átomo en “tipo V1” que a su vez ocupa la posición A4. La tabla 5-XIII indica que el adátomo descenderá a la terraza inferior con probabilidad 0.692 ya que el salto A1→A4' tiene multiplicidad 2. Esto es lo contrario a lo que ocurre en el Ti, donde el adátomo no baja. Si bien para ambos materiales las energías de formación de adátomo son menores en la terraza superior, terminación “s”, que en la terraza inferior, terminación “c” (ver tabla 5-IX), no resulta claro el cambio de comportamiento. En terraza inferior, posiciones A3 y A4, las probabilidades más altas corresponden a movimientos paralelos al escalón. Las energías de migración son similares a las de terraza libre, superficie “c”.

Los saltos de las vacancias, en ambas terrazas, requieren las mismas energías de migración que en la superficie libre. Las probabilidades de salto indican que la

vacancia se moverá de forma paralela al escalón. Saltos que involucren a la posición V3 no son posibles porque es una posición inestable.

En los escalones Ti-Tc, Ti-Ts y Zr-Tc se produce el salto $V3 \rightarrow V1$ con alta probabilidad y da lugar a muescas. En Zr-Ts este salto no se considera porque V3 es inestable, por lo tanto las vacancias no cambian de terraza en esta terminación. El adátomo en Ti-Tc, Ti-Ts y Zr-Tc permanece en su terraza ya que la probabilidad de cambiar de terraza es muy baja. Sin embargo en Zr-Ts el adátomo puede pasar de la terraza superior a la inferior con alta probabilidad. Estas diferencias de comportamiento podrían atribuirse a detalles del potencial interatómico.

Los escalones no son cortocircuitos para la difusión de adátomos, salvo para Ti-Tc donde la frecuencia de salto en el escalón es dos órdenes de magnitud mayor que en terraza, indicando que la difusión podría ser más rápida. En este caso si se encuentra en el escalón inferior migra desde A5 hacia A6 con frecuencia de salto 0.49 y en la superficie "s" la frecuencia de salto es 0.01.

Para la migración de adátomos todos los escalones forman barreras de Schowoebel [80]. Por ejemplo Zr-Tc, para realizar el salto $A1 \rightarrow A5$ necesita una energía 0.62eV, mayor que la que requiere para migrar en las respectivas terrazas.

5.4 Superficie ($1\bar{2}10$)

5.4.1 Estructura y energías

La supercelda, construida de la manera ya descrita, contiene un escalón con dirección $\langle 0001 \rangle$ que coincide con el eje x (notar que no es una dirección compacta), cuya altura es $a/2$ en dirección $\langle 1\bar{2}10 \rangle$. Se tienen dos tipos distintos de escalones, llamados Tm y Tb, cuya proyección ($1\bar{2}10$) se muestra en la figura 5.16. Nótese la coordinación de los átomos del escalón, menor en Tb que en Tm.

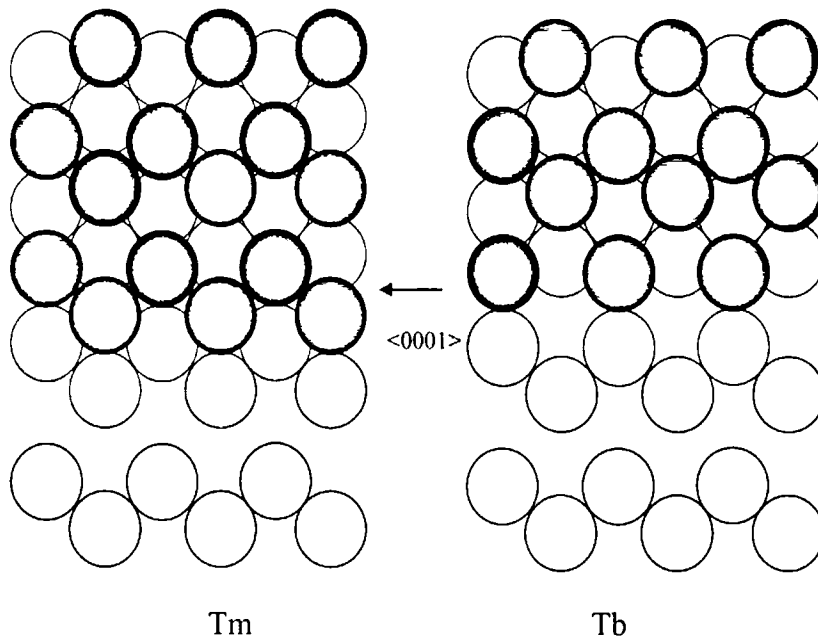


Figura 5.16: Escalones en la superficie ($1\bar{2}10$)

Los perfiles estudiados son similares a los mostrados en la figura 5.13, pero contruidos a partir de Tb y Tm. En la figura 5.17 se esquematizan algunos de los perfiles que se pueden construir a partir de Tb y Tm, también se pueden combinar Tm y Tm o Tb y Tb.

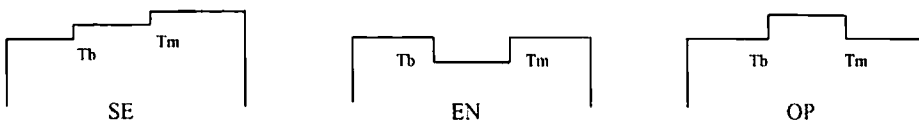


Figura 5.17: Perfiles de escalones

La energía necesaria para formar un par de escalones a partir de una superficie plana viene dada por la ecuación (5.1). Los resultados se detallan en la tabla 5-XIV, para los perfiles se utiliza la siguiente notación: tipo de perfil en mayúscula y tipos de escalones que lo componen en minúscula. Por simetría los escalones simples se obtienen a partir del par de escalones del mismo tipo. El acercamiento de escalones SE secuenciales da lugar a los escalones de altura doble DO, cuyos perfiles se esquematizan en la figura 5.18, se explican más adelante.

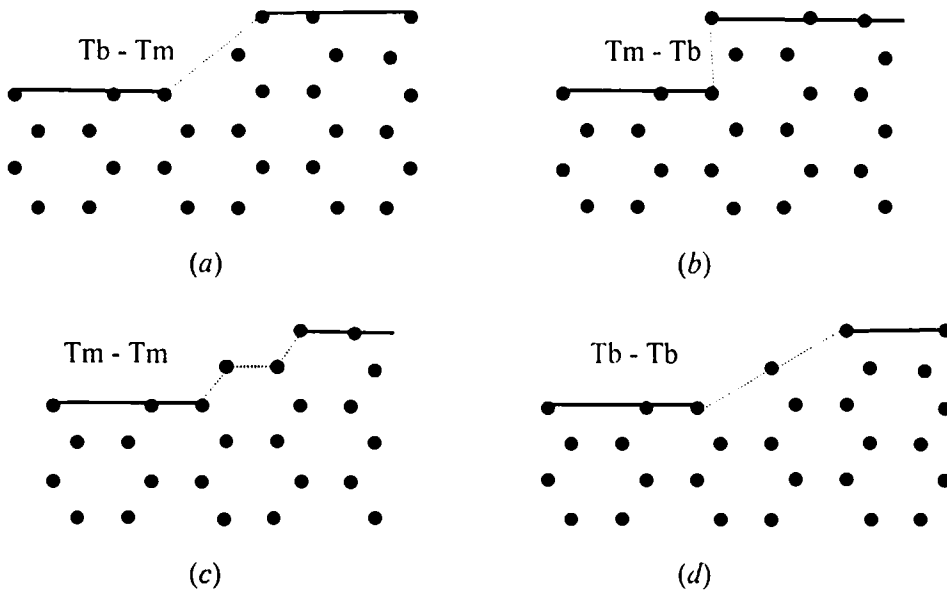


Figura 5.18: *Perfiles de escalones dobles.*

- | | |
|---------------|---------------|
| (a) DO_{bm} | (b) DO_{mb} |
| (c) DO_{mm} | (d) DO_{bb} |

Tabla 5-XIV *Energía de formación de escalones (eV/c).*

	Ti	Zr
Tm	0.04	0.06
Tb	0.31	0.33
(EN – OP – SE) _{mm}	0.08	0.13
(EN – OP – SE) _{bm}	0.35	0.40
(EN – OP – SE) _{bb}	0.63	0.67
DO _{bm}	0.57	0.62
DO _{mb}	0.72	0.77
DO _{mm}	0.08	0.13
DO _{bb}	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_{bm} y DO_{mb} cuyas energías son mayores. Esto indica el carácter repulsivo de dichas configuraciones. La energía del caso DO_{mm} coincide con la de los EN_{mm}, OP_{mm} y SE_{mm}; por otra parte DO_{bb} resulta ligeramente atractivo.

5.4.2 Formación de defectos puntuales

Siguiendo el mismo procedimiento explicado en las secciones previas se estudia la interacción de escalones simples Tm y Tb con vacancias y adátomos. Las posiciones de equilibrio de los defectos puntuales se muestran en la figura 5.19; en ambos materiales estas posiciones coinciden. La tabla 5-XV reporta los valores de energías de formación correspondientes.

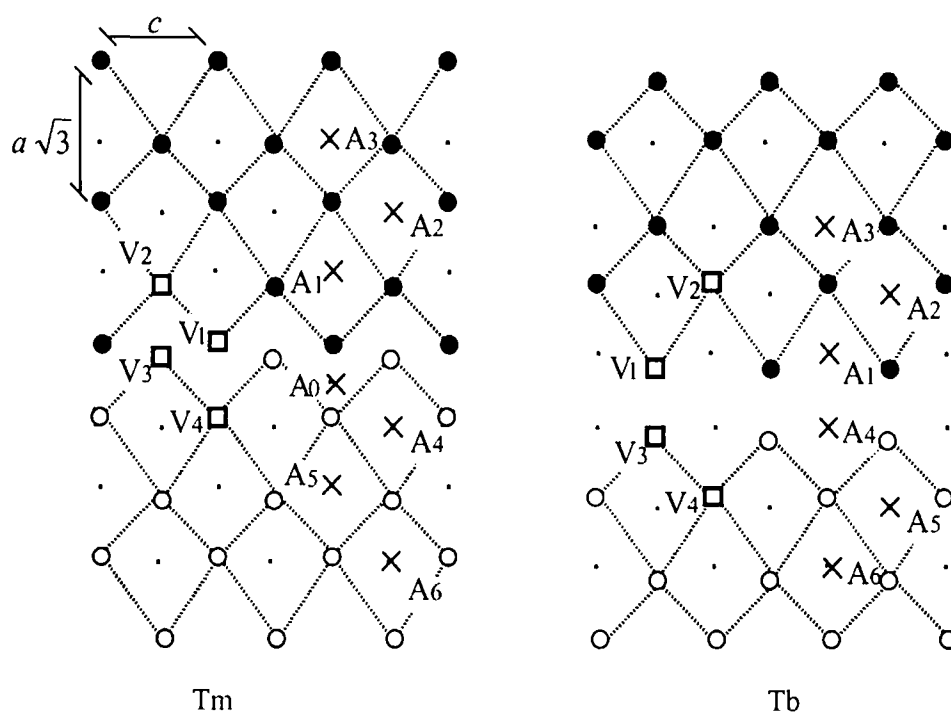


Figura 5.19: Proyección $(\bar{1}210)$
 Átomos en terraza superior (inferior) indicados con $\bullet$ ($\circ$).

Tabla 5-XV Energía de formación de vacancias y adátomos (en eV)

	Ti - Tm	Ti - Tb	Zr - Tm	Zr - Tb
A0	-	-	0.75	-
A1	0.33	0.61	0.39	0.61
A2	0.34	0.28	0.39	0.34
A3	0.33	0.33	0.39	0.39
A4	0.26	0.30	0.27	0.29
A5	0.35	0.36	0.41	0.41
A6	0.33	0.33	0.39	0.39
V1	0.24	0.28	0.25	0.28
V2	0.36	0.35	0.43	0.40
V3	-	0.71	1.29	0.79
V4	0.56	0.30	0.63	0.36

Los valores de las energías de formación de defectos puntuales en A4 y en V1, para ambos escalones y materiales, son menores que en la terraza lo cual indica la tendencia a formar muescas. Nótese los altos valores de energía para formar

vacancias en los sitios V3 que, en particular, para el caso Ti-Tm, corresponde a una posición inestable. También son altos los valores de energías de formación para adátomos en los sitios A1 del escalón Tb. La posición A0 sólo aparece en el caso Zr-Tm y, aunque corresponda a un sitio de alta energía de formación, desempeña cierto rol para la migración para saltos del adátomo descendiendo de la terraza.

5.4.3 Migración de defectos puntuales

Las energías de migración de defectos puntuales en el entorno de cada escalón se detallan en las tablas 5-XVI a 5-XIX de esquema similar al de la tabla 5-III.

Tabla 5-XVI *Migración de adátomos y vacancias, Ti-Tm*

Pos. ini.	Pos. fin.	Tipo	E_m (eV)	Γ (v)	A
A1	A2	S	0.22	0.08	0.498
	A3	I	0.66	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$
	A5	I	0.73	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
A2	A1	S	0.21	0.09	0.496
	AT	I	0.56	$1 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$
A4	A5	S	0.34	0.02	0.494
	A6	I	0.66	$5 \cdot 10^{-4}$	0.012
A5	A1	I	0.95	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
	A4	S	0.24	0.06	0.494
	AT	I	0.57	$1 \cdot 10^{-3}$	0.011
V1	V1'	S	0.74	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$
	V2	S	0.35	0.02	0.492
	V4	H	0.75	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$
V2	V1	S	0.23	0.07	0.499
	V2'	S	1.39	$1 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-7}$
	V3	H	0.93	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
	VT	S	1.17	$1 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-6}$
V4	V1	H	0.43	$7 \cdot 10^{-3}$	0.999
	V4'	S	1.53	$2 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-6}$
	VT	S	1.17	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Para Ti-Tm el adátomo puede migrar en la terraza superior desde A1 hacia A2 por salto simple y hacia A3 por salto de intercambio, ocupando la posición del átomo que se encuentra entre A1 y A3 (ver figura 5.19); a su vez éste se desplazará hacia A3. Este mismo salto ocurre entre A2 y una posición AT no especificada en la figura. Las probabilidades de salto calculadas como se explicó en las secciones previas indican movilidad del adátomo paralela al escalón. Los saltos ocurren entre sitios primeros

vecinos de la misma terraza (por ejemplo A1, A2 de la terraza superior) resultando un movimiento en zig-zag. En cuanto a la vacancia, la movilidad es también paralela al escalón, 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). Notar la tendencia a formar muescas, evidenciada en la alta probabilidad del salto $V4 \rightarrow V1$.

Tabla 5-XVII: *Migración de adátomos y vacancias, Ti-Tb*

Pos. ini.	Pos. fin.	Tipo	E_m (eV)	Γ (ν)	A
A1	A2	S	0.08	0.39	0.205
	A3	I	0.38	0.01	$6 \cdot 10^{-3}$
	A4	H	0.05	0.56	0.291
A2	A1	S	0.41	$8 \cdot 10^{-3}$	0.026
	A4	I	0.16	0.16	0.472
	A _T	I	0.56	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
A4	A1	H	0.96	$1 \cdot 10^{-5}$	0.036
	A2	I	0.74	$2 \cdot 10^{-4}$	0.463
	A6	I	0.98	$1 \cdot 10^{-5}$	0.029
A5	A6	S	0.20	0.10	0.496
	A _T	E	0.55	$2 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$
V1	V1'	S	0.31	0.02	0.499
	V2	S	1.35	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$
	V3	H	1.01	$8 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$
V2	V1	S	0.72	$2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$
	V2'	S	0.83	$6 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$
	V _T	S	0.35	0.02	0.491
V4	V4'	S	1.39	$1 \cdot 10^{-7}$	0.029
	V _T	S	1.15	$2 \cdot 10^{-6}$	0.471

Para Ti-Tb los altos valores de energía de migración desde A4 hacia A1, A2 y A6 se deben a la tendencia a formar muescas, notar que no son saltos paralelos al escalón, sino que alejan al adátomo de él. Las probabilidades de salto indican movilidad del adátomo paralela al escalón con saltos simples y múltiples, involucrando posiciones de ambas terrazas (por ejemplo A2, A4 y un átomo del escalón). En cuanto a la vacancia en V1, la movilidad es también paralela al escalón ($V1 \rightarrow V1' \rightarrow V1 \dots$), con energías comparables a las de la terraza.

Comparando los saltos $V1 \rightarrow V1'$ y $V2 \rightarrow V2'$ se encuentra una gran diferencia entre las energías de migración, en el primer caso el efecto del escalón hace que la vacancia se mueva paralelo al escalón (ya que no puede realizar el movimiento tipo zig-zag). En el caso de V2 el salto más probable es aquel que le permita un

movimiento en zig-zag, analizando los valores de energía de migración son los mismos que en terraza, si bien en terraza el salto $V2 \rightarrow V2'$ no es un salto directo.

Tabla 5-XVIII Migración de adátomos y vacancias, Zr-Tm

Pos. ini.	Pos. fin.	Tipo	E_m (eV)	Γ (ν)	A
A0	A1	I	1.02	$7 \cdot 10^{-6}$	1
A1	A0	I	0.67	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
	A2	S	0.21	0.09	0.494
	A3	I	0.56	$1 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$
A2	A1	S	0.21	0.09	0.497
	A _T	I	0.59	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$
A4	A5	S	0.35	0.01	0.497
	A6	I	0.72	$2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$
A5	A4	S	0.22	0.08	0.495
	A _T	I	0.56	$1 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$
V1	V1'	S	0.79	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$
	V2	S	0.38	0.01	0.494
	V3	H	1.04	$6 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$
	V4	H	0.82	$7 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-3}$
V2	V1	S	0.19	0.11	0.499
	V2'	S	1.44	$5 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-7}$
	V3	H	0.95	$2 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$
	V _T	S	1.23	$6 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-6}$
V3	V1	H	0.09	0.35	0.153
	V2	H	$2.4 \cdot 10^{-3}$	0.97	0.423
V4	V1	H	0.43	$7 \cdot 10^{-3}$	0.999
	V4'	S	1.57	$1 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-6}$
	V _T	S	1.26	$4 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-5}$

En Zr-Tm el análisis es similar al del Ti-Tm. En Zr aparece una posición nueva, A0 en la terraza inferior que permite que el adátomo cambie de terraza a través del salto $A1 \rightarrow A0$. Una vez allí sin embargo sólo puede regresar a la terraza superior. Las vacancias en la terraza superior se mueven en dirección paralela al escalón mediante los saltos $V1 \rightarrow V2$ y $V2 \rightarrow V1$ y en la terraza inferior, cuando se ubican en posiciones cercanas al escalón, cambian de terraza mediante los saltos $V3 \rightarrow V1$ y $V4 \rightarrow V1$ que dan lugar a muescas.

Tabla 5-IX Migración de adátomos y vacancias, Zr-Tb

Pos. ini.	Pos. fin.	Tipo	E_m (eV)	Γ (v)	A
A1	A2	S	0.11	0.28	0.129
	A3	I	0.44	$6 \cdot 10^{-3}$	0.028
	A4	H	0.02	0.79	0.369
A2	A1	S	0.38	0.01	0.044
	A4	I	0.18	0.12	0.454
	A _T	I	0.61	$8 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$
A4	A1	H	0.92	$2 \cdot 10^{-5}$	0.12
	A2	I	0.81	$8 \cdot 10^{-5}$	0.43
	A6	I	1.04	$5 \cdot 10^{-6}$	0.03
A5	A6	S	0.20	0.09	0.496
	A _T	I	0.55	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
V1	V1'	S	0.79	$1 \cdot 10^{-4}$	0.489
	V2	S	1.35	$2 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-4}$
	V3	H	1.01	$4 \cdot 10^{-6}$	0.019
V2	V1	S	0.67	$4 \cdot 10^{-4}$	0.013
	V2'	S	1.57	$1 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-7}$
	V _T	S	0.36	0.01	0.487
V4	V4'	S	1.57	$1 \cdot 10^{-8}$	0.013
	V _T	S	1.26	$4 \cdot 10^{-7}$	0.487

En Zr-Tb, el adátomo se mueve paralelamente al escalón, al igual que en Ti-Tb mediante los saltos entre las posiciones A1 y A2. Los saltos desde la posición A4 tienen energías altas como ocurre en el Ti-Tb. La vacancia, una vez ubicada en el escalón, migra con mayor probabilidad a lo largo del mismo entre posiciones V1 si bien requiere energías relativamente altas.

Las frecuencias de salto son del mismo orden que las de terraza para vacancias en las dos terminaciones de ambos materiales. No ocurre lo mismo con el adátomo, por ejemplo es interesante notar el caso del escalón Ti-Tb (al igual que en el escalón Zr-Tb), el adátomo se mueve a lo largo del escalón cambiando de terraza. Para ello va ocupando las posiciones A4-A1-A2-A1'-A4'...etc. De estos saltos, el A4→A1, tiene la mayor energía de migración, 0.96 eV y ocurre con frecuencia $1 \cdot 10^{-5}$. En la terraza la energía de migración es de 0.21 eV, con frecuencia 0.08, el cociente entre las dos frecuencias da $1 \cdot 10^{-4}$. Así que el escalón es 4 órdenes de magnitud más lento. Si el adátomo, en cambio se moviera sin cambiar de terraza, o sea sin realizar saltos entre A1 y A4, el movimiento a lo largo del escalón es A1-A2-A1'-A2'... la energía de migración más alta, 0.41 eV, la tiene el salto A2→A1', con frecuencia de salto $1 \cdot 10^{-5}$, haciendo el cociente con los valores de terraza se tiene 0.1, con lo cual en este caso el

escalón es solo un orden de magnitud más lento. En ninguno de los dos casos el escalón se comporta como cortocircuito para la difusión. En el escalón T_m de ambos materiales el adátomo en terraza inferior se mueve siguiendo las posiciones $A_4 \rightarrow A_5 \rightarrow A_4$, el cociente de frecuencias entre estos saltos y los de terraza libre indica que el escalón frena al adátomo. En terraza superior se mueve como en superficie libre.

Para ambos materiales y en todos los casos los escalones funcionan como barrera de Schwoebel para adátomos [80]. Por ejemplo para el Zr-Tb el adátomo descenderá a través de la secuencia de saltos $A_2 \rightarrow A_1 \rightarrow A_4$, mientras que el segundo tiene una energía baja, 0.02 eV, el primero tiene energía 0.38 eV mayor que la correspondiente en terraza haciendo de barrera para la migración.

CAPITULO 6: Resultados de DM

6.1 Simulación de la superficie libre

La celda básica de simulación, como se ha explicado en el capítulo 4, consiste en un paralelepípedo recto de lados L_x , L_y y L_z como se muestra en la figura 6.1. Para disminuir la importante contribución de los bordes en las propiedades a evaluar, se imponen condiciones periódicas, lo que significa que la celda elegida se repite idénticamente un número infinito de veces. Si una partícula cruza los bordes de la celda, reingresa a través de la pared opuesta con idéntica velocidad.

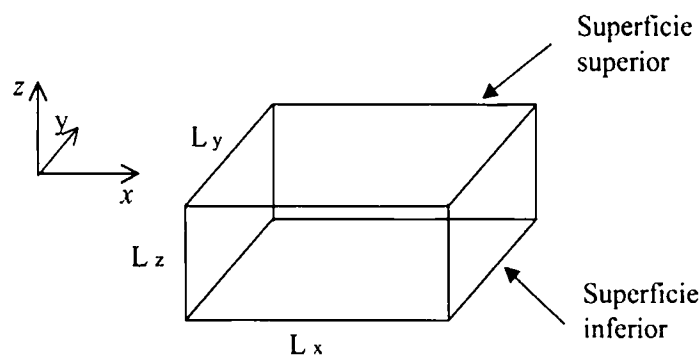


Figura 6.1: Celda de simulación.

El cristalito tiene altura L_z y la caja de simulación altura L . En la figura 6.2 se esquematiza la celda (p) con sus vecinas periódicas (1 a 8), notar que en dirección z la dimensión del cristalito (L_z) es menor que el lado (L) de la caja de simulación; siendo

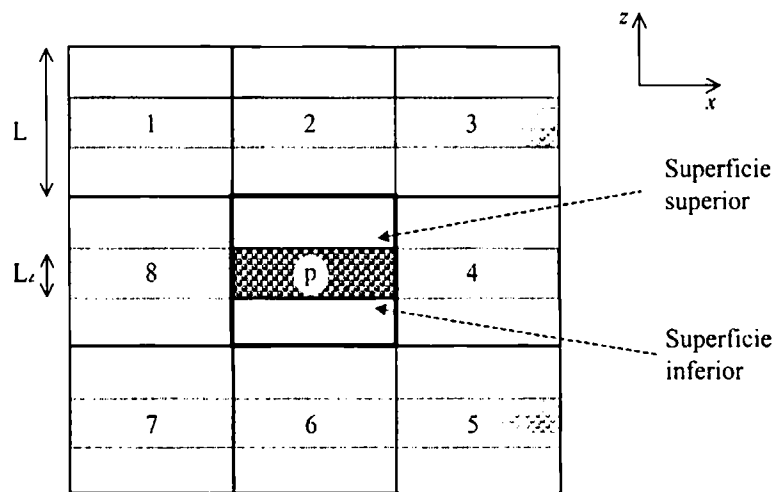


Figura 6.2: Celdas periódicas

$(L-L_z) > r_c$. Además L_z debe contener un número de planos suficiente como para que no interactúen las superficies superior e inferior.

Se estudió la estabilidad de las superficies en ambos materiales para distintas temperaturas entre 0 y 900K durante 100 ps (la temperatura de fusión de ambos materiales es aproximadamente 1100K). Los resultados mostraron que para ese tiempo de simulación, la superficie basal mantiene su estructura, la superficie $(10\bar{1}0)_c$ la mantiene hasta 800K, la superficie $(1\bar{2}10)$ hasta 700K y la superficie $(10\bar{1}0)_s$ sólo hasta 200K. Por encima de estas temperaturas los átomos del primer plano se mueven de su posición de equilibrio desarmando la estructura superficial.

6.2 Vacancias en superficie

En simulaciones de 100 ps para Ti y 200 ps para Zr se encontró que la vacancia en el primer plano de la superficie (0001) permanece inmóvil hasta 800 K. A partir de esa temperatura migra entre primeros vecinos del plano superficial y ocasionalmente realiza saltos múltiples entre átomos de la misma capa. La figura 6.3 esquematiza los saltos múltiples, en los que la vacancia migra una distancia que es el doble de la correspondiente a saltos simples, mediante el movimiento coordinado de átomos.

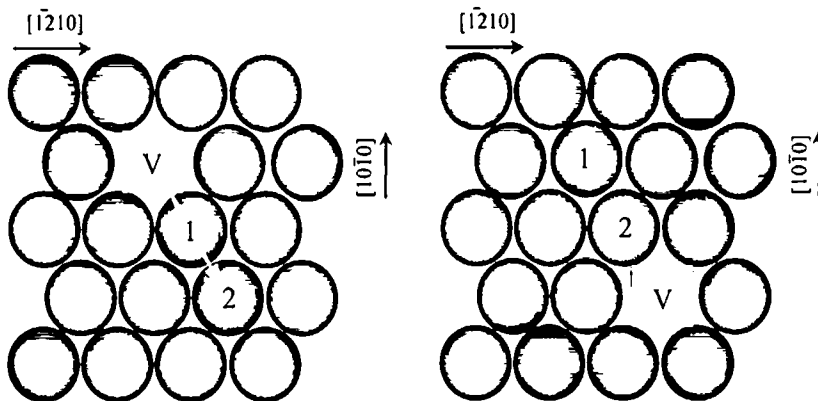


Figura 6.3: Salto múltiple, superficie basal.

En la superficie $(10\bar{1}0)_c$, de ambos materiales, simulaciones de 300 ps de duración mostraron que la vacancia en el primer plano permanece inmóvil a 300K; a 600K salta por un mecanismo de intercambio, mediante el cual puede pasar de una fila a la otra (Fig. 6.4). Este mecanismo, que involucra a los átomos de las posiciones (1,2,V), no fue propuesto en el análisis anterior realizado con estática molecular. En este caso, el salto entre los sitios 1 y V, o sus equivalentes se compone de dos pasos: uno en el cual el átomo en 2 salta a V (con energía de migración 0.82 eV para Ti) y otro en que el átomo en 1 salta al sitio 2 que ha quedado vacante (con energía de migración 0.08 eV para Ti). A 800K aparecen, además, los saltos simples (1,4) cuyas energías predichas por EM son 0.6 eV (Ti) y 0.58 eV (Zr) [81, 79], en los cuales la vacancia migra sobre la misma hilera, dirección $[\bar{1}210]$.

También para esta superficie se generó una vacancia en el tercer plano de ambos materiales, ya que mediante EM se encontró que es inestable. La vacancia fue rápidamente ocupada por un átomo de la superficie, a 100K.

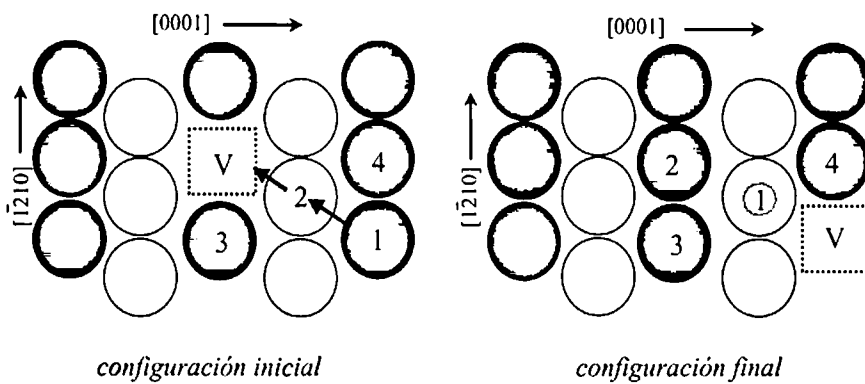


Figura 6.4: Salto múltiple, superficie $(10\bar{1}0)_c$
 En negro átomos del primer plano, en gris átomos del segundo plano

Para la superficie $(1\bar{2}10)$ y en Ti, se estudió la migración a 300K y a 600K encontrando que a ambas temperaturas y un tiempo de simulación de 300 ps, la vacancia migra sólo por saltos simples. En Zr, la vacancia no migra a temperaturas inferiores a los 600K en el tiempo de la simulación y a 600K lo hace a través de saltos simples. A 700 K tienen lugar además algunos saltos múltiples (ya predichos en EM). Para mayores temperaturas es imposible verificar otros saltos porque la superficie no conserva su estructura. Se estudiaron las inestabilidades de la vacancia en segundos y terceros planos de ambos materiales, predichas por EM. En el caso de la vacancia en

el segundo plano, a 100K es ocupada por un átomo superficial en los primeros pasos de la simulación. Para la vacancia en el tercer plano, a 100K, un átomo del primer plano ocupa el sitio vacante y a 300 K es ocupado por un átomo del segundo plano sólo en Ti.

Finalmente, la vacancia en la superficie $(10\bar{1}0)s$ no migra en el rango de temperaturas de estabilidad de la superficie libre en ninguno de los dos materiales. Para la vacancia en segundos y terceros planos, en los que el defecto es inestable en EM, las simulaciones de DM a 100K muestran que un átomo del primer plano ocupa el lugar vacante en ambos casos, ya en los primeros pasos del proceso.

6.3 Adátomos en superficie

Los tiempos de simulación son los mismos que para vacancias para todos los casos. El adátomo en la superficie basal de Ti se mueve isotrópicamente en el rango de temperaturas 100-600K. A 700K aparece además ocasionalmente un nuevo mecanismo de intercambio. En éste el adátomo pasa a formar parte del primer plano y un nuevo adátomo surge en la superficie (Fig.6.5). A 900K además de los mencionados aparece también ocasionalmente un salto que involucra átomos de la segunda capa (Fig.6.6).

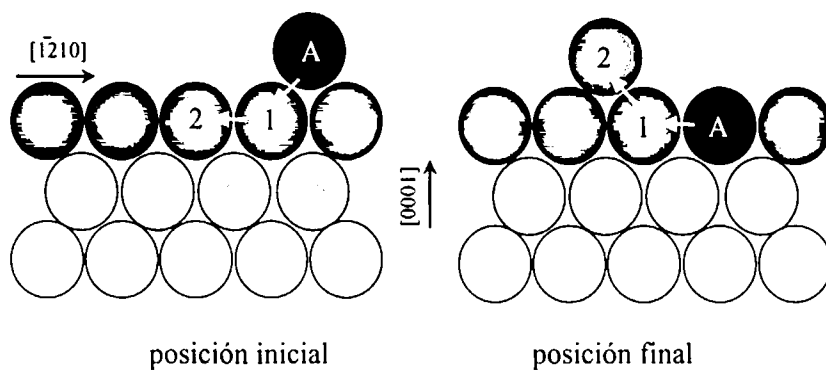


Figura 6.5: Migración de adátomos, superficie basal.

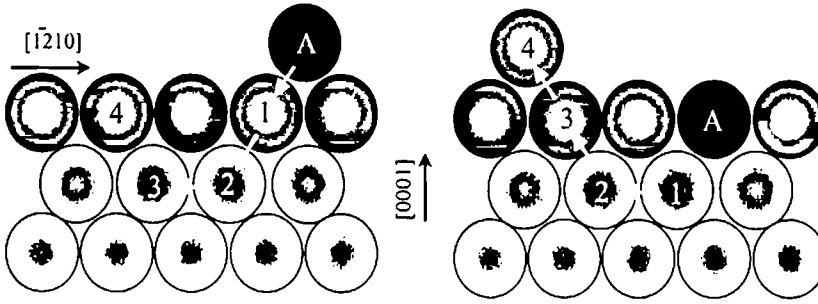


Figura 6.6: *Mecanismo de intercambio, superficie basal.*

En Zr la descripción es igual con la única diferencia que los saltos múltiples comienzan a 800K.

En la superficie $(10\bar{1}0)c$ y para ambos materiales entre 300 y 600K, el adátomo se mueve unidireccionalmente por el valle formado entre las filas $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ de la primera capa, figura 6.4, como se había propuesto en EM. A partir de 800K aparecen los mecanismos de intercambio también predichos en EM en los cuales un adátomo ubicado en un valle pasa al valle vecino intercambiando su posición con un átomo “3” (Fig.6.4).

En la superficie $(1\bar{2}10)$ de ambos materiales el adátomo se mueve sobre el “zig-zag” formado en la dirección $[0001]$ (ver fig.6.7) mediante saltos simples a una temperatura de 300K tanto en Zr como en Ti. A 600K aparecen saltos de intercambio, tanto los predichos por EM como otros nuevos. Estos se describen en la figura 6.7. En ambos casos el defecto ocupa la posición del átomo 1 que a su vez ocupa la posición del átomo 2, el cual se ubica como un nuevo adátomo en otro canal.

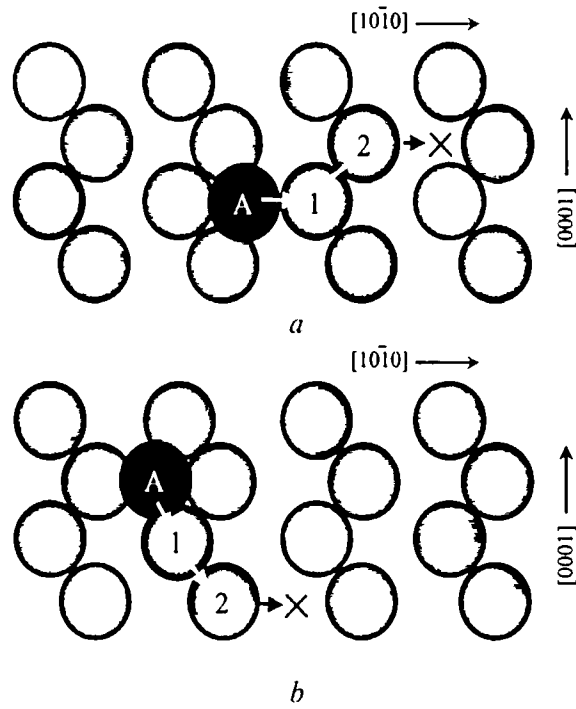


Figura 6.7: Mecanismos de intercambio, superficie $(10\bar{1}0)$

En la superficie $(10\bar{1}0)$ el adátomo no migra en el rango de temperaturas en que esta superficie es estable.

DISCUSION Y CONCLUSIONES

En el presente trabajo se han simulado las superficies de Ti- α y Zr- α , ambos materiales de estructura hcp, para las orientaciones (0001), (10 $\bar{1}$ 0)_c, (1 $\bar{2}$ 10) y (10 $\bar{1}$ 0)_s, mediante con las técnicas de estática y dinámica molecular. Los potenciales usados son de tipo átomo embebido (EAM) [64-65, 73]. La motivación de este trabajo se basa en la poca información que se encuentra en la literatura sobre las superficies en materiales de estructura hcp, como se mencionó en la introducción, ya que la mayoría de los trabajos han sido realizados en fcc. Estos materiales cobran gran importancia por ejemplo en la industria nuclear, aeronáutica, etc.

Se enumeran a continuación los principales resultados obtenidos mediante estática molecular para las superficies libres y su interacción con defectos puntuales:

- ❖ Se observó una clara correlación entre energía y densidad superficial. Concretamente la energía superficial decrece con el incremento de la densidad superficial, resultados que concuerdan con los encontrados para fcc [22].
- ❖ La energía de formación de vacancias en superficie libre aumenta con la densidad superficial, para todos los potenciales usados. Un simple análisis de ligaduras rotas realizado para vacancias en metales de estructura fcc mostró el mismo comportamiento [82]. Además se encontraron capas subsuperficiales donde la vacancia es inestable, resultado consistente con los obtenidos para estructuras bcc [82] y para ciertos bordes de grano en fcc y hcp [83], [84]. Esto da origen a saltos dobles, como también ocurre en la estructura fcc [78]. Los saltos dobles se encontraron en todas las superficies estudiadas excepto en la (0001), donde la migración tiene lugar solamente por saltos simples entre primeros vecinos.
- ❖ En el caso de adátomos la energía de formación también aumenta con la densidad superficial para los potenciales usados. Por otro lado las energías de migración de adátomos decrecen al aumentar la densidad superficial, en analogía con los resultados para fcc. Los mecanismos que tienen lugar son saltos simples y de intercambio, en este último el adátomo intercambia su posición con algún átomo superficial que pasa a ser el nuevo adátomo [78, 85-86].
- ❖ La difusión superficial por mecanismo de vacancias es dominada por saltos en unas pocas capas superficiales, sólo la primera capa para la superficie basal y la

primera y la segunda capa para las prismáticas. Sin embargo detalles finos, tales como el cociente de anisotropía, revelan que en algunos casos se requieren más capas para alcanzar la convergencia. Por ejemplo, en la superficie $(1\bar{2}10)$ deben incluirse por lo menos siete capas, por ejemplo a 1000K y sólo con dos capas D_{yy} / D_{xx} es aproximadamente 2 y usando siete capas cae a 1.3. En borde de grano diferentes autores [83-84, 87-88] también indican que la difusión “rápida” se restringe a una región angosta en las cercanías del plano del borde de grano.

❖ Para todas las superficies, menos para la basal, si se considera sólo el primer plano superficial no puede haber difusión del trazador porque la vacancia sólo puede migrar en una dirección con energías de migración bajísimas y no puede hacerlo en dirección perpendicular no puede hacerlo, a menos que se introduzcan los saltos de mayor energía y/o se incluyan las capas subsuperficiales. Los correspondientes efectos de correlación son bastante mayores que los de volumen, sin embargo no parecen determinar las características de la difusión.

❖ Similarmente, la difusión por mecanismo de adátomo es unidimensional y no-correlacionada cuando se consideran únicamente los saltos de baja energía. La inclusión de saltos con energías superiores y de saltos de intercambio hacen que la difusión sea bidimensional. Con respecto a las superficies (0001) y $(10\bar{1}0)c$, como las energías de migración son extremadamente bajas, no es posible describir los procesos de salto como térmicamente activados, por este motivo sólo se comparan los mecanismos de vacancias y adátomos para las superficies $(1\bar{2}10)$ y $(10\bar{1}0)s$. Los resultados indican que los adátomos son en general más rápidos que las vacancias.

❖ Es interesante comparar los resultados del presente trabajo para las energías de activación Q_s y las difusividades D_s en las superficies con los resultados en el volumen [63-64] Q_v , D_v , para bordes de grano simétricos Q_{bg}^{sim} , D_{bg}^{sim} [84] y para escalones en bordes de grano no simétricos (en la dirección rápida) Q_{bg}^e , D_{bg}^e [88], calculadas usando las mismas técnicas y los mismos potenciales interatómicos. Las relaciones que se obtienen para las energías de activación son las siguientes: $Q_s < Q_{bg}^{sim} < Q_v$ [89] y $Q_{bg}^e \approx Q_s$ para la superficie $(10\bar{1}0)s$ (en la dirección rápida). Además las correspondientes difusividades satisfacen: $D_s > D_{bg}^{sim} > D_v$ y $D_{bg}^e \approx D_s$, lo cual no necesariamente se infiere de las relaciones entre las energías de activación. Por

ejemplo, para Zr a 1000K se tiene $D_v \approx 5 \cdot 10^{-14}$, $D_{hg}^{sim} \approx 10^{-12}$, $D_{hg}^e \approx 10^{-9}$, D_s (vacancias) $\approx 10^{-9}-10^{-11}$, y D_s (adátomos) $\approx 10^{-6} - 10^{-9}$, todos los valores en (m^2 / s).

Con respecto a las superficies con escalones, basados en el modelo TKL, se estudió su estructura y la interacción con los defectos puntuales.

Los escalones en la superficie (0001) de la estructura hcp son de dos tipos T1 y T2, a partir de ellos se construyen los escalones secuenciales (SE), los enfrentados (EN), los opuestos (OP), todos ellos de altura monoatómica y los dobles (DO), de altura mayor. La interacción entre ellos es leve y, según lo explicado en el capítulo 5, atractiva o repulsiva.

❖ En cuanto a la interacción de vacancias y adátomos con escalones simples en la superficie basal, éstos tienen un campo atractivo de muy corto alcance sobre ambos defectos. Cuando el defecto puntual es atrapado, migra unidireccionalmente a lo largo del escalón. Estudios previos de escalones sólo se hallaron para materiales de estructura fcc, por ejemplo en la superficie (001) mediante relajación estática y con potenciales de pares [90], o con potenciales de muchos cuerpos [91]. En este último se muestra que la movilidad del adátomo es mayor a lo largo del escalón que en la terraza. Además, se reporta un muy bajo valor de la energía de migración para el adátomo en la terraza (111). A diferencia de lo calculado en [91], los resultados del presente trabajo, para Ti en ambas terminaciones y Zr-T1, muestran que la movilidad de los adátomos ubicados en terraza inferior es menor a lo largo del escalón que en terraza libre. Y para los mismos casos pero ubicándolo en terraza superior, el movimiento del adátomo no es influenciado por el escalón. En cambio en Zr-T2, si el adátomo se encuentra en terraza superior tiene una alta probabilidad de caer y una vez en terraza inferior el escalón actuaría como cortocircuito para la difusión.

❖ De acuerdo a la teoría de crecimiento cristalino, los escalones son defectos superficiales preferidos por adátomos y vacancias, esto se ve reflejado en las bajas energías de formación de las muescas [15, 92]

❖ En la superficie $(10\bar{1}0)$ se pueden formar dos tipos de escalones Ts y Tc según la terminación de la terraza superior respecto de la inferior. Mediante combinaciones de los escalones simples se forman los perfiles SE, EN, OP y DO (para los casos mencionados en el capítulo 7). Con respecto a la interacción de escalones, las

energías obtenidas son suma de las de escalones individuales, indicando que éstos no interactúan salvo para los escalones DO donde es repulsiva. Los valores negativos de las energías de formación requieren estudios adicionales, creemos que está relacionado con una implicación tácita en nuestro cálculo sobre el ancho nulo de los escalones [93].

❖ Se estudió la movilidad de defectos puntuales en el entorno de los escalones simples de la superficie $(10\bar{1}0)$ resultando coincidente con la dirección de los escalones. Pero en ciertos casos, donde la energía necesaria para migrar es muy alta, los defectos cambian de terraza ya que esto requiere energías mucho más bajas. Los escalones para Zr en ambas terminaciones y para Ti-Ts no son cortocircuitos para la difusión, y sí podría serlo el escalón Ti-Tc.

❖ La formación de muescas en estos escalones sólo es favorable en las terrazas de terminación “s” y no en las de terminación “c”. En el marco del crecimiento cristalino esto concuerda con la mayor probabilidad de formar “c”, dado que su energía superficial es más baja (recordar que adátomos sobre superficie de terminación “s” forman “c”).

❖ En la superficie $(1\bar{2}10)$ se forman los escalones Tb y Tm de acuerdo a lo ya explicado y mediante la combinación de éstos: SE, EN, OP de altura monoatómica y DO de altura doble. Las energías de los perfiles corresponden a la suma de los escalones individuales salvo para DO donde la interacción es repulsiva, al igual que en la otra superficie prismática.

❖ Con respecto a la interacción de defectos puntuales, el escalón no es en ningún caso cortocircuito para la difusión, o bien no afecta al movimiento de los defectos o bien actúa frenándolos.

❖ Las energías de formación de muescas en ambos escalones y materiales mostraron la misma tendencia que en la superficie basal.

Mediante simulaciones de dinámica molecular se estudió la estabilidad de la red y la movilidad de los defectos en las diferentes orientaciones en un amplio rango de temperaturas. Los tiempos de simulación, entre 100 y 300 ps, son suficientes para

verificar estabildades de las superficies e inestabilidades de vacancias, pero escasamente lo son para estudiar nuevos mecanismos de migración.

❖ Para superficies libres se encontró que las más compactas son más estables mientras que en las menos compactas el rango de estabilidad es limitado, los átomos de la capa superior se mueven cambiando sus posiciones y rompen la estructura superficial

❖ También se estudió el comportamiento de vacancias y adátomos para diferentes orientaciones superficiales. A altas temperaturas se encontró que la vacancia puede migrar también por saltos múltiples en la superficie basal en ambos materiales y esto no fue predicho en EM. Para la superficie $(10\bar{1}0)_c$ la vacancia migra por saltos múltiples y aumentando la temperatura aparece la migración por saltos simples, este notable resultado no fue predicho en EM, aunque si bien el salto simple es de baja energía, el múltiple no fue propuesto. En la superficie $(1\bar{2}10)$ la vacancia, para el rango de temperaturas y tiempos simulados, migra siempre en la misma fila atómica (“zig-zag”) y no se encontraron saltos en los cuales pase a otra fila atómica.

❖ En cuanto al adátomo para la superficie basal ya a 100K y en ambos materiales, difunde libremente. Esto es compatible con las bajas barreras de migración predichas por EM. A temperaturas mayores que 600K aparecen los mecanismos de intercambio. Esto es consistente con otros resultados en materiales de estructura fcc, por ejemplo, Cu [86] y Au [68]. Además se encontraron mecanismos de intercambio que involucran no sólo la primera sino también la segunda capa atómica. La difusión de adátomos es isotrópica en la superficie (0001) y prácticamente unidireccional en las superficies acanaladas, como ocurre en las superficies fcc [86, 68]. En la superficie $(10\bar{1}0)_c$ el adátomo también difunde libremente a lo largo del canal en la dirección $\langle 1\bar{2}10 \rangle$.

❖ En todas las superficies las vacancias son menos móviles que los adátomos para ambos materiales, mientras que en fcc, De Lorenzi y col. [78] encontraron la movilidad de los defectos depende de la orientación. En coincidencia con los mismos autores se encuentra que los adátomos se mueven libremente en las superficies compactas y localizadamente en las superficies acanaladas.

Trabajos futuros:

Es interesante continuar las simulaciones de dinámica molecular para obtener los coeficientes de difusión de adátomos y vacancias en las superficies más compactas. Se deben incluir, además, simulaciones con DM de escalones en superficies, a fin de verificar la estabilidad de los mismos y su interacción con defectos puntuales, extendiendo los tiempos de simulación para poder identificar nuevos posibles mecanismos de migración. Ello permitiría calcular los coeficientes de difusión superficial teniendo en cuenta ambos defectos y la presencia de escalones simultáneamente. Esto sería un aporte a la literatura dado que las superficies en la estructura hcp han sido poco estudiadas tanto a nivel teórico como experimental. En caso de poder disponer de imágenes STM, las energías de formación de muescas y su densidad relativa en diferentes escalones podrá ser comparada con los resultados obtenidos en la simulación.

APENDICE 1: Fórmula de Einstein para la difusión

En el marco del movimiento browniano [46], el balance de masa para la concentración de una especie difundente $c(\vec{r}, t)$ en el punto $\vec{r}$ y en el tiempo t , se puede escribir en función de la densidad de probabilidad $W(\Delta\vec{r}, \tau)$ de que un átomo que en el tiempo t estaba en $\vec{r}$, se encuentre en la posición $\vec{r} + \Delta\vec{r}$ en el tiempo $t + \tau$ [94],

$$c(\vec{r}, t + \tau) - c(\vec{r}, t) = \int_{\Delta\vec{r}} W(\Delta\vec{r}, \tau) [c(\vec{r} - \Delta\vec{r}, t) - c(\vec{r}, t)] d(\Delta\vec{r}) \quad (\text{A.1})$$

En esta expresión se supone que $W(\Delta\vec{r}, \tau)$ es independiente de $\vec{r}$ y t , por lo que el desarrollo siguiente se restringe a sistemas homogéneos, con fuerzas impulsoras (gradiente de potencial eléctrico, de temperaturas, etc.) independientes de $\vec{r}$ y t .

Desarrollando $c(\vec{r} - \Delta\vec{r}, t)$ alrededor de $\Delta\vec{r} = 0$,

$$c(\vec{r} - \Delta\vec{r}, t) = c(\vec{r}, t) - \vec{\nabla}c \cdot \Delta\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial^2 c}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} \Delta r_\alpha \Delta r_\beta + \dots, \quad (\text{A.2})$$

donde α y β indican componentes cartesianas, obtenemos para la variación de concentración por unidad de tiempo τ ,

$$\begin{aligned} \frac{c(\vec{r}, t + \tau) - c(\vec{r}, t)}{\tau} = & -\frac{1}{\tau} \int_{\Delta\vec{r}} W(\Delta\vec{r}, \tau) \vec{\nabla}c \cdot \Delta\vec{r} d(\Delta\vec{r}) + \\ & + \frac{1}{2\tau} \int_{\Delta\vec{r}} W(\Delta\vec{r}, \tau) \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial^2 c}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} \Delta r_\alpha \Delta r_\beta d(\Delta\vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Dado que $W(\Delta\vec{r}, \tau)$ es una densidad de probabilidad, resulta que:

$$\int_{\Delta\vec{r}} W(\Delta\vec{r}, \tau) \vec{\nabla}c \cdot \Delta\vec{r} d(\Delta\vec{r}) = \vec{\nabla}c \cdot \int_{\Delta\vec{r}} W(\Delta\vec{r}, \tau) \Delta\vec{r} d(\Delta\vec{r}) \equiv \vec{\nabla}c \cdot \langle \Delta\vec{r} \rangle, \quad (\text{A.4})$$

donde $\langle \rangle$ indica valor medio. Análogamente,

$$\int_{\Delta\vec{r}} W(\Delta\vec{r}, \tau) \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial^2 c}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} \Delta r_\alpha \Delta r_\beta d(\Delta\vec{r}) = \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial^2 c}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} \langle \Delta r_\alpha \Delta r_\beta \rangle \quad (\text{A.5})$$

En ausencia de fuerzas impulsoras, la densidad de probabilidad es simétrica, $W(\Delta\vec{r}, \tau) = W(-\Delta\vec{r}, \tau)$ y resulta $\langle \Delta\vec{r} \rangle = 0$. Entonces, para $\tau \rightarrow 0$ se obtiene la segunda ley de Fick

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{2\tau} \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial^2 c}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} \langle \Delta r_\alpha \Delta r_\beta \rangle \quad (\text{A.6})$$

donde el segundo miembro no depende de τ . Se define así el tensor de difusión

$$D_{\alpha\beta} = \frac{1}{2\tau} \langle \Delta r_\alpha \Delta r_\beta \rangle \quad (\text{A.7})$$

que especificado para una única coordenada

$$D_x = \frac{\langle X^2 \rangle}{2\tau} \quad (\text{A.8})$$

coincide con la fórmula que dió Einstein en 1904.

APENDICE 2: Teoría del estado de transición

Para el caso de un átomo que salta de un sitio A a un sitio vacante B , la energía potencial del cristal muestra dos mínimos correspondientes a configuraciones equivalentes en las que el átomo se ubica en un sitio A o B . Esto se muestra en la figura 1, donde en el espacio configuracional de dimensión $3N$ se han esquematizado las hipersuperficies equipotenciales $E_p = \text{cte.}$, de dimensión $3N-1$. Entre estas configuraciones estables hay una configuración intermedia que es un punto de ensilladura (P) de la energía, caracterizado por la fuerza nula sobre cada átomo y la matriz de constantes de fuerzas [95] con $3N-1$ autovalores positivos y un autovalor negativo. Este P está contenido en la hipersuperficie S definida de modo que sea perpendicular a los contornos de E_p constante. La configuración de ensilladura se denomina *estado de transición* y el autovector asociado al autovalor negativo corresponde a la *coordenada de reacción* [41].

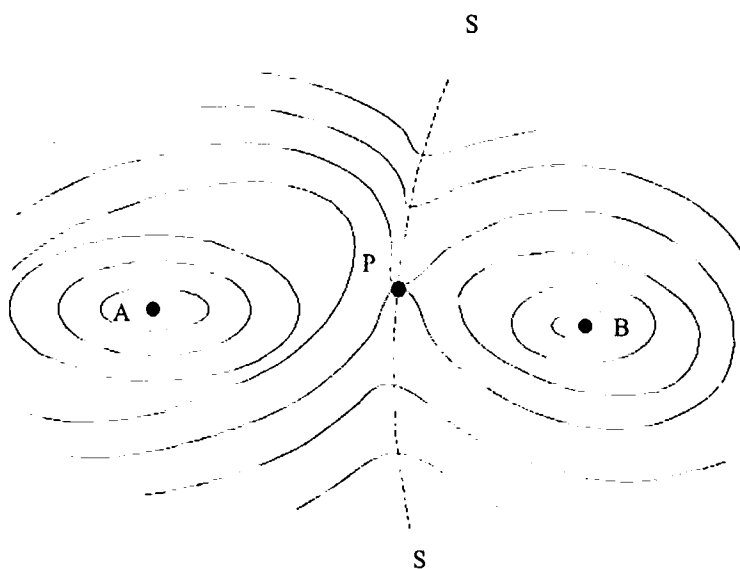


Figura A.1: *Hipersuperficies de energía potencial $E_p = \text{cte.}$ en el espacio configuracional de un cristal.*

A y B representan configuraciones de equilibrio (del cristal con defecto) entre ambas está el punto de ensilladura P

La hipótesis fundamental de la teoría del estado de transición es que una vez que el átomo que partió de A y llega a P con velocidad adecuada, necesariamente pasa a B a través del grado de libertad inestable. La frecuencia de transición Γ queda

determinada por el número I de puntos del espacio de fases que cruzan la hipersuperficie S desde A hacia B por unidad de tiempo y el número n_A de puntos del espacio de fases que se encuentran a la izquierda de S :

$$\Gamma = \frac{I}{n_A} \quad (\text{A.9})$$

En sistemas clásicos en equilibrio [96] el espacio de fases está generado por coordenadas de posición $\vec{R} = (r_1, \dots, r_{3N})$ y coordenadas de velocidad $\vec{V} = (\dot{r}_1, \dots, \dot{r}_{3N})$. En equilibrio, la distribución de puntos representativos en el espacio configuracional queda determinada por su energía. El número de puntos que se encuentran en un estado de energía $E = (\vec{R}, \vec{V})$ por unidad de volumen $d\vec{R} d\vec{V}$ en condiciones de número de partículas, volumen y temperatura constantes (N, V, T) es:

$$\rho(\vec{R}, \vec{V}) = \rho_1 \exp(-E_p(\vec{R})/kT) \exp(-m\vec{V}^2/2kT) \quad (\text{A.10})$$

donde ρ_1 es una constante de normalización y m es la masa de las partículas.

Si tomamos el versor $\hat{n}$ normal a S con sentido desde A hacia B , el flujo de puntos representativos a través de $d\vec{S} = dS \hat{n}$ estará dado por:

$$dI = dS \cdot \int \vec{V} \rho(\vec{R}, \vec{V}) d\vec{V} \quad (\text{A.11})$$

Si se rotan los ejes de modo tal que uno de ellos sea paralelo a $d\vec{S}$ en $\vec{V}$ se obtiene

$$I = \int dI = \rho_0 \sqrt{kT/2\pi M} \int_S \exp(-E_p(\vec{R})/kT) d\vec{S} \quad (\text{A.12})$$

Por otro lado,

$$n_A = \rho_0 \int_A \exp(-E_p/kT) d\vec{R} \quad (\text{A.14})$$

Reemplazando (A.12) y (A.14) en (A.9)

$$\Gamma = \sqrt{\frac{kT}{2\pi M}} \frac{\int_S \exp(-E_p/kT) d\vec{S}}{\int_A \exp(-E_p/kT) d\vec{R}} \quad (\text{A.15})$$

Esta expresión es esencialmente una relación entre funciones de partición configuracionales indicando que la frecuencia de salto Γ está determinada en principio por todos los cuerpos y todos los grados de libertad del sistema.

Suponiendo pequeñas vibraciones en torno al punto A , la función E_p puede ser desarrollada en serie de Taylor hasta el segundo orden

$$E_p \approx E_p(A) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{3N} \omega_\alpha^2 q_\alpha^2 \quad (\text{A.16})$$

donde $q_1, \dots, q_{3N}$ son las coordenadas normales y $\omega_1, \dots, \omega_{3N}$ las frecuencias normales para vibraciones en torno al punto A . En forma similar, la energía potencial puede ser desarrollada en torno al punto de ensilladura P dentro de la hipersuperficie S , de modo que

$$E_p \approx E_p(P) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{3N-1} \omega'_\alpha{}^2 q_\alpha{}^2 \quad (\text{A.17})$$

Con estas dos últimas expresiones se pueden evaluar las funciones de partición en (A.15) obteniendo

$$\Gamma = \frac{\omega^\star}{2\pi} \exp(-\Delta E_p / kT) \quad (\text{A.18})$$

donde $\Delta E_p = E_p(P) - E_p(A)$ es la energía de migración y $\omega^\star$ una frecuencia efectiva dada por

$$\omega^\star = \frac{\prod_{\alpha=1}^{3N} \omega_\alpha}{\prod_{\alpha=1}^{3N-1} \omega'_\alpha} \quad (\text{A.19})$$

APENDICE 3: Método de los gradientes conjugados

Dos vectores d_i y d_j se dicen conjugados respecto de una matriz $\underline{\underline{G}}$ simétrica definida positiva si cumplen la condición:

$$d_i^+ \underline{\underline{G}} d_j = 0 \quad i \neq j \quad (\text{A.20})$$

donde $^+$ indica transpuesta.

Si $\underline{\underline{G}}$ es la matriz de derivadas segundas de una función cuadrática general de n variables, una secuencia de minimizaciones lineales en cada una de las n direcciones conjugadas permitirá obtener el mínimo de la función, ya que una vez que el gradiente ha sido puesto a cero en una dirección particular, no es alterado por la minimización del gradiente en otra dirección conjugada de la anterior [56].

Una función cuadrática cumple que:

$$\Delta \bar{g} = \underline{\underline{G}} \Delta \bar{x} \quad (\text{A.21})$$

donde $\Delta \bar{g}$ es la diferencia entre los valores que toma el gradiente en los puntos x_1 y x_0 , cuya diferencia es $\Delta \bar{x}$.

Según estas ecuaciones, cualquier vector $\bar{d}_1$ ortogonal a $\Delta \bar{g}$ es conjugado a $\Delta \bar{x}$ lo que permite obtener direcciones conjugadas sin conocer $\underline{\underline{G}}$. Si se parte de la dirección inicial $\bar{d}_0 = -\bar{g}_0$, donde $\bar{g}_0$ es el gradiente en el punto inicial $\bar{x}_0$, las n direcciones conjugadas pueden generarse a partir de las direcciones anteriores por la expresión:

$$d_{i+1} = -g_{i+1} + \frac{g_{i+1}^+ \cdot g_{i+1}}{g_i^+ \cdot g_i} d_i \quad (\text{A.22})$$

Si x_i es una aproximación a la configuración de equilibrio, una aproximación mejorada para la búsqueda de un extremo a lo largo de la dirección d_i será $x_{i+1} = x_i + \alpha d_i$. El valor de α , se toma de manera que satisfaga:

$$\left| \frac{g_i^+(x_i + \alpha d_i) \cdot d_i}{g_i^+(x_i) \cdot d_i} \right| < \rho < 1 \quad (\text{A.24})$$

donde ρ es una cantidad arbitraria preestablecida. Una vez satisfecha esta condición se elige una nueva dirección de búsqueda d_j . La estimación inicial de α está basada en la suposición que la reducción de la energía obtenida en la iteración correspondiente debe ser igual a la de la iteración previa.

APENDICE 4: Modos normales de la red armónica

La energía total de la red armónica puede escribirse como:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \sum_{j,\beta} D_{ij}^{\alpha\beta} s_{\alpha}^i s_{\beta}^j + \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} (\dot{s}_{\alpha}^i)^2 \quad (\text{A.25})$$

donde se han utilizado coordenadas reducidas

$$s_{\alpha}^i = \sqrt{m_i} x_{\alpha}^i \quad (\text{A.26})$$

En (A.25) $\underline{\underline{D}}$ es la matriz dinámica

$$D_{ij}^{\alpha\beta} = (m_i m_j)^{-1/2} \phi_{ij}^{\alpha\beta} \quad (\text{A.27})$$

escrita en términos de las masas y la matriz de constantes de fuerzas

$$\phi_{ij}^{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha}^i \partial x_{\beta}^j} \right)_0 \quad (\text{A.28})$$

habiéndose efectuado el desarrollo de la energía potencial $V(x)$ en torno a una configuración de equilibrio.

Aplicando las ecuaciones de Lagrange se obtiene la siguiente ecuación de movimiento:

$$\underline{\underline{D}} \bar{s} = -\ddot{\bar{s}} \quad (\text{A.29})$$

que se reduce a un problema de autovalores y autovectores en dimensión $3N$ mediante el reemplazo $\bar{s} = \bar{\xi} \exp(i\omega t)$:

$$(\underline{\underline{D}} - \omega^2 \underline{\underline{I}}) \bar{\xi} = 0 \quad (\text{A.30})$$

Este análisis es válido tanto para la red perfecta como para la red en equilibrio conteniendo defectos, ya que las vibraciones de pequeñas amplitudes de cualquier sólido estable pueden describirse por un espectro de modos normales.

Debido a la simetría de la matriz $\underline{\underline{D}}$ los autovectores $\bar{\xi}_{\alpha}$, y por lo tanto $\bar{s}_{\alpha}$, son ortogonales. Entonces, cualquier configuración de la red representada por un vector $\bar{s}$ puede expresarse como una combinación lineal de vectores $\bar{s}_{\alpha}$ normalizados:

$$\bar{s} = \sum_{\alpha} q_{\alpha} \bar{s}_{\alpha} \quad (\text{A.31})$$

donde los coeficientes q_α miden la amplitud de los modos normales correspondientes.

Utilizando la ecuación (A.30), y debido a la ortonormalidad de $\bar{s}_\alpha$, puede escribirse el cambio de energía potencial causado por el desplazamiento $\bar{s}$ a partir de la configuración de equilibrio en la forma de la ecuación (A.16). Para configuraciones de equilibrio, la energía potencial debe ser una función cuadrática definida positiva, razón por la cual todas las frecuencias ω_α deben ser reales. Por el contrario, si la configuración no es estable, alguna de las frecuencias ω_α es imaginaria.

APENDICE 5: Generalidades de DM

Como ya adelantamos, la dinámica molecular (DM) es una técnica utilizada para calcular propiedades de equilibrio y de transporte de sistemas de muchos cuerpos a temperaturas finitas [57-58]. En el contexto este trabajo, los sistemas utilizados obedecen las leyes de la mecánica clásica.

La idea básica es seleccionar un modelo consistente en un sistema de N partículas y resolver las ecuaciones de movimiento. Se deja evolucionar el sistema hasta que esté en equilibrio y finalmente se promedian los resultados.

Para medir una cantidad observable primero debe expresarse como función de la posición y el momento de las partículas del sistema. A modo de ejemplo, si se quiere medir la temperatura (en un sistema clásico de muchos cuerpos) se la puede definir convenientemente usando el teorema de equipartición de la energía sobre los grados de libertad cuadráticos en el hamiltoniano. En particular para la energía cinética media se tiene:

$$\left\langle \frac{1}{2} m v_a^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (\text{A.34})$$

que puede usarse como una definición operacional de la temperatura. En la práctica, se mide la energía cinética del sistema y se divide por el número de grados de libertad N_f . Como la energía cinética total del sistema fluctúa, la temperatura instantánea

$$T(t) = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2(t)}{k_B N_f} \quad (\text{A.35})$$

también lo hará. (Las fluctuaciones relativas en temperatura son del orden de $1/\sqrt{N_f}$. Como N_f es de orden de $10^2 - 10^3$, las fluctuaciones estadísticas de temperatura serán de 5 – 10 %).

A la celda de simulación se le aplican condiciones periódicas de modo tal que si una partícula sale de su celda ingresa por la pared opuesta con igual velocidad.

La simulación se puede resumir en tres fases: iniciación, equilibración y producción.

En la primera se asignan las condiciones iniciales, que en general no son conocidas. Sin embargo la definición precisa de las condiciones iniciales es irrelevante porque el sistema perderá la memoria de estos datos. Las posiciones se

eligen de acuerdo a la estructura que se esté simulando, en este caso hcp. Las velocidades iniciales siguen la distribución de Maxwell y cumplen que el momento total es cero. En la fase de equilibración, se quita o agrega energía al sistema de modo de llegar al valor deseado de temperatura. Esto se logra modificando la energía cinética mediante un ajuste de las velocidades. El equilibrio se establece cuando las energías potencial y cinética permanecen aproximadamente constantes. Durante la producción se integran las ecuaciones de movimiento para el número de pasos elegido, y se evalúan y promedian las magnitudes o propiedades del sistema a lo largo de la trayectoria seguida en el espacio de fases. Al igual que en mecánica estadística, las simulaciones de DM pueden llevarse a cabo en diferentes condiciones (ensambles). Los más comunes son (N, V, E), (N, V, T) y (N, P, T); la elección de cuál se utiliza es una cuestión de conveniencia y existen diversos algoritmos para obtener cada uno de ellos.

Las ecuaciones a resolver tienen la forma:

$$\frac{d\bar{x}(t)}{dt} = K(\bar{x}(t), t) \quad (\text{A.36})$$

donde $\bar{x}$ es el vector incógnita (por ejemplo el conjunto de velocidades y posiciones), K un operador conocido y t el tiempo. Se presentan distintos casos de acuerdo a si K contiene o no elementos estocásticos. En nuestro caso, que no presenta elementos estocásticos, existen varios métodos que permiten integrar las ecuaciones.

La elección del algoritmo de integración es muy importante, tiene que computar las fuerzas la menor cantidad de veces posible (pues es la parte más laboriosa de la simulación); debe tener un buen comportamiento para el tipo de fuerza elegida, (el orden del algoritmo, definido por la potencia más alta en el paso temporal de las ecuaciones de coordenadas, debe ser mayor que 3 [57]); se le pide, además, que sea estable, que preserve el área en el espacio de las fases, que conserve la energía, que sea lo más preciso posible, etc. En general los algoritmos se dividen en dos tipos, los predictores que calculan x_{n+1} exclusivamente en términos de cantidades ya conocidas o dadas en pasos previos y los de tipo predictor-corrector que calculan primero un valor intermedio y_{n+1} y luego utilizan $f(y_{n+1})$ para corregirlo y obtener x_{n+1} . Al primer grupo pertenecen los algoritmos de Verlet, leap-frog y Beeman, al segundo grupo los algoritmos de Euler y de Gear.

En particular el utilizado en nuestro programa (una versión modificada del DYNAMO-1984) es de tipo Gear y se conoce como algoritmo de Nordsieck [97]. El mismo utiliza un vector columna que contiene la información sobre $\bar{x}_n$ y sus derivadas hasta el orden que se quiera, en nuestro caso 6.

$$\bar{x}_n = (x_n, hx'_n, \frac{1}{2}h^2 x''_n, \frac{1}{3!}h^3 x'''_n, \frac{1}{4!}h^4 x^{iv}_n, \frac{1}{5!}h^5 x^v_n, \frac{1}{6!}h^6 x^{vi}_n)^T \quad (A.37)$$

donde h representa el paso temporal. Los elementos son, a su vez, vectores de longitud $3N$. El paso del predictor se representa por la contracción con una matriz A :

$$\bar{y}_{n+1} = A\bar{x}_n \quad (A.38)$$

donde

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 0 & 0 & 1 & 3 & 6 & 10 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 4 & 10 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (A.39)$$

El siguiente paso es el cálculo de las fuerzas en la posición predicha $\bar{f}(\bar{y}_{n+1})$ y la comparación con $\bar{y}''_{n+1}$ para obtener el término correctivo

$$\bar{x}_{n+1} = \bar{y}_{n+1} + \bar{a} \frac{1}{2} h^2 (\bar{f}(\bar{y}_{n+1}) - (\bar{y}''_{n+1})) \quad (A.40)$$

El vector de corrección $\bar{a}$ se elige de tal forma de asegurar estabilidad y exactitud en la predicción,

$$\bar{a} = \begin{pmatrix} 3/20 \\ 251/360 \\ 1 \\ 11/18 \\ 1/6 \\ 1/60 \end{pmatrix} \quad (A.41)$$

Por otro lado, la elección del intervalo temporal es de fundamental importancia para la precisión de la trayectoria. En general h dependerá de las escalas de tiempo propias del sistema. En nuestro caso usamos $h = 10^{-15}$ seg.

Finalmente, para mantener la temperatura fija hay varios métodos. Uno es el de Andersen [98]. Otro termostato es el de Nosé [99] que utiliza una extensión de la mecánica de Lagrange con posiciones y velocidades “artificiales”. El de Nosé-Hoover

es una modificación equivalente al de Nosé, muy popular ya que utiliza posiciones y velocidades reales (pero sus ecuaciones no son derivables de un hamiltoniano).

El utilizado en este trabajo es el termostato de Berendsen [100]. Se propone que la temperatura T definida por la equipartición decae hacia un valor de referencia externo T_0 ,

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau_T} \quad (\text{A.42})$$

donde τ_T es una constante de tiempo, elegida de manera conveniente. Este concepto se introduce como fuerza adicional en la ecuación de las velocidades, que aceleran o retardan las partículas según que la energía cinética global esté por debajo o por encima del valor de referencia,

$$\dot{v}_i = \frac{f_i}{m_i} + \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \frac{v_i}{2\tau_T} \quad (\text{A.43})$$

REFERENCIAS

- [1] B.Perrailon, V.Pontikis, Y.Adda, DIMETA 1982, Trans.Tech.Publ. 7 (1983) 163.
- [2] M.Ø.Pedersen, I.A.Bönicke, E.Lægsgaard, I.Stensgaard, A.Ruban, J.K.Nørskov, F.Besenbacher, Surf. Sci. 387 (1997) 86.
- [3] A.L.Vázquez de Parga, J.M.Gallego, J.J.de Miguel, R. Miranda, J. Phys. Condens. Matter, 14 (2002) 4187.
- [4] J.E.Prieto, Ch.Rath, K.Heinz, R.Miranda, Surf. Sci. 454-456 (2000) 736.
- [5] V.P.Zhdanov, Surf. Sci. 257 (1991) 63.
- [6] M.A.Zaluska-Kotur, S.Krukowski, L.A.Turski, Surf. Sci. 441 (1999) 320.
- [7] A.Danani, R.Fernando, E.Scalas, M.Torri, Surf. Sci. 402-404 (1998) 117.
- [8] L.Gómez, C.Slutsky, J.Ferrón, J.de la Figuera, J.Camarero, A.L.Vázquez de Parga, J.J.de Miguel, R.Miranda, Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 4397.
- [9] S.P. Chen, Surf. Sci. 264, L162 (1992).
- [10] H.Ibach, Surf. Sci. 299-300 (1994) 116.
- [11] P.Dumas, M.K.Weldon, Y.J.Chabal, G.P.Williams, Surf. Rev. Lett. 6 (1999) 225.
- [12] E.Bauer, Rep. Prog. Phys. 57 (1994) 895 ; Surf. Sci. 299-300 (1994) 102.
- [13] G.Binnig, H.Rohrer, C.Gerber, Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 178.
- [14] E.W.Müller, Z. Phys. 131 (1951) 136.
- [15] M.Giesen, Progress in Surf. Sci. 68 (2001).
- [16] R.Sonnenfeld, P.K.Hansma, Science, 232 (1986) 211.
- [17] O.Dulub, L.Boatner, U.Diebold, Surf Sci. 519 (2002) 201.
- [18] M.Ondrejcek, W.Swiech, C.S.Durfee, C.P.Flynn, Surf. Sci. 541 (2003) 31.
- [19] S.T.Chui, J.D.Weeks, Phys. Rev. B, 14 (1976) 4978.
- [20] W.Kossel, Nach.Ges.Wiss. Göttingen 135 (1927); I.N.Stranski, Z.Phys.Chem. 136 (1928) 259.
- [21] D.J.Chadi, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 43.
- [22] C.L.Liu, J.M.Cohen, J.B.Adams, A.F.Voter, Surf. Sci. 253 (1991) 334.
- [23] G.De Lorenzi, G.Jacucci, and V.Pontikis, Surf. Sci. 116 (1982) 391.
- [24] C-L Liu, J.B.Adams, Surf. Sci. 294 (1993) 211.

- [25] R.C.Nelson, T.L.Einstein, S.V.Khare, P.J.Rous, Surf. Sci. 295 (1993) 462.
- [26] J.Lapujoulade, Surf. Sci. Rep. 20 (1994) 191.
- [27] Y.Kuk, F.M.Chua, P.J.Silverman, J.A.Meyer, Phys. Rev. B, 41 (1990) 12393.
- [28] J.Wintterlin, R.Schuster, D.J.Coulman, G.Ertl, R.J.Behm, J. Vac. Sci. Technol. A, 10 (1990) 902.
- [29] J.P.Wolf, B.Vicenzi, H.Ibach, Surf. Sci. 249 (1991) 233.
- [30] N.C.Bartelt, T.L.Einstein, E.D.Williams, Surf. Sci. 312 (1994) 411
- [31] H.-C.Jeong, E.D.Williams, Surf. Sci. Rep. 34 (1999) 171.
- [32] L.Jorgenson, R.Harris, Phys. Rev. B, 47 (1993) 3504
- [33] J.E.Avron, H. van Beijeren, L.S. Schulman, R.K.P.Zia, J. Phys. A, 15 (1982) L81.
- [34] J.A.Strozier, D.W.Jepsen, F.Jona, "Sufarces Physics of Materials", vol.1, ed. J.M.Blakely (Academic Press, New York, 1975).
- [35] J.Philibert, "Diffusion and mass transport in solids", Les Éditions de Physiques, 1991.
- [36] E.E.Gruber, W.W.Mullins, J. Phys. Chem. Solids, 28 (1967) 875.
- [37] M.P.A.Fisher, D.S.Fisher, J.D.Weeks, Phys. Rev. Lett. 48 (1982) 368
- [38] C.Jayaprakash, C.Rottman, W.F.Saam, Phys. Rev. B, 30 (1984) 6549.
- [39] P.Nozîeres, in: C.Godreche (Ed.), Solids Far From Equilibrium, Cambridge University Press, Cambridge, 1992, pp. 1-154.
- [40] N.C.Bartelt, T.L.Einstein, E.D.Williams, Surf. Sci. 240 (1990) L591.
- [41] C.A.Wert, C.Zener, Phys. Rev. 76 (1949) 1169.
- [42] G.H.Vineyard, J. Phys. Chem. Sol. 3 (1957) 121.
- [43] S.Glasstone, K.J.Laidler, H. Eyring, "Teory of Rate Processes" (McGraw-Hill, New York, 1941).
- [44] N.A.Gjostein, in Metal Surfaces: Structures, Energetics and Kinetics, ASM, Cleveland (1962).
- [45] Y.I.Frenkel, "Kinetic Theory of Liquids", Izv. AN SSSR, 223 (1945).
- [46] A. Einstein, Ann. Phys. 17 (1905) 549.
- [47] C.Y.Choi, P.G.Shewmon, Trans. AIME, 224 (1962) 589.
- [48] J.Cousty, R.Peix, B.Perraillon, Surf. Sci. 107 (1981) 586.
- [49] P.Benoist, G.Martin, Thin Solid Film, 25 (1975) 181.
- [50] T.Sozuoka, J. Phys. Soc. Jap. 20 (1965) 1259.

- [51] N.A.Gjostein and J.P.Hirth, *Acta Met.* 13 (1965) 991.
- [52] R.Butz, H.Wagner, *Surf. Sci.* 87 (1979) 85.
- [53] A.D.Le Claire, "Physical Chemistry—An Advanced Treatise", Vol. 10, editado por H.Eyring, D.Henderson, W.Jost (Nueva York, Academic Press, 1970), p. 261.
- [54] R.E.Howard, *Phys. Rev.* 144 (1966) 650.
- [55] M.I.Pascuet, R.C.Pasianot, A.M.Monti, *J. Mol. Catalysis A: Chemical*, 167 (2001) 165.
- [56] R.Fletcher, C.M.Reeves, *Comput. J.*, 7 (1964) 149.
- [57] D.W.Heerman, "Computer Simulation Methods", Ed. Springer-Verlag, 3 (1993) 13-48.
- [58] D.Frenkel, B.Smit, "Understanding Molecular Simulation", Ed. Academic Press, 4 (1996) 53-88.
- [59] M.W.Finnis, J.E.Sinclair, *Phil. Mag. A*, 50 (1984) 45.
- [60] M.J.Stott, E.Zaremba, *Phys. Rev. B*, 22 (1980) 1564.
- [61] J.K.Nørskov, *Phys. Rev. B*, 26 (1982) 2875.
- [62] M.S.Daw, M.I.Baskes, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 1285; *Phys. Rev. B*, 29 (1984) 6443.
- [63] J.R.Fernández, A.M.Monti, R.C.Pasianot, *J.Nucl.Mater.* 229 (1995) 1.
- [64] R.Pasianot, A.M.Monti, *J. Nucl. Mater.* 264 (1999) 198.
- [65] R.Pasianot, E.J.Savino, *Phys. Rev. B*, 45 (1992) 12704.
- [66] S.M.Foiles, M.I.Baskes, M.S.Daw, *Phys.Rev. B*, 33 (1986) 7983.
- [67] J.H.Rose, J.R.Smith, F.Guinea, J.Ferrante, *Phys. Rev. B*, 29 (1984) 2963.
- [68] F.Montallenti, R.Ferrando, *Surf. Sci.* 433-435 (1999) 445.
- [69] J.R.Fernández, A.M.Monti, R.C.Pasianot, *Anales de la Asociación Química Argentina*, 84 (1996) 233.
- [70] J.R.Fernández, Tesis Doctoral, Universidad de Córdoba, 1994.
- [71] L.Murr, "Interfacial Phenomena in Metal and Alloys", Addison-Wesley Publishing Company, 1975.
- [72] D.J.Oh, R.A.Johnson, *J. Mater. Res.* 3 (1988) 471.
- [73] D.J.Oh, R.A.Johnson, *J. Nuc. Mat.* 169 (1989) 5.
- [74] R.D.Hatcher, R.Zeller, P.H.Dederichs, *Phys. Rev. B*, 19 (1979) 5083.
- [75] J.R.Fernández, A.M.Monti, R.C.Pasianot, *Physica Status Solidi*, 219 (2000) 245.
- [76] W.Finnis, J.E.Sinclair, *Philosophical Magazine A*, 50 (1984) 45.
- [77] J.Combronde, G.Brebec, *Acta Metall.* 19 (1984) 1393.

- [78] G.De Lorenzi, G.Jacucci, V.Pontikis, Surf. Sci. 116 (1982) 391.
- [79] J.R.Fernández, M.I.Pascuet, R.C.Pasianot, A.M.Monti, Defect and Diffusion Forum, 194-199 (2001) 1375.
- [80] R.L.Schwoebel, J. Appl. Phys. 37 (1966) 3682.
- [81] M.I.Pascuet, J.R.Fernández, R.C.Pasianot, A.M.Monti, Interface Science, 11 (2003) 121.
- [82] F.Willaime, Y.Piquet, B.Legrand, Defect and Diffusion Forum, 194-199 (2001) 1381.
- [83] M.R.Sørensen, Y.Mishin, A.F.Voter, Phys. Rev. B, 62 (2000) 3658.
- [84] J.R.Fernández, A.M.Monti, R.C.Pasianot, Metallurgical and Materials Transactions A, 33 (2002) 791.
- [85] P.J.Feibelman, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 729.
- [86] N.I.Papanicolau, G.A.Evangelakis, G.C.Kallinteris, Computational Materials Science, 10 (1998) 105.
- [87] Qing Ma, R.W.Balluffi, Acta Metall. Mater. 42 (1994) 1.
- [88] J.R.Fernández, Defect and Diffusion Forum, 213-215 (2003) 31.
- [89] N.A. Gjostein, in Diffusion (ASM, Ohio, 1973).
- [90] P.Wynblatt, Interatomic Potencial and Simulation of Lattice Defects, Plenum Press, N.Y., 1972.
- [91] Z.Wang, Y.Li, J.B.Adams, Surf. Sci. 450 (2000) 51.
- [92] M.Villarba, H.Jónsson, Surf. Sci. 317 (1994) 15.
- [93] L.Vitos, H.L.Skriver, J.Kollár, Surf. Sci. 425 (1999) 212.
- [94] J.R.Manning, "Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals", editado por D.Van Nostrand Company, New Jersey, 1968.
- [95] N.W.Ashcroft, N.D.Mermin, "Solid State Physics", Holt-Saundersn International Editions, Japón, 1981.
- [96] L.D.Landau, E.M.Lifshitz, "Física Estadística", Ed. Reverté, Barcelona, 1975.
- [97] A.Nordsieck, Math. Comput. 16 (1962) 22.
- [98] H.C.Andersen, J. Chem. Phys. 72 (1980) 2384.
- [99] S.Nosé, Mol. Phys. 57 (1986) 187.
- [100] H.J.Berendsen, W.F. avn Gunsteren, "Prop. Dynamics Simulations of Statical-Mechanical Systems", G.Ciccoti, W.G.Hoover, Ed. North Holland, 1986.

PUBLICACIONES

“Defectos puntuales en volumen, bordes de grano y superficies”

A.M.Monti, J.R.Fernández, R.C.Pasianot, M.I.Pascuet, L.Barrios, S.Belevi, Jornadas SAM'98 – IBEROMET V / pp. 253. Este trabajo recibió el premio Jorge Kittl.

Presentado en: Jornadas SAM'98 – IBEROMET V, Rosario, Septiembre 1998.

“Estructura y propiedades básicas de defectos microestructurales en Zr: Su estudio mediante simulación por computadora”

A.M.Monti, J.R.Fernández, R.C.Pasianot, M.I.Pascuet y L.Barrios

Aceptado para su publicación en el libro del Zr de C.N.E.A.

“Computer simulation of surface-point defects interaction in hcp metals”

M.I.Pascuet, R.C.Pasianot, A.M.Monti, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 167 (2001) 165-170.

Presentado en: The Second San Luis Conference on Surfaces, Interfaces and Catalysis, Mar del Plata, Abril 2000. Obtuvo el premio al mejor poster.

“Surface-Point-Defect Interaction in Zr: a Static Simulation Study”

J.R.Fernández, M.I.Pascuet, R.C.Pasianot, A.M.Monti, Defect and Diffusion Forum, 194-199 (2001) 1375-1380.

Presentado en: Fifth International Conference on Diffusion in Materials, Paris, Julio 2000.

“Efectos de Correlación en Caminos Rápidos de Difusión en sólidos”

J.R.Fernández, M.I.Pascuet, R.C.Pasianot, A.M.Monti, ANALES AFA, 12 (2000) 278.

Presentado en: AFA, Buenos Aires, Septiembre 2000.

“Modeling of Surface Diffusion in hcp Zr and Ti”

M.I.Pascuet, J.R.Fernández, R.C.Pasianot, A.M.Monti, Interface Science, 11 (2003) 121-129.

“Terrazas y Escalones en Superficies de Ti- α y Zr- α ”

M.I.Pascuet, J.R.Fernández, R.C.Pasianot, A.M.Monti, Jornadas SAM-CONAMET-AAS (2001) 243.

Presentado en: Jornadas SAM-CONAMET-AAS, Posadas, Septiembre 2001.

“Escalones en Superficies de Ti- α y Zr- α ”

M.I.Pascuet, J.R.Fernández, R.C.Pasianot, A.M.Monti, ANALES AFA, 14 (2002) 180.

Presentado en: AFA, Córdoba, Septiembre 2002.

“Estudio de Dinámica Molecular en Superficies de Ti y Zr”

M.I.Pascuet, R.C.Pasianot, A.M.Monti

Aceptado para su publicación en: Jornadas SAM/CONAMET/SIMPOSIO MATERIA 2003.

Presentado en: Jornadas SAM/CONAMET/SIMPOSIO MATERIA, Bariloche, Noviembre 2003.

Agradecimientos

A mis directores Ana y Roberto, quienes me guiaron y me acompañaron en la realización de este trabajo, por sus valiosos aportes y enseñanzas.

A mis compañeros del grupo por su apoyo y colaboración. Especialmente a mis amigos Julián y Mónica, por su disposición y ayuda permanentes.

A mis padres por su ayuda incondicional cuidando a los chicos.

Por último a mi abuelo, que fue mi inspiración para seguir siempre con optimismo y con mucho empeño, con él aprendí que la vida merece ser vivida con alegría hasta el final.