



**INSTITUTO DE  
TECNOLOGIA**

**PROF. JORGE A. SABATO**

**UNIVERSIDAD NACIONAL  
DE GENERAL SAN MARTIN**

**COMISION NACIONAL  
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN  
CIENCIA Y  
TECNOLOGIA  
DE MATERIALES**

**INTERACCION DE  
DEFECTOS PUNTUALES  
CON SUPERFICIES  
LIBRES**

**María Inés Pascuet**

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN  
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
"Prof. Jorge A. Sabato"

**Interacción de defectos puntuales  
con superficies libres**

**por Lic. María Inés Magdalena Pascuet**

Director

Dra. Ana María Monti  
Dr. Roberto C. Pasianot

(\*) Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

1998

Fe de erratas:

1) En la página 2 donde dice "...100 Å, muy por debajo del límite de las técnicas más convencionales.", debe decir "...1000 Å, muy por debajo del límite de las técnicas convencionales."

2) En la página 5 en lugar de

$$F_i^\alpha = -\frac{\partial E}{\partial x_i^\alpha} = -\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_2} [V'(r_{ij}) + \mathcal{F}'(\rho_i)\phi'(r_{ij}) + \mathcal{F}'(\rho_j)\phi'(r_{ij})] \frac{r_{ij}^\alpha}{r_{ij}} \quad (2-2)$$

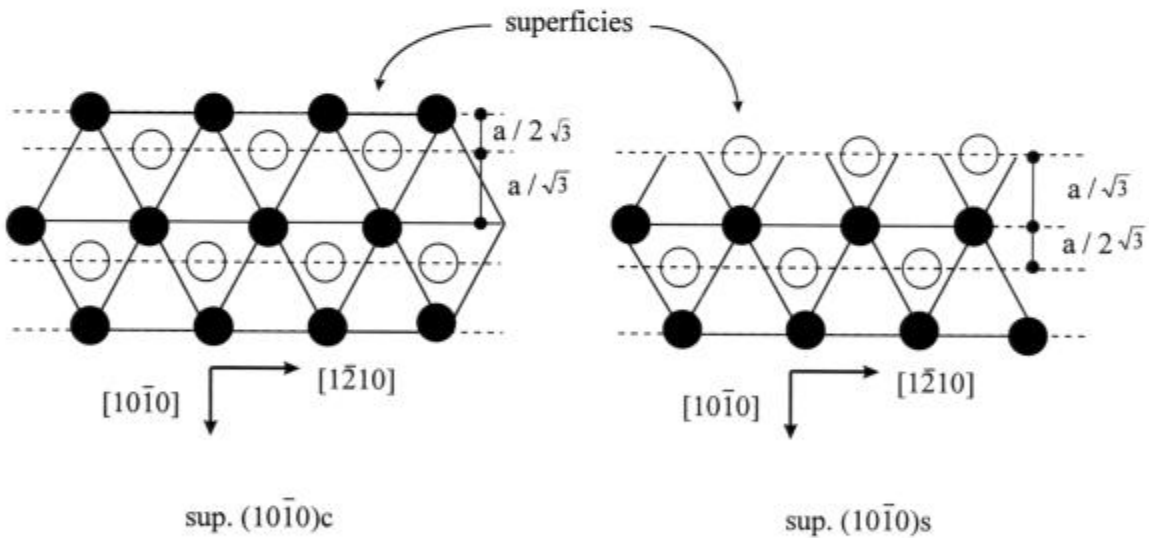
debe ir

$$F_i^\alpha = -\frac{\partial E}{\partial x_i^\alpha} = -\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_2} [V'(r_{ij}) + \mathcal{F}'(\rho_i)\phi'(r_{ij}) + \mathcal{F}'(\rho_j)\phi'(r_{ij})] \frac{r_{ij}^\alpha}{r_{ij}} \quad (2-2)$$

3) En la página 9 se debe agregar:  $r_m$  es el empalme de las funciones.

4) En las tablas I, II y III de la página 11 se debe agregar las referencias [12 y 22].

5) La figura 3.5 de la página 16 no es muy clara por ese motivo se hace un cambio por la siguiente figura:

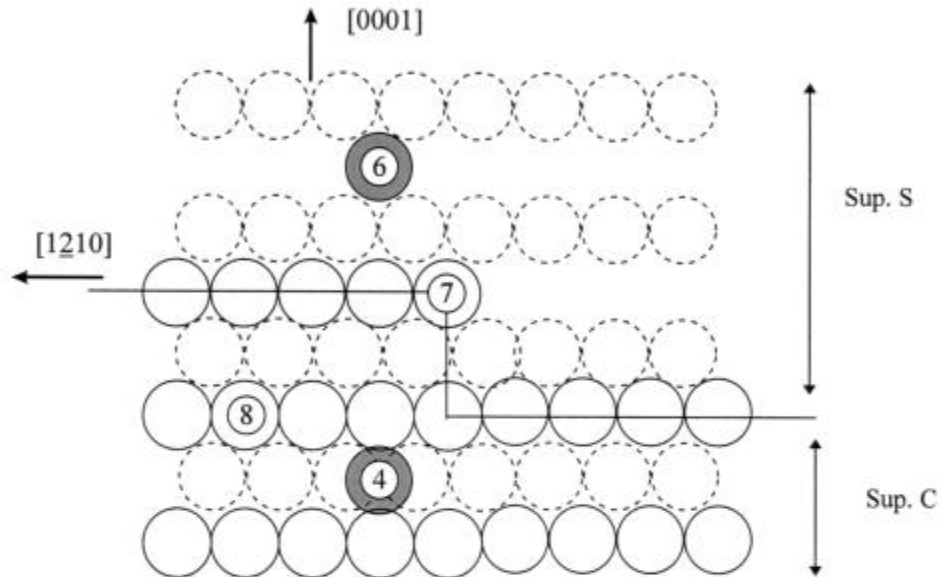


6) En la tabla IV la referencia de los datos experimentales es [23], página 17.

7) En la tabla V hay que agregar que los resultados experimentales, entre paréntesis, son una extrapolación a 0°K utilizando la ecuación 3.51 de la referencia [28], página 19.

8) En las figuras 3.7 a 3.10 se remarca la cantidad de primeros vecinos de un átomo dado con el símbolo: ⑨

9) La figuras 3.11 y 3.12 se les introduce la siguiente aclaración:



10) Explicación de la tabla VI: resume los números de coordinación de un átomo en diferentes sitios de las superficies estudiadas. En la misma se indica el número de primeros vecinos de un átomo que forma parte de la terraza, llamada posición normal; de un átomo que forma parte de un escalón; de un átomo que forma parte de un kink y de un átomo al cual se le quitan todos los vecinos superficiales o sea un átomo ubicado sobre una terraza, llamado adátomo. Por ejemplo un átomo de la superficie  $(10\bar{1}0)_c$  tiene 8 vecinos, 2 superficiales y 6 por debajo, si se le quitan los superficiales tiene 6 vecinos y es un adátomo pero ubicado sobre una superficie  $(10\bar{1}0)_s$ .

En la tabla se deben corregir los siguientes valores que se indican subrayados:

Tipo de sitio	Plano	Número de primeros vecinos		
		por debajo	superficiales	total
normal	(0001)	3	6	9
	(10 $\bar{1}$ 0)c	4+2	2	8
	(1 $\bar{2}$ 10)	4+1	2	7
	(10 $\bar{1}$ 0)s	2+2	2	6
escalón	(0001)	3	4	7
	(10 $\bar{1}$ 0)c	4+2	2	8
	(1 $\bar{2}$ 10)	4+1	2	7
	(10 $\bar{1}$ 0)s	2+2	<u>2</u>	<u>6</u>
kink	(0001)	3	3	6
	(10 $\bar{1}$ 0)c	4+2	1	7
	(1 $\bar{2}$ 10)	4+1	1	6
	(10 $\bar{1}$ 0)s	2+2	1	5
adsorbido	(0001)	3	0	3
	* (10 $\bar{1}$ 0)c	4+2	0	6
	(1 $\bar{2}$ 10)	4+1	0	5
	** (10 $\bar{1}$ 0)s	2+2	0	4

Tabla VI: *Número de vecinos*

\* *Adátomo ubicado sobre una superficie s*

\*\* *Adátomo ubicado sobre una superficie c.*

11) En las páginas 26 y 27 en lugar de "...es sencillo realizar el balance de energía correspondiente a cada mecanismo de creación de defectos puntuales para obtener los  $\Delta E_i$ , esto se resume en la tabla VII.

Superficie	Balance energético		
	$\Delta E_1$	$\Delta E_2$	$\Delta E_3$
(0001)	6	3	3
(1 $\bar{2}$ 10)	2	1	1
(10 $\bar{1}$ 0)c $\rightarrow$ (10 $\bar{1}$ 0)c	2	1	1
(10 $\bar{1}$ 0)c $\rightarrow$ (10 $\bar{1}$ 0)s	-	3	-1
(10 $\bar{1}$ 0)s $\rightarrow$ (10 $\bar{1}$ 0)s	2	1	1
(10 $\bar{1}$ 0)s $\rightarrow$ (10 $\bar{1}$ 0)c	-	-1	3

A título de ejemplo, en la superficie (0001) según el primer mecanismo, para crear el par vacancia-adátomo se rompen 9 ligaduras y se restablecen 3, luego  $\Delta E_1 = 6\phi$ . En cuanto a la superficie (10 $\bar{1}$ 0) según el segundo mecanismo, la emisión de un adátomo desde un kink c tiene dos posibilidades: que se ubique en una terraza c, (10 $\bar{1}$ 0)c  $\rightarrow$  (10 $\bar{1}$ 0)c, o en una terraza s, (10 $\bar{1}$ 0)c  $\rightarrow$  (10 $\bar{1}$ 0)s (Fig. 3.13). En el primer caso se rompen 7 ligaduras y se restablecen 6, luego  $\Delta E_2 = \phi$  y en el segundo se rompen 7 y se restablecen 4, luego  $\Delta E_2 = 3\phi$ .”

Debe ir “...es sencillo realizar el balance de energía correspondiente a cada mecanismo de creación de defectos puntuales para obtener los  $\Delta E_i$ , esto se detalla en la tabla VII.

Superficie terrazza $\rightarrow$ terraza	Lig. Rotas	Lig. Reestab	$\Delta E_i$ ( $\phi$ )
(0001) $\rightarrow$ (0001)	9	3	6
(1 $\bar{2}$ 10) $\rightarrow$ (1 $\bar{2}$ 10)	7	5	2
(10 $\bar{1}$ 0)c $\rightarrow$ (10 $\bar{1}$ 0)c	8	6	2
(10 $\bar{1}$ 0)s $\rightarrow$ (10 $\bar{1}$ 0)s	6	4	2

Superficie kink $\rightarrow$ terraza	Lig. Rotas	Lig. Reestab	$\Delta E_2$ ( $\phi$ )
(0001) $\rightarrow$ (0001)	6	3	3
( $\bar{1}\bar{2}10$ ) $\rightarrow$ ( $\bar{1}\bar{2}10$ )	6	5	1
( $10\bar{1}0$ )c $\rightarrow$ ( $10\bar{1}0$ )c	7	4	3
( $10\bar{1}0$ )c $\rightarrow$ ( $10\bar{1}0$ )s	7	6	1
( $10\bar{1}0$ )s $\rightarrow$ ( $10\bar{1}0$ )s	5	6	-1
( $10\bar{1}0$ )s $\rightarrow$ ( $10\bar{1}0$ )c	5	4	1

Superficie terrazza $\rightarrow$ kink	Lig. Rotas	Lig. Reestab	$\Delta E_3$ ( $\phi$ )
(0001) $\rightarrow$ (0001)	9	6	3
( $\bar{1}\bar{2}10$ ) $\rightarrow$ ( $\bar{1}\bar{2}10$ )	7	6	1
( $10\bar{1}0$ )c $\rightarrow$ ( $10\bar{1}0$ )c	8	7	1
( $10\bar{1}0$ )c $\rightarrow$ ( $10\bar{1}0$ )s	8	5	3
( $10\bar{1}0$ )s $\rightarrow$ ( $10\bar{1}0$ )s	6	5	1
( $10\bar{1}0$ )s $\rightarrow$ ( $10\bar{1}0$ )c	6	7	-1

Tabla VII: Energías de los distintos procesos  $\Delta E_i$  ( $\phi$ ).

A título de ejemplo, en la superficie (0001) según el primer mecanismo, para crear el par vacancia-adátomo se rompen 9 ligaduras y se restablecen 3, luego  $\Delta E_1 = 6\phi$ . En cuanto a la superficie ( $10\bar{1}0$ ) según el segundo mecanismo, la emisión de un adátomo desde un kink c tiene dos posibilidades: que se ubique en una terraza c (adátomo formado desde una s), ( $10\bar{1}0$ )c  $\rightarrow$  ( $10\bar{1}0$ )c, o en una terraza s (adátomo formado desde una c),

$(10\bar{1}0)_c \rightarrow (10\bar{1}0)_s$  (Fig. 3.13). En el primer caso se rompen 7 ligaduras y se restablecen 4, luego  $\Delta E_2 = 3\phi$  y en el segundo se rompen 7 y se restablecen 6, luego  $\Delta E_2 = \phi$ .

12) En la página 33 en lugar de las referencias [47] y [48] deben ir [12] y [22] respectivamente.

13) En la página 43 donde dice "... (las cruces punteadas indican posiciones equivalentes y R la posición de esferas rígidas)..." debe cambiarse por "... (las cruces punteadas indican posiciones equivalentes y las cruces con una R a su lado corresponden a la posición de apilamiento de esferas rígidas)..."

14) En la página 46 al siguiente párrafo se debe agregar: "...Esto último es particularmente significativo en la superficie  $(10\bar{1}0)_s$  donde los valores negativos de  $E_f^{ad}$  indican la preferencia de la terminación "c" respecto de la "s" (al colocar adátomos en posición de esferas rígidas sobre una superficie "s" se forma una superficie "c")..."

15) En la tabla XIII de la página 49 " $\alpha_0$ " significa aproximadamente cero ( $\sim 0$ ). Y en la misma página donde dice "...en Zr se existen dos saltos, el salto "2" de relativamente baja energía y el salto "1" de energía un poco mayor responsable de la migración de largo alcance." debe ir: "...en Zr existen dos saltos, el salto "2" de relativamente baja energía y el salto "1" de energía un poco mayor responsable de la migración de largo alcance."

16) En la página 51 al siguiente párrafo: "...Se destaca la similitud entre los valores de  $Q$  para adátomos en ambos materiales; lo mismo es aplicable a vacancias notándose que los correspondientes valores para la difusión en volumen difieren más significativamente (2.3 eV para Zr y 2.0 eV para Ti)." Se le debe agregar: "...estos valores han sido calculados con el mismo potencial."

17) En la página 55 en lugar de la siguiente fórmula:  $dp_1^1 \dots dp_3^N dx_1^1 \dots dx_1^N$  debe ir  $dp_1^1 \dots dp_3^N dx_1^1 \dots dx_3^N$ .

18) En las referencias, página 58, la referencia [8] se debe cambiar por: "J.Philibert, "Atom Movements Diffusion and Mass Transport in Solids", Les Éditions de Physique, (1991). Por último agregar la referencia [23]: "D.Sondericker, F.Jona y P.M.Marcus, Phys.Rev. B **33**, 900 (1986); Bull. Am. Phys. Soc. **31**, 325 (1986)".

- 19) Análisis de modos vibracionales para la vacancia en el 3° plano de la superficie  $(10\bar{1}0)$ s en Ti y Energías de migración de la vacancia entre los planos 1° y 2° de las superficies  $(10\bar{1}0)$ s y  $(1\bar{2}10)$  en Ti:

En la página 34 donde dice: “Por el contrario, en Ti el análisis de modos correspondientes a la vacancia en el 3° plano no revela inestabilidad.” Debe ir: “El análisis de modos correspondientes a la vacancia en el 3° plano revela un modo vibración de frecuencia baja e imaginaria donde los átomos 1 y 2 de la superficie (la figura correspondiente a Ti es similar a la de Zr, Fig.4.2) vibran en fase en la dirección y con amplitud 0.55 y en contrafase en la dirección z con amplitud 0.44.”

Debido a la inestabilidad de la vacancia en el 3° plano se deben modificar algunos resultados: en la tabla IX se debe cambiar “1.52” por “inest.”, página 33 y en la tabla X “0.026” por “-” (3° plano de la superficie  $(10\bar{1}0)$ s). Por último se deben modificar los resultados de los saltos de la vacancia entre planos, solo tiene sentido plantear el salto  $4^\circ \rightarrow 3^\circ$ .

Se completaron las energías de migración de la vacancia para los saltos entre el planos  $(1^\circ \rightarrow 2^\circ)$  en Ti dando los siguientes resultados:

$$(1\bar{2}10): 0.73 \text{ eV}$$

$$(10\bar{1}0)s : 0.71 \text{ eV}$$

## Resumen

En este trabajo se estudia la estructura y migración de vacancias y adátomos ubicados en las superficies libres  $(0001)$ ,  $(10\bar{1}0)$  y  $(1\bar{2}10)$  de la red hcp. Se emplea el método de simulación de relajación estática con potenciales interatómicos del tipo átomo embebido (EAM) contruidos para modelar Ti y Zr [11, 12]. Estos potenciales aseguran estabilidad de la red hcp, reproducen la relación  $c/a$  experimental y el comportamiento elástico experimental. La literatura reporta estudios similares que involucran defectos puntuales sólo en redes fcc [1].

Específicamente se calculan: energías, tensiones y variación del espaciado interplanar para las superficies libres; energías de formación y migración de vacancias sobre una serie de planos cercanos a la superficie; y energías de formación y migración de adátomos.

Entre los resultados más importantes se destacan: la superficie se comporta como un sumidero de vacancias y las propiedades de volumen para este defecto se recuperan esencialmente a partir del quinto plano; la migración tanto de vacancias como adátomos puede resultar extremadamente anisotrópica según la orientación, al punto de quedar confinada prácticamente a una única dirección para las superficies  $(10\bar{1}0)$  y  $(1\bar{2}10)$ ; las energías de formación y migración de adátomos y la de formación de vacancias en el primer plano superficial, se correlacionan fácilmente con la densidad atómica (compacidad) de la superficie.

*A Luis y Ana*

1. Introducción.....	1
2. Método de cálculo.....	4
2.1 Técnica de simulación	
2.2 Potenciales	
2.1.1 Modelo de potencial de pares	
2.1.2 Modelo de potencial de muchos cuerpos	
2.1.3 Potenciales utilizados	
3. Superficie Libre.....	13
3.1 Condiciones de contorno para la simulación de una superficie libre	
3.2 Superficies estudiadas	
3.3 Desplazamientos superficiales	
3.4 Energía superficial y tensión superficial	
3.5 Teoría atómica de la superficie cristalina	
3.6 Difusión en superficie	
4. Defectos superficiales.....	32
4.1 Simulación	
4.2 Vacancias	
4.2.1 Energía de formación	
4.2.2 Energía de migración	
4.3 Adátomos	
4.3.1 Energía de formación	
4.3.2 Energía de migración	
5. Conclusiones.....	50
Apéndice 1 Método de los gradientes conjugados.....	53
Apéndice 2 Modos vibracionales.....	55
Referencias.....	58

# 1. Introducción

El estudio de las propiedades superficiales en los materiales ha cobrado gran importancia en los últimos años por diferentes causas de origen tecnológico vinculadas al comportamiento ingenieril. Por ejemplo, las superficies juegan un papel decisivo en procesos de fricción, desgaste y formación de fisuras así como en el rendimiento de catalizadores, adhesivos, compuestos y biomateriales usados para implantes. Para abordar estos aspectos los estudios se han centrado en películas delgadas, sistemas multicapas y mecanismos de corrosión, entre otros [1]. Desde el enfoque básico del tema, ha habido considerables progresos en las dos últimas décadas tanto a nivel teórico como experimental. Actualmente es bien sabido que los defectos de superficie pueden alterar las propiedades estructurales de los planos cristalinos y su comportamiento químico [2]. Por ejemplo, estudios experimentales y teóricos de fenómenos de adsorción predicen cambios significativos en la estructura del sustrato, tanto para un único adátomo como para una monocapa completa [3 y 4]. Incluso existen casos en los que la adsorción puede inducir reconstrucciones de la superficie [5]. El entendimiento a nivel básico de fenómenos como los que se acaban de mencionar requiere de estudios microestructurales que permitan evaluar el efecto de la superficie sobre el comportamiento de los defectos puntuales involucrados.

En este trabajo se encara un estudio sistemático de la microestructura de superficies en redes hexagonales compactas (hcp) y los mecanismos de transporte de materia que operan en ella empleando la simulación por computadora con técnicas de estática molecular [6]. Si bien en la literatura se reportan trabajos afines a los aquí encarados, en los que se utilizan las técnicas de estática y dinámica molecular [7], ellos se refieren mayoritariamente a estructuras cúbicas centradas en las caras [1]. Desde el punto de vista experimental, hay numerosas publicaciones en las que se analizan propiedades microestructurales de superficies. Entre las técnicas empleadas pueden mencionarse la difracción de electrones de baja energía (Low-Energy Electron Diffraction o LEED) que es la más utilizada, la microscopía de campo iónico (Field Ion Microscopy o FIM) y la microscopía de efecto túnel (Scanning Tunnel Microscopy o STM) que es una técnica para la observación directa de la microestructura superficial [1].

La superficie libre es un defecto de la estructura cristalina. Los átomos localizados en ella tienen propiedades diferentes a las de los átomos en el volumen. Esto es debido a las uniones no compensadas que disminuyen el correspondiente número de coordinación. Otro

tanto ocurre con los átomos cercanos a la capa superficial, cuyas propiedades son intermedias entre las propias del volumen y las propias de la superficie. Conocer la profundidad de esta región intermedia es importante, por ejemplo, para la correcta interpretación de resultados experimentales de difusión obtenidos por técnicas nucleares, tales como HIRBS (Heavy Ions Rutherford Back Scattering) o RBS que miden penetraciones en el orden de los 100 Å, muy por debajo del límite de las técnicas más convencionales [8]; se plantea así la cuestión de si la medición caracteriza o no una propiedad del volumen.

La superficie, como todas las interfases también presenta gran interés en relación a su comportamiento como cortocircuito para la difusión. Con dicho término se describe la difusión extremadamente rápida a lo largo de núcleos de dislocaciones e interfases (superficies, bordes de grano y bordes de interfases) que ocurre aún cuando la concentración de sitios en defectos planos o lineales pueda ser pequeña en una muestra de tamaño normal para una experiencia de difusión [9].

Para interpretar procesos tales como la difusión en superficie, el crecimiento o disolución de un cristal Kossel [9] ha desarrollado el modelo de terraza-escalón-kink, aplicable a temperaturas distintas de 0K. La descripción geométrica de este modelo, basada en la aproximación de esferas rígidas y ampliamente detallada en la literatura para redes de estructura cúbica, es adaptada en este trabajo a la estructura hcp. Una aproximación más refinada que la anterior incluye el empleo de potenciales para describir las interacciones atómicas [10]. En este trabajo se utiliza dicha aproximación para estudiar la interacción de defectos puntuales con terrazas en las redes de Ti y Zr hcp.

La técnica de estática molecular aquí empleada se basa en el método de los gradientes conjugados y tiene por objeto minimizar una función de muchas variables (típicamente varios miles). Ello implica generar un cristalito en la memoria de la computadora, dando las coordenadas atómicas correspondientes a la estructura cristalina a estudiar y aplicarle condiciones de contorno apropiadas. La interacción de los átomos se realiza a través de un potencial de muchos cuerpos del tipo átomo embebido (EAM) [11 y 12]. Este potencial es similar en costo computacional a los potenciales de pares usados tradicionalmente, siendo más adecuado que éstos para el tratamiento de defectos que producen grandes variaciones locales de densidad (superficies, cavidades), dado que el término de muchos cuerpos la considera explícitamente. Una vez obtenida la configuración de equilibrio de la superficie se calculan la variación de espaciado interplanar, la energía y la tensión superficial. A continuación se

introducen los defectos puntuales en interacción con la superficie, vacancias y adátomos, para los cuales se calculan las energías asociadas a los procesos de formación y migración. En algunos casos, donde la simulación arroja resultados dudosos, se estudia la estabilidad del sistema mediante el análisis de los modos normales de vibración. Los resultados obtenidos permiten estimar la profundidad de la zona donde las propiedades de los defectos son intermedias entre las de volumen y superficie.

La tesis se organiza de la siguiente manera: En el capítulo 2 se describe la técnica de simulación estática en general, incluyendo una introducción a los potenciales de interacción: de pares, de muchos cuerpos y los utilizados en este trabajo. En el capítulo 3 se describen las características geométricas de las superficies estudiadas y se presentan los resultados para la variación del espaciado interplanar, la energía y la tensión superficial. El capítulo culmina con una descripción del modelo de terraza-escalón-kink para la estructura hcp. Los resultados principales de este trabajo se encuentran en el capítulo 4, donde se detalla el formalismo para obtener las energías de formación y migración de vacancias y adátomos y el análisis de los modos vibracionales de los casos inestables. Para finalizar, en el capítulo 5, se reseñan las conclusiones del trabajo.

## 2. Método de cálculo

### 2.1 Técnica de simulación

Es sabido que la mecánica del continuo no es aplicable en zonas del material cercanas al núcleo de un defecto cristalino y por este motivo se han desarrollado métodos de análisis aproximados basados en modelos atómicos que describen la configuración de la red en equilibrio con el defecto. Como ya se anticipó en la Introducción, el método que se utiliza en este trabajo es el de simulación por computadora mediante estática molecular [6], el cual está basado en una descripción discreta de la red y minimización numérica de su energía mediante desplazamientos atómicos. Para ello se genera un bloque cristalino, 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. El número de átomos que se simula depende de la naturaleza del defecto: para un defecto puntual y potenciales semiempíricos comunes alcanza a varios miles. La forma geométrica del sistema también depende del defecto que se analice, por ejemplo el cristal puede adoptar la forma de un paralelepípedo recto con caras paralelas a los planos cartesianos o bien la de una esfera; el primer caso es el utilizado para superficies y el segundo caso para defectos puntuales en volumen.

La interacción responsable de la energía del sistema se representa mediante alguno de los modelos de potenciales que se describen más adelante. Los mismos reproducen el comportamiento elástico y los parámetros de red experimentales del material, manteniendo cohesionada a la red en su estructura de equilibrio (o estable); esto significa que la red perfecta está libre de tensiones.

Para estudiar propiedades del defecto se trabaja con un sólido infinito a fin de eliminar contribuciones de borde. Esto se logra dividiendo el bloque simulado en dos zonas: una exterior ( II ) y una interior ( I ). La interior contiene al defecto y en ella los átomos se mueven libremente por la acción de las fuerzas. A la exterior se le aplican condiciones de contorno compatibles con el defecto, por ejemplo borde rígido para el caso de defectos puntuales o periódicas para el caso de superficies y bordes de grano. Cabe notar que el ancho de la zona exterior no puede ser inferior al alcance del potencial.

Para fijar ideas acerca de las expresiones y procedimientos involucrados se toma aquí el caso de un defecto puntual en volumen, esquematizado en la figura 2.1. Para los potenciales de muchos cuerpos utilizados (estas expresiones se explicarán en detalle en 2.2), la energía configuracional a minimizar se escribe como una suma sobre sitios atómicos:

$$E = \sum_{i=1}^{N_1-1} \sum_{j=i+1}^{N_2} V(r_{ij}) + \sum_{i=1}^{N_2} \mathcal{F}(\rho_i) \quad \rho_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_3} \phi(r_{ij}) \quad (2-1)$$

donde  $N_1$  es el número de átomos de la zona I,  $N_2$  es el número de átomos de la zona II la cual incluye los  $N_1$  átomos de la zona I y todos sus vecinos hasta el alcance de los potenciales  $V$  y  $\phi$ , y  $N_3$  es el número de átomos de la zona III la cual incluye 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

$$F_i^\alpha = -\frac{\partial E}{\partial x_i^\alpha} = -\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_2} \left[ V'(r_{ij}) + \mathcal{F}'(\rho_i) \phi'(r_{ij}) + \mathcal{F}'(\rho_j) \phi'(r_{ij}) \right] \frac{r_{ij}^\alpha}{r_{ij}} \quad (2-2)$$

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

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  $\rho$ . Estas densidades pueden calcularse sin necesidad de simular los átomos de la zona III debido a la condición de borde rígido.

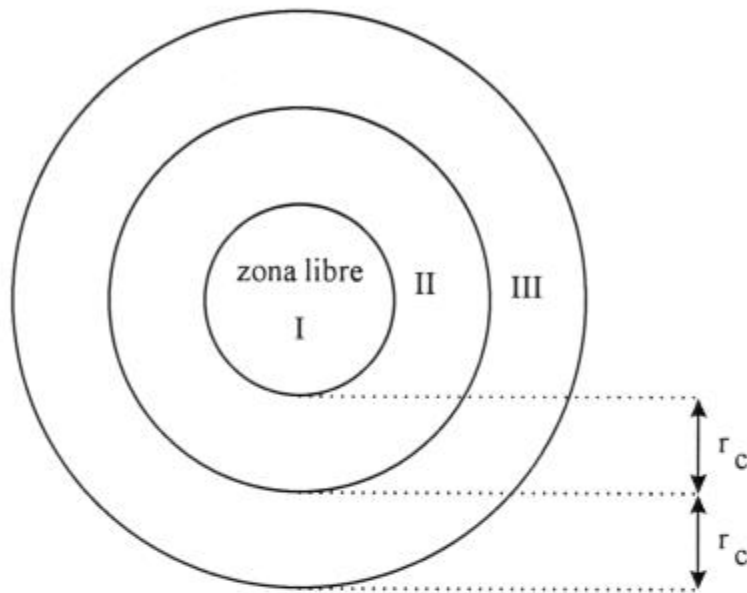


Figura 2.1: *División en regiones del cristal simulado.*

La minimización de la energía configuracional se realiza por el método de los gradientes conjugados [13] (Apéndice 1) que consiste básicamente en aplicar a los átomos ciertos desplazamientos predeterminados por las fuerzas y calcular la energía configuracional. El proceso se recicla tantas veces como sea necesario hasta hallar una configuración de fuerza nula sobre cada átomo, esto es un extremo de la energía configuracional. Si esta configuración corresponde a un mínimo local significa que cualquier desplazamiento del sistema da como resultado un aumento de la energía. Pero puede ocurrir que, dada una configuración correspondiente a un extremo, existan una o más direcciones en el espacio configuracional en las que el sistema disminuya su energía al apartarse del mismo. Dichas direcciones inestables corresponden a los autovectores de frecuencia imaginaria de la matriz dinámica  $\underline{D}$  (Apéndice 2) y pueden revelarse mediante un análisis de modos de vibración, como se ha realizado en este trabajo para algunos casos seleccionados.

## 2.2 Potenciales

### 2.2.1 Modelos de potencial de pares

Cuando se estudian metales simples se suele escribir la energía del sistema como una suma de interacciones de pares y un término, debido a los electrones de conducción, que depende del volumen macroscópico del sistema  $\Omega$  [14]:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N V(r_{ij}) + E(\Omega) \quad (2-3)$$

Si se considera sólo el término de pares, despreciando el término de volumen, y se pide que el potencial cumpla las condiciones de equilibrio, se obtienen ciertas relaciones sobre las constantes elásticas [15]. Estas relaciones, llamadas de Cauchy, son funciones de la simetría del grupo puntual al que pertenece el cristal; por ejemplo para la estructura hcp debe ser  $C_{13}=C_{44}$  [16], la cual en general no se verifica experimentalmente. Por otra parte, retener el término  $E(\Omega)$  equivale a mantener cohesionado el cristal con un potencial de pares bajo una presión externa ficticia proporcional a la discrepancia de Cauchy ( $C_{13} - C_{44}$ ). Esta presión permite que las constantes elásticas puedan ser satisfechas en general; el potencial de pares correspondiente se denomina de “no equilibrio”. Los potenciales así contruidos, sin embargo, no son adecuados para configuraciones con variaciones apreciables de la densidad atómica promedio, tal como el caso de las últimas capas atómicas en una superficie.

Pueden distinguirse diferentes tipos de potenciales de pares semi-empíricos [17], por ejemplo algunos se han extraído de observaciones realizadas en moléculas. En una molécula diatómica existe una fuerza repulsiva que impide que los átomos se aproximen demasiado a fin de evitar el solapamiento de estados atómicos y una fuerza atractiva a grandes distancias que provee la ligadura de los átomos en las moléculas. Potenciales de este tipo son los de Lennard-Jones, Morse, etc., los cuales poseen unos pocos parámetros que se ajustan a algunas propiedades del sistema que se desea simular. El alcance de dichos potenciales es ilimitado, por lo que, para realizar cálculos prácticos se define un radio de corte  $r_c$ , más allá del cual se interrumpen las interacciones. Con el advenimiento de las computadoras digitales surgieron los llamados potenciales polinomiales de escaso fundamento físico. Estos consisten en una

superposición de polinomios cuyos coeficientes y radio de corte  $r_c$  se consideran parámetros libres, los que se ajustan de manera de reproducir determinadas propiedades del sistema bajo estudio.

Independientemente de su origen todos los potenciales de pares predicen igual valor para las energías de cohesión y de formación de la vacancia; mientras que experimentalmente se obtiene que la primera es aproximadamente de 2 a 3 veces mayor que la segunda. Esta dificultad es eliminada con el formalismo de los potenciales de muchos cuerpos que se describen a continuación.

## 2.2.2 Modelos de potencial de muchos cuerpos

En esta clasificación se encuentran dos modelos semi-empíricos equivalentes en cuanto a la forma de las ecuaciones empleadas:

$$\begin{cases} E_{tot} = \sum_i E_i \\ E_i = \mathcal{F}(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(r_{ij}) \\ \rho_i = \sum_{i \neq j} \phi(r_{ij}) \end{cases} \quad (2-4)$$

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  $\rho$  y  $\mathcal{F}(\rho)$  pueden tener diferentes interpretaciones según el modelo.

El primero, desarrollado por Finnis y Sinclair [18], se basa en cálculos de bandas “Tight Binding” donde la energía total se escribe como la suma de una energía electrónica cohesiva  $\mathcal{F}(\rho)$  y otra energía repulsiva de pares  $V(r)$ .  $\rho_i$  se entiende como una generalización del número de coordinación  $z$  del átomo  $i$  resultando  $\mathcal{F}(\rho) = -\sqrt{\rho}$ . Los potenciales empíricos  $\phi$  y  $V$  son de corto alcance; se ajustan a las energías de cohesión, parámetros de red, constantes elásticas y energía de formación de la vacancia del material a simular.

El segundo modelo, que se apoya en la teoría del medio efectivo [19-20], fue desarrollado por Daw y Baskes [21] y se lo conoce con el nombre de “Método de átomo embebido”, EAM (Embedded-Atom Method). En el EAM,  $\rho_i$  es la densidad electrónica en el sitio  $i$  debida a la superposición de densidades de carga atómica de los vecinos. Los potenciales  $\phi$  y  $V$  se ajustan, como en el modelo anterior, a datos experimentales. La función  $\mathcal{F}(\rho)$ , llamada función de embebido, representa el cambio de energía cuando se introduce un átomo en un gas de electrones de densidad  $\rho$ .

Estos potenciales constituyen una mejora importante respecto de los potenciales de pares a un costo de cómputo similar. El término  $\mathcal{F}(\rho)$  juega el papel de un “volumen local” de manera de adaptar el potencial a situaciones de densidad variable; además la energía de cohesión y la energía de formación de la vacancia pueden ajustarse separadamente.

### 2.2.3 Potenciales utilizados

Para las simulaciones en Ti y Zr llevadas a cabo en este trabajo se utiliza un modelo de potencial del tipo EAM que consiste en una variante del potencial EAM de Pasianot y Savino [22 y 12].

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

$$\phi(x) = \phi_0 f(x) \quad (2-5)$$

$$f(x) = \begin{cases} \exp(-5x) / x & x \leq r_m \\ (x - r_c)^3 (a_1 x^2 + a_2 x + a_3) & r_m < x < r_c \\ 0 & r_c \leq x \end{cases} \quad (2-6)$$

donde  $\phi_0$  es una constante elegida tal que  $\rho_0 = 1$  ( $\rho_0$  es la densidad de red perfecta) y  $f(x)$  es continua hasta su segunda derivada,  $x$  está en unidades del parámetro de red basal  $a_0$  [12] (Tabla I).

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

$$V(r) = \sum_{k=1}^7 A_k (r_k - r)^3 H(r_k - r) \quad (2-7)$$

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

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

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

Los nodos  $r_k$  y los coeficientes  $A_k$  se eligen de modo de ajustar los parámetros de red basal y axial, la energía de cohesión, las 5 constantes elásticas experimentales y la energía de formación de la vacancia. Los valores de ajuste y los datos experimentales se muestran en las tablas II y III. Ambos potenciales  $\phi(r)$  y  $V(r)$  tienen alcance a cuartos vecinos.

Para hallar la función  $\mathcal{F}(\rho)$  se utiliza el siguiente esquema [24]: de la segunda de las ecuaciones fundamentales (2-4), que expresa la energía, se tiene:

$$\mathcal{F}(\rho_i) = E_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(r_{ij}) \quad (2-8)$$

donde  $E_i$  puede escribirse en términos de la ecuación de estado universal propuesta por Rose y col. [25] para variaciones uniformes del parámetro de red:

$$E(a) = -E_c \left[ 1 + \alpha \left( \frac{a}{a_0} - 1 \right) \right] e^{-\alpha \left( \frac{a}{a_0} - 1 \right)} \quad (2-9)$$

donde  $\alpha = 3\sqrt{\Omega_{at} B / E_c}$ ,  $E_c$  es la energía de cohesión del material,  $a$  el parámetro de red,  $\Omega_{at}$  el volumen atómico y  $B$  el módulo de volumen. Dado un  $a$  cualquiera puede obtenerse  $\rho$  por la tercera de las ecuaciones (2-4),  $E$  por la (2-9), y  $\mathcal{F}(\rho)$  por la (2-8).

	$r_c$	$r_m$	$a_1$	$a_2$	$a_3$
Ti	1.65	1.3	-0.44417136	1.07926027	-0.67936231
Zr					

Tabla I: Valores de los parámetros de  $f(x)$ .

	$C_{11}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$a$ (Å)	$c/a$	$E_C$ (eV)	$E_f^v$ (eV)
Ti	1.0992	1.1891	0.3171	0.5424	0.4263	2.951	1.588	4.85	1.55
Zr	0.8951	1.0281	0.1997	0.4544	0.4076	3.232	1.593	6.24	1.74

Tabla II: Datos experimentales,  $[C]$ : eV / Å<sup>3</sup>

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

Tabla 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.

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 (energías de formación y migración, entropías, etc.)

Se remarca que las expresiones 2.4 difieren de las correspondientes a un potencial de pares siempre que la función de embebido no sea lineal en el argumento, según se deduce de la expresión para  $\rho$ . Una característica de estos potenciales es que el ajuste se realiza en una calibración (gauge) de "potencial efectivo" esto es tal que  $\mathcal{F}' = 0$  para la red perfecta. Como consecuencia, no sólo el potencial completo mantiene la estructura cristalina perfecta de equilibrio, sino también el término de pares actuando separadamente. En este último caso se satisfacen las relaciones de Cauchy. Además dicha calibración hace posible la comparación de potenciales de distintos orígenes.

### 3. Superficie Libre

En un sólido real la estructura cristalina no se extiende infinitamente, sino que termina en forma abrupta en la superficie que lo delimita. Este hecho trae aparejado un desbalance de fuerzas sobre los iones que conforman el límite del sólido. Como consecuencia los iones relajan desde sus posiciones de equilibrio en red perfecta, apareciendo patrones de relajación cuya configuración depende en gran medida de la distribución de carga electrónica en la superficie [26].

En este capítulo se presentan las características geométricas de las superficies analizadas y las cantidades calculadas en relación a las mismas, a saber: variación del espaciado interplanar, energía y tensión superficial. Dentro del modelo de terraza-escalón-kink y en la aproximación de esferas rígidas se describe la coordinación de diferentes sitios en cada superficie. Finalmente se da una breve descripción de la difusión superficial desde el enfoque de la teoría atómica.

#### 3.1 Simulación de una superficie libre

Como se ha explicado en el capítulo 2, el método de cálculo consiste en generar en la memoria de la computadora una red de nodos. Para el caso de la superficie se genera una celda de simulación cuya forma es un paralelepípedo, a la que 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. 3.1). El tamaño de la celda se escoge según la periodicidad del defecto a simular. Para ello se determinan dos periodos  $\Delta x$  y  $\Delta y$  en el plano de la superficie, tales que  $\Delta x = ma_m$ ,  $\Delta y = nb_m$ , donde  $a_m$  y  $b_m$  son los periodos 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.

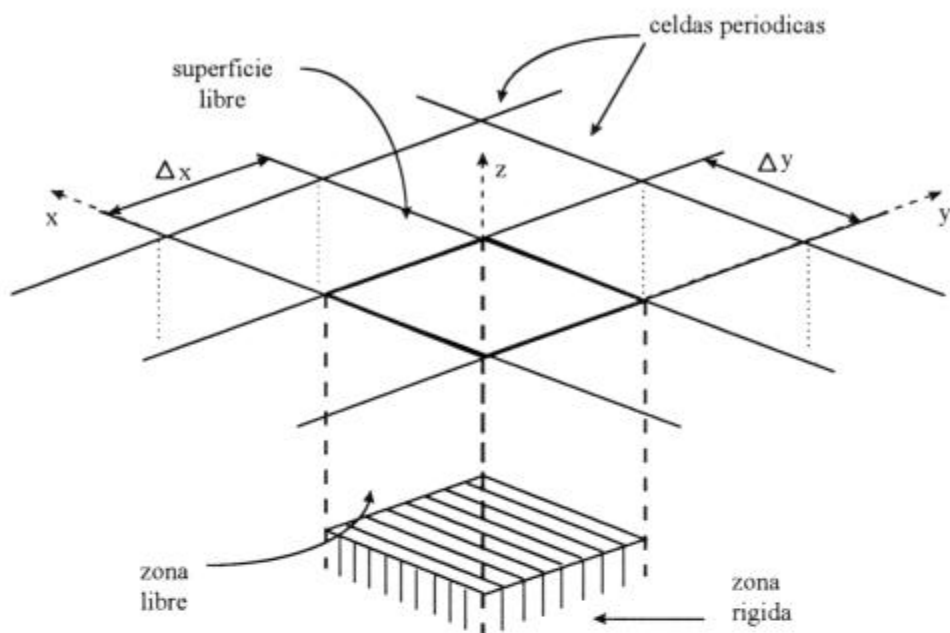


Fig.3.1: Arreglo atómico y condiciones periódicas de contorno.

### 3.2 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 generado por las direcciones  $[10\bar{1}0]$  y  $[\bar{1}\bar{2}10]$ , es un plano compacto y la separación entre planos es  $c / 2$ , el esquema del corte se puede ver en la figura 3.2 donde se indican la dirección perpendicular al plano, en negro los átomos de la base y en blanco los átomos motivo.

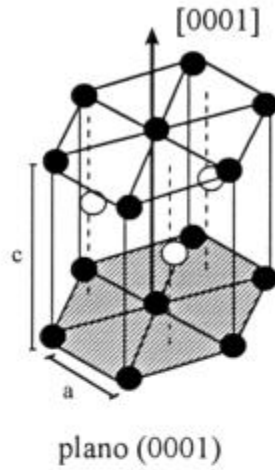


Fig.3.2: Corte superficial.

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  $a/2$ . En la figura 3.3 se esquematiza este corte.

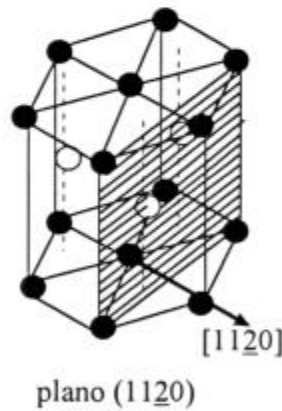


Fig.3.3: Corte superficial.

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 3.4 se esquematiza este corte, notar que según cómo se tome da lugar a dos terminaciones distintas que difieren en el

espaciamiento entre los dos primeros planos. En la figura 3.5 se esquematiza la separación entre planos,  $d_0$  ó  $2d_0$ , con  $d_0 = a/\sqrt{3}$ . A la superficie cuyos dos primeros planos distan en  $d_0$  se la denomina, en este trabajo,  $(10\bar{1}0)_c$  y a la superficie cuyos dos primeros planos distan en  $2d_0$  se la denomina  $(10\bar{1}0)_s$ .

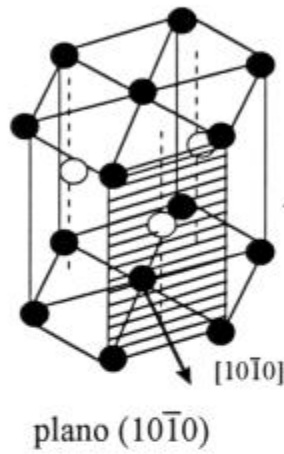


Fig.3.4: Corte superficial.

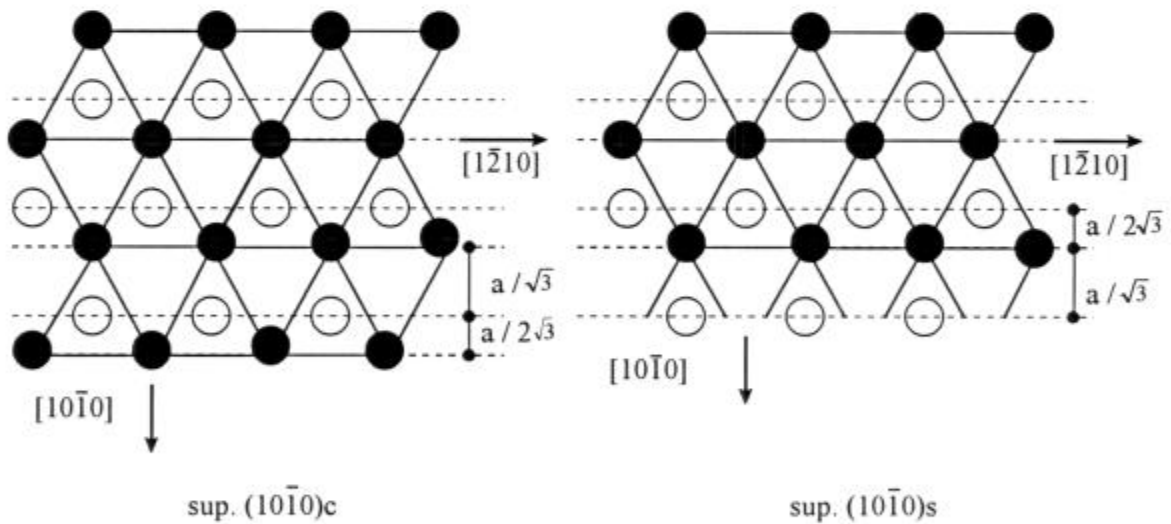


Fig.3.5: Separación entre planos.

### 3.3 Desplazamientos superficiales

Al generar la superficie los átomos de las primeras capas atómicas relajan y el espaciado 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 dada por la ecuación 3-1:

$$\Delta d_{n,n+1} = \frac{(Z_n - Z_{n+1}) - d_0}{d_0} \quad (3-1)$$

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 IV).

		$\Delta d_{12}$	$\Delta d_{23}$	$\Delta d_{34}$	$\Delta d_{45}$
Ti	(0001)	-1.42	-0.05	0	-0.01
	(-2)				
	(10 $\bar{1}$ 0)c	-8.85	-0.43	-1.04	0.33
	(1 $\bar{2}$ 10)	-6	0	0.04	0.02
	(-6)				
	(10 $\bar{1}$ 0)s	-11.5	10.39	-3.39	4.19
Zr	(0001)	-0.09	-0.01	0	0.25
	(-1)				
	(10 $\bar{1}$ 0)c	-4.26	-0.21	-0.76	0.16
	(1 $\bar{2}$ 10)	-4.48	-0.2	-0.62	0.24
	(10 $\bar{1}$ 0)s	-11.34	10.6	-4.85	5.4

Tabla IV: Cambio del espaciado interplanar en %.  
Valores experimentales entre paréntesis (error  $\pm 2$ ).

Se verifica una correlación entre la densidad superficial y el cambio de espaciado interplanar, que también se evidencia en otros trabajos [27] y [30], según la cual a mayor densidad de superficie menor cambio del espaciado. Los valores calculados muestran un acuerdo razonable con los resultados experimentales. 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 ( $10\bar{1}0$ )<sub>c</sub> el campo de desplazamiento se extiende por varias capas atómicas en los dos materiales, y en la ( $10\bar{1}0$ )<sub>s</sub> el patrón de relajación es oscilante tanto en Ti como en Zr.

### 3.4 Energía superficial y Tensión superficial

Se denomina energía superficial  $E_s$  a la energía necesaria para clivar un cristal por un dado plano [28]; dentro del modelo de interacción de EAM se la puede escribir como una suma de contribuciones sobre sitios  $E_i + E_c$  siendo  $E_c$  la energía de cohesión y  $E_i$  la asociada al sitio  $i$  (que tiende a  $-E_c$  a medida que  $i$  se aleja de la superficie):

$$E_s = \frac{1}{A} \sum_i (E_i + E_c) \quad (3-2)$$

Por otra parte, la tensión superficial o energía necesaria para incrementar el área en la unidad se calcula como el promedio de las tensiones superficiales en la direcciones  $x$  e  $y$ .

$$\gamma = \frac{1}{2} (\tau_{xx} + \tau_{yy}) \quad (3-3)$$

donde

$$\tau_{\alpha\beta} = \frac{\partial E_s}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} \quad (3-4)$$

Por la anisotropía de la superficie, en general se tiene  $\tau_{xx} \neq \tau_{yy}$ . Si la superficie dada posee un eje de simetría de orden tres o cuatro (celda unidad de Bravais hexagonal o cuadrada), es isotrópica, entonces  $\tau_{xx} = \tau_{yy}$  [29]. Reemplazando (3-2) en (3-3) y en (3-4):

$$\gamma = -\frac{1}{4A} \sum_{\alpha} \left( \sum_{i \neq j} F_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\alpha} \right) \quad (3-5)$$

donde  $F_{ij}^{\alpha}$  es la componente  $\alpha$  de la fuerza sobre el átomo  $j$  debida al átomo  $i$ ,  $r$  es la coordenada atómica relativa,  $A$  es el área de la celda de simulación. El índice  $i$  recorre todos los átomos en la celda,  $j$  recorre a todos sus vecinos y  $\alpha$  corresponde a dos direcciones ortogonales sobre la superficie. En la tabla V se reportan los valores de  $\gamma$  y  $E_S$  calculados.

		Energía superficial	Tensión superficial
Ti	(0001)	988	583
		*969	*507
	(10 $\bar{1}$ 0)c	1049	369
		*1038	*317
	(1 $\bar{2}$ 10)	1132	919
		*1162	*648
	(10 $\bar{1}$ 0)s	1278	1209
		*1327	*1071
			(2881)
	Zr	(0001)	1070
*709			*691
(10 $\bar{1}$ 0)c		1147	590
		*762	*462
(1 $\bar{2}$ 10)		1264	1211
		*871	*609
(10 $\bar{1}$ 0)s		1437	1868
		*1014	*1009
			(2734)

Tabla V: *Energía superficial y Tensión superficial ( erg / cm<sup>2</sup> ).*

*Entre paréntesis resultados experimentales,*

*con asterisco resultados teóricos de Fernández [30].*

La energía superficial tiene una correlación con la densidad atómica superficial  $\rho_s$  (át/área), a mayor densidad de superficie menor valor de la energía superficial tanto para Ti como para Zr; en cambio la tensión no verifica una relación evidente en ese sentido. Comparando con resultados experimentales de tensión superficial sobre muestras policristalinas, que corresponderían a un promedio sobre diferentes orientaciones, los valores calculados son considerablemente inferiores aunque más cercanos que los de [27] y [30]. Cabe notar que en un sólido la tensión superficial difiere de la energía superficial contrariamente de lo que ocurre en el líquido [31].

### 3.5 Teoría atómica de la superficie cristalina

La superficie se puede considerar como una interfase de cierto espesor entre cristal y vacío, en la que tienen lugar los fenómenos de adsorción y difusión superficial [32]. A temperaturas superiores al cero absoluto presenta un cierto microrrelieve que puede considerarse constituido por una serie de planos de bajo índice o terrazas, cada uno terminando en un escalón como se muestra en la figura 3.6 [33]. Además esos escalones no son rectilíneos, sino que presentan muescas (kinks o jogs). Los escalones y las muescas no son comparables desde un punto de vista termodinámico porque los escalones no pueden crecer sobre una superficie de bajo índice por agitación térmica (aparecen al formarse la superficie por ejemplo por emisión de dislocaciones), por el contrario, las muescas sí pueden crecer sobre los escalones y se puede definir una “concentración” de muescas en equilibrio térmico.

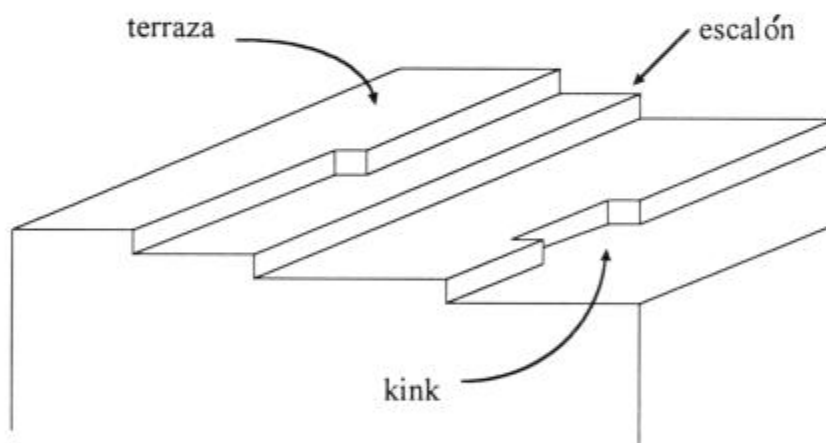


Fig. 3.6: Esquema de una superficie cristalina de índices bajos.

Las superficies se pueden clasificar en tres tipos: singulares (o de bajo índice), que corresponden a un mínimo en la energía superficial [34]; superficies vecinales o de orientación cercana a las anteriores y superficies no singulares o de orientación cualquiera [35]. A su vez las superficies singulares pueden ser compactas o no.

Sobre estas superficies se pueden crear defectos puntuales según tres clases de mecanismos: La formación del par vacancia-adátomo, arrancando un átomo de la superficie y transportándolo a un sitio superficial (sobre la misma terraza); la emisión de adátomos desde

los kinks; y la formación de vacancias en la terraza, arrancando un átomo y ubicándolo en un kink (al agregarle un átomo se desplaza el kink una unidad atómica). Estos procesos están en equilibrio termodinámico y tienen una energía de formación (excitación) propia  $\Delta E_1$ ,  $\Delta E_2$  y  $\Delta E_3$ , según las cuales la concentración de equilibrio de defectos para cada mecanismo es:

$$c_i = \exp\left(-\frac{\Delta E_i}{kT}\right) \quad (3-6)$$

El modelo de esferas rígidas permite estimar de manera simple las energías  $\Delta E_i$  y visualizar la cristalografía involucrada. Para calcular  $\Delta E_i$  se realiza un balance de ligaduras teniendo en cuenta la energía de unión entre primeros vecinos,  $\phi$ . Como dicho balance depende de la orientación cristalográfica de la superficie, se describe a continuación la coordinación de diferentes sitios para los casos estudiados, figuras 3.7 a 3.13, siguiendo un análisis similar al de las redes fcc [32].

La superficie cristalográficamente compacta es la (0001) donde todo átomo tiene 9 primeros vecinos, 6 superficiales y 3 subsuperficiales (Fig.3.7). Un átomo ubicado en un kink tiene 6 vecinos (3 superficiales y 3 sub-superficiales) y un átomo ubicado en un escalón tiene 7 vecinos (4 superficiales y 3 sub-superficiales).

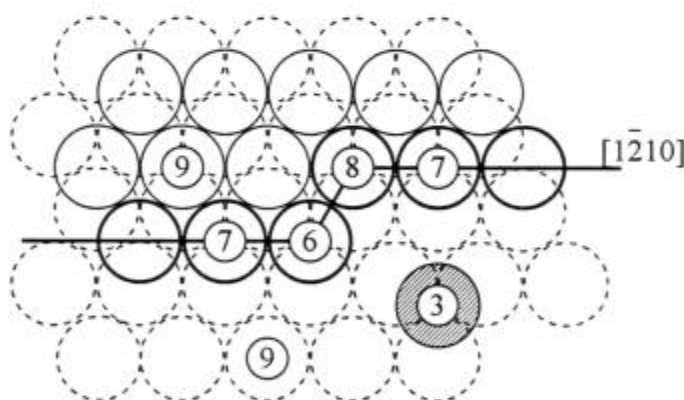


Fig.3.7: Escalones y kinks sobre una superficie (0001) de un cristal de estructura hcp.  
Los números indican los primeros vecinos del átomo.

En la superficie ( $\bar{1}210$ ), no compacta, un átomo de la superficie tiene 7 primeros vecinos distribuidos de la siguiente manera: dos vecinos superficiales (primer plano), 4 en el

plano sub-superficial (segundo plano), y uno sólo en el plano debajo de éste (tercer plano) (Fig. 3.8).

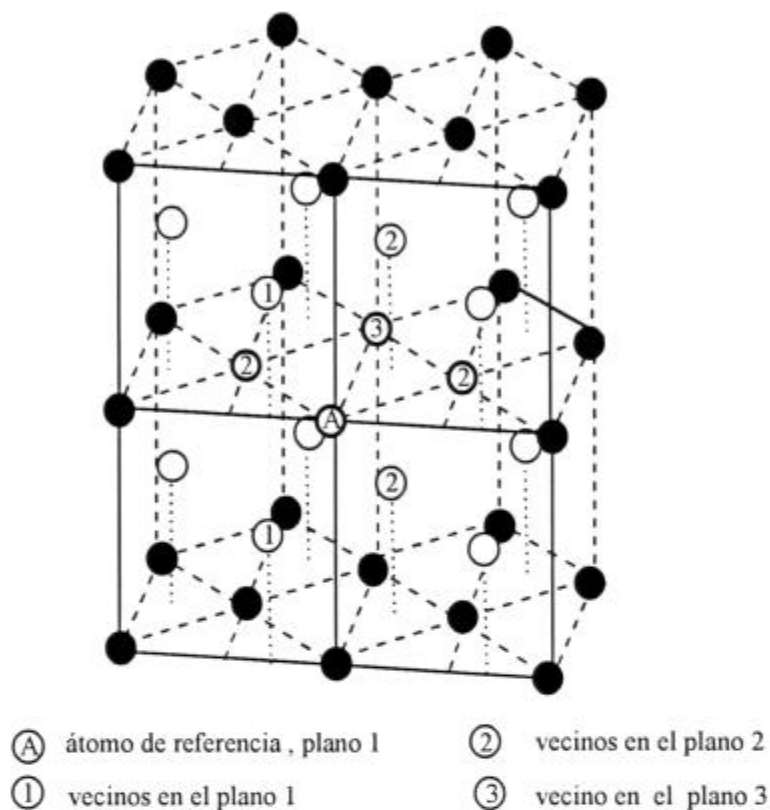


Fig.3.8: Vecinos del átomo superficial. Sup.  $(1\bar{2}10)$ .

La figura 3.9 es análoga a la figura 3.7 pero para la superficie  $(1\bar{2}10)$ .

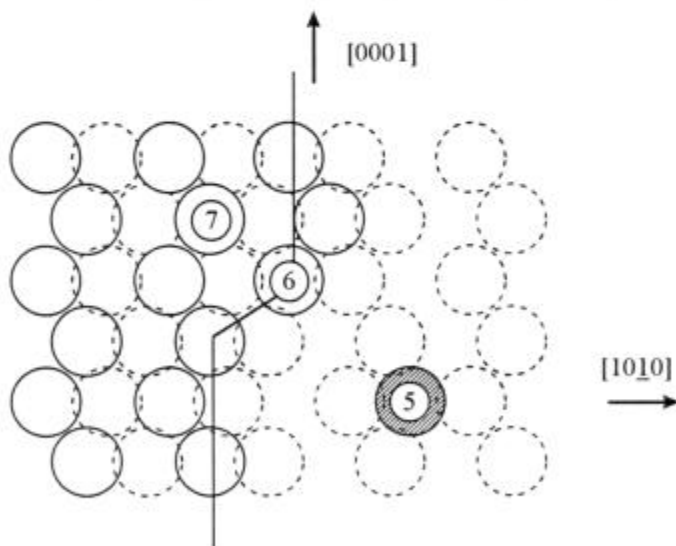


Fig.3.9: Escalones y kinks sobre una superficie  $(1\bar{2}10)$ .

En la figura 3.10 se esquematizan los vecinos de las dos terminaciones de la superficie  $(10\bar{1}0)$ .

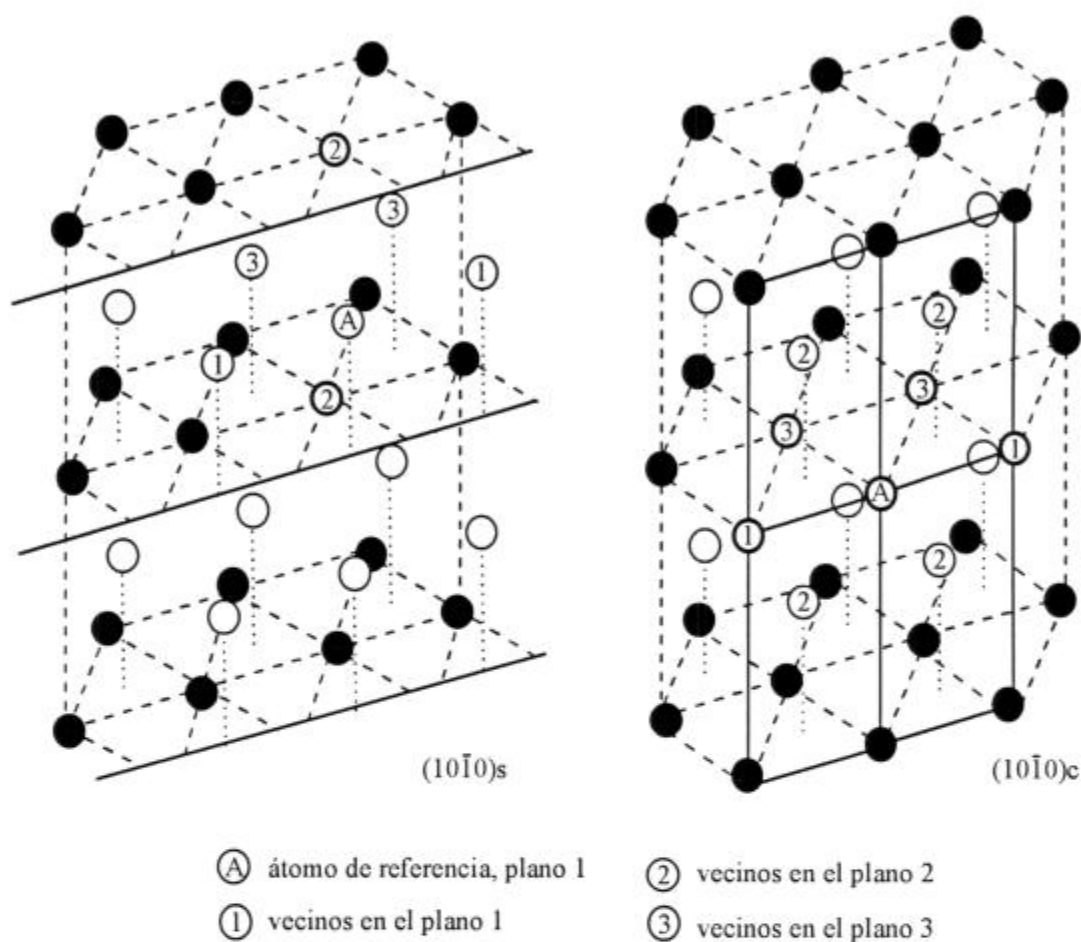


Fig.3.10: Vecinos del átomo superficial. Sup.  $(10\bar{1}0)_c$

Un átomo de la superficie  $(10\bar{1}0)_c$  tiene 8 primeros vecinos: 2 superficiales (primer plano), 4 sub-superficiales (segundo plano), y 2 por debajo (tercer plano). En la superficie  $(10\bar{1}0)_s$  el número de primeros vecinos de un átomo superficial es 6: 2 en el primer plano, 2 en el segundo y 2 en el tercero (fig. 3.11).

Cabe notar que la presencia de un escalón en cualquiera de estas dos superficies expone también la otra, consecuentemente se consideran dos posiciones de adátomos según se lo ubique, sobre la terraza, a uno u otro lado del escalón. Las figuras 3.11 y 3.12 muestran las terrazas, los adátomos y los escalones en estas superficies, se denominan a los correspondientes kinks: “kink c” y “kink s” respectivamente.

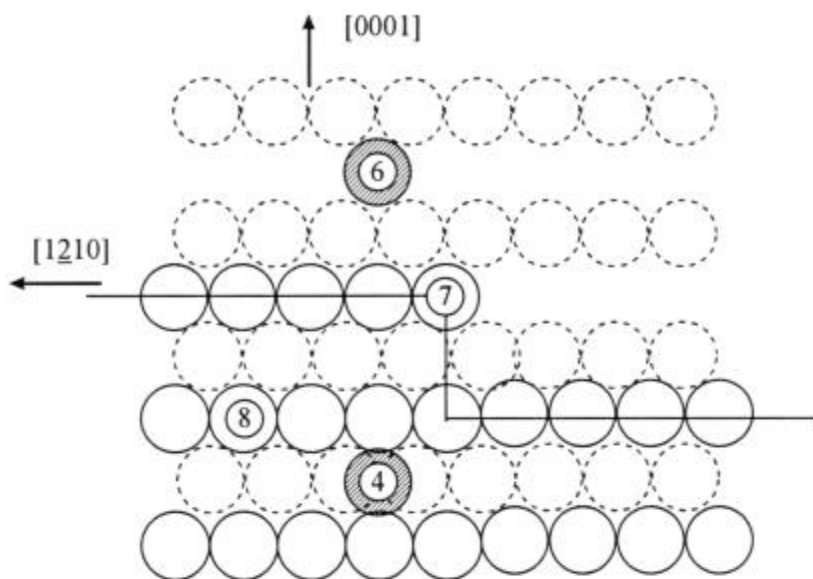


Fig.3.11: Escalones, kinks y adátomos sobre una superficie  $(10\bar{1}0)_c$ .  
 Los números indican los primeros vecinos del átomo.

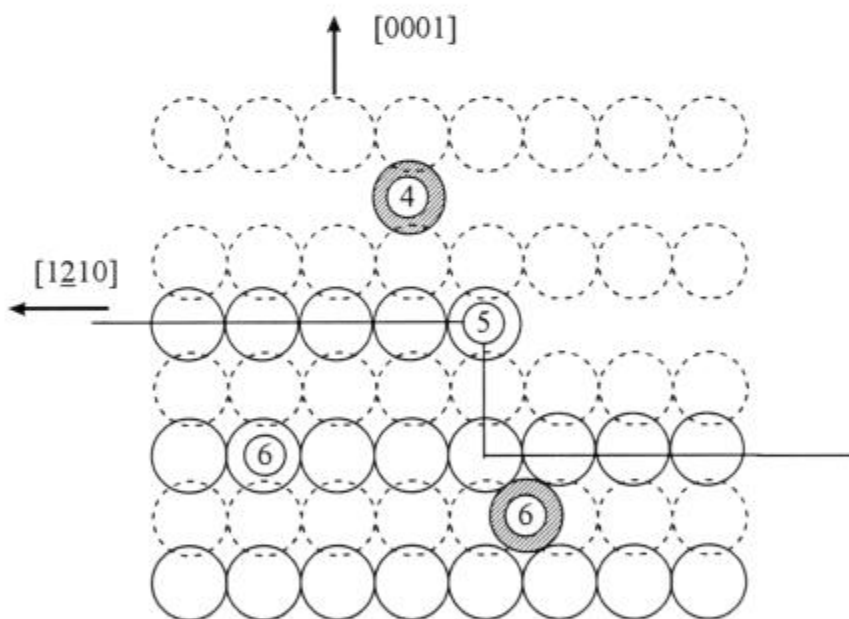


Fig.3.12: Escalones, kinks y adátomos sobre una superficie  $(10\bar{1}0)_s$ .

La tabla VI resume los números de coordinación de un átomo en diferentes sitios de las superficies estudiadas.

Tipo de sitio	Plano	Número de primeros vecinos		
		por debajo	superficiales	total
normal	(0001)	3	6	9
	(10 $\bar{1}$ 0) <sub>c</sub>	4+2	2	8
	(1 $\bar{2}$ 10)	4+1	2	7
	(10 $\bar{1}$ 0) <sub>s</sub>	2+2	2	6
escalón	(0001)	3	4	7
	(10 $\bar{1}$ 0) <sub>c</sub>	4+2	2	8
	(1 $\bar{2}$ 10)	4+1	2	7
	(10 $\bar{1}$ 0) <sub>s</sub>	2+2	1	5
kink	(0001)	3	3	6
	(10 $\bar{1}$ 0) <sub>c</sub>	4+2	1	7
	(1 $\bar{2}$ 10)	4+1	1	6
	(10 $\bar{1}$ 0) <sub>s</sub>	2+2	1	5
adsorbido	(0001)	3	0	3
	(10 $\bar{1}$ 0) <sub>c</sub>	4+2	0	6
	(1 $\bar{2}$ 10)	4+1	0	5
	(10 $\bar{1}$ 0) <sub>s</sub>	2+2	0	4

Tabla VI: *Número de vecinos.*

Partiendo de la tabla VI es sencillo realizar el balance de energía correspondiente a cada mecanismo de creación de defectos puntuales para obtener los  $\Delta E_i$ , esto se resume en la tabla VII. En la misma  $(10\bar{1}0)_c \rightarrow (10\bar{1}0)_c$  significa, para el mecanismo 1, creación del par vacancia-adátomo en la terraza c, y para los mecanismos 2 y 3 emisión del defecto respectivo desde un kink c (a izquierda de la flecha) a una terraza c (a derecha). La misma convención es seguida para el resto de los casos.

Superficie	Balance energético		
	$\Delta E_1$	$\Delta E_2$	$\Delta E_3$
(0001)	6	3	3
(1 $\bar{2}$ 10)	2	1	1
(10 $\bar{1}$ 0)c $\rightarrow$ (10 $\bar{1}$ 0)c	2	1	1
(10 $\bar{1}$ 0)c $\rightarrow$ (10 $\bar{1}$ 0)s	-	3	-1
(10 $\bar{1}$ 0)s $\rightarrow$ (10 $\bar{1}$ 0)s	2	1	1
(10 $\bar{1}$ 0)s $\rightarrow$ (10 $\bar{1}$ 0)c	-	-1	3

Tabla VII: Energías de los distintos procesos  $\Delta E_i$  ( $\phi$ ).

A título de ejemplo, en la superficie (0001) según el primer mecanismo, para crear el par vacancia-adátomo se rompen 9 ligaduras y se restablecen 3, luego  $\Delta E_1 = 6\phi$ . En cuanto a la superficie (10 $\bar{1}$ 0) según el segundo mecanismo, la emisión de un adátomo desde un kink c tiene dos posibilidades: que se ubique en una terraza c, (10 $\bar{1}$ 0)c  $\rightarrow$  (10 $\bar{1}$ 0)c, o en una terraza s, (10 $\bar{1}$ 0)c  $\rightarrow$  (10 $\bar{1}$ 0)s (Fig. 3.13). En el primer caso se rompen 7 ligaduras y se restablecen 6, luego  $\Delta E_2 = \phi$  y en el segundo se rompen 7 y se restablecen 4, luego  $\Delta E_2 = 3\phi$ .

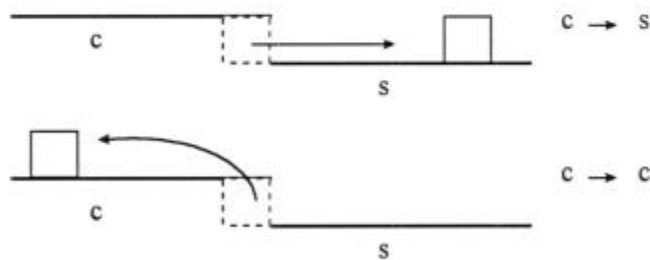


Fig 3.13 Segundo mecanismo.

Los resultados obtenidos para la superficie (0001) indicarían que el primer mecanismo es improbable debido a la elevada energía de activación; quedaría, por lo tanto, la producción de vacancias y ad-átomos en equilibrio con los kinks. Estos dos mecanismos, posibles siempre que la concentración de kinks sobre los escalones sea suficiente, están caracterizados por la misma energía de activación por lo que el modelo no permitiría prever cuál es el predominante. El mismo argumento es válido en la superficie  $(1\bar{2}10)$  y en las  $(10\bar{1}0)$  para los casos donde terraza y kink son del mismo tipo, esto es “c” o “s”. Los valores negativos reflejarían la tendencia del material a privilegiar la terminación c respecto de la s. La aproximación realizada es bastante grosera ya que no se han tenido en cuenta las energías de relajación de la red al formar defectos puntuales, esto disminuiría los valores de  $\Delta E_i$ . Teniendo en cuenta la relajación Adda [32] propone, para superficies compactas en redes fcc, que los defectos puntuales predominantes serían las vacancias frente a los átomos adsorbidos.

### 3.6 Difusión en superficie

La superficie puede presentar un camino de difusión competitivo con el volumen del cristal. El comportamiento es más o menos similar al de los límites de grano.



Fig. 3.14: *Difusión superficial y difusión en volumen.*

Además las energías de activación para la autodifusión en superficie  $Q_s$ , en bordes de grano  $Q'$  y en volumen  $Q$  se ordenan de la siguiente manera [32]:

$$Q_s < Q' < Q$$

Por analogía con los límites de grano, se puede pensar que la difusión es particularmente fácil en una región vecina de la superficie de pequeño espesor (una o dos distancias atómicas). Se llama coeficiente de difusión superficial  $D_s$  al coeficiente dentro de esta región, su variación con la temperatura puede ser representada por la ley de Arrhenius:

$$D_s = D_{0s} \exp(-Q_s / RT) \quad (3-7)$$

Como en el caso de la autodifusión en volumen, la teoría del movimiento aleatorio de los átomos permite calcular  $D_s$  a partir de conceptos microscópicos y expresar la ecuación (3-7) en términos de cantidades físicas asociadas a los defectos involucrados. Para un defecto puntual que migra sobre una superficie se pueden considerar varios tipos de saltos,  $p$ , según sea la anisotropía de la superficie y la posibilidad de saltos de longitud diferente, caracterizados por una frecuencia  $\Gamma_i$  y por su vector de salto  $\delta r_i$ . El coeficiente de difusión del defecto (vacancia o ad-átomo) en la superficie siguiendo la dirección  $x$  es por lo tanto:

$$D_s' = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^p \Gamma_i \delta x_i^2 \quad (3-8)$$

Si cada frecuencia de salto  $\Gamma_i$  está caracterizada por una energía de activación  $U_i$ , se tiene:

$$\Gamma_i = \nu_i \exp\left(-\frac{U_i}{kT}\right) \quad (3-9)$$

incluyendo el término de entropía en la frecuencia  $\nu_i$ . De (3-8) y (3-9):

$$D_s' = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^p \nu_i \delta x_i^2 \exp\left(-\frac{U_i}{kT}\right) \quad (3-10)$$

En el caso particular de la superficie isótropa y una única clase de salto de longitud  $d$ ,  $\delta x^2 = d^2 / 2$  y la ecuación (3-10) se escribirá:

$$D_s' = \frac{1}{4} \zeta \nu d^2 \exp\left(-\frac{U_m}{kT}\right) \quad (3-11)$$

donde  $\zeta$  es el número de direcciones de salto posibles. Esta ecuación es válida tanto para adátomos como para vacancias.

Por otro lado, la concentración de defectos superficiales en equilibrio térmico es igual a:

$$N_d = \exp(S_f / k) \cdot \exp(-U_f / kT) \quad (3-12)$$

donde  $S_f$  y  $U_f$  son las entropías y energías asociadas a la formación del defecto en la superficie. Multiplicando (3-11) por (3-12) se obtiene el coeficiente de difusión superficial

$$D_s = N_d D_s' \quad (3-13)$$

$$D_s = \frac{1}{4} \zeta v d^2 \exp\left[\frac{S_m + S_f}{k}\right] \cdot \exp\left[-\frac{U_m + U_f}{kT}\right] \quad (3-14)$$

La energía de activación es igual a:

$$U_s = U_m + U_f \quad (3-15)$$

y su valor depende del mecanismo de difusión. Los dos mecanismos principales en los cuales se puede pensar son los “equivalentes” al mecanismo intersticial y al mecanismo de vacancias de la difusión en volumen; el equivalente del átomo intersticial es el átomo adsorbido. La energía de activación puede presentar un espectro discreto de energías correspondientes a diversos tipos de saltos.

## 4. Defectos superficiales

### 4.1 Simulación

En el presente trabajo se utiliza el programa Devil [6] modificado (Surrel) para simular una superficie libre en interacción con un defecto puntual. El bloque de simulación que se utiliza consta de unos 8000 átomos y es un paralelepipedo donde las primeras 20 capas paralelas a la superficie están libres de moverse y el resto se mantienen fijas en la configuración de red perfecta. Los valores de  $m$  y  $n$  descriptos en la sección 3.1, son elegidos de modo de obtener un bloque de sección cuadrada, tabla VIII.

	$m$	$n$
(0001)	24	16
(10 $\bar{1}$ 0) c	10	32
(1 $\bar{2}$ 10)	24	16
(10 $\bar{1}$ 0) s	10	32

Tabla VIII: Dimensiones de la sección.

### 4.2 Vacancias

#### 4.2.1 Energía de formación

La energía de formación de una vacancia en la superficie se calcula como la diferencia entre las energías de las redes relajadas con y sin la vacancia:

$$E_f^{\text{vac}} = E_{\text{rel}}^{\text{vac}} - (E_{\text{rel}} - E_{\text{coh}}) \quad (4-1)$$

donde se resta el término de  $E_{coh}$  para comparar cristalitas de simulación con la misma cantidad de átomos (notar que el sistema sin vacancia tiene  $N$  átomos y el sistema con vacancia  $N-1$ ). Los valores de  $E_{coh}$  para Ti y Zr son: 4.85 eV [22] y 6.25 eV [12] respectivamente. La configuración de vacancia se obtiene quitando un átomo del plano superficial, luego del segundo, etc. hasta obtener los valores de energía correspondientes al volumen. En la tabla IX se reportan los resultados.

Planos	1°	2°	3°	4°	5°
Zr					
(0001)	0.87	1.79	1.74	1.74	1.74
(10 $\bar{1}$ 0) <sub>c</sub>	0.46	1.24	1.78	1.76	1.74
(1 $\bar{2}$ 10)	0.41	inest.	inest.	1.73	1.74
(10 $\bar{1}$ 0) <sub>s</sub>	0.09	inest.	inest.	1.74	1.71
Ti					
(0001)	0.85	1.63	1.51	1.51	1.51
(10 $\bar{1}$ 0) <sub>c</sub>	0.44	1.18	1.59	1.56	1.51
(1 $\bar{2}$ 10)	0.34	inest.	inest.	1.51	1.51
(10 $\bar{1}$ 0) <sub>s</sub>	0.04	inest.	1.52	1.53	1.49

Tabla IX: Energías de formación de vacancias  $E_f^{vac}$  (eV).

Si se compara la  $E_f^{vac}$  del primer plano en diferentes superficies se observa que para los dos materiales la energía disminuye con la densidad atómica superficial (átomos / unidad de área).

$$\rho_s(0001) > \rho_s(10\bar{1}0)_c > \rho_s(1\bar{2}10) > \rho_s(10\bar{1}0)_s.$$

En todos los casos se observa un valor pequeño de la energía de formación en la primer capa respecto del valor en volumen. Los resultados muestran que a partir de la tercera o cuarta capa se obtienen los valores de volumen: 1.74 eV para Zr [47] y 1.51 eV para Ti [48].

En la superficie  $(1\bar{2}10)$ , cuando la vacancia es creada en los planos 2° y 3° de Ti y 3° de Zr, la simulación concluye con un sitio vacante en el plano de la superficie y el átomo correspondiente ocupando la vacancia inicial. Para la superficie  $(10\bar{1}0)$  s un proceso análogo ocurre en Ti con la vacancia en el 2° plano. Estos resultados indican la conveniencia de realizar un análisis de modos vibracionales en los segundos y terceros planos de ambas superficies para los casos donde la vacancia no evoluciona espontáneamente. Se describen a continuación los modos de frecuencia más baja, real o imaginaria, responsables de la inestabilidad del sistema.

En la figura 4.1 se esquematiza el movimiento de los átomos más relevantes de la configuración de vacancia en el 2° plano de la superficie  $(10\bar{1}0)$  s para Zr; lo propio se representa en la figura 4.2 para el 3° plano. Para la vacancia en el 2° plano se observa un modo de frecuencia real y baja (con respecto a la distribución de frecuencias del espectro), donde los átomos 1 y 2 (primeros vecinos de la vacancia y superpuestos en la figura) vibran en fase en la dirección  $x$  con amplitud 0.61 y en contrafase en la dirección  $z$  con amplitud 0.34. Para la vacancia en el 3° plano se encuentra una frecuencia baja e imaginaria, 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. Por el contrario, en Ti el análisis de modos correspondientes a la vacancia en el 3° plano no revela inestabilidad.

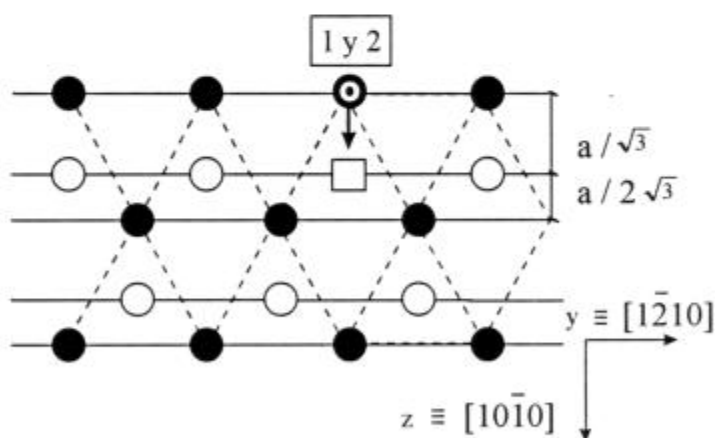


Fig.4.1: *Modos vibracionales,  
vacancia en segundo plano  
Zr sup  $(10\bar{1}0)$  s.*

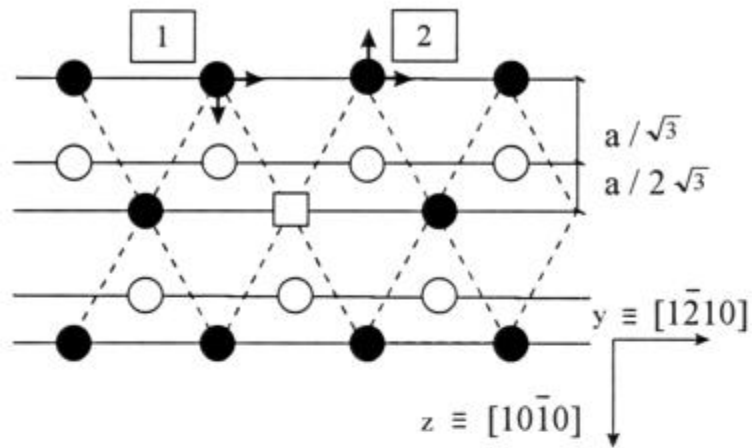


Fig.4.2: *Modos vibracionales,*  
*vacancia en tercer plano.*  
*Zr sup. (101̄0) s.*

En la figura 4.3, correspondiente a la vacancia en el 2º plano de la superficie (12̄10) en Zr, se esquematizan los átomos que vibran con mayor amplitud en el modo de menor frecuencia: los átomos 1 y 2 se mueven en contrafase en la dirección  $y$  con amplitud 0.4 y en fase en  $z$  con amplitud 0.32.

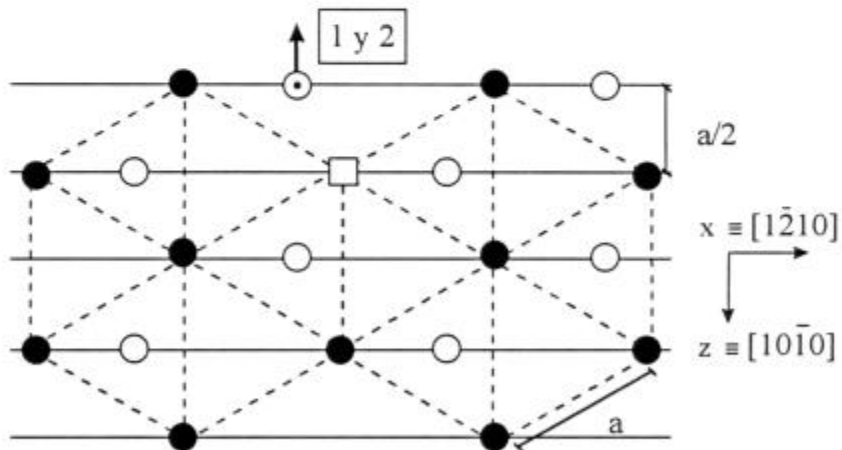


Fig.4.3: *Modos vibracionales,*  
*vacancia en segundo plano.*  
*Zr sup. (12̄10).*

## 4.2.2 Energía de migración

La vacancia puede migrar hacia sitios vecinos intercambiando su posición con la de un átomo, se estudian saltos para la migración en el mismo plano y entre planos vecinos. El átomo al intercambiar su posición con la vacancia debe superar una barrera de energía que corresponde a un punto de ensilladura del sistema, la energía de migración es la diferencia entre la energía configuracional en este punto y la energía en la configuración de equilibrio:

$$E_m^{vac} = E_{ens}^{vac} - E_{eq}^{vac} \quad (4-2)$$

donde  $E_m^{vac}$  es la energía de migración de la vacancia,  $E_{ens}^{vac}$  es la energía del sistema en la posición de ensilladura y  $E_{eq}^{vac}$  es la energía del sistema con la vacancia en equilibrio.

### **Energía de migración en el plano:**

Se analiza la migración de la vacancia en los cinco primeros planos de los dos materiales en cada superficie por separado. Considerando sólo saltos a primeros vecinos en la superficie (0001) hay un único caso para analizar, ya que por la simetría del sistema cualquier otro salto sería equivalente. En la figura 4.4 se esquematizan las dos posiciones entre las cuales se realiza el salto.

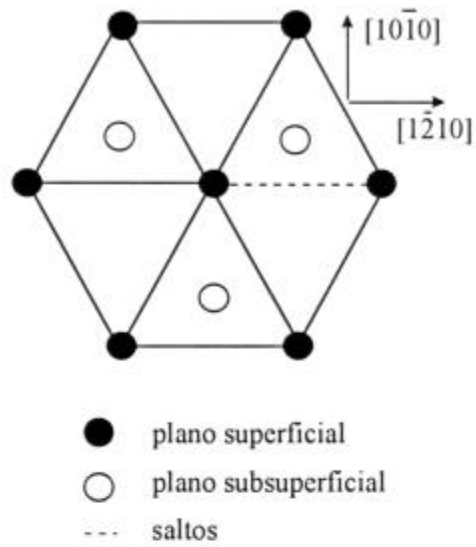


Fig.4.4: *Salto en el plano.*  
*Sup. (0001).*

La superficie  $(1\bar{2}10)$  no es compacta y debido a su anisotropía se investigan varios tipos de saltos, denominados salto “a” entre primeros vecinos, “b” entre cuartos vecinos y “c” entre terceros vecinos (fig 4.5), estos dos últimos tienen muy poca probabilidad de ocurrencia en el volumen pero no han sido descartados a priori en la superficie.

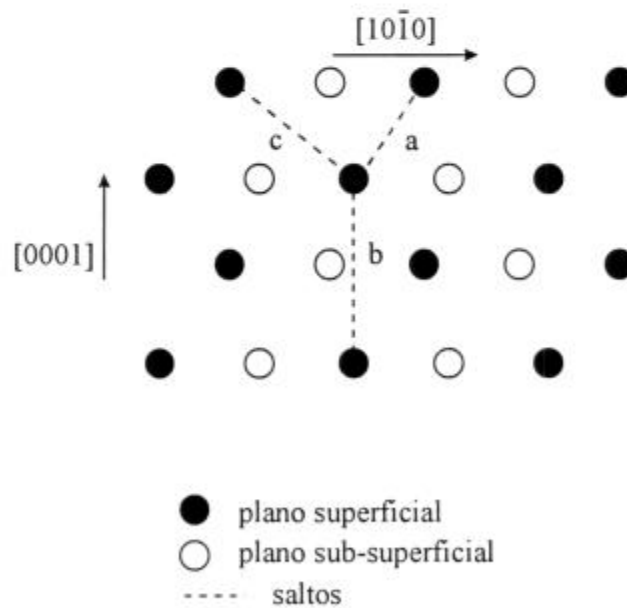


Fig.4.5: *Salto en el plano.* *Sup.  $(1\bar{2}10)$ .*

Para las dos terminaciones de la superficie  $(10\bar{1}0)$  se encuentran dos tipos de saltos, “a” entre primeros vecinos y “b” entre cuartos vecinos (aunque este último resultó muy poco probable por ser alta la barrera de energía). En la figura 4.6 se esquematizan los saltos para las dos terminaciones: en negro, se identifican los átomos de la superficie, en gris, blanco y punteado los átomos de los planos sub-superficiales.

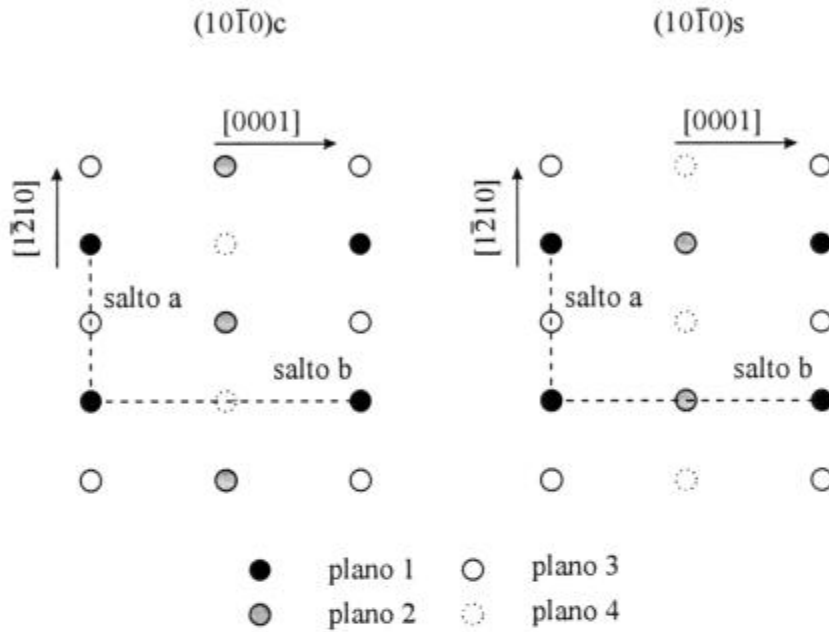


Fig.4.6: Saltos en el plano.  
Sup.  $(10\bar{1}0)$ .

En la tabla X se reportan los resultados de las energías de migración de vacancia de los dos materiales para los saltos mencionados. Los “guiones” indican los saltos que no han sido calculados debido a la inestabilidad de la vacancia (tabla IX) e “inest.” se refiere a los saltos que se han planteado pero que resultaron inestables.

planos	1°	2°	3°	4°	5°
<b>Zr</b>					
(0001)	0.44	0.47	0.56	0.57	0.57
(10 $\bar{1}$ 0) <sub>c</sub>	0.58	0.44	0.48	0.54	0.58
(1 $\bar{2}$ 10)	a: 0.35 b: 1.45 c: 1.22	- - -	- - -	a: 0.57 b: inest. c: 2.93	a: 0.59 b: inest. c: 2.90
(10 $\bar{1}$ 0) <sub>s</sub>	0.38	-	-	0.31	0.55
<b>Ti</b>					
(0001)	0.45	0.39	0.5	0.51	0.51
(10 $\bar{1}$ 0) <sub>c</sub>	0.6	0.37	0.34	0.46	0.5
(1 $\bar{2}$ 10)	a: 0.35 b: 1.42 c: 1.21	- - -	- - -	a: 0.48 b: inest. c: 2.05	a: 0.49 b: inest. c: 1.99
(10 $\bar{1}$ 0) <sub>s</sub>	0.4	-	0.026	0.28	0.47

Tabla X: *Energías de migración de vacancias en el plano  $E_m^{vac}$  (eV).*

A partir del tercer o cuarto plano se obtienen, aproximadamente, los valores de volumen [11] y [12]. En la superficie (0001) en Zr se obtiene el menor valor de energía de migración en el primer plano, aumentando con la profundidad (0.44, 0.47, 0.56 eV), mientras que en Ti disminuye en el segundo plano a un valor menor que en la superficie para luego aumentar (0.45, 0.39, 0.5 eV).

En la superficie (10 $\bar{1}$ 0)<sub>c</sub> se obtienen, para el plano superficial, valores de energía de migración relativamente altos tanto en Ti como en Zr, disminuyen en el segundo plano y tercer plano para luego aumentar nuevamente.

Los resultados de los saltos en la superficie (1 $\bar{2}$ 10) muestran que el salto “a” es el más probable dado que la energía de migración tiene el valor más bajo. A partir del cuarto plano se obtienen los valores de volumen. El salto “c” muestra un valor más alto que el “a” de la energía de migración en la superficie, y valores considerablemente más altos a medida que se

profundiza en los planos. Por último el salto “b” es el de mayor energía de migración en el primer plano; cuando el salto es en el cuarto y en el quinto plano el proceso de minimización de energía culmina con la siguiente configuración: el átomo que salta se ubica en el plano superior reemplazando a un átomo, las vacancias permanecen en sus sitios y aparece un átomo en la superficie en carácter de adátomo.

En la superficie  $(10\bar{1}0)_s$  se obtienen valores de energía de migración superficial considerablemente más bajos que en volumen tanto en Ti como en Zr.

**Energía de migración entre planos:**

El salto entre átomos de planos vecinos se estudió con la misma metodología, calculándose hasta el quinto plano en los dos materiales. Los saltos son todos a primeros vecinos. En la figura 4.7 se esquematiza el salto de una vacancia intercambiando su posición con un átomo de un plano vecino en la superficie  $(0001)$ . La línea punteada de la figura une las posiciones atómicas entre las que se realiza el salto.

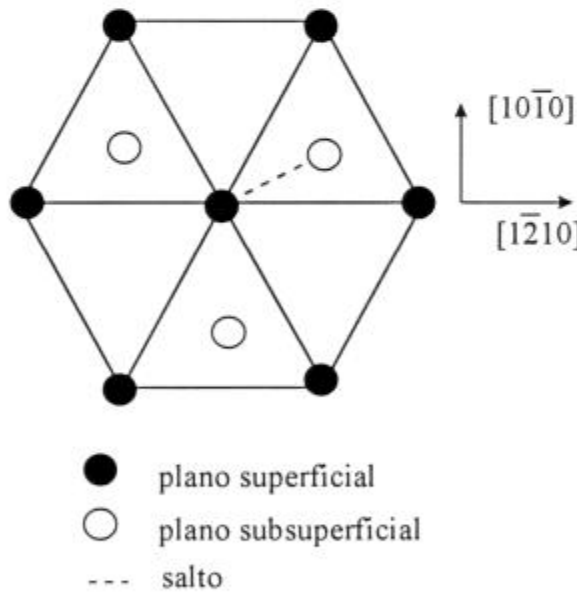


Fig.4.7: Salto entre planos. *Sup* (0001).

En la superficie  $(\bar{1}210)$  se consideran dos tipos de saltos entre primeros vecinos esquematizados en la figura 4.8.

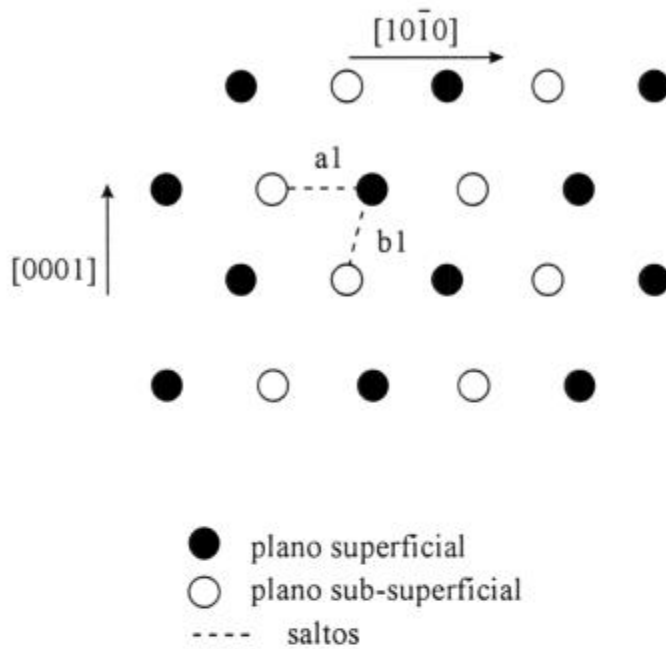


Fig.4.8: Saltos entre planos. Sup.  $(10\bar{1}0)$ .

En la superficie  $(10\bar{1}0)$  para las dos terminaciones se supone un sólo salto (Fig.4.9).

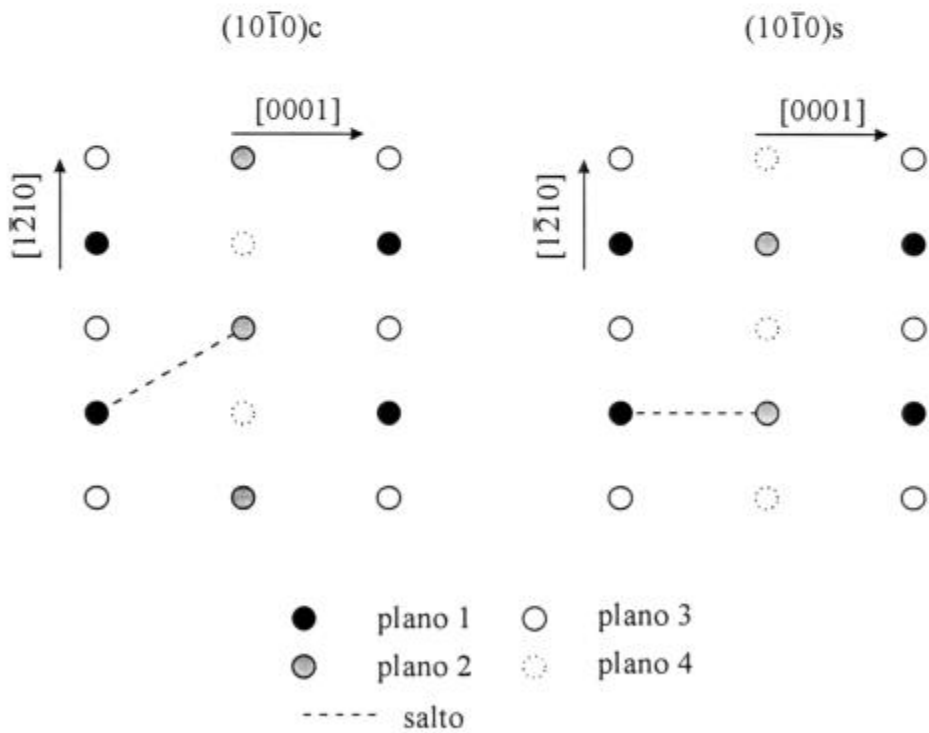


Fig.4.9: Saltos entre planos. Sup.  $(10\bar{1}0)$ .

Los valores obtenidos se reportan en la tabla XI

planos	1°→2°	2°→1°	2°→3°	3°→2°	3°→4°	4°→3°	4°→5°	5°→4°
<b>Zr</b>								
(0001)	1.02	0.09	0.55	0.61	0.59	0.59	0.59	0.59
(10 $\bar{1}$ 0) <sub>c</sub>	0.88	0.105	0.83	0.29	0.47	0.49	0.57	0.6
(1 $\bar{2}$ 10)	≥ 1.1	-	-	-	-	a <sub>1</sub> : 0.5 b <sub>1</sub> : 0.53	a <sub>1</sub> : 0.57 b <sub>1</sub> : 0.59	a <sub>1</sub> : 0.57 b <sub>1</sub> : 0.59
(10 $\bar{1}$ 0) <sub>s</sub>	0.74	-	-	-	-	0.35	0.57	0.61
<b>Ti</b>								
(0001)	0.84	0.06	0.41	0.53	0.48	0.48	0.48	0.48
(10 $\bar{1}$ 0) <sub>c</sub>	0.82	0.081	0.7	0.29	0.34	0.37	0.45	0.5
(1 $\bar{2}$ 10)	?	-	-	-	-	a <sub>1</sub> : 0.43 b <sub>1</sub> : 0.42	a <sub>1</sub> : 0.51 b <sub>1</sub> : 0.48	a <sub>1</sub> : 0.51 b <sub>1</sub> : 0.48
(10 $\bar{1}$ 0) <sub>s</sub>	?	-	-	?	0.12	0.13	0.45	0.49

Tabla XI: Energías de migración de vacancias entre planos  $E_m^{vac}$  (eV).

La flecha indica que la vacancia va del plano a izquierda al plano a derecha.

Para la superficie(0001) el salto de la vacancia desde el plano subsuperficial al plano superficial tiene un valor muy bajo de energía de migración y un valor alto en sentido inverso. En los otros planos los valores son prácticamente los de volumen. Este comportamiento es similar para los dos materiales [11] y [12].

En la superficie (10 $\bar{1}$ 0)<sub>c</sub>, tanto en Ti como en Zr, se obtienen bajos valores para los saltos desde el segundo al primero y desde el tercero al segundo en tanto que los saltos inversos requieren alta energía. A partir del cuarto plano se recuperan los valores típicos de volumen.

Para concluir, los planos 2° y 3° de las superficies (1 $\bar{2}$ 10) y (10 $\bar{1}$ 0)<sub>s</sub> (con la probable excepción del plano 3° en Ti (10 $\bar{1}$ 0)<sub>s</sub>) pueden considerarse como una región de inestabilidad que la vacancia debe cruzar en su migración desde y hacia el volumen. Así es posible investigar la existencia de puntos de ensilladura para los saltos desde el plano 1° y desde el

plano 4°. Dicha búsqueda es laboriosa y puede no resultar concluyente dado la mayor complejidad de las estructuras de salto involucradas respecto de casos más ordinarios, razón por la cual sólo se completó el estudio para Zr, dejando Ti ( ? en la tabla XI ) para investigaciones futuras.

## 4.3 Adátomos

### 4.3.1 Energía de formación

La energía de formación de los adátomos en la superficie se calcula análogamente a la ecuación 4-1:

$$E_f^{ad} = E_{rel}^{ad} - (E_{rel} + E_{coh}) \quad (4-3)$$

donde  $E_f^{ad}$  es la energía de formación del adátomo,  $E_{rel}^{ad}$  es la energía de la superficie relajada con el adátomo y  $E_{rel}$  es la energía de la superficie relajada.

Para encontrar las posiciones de equilibrio se coloca al adátomo sobre diferentes puntos (no equivalentes) de las superficies y se deja evolucionar el sistema hasta la configuración de mínima energía; este proceso puede dar lugar a más de una posición de equilibrio para el adátomo.

Las figuras 4.10 a 4.13 muestran las posiciones de equilibrio para las distintas superficies y materiales estudiados (las cruces punteadas indican posiciones equivalentes y R la posición de esferas rígidas); la tabla XII recoge los valores de energía de formación correspondientes.

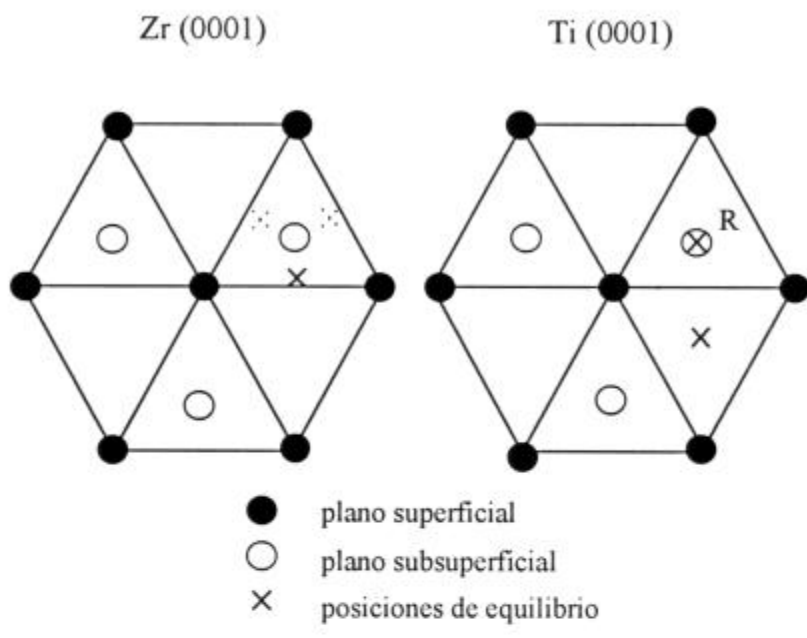


Fig.4.10: Posiciones de equilibrio. Sup. (0001).

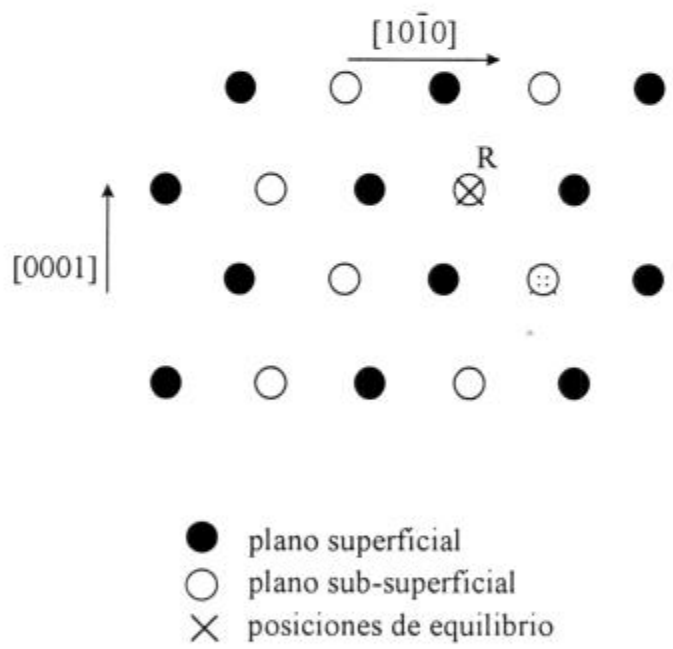


Fig.4.11: Posiciones de equilibrio.  
Sup.  $(1\bar{2}10)$ .

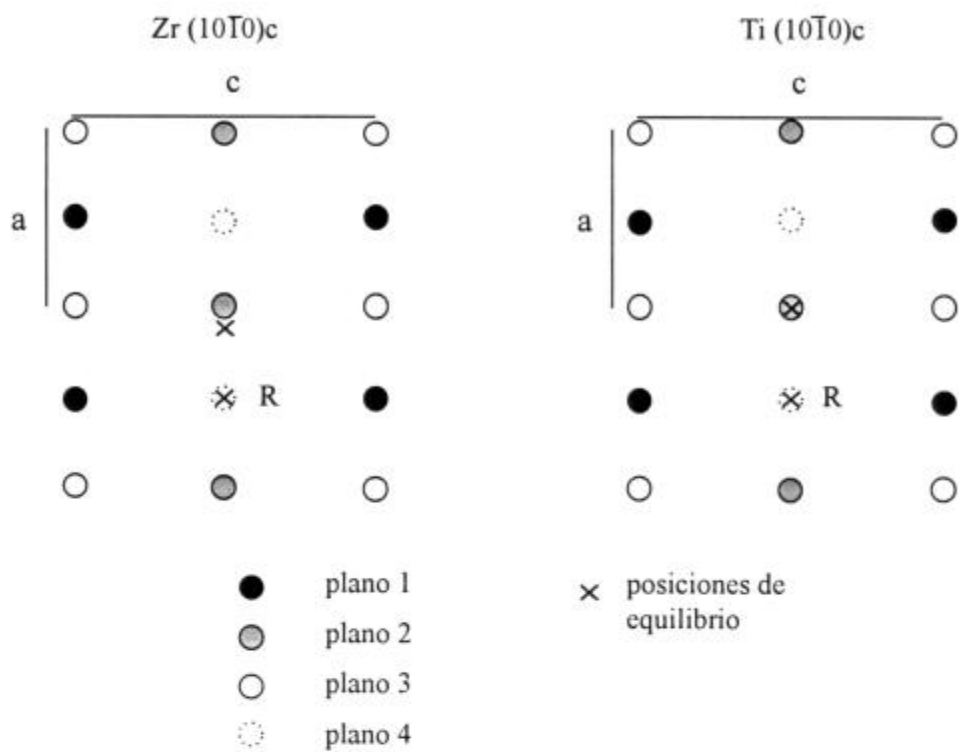


Fig.4.12: Posiciones de equilibrio.

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

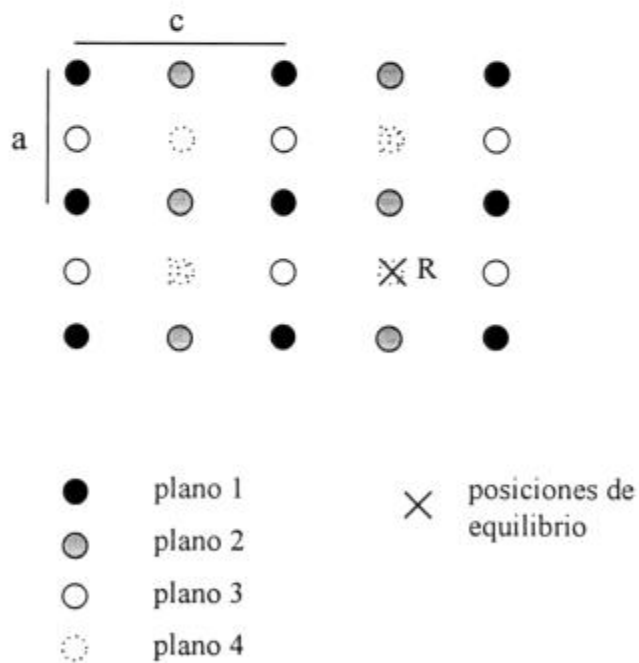


Fig.4.13: Posiciones de equilibrio.

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

	(0001)	(10 $\bar{1}$ 0) c	(1 $\bar{2}$ 10)	(10 $\bar{1}$ 0) s
Zr	1.11	0.64	0.39	$\leq -0.01$
Ti	1.08	0.62	0.33	-0.043

Tabla XII: Energías de formación de adátomos  $E_f^{ad}$  (eV).

En la superficie (0001) de Zr se observa una única posición de equilibrio; en cambio para Ti hay dos posiciones no equivalentes si bien la diferencia de energías entre ellas es despreciable por lo que no se distinguen en la tabla XII. En la superficie (10 $\bar{1}$ 0) c aparecen dos posiciones de equilibrio no equivalentes y ligeramente distintas en energía (aproximadamente 0.05 eV). Por último las superficies (1 $\bar{2}$ 10) y (10 $\bar{1}$ 0) s poseen una única posición de equilibrio que además coincide en ambos materiales.

En general se observa que cuando la posición de esferas rígidas es una de las posibles también es la de menor energía; además, según muestra la tabla XII, la energía de formación disminuye con la densidad atómica superficial (al igual que para la vacancia). Esto último es particularmente significativo en la superficie (10 $\bar{1}$ 0) s donde los valores negativos de  $E_f^{ad}$  indican la preferencia de la terminación "c" respecto de la "s".

#### 4.3.2 Energía de migración.

Similarmente al caso de la vacancia (ec. 4-2) la energía de migración del adátomo  $E_m^{ad}$  se calcula mediante:

$$E_m^{ad} = E_{ens}^{ad} - E_{eq}^{ad} \quad (4-4)$$

donde  $E_{ens}^{ad}$  es la energía del adátomo en el punto de ensilladura y  $E_{eq}^{ad}$  es la energía del adátomo en el punto de equilibrio.

Las figuras 4.14 a 4.17 esquematizan los distintos saltos encontrados para todos los casos que se estudian. En la tabla XIII se reportan los resultados de la energía de migración del adátomo para cada superficie.

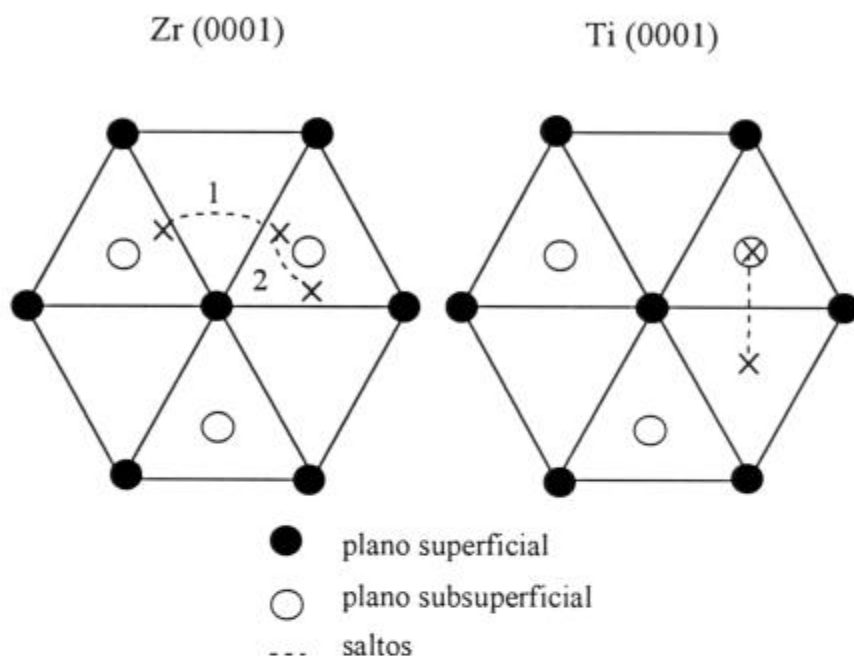


Fig.4.14: Migración de adátomos. Sup. (0001).

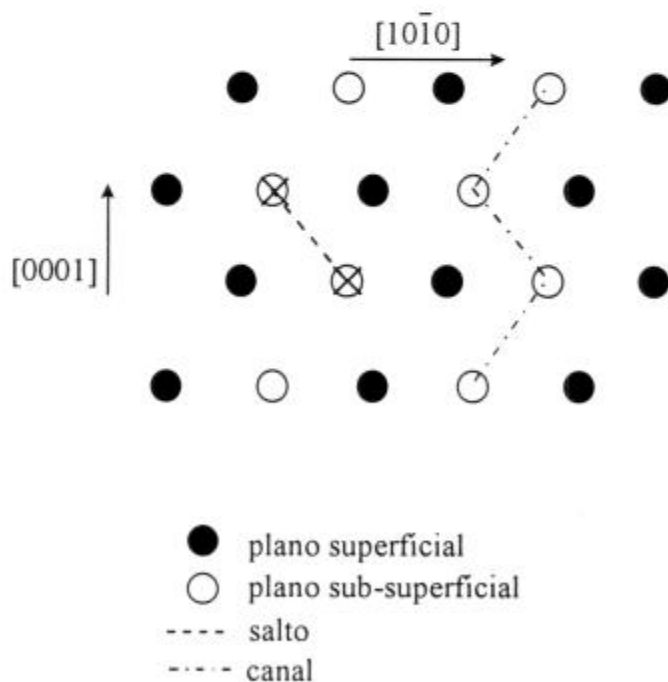


Fig.4.15: Migración de adátomos.

Sup.  $(1\bar{2}10)$ .

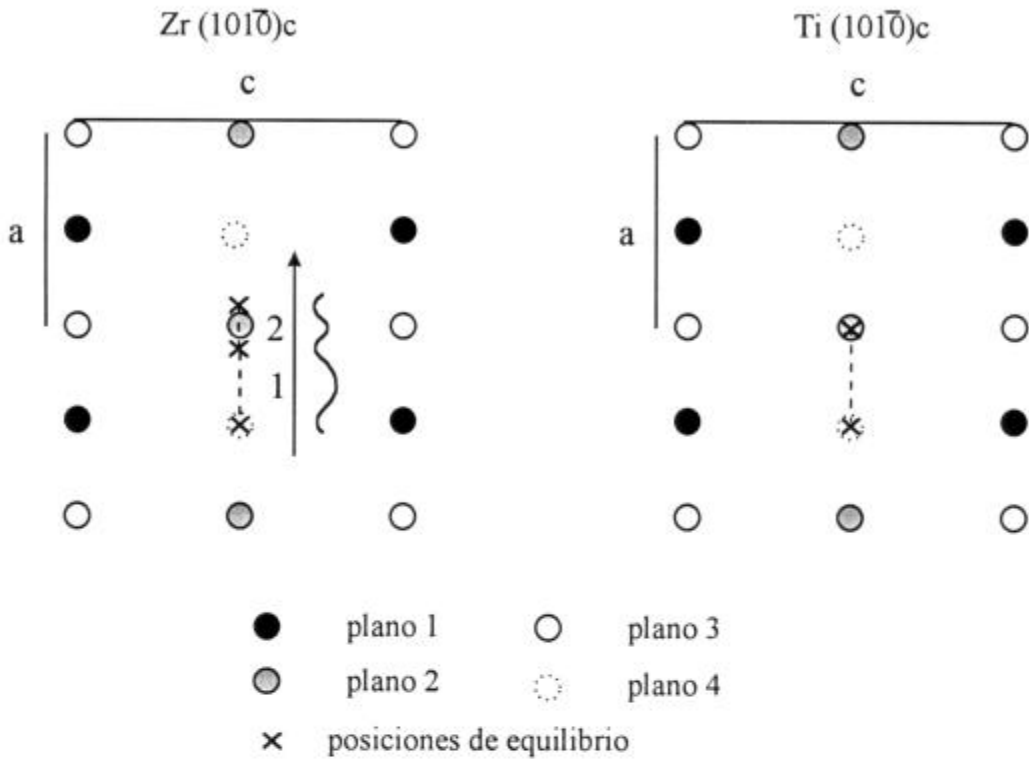


Fig.4.16: Migración de adátomos. Sup.  $(10\bar{1}0)c$ .

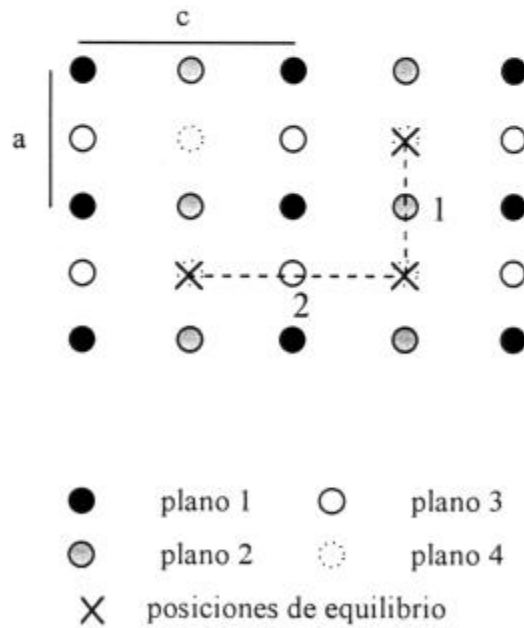


Fig.4.17: Migración de adátomos.

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

	(0001)	(10 $\bar{1}$ 0) c	(1 $\bar{2}$ 10)	(10 $\bar{1}$ 0) s
Zr	salto1: 0.025 salto2: $\alpha$ 0	salto1: 0.07 salto2: $\alpha$ 0	0.19	salto1: 0.35 salto2: 1.62
Ti	0.063	0.083	0.21	salto1: 0.38 salto2: 0.72

Tabla XIII: Energías de migración de adátomos  $E_m^{ad}$  (eV).

Los resultados son comparables entre los dos materiales. La tabla XIII muestra que la energía de migración aumenta a medida que disminuye la densidad atómica superficial, es decir cuanto menos suave es la superficie. Otro resultado importante se refiere a la anisotropía de la migración: bidimensional (2D) e isotrópica en la superficie (0001) y esencialmente unidimensional en el resto. En el primer caso el carácter 2D es de esperarse por la simetría de la superficie si bien se obtiene por mecanismos distintos: en Ti el salto ocurre entre las dos posiciones de equilibrio cristalográficamente no equivalentes que por simetría barren el plano; en Zr se existen dos saltos, el salto "2" de relativamente baja energía y el salto "1" de energía un poco mayor responsable de la migración de largo alcance. En la superficie (1 $\bar{2}$ 10) se encuentra un sólo tipo de salto y la migración resulta confinada a un canal en zigzag paralelo al eje  $c$  formado por los átomos de la superficie. Finalmente para la superficies (10 $\bar{1}$ 0) c y (10 $\bar{1}$ 0) s la migración es mucho más fácil en la dirección perpendicular al eje  $c$  que en la paralela. Un detalle de la superficie (10 $\bar{1}$ 0) c en Zr es que la barrera de migración presenta una estructura de dos máximos (esquematisada en la figura 4.17) uno de ellos prácticamente plano (salto "2").

## 5. Conclusiones

Los presentes potenciales interatómicos, cuidadosamente ajustados a datos experimentales de volumen para Ti y Zr en fase hcp, se adaptan a medios de densidades cambiantes por su característica de EAM. Esto justifica su empleo en la simulación por computadora de superficies y de la interacción de éstas con defectos puntuales. Cabe recordar que en la literatura sólo se reportan trabajos en redes fcc.

Los resultados para la variación del espaciado interplanar, tensión y energía superficial son similares a los obtenidos por otros autores usando diferentes potenciales. Se observa que la densidad atómica de la superficie tiene una correlación inversa con la variación del espaciado interplanar entre las dos primeras capas y con la energía superficial; resultado razonable, como ya se ha explicado, en virtud del número de enlaces rotos.

La superficie se comporta como sumidero de vacancias con respecto al volumen, lo cual se evidencia en los valores de energía de formación y migración de vacancias. A pesar de esto, a partir del cuarto plano aproximadamente, se recuperan los valores típicos de volumen. Es interesante observar, en las superficies más abiertas ( $1\bar{2}10$ ) y  $(10\bar{1}0)_s$ , la presencia de planos subsuperficiales donde la vacancia es inestable. Comparando con el volumen se puede ver que la energía de migración es más baja en la superficie y, si bien los saltos preferenciales son a primeros vecinos, otros saltos más lejanos no resultan tan desventajosos como los correspondientes en el volumen. Una consecuencia geométrica de la migración por saltos a primeros vecinos es la anisotropía resultante en la primera capa: unidireccional salvo para la superficie (0001).

En referencia a los adátomos cabe destacar que la posición de equilibrio más favorecida energéticamente es la correspondiente al apilamiento de esferas rígidas, con la única excepción de la superficie (0001) en Zr. Para los adátomos la densidad superficial se correlaciona de manera directa con la energía de formación e inversa con la energía de migración; este resultado es de esperarse considerando a la densidad como una medida de la "rugosidad" de la superficie.

El modelo de esferas rígidas predice igual valor de energías para la emisión tanto de adátomos como de vacancias a partir de kinks (sección 3.5). Si bien en este trabajo no se han simulado kinks, y por lo tanto no puede darse un valor absoluto de las energías involucradas en los procesos anteriores, es posible compararlas a través de las tablas IX y XII. Ellas

muestran que la vacancia es el defecto predominante para las superficies más compactas, (0001) y  $(10\bar{1}0)_c$ , y que compite con el adátomo para el resto,  $(10\bar{1}0)_s$  y  $(1\bar{2}10)$ . No obstante los mecanismos de difusión superficial correspondientes pueden resultar competitivos, esto se muestra claramente en la tabla XIV donde se comparan las energías de activación  $Q$  para adátomos y vacancias.

		(0001)	$(10\bar{1}0)_c$	$(1\bar{2}10)$	$(10\bar{1}0)_s$
Zr	Adátomos	1.10	0.71	0.58	~ 0.35
	Vacancias	1.31	1.04	0.76	0.47
Ti	Adátomos	1.14	0.70	0.54	~ 0.38
	Vacancias	1.30	1.04	0.69	0.44

Tabla XIV: *Energías de activación  $Q$  (eV) de vacancias y adátomos.*

Se destaca la similitud entre los valores de  $Q$  para adátomos en ambos materiales; lo mismo es aplicable a vacancias notándose que los correspondientes valores para la difusión en volumen difieren más significativamente (2.3 eV para Zr y 2.0 eV para Ti).

### Trabajos futuros:

La continuación natural del presente trabajo, en el cual se busca dilucidar mecanismos de difusión operantes en la superficie, consiste en la evaluación de entropías vibracionales asociadas a cada defecto puntual. Esto permitiría cuantificar las correspondientes contribuciones al factor pre-exponencial  $D_{0s}$ .

Con el propósito de comparar el peso relativo de los tres mecanismos de formación de defectos descritos, a saber: formación de par vacancia-adátomo en terraza, emisión de adátomos desde kinks y emisión de vacancias desde kinks, se requiere encontrar la configuración relajada de escalones y kinks en superficies. Esto sería factible a través de una adecuada implementación de las condiciones de contorno a ser aplicadas en la técnica de relajación estática.

Finalmente este trabajo, realizado a  $T = 0K$ , debería complementarse con estudios a temperaturas finitas mediante la aplicación de técnicas tales como dinámica molecular. En particular, resultados de aplicación de dinámica molecular en redes fcc [36] predicen saltos múltiples del adátomo, migración "cuasi-libre" de éste sobre superficies compactas y puntos de ensilladura de estructura compleja, entre otros.

## Apéndice 1 Método de los gradientes conjugados

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

$$d_i^+ \underline{G} d_j = 0 \quad i \neq j$$

Si  $\underline{G}$  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.

Una función cuadrática cumple que:

$$\Delta g = \underline{G} \Delta x$$

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

Según estas ecuaciones cualquier vector  $d_1$  ortogonal a  $\Delta g$  es conjugado a  $\Delta x$  lo que permite obtener direcciones conjugadas sin conocer  $\underline{G}$ .

Si se parte de la dirección inicial  $d_0 = -g_0$ , donde  $g_0$  es el gradiente en algún punto inicial  $x_0$ , las  $n$  direcciones conjugadas pueden generarse a partir de las direcciones anteriores por la expresión:

$$d_{i+1} = -g_{i+1} + \frac{g_{i+1}^+ \cdot g_{i+1}}{g_i^+ \cdot g_i} d_i$$

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  $\alpha$ , longitud del paso de la iteración, se toma de manera que satisfaga:

$$\left| \frac{g^+(x_i + \alpha d_i) \cdot d_i}{g^+(x_i) \cdot d_i} \right| < \rho < 1$$

donde  $\rho$  es una cantidad arbitraria preestablecida. Una vez satisfecha esta condición se elige una nueva dirección de búsqueda  $d_j$ . La estimación inicial de  $\alpha$  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.

## Apéndice 2 Modos vibracionales

La mecánica estadística de sistemas clásicos en equilibrio provee una aproximación útil a las propiedades de defectos en sólidos. Esta supone que la probabilidad con la cual ocurre una cierta configuración sólo depende de su energía, y que el peso estadístico de cualquier elemento de volumen del espacio de las fases es independiente de su posición.

Por lo tanto, la probabilidad  $\mathcal{P}$  de encontrar a un sistema de  $N$  átomos en un estado de energía  $E$  en el elemento de volumen  $dp_1^1 \dots dp_3^N dx_1^1 \dots dx_3^N$  especificado por las  $3N$  coordenadas de posición  $x = x_\alpha^i$  y las  $3N$  coordenadas de momento  $p = p_\alpha^i$  está dada por:

$$\mathcal{P}(p, x) = \mathcal{P}_0 h^{-3N} \exp(-E(p, x) / kT) dp_1^1 \dots dp_3^N dx_1^1 \dots dx_3^N \quad (\text{A-1})$$

donde  $\mathcal{P}_0$  es una constante de normalización.

En la aproximación de Born-Oppenheimer, o aproximación adiabática [40], la energía potencial de un cristal depende únicamente de las posiciones de los iones:

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}(x_1^1, \dots, x_3^N) \quad (\text{A-2})$$

Esta es una función escalar que para las coordenadas de red perfecta  $x^p = (x_1^{1p}, \dots, x_3^{Np})$  presenta un mínimo absoluto y una serie de mínimos relativos cercanos que corresponden a las configuraciones defectuosas.

La energía cinética se escribe como:

$$\mathcal{T} = \sum_{i,\alpha} \frac{(p_\alpha^i)^2}{2m_i} \quad (\text{A-3})$$

donde  $m_i$  es la masa del átomo  $i$ -ésimo.

Sustituyendo (A-2) y (A-3) en la expresión (A-1) e integrando en  $p_\alpha^i$  entre  $(-\infty; +\infty)$  se obtiene:

$$\mathcal{P}(x) = \mathcal{P}_0 h^{-3N} \left[ \prod_{n=1}^N (2\pi m_n kT)^{3/2} \right] \exp\left(-\frac{\mathcal{V}(x)}{kT}\right) dx_1^1 \dots dx_3^N \quad (\text{A-4})$$

que da la probabilidad de ocupación de una dada región  $dx_1^1 \dots dx_3^N$  del espacio de configuraciones.

Es conveniente en este punto utilizar las coordenadas reducidas:

$$s_\alpha^i = \sqrt{m_i} x_\alpha^i$$

En dichas coordenadas la energía total de la red armónica es:

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

donde la energía potencial se expresa en términos de la matriz dinámica:

$$D_{ij}^{\alpha\beta} = (m_i m_j)^{-1/2} \phi_{ij}^{\alpha\beta}$$

y donde las constantes de acoplamiento están definidas por:

$$\phi_{ij}^{\alpha\beta} = \left( \frac{\partial^2 \mathcal{V}}{\partial x_\alpha^i \partial x_\beta^j} \right)_0$$

habiéndose efectuados el desarrollo de la energía potencial  $\mathcal{V}(x)$  en torno a una configuración de equilibrio.

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

$$\underline{Ds} = -\ddot{s}$$

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

$$\left(\underline{\underline{D}} - w^2 \underline{\underline{I}}\right)\xi = 0 \quad (\text{A-5})$$

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  $\xi_\alpha$ , y por lo tanto  $s_\alpha$ , son ortogonales. Entonces, cualquier configuración de la red representada por un vector  $s$  puede expresarse como una combinación lineal de vectores  $s_\alpha$  normalizados:

$$s = \sum_{\alpha} q_{\alpha} s_{\alpha}$$

donde los coeficientes  $q_{\alpha}$  miden la amplitud de los modos normales correspondientes.

Utilizando la ec. (A-5), y debido a la ortonormalidad de  $s_{\alpha}$ , puede escribirse el cambio de energía potencial causado por el desplazamiento  $s$  a partir de la configuración de equilibrio  $s_0$ , esto es

$$\Delta\mathcal{V}(s) = \frac{1}{2} s^{\dagger} \underline{\underline{D}} s$$

como

$$\mathcal{V}(s) = \mathcal{V}(s_0) + \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{1}{2} w_{\alpha}^2 q_{\alpha}^2$$

donde  $\mathcal{V}(s_0)$  es la energía potencial para la configuración de equilibrio  $s_0$ . En este caso,  $\mathcal{V}(s)$  debe ser una función cuadrática definida positiva, razón por la cual todas las frecuencias  $w_{\alpha}$  deben ser reales. Por el contrario, si  $s_0$  no corresponde a una configuración estable, alguna de las frecuencias  $w_{\alpha}$  debe ser imaginaria.

## Referencias

- [1] Y.Adda, "La diffusion a la Surface des Solides", *Difusão em Materiais*, REM, 267, (1996).
- [2] J.Holtz, F.K.Schulte y H.Wagner, *Sol.Surf.Phys (Springer Tracts in Modern Physics 85)*, Berlin 1979.
- [3] K.W.Jacobsen y J.K.Norksov, *Phys.Rev.Lett.* **59**, 2764 (1987).
- [4] J.W.Frenken, J.F.Van der Veen y G.Allan, *Phys.Rev.Lett.* **51**, 1876 (1983).
- [5] R.A.Barker y P.J.Estrup, *Phys.Rev.Lett.* **41**, 1307 (1978).
- [6] M.J.Norget, R.C.Perrin y E.J.Savino, *J.Phys. F* **2**, L73 (1992).
- [7] J.R.Beeler, "Radiation Effects Computer Experiments", North-Holland, (1983).
- [8] R.A.Perez, M.Behar y F.Dyment, *Phyl. Mag A*, **75**, n 4, 993 (1997).
- [9] N.A.Gjostein, "Sort Circuit Diffusion", *Diffusion*, American Society for Metals, 241 (1972).
- [10] V.Pontikis, "La diffusion a la Surface des Solides", *Difusão em Materiais*, REM, 141 (1996).
- [11] J.R.Fernandez, A.M.Monti y R.C.Pasianot, *J.Nuclear Mater.* **229**, 1 (1995).
- [12] R.Pasianot y A.M.Monti, "Desarrollo de un Potencial Interatómico del Tipo EAM para Zr", presentado en SAM 1996.
- [13] R.Fletcher y C.M.Reeves, *Comput. J* **7**, 149 (1964).
- [14] W.A.Harrison, "Pseudopotentials in the Theory of Metals", New York, Benjamin, (1966).
- [15] M.Born y K.Huang, "Dynamical Theory of Crystal Laticces" (Oxford, Clarendon Press, 1956).
- [16] R.Pasianot y E.Savino, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **176**, 327 (1993).
- [17] R.A.Johnson, *J. Phys. F: Metal Phys.* **3**, 295 (1973).
- [18] M.W.Finnis y J.E.Sinclair, *Phil. Mag. A* **50**, 45 (1984).
- [19] M.J.Stott y E.Zaremba, *Phys. Rev. B* **22**, 1564 (1980).
- [20] J.K.Nørskov, *Phys. Rev. B* **26**, 2875 (1982).
- [21] M.S.Daw y M.I.Baskes, *Phys.Rev.Lett.* **50**, 1285 (1983); *Phys. Rev. B* **29**, 6443 (1984).
- [22] R.Pasianot y E.J.Savino, *Phys. Rev. B* **45**, 12704 (1992).

- [24] S.M.Foiles, M.I.Baskes y M.S.Daw, *Phys.Rev. B* **33**, 7983 (1986).
- [25] J.H.Rose, J.R.Smith, F.Guinea y J.Ferrante, *Phys. Rev. B* **29**, 2963 (1984).
- [26] M.W.Finnis y V.Heine, *J.Phys. F* **4**, L37 (1974).
- [27] J.R.Fernández, A.M.Monti y R.C.Pasianot, *Anales de la Asociación Química Argentina*, Vol.84, Num 3, 233, (1996).
- [28] L.Murr, "Interfacial Phenomena in Metals and Alloys", (Addison-Wesley Publishing Company, 1975).
- [29] G.J.Ackland y M.W.Finnis, *Phil. Mag. A* **54**, 301 (1986).
- [30] J.Fernández, "Defectos Microestructurales en Redes Cristalinas, caracterización de Propiedades mediante Simulación por Computadora", Tesis Doctoral presentada en la Universidad Nacional de Córdoba, (1994).
- [31] R.A.Swalin, "Thermodynamics of Solids", (Jhon Wiley and Sons, Inc.,1962).
- [32] Y.Adda et J.Philibert, "La Diffusion dans les solides", (Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucléaires, 1966).
- [33] J.Frenkel, *J. Phys. SSSR*, **9**, 392 (1945).
- [34] D.Wolf, *Phil. Mag.A*, **63**, 2, 337 (1991).
- [35] F.C.Frank, *Growth and perfection of crystals* (1958), Doremus édit., 304.
- [36] G. de Lorenzi y G.Jacucci, *Surface Sci.* **116**, 391 (1992).

Quiero agradecer:

A mis directores Ana María y Roberto, a los compañeros del grupo Julián, Nelly y Silvio, y a los amigos allegados Ariel, Manuel, Guillermina y Mónica.