

INTERACCIÓN DE DEFECTOS PUNTUALES CON SUPERFICIES LIBRES

María Inés Pascuet

Grupo Teoría de Defectos y Mecánica del Continuo, Unidad de Actividad Materiales,
Centro Atómico Constituyentes, CNEA,
Avda. Gral. Paz 1499 (B1650 KNA) San Martín, Pcia. de Buenos Aires.

Directores: Ana María Monti y Roberto Pasianot

Trabajo de tesis para obtener el grado de Doctora en Ciencia y Tecnología
de Materiales, Instituto de Tecnología Jorge Sabato, CNEA-UNSAM

Fecha de la defensa: 26 de diciembre de 2003

1. Introducción

La superficie es el límite de separación entre dos fases distintas. Experimentalmente se encuentra que su morfología varía con la temperatura. A bajas temperaturas consiste de un arreglo de terrazas y escalones que a su vez pueden contener muescas [1,2]. A medida que aumenta la temperatura se incrementa la concentración de defectos puntuales en la superficie. La difusión de estos defectos afecta a la morfología superficial, ya que escalones y muescas actúan como fuentes y sumideros para los mismos, lo cual juega un papel importante en los procesos de crecimiento cristalino.

Se emplean diversos métodos experimentales y aproximaciones teóricas para entender la morfología de la superficie y su evolución. En este trabajo utilizamos estática molecular (EM) y dinámica molecular (DM) en dos materiales de estructura hexagonal compacta (hcp), $Ti-\alpha$ y $Zr-\alpha$. El objetivo es caracterizar las interacciones de vacancias y adátomos con las distintas orientaciones superficiales y determinar los mecanismos de migración de dichos defectos en el rango de temperatura 0 - 900K. Esto se realiza tanto en la terraza como en el entorno de los escalones.

2. Metodología

El modelo usado es el TKL (terrace-kink-ledges), propuesto por Kossel, que se aplica a temperaturas relativamente bajas (figura 1) [1,2]. Los escalones y muescas se toman como parte de la estructura y se consideran los movimientos de los defectos puntuales en las terrazas y

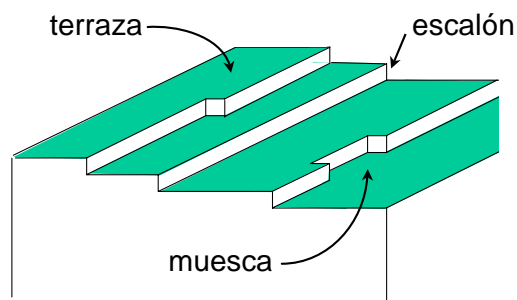


Figura 1: Modelo TKL

sus movimientos hacia y desde las muescas.

EM, 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 en la memoria de la computadora (cristalito), 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 consiste 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 rígidas en el plano base (fig 2). La minimización de la energía se realiza por el método de los gradientes conjugados [3].

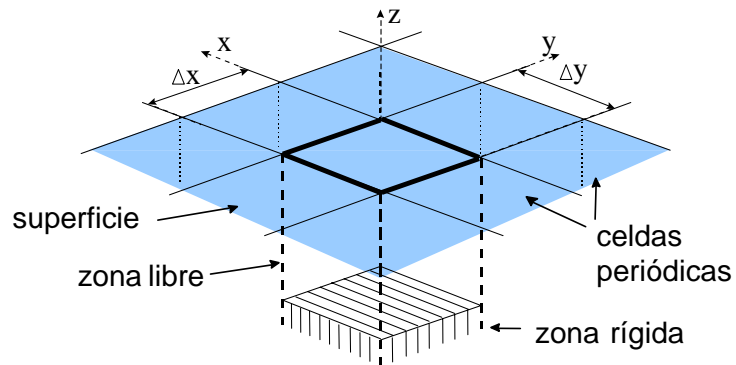


Figura 2: Celda de simulación y condiciones de contorno

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, acopladas a algoritmos para controlar por ejemplo la temperatura o la presión [4-5].

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

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

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. En el EAM (Embedded Atom Method) [6], ρ_i es la densidad electrónica en el sitio i debida a la superposición de densidades de carga de los átomos vecinos. Los potenciales ϕ y V se ajustan 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 . Para las simulaciones en Ti y Zr llevadas a cabo en este trabajo se utilizan los potenciales EAM desarrollados en [7-8] de acuerdo al método presentado en [9].

3. Resultados obtenidos con Estática Molecular

3.1 Superficie libre

Las superficies se generan cortando el cristal según un plano ideal. En este trabajo se estudian cuatro superficies de la estructura hcp: la basal (0001) y las prismáticas ($1\bar{2}10$) y ($10\bar{1}0$) (fig. 4). Notar que para esta última el corte da lugar a dos terminaciones distintas que difieren en el espaciamiento entre los dos primeros planos. En la figura 3 se esquematiza un corte transversal de la superficie donde se muestra 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 denomina, en este trabajo, ($10\bar{1}0$)s y a la que distan en d_0 se la denomina ($10\bar{1}0$)c.

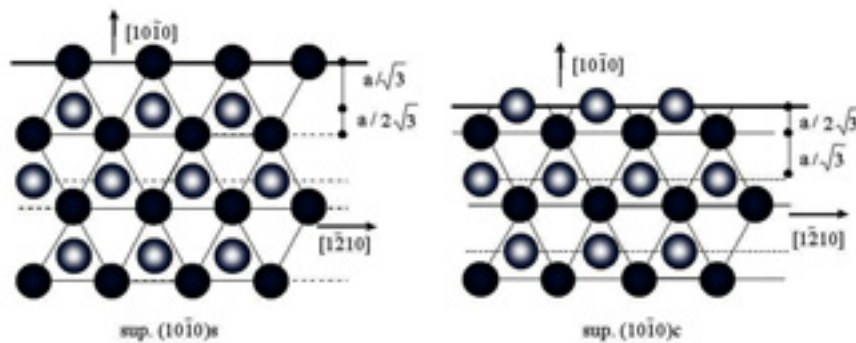


Figura 3: Separación entre planos.

3.1.1 Energía y densidad superficial

La energía superficial E_S es la necesaria para clivar un cristal por un dado plano [10]. 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):

$$E_S = \frac{1}{A} \sum_i (E_i + E_{coh}) \quad (2)$$

donde A es el área de la superficie. En la tabla I se reportan los valores de E_S calculados.

Tabla I: Energía superficial E_S (erg / cm²)

	(0001)	($10\bar{1}0$)c	($1\bar{2}10$)	($10\bar{1}0$)s
Zr	988	1049	1132	1278
Ti	1071	1149	1265	1439

Si se compara la energía superficial de las diferentes superficies se observa que para los dos materiales la energía disminuye con la densidad atómica superficial ρ_s (átomos / unidad de área). Siendo la superficie basal la más densa, las demás densidades superficiales decrecen de la siguiente manera, en acuerdo con cálculos previos basados en otros potenciales interatómicos [11]:

$$\rho_s(0001) > \rho_s(10\bar{1}0)c > \rho_s(1\bar{2}10) > \rho_s(10\bar{1}0)s \quad (3)$$

3.1.2 Defectos puntuales en superficies

Se calcularon energías y entropías de formación y de migración para vacancias y adátomos tanto en Zr como en Ti. La energía de formación de un defecto puntual E_f^{def} en la superficie se calcula como la diferencia entre las energías de las redes relajadas con (E_{rel}^{def}) y sin defecto (E_{rel}):

$$E_f^{def} = E_{rel}^{def} - (E_{rel} \pm E_{coh}) \quad (4)$$

E_{coh} , permite comparar cristalitas con la misma cantidad de átomos.

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. En la figura 4 se indican con A y B las posiciones de equilibrio para las distintas superficies en Ti. En Zr se tienen las mismas posiciones de equilibrio que en Ti para las superficies $(1\bar{2}10)$ y $(10\bar{1}0)s$ y ligeramente distintas en las demás.

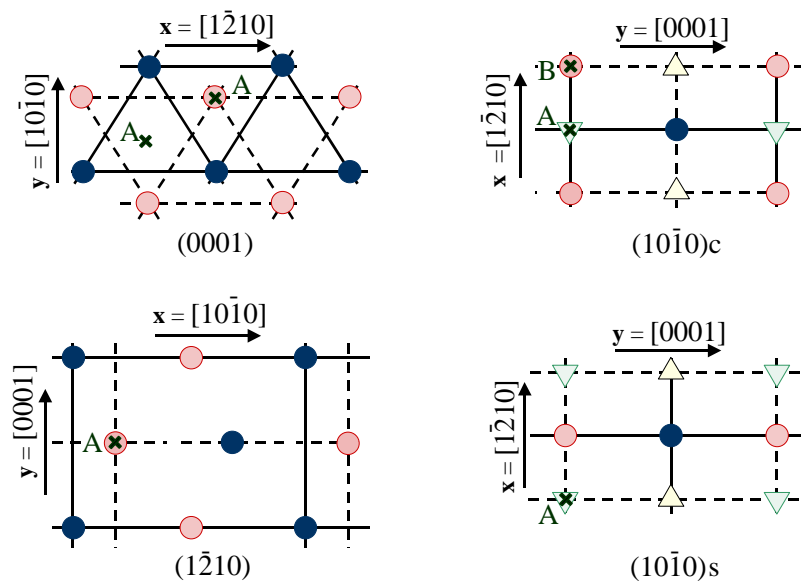


Figura 4: Posiciones de equilibrio de adátomo, indicadas por A y B, en Ti

La entropía de formación de un defecto puntual en la región superficial y en el límite clásico está dada por [12]:

$$S_f^{def} = \frac{N \pm 1}{N} k_B \ln \left(\prod_{\alpha=1}^{3N} \omega_{\alpha}^{sup} \right) - k_B \ln \left(\prod_{\alpha=1}^{3N \pm 3} \omega_{\alpha}^{def} \right) \quad (5)$$

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 la diferencia en el número de átomos. El cálculo se realizó en la aproximación armónica para osciladores de Einstein [13]. En la tabla II se reportan los resultados para ambos defectos.

Tabla II: Energías de formación E_f (eV) y entropías de formación S_f (k_B). A y B representan posiciones de equilibrio y los números indican las capas.

		(0001)		$(10\bar{1}0)_c$		$(\bar{1}210)$		$(10\bar{1}0)_s$		
		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
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. 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 $(\bar{1}210)$ 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 terminación "c". Mientras que para las superficies, la energía de formación de vacancias se aproxima al valor de volumen a partir de la cuarta capa [7, 8], no ocurre lo mismo con

la entropía debido a que la contribución de los vecinos a esta propiedad es de largo rango [14].

3.1.3 Difusión en superficies libres

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, la componente xx del coeficiente de difusión se escribe como:

$$D_{xx} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^R P_h \Gamma_{\alpha(h \rightarrow d)} x_{\alpha}^2 f_{x\alpha} \quad (6)$$

donde se considera una celda unitaria de N_c sitios, de los cuales $h=1,2,\dots,L$ son no equivalentes; R es el número de saltos distintos, P_h la probabilidad de que el trazador esté en un sitio de tipo h , (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 [15]. La expresión anterior es similar a la empleada para la difusión en volumen con la única particularidad que N_c crece con el número de planos atómicos considerados.

Las difusividades se representaron en gráficos de Arrhenius. La comparación entre las superficies se hace mediante $D_{uu}N_c$ dado que este parámetro representa el transporte total en la superficie. En la figura 5 se muestran los resultados obtenidos para Ti mediante el mecanismo de vacancia. En todos los casos se obtuvo un comportamiento lineal (salvo en la superficie $(1\bar{2}10)$ de Zr). En la tabla III 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.

Tabla III: Constantes de difusión (m^2/s) y energías de activación (eV) para el mecanismo de vacancias en superficies de Ti.

	D_{0x}	Q_x	D_{0y}	Q_y
(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

De la figura 5 se observa que la difusión es más rápida en la superficie $(10\bar{1}0)_s$; siguen en orden decreciente las superficies: $(1\bar{2}10)$, (0001) y $(10\bar{1}0)_c$. Las energías de activación mostradas coinciden con las predichas sumando las energías de formación y migración de los saltos de menor energía.

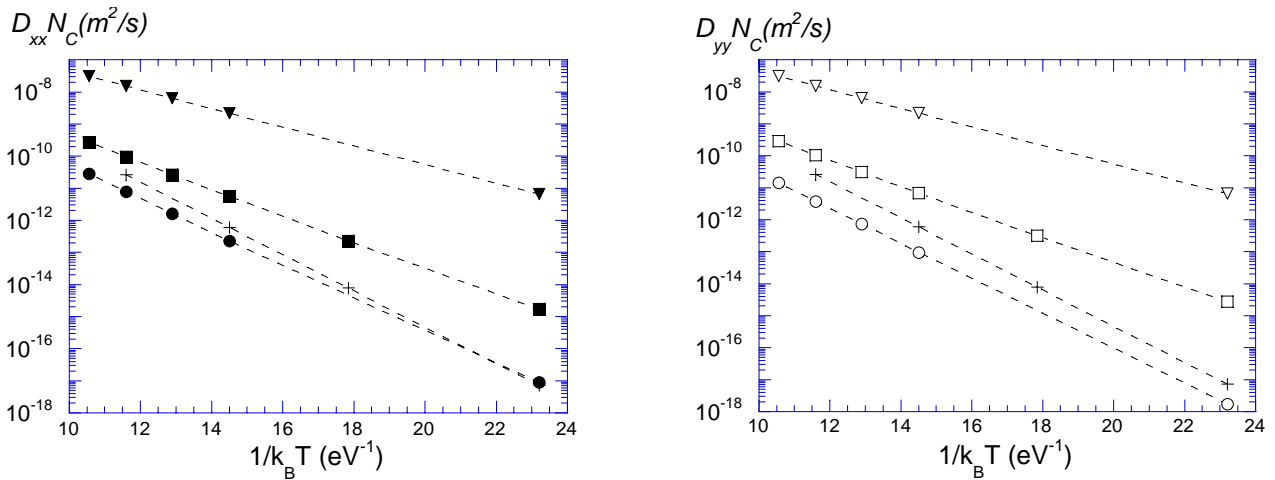


Figura 5: Componentes del tensor de difusión en función de la temperatura para Ti.
Los símbolos corresponden a las siguientes superficies:

+ (0001), • (10 $\bar{1}$ 0)_c, ■ (1 $\bar{2}$ 10) y ▼ (10 $\bar{1}$ 0)_s

3.2 Escalones

Para construir los escalones que denominamos simples (de altura monoatómica), 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. Estas celditas son la base para formar sendos bloques de alturas z y $z+\Delta z$ y dimensiones laterales apropiadas cuya unión origina el escalón. Esto se hizo para las superficies mencionadas obteniéndose los escalones cuya morfología se ilustra en las figuras 6, 7 y 8, donde los átomos en negro pertenecen a la terraza superior y los átomos en gris a la terraza inferior.

Según sea la coordinación de los átomos vecinos al escalón que pertenecen a la terraza superior con respecto a los de la terraza inferior, se tienen distintos escalones: T1 y T2 para la superficie (0001), Tb y Tm para la superficie (1 $\bar{2}$ 10), Tc y Ts para la superficie (10 $\bar{1}$ 0). Se estudiaron las interacciones de vacancias y adátomos en el entorno de cada uno de estos escalones así como las energías de formación y de migración de ambos defectos.

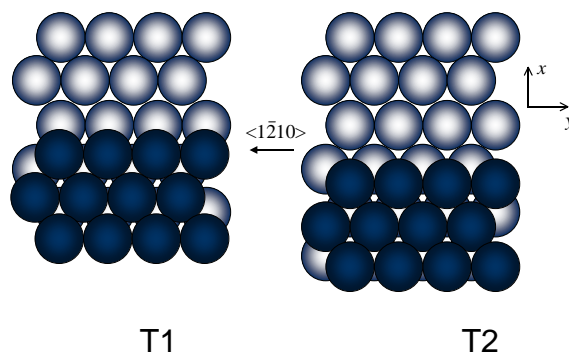


Figura 6: Escalones en la superficie (0001)

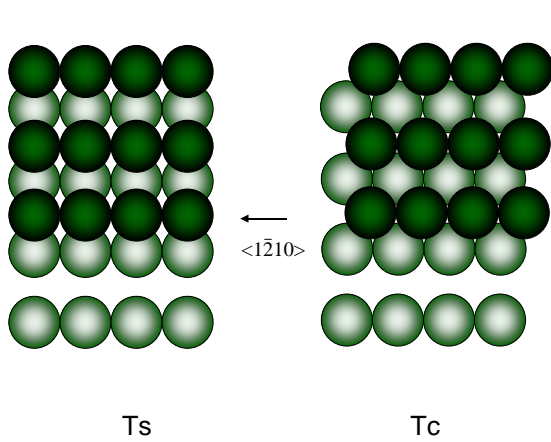


Figura 7: Escalones en la sup. $(10\bar{1}0)$

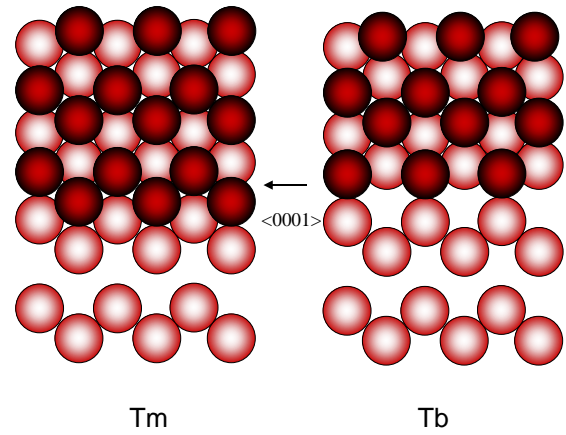


Figura 8: Escalones en la sup. $(\bar{1}210)$

Para esto se colocaron adátomos y vacancias en distintas posiciones de equilibrio en las cercanías del escalón. Se encontró que las posiciones de equilibrio no se modifican, o lo hacen ligeramente, con respecto a las de la superficie libre. En la tabla IV se muestran, para Ti, los valores de las energías de formación de vacancias localizadas en el borde superior del escalón y las energías de formación de adátomos localizados en posiciones próximas al borde inferior del escalón. Dichos valores convergen a los correspondientes en la superficie libre (Tabla II) al alejarlos del escalón en unas pocas filas atómicas. La comparación de los valores indicados en las tablas IV y II muestra claramente la tendencia a formar “muecas” en los escalones.

Tabla IV: Energías de formación de vacancias y adátomos (eV), Ti.

	(0001)		$(10\bar{1}0)$		$(\bar{1}210)$	
	T1	T2	Tc	Ts	Tm	Tb
A	0.35	0.31	0.03	0.64	0.26	0.30
V	0.32	0.29	0.52	0.04	0.24	0.28

4. Resultados obtenidos con Dinámica Molecular

Con el objetivo de analizar el efecto de la temperatura sobre la estabilidad de las diferentes superficies y sobre los mecanismos de migración de defectos puntuales, se empleó DM en un rango de temperaturas hasta 900K (nótese que la temperatura de fusión predicha para ambos materiales es aproximadamente 1100K). En corridas de 100 ps se observó la estabilidad de la superficie basal, mientras que los restantes casos $(10\bar{1}0)_c$, $(\bar{1}210)$ y $(10\bar{1}0)_s$ son estables hasta 800K, 700K y 200K.

Esta técnica reveló nuevos mecanismos de salto tanto para vacancias como para adátomos, con respecto a los estudiados mediante EM, algunos de los cuales se muestran en las figuras 9 y 10. La figura 9 muestra un mecanismo de intercambio en la superficie basal en el cual participan 5 átomos. Dicho mecanismo fue detectado a 900K, si bien a 700K se desarrolla un mecanismo de intercambio similar que sólo involucra a átomos de la superficie. La figura 10 ejemplifica un salto de intercambio en la superficie $(\bar{1}210)$ que tiene lugar a 600K. Nótese la estructura anisotrópica de dicha superficie, compuesta por canales en forma de “zig-zag” (ver también la figura 4).

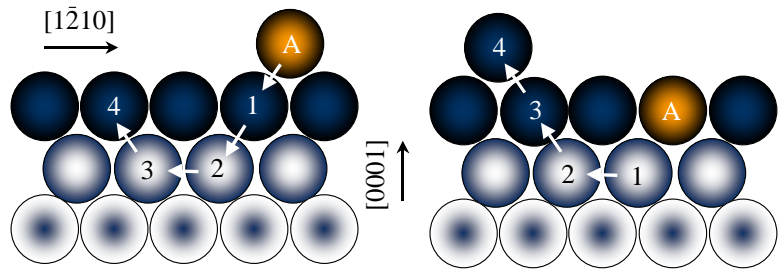


Figura 9: Mecanismo de intercambio, superficie basal.

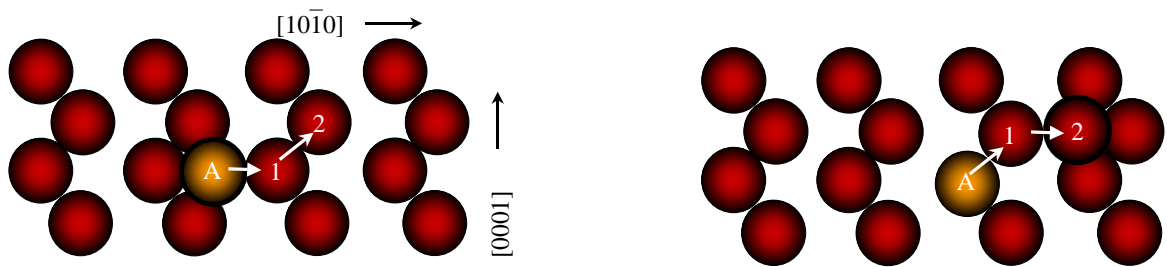


Figura 10: Mecanismo de intercambio, superficie $(\bar{1}210)$

5. Conclusiones

En superficies libres se observó una clara correlación entre energía y densidad superficial, ya que la energía decrece con el incremento de la densidad, en acuerdo con resultados reportados para superficies de estructura fcc [16-18].

La energía de formación de vacancias en superficie libre aumenta con la densidad superficial. Un simple análisis de ligaduras rotas realizado para vacancias en metales de estructura fcc mostró el mismo comportamiento [19]. Además se encontraron capas subsuperficiales donde la vacancia es inestable, resultado consistente con los obtenidos para estructuras bcc [19] y para ciertos bordes de grano en fcc y hcp [20-21]. Esto da origen a saltos dobles, como también ocurre en la estructura fcc [17].

En el caso de adátomos, la energía de formación también aumenta con la densidad superficial, mientras que las energías de migración decrecen, en analogía con el comportamiento en fcc [17]. 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 [17, 22-23].

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 para las prismáticas. Sin embargo, detalles finos tales como el cociente de



anisotropía, revelan que en algunos casos deben incluirse más capas para alcanzar la convergencia [24].

Los escalones en la superficie basal tienen un campo atractivo de muy corto alcance sobre ambos defectos. Cuando el defecto puntual es atrapado, migra unidireccionalmente a lo largo del escalón. 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 [25-26].

La formación de muescas en los escalones de la superficie ($10\bar{1}0$) 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.

La comparación de las contribuciones a la difusión superficial debidas a escalones y a terrazas indica que los primeros no pueden considerarse cortocircuito para la difusión, dado que o bien no afectan al movimiento de los defectos o bien actúan frenándolos [24].

6. Referencias

1. W.Kossel, Nach.Ges.Wiss. Göttingen 135 (1927); I.N.Stranski, Z.Phys.Chem. 136 (1928) 259.
2. W.K.Burton, N.Cabrera, F.C.Frank. Phil. Trans. Roy. Soc. 243 A (1951) 299.
3. R.Fletcher, C.M.Reeves, Comput. J, 7 (1964) 149.
4. D.W.Heerman, "Computer Simulation Methods", Ed. Springer-Verlag, 3 (1993) 13-48.
5. D.Frenkel, B.Smit, "Understanding Molecular Simulation", Ed. Academic Press, 4 (1996) 53-88.
6. M.S.Daw, M.I.Baskes, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 1285; Phys. Rev. B, 29 (1984) 6443.
7. J.R.Fernández, A.M.Monti, R.C.Pasianot, J. Nucl. Mater. 229 (1995) 1.
8. R.C.Pasianot, A.M.Monti, J. Nucl. Mater. 264 (1999) 198.
9. R.C.Pasianot, E.J.Savino, Phys. Rev. B, 45 (1992) 12704.
10. L.Murr, "Interfacial Phenomena in Metals and Alloys", Addison-Wesley Publishing Company, 1975.
11. J.R.Fernández, "Defectos Microestructurales en Redes Cristalinas. Caracterización de Propiedades mediante Simulación por Computadora", Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Córdoba, 1994.
12. M.I.Pascuet, J.R.Fernández, R.C.Pasianot, A.M.Monti, Inter. Sci.11 (2003) 121.
13. R.D.Hatcher, R.Zeller, P.H.Dederichs, Phys. Rev. B, 19 (1979) 5083.
14. W.Finnis, J.E.Sinclair, Phil. Mag. A, 50 (1984) 45.
15. J.R.Fernández, M.I.Pascuet, R.C.Pasianot, A.M.Monti, Def. Diff. Forum, 194 (2001) 1375.
16. C.L.Liu, J.M.Cohen, J.B.Adams, A.F.Voter, Surf. Sci. 253 (1991) 334.
17. G.De Lorenzi, G.Jacucci, and V.Pontikis, Surf. Sci. 116 (1982) 391.
18. C-L Liu, J.B.Adams, Surf. Sci. 294 (1993) 211.
19. F.Willaime, Y.Piquet, B.Legrand, Def. Diff. Forum, 194-199 (2001) 1381.
20. M.R.Sørensen, Y.Mishin, A.F.Voter, Phys. Rev. B, 62 (2000) 3658.
21. J.R.Fernández, A.M.Monti, R.C.Pasianot, Metall. Mater. Trans. A, 33 (2002) 791.
22. P.J.Feibelman, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 729.
23. N.I.Papanicolau, G.A.Evangelakis, G.C.Kallinteris, Comp. Mater. Sci. 10 (1998) 105.
24. M.I.Pascuet, "Interacción de Defectos Puntuales con Superficies Libres", Tesis Doctoral, Universidad Nacional de General San Martín, 2003.
25. M.Giesen, Progress in Surf. Sci. 68 (2001).
26. M.Villarba, H.Jónsson, Surf. Sci. 317 (1994) 15.