

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

**Defeitos Pontuais nos Compostos Intermetálicos ZrNi e Zr<sub>2</sub>Ni  
Estudados por Dinâmica Molecular**

Cássio Stein Moura

*Tese realizada sob a orientação do Dr. Livio Amaral, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento final dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Ciências.*

Porto Alegre, maio de 2002

Trabalho parcialmente financiado por CNPq e CAPES

*dedico esta obra à Sofia, com amor eterno.*

## Agradecimentos

- A Deus que permitiu que eu realizasse este trabalho.
- À minha mãe, que sempre deu o maior apoio em todas minhas decisões.
- Ao Prof. Livio Amaral, pela oportunidade de juntar-me a este grupo de pesquisa o que me propiciou excelentes chances de ascensão tanto na vida acadêmica como pessoal.
- Ao Prof. Arthur Motta, pela imensa quantidade de informação que soube me passar de forma extremamente didática e pelo grande apoio nos momentos mais difíceis que vivi no exterior.
- Ao Dr. Nghi Lam, pela introdução à técnica de dinâmica molecular, assim como os códigos iniciais para a realização das simulações.
- Ao pessoal da *Friends of Brazil*, em especial, Rejane, Dora e Edgard, que sempre foram meus maiores amigos e apoiadores nos anos que passei na Pennsylvania.
- A Steven Cumblidge e Ed Ryan, que foram fundamentais nos procedimentos experimentais deste trabalho.
- Aos amigos de Porto Alegre, com quem partilhei momentos de muita alegria nos interstícios do trabalho.

# Sumário

Capítulo I – Introdução	1
Capítulo II – O Sistema Zr–Ni	
2.1 Motivações.	3
2.2 Cristalografia nas ligas $Zr_2Ni$ e ZrNi.	5
Capítulo III – Compostos Intermetálicos de Zr: alguns resultados experimentais.	
3.1 Considerações gerais	9
3.2 Resultados experimentais de intermetálicos Zr – Metal de transição	9
3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão no composto $Zr_2Ni$	11
Capítulo IV – Técnica de Simulação	
4.1 Dinâmica Molecular.	18
4.2 Definições	
4.3 Algoritmos e aproximações	21
4.3.1 Passos iniciais	21
4.3.2 Integração das equações de movimento	21
4.3.3 Raio de corte para os potenciais	25
4.3.4 Lista de Verlet	26
4.3.5 Condições de contorno periódicas	28
4.4 Estática Molecular	29
4.4.1 Migração de defeitos na Dinâmica Molecular	29
4.4.2 Estática Molecular e migração	30
4.4.3 Migração de vacâncias	31
4.5 Defeitos Pontuais	33
4.5.1 Definições	33
4.5.2 Energia de formação efetiva de defeitos pontuais	33
4.5.3 O método de cálculo da energia efetiva de formação de defeitos	34
4.5.4 Concentração de equilíbrio de defeitos	36
4.6 Potenciais de Interação	37
4.7 O modelo do átomo imerso	39
4.8 Prós e contras do modelo do átomo imerso	44
4.9 Potenciais para simulações envolvendo altas energias	44
Capítulo V – Simulação de Defeitos Pontuais	47
5.1 Termodinâmica dos Defeitos	47
5.2 Configurações de defeitos	54
5.1.2 Migração de vacâncias	61
5.3.1 $Zr_2Ni$	61
5.3.2 ZrNi	67

Capítulo VI – Irradiação a baixas energias	
6.1 Energia de deslocamento	73
6.2 Detalhes da simulação	74
6.3.1 Colisão primária de Ni em Zr <sub>2</sub> Ni	75
6.3.2 Colisão primária de Zr em Zr <sub>2</sub> Ni	77
6.3.3 Colisão primária de Ni em ZrNi	79
6.3.4 Colisão primária de Zr em ZrNi	81
6.4 Comparação das simulações com a experiência	83
Capítulo VII – Conclusões	84
Apêndice A	87
Apêndice B	93
Referências	95

## ABSTRACT

We have employed the Molecular Dynamics approach to study the properties of point defects in the ZrNi and Zr<sub>2</sub>Ni intermetallic compounds. We describe the defects stable configuration and migration mechanisms, as well as the energetics involved. The interatomic potentials were derived from the Embedded Atom Model.

In order to take into account the change of stoichiometry caused by the presence of some types of defects in intermetallics, we present a numerical method which returns the effective defect formation energy and apply the method to ZrNi and Zr<sub>2</sub>Ni. The results showed that vacancies are most stable in the Ni sublattice, with formation energy of 0.83 and 0.61 eV in ZrNi and Zr<sub>2</sub>Ni, respectively. Zr vacancies are unstable in both compounds; they spontaneously decay to pairs of Ni vacancy and antisite defect. The interstitial configurations and formation energies were also calculated, with similar behaviors. In ZrNi, vacancy migration occurs preferentially in the [025] and [100] directions, with migration energy of 0.67 and 0.73 eV, respectively, and is essentially a two-dimensional process, in the (001) plane. In Zr<sub>2</sub>Ni, vacancy migration is one-dimensional, occurring in the [001] direction, with a migration energy of 0.67 eV. In both compounds, the presence of Ni antisite defects decreases the Ni vacancy migration energy by up to a factor of three, and facilitates three-dimensional motion. Ring mechanisms are not energetically efficient compared to direct vacancy jumps. The stable interstitial configurations for both compounds consist of a Ni atom lying on the (001) plane between two out-of-plane nearest-neighbor Zr atoms.

Displacement threshold energies were calculated through irradiation simulations of both compounds. During the collision process, a universal ZBL potential was used for the close encounter cases. For intermediate distances we used a bridging arbitrary potential. Zr showed to be harder to displace than Ni. We found displacement threshold energies ranging from roughly 29 eV up to 546 eV. Some experimental results are given and show good agreement with the calculations.

## RESUMO

Empregamos a técnica de Dinâmica Molecular para estudar propriedades de defeitos pontuais nos compostos intermetálicos ZrNi e Zr<sub>2</sub>Ni. Descrevemos as configurações estáveis de defeitos e mecanismos de migração, assim como as energias envolvidas. Os potenciais interatômicos foram derivados do *Embedded Atom Model*.

No intuito de levar em conta a variação de estequiometria causada pela presença de alguns tipos de defeitos em intermetálicos, apresentamos um método numérico que fornece a energia efetiva de formação de defeitos e aplicamos o método ao ZrNi e Zr<sub>2</sub>Ni. Os resultados mostraram que vacâncias são mais estáveis na sub-rede do Ni, com energia de formação de 0,83 e 0,61 eV em ZrNi e Zr<sub>2</sub>Ni, respectivamente. Vacâncias de Zr são instáveis em ambos compostos; elas decaem espontaneamente em pares anti-sítio e vacância de Ni. Configurações e energias de formação de intersticiais também foram calculadas e mostraram comportamentos similares. Em ZrNi, a migração de vacâncias ocorre preferencialmente nas direções [025] e [100], com as respectivas energias de migração 0,67 e 0,73 eV, e é um processo essencialmente bidimensional no plano (001). Em Zr<sub>2</sub>Ni, a migração de vacâncias é unidimensional, ocorrendo na direção [001], com energia de migração de 0,67 eV. Em ambos compostos a presença de defeitos de anti-sítio de Ni diminui a energia de migração da vacância de Ni em até 3 vezes e facilita a movimentação em três dimensões. Mecanismos de anel não são energeticamente eficientes em comparação com saltos diretos. As configurações estáveis de intersticiais em ambos compostos consistem em um átomo de Ni sobre o plano (001) entre dois vizinhos de Zr fora do plano. Intersticiais de Zr são instáveis e tendem a deslocar um átomo de Ni, ocupando seu sítio.

Energias de deslocamento foram estudadas através de simulações de irradiação de ambos compostos. Durante o processo de colisão binária, um potencial universal ZBL foi usado para colisões a curta distância. Para distâncias intermediárias usamos um potencial de união arbitrário. Zr mostrou-se mais difícil de ser arrancado de seu sítio do que Ni. Encontramos valores de energia de deslocamento no intervalo de aproximadamente 29 eV até 546 eV. Alguns resultados experimentais são mostrados e apresentam boa concordância com os cálculos.

## Capítulo I – Introdução

Defeitos pontuais causados pela interação radiação–matéria afetam as propriedades físicas dos materiais como resistividade elétrica, energia armazenada, resistência mecânica, volume e parâmetro de rede do cristal.

Por exemplo, ligas de zircônio possuem baixa seção de choque de espalhamento de nêutrons, o que as torna transparentes a feixes de nêutrons e, portanto, são amplamente empregadas em usinas nucleares tanto no revestimento dos elementos combustíveis como na sustentação e acomodação dos mesmos. Durante o funcionamento da usina, estes materiais são sujeitos ao bombardeio de várias formas de radiação, sofrendo alterações em sua microestrutura. A alteração destas propriedades está diretamente ligada à vida útil dos materiais em sua função. Em aplicações nucleares, zircônio é usado em ligas contendo Ni, Fe, Cr, Sn. É comum a ocorrência de precipitados de compostos destes elementos com o zircônio o que influencia as propriedades físicas da liga. Durante a irradiação, os precipitados podem ser desestabilizados e tornarem-se amorfos ou dissolverem-se, dependendo da cinética de acumulação de defeitos. Por outro lado, em várias situações os materiais na sua forma amorfa têm melhores aplicações e, portanto conhecer a maneira mais eficiente de produzi-los torna-se necessário. Do ponto de vista de física fundamental as condições de amorfização são necessariamente associadas ao estudo da evolução e dos tipos de defeitos.

Esta tese aborda tais questões, ou seja formula um modelo para simulação de defeitos em compostos intermetálicos de zircônio com metais de transição e suas comparações com resultados experimentais. As formulações e algoritmos desenvolvidos também permitem abordar a resposta à irradiação e fenômenos de transporte nos compostos binários ZrNi e Zr<sub>2</sub>Ni.

No Capítulo 2 reunimos o que se conhece sobre estes compostos, desde o diagrama de fases até a sua cristalografia, passando por trabalhos recentes que indicam importantes aplicações dos compostos Zr–Ni.

No Capítulo 3 apresentamos resultados experimentais existentes na literatura, em particular aqueles obtidos no nosso grupo de pesquisa, que motivaram o trabalho desenvolvido durante a tese.

A simulação computacional é hoje considerada a terceira grande área da ciência. Neste trabalho buscamos a união desta área com suas irmãs mais velhas: a ciência experimental e a teórica. No Capítulo 4 descrevemos em detalhes o método de simulação de dinâmica molecular. Pretendemos que este capítulo constitua-se numa introdução ao tema suficiente para que o leitor não familiar com a técnica seja capaz, não só de entender os procedimentos que empregamos, mas, até mesmo, de iniciar-se nesta técnica de simulação. Como este tema é relativamente uma novidade no nosso meio, incluímos referências gerais que podem auxiliar na elucidação de detalhes. Também descrevemos um método que implementamos para determinar a energia efetiva de formação de defeitos, ocupando o papel de abordagem teórica nesta tese.

No Capítulo 5 apresentamos os resultados que obtivemos para as energias de formação, energias de migração e configurações dos defeitos para os dois compostos intermetálicos do sistema Zr–Ni e ressaltamos os aspectos que permitiriam aplicá-los para outros materiais.

No Capítulo 6 descrevemos os resultados que obtivemos ao simular irradiação por elétrons e a consequente formação de cascatas e acumulação de defeitos nos compostos de Zr–Ni. Fechamos este capítulo com uma comparação dos resultados da simulação com os experimentos que descrevemos no Capítulo 3.

O Capítulo 7 descreve de forma final e resumida os resultados e tece considerações sobre eventuais desdobramentos do presente trabalho de tese.

Resta citar que este trabalho foi desenvolvido em um projeto de cooperação internacional do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul com o Departamento de Engenharia Nuclear da Penn State University e a Divisão de Ciência dos Materiais de Argonne National Laboratory.

## Capítulo II – O Sistema Zr–Ni

### 2.1 Motivações.

A demanda energética em nossa sociedade tem aumentado consideravelmente nas últimas décadas. Têm-se buscado novas fontes de energia que apresentem-se renováveis, menos danosas ao ambiente e viáveis economicamente. Entre estas, mantém-se como alternativa a energia nuclear. O estudo das propriedades físicas dos materiais empregados na constituição de uma usina nuclear auxiliam no aprimoramento dos mesmos o que implica em uma vida-útil mais longa e segura da usina.

O revestimento do combustível nuclear é permanentemente bombardeado por várias radiações, principalmente por nêutrons provenientes da fissão dos elementos radioativos. Na maioria dos reatores usados atualmente (reatores térmicos), os nêutrons criados no processo de fissão do urânio têm sua energia diminuída no moderador que pode ser grafite, ou mais comumente, água. Para que, na passagem dos nêutrons do combustível para o moderador, não hajam perdas significativas no fluxo de nêutrons, é necessário que o revestimento do combustível seja na medida do possível transparente aos nêutrons (baixa seção de choque de absorção). Na perspectiva em que os defeitos estão ligados à fragilização dos materiais e conseqüentemente com a sua menor vida útil nos reatores, é necessário conhecer-se os mecanismos físicos de formação e evolução dos mesmos em vários sistemas, de modo a escolher aqueles que apresentem a menor concentração de defeitos possível. Por outro lado, para que um material seja adequado como revestimento nuclear é fundamental que apresente outros aspectos, como por exemplo, resistência à corrosão em ambientes líquidos, como a água que é utilizada no processo de geração de energia elétrica nos reatores. Um elemento que reúne estas duas características é o zircônio e seus compostos. Em geral, são as ligas metálicas de Zr que habitualmente são empregadas no revestimento e peças de sustentação do combustível nuclear. O níquel é um dos metais de transição que costuma estar presente nas ligas de zircônio usadas na indústria nuclear. Assim, é comum observar-se precipitados destes dois elementos no interior destas ligas. A interação das radiações com os materiais que as envolvem origina vários tipos de defeitos na estrutura dos materiais, tais como precipitados, bolhas, defeitos pontuais e estendidos. Tais defeitos, resultantes da evolução microestrutural sob irradiação, podem degradar o desempenho do material dentro do reator nuclear, levando à falha do revestimento. Em particular, a distribuição de precipitados no material determina seu comportamento. Observou-se que alguns desses precipitados dissolveram-se e amorfizaram-se sob irradiação. O comportamento desses precipitados é governado pelos defeitos pontuais que são formados no mesmo.

Wright *et al.* [1987] também sugerem que tais ligas possam ser usadas como catalisadores em várias reações químicas, entre as quais a decomposição de compostos hidrogenados. Reatores de fusão nuclear geram compostos do tipo  $Q_2O$ ,  $NQ_3$  e  $CQ_4$ , onde Q pode ser hidrogênio ou seus

isótopos, deutério e trítio. Absorventes sólidos destes compostos são altamente indicados para o armazenamento de materiais radioativos. Superfícies formadas por ligas de Zr–Ni têm se mostrado opções adequadas para esta aplicação, conforme estudos realizados por Watanabe *et al.* [1998] e Kawano *et al.* [2000]. Os compostos hidrogenados são quebrados na superfície da liga e os isótopos de H migram para o interior da liga sendo lá armazenados. Este fenômeno ainda pode ser empregado em aplicações de ultra–alto vácuo, onde é comum a presença de metano, etano e água.

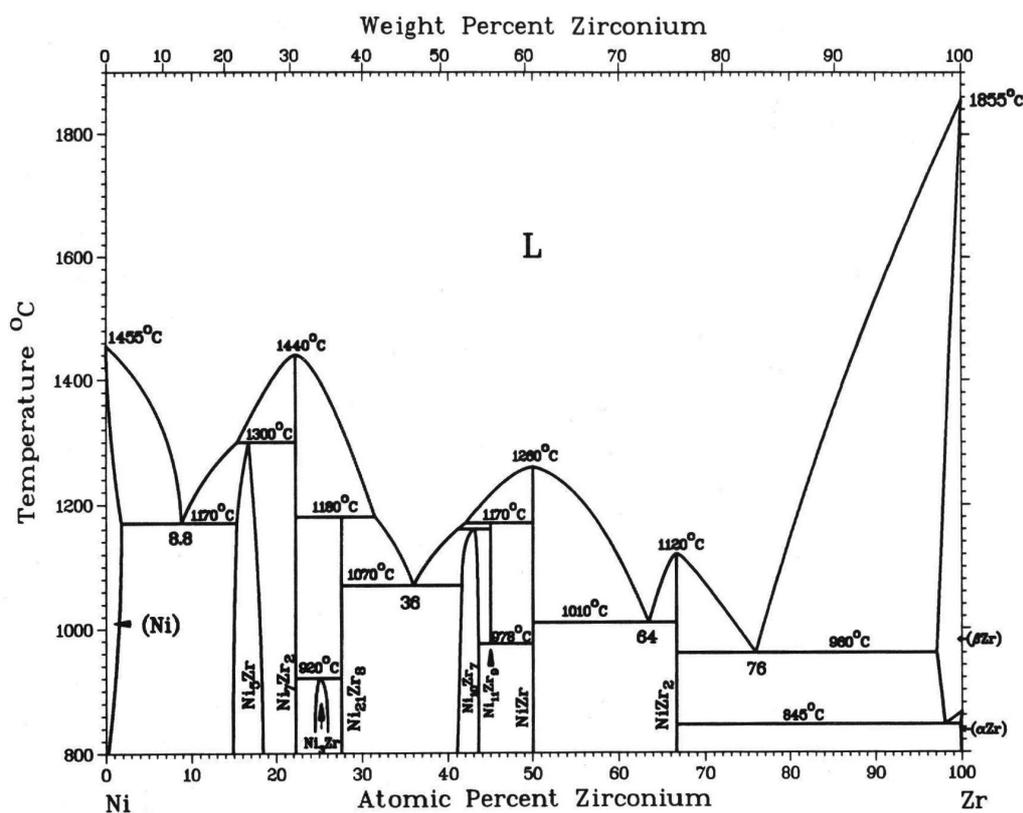


Figura 2.1 – Diagrama de fases do sistema Zr–Ni [Nash e Jayanth, 1984].

Além da extração dos isótopos de hidrogênio na exaustão de reatores de fusão, membranas permeáveis a hidrogênio são usadas na indústria na produção de hidrogênio de alta pureza e células combustíveis semicondutoras. No entanto, tais membranas são constituídas de paládio ou suas ligas, o que encarece em demasiado a produção. O trabalho desenvolvido por Hara *et al.* [2000] mostra que ligas amorfas de Zr–Ni são alternativas viáveis aos compostos de paládio. Membranas de Zr–Ni possuem as propriedades necessárias que são a ação catalítica na sua superfície, dissociando as moléculas de hidrogênio em átomos, e a permeação e difusão do H para o lado oposto da membrana. Soma-se ainda a boa resistência mecânica da liga em atmosfera de hidrogênio.

A maior resistência à fratura de materiais amorfos em relação aos cristalinos favorece a produção de artefatos como por exemplo fios elétricos. Isto é um fator importante, se mencionarmos que o  $Zr_2Ni$  apresenta comportamento supercondutor a baixas temperaturas. A temperatura de transição supercondutora para este composto situa-se em torno de 2 K [Gantmakher *et al.*, 1989; Havinga *et al.*, 1972].

Como o Zr é o elemento de concentração majoritária nestas ligas, é de se esperar que os precipitados sejam ricos em Zr. Se analisarmos o diagrama de fase do sistema Zr–Ni na Figura 2.1, vemos que no lado rico em Zr existem apenas dois compostos que podem ser formados a temperaturas abaixo dos 800 °C: ZrNi e  $Zr_2Ni$ . Decidimos estudar as propriedades de defeitos pontuais nestas duas ligas binárias, no intuito de incrementar o conhecimento destes materiais.

Do ponto de vista de física básica, ainda existem várias lacunas no conhecimento do sistema Zr–Ni. Entre elas, podemos mencionar a descrição da estrutura eletrônica e propriedades de defeitos. Na literatura, trabalhos que estudem a migração de defeitos no sistema Zr–Ni são praticamente inexistentes, à exceção dos artigos de Cheng *et al.* [1985], e de Newcomb e Tu [1986]. Estes autores estudaram a difusão na interface de bicamadas Ni/Zr, empregando técnicas complementares: retroespalhamento de Rutherford (RBS) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Cheng *et al.* usaram uma camada de W ou Hf entre a bicamada Ni/Zr para monitorar o deslocamento de átomos na interface durante tratamento térmico. O háfnio possui propriedades químicas muito similares às do zircônio e costuma ser considerado como um “isótopo” do zircônio. Estes autores observaram que a movimentação de átomos de Hf na interface é mínimo, indicando que os átomos de Zr tendem a manter-se fixos em seus sítios cristalinos. Por outro lado, foi observada a migração de átomos de tungstênio e subsequente formação de uma fase amorfa na interface, mostrando que a espécie com maior facilidade de migração é o níquel. As imagens de TEM obtidas por Newcomb e Tu mostraram que, durante o tratamento térmico, além da formação de uma fase amorfa na interface, vazios são formados apenas na camada de Ni. De acordo com o efeito Kirkendall, esta observação corrobora o trabalho de Cheng *et al.* e, ainda, leva a afirmar que a migração na interface está fortemente relacionada à presença de lacunas de Ni. Indo mais além, Newcomb e Tu propõem que um mecanismo de migração via defeitos pontuais (vacâncias de Ni) é preferencial em relação a um mecanismo do tipo anel. Neste trabalho, os termos lacuna e vacância possuem exatamente o mesmo significado.

## 2.2 Cristalografia das ligas $Zr_2Ni$ e ZrNi.

O composto  $Zr_2Ni$  pertence ao grupo espacial  $I4/mcm$ , sua designação pela notação *Strukturbericht* é *C16* e o símbolo de Pearson é *tI12*. O protótipo desta estrutura, mostrada na Figura 2.2 é o  $Al_2Cu$ . Os parâmetros de rede encontram-se listados na Tabela 2.1. A Figura 2.3 mostra a camada de primeiros vizinhos para cada uma das espécies atômicas do  $Zr_2Ni$ .

O composto ZrNi pertence ao grupo espacial  $Cmcm$ , sua designação pela notação *Strukturbericht* é *oC8* e o símbolo de Pearson é *Bf*. O protótipo desta estrutura, mostrada na Figura 2.4 é a do CrB. Os parâmetros de rede encontram-se listados na Tabela 2.1. A Figura 2.5 mostra a camada de primeiros vizinhos para cada uma das espécies atômicas do ZrNi.

Tabela 2.1 – Parâmetros de rede (Havinga *et. al.*, 1972).

	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)
ZrNi	3,267	9,941	4,094
Zr <sub>2</sub> Ni	6,483	6,483	5,267

Veremos mais tarde, que o raio atômico é de alta importância no que se refere à formação e migração de defeitos. O raio atômico é uma quantidade difícil de se definir, pois ele varia conforme o composto em que se encontra o átomo, dependendo da valência e do arranjo cristalográfico do material. Entretanto, como o raio atômico depende do número de elétrons, podemos afirmar que o Zr é maior do que o Ni. Uma tabela periódica usual costuma apresentar valores de raio atômico que representam apenas uma média sobre uma grande variedade de compostos no quais pode ser encontrado o elemento químico. Encontramos que o raio atômico do Ni é de 1,35 Å, enquanto o Zr possui raio de 1,55 Å. Esta diferença no raio é pequena, mas quando calculamos o volume atômico usando estes valores, vemos que o Zr possui um volume 50% maior do que o Ni. Esta diferença será crucial no estudo dos defeitos.

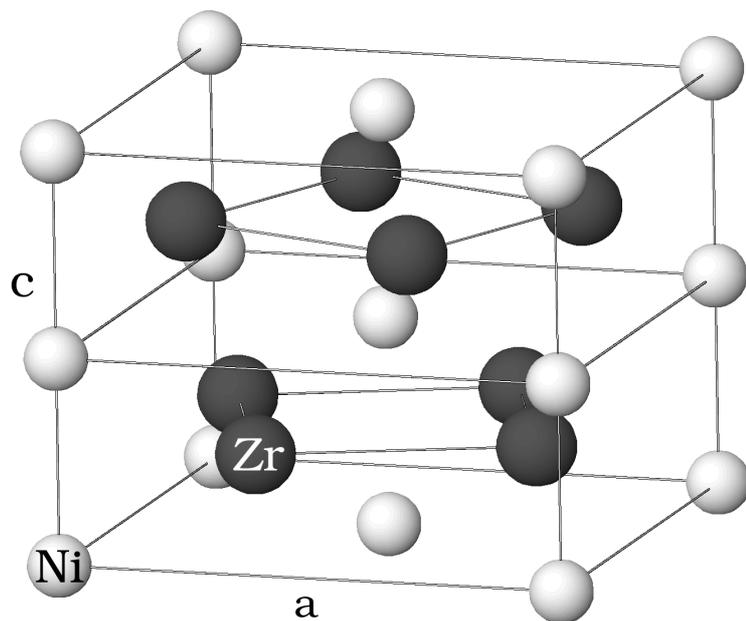


Figura 2.2 – Cella unitária tetragonal do composto  $Zr_2Ni$ .

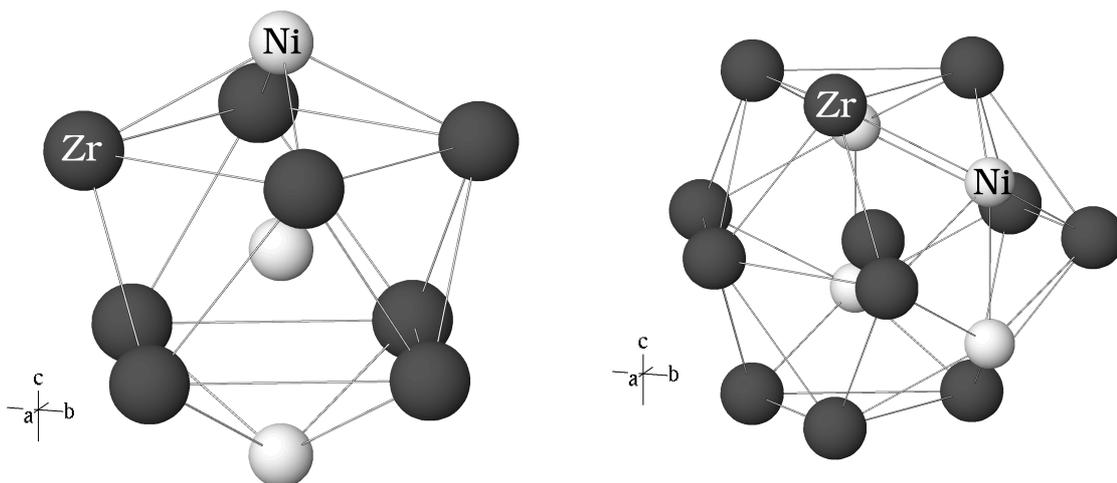


Figura 2.3 – Primeira camada de vizinhos do  $Zr_2Ni$ , das espécies Ni (esquerda) e Zr (direita).

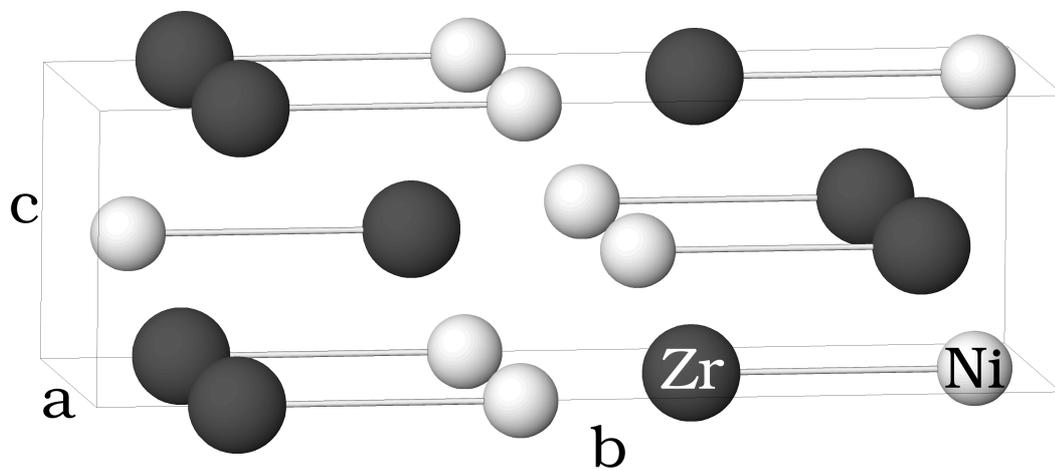


Figura 2.4 – Cella unitária ortorrômbica do composto ZrNi.

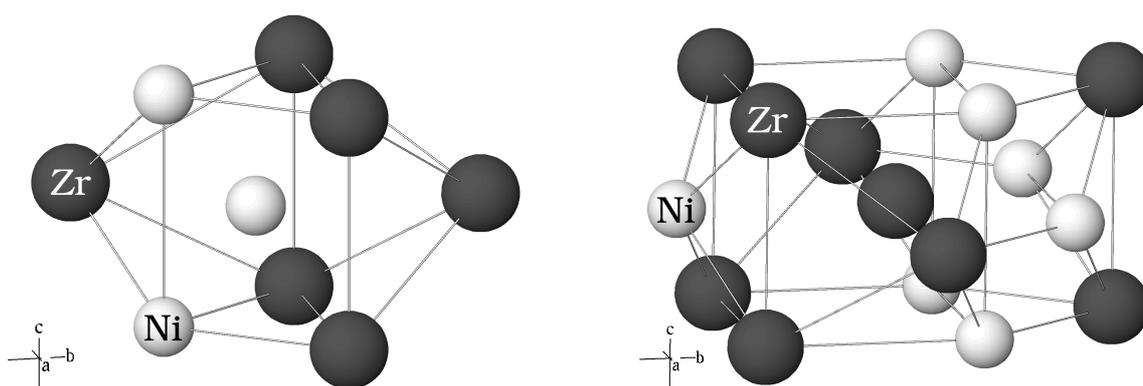


Figura 2.5 – Primeira camada de vizinhos do ZrNi, das espécies Ni (esquerda) e Zr (direita).

## Capítulo III – Compostos Intermetálicos de Zr: alguns resultados experimentais.

### 3.1 Considerações gerais

O presente trabalho de tese tem suas motivações iniciais nos trabalhos experimentais desenvolvidos, há alguns anos, a partir de um projeto de cooperação internacional entre o Instituto de Física–UFRGS com a Pennsylvania State University e o Argonne National Laboratory. Os pesquisadores destes grupos de pesquisa têm se dedicado ao estudo das propriedades de compostos intermetálicos de zircônio – metal de transição 3d.

Para exemplificar e mostrar algumas motivações que embasaram o atual trabalho, vamos apresentar brevemente tais resultados, porém enfatizando explicitamente três aspectos :

1) Os resultados obtidos por dinâmica molecular para estudar defeitos em compostos intermetálicos constituem um tema em si mesmo, pois a simulação de defeitos é de muito interesse para outros sistemas intermetálicos que não somente o abordado.

2) Durante o estágio de doutorado sanduíche participei de medidas envolvendo as técnicas experimentais de correlação angular perturbada e igualmente de microscopia eletrônica de transmissão. No entanto, enquanto que parte destes resultados mais recentes dos sistemas Zr–Fe e Zr–Ni estão submetidos à publicação [Moura *et. al.*, 2002], a maior parcela necessita de melhor análise e mesmo eventualmente de novas medidas.

3) Os resultados experimentais comentados na Seção 3.2 são relativos aos compostos Zr–Ni e Zr–Fe, enquanto que nossas simulações foram realizadas no sistema Zr–Ni. Ressaltamos que nos direcionamos a este sistema por duas razões. De um lado os potenciais de interação atômica deste sistema são mais realistas e testados na literatura, e por outro lado, podemos realizar uma comparação qualitativa com os dados experimentais.

Assim sendo, decidimos apresentar os resultados do grupo apenas como se fossem dados da literatura, ou seja, nesta tese não serão descritos e discutidos detalhes das técnicas, aspectos experimentais das medidas, procedimentos de preparação de amostras, etc.

### 3.2 Resultados experimentais de intermetálicos Zr – Metal de transição

A técnica de espectroscopia Mössbauer aliada à análise de retroespalhamento de Rutherford foi aplicada por Paesano *et. al.* [1991] e Brückamm *et. al.* [1995], para estudar a formação de fases amorfas em filmes de Fe–Zr através de reação de estado sólido. Na composição equiatômica foi observada total amorfização enquanto que nos lados ricos em Fe e Zr foi observado o crescimento de uma fase amorfa competindo com uma fase ordenada de  $Zr_3Fe$ . Medidas de raios-x a baixo

ângulo e microscopia eletrônica mostraram a policristalinidade das camadas de Fe e Zr.

Motta *et. al.* [1999a, 2001] e Paesano *et. al.* [1991, 1997] também investigaram a irradiação destas multicamadas de Zr–Fe por íons de Kr a 300 keV com o intuito de acelerar o processo de amorfização. Estes autores observaram que as camadas de Zr são amorfizadas antes das camadas de Fe. Naquele trabalho é proposto um modelo para descrever a amorfização supondo uma mistura balística simples a baixas temperaturas, enquanto que para altas temperaturas a difusão simples ou auxiliada pela irradiação é que promove a amorfização. Já o estudo da evolução de grãos nestas multicamadas durante a irradiação com Ar, Kr e Xe, mostrou que o crescimento dos grãos é proporcional ao número de deslocamentos por átomo e à fração de energia depositada elasticamente,  $F_p$ . Os resultados mostraram-se independentes de temperatura, sugerindo que o mecanismo de crescimento de grãos esteja associado essencialmente aos deslocamentos balísticos na fronteira de grão [Motta *et. al.*, 2001b].

Amostras sólidas do composto  $Zr_3Fe$  foram irradiadas com elétrons por Motta *et. al.* [1999b] no intuito de relacionar a influência da temperatura, taxa de irradiação, e dose crítica, com o fenômeno de amorfização neste composto. Apenas abaixo de 250 K foi possível amorfizar as amostras. Acima desta temperatura, a energia térmica se encarrega de reordenar o material. Quanto maior a energia do feixe de elétrons menor a dose necessária para completar a amorfização. No mesmo sentido, podemos mencionar que irradiação eletrônica também foi feita no composto  $ZrCr_2$  por Faldowski *et. al.* [1996] à temperatura de 25 K e uma gama de energia de 330 a 900 keV, tendo sido observado que a dose para amorfização decresce com a energia do feixe. Foi observada a influência de impurezas de elementos leves, especialmente oxigênio, para baixas energias do feixe.

Motta *et. al.* [2001] realizaram medidas de correlação angular perturbada nos sítios de Zr no composto  $Zr_3Fe$  e compararam os valores experimentais do gradiente de campo elétrico e o parâmetro de assimetria com valores teóricos calculados num modelo de primeiros princípios. Além de obter boa concordância entre os valores, aquele trabalho mostrou uma transformação de fase na temperatura de 1158 K. Nesta temperatura o  $Zr_3Fe$  transforma-se em uma mistura de  $\alpha$ -Zr e  $Zr_2Fe$ .

A amorfização do composto intermetálico  $Zr_2Ni$  e compostos similares sob irradiação foi estudada por vários autores [Motta, 1990]. Xu *et. al.* [1993] estudaram a amorfização de vários compostos no sistema Zr–Ni ( $Zr_2Ni$ ,  $ZrNi$  e  $ZrNi_3$ ) sob irradiação eletrônica, constatando que a tendência para amorfização diminui com o aumento da temperatura de Debye do composto. A temperatura crítica para amorfização foi relacionada com a temperatura na qual a desordem química não pode mais se acumular devido a mobilidade do defeito anti-sítio que a 220 K pode deslocar-se de uma sub-rede para outra [Xu, 1993]. Motta e Olander [1990] irradiaram precipitados de  $Zr_2(Ni,Fe)$  em *Zircaloy* usando elétrons e mostraram que a amorfização é dependente da taxa de danos além da temperatura e do nível de acumulação de danos. Os autores também propuseram um modelo pelo qual amorfização ocorre através da acumulação de defeitos na rede cristalina (uma combinação de defeitos anti-sítio com defeitos pontuais) que eleva a energia livre do cristal irradiado acima da energia livre do amorfo. Acima da temperatura crítica, a taxa de recozimento é maior que a taxa de dano e a amorfização não ocorre. Tal modelo também prevê a possibilidade de ocorrência de *estágios* de recozimento que aumentam a dose para amorfização (como consequência da ativação de um defeito a uma temperatura dada), sem tornar a amorfização impossível.

Massobrio e Pontikis [1992] simularam a amorfização em  $Zr_2Ni$ , empregando potenciais do modelo das ligações fortes, e mostraram que a amorfização ocorre quando o parâmetro de ordem de longa distância  $S$  decresce de 1 para 0.6. Os autores mostraram que a esse nível de desordem, zonas desordenadas podem se propagar pelo material.

### 3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão no composto Zr<sub>2</sub>Ni

No Laboratório Nacional de Argonne, Illinois, existe a facilidade experimental denominada Kratos que consiste de um microscópio que permite irradiação eletrônica e análise *in situ*, com voltagem de aceleração de até 900 keV e precisão de 1 K no controle de temperatura para o estágio da amostra. Nestas condições, realizamos experiências de irradiação das amostras de Zr–Ni e a análise por difração de elétrons permitiu identificar a existência de grãos nas orientações [001] e [011], conforme as figuras 3.1 e 3.2. Nestes grãos, foi possível investigar a dose mínima de amorfização como função da direção cristalográfica e da temperatura. A grandeza física adequada à medida é o número de deslocamentos por átomo (dpa) até a ocorrência da amorfização. Uma dose de 1 dpa significa que cada átomo da região irradiada foi deslocado em média apenas uma vez durante o processo. A taxa de deslocamento (dpa/s) é proporcional ao fluxo de partículas (cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>), sendo a constante de proporcionalidade a seção de choque de deslocamento  $\sigma_d$  (cm<sup>2</sup>). A seção de choque  $\sigma_d$  depende das massas atômicas do alvo e do projétil, da energia cinética do projétil, da energia de deslocamento  $e$ , possivelmente, da temperatura. O produto da soma das seções de choque do Zr e do Ni pelo tempo de irradiação  $t$  e fluxo de elétrons  $\phi$  fornece o dpa, ou seja,

$$\text{dose (dpa)} = \phi t (\sigma_d^{\text{Ni}} + \sigma_d^{\text{Zr}}) \quad . \quad (3.1)$$

O critério de amorfização normalmente utilizado é o desaparecimento completo das linhas de difração de Bragg dando lugar a um anel em torno no ponto central, como no exemplo típico apresentado na Figura 3.3. A amostra de Zr<sub>2</sub>Ni recebeu uma dose de 5 10<sup>19</sup> elétrons/cm<sup>2</sup> a 600 keV enquanto sua temperatura foi mantida em 190 K. Ainda podem ser observados algumas linhas de difração da orientação [001], indicando a presença de alguma área cristalina.

A imagem de espaço real da microscopia eletrônica também pode ser utilizada na caracterização da amorfização. Na Figura 3.4 apresentamos uma amostra orientada na direção [001]. Na parte superior da imagem temos a amostra virgem, enquanto que na parte inferior vemos a mesma região da amostra após ter recebido uma dose de 4 10<sup>15</sup> elétrons/cm<sup>2</sup> a 900 keV e temperatura de 210 K. A região homogênea no centro da figura indica a área amorfizada.

Os grãos de Zr<sub>2</sub>Ni foram irradiados nas duas orientações cristalográficas disponíveis permitindo a determinação da dose para amorfização em função da temperatura. O resultado dos experimentos é mostrado na Figura 3.5 para três situações: energia de elétrons de 900 keV com orientação da lâmina [001] (isso quer dizer que o eixo [001] está orientado paralelo à normal da superfície da lâmina fina da amostra, conforme a Figura 3.6), energia de 900 keV com orientação [011], e energia de 600 keV com orientação [001].

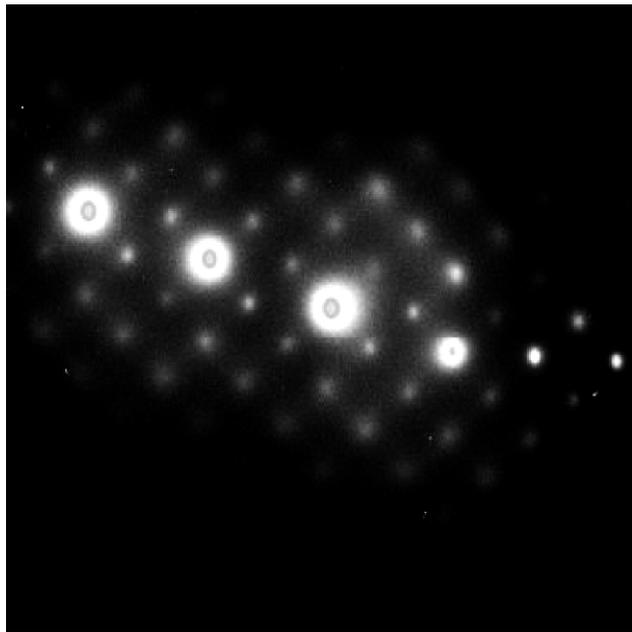


Figura 3.1 – Padrão de difração eletrônica da amostra virgem de Zr<sub>2</sub>Ni orientada na direção [001].

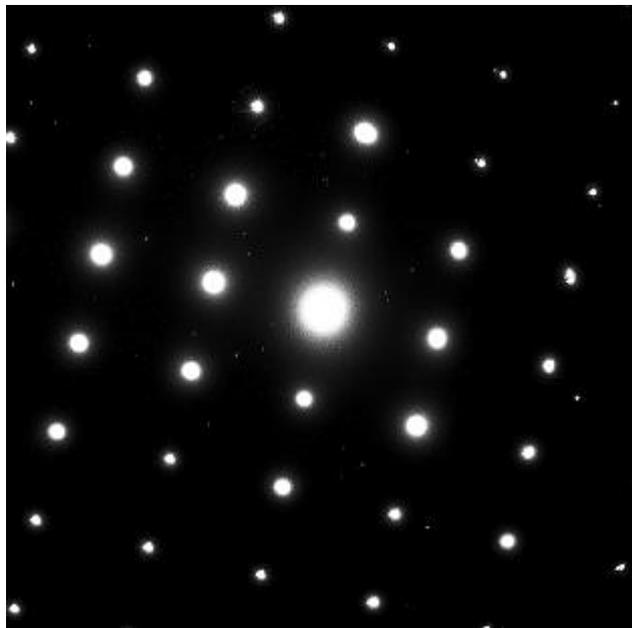


Figura 3.2 – Padrão de difração eletrônica da amostra virgem de Zr<sub>2</sub>Ni orientada na direção [011].

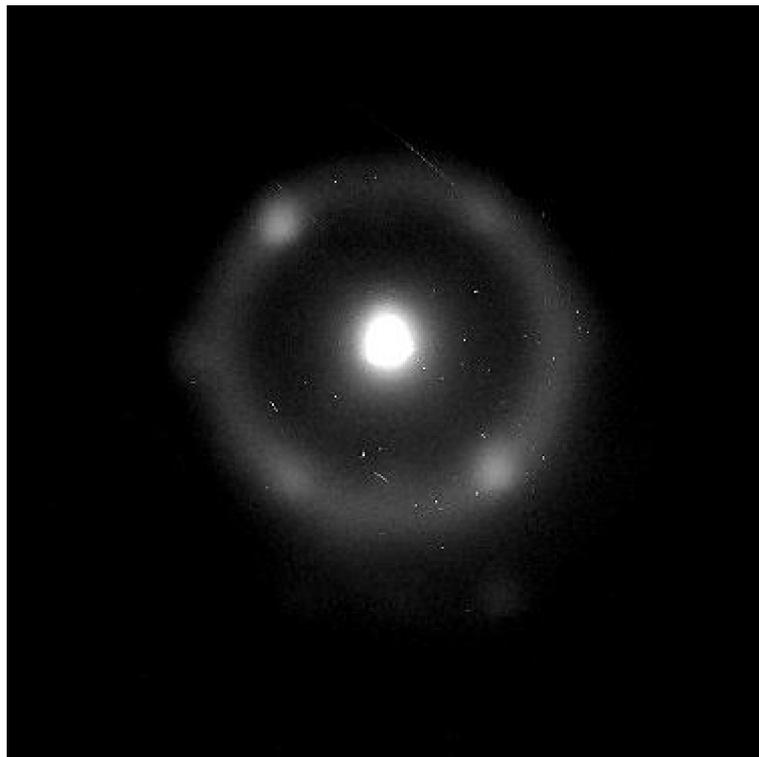


Figura 3.3 – Padrão de difração eletrônica da de  $Zr_2Ni$  orientada na direção  $[001]$ , após receber uma dose de  $5 \cdot 10^{19}$  elétrons/cm<sup>2</sup> a 600 keV e temperatura de 190 K .

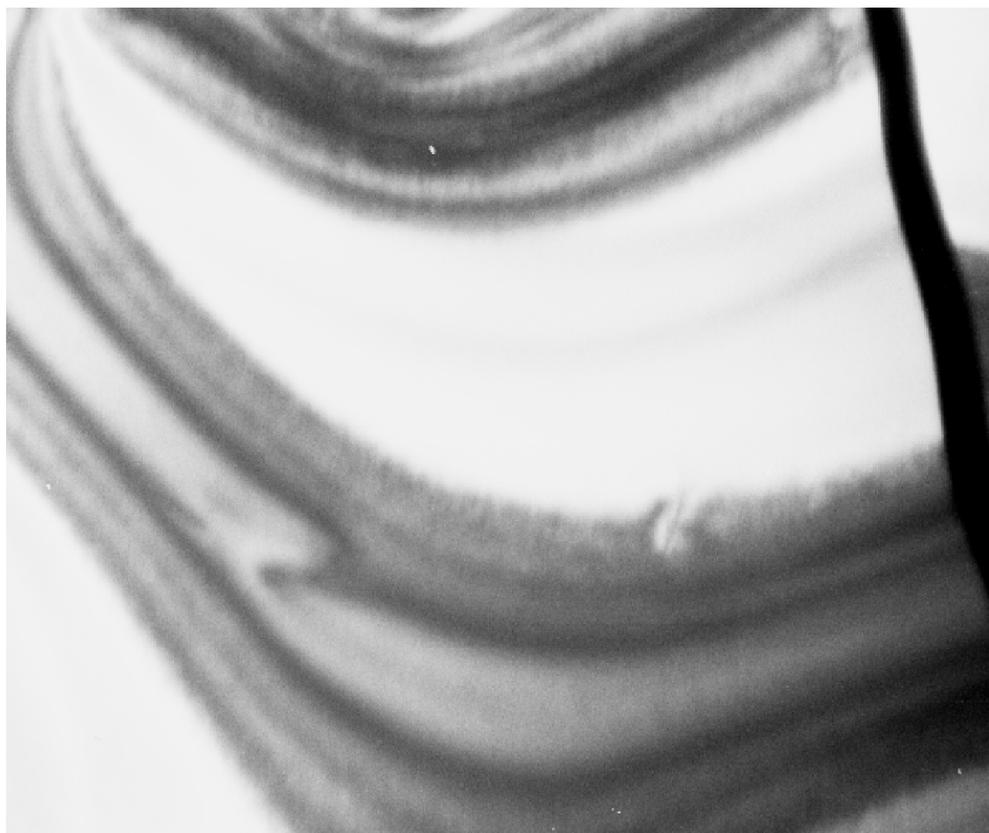


Figura 3.4 – Imagem de transmissão eletrônica de amostra de Zr<sub>2</sub>Ni na orientação [001].  
Topo: amostra virgem; embaixo: após irradiação de  $4 \cdot 10^{15}$  elétrons/cm<sup>2</sup> a 900 keV e temperatura de 210 K.

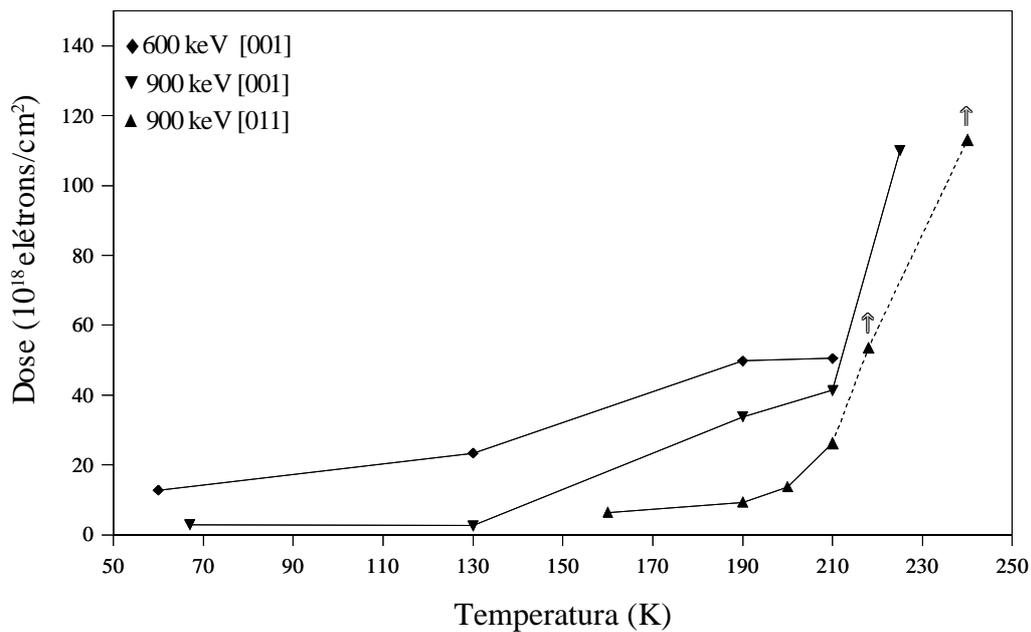


Figura 3.5 – Composto  $Zr_2Ni$ : dose para amorfização em função da temperatura para três diferentes energias de irradiação. As setas indicam que a amorfização não ocorreu àquelas temperaturas.

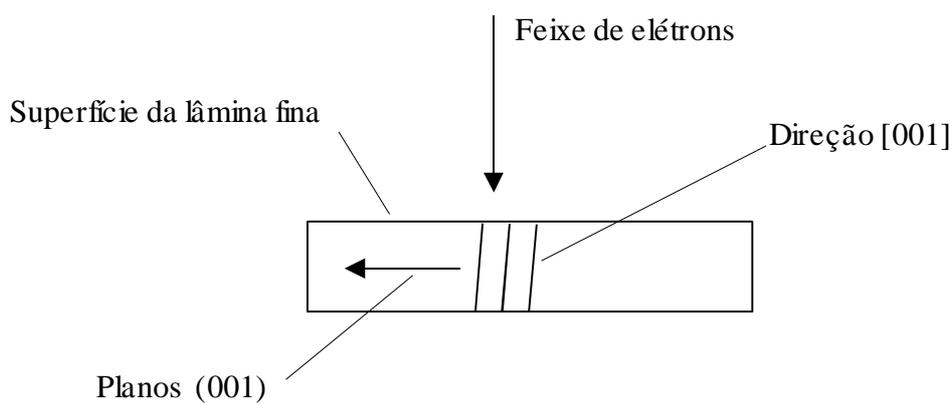


Figura 3.6 – Geometria da amostra no interior do microscópio eletrônico, na orientação [001].

Pode-se notar na Figura 3.5 que a dose para amorfização aumenta com a temperatura, apresentando dois estágios distintos: (i) em torno de 150–170 K a dose aumenta significativamente (um fator de dois para 600 keV [011] e de dez para 900 keV [001]), (ii) em torno de 220 K a dose aumenta exponencialmente de modo que fica impossível causar amorfização, ao menos nos tempos normalmente usados na experiência. Isso é verdade para as três condições de irradiação medidas. Nessa região intermediária podemos notar uma diferença aparente entre as três curvas.

Focalizando primeiramente na diferença entre 900 keV [001] e 900 keV [011], notamos que a amorfização é significativamente mais fácil na segunda direção que na primeira. Nas duas direções porém, ao chegarmos à temperatura de 220 K–240 K, amorfização torna-se rapidamente mais difícil (por exemplo, há o aumento de um fator de três na dose de amorfização ao aumentarmos a temperatura de irradiação de 210 K para 225 K na curva de 900 keV [001]). Tal comportamento é consistente com a existência de um processo de eliminação dinâmica dos danos de irradiação por um processo térmico, tal como a migração de um defeito específico, ativado a essa temperatura. A temperatura crítica encontrada nas experiências aqui reportadas é similar à temperatura crítica encontrada por Xu *et. al.* [1993].

Podemos também notar que nas irradiações realizadas a 600 keV a dose de amorfização em elétrons/cm<sup>2</sup> é mais alta que a 900 keV. Claramente, há dois processos influenciando a diferença entre as condições graficadas na Figura 3.5, a saber, a taxa de produção de defeitos e a taxa de aniquilação. Tais processos podem ser descritos pela seguinte equação [Motta, 1997] relacionando a acumulação de danos  $D(t)$  com os parâmetros de irradiação:

$$D(t)=[G-A(T)]t \quad , \quad (3.2)$$

onde,  $G$  é a taxa de produção de defeitos em dpa/s,  $A(T)$  é a taxa de aniquilação de defeitos,  $t$  é o tempo de irradiação e  $T$  é a temperatura de irradiação. A taxa de aniquilação de defeitos é dada por

$$A(T)=\sum_i C_i K_i \exp(-E_i/k_B T) \quad , \quad (3.3)$$

onde,  $C_i$  é a concentração do defeito  $i$ ,  $E_i$  é a energia de migração do defeito,  $K_i$  é uma constante relacionada com a eficiência de remoção dos danos de irradiação pelo defeito  $i$ . Supondo, então, dois defeitos independentes, cuja migração é responsável pelos estágios acima, podemos entender a evolução da dose de amorfização como ocorrendo em três estágios. À baixa temperatura,  $G \gg A(T)$ , e  $D(T) \sim G t$ . A uma temperatura mais alta (150–220 K) um defeito torna-se móvel, aumentando  $A(T)$  de zero para um valor abaixo de  $G$ , o que eleva a dose para amorfização mas não a torna impossível. Acima de 220 K, o terceiro estágio, onde  $A(T) > G$  ocorre, quando a acumulação de danos vai a zero e a taxa de criação de danos  $D(t) \rightarrow 0$  para toda irradiação, tornando a amorfização impossível.

Podemos analisar com mais profundidade a questão examinando a taxa de produção de defeitos  $G$ . Esta taxa pode ser escrita de forma mais precisa como

$$D(E)=[\Phi_e \sum_i x_i \sigma_d^i(E, E_d^i) v_i(E)]t(E) \quad , \quad (3.4)$$

onde,  $D(E)$  é a taxa de produção de defeitos na energia  $E$ ,  $\Phi_e$  é o fluxo de elétrons (elétrons/cm<sup>2</sup> s),  $\sigma_d$  é a seção de choque de deslocamento para elétrons com energia  $E$  chocando-se com um sólido de energia de deslocamento  $E_d$ , e  $v_i(E)$  é o número de deslocamentos secundários causados por um deslocamento primário. A estequiometria  $x_i$  é a percentagem de cada átomo no composto. Como se pode notar, a taxa de produção de danos varia com a energia de deslocamento e a energia de deslocamento varia com a direção de irradiação.

Por fim, analisamos a dependência da taxa de deslocamentos necessários para a ocorrência de

amorfização como função da direção cristalina. Vemos que, para mesma temperatura e energia do feixe, a direção [011] mostra-se mais suscetível à amorfização do que a direção [001]. Este fato nos indica fortemente a existência de anisotropia direcional do deslocamento de átomos da rede cristalina. Medidas adicionais e interpretações mais detalhadas são necessárias para indexar completamente outras direções nas amostras utilizadas. No entanto, o aspecto relevante é que existe uma indiscutível diferença entre direções no que se refere à amorfização. Em outros termos, os resultados experimentais mostram que átomos *deslocando-se* segundo diferentes direções cristalinas produzem maior ou menor amorfização. Ora, estes *deslocamentos* são justamente associados a defeitos e os resultados experimentais poderão, então, ser comparados com as simulações que serão descritas nos próximos capítulos.

## Capítulo IV – Técnica de Simulação

### 4.1 Dinâmica Molecular

A dinâmica molecular (MD) é uma técnica de simulação complementar ao método de Monte Carlo (MC). Estas técnicas computacionais buscam descrever os fenômenos físicos em sua essência microscópica. No entanto, cada método possui suas peculiaridades. O método Monte Carlo, em sua versão mais simples, busca calcular uma integral através de um processo de amostragem aleatória. Esta integral pode ser a função de partição de um sistema. Por ser um método estatístico, MC é adequado à investigação das propriedades de equilíbrio do sistema, podendo ser aplicado a sistemas contendo um número muito grande de partículas.

Dinâmica molecular é uma técnica de simulação adequada à descrição de propriedades de equilíbrio e de transporte de um sistema clássico de muitos corpos. Neste caso, clássico significa que os movimentos nucleares das partículas seguem as leis da mecânica clássica. Esta é uma excelente aproximação para uma grande variedade de materiais. Somente quando consideramos movimentos de translação e rotação de átomos leves ou moléculas devemos nos preocupar com efeitos quânticos.

Sob certo ponto de vista, dinâmica molecular é muito similar ao experimento. Quando realizamos um experimento, procedemos da seguinte forma. Preparamos uma amostra e a conectamos ao equipamento de medida (termômetro, espectrômetro, etc.). Normalmente tais equipamentos estão sujeitos a flutuações estatísticas no decorrer da contagem do tempo. Desta forma, uma medida mais longa tende a melhorar a estatística e, assim, melhorar a acurácia do experimento. Em uma simulação MD, seguimos exatamente o mesmo procedimento. Primeiro, preparamos a amostra: selecionamos um sistema modelo contendo  $N$  partículas, e resolvemos as equações de movimento Newtonianas de todas as partículas, até o ponto em que as propriedades do sistema não estejam mais sujeitas a alterações de valor, exceto por pequenas flutuações estatísticas. O sistema chegou ao equilíbrio; a amostra está pronta. A seguir, procedemos à determinação da grandeza medida. É importante lembrar que vários erros que cometemos no procedimento de simulação também são comumente encontrados no procedimento experimental. A saber, preparo incorreto da amostra; tempo de medida muito curto; alguma variação irreversível que possa ocorrer durante o experimento; ou até mesmo, efeitos que não sabíamos presentes no início da medida.

### 4.2 Definições

Consideremos um sistema qualquer contendo  $N$  partículas, a volume  $V$  e energia total  $E$  constantes. A descrição de tal sistema é feita pelo ensemble microcanônico. Para outros ensembles, o método descrito a seguir deve sofrer algumas alterações. O ensemble canônico pode ser descrito

pelo termostato de Andersen [1980] que acopla um banho térmico ao sistema.

Dado o potencial de interação inter-partículas  $U(r_{ij})$  como função da distancia entre elas  $r_{ij}$ , a técnica MD concentra-se na solução do sistema de equações:

$$m_i \frac{dv_i}{dt} = - \sum_{j \neq i} \frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}} \quad (4.1)$$

Em coordenadas cartesianas, o lado direito da equação anterior, que representa a força resultante na partícula  $i$ , pode ser desdobrado nas suas três componentes. No caso do eixo cartesiano  $x$ , temos:

$$f_x(r_{ij}) = - \frac{\partial U(r_{ij})}{\partial x} = - \frac{x}{r} \frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r} \quad (4.2)$$

Equações semelhantes ocorrem para as componentes  $y$  e  $z$ . Utilizando a equação (4.1), calculamos a força em cada partícula do sistema em ciclos sucessivos de tempo. Esta é a base da técnica de MD.

Para obter-se um observável em MD, ou seja, valores para uma variável física, devemos *a priori* saber como expressá-lo em termos das posições e momenta das partículas do sistema. Por exemplo, a definição de temperatura em um sistema clássico de muitos corpos é dado pelo teorema da equipartição da energia sobre todos os seus graus de liberdade. Em particular, a energia cinética de cada grau de liberdade é dada por:

$$\left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (4.3)$$

onde,  $m$  é a massa da partícula,  $v$  é sua velocidade,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura.

Durante a simulação, empregamos a equação acima como uma definição operacional de temperatura. Na prática, medimos a energia cinética total do sistema e dividimos este valor pelo número de graus de liberdade  $N_f$ :

$$T(t) = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2(t)}{k_B N_f} \quad (4.4)$$

A energia cinética total do sistema e as outras quantidades termodinâmicas são sujeitas a flutuações estatísticas no tempo. Portanto, para obter uma boa estimativa da temperatura, devemos tomar a média sobre um número razoável de flutuações. Num sistema em equilíbrio, as flutuações tendem a ser pequenas. Em sistemas fora de equilíbrio, podem surgir flutuações maiores o que dificulta o uso direto da equação (4.4). Para ilustrar, mostramos na Figura 4.1 o comportamento da energia cinética do sistema  $Zr_2Ni$  simulado a 300 K. Vemos claramente um transiente inicial no qual as flutuações são grandes. Mas, com o passar do tempo, as flutuações diminuem e a energia cinética se aproxima de um valor médio ( $t > 2000$  fs na Figura 4.1). A temperatura, por conseguinte, sofre exatamente as mesmas flutuações e posterior estabilização, pois é diretamente proporcional à energia cinética. Assim que o sistema se estabilizar, procedemos à determinação de outras grandezas físicas do sistema nesta temperatura.

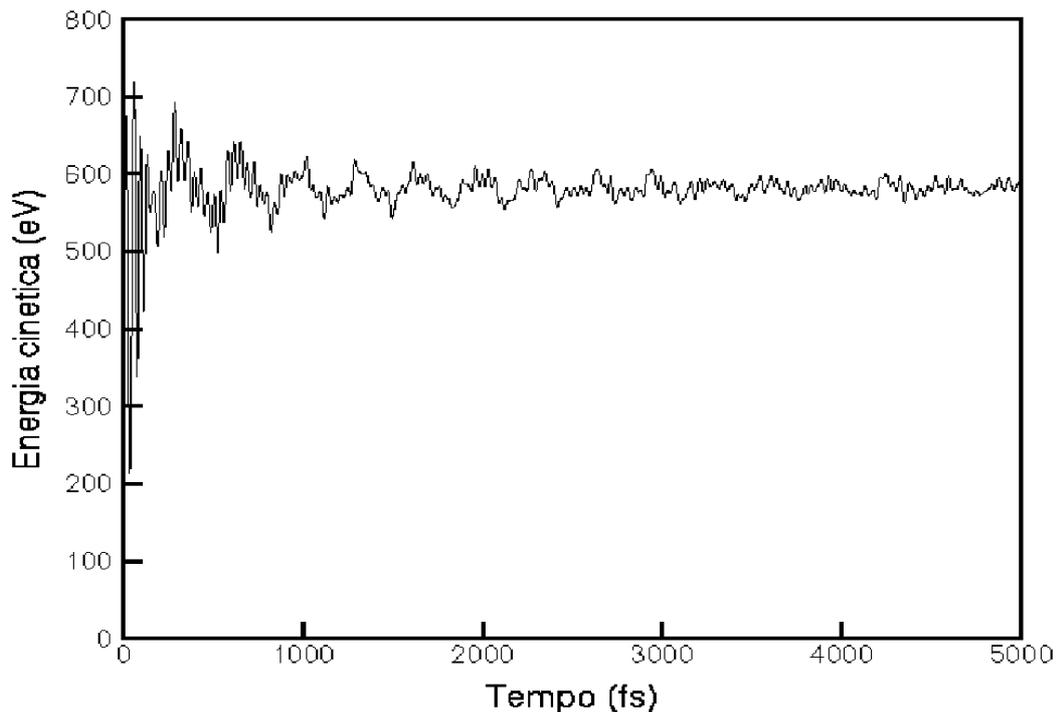


Figura 4.1 – Energia cinética em função do tempo para um cristal perfeito de  $Zr_2Ni$  a 300 K.

Deste modo, uma vez obtida a variável em questão, a qualidade dos resultados da simulação MD é função dos seguintes fatores:

1. Adequação e precisão do potencial empregado: portanto, quanto mais realista for o potencial, mais acurados serão os valores calculados na simulação.
2. Conhecimento da estrutura do material simulado. Durante a simulação o sistema pode vagar pelo espaço de fases e atingir um poço de potencial metaestável. Para assegurar-se que o sistema atingiu o ponto de mínimo global, a configuração inicial do sistema deve ser próxima da configuração de mais baixa energia.
3. Número de partículas no sistema. Este número deve ser o maior possível para que a simulação se aproxime ao máximo de um sistema real que, como se sabe, possui um número de partículas da ordem do número de Avogadro.

Vemos que as propriedades 1 e 2 dependem do modelo empregado na descrição do sistema de interesse. O terceiro item tem como fatores limitantes a quantidade de memória e velocidade da máquina empregada nos cálculos. Por exemplo, um sistema contendo 1 500 átomos consome em torno de 4 Mb de memória e demora aproximadamente 6 minutos para completar a simulação de 2 ps de tempo real num computador Pentium II. Já um sistema contendo 12 000 átomos requer 12 Mb de memória e toma da ordem de 50 minutos para simular 2 ps de tempo real.

## 4.3 Algoritmos e aproximações

### 4.3.1 Passos iniciais

O sistema inicial de qualquer simulação de estado sólido é um cristal perfeito cuja estrutura cristalina deve ser conhecida, ou seja, deve-se tomar por base a sua célula de Wigner–Seitz. Por exemplo, em nosso trabalho os sistemas são ZrNi e Zr<sub>2</sub>Ni, cujas estruturas foram descritas no Capítulo II. A repetição da célula de Wigner–Seitz nas três direções cartesianas irá compor o nosso sistema de simulação.

Uma distribuição de velocidades é aplicada nas partículas do cristal, cuja forma não é crítica, pois, após um certo número de iterações, o cristal tende a atingir uma distribuição de equilíbrio Maxwelliana. A única restrição é que a energia cinética de cada partícula seja compatível com o teorema da equipartição de energia. A temperatura é mantida no valor desejado com o escalonamento de velocidades. Se  $T$  for a temperatura corrente do sistema e  $T_{des}$  a temperatura na qual queremos determinar as grandezas físicas de interesse, podemos ajustar a temperatura instantânea multiplicando todas as velocidades por  $\sqrt{\frac{T_{des}}{T}}$ . O escalonamento é feito apenas nos ciclos iniciais de equilíbrio.

### 4.3.2 Integração das equações de movimento

O cerne da dinâmica molecular é a integração das equações de movimento de cada partícula ao longo do tempo. Vários algoritmos foram escritos com este intuito. O algoritmo mais simples, e frequentemente o melhor, é o chamado algoritmo de Verlet [1967]. Para derivá-lo, iniciamos com a expansão de Taylor das coordenadas  $r$  de uma partícula em torno do tempo  $t$ ,

$$r(t+\Delta t)=r(t)+\dot{r}(t)\Delta t+\frac{1}{2!}\ddot{r}(t)\Delta t^2+\frac{1}{3!}\ddot{\ddot{r}}\Delta t^3+O(\Delta t^4) \quad . \quad (4.5)$$

Esta equação pode ser reescrita em termos da velocidade da partícula  $v(t)$  e a força resultante sobre a mesma  $f(t)$ :

$$r(t+\Delta t)=r(t)+v(t)\Delta t+\frac{f(t)}{2m}\Delta t^2+\frac{1}{3!}\ddot{r}\Delta t^3+O(\Delta t^4) \quad . \quad (4.6)$$

E da mesma forma,

$$r(t-\Delta t)=r(t)-v(t)\Delta t+\frac{f(t)}{2m}\Delta t^2-\frac{1}{3!}\ddot{r}\Delta t^3+O(\Delta t^4) \quad . \quad (4.7)$$

Somando as equações (4.6) e (4.7) obtemos,

$$r(t+\Delta t)+r(t-\Delta t)=2r(t)+\frac{f(t)}{m}\Delta t^2+O(\Delta t^4) \quad . \quad (4.8)$$

Desprezando os termos de quarta ordem em  $\Delta t$ , chegamos a uma expressão aproximada da posição da partícula num tempo posterior  $t + \Delta t$ :

$$r(t+\Delta t)\approx 2r(t)-r(t-\Delta t)+\frac{f(t)}{m}\Delta t^2 \quad . \quad (4.9)$$

Assim que calculamos as novas posições via equação (4.9), podemos descartar posições em tempos  $t - \Delta t$ . As posições atuais tornam-se as velhas posições e as novas posições tornam-se as posições atuais.

É interessante notar que o algoritmo de Verlet não emprega a velocidade da partícula para computar a nova posição. Mas a velocidade pode ser determinada utilizando a diferença das equações (4.6) e (4.7);

$$r(t+\Delta t)-r(t-\Delta t)=2v(t)\Delta t+O(\Delta t^3) \quad , \quad (4.10)$$

ou,

$$v(t)=\frac{r(t+\Delta t)-r(t-\Delta t)}{2\Delta t}+O(\Delta t^2) \quad . \quad (4.11)$$

Esta expressão para a velocidade é acurada apenas na ordem  $(\Delta t)^2$ . Todavia, pode ser empregada no cálculo da temperatura do sistema.

O algoritmo de Verlet possui como principal característica o fato de ser simples e, portanto, rápido. Devido ao fato de ser simples, também requer menos memória. Este é um ponto que atualmente não apresenta mais grandes vantagens, pois qualquer microcomputador de mesa tem memória de sobra para trabalhar com simulações de MD. O algoritmo de Verlet também costuma mostrar boa conservação de energia ao longo do tempo. No entanto, isto somente ocorre quando  $\Delta t$  assume valores muito pequenos. É evidente que, quanto menor  $\Delta t$ , maior é o tempo de processamento para um mesmo valor de tempo total real. Por conseguinte, o aumento da acurácia implica em uma perda de eficiência computacional.

O algoritmo de Verlet requer que  $\Delta t$  seja constante durante o decorrer da simulação. Porém, a variação de  $\Delta t$  no decorrer da simulação pode levar a uma vantajosa economia de tempo de simulação. Em momentos nos quais a força inter-partículas é grande é necessário que  $\Delta t$  seja pequeno, pois as partículas deslocam-se a velocidades altas. Já quando as forças envolvidas são baixas, pode-se empregar ciclos de tempo maiores, pois os deslocamentos são pequenos. Se pudermos ajustar  $\Delta t$  conforme o comportamento do sistema, podemos otimizar o tempo de processamento de forma significativa.

Outra classe de algoritmos de integração das equações de Newton é a dos algoritmos do tipo *preditor-corretor*. Estes algoritmos não necessitam de intervalos de tempo tão pequenos como no algoritmo de Verlet, pois retêm termos de mais alta ordem na expansão de Taylor. Além disto, integradores do tipo preditor-corretor permitem que se use um intervalo de tempo variável [Calder e Bacon, 1993]. Passamos à descrição deste tipo de algoritmos a seguir.

O primeiro passo num algoritmo do tipo preditor–corretor é a estimativa das posições num tempo  $t + \Delta t$  e suas  $n$  derivadas, a partir do conhecimento das posições no tempo  $t$  e suas  $n$  derivadas. Em seguida, calculamos as forças, portanto, as acelerações, nas posições preditas pelo passo anterior. No terceiro passo, corrigimos as posições e suas derivadas, usando as forças recém calculadas. Além disto, com base na discrepância observada, tentamos melhorar nossa estimativa das posições e suas  $n - 1$  derivadas.

Neste trabalho empregamos um algoritmo do tipo Nordsieck [1962] que retém termos de até quinta ordem do intervalo de tempo. Neste caso, a expansão em série de Taylor da posição  $r_i$  de uma partícula fica:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \frac{\partial r_i}{\partial t} \Delta t + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} \Delta t^2 + \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 r_i}{\partial t^3} \Delta t^3 + \frac{1}{4!} \frac{\partial^4 r_i}{\partial t^4} \Delta t^4 + \frac{1}{5!} \frac{\partial^5 r_i}{\partial t^5} \Delta t^5 \quad . \quad (4.12)$$

Para simplificar a notação, definimos

$$\alpha_i \equiv \frac{\partial r_i(t)}{\partial t} \Delta t \quad , \quad (4.13)$$

$$\beta_i \equiv \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 r_i(t)}{\partial t^2} (\Delta t)^2 \quad , \quad (4.14)$$

$$\gamma_i \equiv \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 r_i(t)}{\partial t^3} (\Delta t)^3 \quad , \quad (4.15)$$

$$\delta_i \equiv \frac{1}{4!} \frac{\partial^4 r_i(t)}{\partial t^4} (\Delta t)^4 \quad , \quad (4.16)$$

$$\epsilon_i \equiv \frac{1}{5!} \frac{\partial^5 r_i(t)}{\partial t^5} (\Delta t)^5 \quad . \quad (4.17)$$

Com isto, pode–se escrever o valor predito de  $r_i$  dado pela equação (4.12):

$$r_i^p(t + \Delta t) = r_i(t) + \alpha_i(t) + \beta_i(t) + \gamma_i(t) + \delta_i(t) + \epsilon_i(t) \quad . \quad (4.18)$$

Usando as definições (4.13) a (4.17) na equação (4.18) é fácil mostrar que:

$$\alpha_i^p(t + \Delta t) = \alpha_i(t) + 2\beta_i(t) + 3\gamma_i(t) + 4\delta_i(t) + 5\epsilon_i(t) \quad , \quad (4.19)$$

$$\beta_i^p(t + \Delta t) = \beta_i(t) + 3\gamma_i(t) + 6\delta_i(t) + 10\epsilon_i(t) \quad , \quad (4.20)$$

$$\gamma_i^p(t+\Delta t)=\gamma_i(t)+4\delta_i(t)+10\epsilon_i(t) \quad , \quad (4.21)$$

$$\delta_i^p(t+\Delta t)=\delta_i(t)+5\epsilon_i(t) \quad , \quad (4.22)$$

$$\epsilon_i^p(t+\Delta t)=\epsilon_i(t) \quad . \quad (4.23)$$

As forças no momento  $t + \Delta t$ ,  $f_i(t+\Delta t)$ , são calculadas a partir das posições atômicas preditas  $r_i^p(t+\Delta t)$ . A terceira lei de Newton é invocada para reduzir o tempo de computação pela metade, pois a força que atua no átomo  $i$  devido ao átomo  $j$  é igual e oposta àquela no átomo  $j$  devido ao átomo  $i$ . Tendo calculado  $r_i^p(t+\Delta t)$ , procedemos à determinação das forças corrigidas através da equação (4.14) que pode ser rescrita da seguinte forma:

$$\beta_i^c(t+\Delta t)=\frac{1}{2!} \frac{f_i(t+\Delta t)}{m_i} (\Delta t)^2 \quad . \quad (4.24)$$

A diferença entre as equações (4.20) e (4.24) dá a correção da força,

$$\Delta \beta_i(t+\Delta t)\equiv\beta_i^c(t+\Delta t)-\beta_i^p(t+\Delta t) \quad . \quad (4.25)$$

Rescrevendo a equação acima obtemos a aceleração corrigida,

$$\beta_i^c(t+\Delta t)=\beta_i^p(t+\Delta t)+\Delta \beta_i(t+\Delta t) \quad . \quad (4.26)$$

De forma semelhante, determinamos as outras grandezas corrigidas, começando pelas posições:

$$r_i^c(t+\Delta t)=r_i^p(t+\Delta t)+\frac{3}{16}\Delta \beta_i(t+\Delta t) \quad , \quad (4.27)$$

$$\alpha_i^c(t+\Delta t)=\alpha_i^p(t+\Delta t)+\frac{251}{360}\Delta \beta_i(t+\Delta t) \quad , \quad (4.28)$$

$$\gamma_i^c(t+\Delta t)=\gamma_i^p(t+\Delta t)+\frac{11}{18}\Delta \beta_i(t+\Delta t) \quad , \quad (4.29)$$

$$\delta_i^c(t+\Delta t)=\delta_i^p(t+\Delta t)+\frac{1}{6}\Delta \beta_i(t+\Delta t) \quad , \quad (4.30)$$

$$\epsilon_i^c(t + \Delta t) = \epsilon_i^p(t + \Delta t) + \frac{1}{60} \Delta \beta_i(t + \Delta t) \quad , \quad (4.31)$$

A equação (4.26) pode ser reescrita na forma abaixo, para assemelhar-se mais ao conjunto de equações (4.27)–(4.31):

$$\beta_i^c(t + \Delta t) = \beta_i^p(t + \Delta t) + 1 \Delta \beta_i(t + \Delta t) \quad .$$

Os coeficientes  $\frac{3}{16}$ ,  $\frac{251}{360}$ ,  $\frac{11}{18}$ ,  $\frac{1}{6}$ , e  $\frac{1}{60}$  são tais que possuem o melhor compromisso entre acurácia e estabilidade do algoritmo [Gear, 1971]. Algoritmos em outras ordens de aproximação utilizam diferentes conjuntos de coeficientes.

Em suma, a idéia central de um algoritmo do tipo preditor–corretor é a comparação do valor da força em duas estimativas calculadas em ordens diferentes de precisão; a saber, equação (4.24) que é de ordem  $(\Delta t)^2$ , e a equação (4.20) que é de ordem  $(\Delta t)^5$ . Poderíamos fazer iterações sucessivas num algoritmo preditor–corretor de forma a reduzir as correções dadas pela equação (4.25), e levar a auto–consistência. No entanto, não há muita vantagem em fazê-lo, pois para cada iteração há um cálculo de força. É melhor empregar um intervalo de tempo menor, pois mesmo que levemos o sistema preditor–corretor à convergência, ainda assim não chegamos à trajetória exata do sistema: o erro é de ordem  $n$ , num algoritmo de ordem  $n$ . É por isso que ganhamos mais usando um ciclo de tempo menor do que iterando à convergência para um  $\Delta t$  fixo. Em nossos cálculos usamos  $\Delta t = 2$  fs.

Qualquer que seja a alternativa usada, considerar termos de mais alta ordem na expansão de Taylor acima ou adotar um passo de tempo menor, a precisão dos resultados está diretamente relacionada com o tempo de simulação. Empregando sistemas com números maiores de partículas e executando simulações mais longas, atingimos melhor precisão. Isto implica um tempo maior de processamento. Existem várias técnicas que buscam tornar um código de simulação mais eficiente ao reduzir o tempo de processamento e manter a precisão constante. A seguir, discutimos dois métodos que empregamos em nossas simulações.

### 4.3.3 Raio de corte para os potenciais

Na Figura 4.2 representamos um potencial ligante genérico. Se este potencial for de curto alcance, podemos truncá-lo num determinado ponto, o qual chamamos de raio de corte  $r_c$ . Por definição, a energia potencial neste ponto é desprezível, ou seja,  $U(r_c) \sim 0$ . Partículas separadas por distâncias maiores do que este valor limite são consideradas não–interagentes. Se as partículas estiverem próximas o suficiente, ou seja  $r_{ij} < r_c$ , procedemos ao cálculo da força entre as partículas e a respectiva contribuição à energia potencial. Deve-se ter o cuidado de escolher um raio de corte suficientemente grande para que o valor de  $U(r_c)$  seja realmente desprezível. Se  $U(r_c)$  não for realmente desprezível, uma partícula que cruzar a região  $r \sim r_c$  sofrerá um impulso não–físico. Um potencial que possuir valor não desprezível até uma distância maior que as primeiras camadas de vizinhos também pode ser truncado em um raio de corte pré–determinado, porém requer um

cuidado extra. Deve-se adicionar uma função suave que leve o potencial a zero nas proximidades de  $r_c$ .

Para ilustrar, mencionamos valores típicos que são encontrados na literatura. Sabochick e Lam [1991] mostram que  $r_c \sim 4,9 \text{ \AA}$  para compostos de Cu-Ti, enquanto que Soneda e de la Rubia [1998] empregaram um raio de corte menor para simular um cristal de  $\alpha$ -Fe :  $1,8 \text{ \AA}$ .

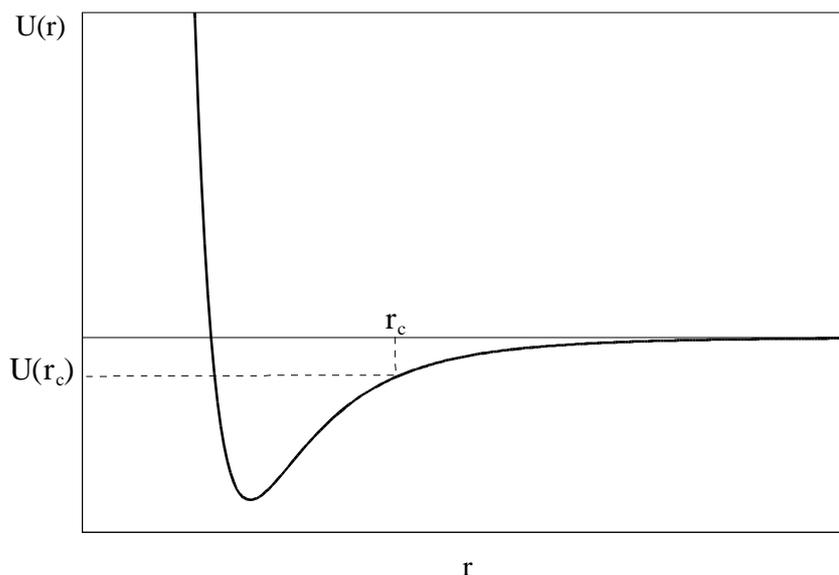


Figura 4.2 – Raio de corte do potencial.

#### 4.3.4 Lista de Verlet

Como vimos anteriormente, a força, dada pela equação (4.24), deve ser calculada a cada ciclo da simulação. Em princípio, isto requer  $N ( N - 1 )$  operações com a função potencial. No entanto, o potencial é truncado a um certo raio de corte  $r_c$ . Como resultado, várias partículas não contribuem para a soma em (4.1). É muito vantajoso, portanto, deixar de fora estas partículas quando calculamos a força na partícula  $i$ . A Figura 4.3 ilustra a técnica desenvolvida por Verlet [1967] que acompanha os vizinhos mais próximos de cada partícula, para os quais  $r_{ij} < r_c$ . Vizinhos que estiverem nesta condição são arrolados em uma lista e são considerados interagentes, enquanto que vizinhos fora dela, ou seja,  $r_{ij} > r_c$ , são não-interagentes. No entanto, existe o problema das partículas que estiverem muito próximas de  $r_c$ . Estas podem ora serem consideradas interagentes, ora não-interagentes. Isto pode introduzir impulsos não-físicos a estas partículas.

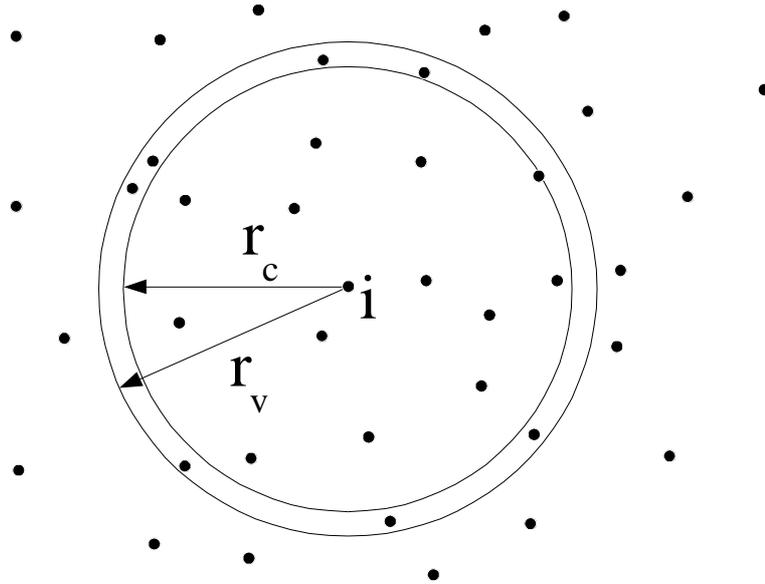


Figura 4.3 – Lista de Verlet.

Para evitar esta instabilidade, um segundo raio de corte  $r_v > r_c$  é introduzido e a lista de vizinhos passa a compreender todas as partículas no interior de  $r_v$ , mesmo que o potencial para distâncias entre  $r_c$  e  $r_v$  seja nulo. A lista deve então ser atualizada em intervalos de tempo compatíveis com os deslocamentos das partículas. O maior deslocamento entre duas atualizações sucessivas da lista não deve ser superior a  $r_v - r_c$ ; logo,

$$r_v - r_c < a v_{rms} \Delta t . \quad (4.32)$$

onde,  $a$  é frequência de atualização da lista e  $v_{rms}$  é a velocidade quadrática média das partículas. A equação (4.3) nos permite fazer uma estimativa da velocidade média das partículas do sistema. Tomemos, por exemplo, um cristal do elemento Fe que se encontra numa coluna central da tabela periódica. À temperatura ambiente, a equação (4.3) prevê uma velocidade da ordem de 2 Å/ps para os átomos de ferro. Intervalos de tempo empregados em simulações de MD são usualmente da ordem de 1 fs. Se a lista de Verlet for atualizada a cada 50 ciclos de tempo, a distância típica percorrida por uma partícula será de 0,1 Å, conforme a equação (4.32). Este valor é aproximadamente 5% de  $r_c$ , de acordo com a seção anterior. Portanto, se estipularmos o valor de  $r_v$  em 10% maior do que  $r_c$ , podemos afirmar que nenhuma partícula desloca-se mais do que  $r_v - r_c$  entre duas atualizações da lista de vizinhos. Uma boa escolha de  $r_v$  e da frequência de atualizações não deve alterar a conservação de energia à medida que transcorre a simulação. Se o raio de corte externo for muito próximo do raio de corte interno, ou se a atualização da lista ocorrer em intervalos muito largos de tempo, a energia não é mais conservada. Portanto, devemos observar o compromisso entre conservação de energia e velocidade de execução do programa.

Se a partícula  $i$  encontra-se na lista de Verlet da partícula  $j$ , quando o programa examinar a lista da partícula  $j$ , a força entre  $i$  e  $j$  será calculada. Ao examinar a lista da partícula  $i$ , o programa deveria encontrar a partícula  $j$  e novamente calcular o valor da força entre  $i$  e  $j$ . Este segundo cálculo da força é redundante, devido à lei de ação e reação. Para economizar tempo de simulação,

criamos a lista de Verlet de cada partícula de forma que quando a partícula  $i$  estiver presente na lista da partícula  $j$ , a partícula  $j$  não é considerada na lista da partícula  $i$ . Com isto, a lista de Verlet fica reduzida à metade.

#### 4.3.5 Condições de contorno periódicas

A solução das equações da seção 4.3.2 para um sistema macroscópico real com  $10^{23}$  partículas é impraticável. Se simularmos um sólido com um número reduzido de partículas, as superfícies externas do sistema passam a exercer papel importante pois o número de partículas na superfície de um sólido tridimensional é proporcional a  $N^{-1/3}$ . Atualmente, as máquinas mais sofisticadas são capazes de trabalhar com quantidades da ordem de milhões de partículas. Claramente, tal número ainda está várias ordens de grandeza aquém do número de Avogadro.

Uma simulação mais realista para um sistema *bulk* necessita de um cristal contendo um número muito grande de átomos nos quais as superfícies sejam desprezíveis em relação ao todo, o que, como já mencionamos no parágrafo anterior, não é possível de ser realizado. Para remediar este problema de um número excessivo de equações as serem integradas, existe um método que define as condições de contorno da célula de simulação de forma a fazer com que a célula esteja cercada de cópias idênticas de si mesma por todos os lados. É o que chamamos de condições de contorno periódicas. A Figura 4.4 ilustra as condições de contorno periódicas. A partícula indicada “enxerga” cada uma das outras partículas do sistema estando elas na mesma célula ou suas imagens mais próximas nas células adjacentes.

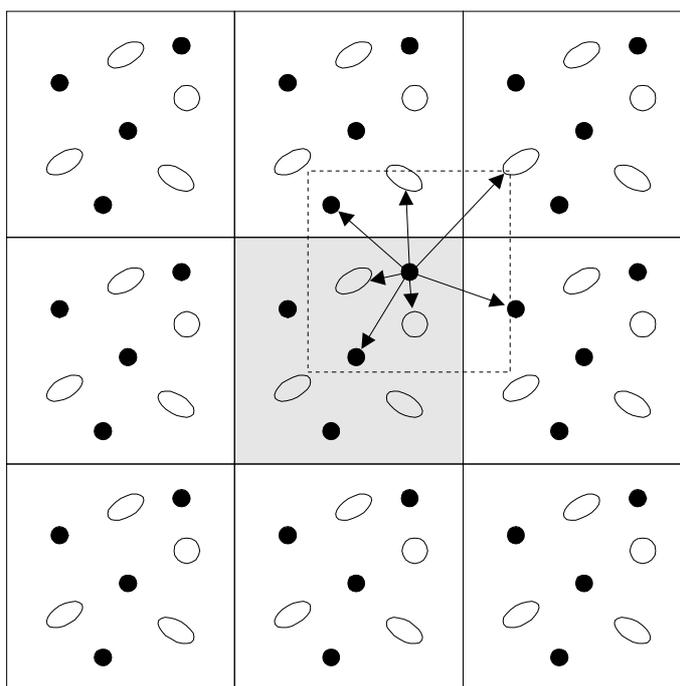


Figura 4.4 – Condições de contorno periódicas.

A formulação de condições de contorno periódicas mostrada acima por si só não possui grande utilidade para potenciais de longo alcance, porque no momento de aplicar em simulações de *bulk* encontramos uma soma infinita de termos, pois temos infinitas imagens de cada partícula. No entanto, esta formulação atinge sua funcionalidade quando utilizamos potenciais de alcance finito,

ou seja, interações de curto alcance, pois, neste caso, o potencial é dado como uma soma finita de termos.

Embora o uso de condições de contorno seja um método surpreendentemente efetivo de simular sistemas em *bulk*, devemos ter em mente que podem surgir relações espúrias que não correspondem ao comportamento verdadeiro do sólido macroscópico. Em particular, uma consequência da periodicidade do sistema modelo é que somente são observadas aquelas flutuações cujo comprimento de onda seja compatível com a rede periódica, ou seja, menor do que o lado da célula de simulação. Na proximidade de uma transição de fase, costumam ser encontradas correlações de longo alcance. Logo, nestes casos, o uso de condições de contorno periódicas deve ser evitado. Como regra geral, o tamanho da célula de simulação deve ter pelo menos o dobro do alcance da interação de mais longo alcance no sistema.

Como outro aspecto com relação ao número de partículas simuladas e às condições de contorno periódicas, cabe observar que a determinação de energias de formação e migração de defeitos pontuais em sólidos não requer uma célula de simulação muito extensa. Uma célula da ordem de 1000 a 2000 átomos mostra-se suficiente, pois os deslocamentos atômicos são restritos às primeiras camadas de vizinhos. No entanto, quando simulamos uma irradiação, que também é nosso objetivo neste trabalho, devemos tomar sérios cuidados com o tamanho da célula primitiva de simulação. Uma partícula recebendo uma certa energia inicial pode deslocar-se de seu sítio de repouso e mesmo arrancar suas vizinhas das posições iniciais. Se a célula de simulação for pequena, a cascata pode propagar-se através da superfície virtual e reentrar pelo lado oposto na célula de simulação. Esta cascata reentrante acaba interagindo com a cascata inicial, falseando os resultados. Sobre este aspecto, mais detalhes serão dados no Capítulo VI. Para energias da ordem de 200 eV empregamos da ordem de 12000 átomos.

Como última observação a respeito de condições de contorno periódicas, vale a pena comentar a frequente idéia errônea de que a fronteira da célula de simulação seja determinante na simulação. Na verdade, a fronteira não influi em nada nos cálculos da mesma forma que a origem da célula também é irrelevante. O que de fato importa é o tamanho e a forma da célula.

## 4.4 Estática Molecular

### 4.4.1 Migração de defeitos na Dinâmica Molecular

O processo de migração de defeitos pontuais está diretamente ligado à energia térmica dos átomos nas vizinhanças do defeito. Devido à esta energia, os átomos encontram-se vibrando em torno de seus sítios de equilíbrio. Ocasionalmente, uma oscilação coincidente dos átomos nas cercanias do defeito pode abrir caminho e permitir que o defeito se desloque pela rede cristalina. A frequência de salto  $\Gamma$  é diretamente proporcional ao número de sítios  $z$  vizinhos ao defeito, à frequência de oscilação  $\nu$  e ainda a um termo do tipo Arrhenius para a energia de ativação do defeito  $E^m$  [Porter e Easterling, 1992]:

$$\Gamma = z \nu e^{-\frac{E^m}{k_B T}} \quad (4.33)$$

Se calcularmos o valor de  $\Gamma$ , podemos estimar o tempo físico de simulação necessário para que ocorra pelo menos um salto de um defeito entre dois sítios cristalinos. A frequência de oscilação pode ser determinada pela aproximação de Einstein que fornece uma boa estimativa para a frequência de oscilação dos átomos em uma rede cristalina qualquer. Neste caso, temos:

$$\nu = \frac{k_B T}{\hbar} . \quad (4.34)$$

Para exemplificar, calcularemos a frequência de salto de uma vacância de Cu num cristal de CuTi, empregando a concentração molar e a energia de formação de vacâncias neste composto, determinadas por Shoemaker *et al.* [1991]:

$$n^v(T=1000 \text{ K}) = 5 \cdot 10^{-6} ,$$

$$E_m^v = 0,19 \text{ eV} .$$

Foi usada a temperatura relativamente alta (1000 K), para que haja uma concentração razoável de lacunas. Este valor de temperatura substituído na equação (4.34) fornece uma frequência de oscilação

$$\nu = 1,4 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} .$$

A lacuna de Cu possui 4 primeiros vizinhos na estrutura tP4, ou seja,  $z = 4$ . A substituição destes valores na equação (4.33) nos dá  $\Gamma = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ ps}^{-1}$ . O inverso de  $\Gamma$  é o tempo necessário para que ocorra um salto. Neste caso,

$$\Gamma^{-1} = 3,5 \cdot 10^3 \text{ ps} .$$

O tempo físico de uma simulação MD é tipicamente de alguns picossegundos a algumas dezenas de picossegundos. Para que um salto ocorresse seria necessário que a simulação se estendesse por um tempo da ordem de  $10^3$  vezes maior, o que é impraticável, devido à limitação de tempo de processamento.

Em suma, se quisermos estudar propriedades de migração de defeitos, como energias envolvidas e caminhos percorridos, devemos buscar uma técnica alternativa que seja viável em termos de tempo de processamento. Esta é a técnica que descreveremos na próxima seção.

#### 4.4.2 Estática Molecular e migração

O método alternativo para estudar saltos atômicos no cristal chama-se estática molecular (MS), também conhecida por minimização de energia. Este método leva em conta apenas a energia potencial do sistema, ou seja, a energia cinética é nula. O sistema é simulado, portanto, a 0 K e os resultados valem estritamente apenas a esta temperatura. O procedimento busca a situação na qual a força resultante em cada partícula seja nula, ou seja, busca o ponto de mínima energia. Aplicações vão de defeitos pontuais a sólidos em *bulk*, passando pela estrutura de superfícies. Existem basicamente duas classificações para os tipos de técnicas de MS.

Os métodos da primeira categoria são comumente chamados de quase-dinâmicos. Neste tipo de método, as equações de Newton são resolvidas de forma semelhante à MD, mas a energia do sistema é retirada de alguma forma específica. Isto pode ser feito simplesmente pela adição de um termo de fricção ao Hamiltoniano [Gibson *et al.* 1960]. O atrito retira o excesso de energia cinética, o que estabiliza o sistema no mínimo local. Estes tipos de método requerem apenas pequenas modificações em um código MD como o descrito nas seções anteriores.

A outra categoria compreende os chamados métodos variacionais, e foi utilizada por nós para investigar os mecanismos de migração. Estes convergem mais rapidamente para uma solução, pois não requerem a solução iterativa das equações de Newton, mas alguma técnica matemática de

minimização de funções. A implementação deste tipo de esquema matemático em um código MD requer mais trabalho que os métodos quase-dinâmicos, mas retribuem o investimento no tempo de processamento. O algoritmo para encontrar os pontos de mínimo de uma função em mais de uma dimensão é descrito a seguir.

Buscamos minimizar o potencial  $U(\mathbf{r}) = U(x, y, z)$ , cujo Hessiano em coordenadas cartesianas é dado pela matriz:

$$HessU = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 U}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} \end{vmatrix} . \quad (4.35)$$

Para um ponto crítico  $\mathbf{r}_0$  temos que:

1. Se  $\frac{\partial^2 U(\mathbf{r}_0)}{\partial x^2} > 0$  e  $\det HessU(\mathbf{r}_0) > 0$ , então  $U(\mathbf{r}_0)$  é ponto de mínimo local, na direção  $x$ .
2. Se  $\frac{\partial^2 U(\mathbf{r}_0)}{\partial x^2} < 0$  e  $\det HessU(\mathbf{r}_0) > 0$ , então  $U(\mathbf{r}_0)$  é ponto de máximo local, na direção  $x$ .
3. Se  $\det HessU(\mathbf{r}_0) < 0$ , então  $U(\mathbf{r}_0)$  é ponto de sela.
4. Se  $\det HessU(\mathbf{r}_0) = 0$ , não se pode afirmar nada sobre o ponto crítico.

Para determinar o ponto crítico no método de Newton, inicia-se com uma certa configuração constituída do conjunto das posições de todas partículas do sistema. Usando-se a relação de recorrência

$$\mathbf{r}_{m+1} = \mathbf{r}_m - [HessU(\mathbf{r}_m)]^{-1} \nabla U(\mathbf{r}_m) , \quad (4.36)$$

e se a condição 1 acima for satisfeita, atingimos o ponto de mínimo do sistema. Em geral, umas poucas iterações são necessárias para que  $\mathbf{r}$  convirja para o ponto crítico. Neste ponto, podemos dizer que o sistema foi minimizado.

#### 4.4.3 Migração de vacâncias

O movimento de uma vacância pode ser visto como o movimento de um átomo no sentido contrário. Em algum ponto intermediário do caminho a energia total do sistema exibe um ponto de máximo. Esta barreira de energia a ser vencida para que a migração ocorra é chamada de ponto de sela ou energia de ativação.

O procedimento que utilizamos consiste em forçar um átomo a se deslocar na direção de um sítio vizinho que esteja vazio. Este movimento é realizado em uma série de pequenos passos. Em cada um desses passos o átomo migrante é mantido fixo, enquanto todos os átomos ao redor têm

sua energia minimizada, através da técnica mencionada na seção (4.4.2). Definimos uma coordenada de reação  $\eta$ , sendo  $\eta = -1$  quando o átomo está no ponto inicial,  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1$ , e  $\eta = 1$  para o ponto final,  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2$ . Um ponto qualquer no meio do caminho é especificado por:

$$\mathbf{r}(\eta) = \frac{\mathbf{r}_1}{2} + \eta \left( \frac{\mathbf{r}_1}{2} - \mathbf{r}_2 \right) \quad (4.37)$$

No ponto  $\mathbf{r}(\eta)$ , o átomo *migrante* é confinado ao plano normal a  $(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$  enquanto os átomos vizinhos são relaxados. O mapeamento da barreira de energia de migração  $E(\eta)$  é então obtido pela repetição do cálculo para diferentes valores de  $\eta$ , e o valor mais alto é tomado como a energia de ativação de migração  $E_m^v$ . Na Figura 4.5 mostramos uma curva que ilustra o processo. Neste caso, uma vacância de Ni foi deslocada na direção [025] em um cristal de ZrNi. Em  $\eta = 0$  a vacância encontra-se em seu sítio de repouso inicial. Como a energia potencial possui uma constante arbitrária em sua definição, determinamos que a energia potencial do cristal é nula nesta situação inicial. À medida que deslocamos a vacância na direção [025] a energia aumenta até atingir o máximo em  $\eta = 0$ . A partir deste ponto a energia passa a diminuir. Como era de se esperar, a energia em  $\eta = 1$  é igual à energia inicial.

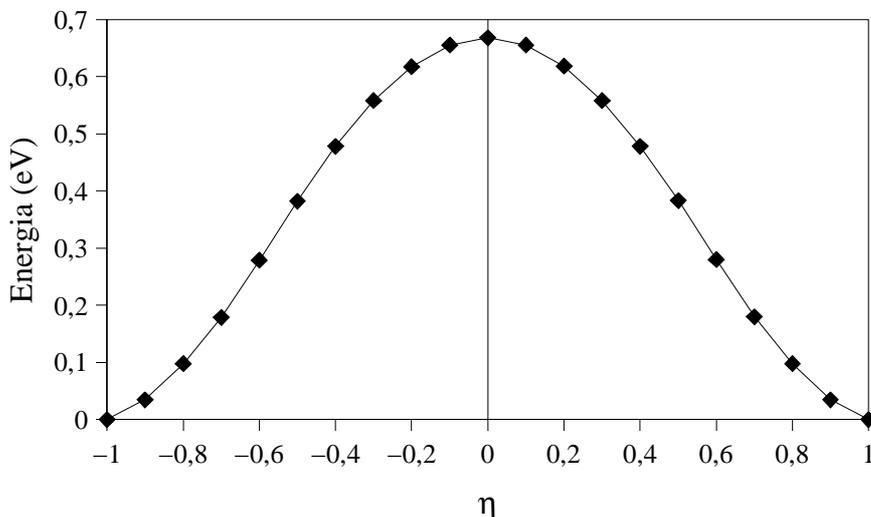


Figura 4.5 Vacância de Ni migrando na direção [025] em ZrNi.

## 4.5 Defeitos Pontuais

### 4.5.1 Definições

Defeitos pontuais podem ser: lacuna ou vacância (sítio cristalino sem o respectivo átomo); intersticial (átomo extra que se acomoda entre os sítios cristalinos); anti-sítio (sítio cristalino do tipo A ocupado por um átomo do tipo B); par anti-sítio (sítio do tipo A ocupado por átomo do tipo B, mais sítio do tipo B ocupado por átomo do tipo A); par de Frenkel (lacuna mais intersticial); par de Schottky (vacância em ambas sub-redes). Naturalmente, defeitos do tipo anti-sítio ou par de Schottky ocorrem apenas em compostos com ao menos dois elementos, ao passo que lacunas, intersticiais e pares de Frenkel podem ocorrer em qualquer composto, inclusive cristais puros.

Tendo-se à mão um cristal perfeito do composto a ser simulado, pode-se proceder à criação de defeitos no intuito de investigar suas energias de formação. Uma vacância pode ser criada apenas removendo um átomo da sub-rede desejada e adicionando-se este átomo na superfície do cristal, enquanto que um intersticial pode ser criado retirando um átomo da superfície do cristal e adicionando-o em uma posição aleatória no interior do cristal. Defeitos tipo pares de Frenkel são criados retirando-se um átomo de sua posição cristalina e o recolocando em algum outro ponto do cristal, formando um par intersticial-vacância. Defeitos chamados de anti-sítio são criados apenas convertendo um dado átomo de um tipo para a outra espécie atômica, sem deslocá-lo de sua sub-rede.

Após a criação do defeito faz-se necessário relaxar a rede cristalina para que esta atinja a configuração de mais baixa energia livre. Em geral, são necessários até 10000 ciclos de tempo para que a relaxação ocorra. No caso de intersticiais recomenda-se um *cozimento simulado* para atingir a configuração de mais baixa energia. Em nosso caso, criamos o intersticial num cristal perfeito a uma temperatura de 800 K. Em seguida, resfriamos o sistema em passos de 100 K até a temperatura nula. Este procedimento garante que o átomo tenha liberdade suficiente para buscar o ponto de mínima energia durante a simulação antes de ser congelado na configuração mais estável.

A utilização de condições de contorno periódicas traz uma dificuldade quando da criação de defeitos do tipo vacância: não existe superfície livre onde reposicionar o átomo retirado de seu sítio cristalino. De forma semelhante para o intersticial, pois não há superfície que forneça o átomo extra. No caso de substâncias puras, este fato não representa maior problema. No entanto, no caso de compostos binários, a criação destes defeitos ocasiona a variação de estequiometria. A variação na estequiometria, por sua vez, implica no surgimento de um potencial químico não nulo [Welch *et al.*, 1984]. Este potencial é adicionado à energia total do cristal de forma que não basta simplesmente subtrair os valores de energia do cristal antes e depois da criação do defeito para determinar a energia efetiva de formação do defeito. É necessário empregar um método mais sofisticado, como discutido a seguir.

### 4.5.2 Energia efetiva de formação de defeitos pontuais

Como queremos tratar um sistema com variação do número de partículas, o ensemble grão-canônico apresenta-se adequado para a situação. Na literatura [Siegel, 1982] está descrito um método para determinar a energia efetiva de formação de defeitos em um composto ordenado do tipo  $A_zB_y$ . Naquele método, o potencial grão-canônico é minimizado em relação às concentrações de defeitos, o que fornece a concentração como função da temperatura. Através de uma relação de Arrhenius determina-se a energia efetiva de formação de cada tipo de defeito.

No entanto, o método de Siegel limita-se a considerar apenas a presença de anti-sítios e lacunas. Intersticiais não são levados em conta. Esta é uma boa aproximação, pois cristais em equilíbrio térmico possuem uma concentração de vacâncias que pode chegar a ser algumas ordens de grandeza maior do que a concentração de lacunas. Mas, mesmo assim, intersticiais existem. No intuito de suprir este hiato no estudo de defeitos pontuais, desenvolvemos uma extensão ao método de Siegel, que passa a incluir, além das vacâncias e anti-sítios, a presença de intersticiais.

#### 4.5.3 O método de cálculo da energia efetiva de formação de defeitos pontuais em um composto $A_xB_y$ incluindo intersticiais

Qualquer alteração na composição química do material ocasiona uma variação da energia total do sistema. Essa diferença constitui-se de duas contribuições: a energia de formação do defeito e a variação na energia livre de Gibbs devido ao potencial químico. O potencial químico de A é definido como a variação na energia livre de Gibbs,  $G$ , com respeito à fração molar do elemento A,  $n_A$ , mantendo constantes temperatura  $T$ , pressão  $P$ , e fração molar do elemento B,  $n_B$ :

$$\mu_A = \left. \frac{\partial G}{\partial n_A} \right|_{P, T, n_B} \quad (4.38)$$

Para determinar a energia de formação efetiva  $E_f$  do defeito tipo  $j$  é preciso calcular sua concentração  $n_j$  como função da temperatura.  $E_f$  é determinada a partir da inclinação do gráfico de Arrhenius:

$$E_f^j = -k_B \frac{d[\ln(n^j)]}{d[T^{-1}]} \quad (4.39)$$

onde,  $j$  é o tipo de defeito ( $i$  para intersticial e  $v$  para vacância). A energia de formação do defeito poderia ser dependente de temperatura. No entanto, este efeito é muito fraco e será considerado desprezível: em consequência, o gráfico de Arrhenius é uma reta. A validade desta suposição será verificada mais tarde.

A concentração  $n^j$  é obtida da solução numérica de um sistema não-linear de equações. A energia total  $U$  de um sistema contendo  $N_S$  sítios atômicos é dada pela energia do cristal perfeito  $U_0$ , somada à contribuição dos diferentes defeitos (assumindo que suas concentrações são baixas o suficiente para desconsiderar interações entre eles):

$$\frac{U}{N_S} = \frac{U_0}{N_S} + n_A^v H_A^v + n_B^v H_B^v + n_A^a H_A^a + n_B^a H_B^a + n_A^i H_A^i + n_B^i H_B^i \quad (4.40)$$

onde,  $n_A^j$  ( $n_B^j$ ) é a fração atômica do defeito  $j$  ( $v, i, a$  para vacância, intersticial e defeito anti-sítio, respectivamente) na sub-rede A (respectivamente, na sub-rede B), e  $H_A^j$  ( $H_B^j$ ) é a diferença de energia entre o cristal perfeito e o contendo o defeito  $j$  na sub-rede A (respectivamente, na sub-rede B).

A introdução de defeitos aumenta a entropia configuracional que é dada por:

$$\frac{S}{N_S} = m_A \left[ s\left(\frac{n_B^a}{m_A}\right) + s\left(\frac{n_A^v}{m_A}\right) + s\left(\frac{n_A^i}{m_A}\right) \right] + m_B \left[ s\left(\frac{n_A^a}{m_B}\right) + s\left(\frac{n_B^v}{m_B}\right) + s\left(\frac{n_B^i}{m_B}\right) \right] \quad (4.41)$$

onde,

$$m_A = \frac{z}{z+y} ; \quad (4.42)$$

$$m_B = 1 - m_A ; \quad (4.43)$$

e,

$$s(x) = -k_B [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)] \quad . \quad (4.44)$$

A fração de átomos do tipo A é dada pela sua concentração no cristal perfeito  $m_A$ , subtraídas a concentração de sítios vagos na sub-rede A,  $n_A^v$ , a concentração sítios A ocupados por átomos da espécie inversa,  $n_B^a$ , mais a concentração de átomos A nos sítios opostos da sub-rede,  $n_A^a$ , e a concentração de átomos A ocupando posições intersticiais,  $n_A^i$ :

$$n_A = m_A - n_A^v + n_A^a - n_B^a + n_A^i \quad . \quad (4.45)$$

O potencial grão-canônico para um sistema binário é dado por:

$$\phi = U - k_B T S - \mu_A N_A - \mu_B N_B \quad . \quad (4.46)$$

Inserindo as equações (4.40) e (4.41) em (4.46) e minimizando com respeito a  $n_A^j, n_B^j$ , chegamos às seguintes expressões para a concentração de cada tipo de defeito:

$$n_A^v = \frac{m_A}{1 + \exp[(H_A^v + \mu_A)/k_B T]} \quad , \quad (4.47)$$

$$n_A^a = \frac{m_B}{1 + \exp[(H_A^a + \mu_B - \mu_A)/k_B T]} \quad , \quad (4.48)$$

$$n_A^i = \frac{m_A}{1 + \exp[(H_A^i - \mu_A)/k_B T]} \quad . \quad (4.49)$$

As equações (4.47), (4.48) e (4.49) têm seus respectivos pares para a outra sub-rede simplesmente trocando A por B, assim como a equação (4.45). O conjunto final de 10 equações a ser resolvido consiste das equações (4.42), (4.45), (4.46), (4.47), (4.48), (4.49) e as contrapartidas das equações (4.45), (4.47), (4.48) e (4.49) para as variáveis  $n_A^v, n_A^a, n_A^i, n_B^v, n_B^a, n_B^i, N_A, N_B, \mu_A$  e  $\mu_B$ . A temperatura é parâmetro.

O método descrito de Siegel, que não considera intersticiais, é apenas um caso particular do que acabamos de analisar. Para recuperar o método antigo basta fazer as seguintes alterações: nas equações (4.40), (4.41) e (4.45) iguala-se a zero os termos com sub-índice  $i$ ; e a equação (4.49)

obviamente não existe.

#### 4.5.4 Concentração de equilíbrio de defeitos

Na sub-seção anterior, descrevemos um método para a obtenção da energia efetiva de formação de defeitos em compostos binários. Este método supõe que exista uma concentração de defeitos de equilíbrio como função da temperatura, dada pelas equações (4.47) a (4.49). Isto é um fenômeno conhecido e pode ser entendido em termos da energia livre de Gibbs que é dada por:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (4.50)$$

A energia livre de um cristal depende da concentração de defeitos. Supomos que a concentração de um determinado defeito  $n^j$ , é pequena o suficiente para ignorarmos interações interdefeitos. Esta suposição é totalmente plausível, se analisarmos as figuras anteriores de concentração de defeitos em função da temperatura. Desta forma, podemos assumir que a variação de entalpia do cristal devido à criação de defeitos é dada aproximadamente por:

$$\Delta H \simeq \Delta H^j n^j, \quad (4.51)$$

onde,  $\Delta H^j$  é o aumento na entalpia por defeito criado.

Existem duas contribuições à variação da entropia ao se adicionar defeitos ao cristal. A menor contribuição é devida às mudanças nas frequências vibracionais dos átomos em torno do defeito. A contribuição maior deve-se à entropia configuracional dada pela equação (4.44). Com estes dois termos, podemos escrever o termo de entropia:

$$\Delta S = n^j \Delta S^j - k_B [n^j \ln n^j + (1 - n^j) \ln (1 - n^j)] \quad (4.52)$$

Substituindo (4.51) e (4.52) em (4.50), obtemos a variação da energia livre de Gibbs do cristal contendo defeitos:

$$\Delta G = \Delta H^j n^j - T n^j \Delta S^j + k_B T [n^j \ln n^j + (1 - n^j) \ln (1 - n^j)] \quad (4.53)$$

Na Figura 4.6 representamos as contribuições à energia livre de Gibbs devido à presença de defeitos no cristal. Vemos que, para concentrações próximas de zero, o termo dominante é o termo de entropia. Mas, à medida que aumentamos a concentração, o termo de linear  $\Delta H^j n^j$  domina e a curva resultante para  $\Delta G$  apresenta um mínimo em  $n^j_{eq}$ . A minimização de (4.53) mais a aproximação  $n^j \ll 1$ , nos dá o valor da concentração de equilíbrio de defeitos para determinada temperatura.

$$n^j = \exp\left[\frac{\Delta S^j}{k_B}\right] \exp\left[-\frac{\Delta H^j}{k_B T}\right] \quad (4.54)$$

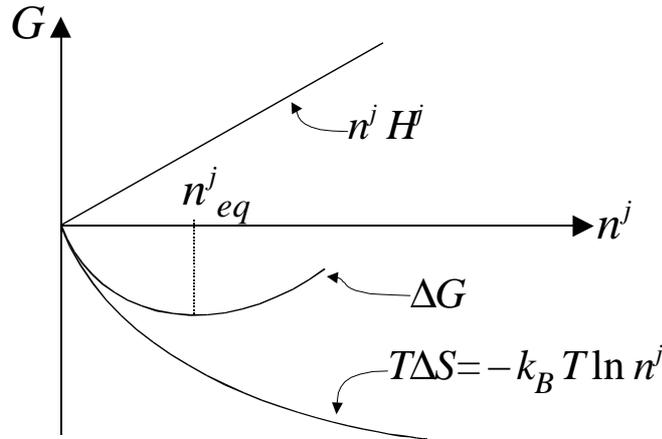


Figura 4.6 – Energia livre de Gibbs e a concentração de defeitos.

#### 4.6 Potenciais de Interação

A descrição do papel desempenhado pelos elétrons nas interações que mantêm coesos os metais têm sido objeto de muito estudo nos cem últimos anos. Drude foi um dos pioneiros neste campo ao propor a hipótese de que metais contêm elétrons livres em equilíbrio térmico com os átomos do sólido. Esta proposta sofreu vários estágios de detalhamento e descrição de primeiros princípios, dentro da mecânica quântica, e ainda se mantém como a pedra angular da teoria de metais, apesar de desconsiderar as interações entre elétrons. As equações de Hartree–Fock foram um passo importante para suprir esta deficiência do modelo de Drude, pois introduzem um termo chamado de *interação de troca* que provém do aspecto quântico dos elétrons. No entanto, tais equações possuem considerável dificuldade de tratamento matemático, o que requer o uso de algum tipo de aproximação. Uma opção é o modelo de Thomas–Fermi em que se associa aos elétrons uma densidade espacial  $\rho(\mathbf{r})$ . Neste modelo haveria um rearranjo de carga eletrônica de forma a causar uma blindagem dos caroços atômicos. Hohenberg e Kohn [1964] provaram que existe uma forma funcional  $\mathcal{F}$  que se aplica a todos sistemas eletrônicos em seu estado fundamental e relaciona a densidade eletrônica com a energia do sistema, ou seja,

$$\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] \equiv \langle \Psi | (T+U) | \Psi \rangle, \quad (4.55)$$

onde,  $T$  e  $U$  são respectivamente os operadores de energia cinética e energia potencial aplicados no autoestado eletrônico  $\Psi$ . Este funcional apesar de ser universal para qualquer material onde se encontrem os elétrons, não tem forma conhecida.

Stott e Zaremba [1980] provaram que a energia necessária para inserir um íon em um sistema eletrônico hospedeiro é o valor do funcional  $\mathcal{F}$  da densidade eletrônica sem a impureza:

$$E = \mathcal{F}_{Z,R}[\rho_h(\mathbf{r})], \quad (4.56)$$

onde  $\rho_h(\mathbf{r})$  é a densidade eletrônica não perturbada e  $Z$  e  $R$  são o tipo e a posição da impureza.

O sistema hospedeiro pode ser o interior de um metal, uma superfície metálica ou mesmo uma molécula. O átomo de impureza é chamado de *quase-átomo* e compreende o caroço iônico mais sua nuvem eletrônica que sofre uma polarização decorrente do ambiente em que a impureza se encontra imersa. O quase-átomo é um objeto compacto e eletricamente neutro. Sua energia de imersão  $E$  depende apenas da densidade eletrônica do meio hospedeiro nas proximidades da impureza, o que sugere a utilização da aproximação de densidade local. Estas curvas de energia  $F$  são calculadas apenas uma vez para cada espécie atômica e podem ser transpostas para qualquer ambiente de imersão, o que torna necessário apenas conhecer a densidade eletrônica nas proximidades da impureza. Na Figura 4.7 mostramos algumas curvas representando a energia de imersão para alguns elementos da tabela periódica. Claramente nota-se uma distinção no comportamento das curvas para gases nobres em relação aos outros elementos. A energia de imersão para gases nobres cresce linearmente com a densidade eletrônica, o que reflete o fato de os gases nobres interagirem repulsivamente com qualquer hospedeiro. Este comportamento linear é típico de interações de pares. Para outros átomos notamos uma dependência não linear, o que indica um potencial de interação de vários corpos e reflete a reatividade química dos átomos com camadas semi-preenchidas. Esta não linearidade é devida à transferência de elétrons da nuvem eletrônica para o nível de afinidade do átomo e a subsequente blindagem dos elétrons mais internos. O resultado é um ganho de energia que implica na atração do átomo impureza com o meio eletrônico. Já o ponto de mínimo corresponde à energia de ligação do átomo em questão. Puska *et al.* [1981] compararam estes mínimos com valores experimentais e observaram que a correlação é boa para metais ou elementos fortemente eletronegativos.

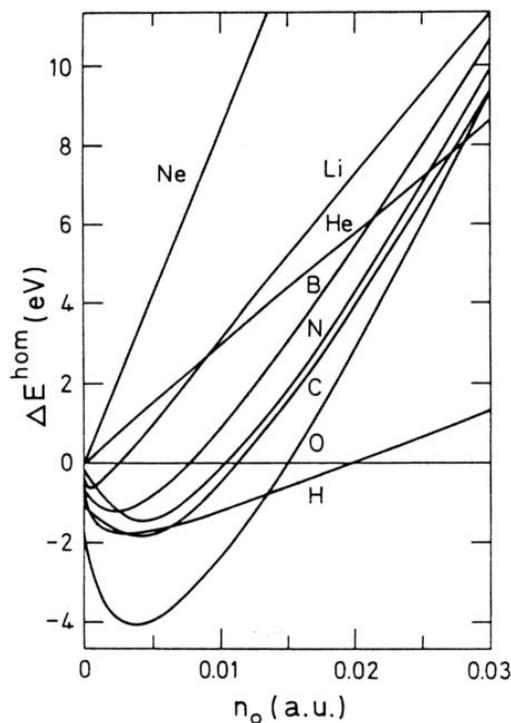


Figura 4.7 – Energia de imersão como função da densidade eletrônica para várias espécies atômicas [Nørskov, 1982].

## 4.7 O modelo do átomo imerso

O modelo do quase-átomo descrito acima pode ser estendido para descrever outros sistemas físicos além de uma simples impureza imersa em uma certa densidade eletrônica. Daw e Baskes [1983] generalizaram estas idéias para tratar todos os átomos de uma forma unificada. No modelo do átomo imerso (EAM) \* cada átomo do sistema é tratado como se fosse um átomo de impureza embebido pelos outros átomos restantes. É importante considerar que átomos próximos a defeitos cristalinos são banhados por uma densidade eletrônica diferente da sentida pelos outros átomos de regiões perfeitamente cristalinas.

A energia total  $E_{tot}$  do sistema é dada pela soma das energias de imersão  $F_i$  de cada átomo  $i$  na posição  $r_i$ :

$$E_{tot} = \sum_i F_i(\rho_{h,i}) \quad (4.57)$$

Nesta equação, cada átomo sofre a ação de um gás eletrônico localmente uniforme e a energia de imersão é a diferença entre a soma das energias do átomo imerso e da matriz separados e a energia do sistema composto pelo átomo imerso no hospedeiro. Se ignorarmos efeitos de relaxação estrutural, a energia necessária para remover um átomo de um sólido, deixando uma vacância em sua posição é dada simplesmente por:

$$E_v = \mathcal{F}_{\text{átomo}}[\rho_{\text{sólido}}(\mathbf{r})] \quad (4.58)$$

onde, “sólido” inclui a vacância. Também deve ser verdade que a mesma energia deve ser obtida se considerarmos o sólido contendo a vacância como a impureza e o átomo como hospedeiro, ou seja,

$$E_v = \mathcal{F}_{\text{sólido}}[\rho_{\text{átomo}}(\mathbf{r})] \quad (4.59)$$

Por outro lado, a equação (4.57) prescreve que a energia para remover um átomo do sólido é dada por:

$$E_v = \sum_i [F_i(\rho'_i) - F_i(\rho_i)] \quad (4.60)$$

onde, a soma é sobre todos os átomos com exceção do removido e  $\rho'_i$  é a densidade no átomo  $i$  no sólido contendo a lacuna. Obviamente, as equações (4.58) a (4.60) devem ser iguais. Vemos que a relação entre a forma funcional  $\mathcal{F}$  e a função de imersão  $F$  não é trivial. A equação (4.57) assume uma uniformidade completa do gás eletrônico e das cargas positivas representadas pelos caroços iônicos. A correção para a não uniformidade da distribuição de cargas é obtida pelo acréscimo de um termo que representa a repulsão entre os íons da rede. Assume-se que esta interação seja de curto alcance. A energia total passa então a ser:

$$E_{tot} = \sum_i F_i(\rho_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_{ij(i \neq j)} \phi_{ij}(R_{ij}) \quad (4.61)$$

---

\* Embedded Atom Model

onde,  $\phi_{ij}$  é o potencial de pares de curto alcance, e  $R_{ij}$  é a distância entre os átomos  $i$  e  $j$ . Podemos ainda assumir que a densidade do hospedeiro  $\rho_{h,i}$  é aproximada por uma soma de densidades atômicas  $\rho^a$  dos constituintes, ou seja,

$$\rho_{h,i} = \sum_{j \neq i} \rho_j^a(r_{ij}) \quad . \quad (4.62)$$

Com isto, a energia total do sistema é simplesmente uma função das posições atômicas do sistema.

A partir da equação (4.61), conhecendo-se as funções  $F$  e  $\phi$ , podemos calcular as propriedades do estado fundamental do sistema tais como parâmetros de rede, constantes elásticas, energia de sublimação e energia de formação de vacâncias. O caminho inverso também pode ser percorrido, isto é, a partir de valores experimentais das propriedades físicas do sistema em questão pode-se determinar as formas de  $F$  e  $\phi$ . Este procedimento compreende o uso de técnicas numéricas de ajuste de curvas. Daw e Baskes [1984] apresentam uma discussão sobre a determinação destas funções para os metais puros. Ligas devem receber um tratamento levemente diferenciado, como será discutido abaixo. Naquele trabalho, os autores determinaram os valores de  $F$  e  $\phi$  para cinco valores diferentes de  $\rho$  e  $R$ , respectivamente. Para valores intermediários uma simples interpolação do tipo *spline* cúbica foi adotada.

No presente trabalho, utilizamos os potenciais determinados por Devanathan *et al.* [1993] para simular os compostos de Zr–Ni, usando o método de Daw e Baskes. A densidade eletrônica na posição onde se localiza o átomo  $i$  é dada pela soma das contribuições das densidades eletrônicas de cada um dos  $j$  vizinhos de  $i$ :

$$\rho_{h,i} = \sum_{j \neq i} \rho_j^a(r_{ij}) = \sum_{j \neq i} \rho_{e,m} \exp[-\beta_m (r_{ij}/r_{e,mm} - 1)] \quad , \quad (4.63)$$

onde,  $\rho_{e,m}$  e  $r_{e,km}$  são parâmetros ajustáveis que correspondem à densidade de equilíbrio e à distância interatômica de equilíbrio. Seus valores encontram-se listados na Tabela 4.1. Os índices  $k$  e  $m$  referem-se à espécie atômica e  $r_{ij}$  é a distância entre os átomos, respectivamente. O potencial repulsivo é dado pela equação:

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = \phi_{e,km} \exp[-\gamma_{km} (r_{ij}/r_{e,km} - 1)] [\exp[-\lambda_{km} (r_{ij}/r_{e,km} - 1)] - \kappa_{km}] \quad . \quad (4.64)$$

Os parâmetros ajustáveis  $\phi_{e,km}$ ,  $\gamma_{km}$ ,  $r_{e,km}$ ,  $\lambda_{km}$ ,  $\kappa_{km}$ , estão listados na Tabela 4.1. O parâmetro  $\phi_{e,km}$  é a energia de interação entre dois átomos separados por uma distância de equilíbrio  $r_{e,km}$ . Os parâmetros  $\gamma_{km}$ ,  $\lambda_{km}$  e  $\kappa_{km}$ , são ajustáveis, conforme o material em questão. O erro associado com o ajuste dos parâmetros foi da ordem de 10%. Vimos na Seção 4.3.3 a necessidade do uso de um raio de corte para o potencial. Definimos, portanto, um raio de corte parametrizado pela distância interatômica de equilíbrio, ou seja,  $r_{c,km} = s_{c,km} r_{e,km}$ . A constante  $s$  é dada na Tabela 4.1. No entanto, o simples corte do potencial em  $r_c$  pode levar a instabilidades numéricas, tornando-se necessário que o potencial seja levado a zero de uma forma suave. Com efeito, devemos redefinir o potencial dado por (4.64) da seguinte forma:

$$\phi_{km}^{eff}(r) = \phi_{km}(r) - \phi_{km}(r_{c,km}) + \frac{r_{c,km}}{20} [1 - (r/r_{c,km})^{20}] \frac{d}{dr} \phi_{km}(r=r_{c,km}) \quad (4.65)$$

Tabela 4.1 – Parâmetros ajustáveis do potenciais para Ni, Zr e Zr–Ni [Devanathan *et al.*, 1993]

k, m =	Ni	Zr	Zr–Ni
$r_{e,km}$ (Å)	2,4989	3,231	2,62
$s_{c,km}$	1,933	1,6247	1,634
$\beta_k$	5,851291	6,0	1,0
$\phi_{e,km}$ (eV)	1,396287	0,67107	0,682967
$\gamma_{km}$	0,6	7,9185	0,36
$\lambda_{km}$	5,574038	0,0	5,117182
$\kappa_{km}$	0,763544	0,0	1,431682
$E_{c,k}$ (eV)	4,45	6,25	
$\alpha_k$	4,983	4,553	
$h_k$	3,2	3,35	

Rose *et al.* [1984] mostraram que, na ausência de transições de fases, existe uma equação de estados universal para metais que relaciona a energia do sistema  $E$  como função da distância interatômica  $r'$  :

$$E(r') = -E_c [1 + \alpha (r'/r_e - 1)] e^{-\alpha(r'/r_e - 1)}, \quad (4.66)$$

onde  $E_c$  é a energia de coesão em equilíbrio, e  $\alpha = 3 \sqrt{\frac{\Omega_e B}{E_c}}$ , sendo  $\Omega_e$  o volume atômico em

equilíbrio e  $B$  o módulo de *bulk*. A equação (4.66) aplica-se tanto a metais puros quanto a ligas. É interessante que, ao variarmos  $r'$ , comprimimos ou distendemos o sólido, ou seja, variamos sua densidade e obtemos a energia total do sistema. É evidente a semelhança entre a energia de imersão  $F$  discutida anteriormente e a equação (4.66). Com efeito, Oh e Johnson [1988] lançaram mão desta semelhança e determinaram a função energia de imersão que pode ser empregada no caso de ligas.

Toma-se inicialmente um cristal com um parâmetro de rede  $r'$  muito grande, de forma que a densidade eletrônica em qualquer ponto do sólido seja próxima de zero. Em seguida, escolhe-se um átomo qualquer localizado no centro do cristal e calcula-se naquele ponto:

1. a densidade eletrônica, usando (4.63);
2. a energia potencial repulsiva, usando (4.65);
3. a energia total do sistema, usando (4.66).

Subtraindo a energia potencial repulsiva da energia total obtemos a energia associada à densidade eletrônica no átomo central, que nada mais é do que  $F(\rho(r'))$ . A seguir, redefinimos  $r'$  com um valor um pouco menor, ou seja, aumentamos a densidade do sólido e repetimos os passos 1 a 3. Procedendo desta forma, montamos uma tabela com três colunas:  $r'$ ,  $\rho(r')$  e  $F(\rho(r'))$ . Pontos intermediários são calculados por meio de uma interpolação do tipo *spline* cúbica.

No entanto, Oh e Johnson [1988] mostraram que para densidades maiores que  $2\rho_e$  ( $\rho_e$  é a densidade num cristal perfeito com parâmetro de rede  $r_e$ ), a derivada segunda da equação (4.66) é negativa, o que discorda das curvas de energia de imersão mostradas na Figura 4.7. A solução foi redefinir a equação (4.65) acrescentando um parâmetro de rigidez ajustável  $h_k$ , que assegura a concavidade de  $F$  e, portanto, a atividade química:

$$E(r') = -E_c \left[ 1 + \alpha \left( \frac{r'}{r_e} - 1 \right) \left( \left( \frac{r'}{r_e} \right)^{h_k} - \frac{h_k}{r'/r_e} + h_k \right) \right] e^{-\alpha(r'/r_e - 1)}. \quad (4.67)$$

Desta forma, Devanathan *et al.* [1993] ajustaram os potenciais para Zr, Ni e suas ligas. Para os metais puros, foram ajustados o volume atômico  $\Omega$ , a energia de formação de vacâncias  $E_v$ , os módulos de *bulk*  $B$  e de cisalhamento  $G$ , as constantes elásticas  $C_{ij}$  e a razão de anisotropia

$$A = 2 \frac{C_{44}}{(C_{11} - C_{12})}, \text{ conforme a Tabela 4.2. Também foram analisadas as estruturas cristalinas dos}$$

dois metais e encontrou-se que, como era esperado, as mais estáveis foram fcc e hcp para o Ni e o Zr, respectivamente. No caso das ligas, foram ajustados os parâmetros de rede e o calor de formação da liga  $\Delta H^f$ , com exceção do calor de formação do  $\text{ZrNi}_3$  que não era conhecido na época. Na Tabela 4.3 podemos inferir que o ajuste para o  $\text{ZrNi}$  teve desvio da ordem de 11% com relação aos valores experimentais. Um bom ajuste também foi obtido para os parâmetros de rede do  $\text{ZrNi}_3$  e  $\text{Zr}_2\text{Ni}$ . As constantes elásticas do  $\text{Zr}_2\text{Ni}$  situaram-se dentro de 20% dos valores experimentais. É importante notar a arbitrariedade na escolha das grandezas físicas a serem usadas nos ajustes. A estabilidade das estruturas cristalinas também foi analisada e as estruturas mais estáveis foram as comumente encontradas na natureza. O  $\text{ZrNi}$  apresentou-se mais estável na estrutura oC8 do que na B2, enquanto que para  $\text{Zr}_2\text{Ni}$  a estrutura tI12 mostrou-se mais estável do que a C15<sub>b</sub> e por fim, o  $\text{ZrNi}_3$  mostrou-se mais estável com a estrutura hP8 do que a L1<sub>2</sub>. No mesmo trabalho, os autores simularam o ponto de fusão para examinar a capacidade dos potenciais de reproduzir outras grandezas físicas. O  $\text{ZrNi}$  apresentou uma temperatura de fusão entre 1400 K e 1450 K, que situa-se próxima do valor experimental: 1533 K.

Tabela 4.2 – Comparação dos parâmetros dos potenciais ajustados por Devanathan *et al.* [1993] com as propriedades físicas do Ni e do Zr.  $\Omega$  é o volume atômico,  $E_v$  a energia de formação de vacâncias,  $B$  o módulo de *bulk*,  $G$  o módulo de cisalhamento,  $C_{ij}$  as constantes elásticas e  $A$  é a razão de anisotropia das constantes elásticas.

Propriedade	Ni		Zr	
	Experimento	Ajuste	Experimento	Ajuste
$\Omega$ (x $10^{-3}$ nm <sup>3</sup> )	10,90 <sup>a</sup>	10,90	23,27 <sup>a</sup>	23,27
$E_v$ (eV)	1,80 <sup>b</sup>	1,80	1,35 <sup>c</sup>	1,306
$B$ (Mbar)	1,804 <sup>d</sup>	1,798		
$G$ (Mbar)	0,947 <sup>d</sup>	0,947		
$A$	2,51 <sup>d</sup>	2,51		
$C_{11}$ (Mbar)			1,554 <sup>d</sup>	1,659
$C_{12}$ (Mbar)			0,671 <sup>d</sup>	0,719
$C_{13}$ (Mbar)			0,646 <sup>d</sup>	0,616
$C_{33}$ (Mbar)			1,730 <sup>d</sup>	1,698
$C_{44}$ (Mbar)			0,364 <sup>d</sup>	0,365
$c/a$			1,593 <sup>a</sup>	1,623

<sup>a</sup> B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading MA, 2<sup>nd</sup> ed., 1978

<sup>b</sup> R.W. Siegel, in P.G. Coleman, S.C. Sharma, L.M. Diana (eds.), *Positron Annihilation*, North-Holland, Amsterdam, p.351, 1982.

<sup>c</sup> Oh e Johnson, 1988 *op. cit.*

<sup>d</sup> G. Simmons, H. Wang, *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties: A Handbook*. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, 1971.

Tabela 4.3 – Comparação dos parâmetros dos potenciais ajustados por Devanathan *et al.* [1993] com as propriedades físicas do ZrNi, Zr<sub>2</sub>Ni e ZrNi<sub>3</sub>

Propriedade	ZrNi		Zr <sub>2</sub> Ni		ZrNi <sub>3</sub>	
	Experimento	Ajuste	Experimento	Ajuste	Experimento	Ajuste
$a$ (Å)	3,268 <sup>a</sup>	3,131	6,483 <sup>a</sup>	6,378	5,309 <sup>b</sup>	5,273
$b$ (Å)	9,937 <sup>b</sup>	10,106				
$c$ (Å)	4,101 <sup>a</sup>	4,003	5,267 <sup>a</sup>	5,184	4,303 <sup>b</sup>	4,166
$\Delta H^f$ (eV/at.)	0,267 <sup>c</sup>	0,300	0,127 <sup>d</sup>	0,240		0,337

<sup>a</sup> M.E. Kirkpatrick, D.M. Bailey, J.F. Smith, *Acta Crystallogr.*, v. **15**, p. 252, 1962.

<sup>b</sup> C. Beche, B. Bourniquel, G. Develey, M. Saillard, *J. Less-Common Met.*, v. **66**, p. 59, 1979.

<sup>c</sup> J.C. Gachon, J. Hertz, *Calphad*, v. **7**, p. 1, 1983.

<sup>d</sup> G. Simmons, H. Wang, *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties: A Handbook*. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, 1971.

#### 4.8 Prós e contras do modelo do átomo imerso

Se compararmos o modelo do átomo imerso com potenciais de pares vemos que não faltam razões para o emprego do EAM. A característica mais notável do método é a ausência de um termo de volume. A dependência do volume para representar a compressibilidade do gás de elétrons no caso dos potenciais de pares restringe o uso destes em situações onde a definição de volume não é um processo óbvio, como é o caso na simulação de fraturas. Outro fator notável se refere à discrepância de Cauchy. Se os átomos forem esfericamente simétricos, as relações de Cauchy–Poisson prevêem que  $C_{12} = C_{44}$ . Isto ocorre quando são empregados potenciais de pares na simulação. No entanto, verifica-se experimentalmente [Seitz, 1940] que esta igualdade não ocorre, mas há uma diferença que pode chegar a 50% entre as constantes elásticas. Oh e Johnson [1988] simularam compostos fcc e hcp, empregando o EAM, e notaram que a discrepância de Cauchy encontra-se presente, o que valida mais uma vez o método de simulação.

Como explicado na seção anterior, o EAM fornece uma boa descrição das ligações químicas entre os átomos com camadas eletrônicas semi-preenchidas. Finalmente, o EAM é bastante econômico em termos de cálculo computacional, pois apenas interações de curto alcance são consideradas.

Por outro lado, o método do átomo imerso trata os átomos como esfericamente simétricos. Isto impossibilita a descrição de sistemas com ligações direcionais, tais como semicondutores. Também não trata ligações covalentes ou significativa transferência de carga. Efeitos devido à superfície de Fermi também não são descritos pelo método. O uso de propriedades físicas de equilíbrio no ajuste dos potenciais limita o uso do método a sistemas próximos do equilíbrio. Na próxima seção veremos como contornar este problema em situações altamente fora do equilíbrio como durante a irradiação eletrônica ou iônica.

As possibilidades de aplicação do EAM estendeu-se para as mais variadas situações que incluem propriedades de *bulk*, superfície, fronteiras de grão, defeitos pontuais e estendidos como discordâncias e fraturas, e, é claro, a descrição de ligas metálicas. Um bom artigo de revisão foi escrito pelos autores do modelo e é recomendado para aqueles que desejarem ter uma ampla visão do modelo e suas aplicações [Daw *et al.*, 1993].

#### 4.9 Potenciais para simulações envolvendo altas energias

A irradiação de materiais pode envolver energias bastante altas. É um dos objetivos deste trabalho determinar a energia de deslocamento  $E_d$ , definida como a menor energia necessária para criar um defeito permanente após a fase de resfriamento de uma colisão no interior do sólido. Ao colidir pela primeira vez no interior do sólido, a partícula incidente pode transferir uma grande quantidade de energia para o íon da rede. Neste curto espaço de tempo em que as distâncias interatômicas podem ser pequenas e as energias envolvidas elevadas, o EAM não é adequado para descrever o sistema, pois este encontra-se altamente fora de equilíbrio. A solução para este problema consiste na busca de um potencial que seja adequado às situações de encontros próximos. O potencial universal ZBL tem sido amplamente utilizado na simulação de colisões binárias em sólidos [Ziegler *et al.*, 1985] com resultados satisfatórios. Lançamos mão deste potencial para distâncias pequenas e somente átomos separados por distâncias maiores são tratados pelo EAM. O potencial universal ZBL é definido por:

$$\phi_{ZBL}(r) = \frac{Z_1 Z_2}{r} [0,1818 e^{-3,2r/a} + 0,5099 e^{-0,9423r/a} + 0,2802 e^{-0,4028r/a} + 0,02817 e^{-0,2016r/a}] \quad , \quad (4.68)$$

onde,  $Z_1$  e  $Z_2$  são os números atômicos dos dois átomos separados pela distância  $r$ , e  $a = \frac{0,8853 a_0}{Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23}}$ , onde  $a_0$  é o raio de Bohr. Faz-se necessário desenvolver um terceiro tipo de

potencial para fazer a ponte entre o EAM e o ZBL numa região intermediária. Zhu e Lam [1995] empregaram polinômios em conjunto com séries exponenciais para simular o composto CuTi. Observamos que aquele conjunto de funções não é adequado ao sistema Zr–Ni e decidimos buscar nosso próprio conjunto de funções  $\phi_B$  que fizesse o melhor ajuste entre os potenciais ZBL e EAM na região arbitrária  $[r_1, r_2]$ . Em princípio, qualquer forma funcional pode ser adequada desde que as condições a seguir sejam obedecidas:

$$\phi_{ZBL}(r_1) = \phi_B(r_1), \quad \phi_{EAM}(r_2) = \phi_B(r_2), \quad (4.69)$$

$$\phi'_{ZBL}(r_1) = \phi'_B(r_1), \quad \phi'_{EAM}(r_2) = \phi'_B(r_2). \quad (4.70)$$

As restrições (4.69) e (4.70) são necessárias porque não apenas o potencial deve ser contínuo mas também a força, que é dada pela derivada espacial do potencial. Tentamos várias formas funcionais e encontramos que a melhor opção para os sistema Zr–Ni consiste da soma de dois termos que nada mais são que os potenciais ZBL e EAM modulados por uma exponencial:

$$\phi_B = \exp\left[-\frac{(r-r_1)^2}{\sigma_1}\right] \phi_{ZBL}(r) + \exp\left[-\frac{(r-r_2)^2}{\sigma_2}\right] \phi_{EAM}(r). \quad (4.71)$$

Os parâmetros ajustáveis da equação (4.71) encontram-se na Tabela 4.4. Na Figura 4.8, mostramos as curvas dos potenciais ZBL e EAM por linhas cheias e a curva pontilhada é o potencial que faz a ponte dos outros dois. Mostramos apenas a curva para o caso de interações Ni–Ni. As curvas para interações do tipo Zr–Ni e Zr–Zr são semelhantes às mostradas no gráfico. No Capítulo VI faremos uso destes potenciais para simular irradiação de cristais de ZrNi e Zr<sub>2</sub>Ni.

Tabela 4.4 – Parâmetros para os potenciais intermediários

	$r_1$ (Å)	$r_2$ (Å)	$\sigma_1$ (Å <sup>2</sup> )	$\sigma_2$ (Å <sup>2</sup> )
Ni–Ni	0,5	1,9	0,6	0,9
Zr–Zr	0,5	1,7	0,7	0,8
Zr–Ni	0,5	1,9	0,9	1

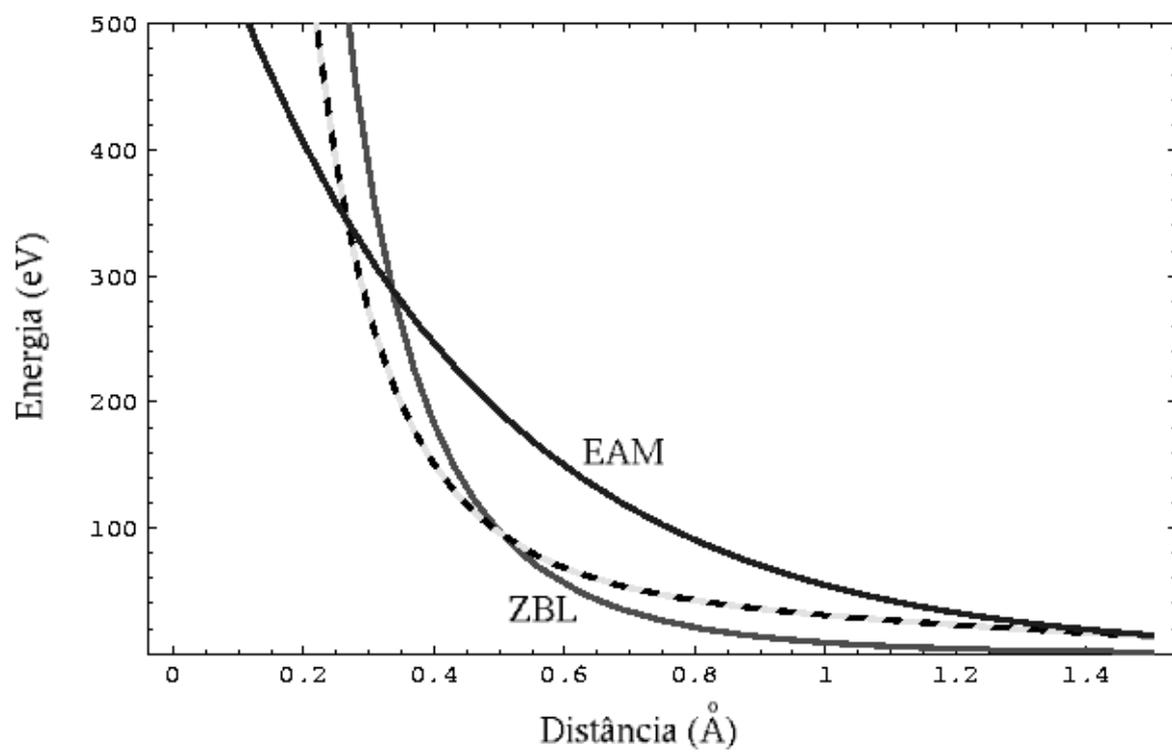


Figura 4.8 – Potencial de ligação intermediário (linha tracejada) entre os potenciais EAM e ZBL (linhas sólidas).

## Capítulo V – Simulação de Defeitos Pontuais

### 5.1 Termodinâmica dos Defeitos

A técnica de dinâmica molecular descrita no Capítulo 4 nos permitiu determinar a energia envolvida na criação de defeitos pontuais nos compostos ZrNi e Zr<sub>2</sub>Ni. Como já mencionamos anteriormente, o tempo de simulação cresce com o aumento do número de partículas o que limita o tamanho do cristal que pode ser simulado.

O cristal perfeito de Zr<sub>2</sub>Ni que usamos nos cálculos contém 1500 átomos, enquanto que o cristal de ZrNi possui 1568 átomos. A energia total do sistema antes da criação de qualquer tipo de defeito é de -8836,55 eV para o Zr<sub>2</sub>Ni, e de -8884,33 eV no caso do ZrNi. A razão entre a energia potencial total do cristal, referida a um estado em que os átomos de Zr e Ni estão separados, e o número de átomos presentes nos dá a energia de coesão do sistema. Portanto, temos as energias de coesão 5,89 eV e 5,67 eV para o Zr<sub>2</sub>Ni e ZrNi, respectivamente.

O defeito criado, conforme detalhado na Seção 4.5, altera a energia total do cristal. Na Tabela 5.1 apresentamos a energia do cristal  $E$  após termos criado o defeito, e a diferença  $H$  em relação ao cristal perfeito, para cada um dos tipos de defeito, em temperatura nula. O índice  $i$  representa um intersticial, o índice  $v$  representa uma vacância e o índice  $pF$  refere-se a um par de Frenkel. Já a notação Ni<sup>Zr</sup> significa um defeito anti-sítio, onde o átomo de níquel ocupa um sítio de zircônio, e vice-versa. Para determinar possíveis flutuações numéricas nos cálculos, executamos algumas simulações com o defeito localizado em diferentes posições no interior do cristal escolhidas de forma aleatória, e observamos que as flutuações máximas nos valores da energia são da ordem de 0,01 eV, tipicamente. Portanto, tomamos como procedimento padrão realizar cada simulação três vezes e tomar a média das grandezas envolvidas.

Cabe salientar o fato da Tabela 5.1 apresentar valores de energia de formação negativa para os intersticiais. A implicação disto seria os átomos espontaneamente deixarem as posições de equilíbrio da rede e posicionarem-se nos interstícios e acabarem desordenando completamente o material. O equívoco é solucionado se recordarmos a Seção 4.5.3. No caso de variação de estequiometria devido à criação do defeito, temos que levar em conta o surgimento de um potencial químico não-nulo, que deve ser debitado da energia total do cristal. No Apêndice A listamos o código que desenvolvemos para solucionar o sistema de equações mencionado no Capítulo 4. As tabelas A.1 e A.2 do Apêndice A apresentam as soluções numéricas destas equações.

Encontramos as soluções no intervalo de temperatura desde 600 K até a ordem de 2000 K. Abaixo de 600 K observamos uma instabilidade numérica, devido ao fato de as concentrações de intersticiais serem muito pequenas. Nas Figuras 5.1 a 5.6 apresentamos os gráficos das concentrações de defeitos apresentados nas tabelas do Apêndice A.

Tabela 5.1 – Energias envolvidas na criação de defeitos. Os valores de  $E$  (energia do cristal após a criação do defeito) são a média de três simulações e  $H$  é a diferença entre a energia do cristal perfeito e do cristal contendo o defeito.

Defeito	Zr <sub>2</sub> Ni		ZrNi	
	$E$ (eV)	$H$ (eV)	$E$ (eV)	$H$ (eV)
Cristal perfeito	-8836,55	0,00	-8884,33	0,00
Ni <sup>v</sup>	-8830,71	5,83	-8878,53	5,80
Zr <sup>v</sup>	-8828,88	7,67	-8875,98	8,36
Ni <sup>i</sup>	-8839,67	-3,12	-8887,64	-3,30
Zr <sup>i</sup>	-8839,76	-3,21	-8887,94	-3,61
Ni <sup>Zr</sup>	-8834,95	1,60	-8882,11	2,22
Zr <sup>Ni</sup>	-8836,01	0,53	-8884,34	-0,01
Ni <sup>Zr</sup> + Zr <sup>Ni</sup>	-8834,38	2,17	-8882,20	2,13
Ni <sup>pF</sup>	-8833,84	2,71	-8881,83	2,50
Zr <sup>pF</sup>	-8832,09	4,46	-8879,61	4,73

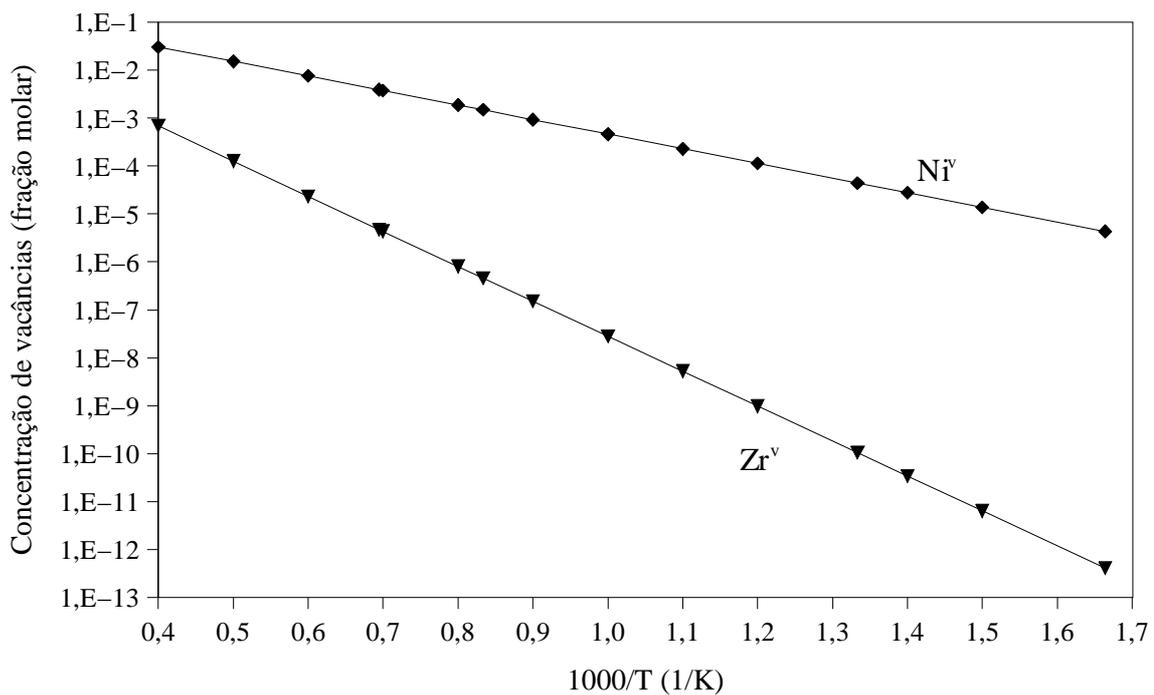


Figura 5.1 Concentração de vacâncias em  $\text{Zr}_2\text{Ni}$ .

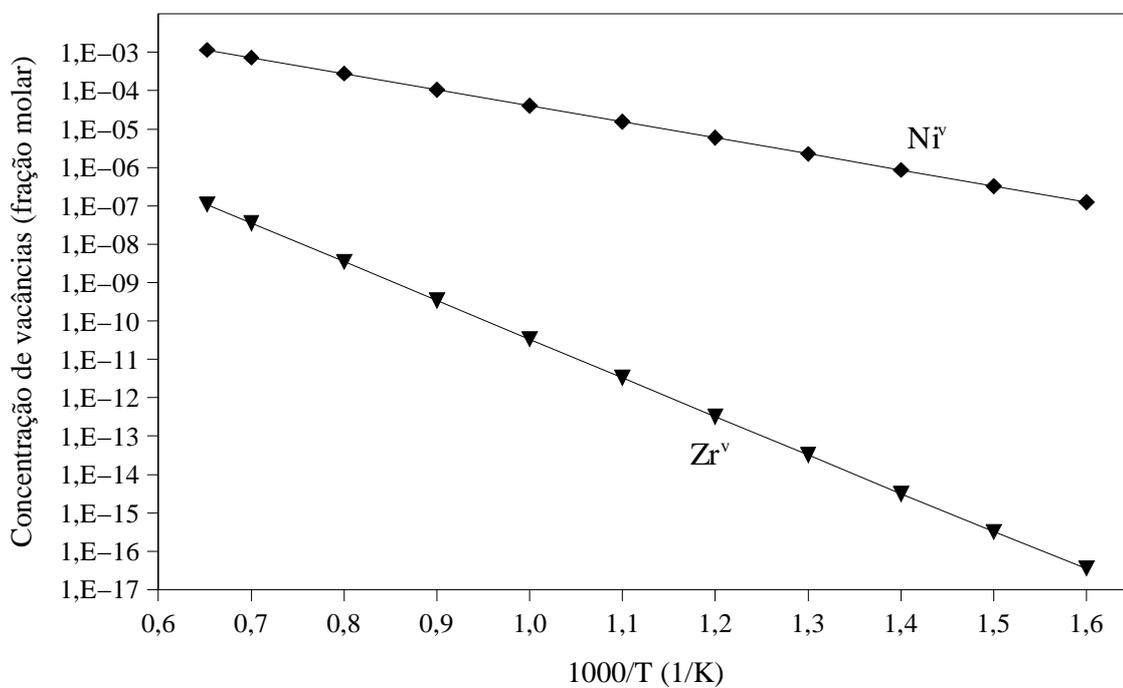


Figura 5.2 Concentração de vacâncias em  $\text{ZrNi}$ .

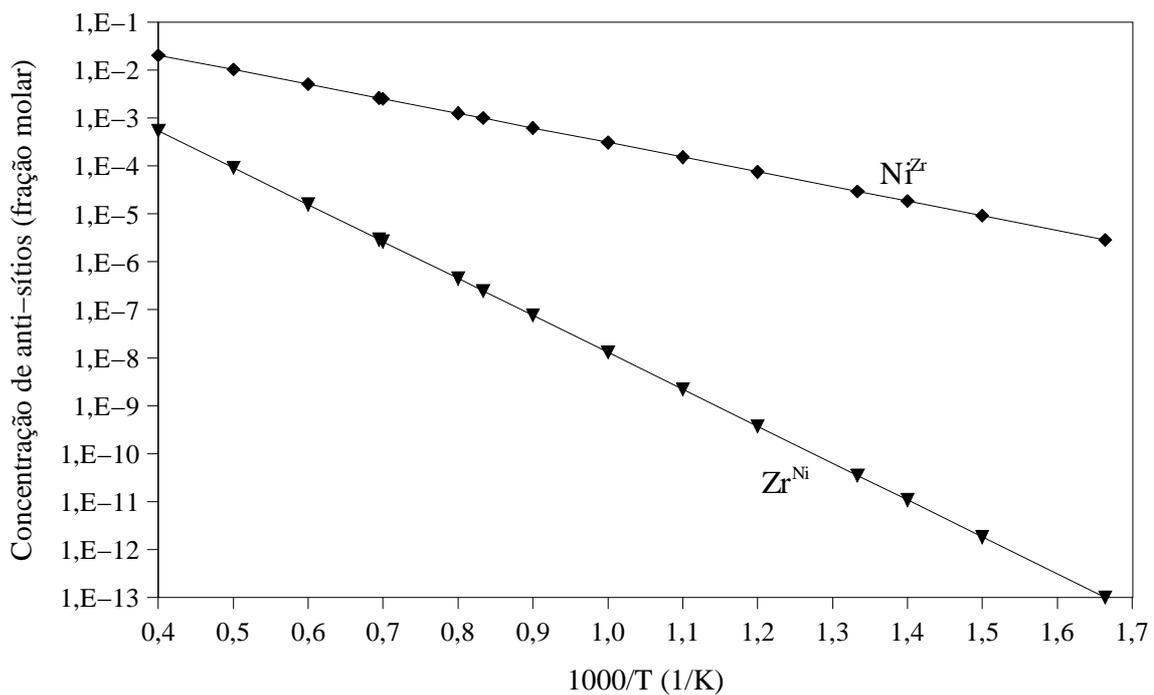


Figura 5.3 Concentração de anti-sítios em  $Zr_2Ni$ .

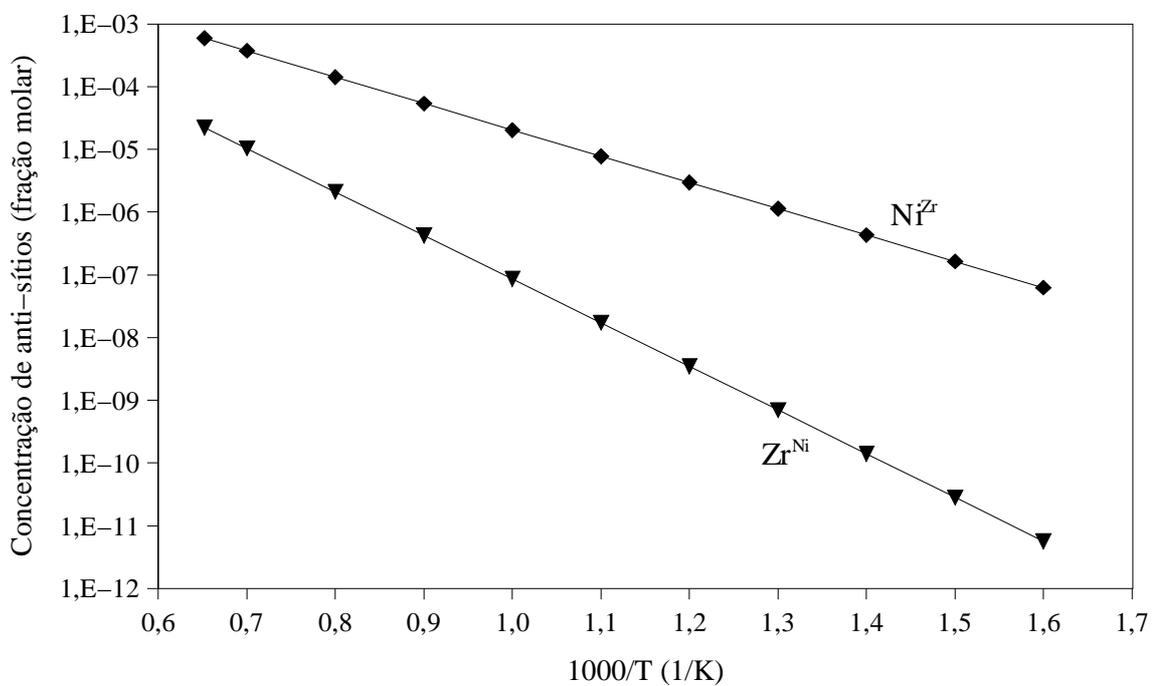


Figura 5.4 Concentração de anti-sítios em  $ZrNi$ .

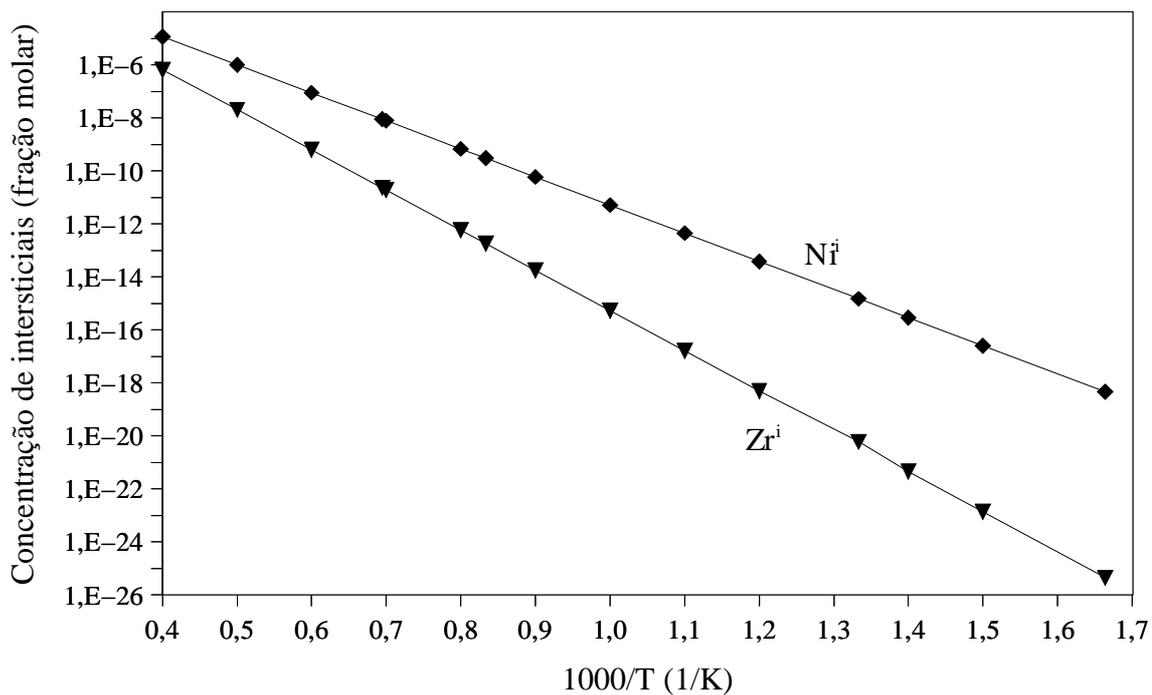


Figura 5.5 Concentração de intersticiais em  $Zr_2Ni$ .

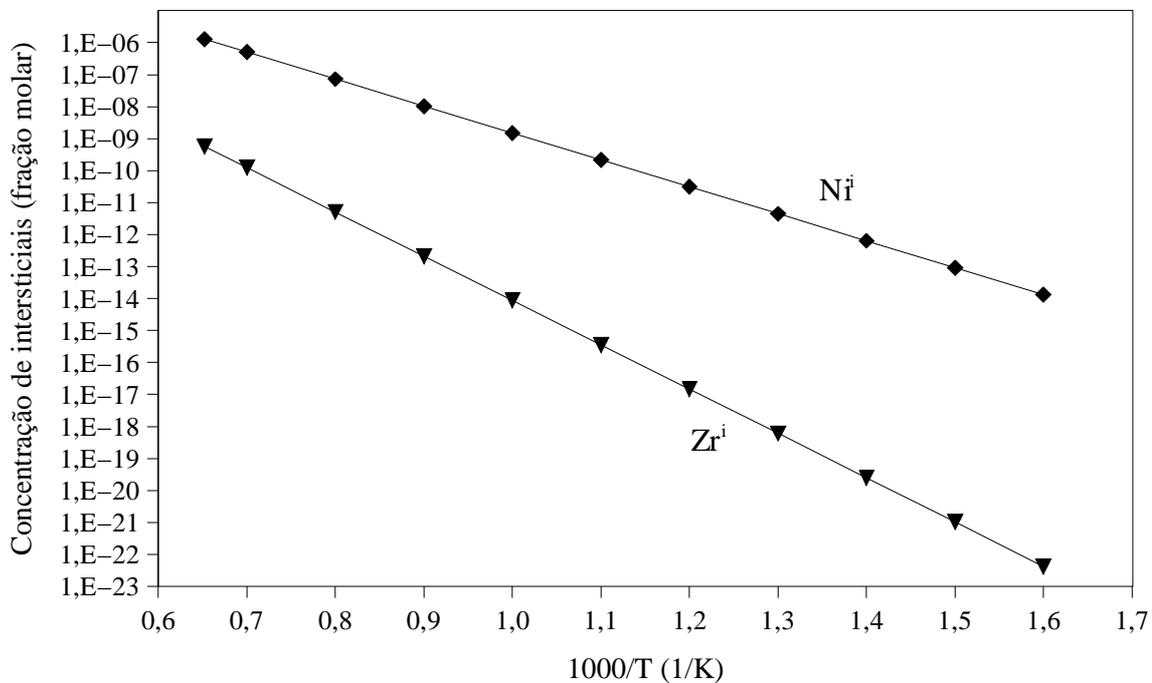


Figura 5.6 Concentração de intersticiais em  $ZrNi$ .

A constatação mais evidente dos gráficos de concentração de defeitos acima é a linearidade dos mesmos. Como a derivada das retas fornece a energia efetiva de formação de defeitos, podemos afirmar que esta energia independe da temperatura do material. Como era esperado, a concentração de defeitos cresce com o aumento da temperatura.

Vemos, então, que as curvas que calculamos reproduzem o caráter exponencial da concentração de equilíbrio de defeitos, descrita na Seção 4.5.4. As equações de ajuste das retas das figuras (5.1) a (5.6) podem ser conferidas no Apêndice A. Ao se fazer uma extrapolação da devida curva obtém-se a concentração dos defeitos à temperatura ambiente. Na Tabela 5.2 mostramos as concentrações calculadas para a temperatura de 300 K.

Tabela 5.2 – Fração molar da concentração de equilíbrio dos defeitos extrapolados a 300 K

	Zr <sub>2</sub> Ni	ZrNi
$n_{Ni}^v$	$3,49 \cdot 10^{-11}$	$6,99 \cdot 10^{-15}$
$n_{Zr}^v$	$2,85 \cdot 10^{-25}$	$1,29 \cdot 10^{-34}$
$n_{Ni}^i$	$9,13 \cdot 10^{-37}$	$3,31 \cdot 10^{-29}$
$n_{Zr}^i$	$2,32 \cdot 10^{-51}$	$4,07 \cdot 10^{-47}$
$n_{Ni}^a$	$2,33 \cdot 10^{-11}$	$3,08 \cdot 10^{-15}$
$n_{Zr}^a$	$2,33 \cdot 10^{-11}$	$4,97 \cdot 10^{-24}$

Nas Figuras 5.1 e 5.2 vemos que a concentração de lacunas de Ni é sempre superior à concentração de lacunas de Zr em ambos compostos. Em baixas temperaturas, esta diferença chega a dez ordens de grandeza. Podemos, portanto, considerar desprezível a presença de lacunas de Zr a temperaturas baixas, frente à presença de lacunas de Ni. A temperaturas altas, esta diferença cai para duas ordens de grandeza no caso do Zr<sub>2</sub>Ni e para quatro ordens de grandeza no caso do ZrNi. A diferença de concentração pode ser entendida em termos da energia efetiva de formação de defeitos. Conforme vemos na Tabela 5.3, uma vacância de Zr requer mais que o dobro da energia necessária para a formação de uma vacância de Ni, o que dificulta a criação da primeira. Ainda, se observarmos o restante da tabela, vemos que a vacância de Ni é o defeito que requer a menor energia para ser criado. Portanto, este deve ser o defeito chave no estudo de defeitos pontuais dos compostos ZrNi e Zr<sub>2</sub>Ni. Esta baixa energia de formação das lacunas em comparação com os intersticiais deve-se ao fato que a deformação da rede causada por uma lacuna é pequena em comparação com outros tipos de defeitos. É necessário apenas quebrar as ligações com a vizinhança para que este tipo de defeito seja formado. Já os intersticiais, além de envolverem a energia das ligações em sua formação, causam uma grande deformação da rede ao seu redor. Isto se reflete em sua energia de criação. Na Tabela 5.3 vemos que estes defeitos são os que possuem as mais altas energias de formação para ambos compostos. Conseqüentemente, sua concentração é baixíssima, se comparada com as vacâncias, conforme pode ser visto nas Figuras 5.5 e 5.6. Somente a temperaturas muito altas é que os intersticiais podem ser encontrados com maior facilidade. Devido à alta energia de formação, o intersticial de Zr tende a ser instável. Observamos em nossas simulações, que, ao criarmos um átomo extra de Zr, este desloca um átomo de Ni da rede e ocupa seu lugar. O resultado final é um anti-sítio Zr<sup>Ni</sup> mais um intersticial de Ni. Já o intersticial de Ni por ter energia de formação menor permanece estável em sua posição. Isto deve-se ao fato de o átomo de Zr ser maior do que o átomo de Ni o que dificulta sua acomodação nos interstícios da rede.

Tabela 5.3 – Energias efetivas de criação de defeitos.

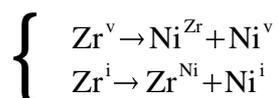
	Zr <sub>2</sub> Ni	ZrNi
Defeito	<i>E</i> (eV)	<i>E</i> (eV)
Ni <sup>v</sup>	0,61	0,83
Zr <sup>v</sup>	1,45	1,99
Ni <sup>i</sup>	2,11	1,67
Zr <sup>i</sup>	3,01	2,75
Ni <sup>Zr</sup>	0,61	0,84
Zr <sup>Ni</sup>	1,53	1,38
Ni <sup>Zr</sup> + Zr <sup>Ni</sup>	2,14	2,22
Ni <sup>pF</sup>	2,74	2,50
Zr <sup>pF</sup>	4,48	4,73

Podemos representar as informações apresentadas até agora neste capítulo no seguinte esquema:

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{Ni}^v \gg n_{Zr}^v \\ n_{Ni,Zr}^v \gg n_{Ni,Zr}^{i,a} \end{array} \right. \Rightarrow Ni^v = \text{defeito chave}$$

Como, durante a irradiação, intersticiais e lacunas são criados igualmente, assim como pares anti-sítio, a conversão destes defeitos para outros defeitos é importante. Portanto, devemos nos perguntar: se criarmos intersticiais, vacâncias e anti-sítios a uma taxa dada, assim que os defeitos são criados, em que eles podem se transformar?

Nossas simulações mostraram que, enquanto intersticiais e vacâncias de Ni são estáveis, intersticiais e vacâncias de zircônio não são estáveis e tendem a decair conforme as seguintes reações:



No caso dos defeitos anti-sítio, observamos concentrações muito similares às vacâncias. Para assegurar a veracidade dos valores obtidos no nosso procedimento, fizemos o seguinte experimento. Simulamos um cristal de ZrNi e um cristal de Zr<sub>2</sub>Ni contendo apenas um defeito anti-sítio e procedemos da forma descrita anteriormente para determinar a energia efetiva de formação. Isto por que na presença de apenas um defeito anti-sítio ocorre a variação da estequiometria do cristal. Fizemos isto para Ni<sup>Zr</sup> e Zr<sup>Ni</sup>. Na sequência, criamos um par de defeitos anti-sítio no cristal perfeito, ou seja, transformamos um átomo de Ni em Zr e um de Zr em Ni. Comparamos as energias dos cristais antes e após a criação do par. Esta diferença, chamada de Ni<sup>Zr</sup> + Zr<sup>Ni</sup> na Tabela 5.3 confere com a soma de Ni<sup>Zr</sup> e Zr<sup>Ni</sup> nas linhas acima. Fizemos o mesmo procedimento para os pares de Frenkel e também obtivemos sucesso. Podemos então afirmar que o sistema de dez equações que empregamos para encontrar as energias de formação de defeitos considerando a variação da estequiometria é válido.

Realizamos uma detalhada busca na literatura e não encontramos valores de energia de

formação de defeitos nos compostos ZrNi e Zr<sub>2</sub>Ni. Apesar de não encontrarmos valores experimentais para os compostos, citamos para efeito de comparação as energias de formação de vacâncias nos metais puros. Johnson [1966] empregou potenciais de interação formados pela soma de três funções cúbicas para simular um cristal de Ni e encontrou a energia de formação de vacância de 1,49 eV e a energia de formação de auto-intersticial de 4,08 eV. Lam e Dagens [1986] também simularam um cristal de níquel e encontraram 1,33 eV para formação de lacunas e 4,16 eV para a formação de auto-intersticiais. Siegel [1982] cita valores experimentais obtidos através de técnicas de traçadores de auto-difusão em metais fcc. O valor da energia de formação de vacâncias em níquel segundo aquele autor é de 1,8 eV. Já a vacância no zircônio puro foi determinada experimentalmente por Górecki [1974] como sendo 1,75 eV. Comparando estes valores com a Tabela 5.3, vemos que a formação de vacâncias de Zr necessita de energia similar tanto no cristal puro como nos compostos ZrNi e Zr<sub>2</sub>Ni. Já o caso da vacância de Ni é diferente em ambas composições.

Teichler [1999] adaptou potenciais de Hausleitner-Hafner ao ZrNi e empregou dinâmica molecular para determinar a energia de formação de vacâncias. Ele obteve os valores de 1,51 e 3,38 eV para Ni<sup>v</sup> e Zr<sup>v</sup>, respectivamente. No entanto, não foi levada em conta a variação da estequiometria naqueles cálculos, o que talvez justifique que seus valores estejam acima dos nossos.

## 5.2 Configurações de defeitos

Na seção anterior, discutimos as energias envolvidas na criação de defeitos. Nesta seção abordaremos estas energias relacionando-as com as deformações sofridas pela estrutura cristalina nas proximidades do sítio em que se encontra o defeito.

Os dados da Tabela 5.1 são formalmente válidos para temperatura nula, mas servem de parâmetros de entrada para o cálculo da energia efetiva de formação de defeitos em qualquer temperatura, conforme o Capítulo 4. Quando  $T = 0$  K, defeitos com alta energia de formação podem ser encontrados nas simulações. No entanto, na presença de qualquer perturbação (que pode ser a existência de outro defeito na vizinhança ou mesmo uma vibração de um átomo em torno de seu sítio de equilíbrio, devido a flutuações térmicas), defeitos de mais altas energias tendem a decair em configurações de menor energia. No intuito de descobrir as configurações de defeitos em cristais reais sujeitos a vários tipos de perturbações, realizamos um *cozimento simulado*. A energia térmica deve ser suficiente para que os átomos vençam pequenas barreiras de potencial e atinjam a configuração de mais baixa energia. Com isto, reduzimos a probabilidade de que o sistema fique preso em um estado metaestável.

O *cozimento simulado* de defeitos foi feito da seguinte maneira. Criamos o defeito numa posição aleatória do cristal a uma temperatura de 800 K. Em seguida, baixamos a temperatura a 700 K e deixamos o cristal relaxar. Assim, sucessivamente até chegarmos a 0 K.

Nossas simulações mostraram que vacâncias de Ni causam deformações desprezíveis na rede em ambos compostos. Comparando posições atômicas entre o cristal perfeito e o defeituoso, encontramos variações da ordem de 1%. Já as vacâncias de Zr causaram um efeito mais pronunciado. Em ZrNi dois átomos de Ni vizinhos ao sítio vago relaxaram na direção da vacância e formaram uma configuração do tipo *dumbbell*, conforme a Figura 5.7. Átomos claros representam o Ni e átomos escuros o Zr. A distância entre os dois átomos relaxados de Ni é de 2,50 Å. E no caso do Zr<sub>2</sub>Ni, quando criamos uma lacuna de Zr, um átomo de Ni deixou seu sítio vago e ocupou o sítio livre do Zr, resultando num defeito anti-sítio mais uma lacuna de níquel. Vemos, então, que é energeticamente favorável a reação  $Zr^v \rightarrow Ni^{Zr} + Ni^v$ .

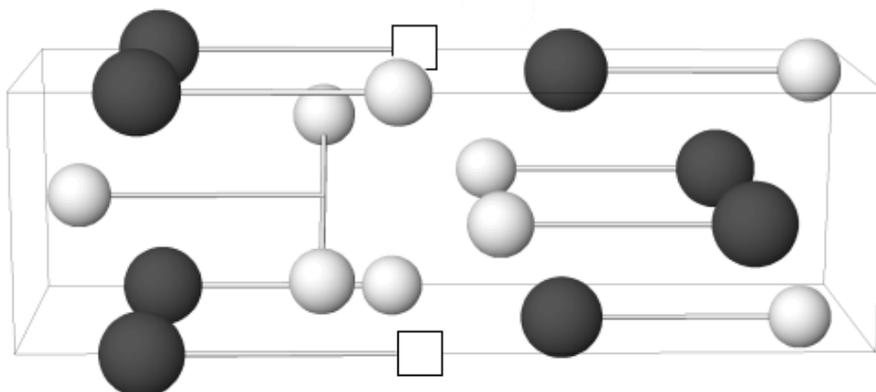


Figura 5.7 – Configuração relaxada de uma vacância de Zr em ZrNi. Ni: ○; Zr: ●.

Por outro lado, intersticiais tendem a causar grandes deformações na rede, o que se reflete na sua alta energia de formação. Na Figura 5.8 reproduzimos uma representação esquemática sem distorção cristalina da configuração de um átomo de Ni intersticial em  $Zr_2Ni$ . O átomo extra (i) localiza-se no centro da reta que une os sítios cristalinos A e B. Na Figura 5.9 mostramos a projeção no plano  $ab$  da configuração final de uma simulação de dinâmica molecular de um átomo de Ni em um cristal de  $Zr_2Ni$ . Apenas a porção central do cristal é mostrada. O raio do átomo de Ni intersticial (i) foi exagerado para que o pudéssemos visualizar sua posição no interior da coluna de átomos de Zr perpendicular ao plano da página. A energia efetiva de formação deste defeito é de 2,11 eV. Vemos que os átomos que sofrem a maior relaxação são os átomos de Zr. Os primeiros vizinhos de Zr (que são da espécie Ni) no cristal relaxado encontram-se a uma distância típica de 2,35 Å do átomo intersticial, enquanto que os primeiros vizinhos da mesma espécie atômica encontram-se a 2,64 Å. Já a formação de um intersticial de Zr em  $Zr_2Ni$  é instável, pois necessita de 3,01 eV para ser formado. Durante o cozimento, o átomo extra de Zr desloca um átomo de níquel de seu sítio e passa a ocupar a posição cristalina deixada vaga pelo Ni. A configuração final é a soma de defeitos  $Zr^{Ni} + Ni^i$ . A explicação deste reordenamento é simples. Devido ao fato de o Ni possuir um raio atômico menor do que o Zr, é mais fácil para a rede cristalina se rearranjar de forma a acomodar um átomo pequeno, Ni, do que um átomo grande, Zr.

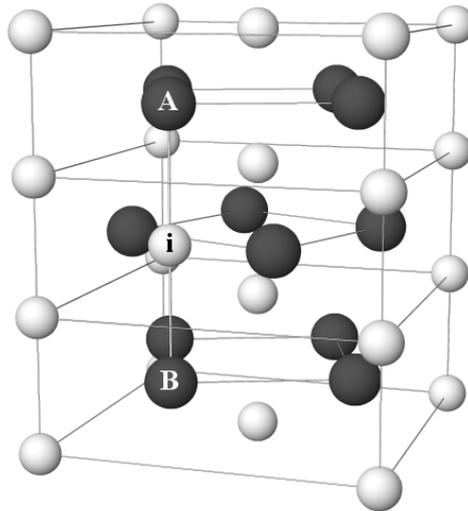


Figura 5.8 – Configuração do intersticial (i) de Ni em  $Zr_2Ni$ . Ni: ○; Zr: ●. (A, B, ver texto)

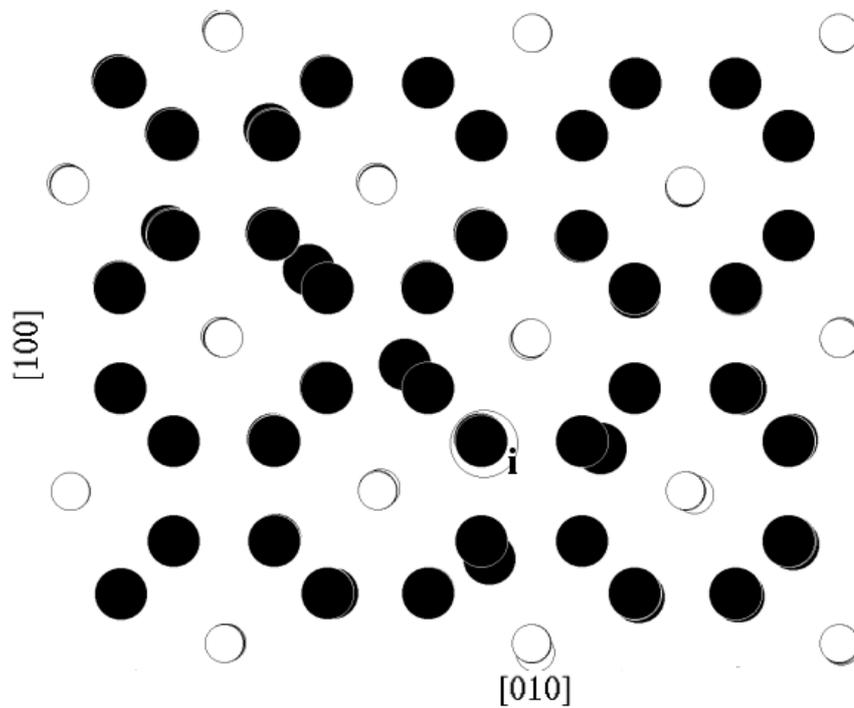


Figura 5.9 – Projeção no plano  $ab$  da configuração do intersticial de Ni (i) em  $Zr_2Ni$ .

Em ZrNi o intersticial de Ni possui duas configurações diferentes, ambas com a mesma energia de formação 1,67 eV. Chamaremos estas configurações de configurações A e B. A configuração A está mostrada na Figura 5.10 e apresenta a forma de um tetraedro. A distância atômica Ni–Zr no tetraedro relaxado é de 2,30 Å, levemente maior do que a distância Ni–Ni: 2,25 Å. Na Figura 5.11 mostramos a configuração relaxada após o *cozimento simulado*. Pode-se ver claramente a relaxação dos átomos vizinhos para fora da região do intersticial. Os átomos de Zr ao longo da direção [011] são os mais afetados. Já a configuração B que mostramos na Figura 5.12 é plana, situando-se sobre o plano *ab*. A posição do intersticial de Ni é no centro geométrico do retângulo formado pelos dois átomos de Ni e os dois de Zr. A distância média do intersticial para cada um dos vértices do retângulo é de 2,34 Å. A Figura 5.13 mostra a projeção no plano *bc* da vizinhança do defeito após o *cozimento simulado*.

O intersticial de Zr em ZrNi apresenta um maior deslocamento de átomos do que os outros defeitos já discutidos. Como podemos ver na Figura 5.14, o átomo extra de Zr, marcado por B, desloca de seu sítio cristalino o átomo de Ni, identificado por C. Com isto, C torna-se intersticial, enquanto B vira um defeito anti-sítio. O átomo de Zr, que chamamos de A, sofre um grande deslocamento de sua posição de equilíbrio. Os três átomos apontados na Figura 5.14 estão contidos no plano da página. A projeção no plano *bc*, que contém os três átomos citados, pode ser vista na Figura 5.15. Vemos também o saliente deslocamento do átomo A de seu sítio cristalino.

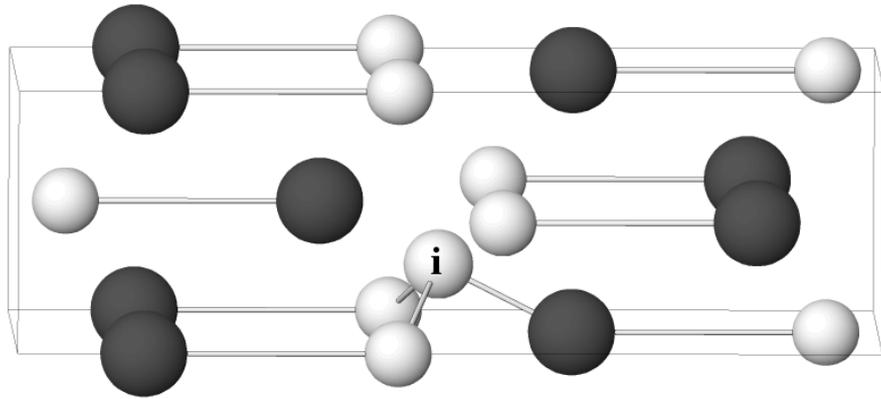


Figura 5.10 Configuração do intersticial de Ni (i) em ZrNi. Ni: ○; Zr: ●.

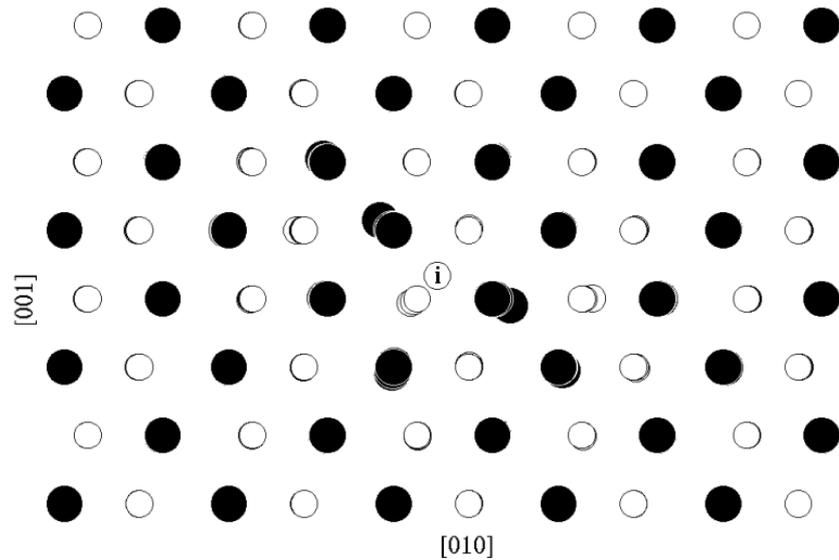


Figura 5.11 – Projeção no plano  $bc$  da configuração A do intersticial de Ni em ZrNi.

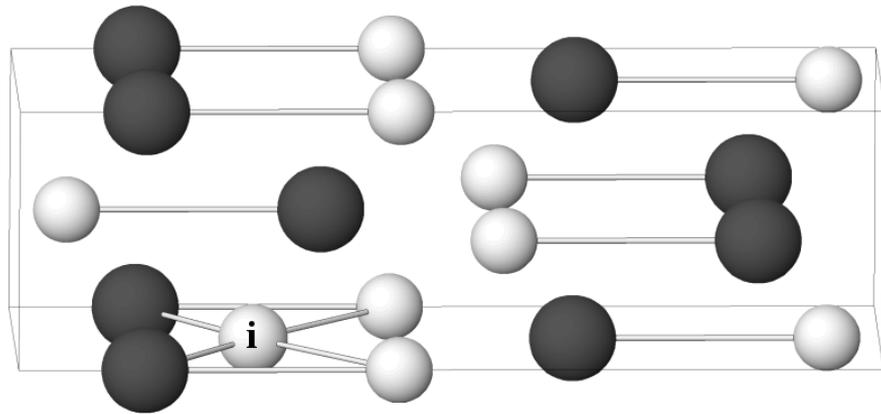


Figura 5.12 – Configuração B do intersticial (i) de Ni em ZrNi. Ni: ○; Zr: ●.

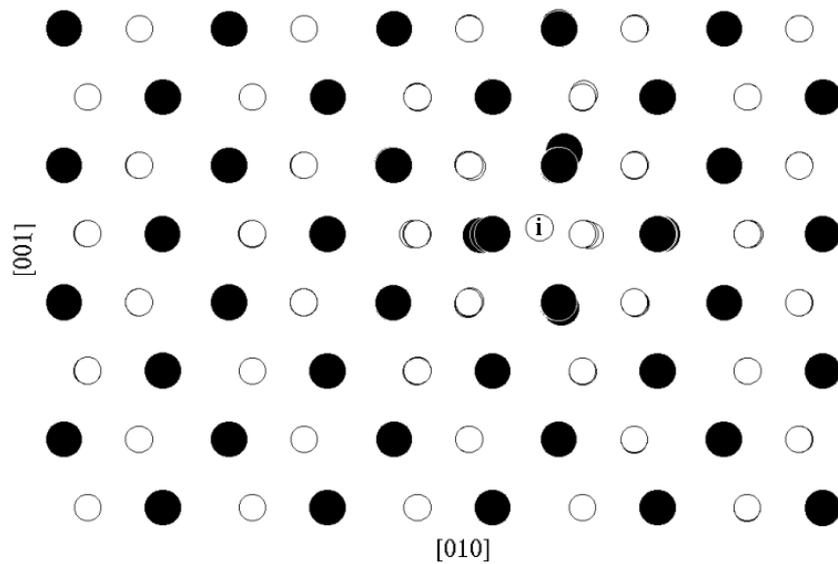


Figura 5.13 – Projeção no plano  $bc$  da configuração B do intersticial de Ni em ZrNi.

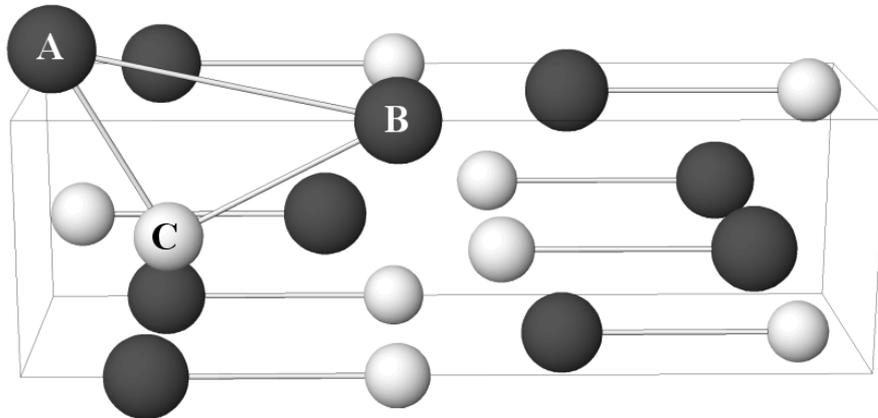


Figura 5.14 Configuração do intersticial de Zr em ZrNi. Ni: ○; Zr: ●. (A, B, C, ver texto)

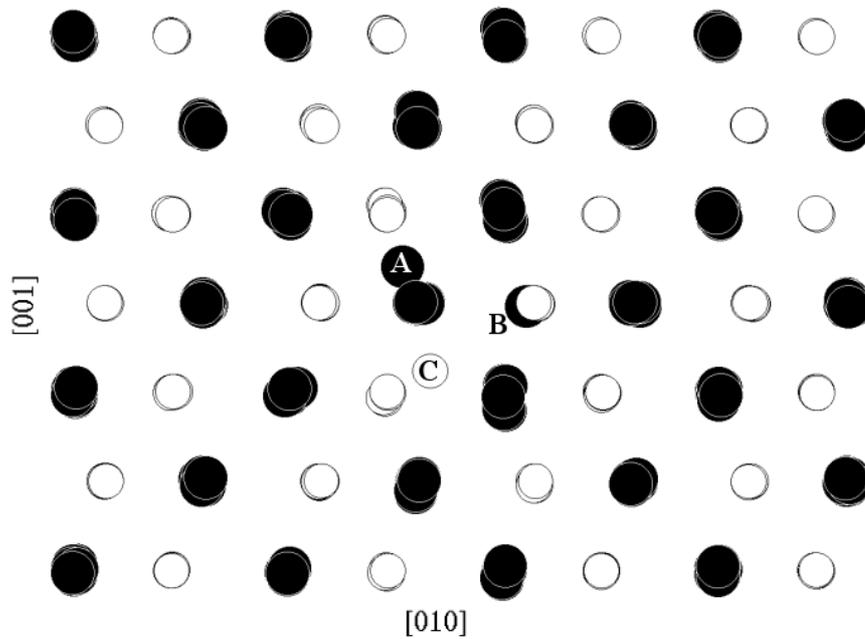


Figura 5.15 Projeção no plano  $bc$  da configuração do intersticial de Zr em ZrNi. (A, B, C, ver texto)

### 5.3 Migração de vacâncias

Siegler [1982] afirma que em metais puros em baixa temperatura a difusão ocorre apenas através de mecanismos de troca entre monovacâncias e átomos da rede. Aliamos a proposta de Siegler ao fato da concentração de intersticiais no equilíbrio térmico ser desprezível frente à concentração de vacâncias (Seção 5.1) e a estendemos para os compostos intermetálicos ZrNi e Zr<sub>2</sub>Ni. Desta forma, investigamos os mecanismos de migração de vacâncias a temperatura nula e as energias envolvidas para entendermos como ocorre a difusão nestes compostos intermetálicos. A técnica de cálculo foi discutida na Seção 4.4. A Figura 4.5 representa a energia do sistema em função do deslocamento da lacuna para uma migração na direção [025]. Veremos que esta direção cristalina desempenha importante papel no mecanismo de migração em ZrNi. Migrações em outras direções apresentaram curvas muito similares. Portanto apresentaremos apenas os valores das energias de pontos de sela.

#### 5.3.1 Zr<sub>2</sub>Ni

Na Figura 5.16 mostramos uma lacuna representada pelo quadrado no centro da cela unitária. Se analisarmos a figura, vemos os vizinhos mais próximos que podem saltar para o sítio da vacância marcados pelos números 1 e 2. Consideramos que a possibilidade de átomos mais distantes saltarem para a vacância é desprezível. Conforme a Tabela 5.5, o átomo # 2, por estar na primeira camada de vizinhos, e portanto ser o mais próximo da lacuna, é o que tem a menor energia de migração: 0,67 eV. Já o átomo # 1, por estar mais distante, necessita vencer a barreira de 2,92 eV para pode ocupar o sítio vago. Assim, vemos que a direção privilegiada de migração de vacâncias em Zr<sub>2</sub>Ni é a [001] em relação à direção [110], se considerarmos saltos apenas de átomos de Ni. Podemos ver pela Figura 5.16 que o deslocamento na direção [001] corresponde a uma migração unidimensional de lacunas de Ni, movimentando-se somente da sub-rede Ni, e seguindo o *colar* de átomos dispostos ao longo de [001]. A Figura 2.3, que mostra os primeiros vizinhos do níquel, pode auxiliar na visualização do caminho de migração, pois são mostrados apenas os átomos de níquel que fazem parte deste colar.

No entanto, os átomos de Zr mais próximos da lacuna de Ni estão a uma distância de apenas 2,79 Å, ou seja somente 0,17 Å mais distantes que o átomo de Ni mais próximo. Portanto, podemos considerar a possibilidade que a vacância de Ni seja ocupada por um átomo de Zr. Este pode ser o início de um mecanismo de migração indireta ao longo da direção [110] que, por envolver distâncias menores que o salto direto, pode apresentar uma barreira de energia menor para a migração. Neste caso, haveria a formação de anti-sítios intermediários, mas a configuração final seria indiscernível da configuração originada por um salto direto.

Representamos na Figura 5.18 os vários passos intermediários que levam a um deslocamento final da vacância ao longo da direção [110] e na Figura 5.17 a energia envolvida. No primeiro passo (a), um átomo de Zr deixa o seu sítio e ocupa o lugar da vacância inicial. Em (b), um átomo de Ni salta para o sítio vago de Zr e com isto a vacância de Ni apresenta um deslocamento líquido ao longo da direção [110]. Mas nesta configuração ainda temos a presença de dois defeitos anti-sítio. Portanto, mais alguns passos são necessários para que o único defeito existente seja a vacância de Ni. Estas etapas podem ser acompanhadas na sequência da Figura 5.18 até a letra (g) que representa a configuração final. Vemos que o primeiro passo é o que mais exige energia (1,71 eV), conforme se vê pelo aumento acentuado no início da curva da Figura 5.16, enquanto que os outros passos intermediários apenas representam pequenos incrementos no valor da energia. O ponto de

sela da migração 1,81 eV ocorre na configuração (d) da Figura 5.18, onde existem três defeitos de anti-sítio, além da vacância.

Tabela 5.5 – Migração de vacância de Ni em  $Zr_2Ni$

Átomo	Direção	Distância de salto (Å)	Barreira de energia (eV)
1	[110]	4,45	2,92
2	[001]	2,62	0,67
–	anel	4,45	1,81

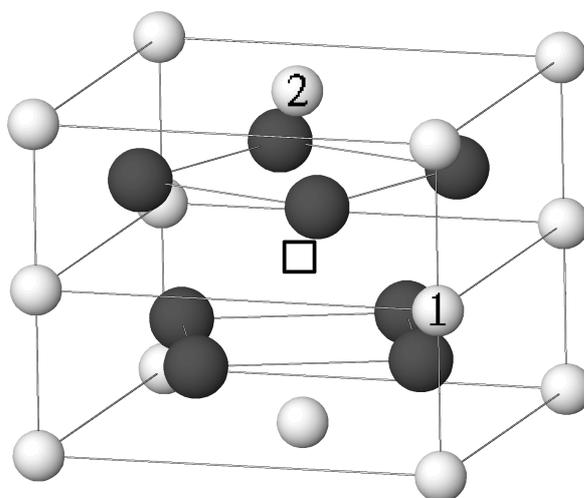


Figura 5.16 – Migração de vacância de Ni em  $Zr_2Ni$ . Ni: ○; Zr: ●. Átomo #1 migra na direção [110] e átomo #2 migra na direção [001].

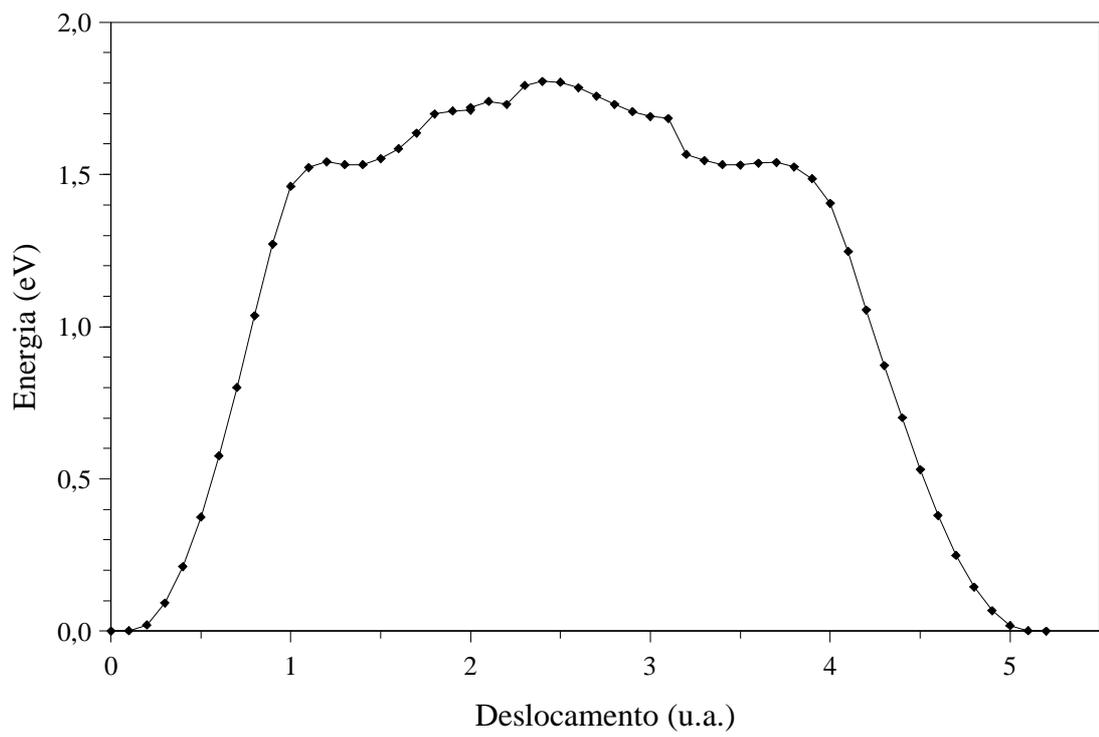


Figura 5.17 – Energia de migração indireta da vacância de Ni em Zr<sub>2</sub>Ni.

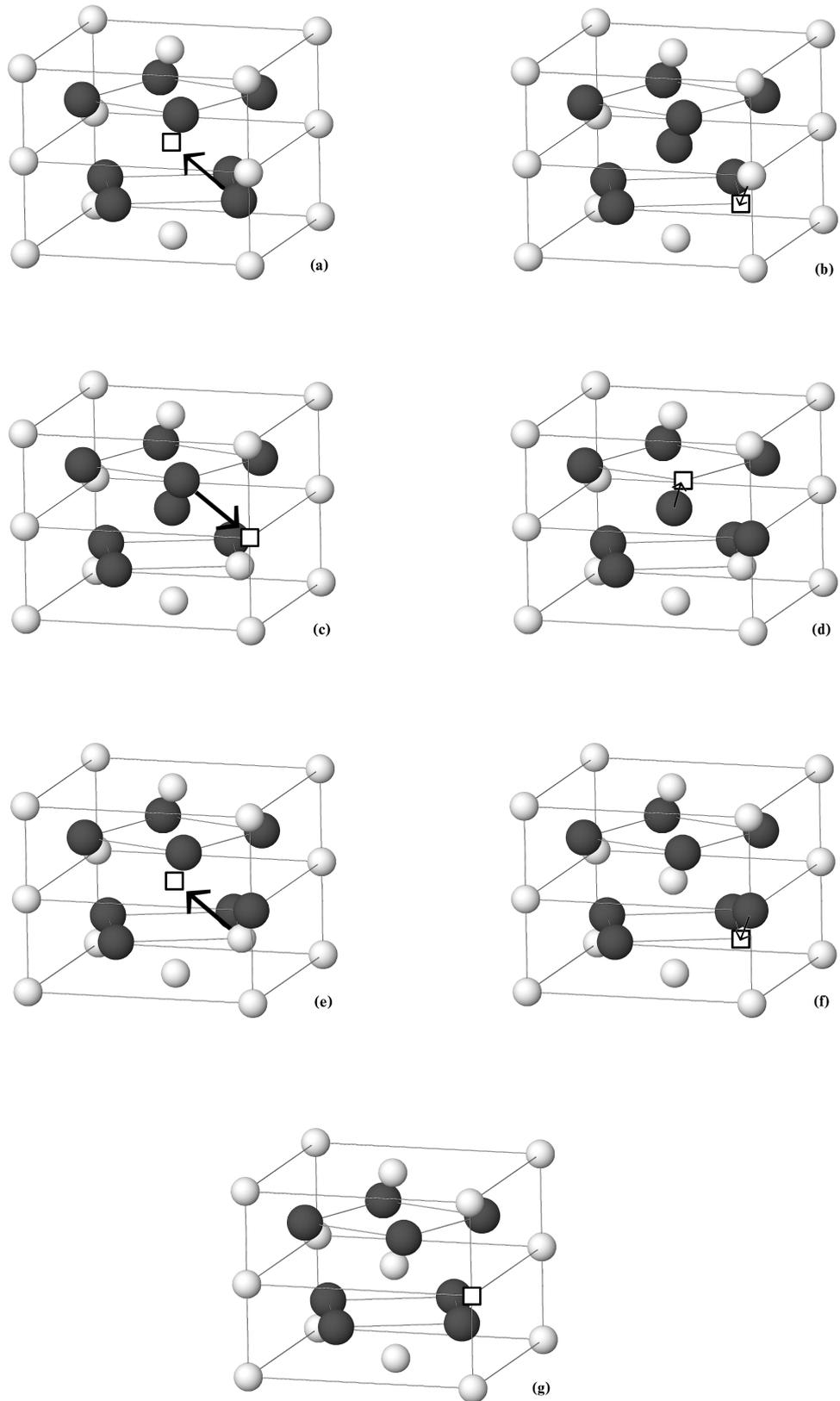


Figura 5.18 – Migração indireta na direção [110] de vacância de Ni em  $Zr_2Ni$ .

Devanathan *et al.* [1993] observaram que desordem química pode facilitar a amorfização no composto ZrNi. Desta forma, decidimos investigar a influência da desordem química na migração de lacunas nos compostos Zr<sub>2</sub>Ni e ZrNi. O procedimento é análogo ao que foi feito até agora, com a diferença que criamos um defeito anti-sítio nas vizinhanças da lacuna ou do caminho percorrido pelo átomo migrante. Neste último caso, dizemos que os defeitos anti-sítio funcionam como uma *janela* para a migração.

Na Figura 5.19 apresentamos os átomos que formam a janela de anti-sítios para a migração da lacuna de Ni em Zr<sub>2</sub>Ni na direção [110]. Inicialmente convertimos o átomo de Zr # 3 para um átomo de Ni e realizamos o salto do átomo de Ni # 1 para a lacuna. A barreira de migração neste caso foi de 1,67 eV. Da mesma forma, convertimos também o átomo # 4 e obtivemos uma energia de migração de 0,80 eV. A seguir, somamos aos defeitos anti-sítio o átomo # 5 e obtivemos a energia de migração de 0,84 eV. Quando convertimos o átomo # 6 e perfazemos quatro anti-sítios na vizinhança do caminho de migração, a barreira de energia mantém-se estável em 0,81 eV. Na Figura 5.21 mostramos o comportamento da energia de migração em função do número de anti-sítios na vizinhança do caminho de migração. Como vemos, a presença de defeitos anti-sítio tende a facilitar a migração de átomos de Ni em Zr<sub>2</sub>Ni em ambas direções estudadas. Apesar de a energia de migração na direção [110] cair para valores mais próximos da energia de migração na direção [001], a movimentação continua sendo preferencialmente unidimensional, pois as curvas da Figura 5.21 não se cruzam.

A configuração de anti-sítios que empregamos na migração da lacuna de Ni na direção [001] está mostrada na Figura 5.20. Inicialmente convertimos apenas o átomo # 3 em um anti-sítio e avançamos o átomo # 2 para a vacância, obtendo a energia de migração de 0,20 eV. Convertendo também o átomo 4 em um defeito anti-sítio, a barreira de energia manteve-se estável em 0,21 eV. Estes resultados encontram-se na Figura 5.21 junto com os resultados da migração ao longo da direção [110]. Podemos afirmar, com base nestas observações, que a desordem química no composto Zr<sub>2</sub>Ni favorece a migração de lacunas em ambas direções possíveis.

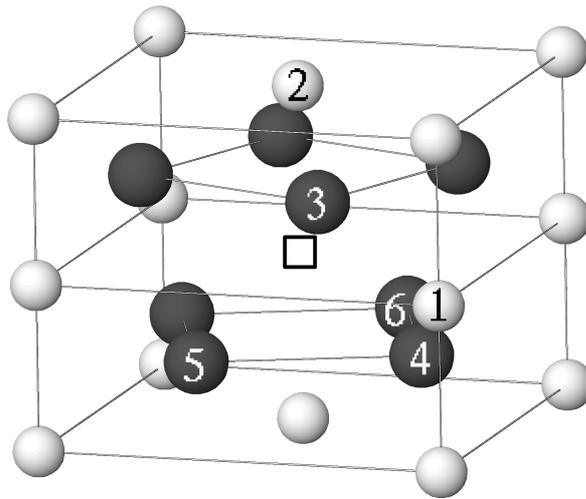


Figura 5.19 – Janela de anti-sítios para a migração da lacuna de Ni na direção [110] em  $Zr_2Ni$ . (1 – 6, ver texto).

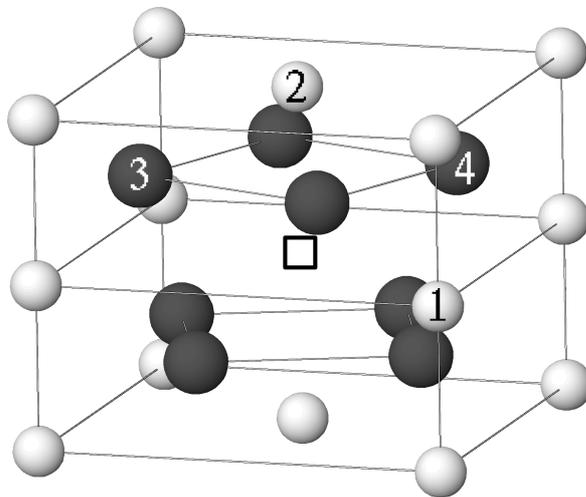


Figura 5.20 – Portal de anti-sítios para a migração da lacuna de Ni na direção [001] em  $Zr_2Ni$ . (1 – 4, ver texto).

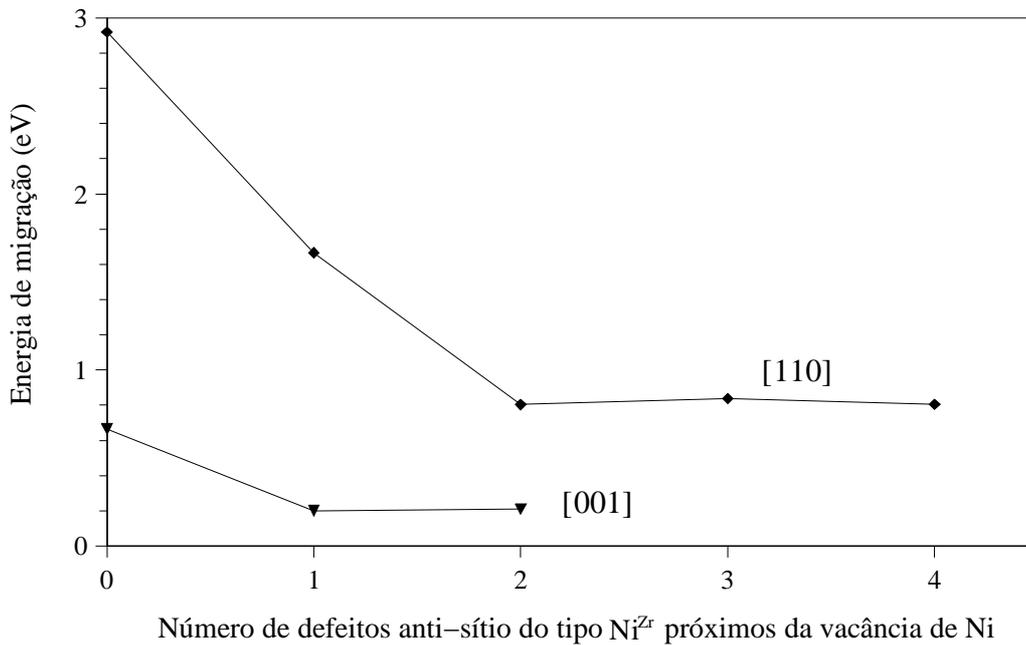


Figura 5.21 – Influência da desordem química na energia de migração de lacunas em Zr<sub>2</sub>Ni.

### 5.3.2 ZrNi

Vimos que em Zr<sub>2</sub>Ni, um sítio de Ni possui apenas dois próximos vizinhos da mesma espécie a menos de 5 Å de distância. Já o ZrNi, por sua vez, apresenta quatro vizinhos de Ni a menos de 5 Å do sítio vago de Ni, conforme pode-se observar na Tabela 5.6. Na Figura 5.22 apresentamos os átomos relacionados na tabela com seus respectivos números e posições na cela unitária do ZrNi. O átomo mais próximo é o # 1, a 2,51 Å, que faz parte da primeira camada de vizinhos do Ni, conforme a Figura 2.4. A reta que une o átomo # 1 à vacância é a direção [025]. O átomo da próxima camada de vizinhos é o # 2, que encontra-se distante 3,22 Å da vacância, ao longo da direção [100]. Como era de se esperar, estes dois átomos possuem as menores energias de migração. O interessante é que, apesar da diferença nas distâncias ser da ordem de 0,7 Å, a diferença nas energias de migração é de apenas 0,06 eV. Um salto do átomo # 3 ocorreria ao longo da direção [001], enquanto que o salto do átomo # 4 seria ao longo da direção [134]. No entanto, estes saltos, por serem mais distantes, necessitam mais de 2 eV para ocorrerem e podem ser desprezados.

Se o átomo # 1 da Figura 5.22 saltar para a lacuna representada pelo quadrado, deixará uma lacuna em seu sítio inicial. A seguir, o átomo # 3 pode saltar para o sítio # 1 agora vago. O resultado é uma migração equivalente ao salto direto do sítio # 3 para a lacuna. No entanto, este último salto é improvável, devido ao alto valor de energia necessário. Mas os dois saltos ao longo da direção [025] envolvem distâncias intermediárias menores e portanto possuem maior possibilidade de ocorrência. Se observarmos a cela unitária do ZrNi, saltos ao longo da direção

[025] estão confinados a um transporte líquido ao longo da direção [001]. Como saltos na direção [100] possuem aproximadamente a mesma barreira de energia, podemos afirmar que a migração no composto ZrNi é essencialmente bidimensional no plano (010).

Como vimos, a divisão em duas partes do salto do átomo # 3 da Figura 5.22, reduziu bastante a energia necessária para que ocorra migração ao longo do eixo [001]. Então, buscamos descobrir se haveria algum mecanismo de anel com pequenos saltos intermediários que pudesse levar o átomo # 4 da Figura 5.22 até o sítio vago. Na Figura 5.23 representamos uma possível sequência de saltos que levaria a um processo indireto de migração. Calculamos as energias envolvidas em cada passo da migração e apresentamos no gráfico da Figura 5.24. O primeiro salto do ciclo, representado pela letra (a), é o mais crucial, pois envolve a maior quantia de energia. Para levar o átomo de Zr para o sítio do Ni são necessário 2,07 eV. A partir daí, a energia sofre um forte decréscimo. Nas configurações seguintes vemos que existe uma oscilação da ordem de 0,5 eV no valor da energia, até que ocorra o último salto. Neste salto um átomo de Zr que encontra-se como defeito anti-sítio desloca-se para um sítio de Zr vago e devolve o restante de energia para o sistema. A configuração final está representada pela letra (h) e, como vemos, corresponde a um salto ao longo da direção [134]. A redução na barreira de energia devido ao emprego de um mecanismo de anel é da ordem de 0,4 eV. Apesar de ser consideravelmente menor que a energia de salto direto, ainda é muito superior às energias necessárias para saltos nas direções [025] e [100]. Portanto, podemos afirmar que um mecanismo de migração do tipo anel não é energeticamente favorável em relação ao movimento bidimensional no plano (010).

Tabela 5.6 – Migração de vacância de Ni em ZrNi

Átomo	Direção	Distância de salto (Å)	Barreira de energia (eV)
1	[025]	2,51	0,67
2	[100]	3,22	0,73
3	[001]	4,02	2,66
4	[134]	4,19	2,46
anel	[134]	4,19	2,07

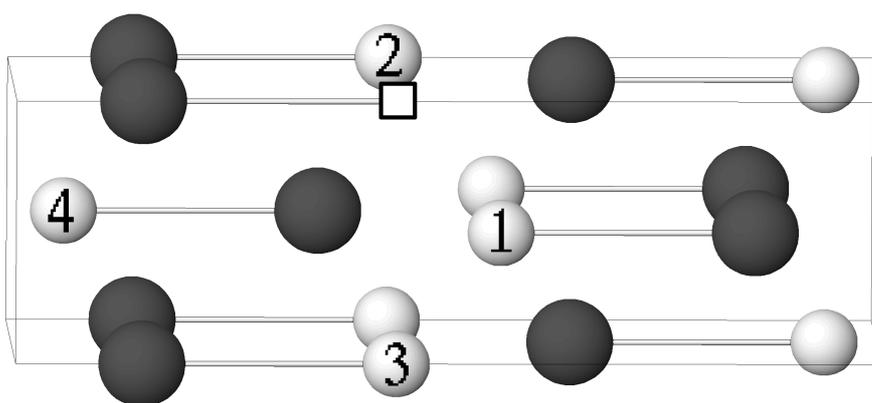


Figura 5.22 – Migração de vacância de Ni em ZrNi. (1 – 4, ver texto).

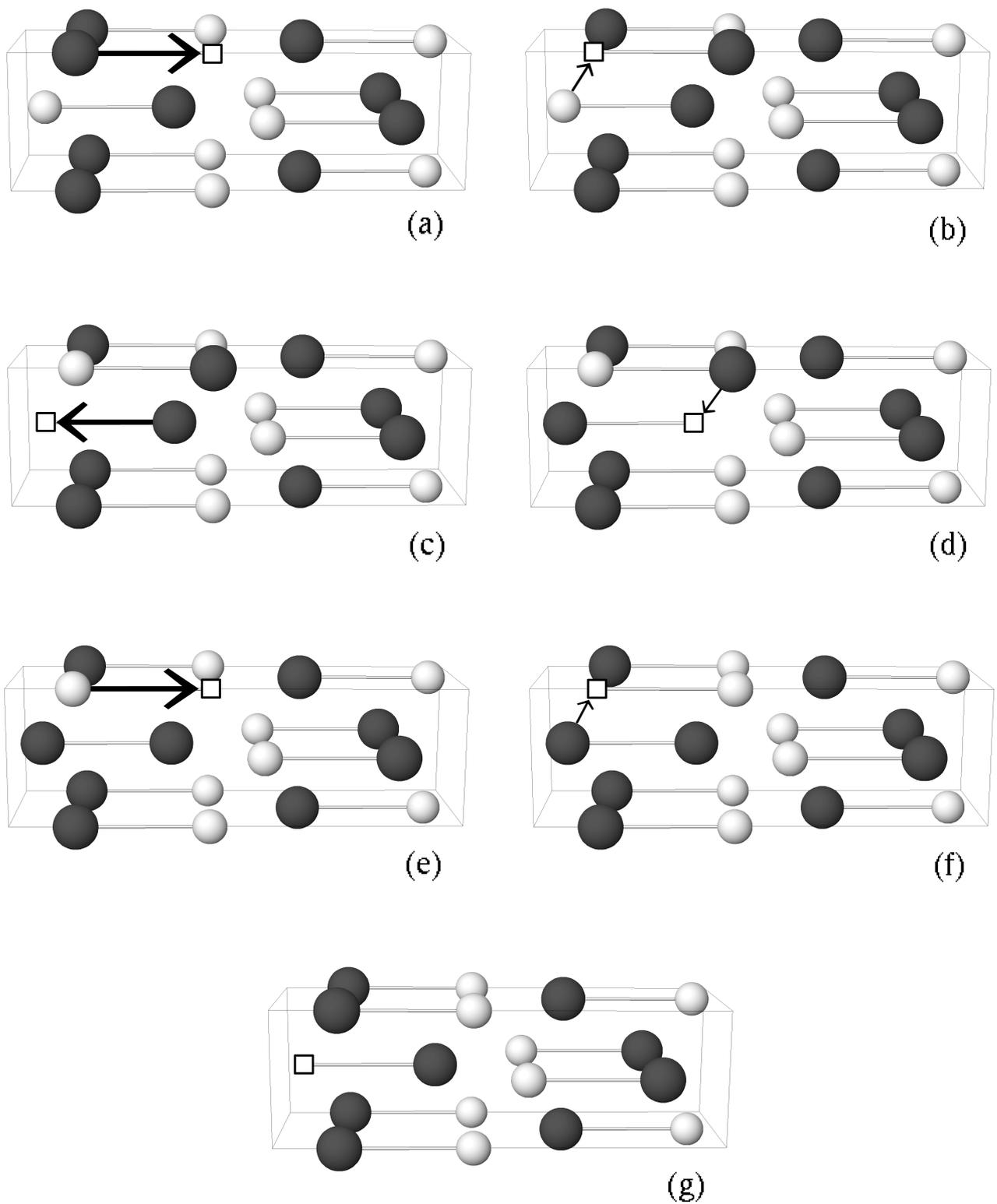


Figura 5.23 – Migração indireta na direção [134] de vacância de Ni em ZrNi.

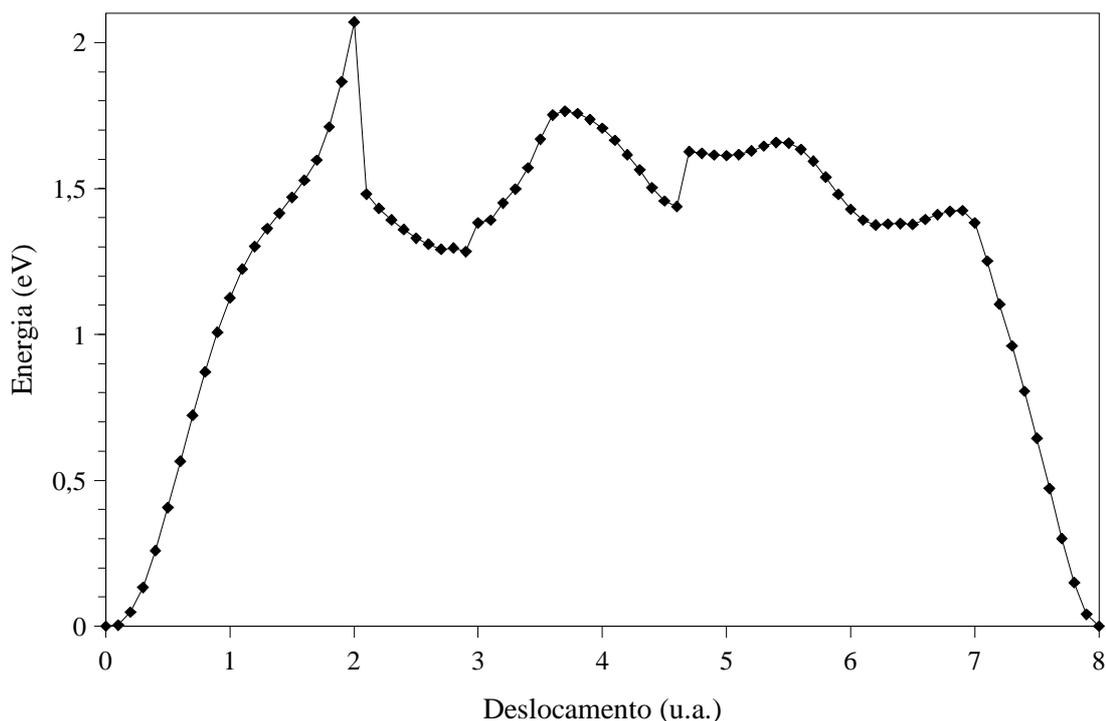


Figura 5.24 – Energia de migração indireta da vacância de Ni em ZrNi.

Vimos que, no caso do  $Zr_2Ni$ , a desordem química pode diminuir consideravelmente a barreira de energia de migração. De forma similar buscamos estudar se a presença de defeitos anti-sítio também facilitam a migração de vacâncias em ZrNi.

Inicialmente, analisamos a migração ao longo da direção [100], representada na Figura 5.25. O átomo # 1 é forçado a saltar para o sítio vago representado pelo quadrado. O átomo # 2 foi convertido em átomo do tipo Zr para simular desordem química. A energia de migração baixou de 0,73 eV para 0,28 eV. Na Figura 5.26, este resultado é representado pela curva [100]  $Zr^{Ni}$ .

A outra possibilidade é que anti-sítios reduzam a energia de migração na direção [025], conforme ilustrado na Figura 5.27. Primeiro, convertemos apenas o átomo # 2 e forçamos o átomo # 1 a saltar para a vacância representada pelo quadrado. A redução da barreira de energia foi pequena para o caso de um anti-sítio: apenas 0,04 eV. Portanto, além de apenas o átomo # 2, também convertimos de Ni para Zr o átomo # 3 e induzimos novamente a migração. A barreira de energia novamente baixa apenas uma pequena fração para 0,57 eV. Somente a partir de três anti-sítios presentes é que a energia é reduzida para um valor comparavelmente menor. Quando os átomos 2 a 4 são convertidos em anti-sítio, a energia de migração é de 0,35 eV, e quando os átomos 2 a 5 são convertidos, chegamos ao valor de apenas 0,27 eV. A curva resultante encontra-se representada por [025]  $Zr^{Ni}$  na Figura 5.26.

Também investigamos a possibilidade de um anti-sítio constituído de um átomo de Ni no sítio de Zr influenciar a migração de vacâncias de Ni. Na Figura 5.27, o único átomo convertido é o # 6, enquanto que os outros mantêm suas espécies originais. Na presença deste único defeito anti-sítio do tipo  $Ni^{Zr}$  a energia baixa para 0,18 eV.

Desconhecemos na literatura valores experimentais ou teóricos para a energia de migração dos compostos ZrNi e  $Zr_2Ni$ . Para efeito de comparação apenas, nos referimos ao trabalho de

Siegler [1982] que apresenta a energia de migração do níquel puro, determinada através de medidas de difusão de isótopos traçadores: 1,1 eV. Este valor apresenta-se apenas 0,4 eV acima dos valores mínimos calculados em nosso trabalho. Johnson [1966] calculou a energia de migração do níquel puro como 1,32 eV.

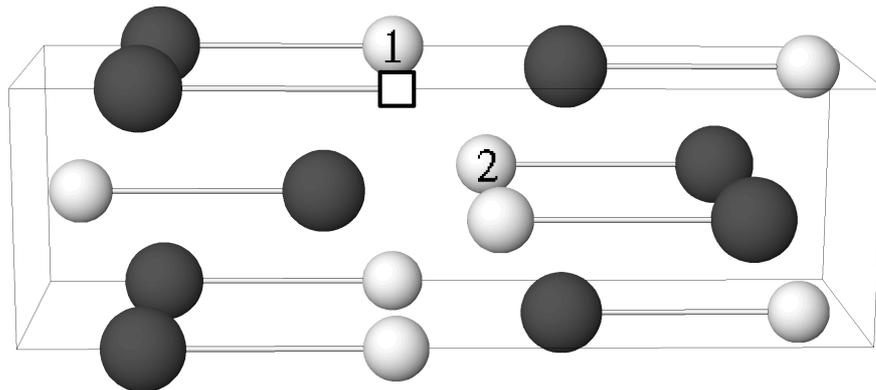


Figura 5.25 – Migração do átomo # 1 para a lacuna sob efeito de um anti-sítio em 2.

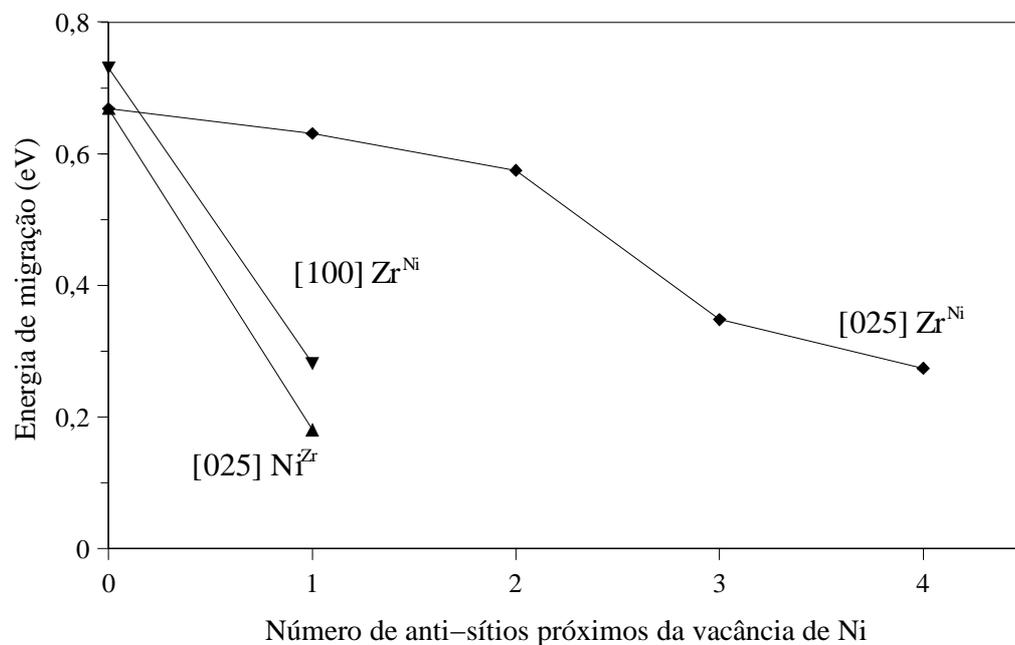


Figura 5.26 – Influência da desordem química na energia de migração de lacunas em ZrNi.

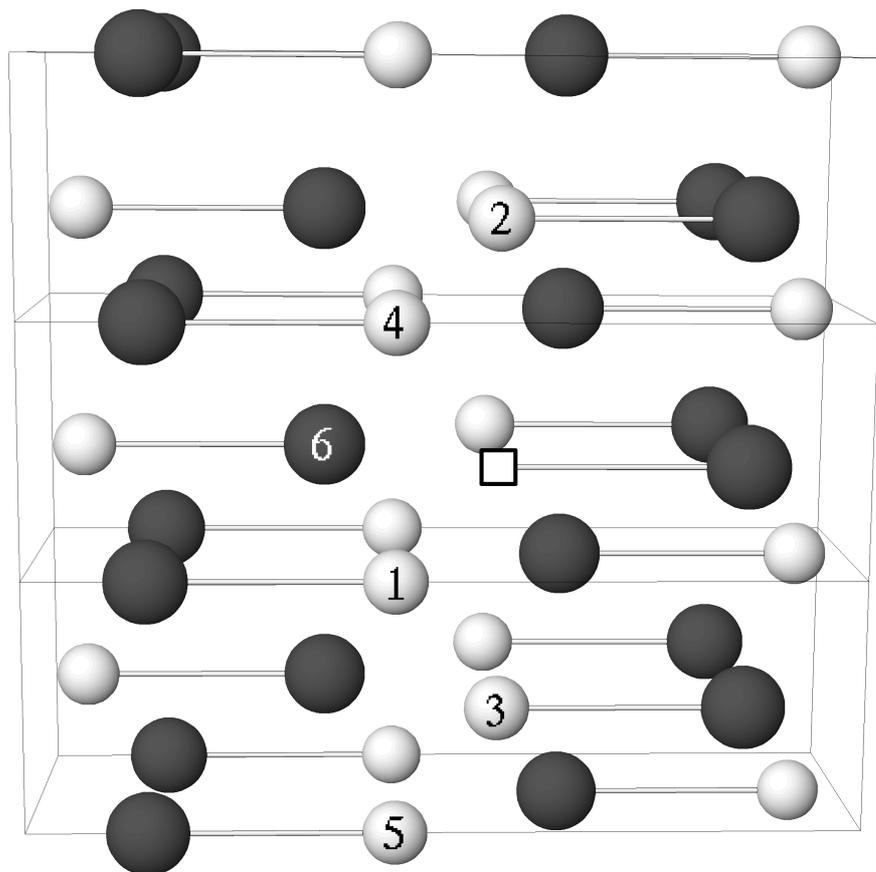


Figura 5.27 – Migração do átomo # 1 para a lacuna sob efeito de um anti-sítio de Ni (2-5) ou de Zr (6).

## Capítulo VI – Simulação de Irradiação

### 6.1 Energia de deslocamento

Ao contrário do capítulo anterior, no qual descrevemos fenômenos de equilíbrio que poderiam ser estudados através do método Monte Carlo, agora, abordaremos situações altamente fora do equilíbrio, onde podemos empregar a técnica de dinâmica molecular em atuação plena: irradiação de materiais.

A técnica MD permite que se possa simular um arranjo pré-determinado de átomos, ou seja, pode-se reproduzir um cristal real. Usamos esta possibilidade com a finalidade de determinar a energia mínima de deslocamento de um átomo da rede. A energia de deslocamento  $E_d$  é definida como o limiar necessário para que, ao final da fase de relaxamentos atômicos imediatamente subsequente ao impacto, um defeito permanente seja formado. Esta energia provém da colisão de um projétil, que pode ser uma partícula ou radiação, com o átomo alvo. Neste capítulo, buscamos determinar o valor de  $E_d$ , para várias orientações cristalográficas. Basicamente, o que fazemos é atribuir a um determinado átomo da rede cristalina certa energia cinética, com velocidade orientada em alguma direção cristalográfica. A energia transferida na colisão é elevada até o ponto em que um defeito permanente seja criado, de forma a determinar o limiar de energia de deslocamento. Este processo não leva em conta a origem da energia cinética transferida, ou seja, ignora o tipo de projétil incidente. Esta aproximação é conveniente pois evita efeitos como ionização, transmutação ou variação de estequiometria do cristal, que poderiam complicar a interpretação dos resultados. Ao final do capítulo fazemos uma comparação das previsões de MD com nossos resultados experimentais de irradiação por elétrons. Sabe-se que, numa colisão binária de partículas livres, a transferência de momentum de um elétron para um íon cristalino, que possui massa da ordem de  $10^4$  vezes maior, é desprezível. No entanto, experimentos de irradiação mostram que um feixe eletrônico de alta energia é capaz de gerar danos no material e até mesmo levar à sua amorfização (Olander, 1976). Como veremos, a energia de deslocamento depende fortemente da orientação cristalográfica.

A energia de deslocamento na maioria dos sólidos situa-se entre 10 e 60 eV (Olander, 1976). Este valor está bem acima do necessário para criar um par de Frenkel que é alguns poucos elétron-Volts. Quando aniquilamos um átomo de sua posição original e o recriamos em uma posição distante, como fizemos anteriormente para determinar a energia de formação de um par de Frenkel, a energia necessária para romper a ligação química do átomo com seus vizinhos é parcialmente recuperada nas ligações que o intersticial cria com seus novos vizinhos. Obviamente ainda está envolvida a energia devida à relaxação atômica em torno do defeito. No caso de criação de um par de Frenkel por uma colisão, existe um processo coletivo envolvido. O átomo que recebeu a energia da colisão é inicialmente deslocado de sua posição de equilíbrio. Normalmente este átomo choca-se com outro átomo pertencente à primeira ou segunda camada de vizinhos. A energia transferida

dependerá do novo parâmetro de impacto e das massas das partículas envolvidas, o que determina se este vizinho será permanentemente deslocado. Se este átomo secundário for arrancado de sua posição de equilíbrio, ele poderá prosseguir num efeito dominó. Quando vários átomos são deslocados a partir de uma colisão inicial, temos o que se chama de cascata. Se a energia recebida pelo átomo primário for maior do que  $E_d$ , é possível que haja a acumulação de defeitos em uma região longe do ponto onde ocorreu a colisão inicial. O alto valor da energia de deslocamento em comparação com a energia de formação de um par de Frenkel está então associado com o número de íons deslocados e a repulsão Coulombiana entre eles.

A técnica de dinâmica molecular é capaz de simular cascatas provocadas por irradiação. No entanto, quanto maior for a energia da partícula incidente, mais átomos serão deslocados e os defeitos tenderão a se acumular mais profundamente no material. Isto implica no uso de um cristal cada vez maior de forma a conter toda cascata em seu interior, e a necessidade de se usar computadores mais velozes. Caso o cristal seja muito pequeno para a energia utilizada e se estivermos usando condições de contorno periódicas, a cascata atravessa a fronteira do cristal e retorna pelo lado oposto mascarando os resultados. Os cristais que usamos para simular colisões possuíam 12 000 e 12 544 átomos para o caso do  $Zr_2Ni$  e  $ZrNi$ , respectivamente.

Investigamos o valor de  $E_d$  nas principais direções cristalográficas e ângulos intermediários no intuito de propiciar uma interpretação para os resultados experimentais mencionados no Capítulo 3. Como veremos, além de mostrar porque o cristal de  $Zr_2Ni$  é mais facilmente amorfizado quando irradiado na direção [011] do que na direção [001], ainda prevemos quais são as direções *mais macias* no cristal. Este mesmo procedimento sistemático pode ser aplicado ao composto  $ZrNi$  para indicar quais seriam as direções a serem estudadas em futuros experimentos com este sistema. Assim, sucessivamente, a técnica pode ser estendida a vários outros sistemas intermetálicos, como por exemplo o  $Zr-Fe$ . As predições serão tão melhores quanto mais realistas forem os potenciais em cada particular sistema.

## 6.2 Detalhes da simulação

Os parâmetros que caracterizam a colisão primária são energia, direção e tipo de átomo que recebe a colisão. Supomos que toda energia da radiação incidente é transferida inicialmente para apenas um átomo da rede. Selecionado o átomo que deve receber o impacto inicial, buscamos fazer uma varredura em ângulo da energia necessária para arrancá-lo de sua posição de equilíbrio. A busca deste valor de energia é feito da seguinte forma. Selecionamos um certo valor de energia cinética e a distribuímos nas componentes cartesianas da velocidade do átomo alvo para determinado ângulo. A seguir, deixamos a simulação evoluir e observamos o deslocamento do átomo. Se o mesmo voltar à sua posição inicial, sem provocar nenhum defeito extra, significa que a energia é menor que  $E_d$ . Se, ao final da simulação, o cristal se estabilizar contendo algum defeito, quer dizer que a energia fornecida pela colisão é maior ou igual a  $E_d$ . Com isto, alteramos a energia da colisão primária para cima ou para baixo de forma a determinar o limiar de energia de deslocamento, com precisão de 1 eV.

O intervalo de energia que analisamos vai desde alguns eV até 0,5 keV. No limite superior do intervalo torna-se importante o uso de um potencial interatômico que seja adequado a pequenas distâncias de aproximação, ou seja, o potencial universal como está descrito na seção 4.9.

Implementamos no código de simulação uma rotina capaz de gerar um arquivo com as posições cartesianas de cada um dos átomos no decorrer da execução. Estes dados podem alimentar um programa gráfico que mostra uma animação. Este *filme* nos permite acompanhar a evolução da cascata no decorrer da simulação. Com isto, podemos determinar se há a presença de canalização na

direção de irradiação, ou mesmo se o nosso cristal de simulação possui dimensões adequadas para a energia de irradiação. Também nos permite assegurar quando chegamos ao equilíbrio, pois neste momento os átomos atingem o repouso. A imagem nos permite identificar a configuração de defeitos armazenados devido à colisão. No entanto, nestas condições a identificação visual de defeitos em um cristal contendo da ordem de doze mil átomos é uma tarefa um tanto exaustiva. Facilmente, um defeito, em especial vacâncias, pode passar despercebido. Para assegurarmos de que identificamos todos os defeitos existentes, registramos a energia do cristal após a relaxação total da cascata. Comparando este valor com os dados da Tabela 5.1 garantimos quais os defeitos que foram criados.

### 6.3.1 Colisão primária de Ni em $Zr_2Ni$

O  $Zr_2Ni$  possui simetria tetragonal, o que facilita a obtenção de valores da energia de deslocamento em direções simétricas. Os valores de  $E_d$  entre os eixos [100] e [001] são exatamente os mesmos que as energias entre os eixos [010] e [001]. A direção [011] é completamente equivalente à direção [101]. Já no plano (100), observamos que existe uma simetria de reflexão na bissetriz do plano, conforme podemos observar na Figura 6.1.

Entre as direções [100] e [001] não existem picos pronunciados no valor de  $E_d$ , mas observamos uma oscilação da ordem de 50 eV, conforme a metade esquerda da Figura 6.1. À medida que nos afastamos do eixo [100] em direção ao eixo [001], a energia possui um comportamento crescente, mas sofre duas quedas da ordem de 50 eV; uma entre 30° e 40°, e a outra entre 70° e 80°. Apesar desta variação brusca na energia de deslocamento, a configuração final é sempre a mesma: um interstício de Ni a 2,8 Å da lacuna. A Figura 6.2 auxilia na confirmação dos defeitos formados. Vemos que a energia total do cristal após o resfriamento da cascata é 2,8 eV mais alta que a energia do cristal perfeito. Esta energia corresponde à energia do par de Frenkel de Ni, conforme a Tabela 5.1.

A partir dos 70° observamos o aparecimento do fenômeno de focalização da colisão. Este é um fenômeno bem conhecido experimentalmente, no qual a cascata ocorre apenas ao longo de uma linha reta. À medida que nos aproximamos da direção [001] a focalização fica mais pronunciada. Quando a colisão inicial ocorre exatamente sobre a direção [001] o transporte de massa e energia é tão forte que se propaga através do contorno periódico do cristal e volta pelo outro lado exatamente na mesma direção e realimenta a cascata. Seria necessário um cristal maior na direção [001] para determinar exatamente a energia de deslocamento nesta direção. Mas pelo comportamento da curva de  $E_d$  na Figura 6.1, podemos inferir que esta energia é da ordem de 100 eV. O interessante é que a focalização ocorre para valores de energia bastante baixos.

Entre as direções [100] e [010] observamos três picos bem definidos na energia de deslocamento do Ni. A 20° dos eixos [100] (ou [010])  $E_d$  chega a 150 eV, enquanto que aos 45°  $E_d$  chega a 90 eV. Vemos na Figura 6.2 que existe um poço de energia para cada pico de  $E_d$ . Isto implica a formação de defeitos diversos do par de Frenkel de Ni, que descrevemos acima. O defeito que observamos na configuração final do cristal consiste de um par de Frenkel de Ni e um par de Frenkel de Zr. Neste caso, o intersticial de Ni localiza-se próximo do intersticial do Zr, apenas 2,39 Å. Nas outras direções entre os eixos [100] e [010] o defeito que resta ao final da cascata é apenas um par de Frenkel de Ni.

O tempo necessário para que a cascata esfrie completamente situa-se entre 2 e 4 ps. Encontramos que as direções [100] e [010] são as que apresentam a menor energia de deslocamento: 49,1 eV.

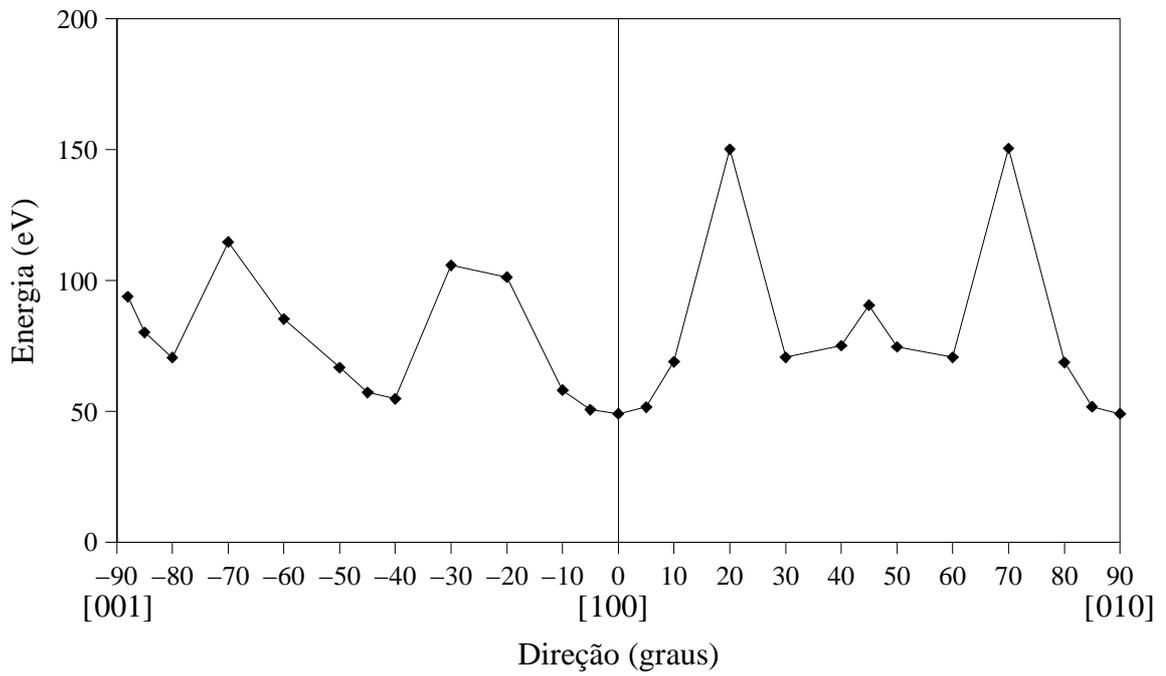


Figura 6.1 – Energia de deslocamento de um átomo de Ni em Zr<sub>2</sub>Ni.

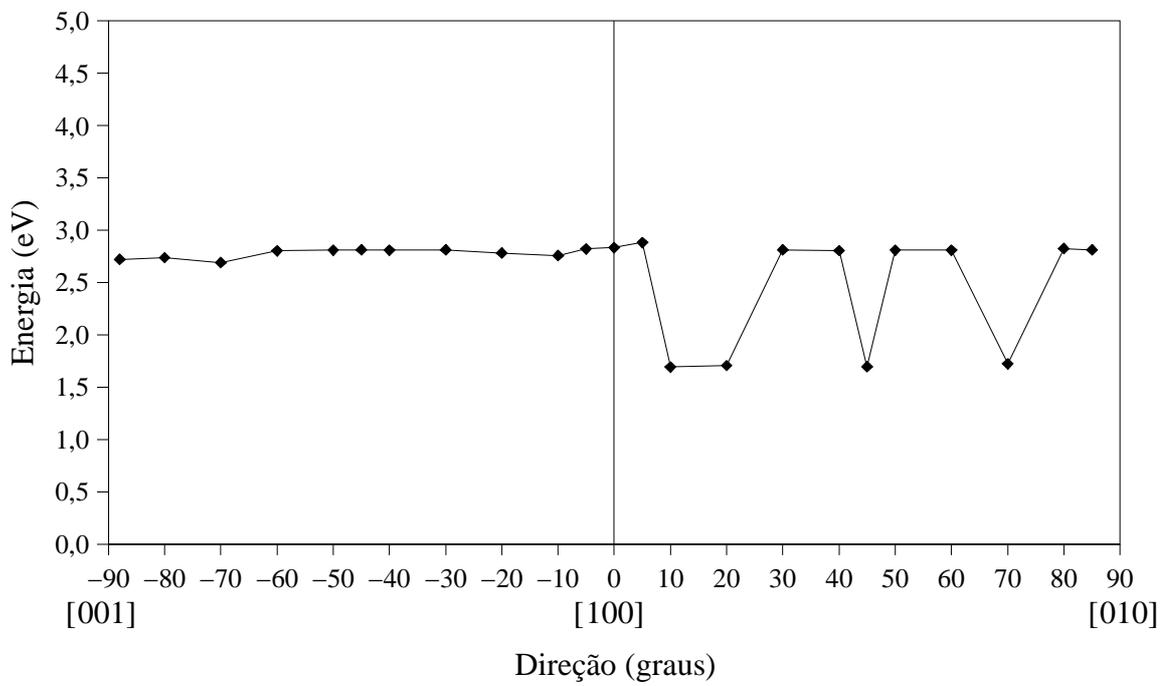


Figura 6.2 – Energia do cristal de Zr<sub>2</sub>Ni após o relaxamento da cascata primária de Ni.

### 6.3.2 Colisão primária de Zr em $Zr_2Ni$

O Zr apresenta uma energia de deslocamento maior do que do Ni, conforme podemos ver na Figura 6.3. Isto indica que a ligação química do Zr no interior do composto  $Zr_2Ni$  é mais forte que a ligação do Ni. O fato de o zircônio ser um átomo maior do que o níquel também é substancial, pois acaba deslocando um número maior de átomos da rede em seu caminho.

O eixo [001] é a direção que apresenta a maior dificuldade de remoção de um átomo de zircônio de seu sítio de repouso. A simulação mostrou que são necessário 546,5 eV para deslocar o átomo de Zr e causar a acumulação permanente de defeitos. Na Figura 6.4 vemos que a energia final do cristal também é a mais alta em relação ao cristal perfeito. A elevação de 9,05 eV na energia do cristal indica a formação de dois pares de Frenkel de Zr, que possuem elevada energia de formação. Ao provocarmos uma colisão a apenas  $10^\circ$  do eixo [001], a energia de deslocamento sofre uma queda acentuada, para 329,2 eV. Nesta direção, marcada por  $-80^\circ$  na Figura 6.4, a baixa energia final do cristal indica a presença de um par de Frenkel de níquel. Já em  $-70^\circ$ , enquanto  $E_d$  assume o valor de 352,6 eV, a energia final do cristal sobe para 5,49 eV, o que corresponde a dois pares de Frenkel remanescentes. Na direção  $-40^\circ$ , a energia de deslocamento é de 236,1 eV e a configuração final de defeitos é mais complexa. Observamos a formação dos seguintes defeitos:  $Ni^v + Zr^i + Zr^{Ni} + 2 Ni^{Zr}$ . Em  $-30^\circ$ , tanto  $E_d$ , quanto a energia final sofrem aumentos abruptos.  $E_d$  vai a 389,3 eV, enquanto que uma energia final de 7,29 eV indica a formação do seguinte complexo de defeitos:  $Zr^v + Ni^i + Ni^{Zr} + 2 Zr^{Ni}$ . Se nos aproximarmos mais da direção [100] a energia de deslocamento volta a cair e atinge o menor valor para uma colisão primária de Zr em  $Zr_2Ni$ : 117,0 eV. Após a relaxação da cascata sobram, neste caso, apenas dois pares de Frenkel de Ni.

No eixo [100] (que equivale a [010]),  $E_d$  assume o valor de 354,9 eV e observamos a formação dos defeitos  $Zr^{PF} + Ni^{Zr} + Zr^{Ni}$ . Indo em direção ao eixo [010], vemos uma estabilização na energia final do cristal, conforme a Figura 6.4, indicando a predominância dos mesmos defeitos formados na direção [100]. Já a energia de deslocamento sofre fortes oscilações, chegando ao valor de aproximadamente 180 eV nas proximidades da direção [110].

O tempo de resfriamento da cascata iniciada pela colisão no átomo de Zr chega a 6 ps quando a energia de deslocamento ultrapassa os 300 eV.

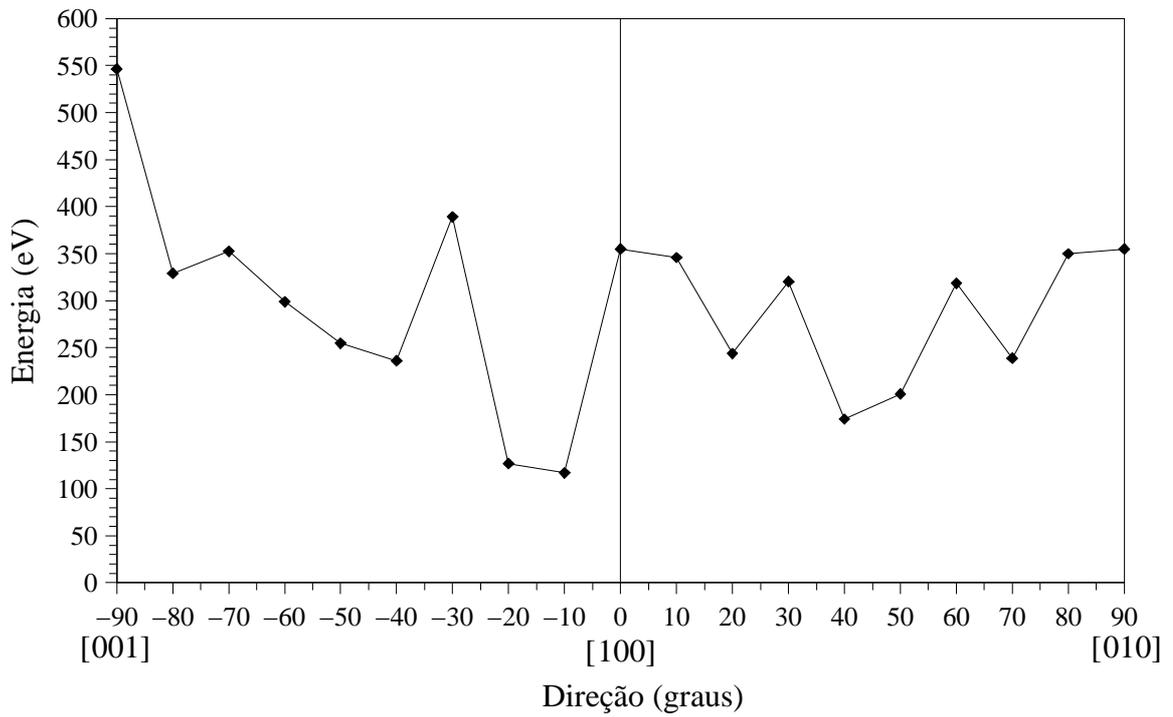


Figura 6.3 – Energia de deslocamento de um átomo de Zr em Zr<sub>2</sub>Ni.

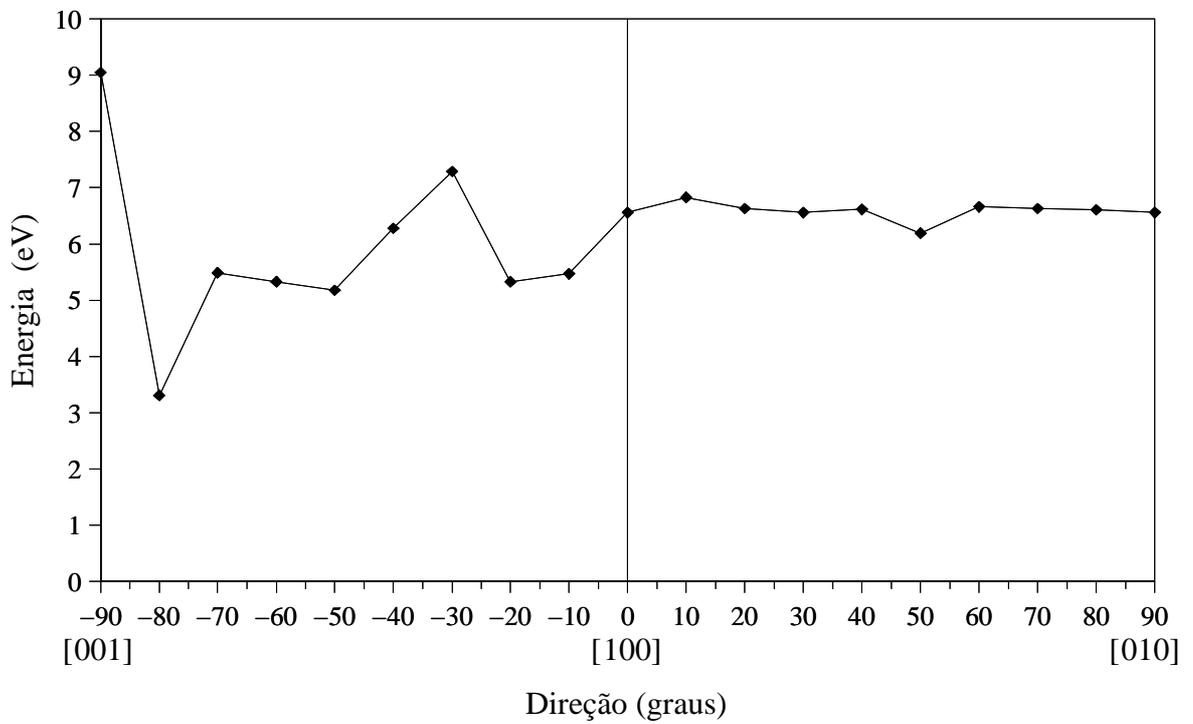


Figura 6.4 – Energia do cristal de Zr<sub>2</sub>Ni após o relaxamento da cascata primária de Zr.

### 6.3.3 Colisão primária de Ni em ZrNi

Nas proximidades da direção [100], observamos o fenômeno de focalização da cascata. Mas neste caso, como a energia de deslocamento é de apenas 56,3 eV, a cascata não chega a atravessar a fronteira do cristal na direção [100]. O intersticial criado se aloja na terceira cela unitária a partir da cela em que ocorreu a colisão inicial. A energia final do cristal após a colisão é 2,71 eV acima do valor inicial, conforme a Figura 6.6, o que corresponde a um par de Frenkel de Ni. Observamos um comportamento de focalização em menor grau até ângulo de 20° em relação ao eixo [100]. É neste ângulo que observamos a maior energia de deslocamento de Ni em ZrNi: 423,3 eV. A configuração de defeitos remanescentes, neste caso, consiste em  $\text{Ni}^{\text{PF}} + \text{Zr}^{\text{PF}}$ . A queda na energia final do cristal deve-se ao fato de ambos intersticiais localizarem-se muito próximos um do outro, na mesma cela unitária, o que dá origem a uma energia de ligação do complexo duplo intersticial.

A partir de 30°, a cascata perde o caráter localizado e passa a espalhar-se no volume do cristal, além de apresentar um declínio na energia de deslocamento. Em 50°, novamente vemos a acumulação de um par de Frenkel de Ni em um de Zr. Mas desta vez, os intersticiais localizam-se distanciados um do outro. Observamos a presença de defeitos anti-sítios no ângulo de 60°:  $\text{Ni}^{\text{PF}} + \text{Ni}^{\text{Zr}} + \text{Zr}^{\text{Ni}}$ . Continuando em direção ao eixo [010], observamos a permanência de apenas um par de Frenkel de Ni ao final da colisão. Sobre o eixo [010]  $E_d$  assume o valor de 28,9 eV, a menor energia de deslocamento dos compostos que estudamos.

Existe uma região de baixa energia de deslocamento de Ni no ZrNi, que se situa entre os eixos [010] e [001]. Nesta zona,  $E_d$  situa-se em torno de 60 eV, conforme a Figura 6.4. Há pouca oscilação no valor de energia de deslocamento e a cascata é confinada à cela onde inicia a colisão e suas vizinhas adjacentes. Na direção [001] observamos uma focalização de curto alcance. As colisões substitucionais podem ser observadas até a terceira cela unitária a partir da primeira onde ocorreu a colisão, mas os átomos se reorganizam e o intersticial formado acaba por se localizar na cela unitária adjacente à colisão. Indo para o lado do eixo [001] a energia cresce levemente, passando por algumas pequenas oscilações intermediárias. Nesta região, resta apenas um par de Frenkel de Ni após o resfriamento da colisão.

Entre os eixos [001] e [100] existe outro pico no valor da energia de deslocamento do átomo de Ni em ZrNi: 355,9 eV. Este pico fica a 30° do eixo [001]. Continuando em direção ao eixo [100], vemos que  $E_d$  decresce, até chegar ao valor de 56,3 eV. O defeito remanescente nesta região é o par de Frenkel de Ni e o tempo de resfriamento da cascata é de aproximadamente 3 ps.

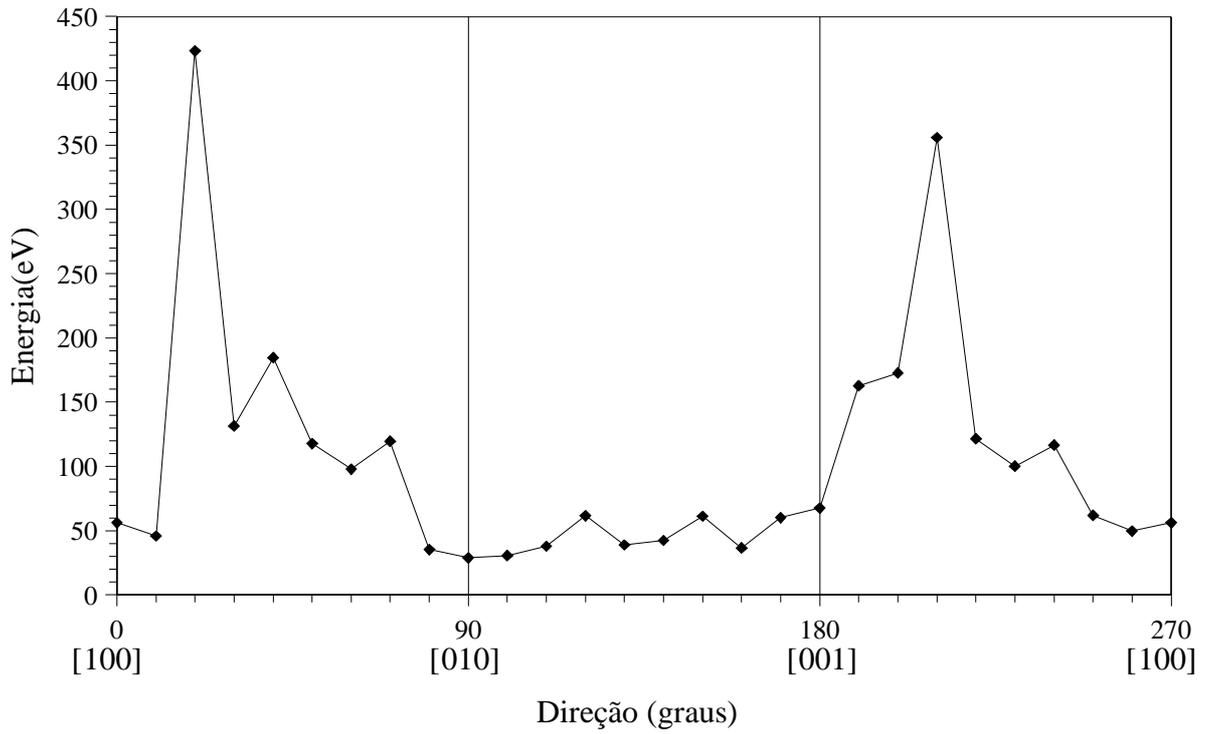


Figura 6.5 – Energia de deslocamento de um átomo de Ni em ZrNi.

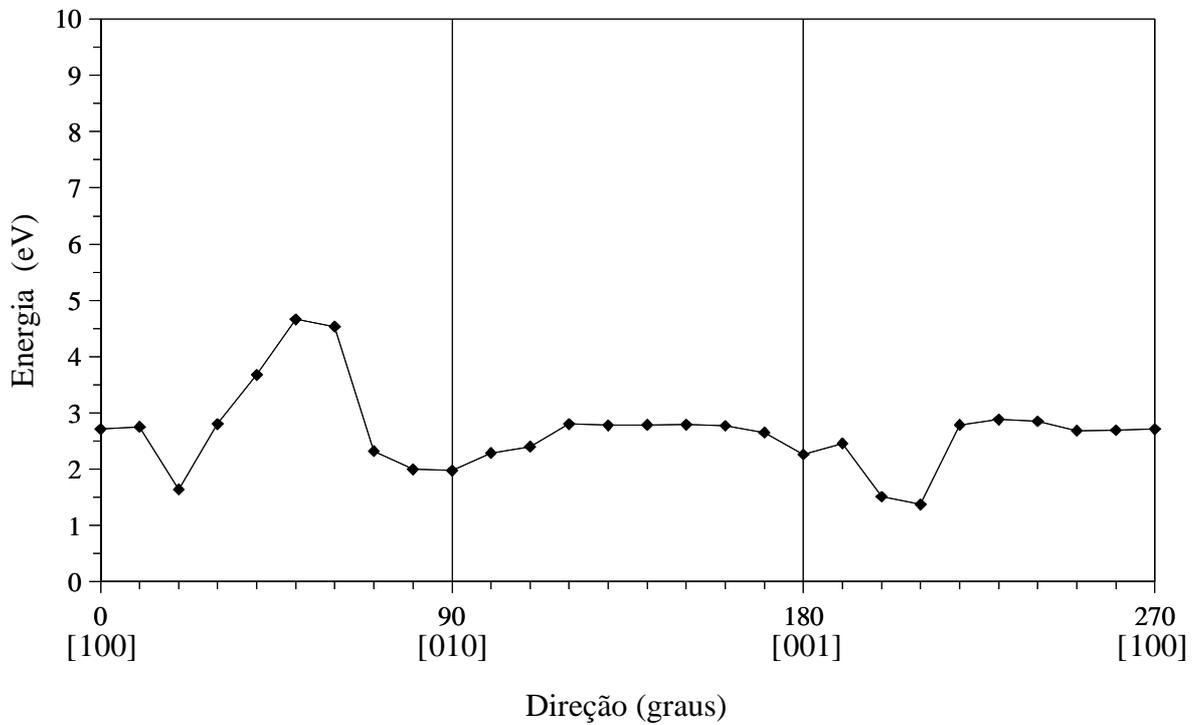


Figura 6.6 – Energia do cristal de ZrNi após o relaxamento da cascata primária de Ni.

### 6.3.4 Colisão primária de Zr em ZrNi

Quando um átomo de Zr recebe momentum na direção [100] do ZrNi, observamos que ocorre focalização de longo alcance. Imprimimos energias de até 425 eV e não conseguimos acumular nenhum defeito, pois a colisão propagou-se através da fronteira do cristal entrando novamente pelo outro lado do cristal, aniquilando a vacância inicial. Mas para ângulos próximos do eixo [100]  $E_d$  situa-se em torno de 150 eV, conforme a Figura 6.7, e observamos a acumulação de um par de anti-sítios. A 40° do eixo [100] encontramos um pico na energia de deslocamento, que chega a 474,0 eV. A energia total do cristal, mostrada na Figura 6.8, também sofre um acréscimo neste ponto, indicando a formação de 3 pares de anti-sítios. Se nos dirigirmos ao eixo [010], vemos o declínio de  $E_d$ . Entre 50 e 60° temos a formação de apenas um par de anti-sítios, enquanto que a 70°, são formados dois pares de anti-sítios. A partir de 80°, a energia de deslocamento volta a crescer. Nesta direção, a cascata forma o seguinte complexo:  $Zr^v + Zr^{Ni} + Ni^i + Ni^{PF}$ . A energia de deslocamento sobre o eixo [010] é de 278,0 eV e forma-se um par de Frenkel de zircônio.

Partindo do eixo [010] em direção ao eixo [001] observamos um incremento na energia de deslocamento. Na posição marcada por 100° na Figura 6.8, há a formação de um par de Frenkel de zircônio. Aos 110 e 120°, forma-se novamente um par de Frenkel de zircônio. Nesta direção,  $E_d$  atinge o máximo de 503,0 eV. A seguir, a energia de deslocamento sofre um forte decréscimo e observamos a formação de um par de Frenkel de Ni. O complexo  $Zr^v + Zr^{Ni} + Ni^i$  foi formado pela irradiação na direção 150° da Figura 6.8. Aos 160°, a energia de deslocamento apresenta um máximo local de 298,2 eV, mas apenas um par de Frenkel de Zr é criado. Faltando apenas dez graus para o eixo [001]  $E_d$  diminui novamente e, mais uma vez, observamos a formação de um par de anti-sítios. Sobre o eixo [001] a energia de deslocamento é de 121,8 eV, e o defeito formado consiste num par de anti-sítios.

Entre os eixos [001] e [100] observamos as menores energias de deslocamento para uma colisão primária de Zr em ZrNi, mas ainda maior que  $E_d$  para uma colisão primária de Ni. Nesta região, precisamos imprimir da ordem de 100 eV no átomo de Zr para que ele origine um defeito permanente. A configuração de defeitos formados consiste basicamente de pares de Frenkel de zircônio, com exceção da direção a dez graus do eixo [001], quando é formado um par de Frenkel de Ni.

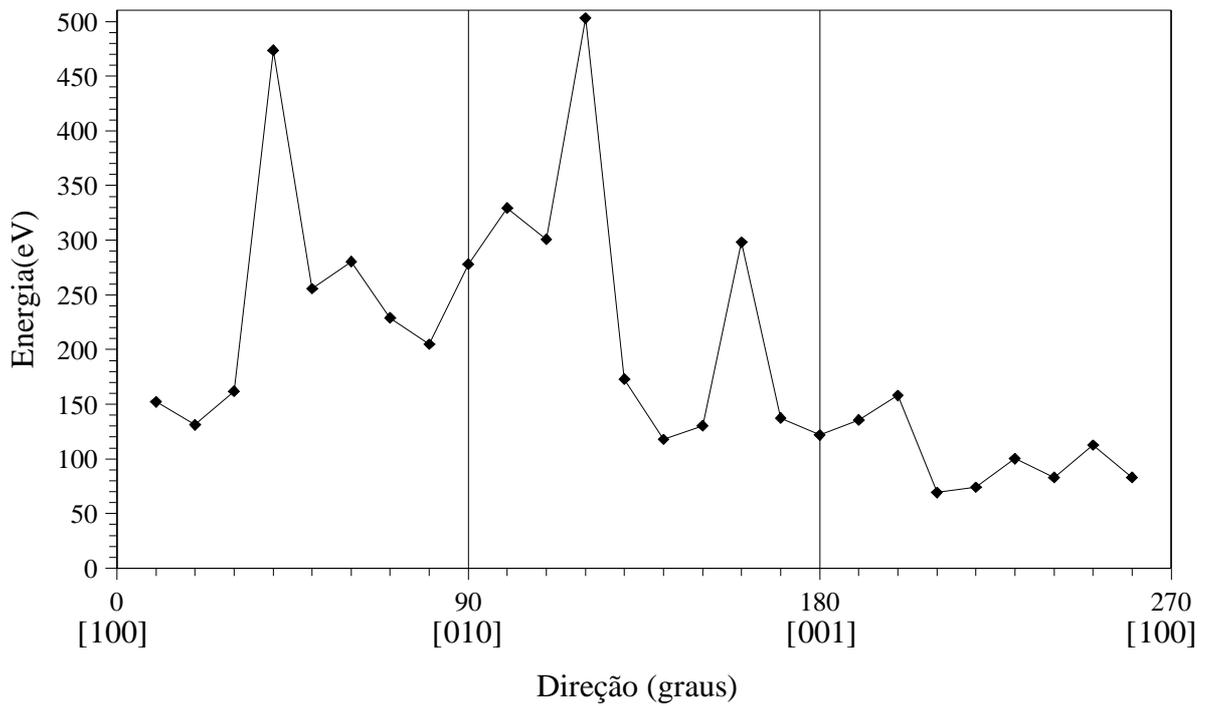


Figura 6.7 – Energia de deslocamento de um átomo de Zr em ZrNi.

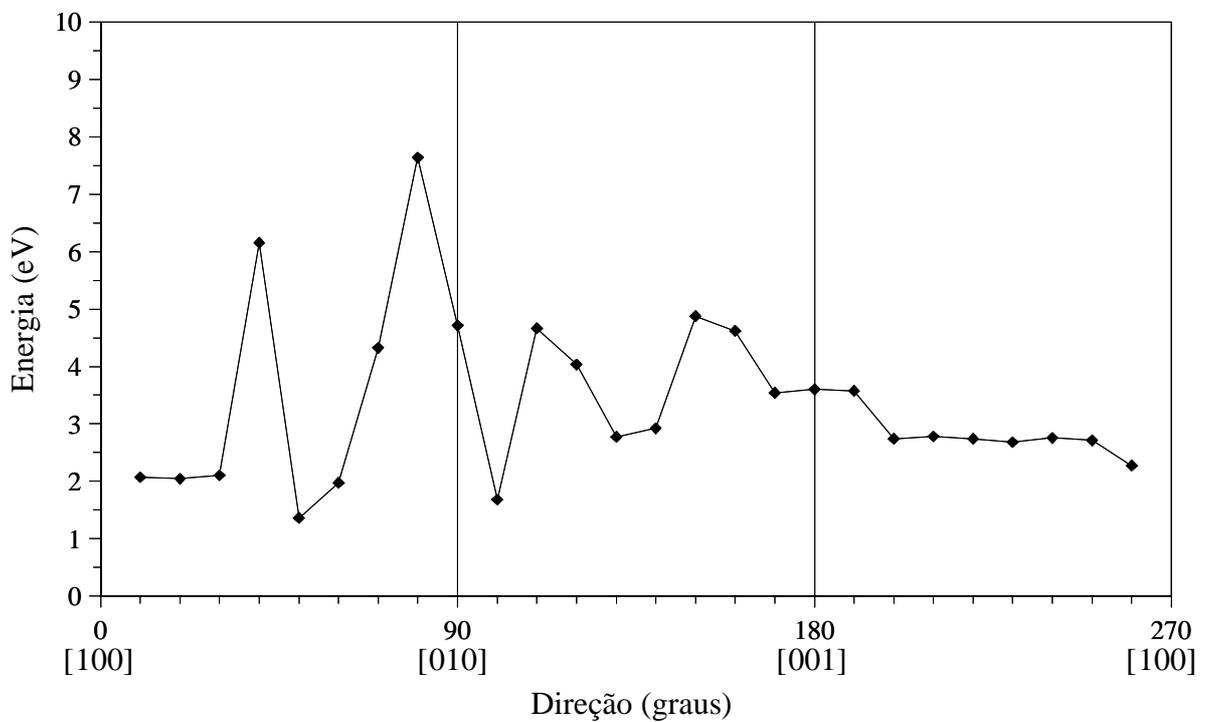


Figura 6.8 – Energia do cristal de ZrNi após o relaxamento da cascata primária de Ni.

## 6.4 Comparação das simulações com a experiência

Na Figura 3.5 mostramos o comportamento do composto  $Zr_2Ni$  que observamos sob irradiação eletrônica. Vimos que, experimentalmente, a direção [001] mostra-se mais resistente à amorfização do que a direção [011]. Para que ocorra amorfização, é necessário primeiramente que os átomos sofram deslocamentos e, assim, gerem a desordem cristalina. Na seção anterior discutimos a energia de deslocamento para várias direções cristalográficas conforme os resultados da simulação de dinâmica molecular. Se a colisão primária ocorrer ao longo da direção [011] num átomo de Ni em  $Zr_2Ni$ , é necessário da ordem de 50 eV para criar um defeito permanente, enquanto que, se a colisão for na direção [001], a energia requerida para que isto ocorra é maior do que 100 eV. Quando a colisão primária se dá num átomo de Zr, ocorre algo semelhante. Na direção [011]  $E_d$  é da ordem de 200 eV, enquanto que na direção [001]  $E_d$  chega a 546 eV. Portanto, podemos concluir que a energia requerida para causar um defeito permanente em  $Zr_2Ni$  na direção [001] é o dobro da energia necessária na direção [011], independentemente da espécie atômica que recebe o impacto inicial.

Como vimos, as simulações descrevem bem os resultados experimentais do  $Zr_2Ni$ , o que nos permite fazer previsões para o composto  $ZrNi$  baseadas nos resultados de nossos cálculos. Como por exemplo, podemos prever que o cristal de  $ZrNi$  é mais facilmente amorfizado quando a irradiação ocorrer entre as direções [001] e [100]. Já a  $30^\circ$  do eixo [010] ou  $40^\circ$  do eixo [100], encontramos forte resistência ao deslocamento de partículas e, portanto, maior resistência à irradiação.

## Capítulo VII – Conclusões

Este trabalho foi iniciado com o intuito de analisar as propriedades de defeitos pontuais em compostos do sistemas Zr–Ni do ponto de vista de mecanismos de física fundamental. A determinação da energia efetiva de formação de defeitos deve levar em conta a variação na estequiometria ao introduzirmos defeitos em um cristal perfeito. Siegel propôs um sistema de equações cuja solução numérica fornece a concentração de defeitos como função da temperatura e sua energia efetiva de formação. Aquele método levava em conta apenas defeitos anti-sítio e lacunas, mas omitia a existência de intersticiais. Implementamos o método de forma a considerar defeitos anti-sítio, lacunas e também intersticiais. A técnica de dinâmica molecular (MD) forneceu parâmetros de entrada para estas equações que resolvemos numericamente. Considerando a literatura, naquilo que é nosso conhecimento, esta inclusão pode ser considerada a primeira contribuição original deste trabalho. Além disto, a MD propiciou-nos a determinação das configurações de equilíbrio dos defeitos

No  $Zr_2Ni$  e no  $ZrNi$ , a vacância de Ni é o defeito mais estável, com energia de formação de 0,61 eV e 0,83 eV, respectivamente, e portanto é o defeito mais importante na dinâmica de migração para estes compostos. Já os intersticiais são os defeitos com maior energia de formação, chegando a 3,01 eV para o Zr intersticial em  $Zr_2Ni$ . Logo, lacunas de Ni possuem concentração de equilíbrio mais alta que qualquer outro defeito pontual, a diferença podendo chegar a várias ordens de grandeza. A alta energia de formação do intersticial em relação a das vacâncias é devida ao campo de tensões que o intersticial gera à sua volta, que envolve interações não apenas com primeiros vizinhos, mas inclui interações de longo alcance. Já as lacunas deformam a rede de forma desprezível. O intersticial de Zr não é favorecido energeticamente em nenhum dos compostos que estudamos. Ele tende a deslocar um átomo de Ni de seu sítio da rede e ocupar a posição deixada vaga. Defeitos anti-sítio possuem energias intermediárias entre lacunas e intersticiais.

A literatura nos sugeriu, e nossos resultados corroboram esta hipótese, que as lacunas são fundamentais nos processos de migração em metais, o que nos levou a estudar em maior detalhe os mecanismos de migração de lacunas. Mostramos que em  $ZrNi$  a energia de migração de vacâncias é de 0,67 e 0,73 eV nas direções [025] e [100], respectivamente. Portanto, é um fenômeno praticamente bidimensional. No  $Zr_2Ni$ , a migração se dá unidimensionalmente na direção [001] e requer 0,67 eV para ocorrer. Obtivemos também que mecanismos de migração do tipo anel, que envolvem a formação de defeitos anti-sítio intermediários, possuem baixa probabilidade de ocorrência, comparado com a migração direta de vacâncias. Já a presença de defeitos anti-sítio nas vizinhanças de uma vacância tende a reduzir a energia necessária para que ocorra um salto direto. Desordem química favorece a migração em ambos compostos.

No Capítulo 2, citamos o uso de membranas de ligas Zr–Ni na purificação de hidrogênio. A baixa dimensionalidade de migração nos compostos que estudamos pode ser empregada de forma a

otimizar o processo. A membrana filtrante pode ser produzida de forma texturizada, com as direções de migração mais fáceis orientadas perpendicularmente à superfície. Isto poderia acelerar a transmissão de átomos através da membrana.

Como os compostos de Zr–Ni são formados no interior de ligas de zircônio usadas na indústria nuclear, sujeitas a irradiação contínua, buscamos estudar a resposta destes compostos frente ao bombardeio de partículas. O objetivo foi determinar a energia mínima de deslocamento dos átomos da rede. A determinação deste valor é, portanto, fator importante na escolha do material a ser utilizado nos elementos próximos ao combustível nuclear. A técnica de simulação de dinâmica molecular nos permite encontrar o limiar de energia em qualquer orientação cristalográfica e ainda permite evitar qualquer variação de estequiometria ao simular a colisão de um elétron com um íon da rede cristalina. Aliamos as simulações aos dados experimentais provenientes da técnica de microscopia eletrônica de transmissão, que permite irradiação e análise *in situ*, e observamos que os resultados são perfeitamente compatíveis.

Estes compostos intermetálicos mostraram-se muito mais resistentes a deslocamentos produzidos por colisões do que metais puros. Enquanto metais puros possuem energia de deslocamento da ordem de 10 a 60 eV, os compostos de Zr–Ni necessitam tipicamente mais de 50 eV para haver um defeito permanente devido à irradiação. O Zr necessita de energias mais altas para ser deslocado da rede, enquanto o Ni apresenta uma mobilidade maior. A menor energia de deslocamento que observamos foi para uma colisão de Ni ao longo da direção [010] no composto ZrNi: 28,9 eV. A direção [001] no Zr<sub>2</sub>Ni apresenta a maior energia de deslocamento, quando um átomo de Zr é alvejado: 546 eV. A simulação concordou com a experiência, ao comprovar que no Zr<sub>2</sub>Ni a direção [001] necessita duas vezes mais energia que a direção [011] para que ocorra acumulação de defeitos, independente de qual espécie atômica sofra a colisão primária. Com isto, podemos confirmar a validade das simulações de dinâmica molecular para processos de irradiação e, em especial, a adequação dos potenciais que utilizamos aos compostos de Zr–Ni. Recordamos que empregamos o potencial EAM para partículas próximas ao equilíbrio, enquanto que para distâncias de aproximação atômica muito pequenas adotamos o potencial ZBL. Para distâncias intermediárias desenvolvemos um potencial que tem a função de ligar a região EAM à região ZBL. Este potencial ponte consiste de uma soma destes dois potenciais modulados por funções exponenciais com parâmetros ajustados para ligas Zr–Ni. Sugerimos que estas funções poderiam ser empregadas na simulação de outras ligas metálicas, bastando para isso determinar o conjunto adequado de parâmetros ajustáveis.

A anisotropia da energia de deslocamento pode ser usada do ponto de vista de aplicação destes materiais. A produção de ligas amorfas pode ser beneficiada orientando-se o feixe de irradiação na orientação mais macia, acelerando o processo de amorfização. Já no caso de usar-se os compostos Zr–Ni em reatores nucleares, é desejável que eles mantenham suas propriedades iniciais pelo maior tempo possível. O alinhamento das direções mais duras dos grãos com a direção preferencial do fluxo de radiação tende a reduzir os efeitos danosos das colisões

Uma continuação de investigação deste trabalho pode seguir várias linhas diferentes. Poder-se-ia produzir simulações de irradiação a energias mais altas, da ordem de dezenas ou mesmo centenas de keV. No entanto, para tais simulações são necessários cristais maiores, pois à medida que aumenta a energia de irradiação, as cascatas abrangem regiões maiores. Isto naturalmente resulta maior tempo de processamento, sendo este, portanto, o fator limitante no aumento da energia de simulação.

Na literatura, encontramos vários trabalhos que descrevem simulações de irradiação. Devido ao problema do tempo de execução da simulação, a maioria destes autores simulam apenas uma colisão inicial. Somente centros de pesquisa possuidores de recursos computacionais extremamente rápidos aventuraram-se a simular dois ou mais átomos penetrando no sólido. Este tipo de estudo nos permite entender os mecanismos de interação entre cascatas vizinhas. Vimos que, quando

irradiamos os compostos de Zr–Ni com energia maior que a energia de deslocamento, podem ser formados complexos de defeitos, englobando vacâncias, intersticiais e defeitos anti-sítio. Estes complexos envolvem configurações e energias de ligação que poderiam ser estudados em um trabalho subsequente. A partir do estudo de complexos de defeitos pontuais pode-se chegar à descrição de defeitos estendidos como bolhas e discordâncias. A dinâmica molecular ainda nos permite trabalhar com outros materiais, bastando ter disponível os potenciais de interação das partículas. A existência de tais potenciais nos permitiria a simulação de auto-irradiação ou até mesmo o bombardeio por íons diversos do cristal. Esta possibilidade abre uma vasta área de investigação, a qual possui uma grande quantidade de informação experimental disponível para comparação direta.

## Apêndice A

Códigos executáveis no Mathematica para solucionar sistema de equações (4.39), (4.40), (4.42), (4.43) (4.45), (4.46) e as contrapartidas das equações (4.42), (4.44), (4.45) e (4.46) para as variáveis ,  $n_A^v, n_B^v, n_A^i, n_B^i, n_A^a, n_B^a$ ,  $N_A$ ,  $N_B$ ,  $\mu_A$  e  $\mu_B$ . Os parâmetros provêm da Tabela 5.1 e as soluções para várias temperaturas são dadas nas tabelas A.1 e A.2

### ZrNi

```
ClearAll[NNi,NZr,nantiNi,nantiZr,nvacNi,nvacZr,muNi,muZr]
```

```
(* parâmetros *)
```

```
U0 = -8884.3457;
```

```
Ns = 1568;
```

```
k = .8617 10^(-4);
```

```
T = 1500;
```

```
(* valores iniciais *)
```

```
NNi0 = 783.099;
```

```
NZr0 = 783.099;
```

```
nantiNi0 = 0.00059693;
```

```
nantiZr0 = 2.2127 10^(-5);
```

```
nvacNi0 = 0.001151;
```

```
nvacZr0 = 1.08204^(-7);
```

```
nintNi0 = 1.2887^(-6);
```

```
nintZr0 = 5.65723^(-10);
```

```
muNi0 = -5.00134;
```

```
muZr0 = -6.3312;
```

```
s[y_] := Which[y < 0, 0, y > 1, 0, True, -(y Log[y] + (1-y) Log[1-y]);
```

```
expao[x_] := Exp[-x/(k T)] / (Exp[-x/(k T)] + 1);
```

```
equacoes = {U0
```

```
+Ns (5.8034 nvacNi + 8.3584 nvacZr + 2.2188 nantiNi
```

```
-0.0055 nantiZr - 3.3014 nintNi - 3.6100 nintZr)
```

```
- Ns k T (.5 s[2 nantiZr] + .5 s[2 nvacZr]
```

```
+ .5 s[2 nantiNi] + .5 s[2 nvacNi] + .5 s[2 nintNi] + .5 s[2 nintZr])
```

```
== muNi NNi + muZr NZr,
```

```
nvacNi == .5 expao[5.8034 + muNi],
```

```

nvacZr == .5 expao[8.3584+ muZr],
nantiNi == .5 expao[2.2188+ muZr - muNi],
nantiZr == .5 expao[-0.0055+ muNi - muZr],
nintNi==.5expao[-3.3014-muNi],
nintZr==.5expao[-3.6100-muZr],
NNi == Ns (.5 - nvacNi + nantiNi - nantiZr+nintNi),
NZr == Ns (.5 - nvacZr + nantiZr - nantiNi+nintZr),
NNi / (NNi + NZr) == .5};

```

```

FindRoot[ equacoes, {nvacNi,nvacNi0},{nvacZr,nvacZr0}, {nantiNi,nantiNi0},
{nantiZr,nantiZr0},{nintNi,nintNi0},{nintZr,nintZr0}, {muNi,muNi0 },
{muZr, muZr0}, {NNi,NZr0}, {NZr,NZr0}, MaxIterations->50000]

```

## Zr<sub>2</sub>Ni

```
ClearAll[NNi,NZr,nantiNi,nantiZr,nvacNi,nvacZr,muNi,muZr]
```

```

U0 = -8836.5420;
Ns =1500;
k = .8617 10(-4);
T =1000;

```

```

NNi0 = 840.58;
NZr0 = 1681.16;
nvacNi0 =5.56919 10(-9);
nvacZr0 = 4.60497 10(-19);
nantiNi0= 3.7128 10(-9) ;
nantiZr0 =7.96933 10(-20);
nintNi0 = 0.000001;
nintZr0=0.00002;
muNi0 = -5.34436;
muZr0 = -6.17956;

```

```

s[y_] := Which[y < 0, 0, y > 1, 0, True, -(y Log[y] + (1-y) Log[1-y])];
expao[x_] := Exp[-x/(.8617 10(-4) T)] / (Exp[-x/(.8617 10(-4) T)] + 1);

```

```

equacoes={U0
+ Ns(5.8343nvacNi +7.667 nvacZr +1.5990nantiNi
+0.5339nantiZr-3.2092nintZr -3.1231 nintNi )
- Ns k T (2/3 s[3/2 nantiNi] + 2/3 s[3/2 nvacZr] +2/3s[3/2nintZr]
+1/3 s[3 nantiZr] +1/3 s[3 nvacNi]+1/3s[3nintNi])
== muNi NNi+ muZr NZr,
nvacNi == 1/3 expao[5.8343+ muNi],
nvacZr == 2/3 expao[7.667 + muZr],

```

$n_{antiNi} == 2/3 \exp[1.5990 + \mu_{Zr} - \mu_{Ni}]$ ,  
 $n_{antiZr} == 1/3 \exp[0.5339 + \mu_{Ni} - \mu_{Zr}]$ ,  
 $n_{intZr} == 2/3 \exp[-3.2092 - \mu_{Zr}]$ ,  
 $n_{intNi} == 1/3 \exp[-3.1231 - \mu_{Ni}]$ ,  
 $NNi == N_s (1/3 - n_{vacNi} + n_{antiNi} - n_{antiZr} + n_{intNi})$ ,  
 $NZr == N_s (2/3 - n_{vacZr} + n_{antiZr} - n_{antiNi} + n_{intZr})$ ,  
 $NZr / (NNi + NZr) == 2/3$ ;

FindRoot[ equacoes, {nvacNi, nvacNi0}, {nvacZr, nvacZr0}, {nantiNi, nantiNi0},  
 {nantiZr, nantiZr0}, {nintNi, nintNi0}, {nintZr, nintZr0}, {muNi, muNi0},  
 {muZr, muZr0}, {NNi, NNi0}, {NZr, NZr0}, MaxIterations->1000]

Tabela A.1 – Solução numérica para o sistema de equações para o ZrNi. As concentrações  $n_{\beta}^{\alpha}$  são dadas em termos de fração molar.

T (K)	1000/T (K <sup>-1</sup> )	$n_v^N$	$n_v^Z$	$n_v^N + n_v^Z$	$n_a^N$	$n_a^Z$	$n_a^N + n_a^Z$	$n_i^N$	$n_i^Z$	$n_i^N + n_i^Z$	$\mu^N$ (eV)	$\mu^Z$ (eV)	$N^N$	$N^Z$
1.533,00	0,65	1,15100E-3	1,08204E-7	1,15111E-3	5,96931E-4	2,21266E-5	6,19058E-4	1,28870E-6	5,65723E-10	1,28927E-6	-5,00134	-6,33120	783,099	783,099
1.428,57	0,70	7,29188E-4	3,56791E-8	7,29224E-4	3,74687E-4	1,03660E-5	3,85053E-4	5,10075E-7	1,24050E-10	5,10199E-7	-4,99967	-6,33268	783,429	783,429
1.250,00	0,80	2,79143E-4	3,49014E-9	2,79146E-4	1,41635E-4	2,10216E-6	1,43737E-4	7,30905E-8	5,12449E-12	7,30956E-8	-4,99662	-6,33554	783,781	783,781
1.111,11	0,90	1,06648E-4	3,42340E-10	1,06648E-4	5,37435E-5	4,24696E-7	5,41682E-5	1,04925E-8	2,11275E-13	1,04927E-8	-4,99411	-6,33799	783,916	783,916
1.000,00	1,00	4,06993E-5	3,36212E-11	4,06993E-5	2,04345E-5	8,56124E-8	2,05201E-5	1,50764E-9	8,69959E-15	1,50765E-9	-4,99202	-6,34007	783,968	783,968
909,09	1,10	1,55221E-5	3,30404E-12	1,55221E-5	7,77816E-6	1,72370E-8	7,79540E-6	2,16742E-10	3,50252E-16	2,16742E-10	-4,99026	-6,34181	783,988	783,988
833,33	1,20	5,91782E-6	3,24794E-13	5,91782E-6	2,96236E-6	3,46799E-9	2,96583E-6	3,11681E-11	1,47253E-17	3,11681E-11	-4,98878	-6,34329	783,995	783,995
769,23	1,30	2,25572E-6	3,19119E-14	2,25572E-6	1,12856E-6	6,97440E-10	1,12926E-6	4,48278E-12	6,05590E-19	4,48278E-12	-4,98752	-6,34456	783,998	783,998
714,29	1,40	8,59719E-7	3,12821E-15	8,59719E-7	4,29999E-7	1,40221E-10	4,30139E-7	6,44793E-13	2,49074E-20	6,44793E-13	-4,98643	-6,34565	783,999	783,999
666,67	1,50	3,27637E-7	3,20675E-16	3,27637E-7	1,63847E-7	2,81868E-11	1,63875E-7	9,27499E-14	1,02391E-21	9,27499E-14	-4,98548	-6,34660	784,000	784,000
625,00	1,60	1,24857E-7	3,59862E-17	1,24857E-7	6,24341E-8	5,66544E-12	6,24398E-8	1,33419E-14	4,20988E-23	1,33419E-14	-4,98464	-6,34743	784,000	784,000
600,00	1,67	6,56277E-8	-8,62894E-19	6,56277E-8	3,28158E-8	1,94395E-12	3,28177E-8	3,66288E-15	5,01499E-24	3,66288E-15	-4,98414	-6,34793	784,000	784,000

Tabela A.2 – Solução numérica para o sistema de equações para o Zr<sub>2</sub>Ni. As concentrações  $n_{\beta}^{\alpha}$  são dadas em termos de fração molar.

T (K)	1000/T (K <sup>-1</sup> )	$n_v^N$	$n_v^Z$	$n_v^N + n_v^Z$	$n_a^N$	$n_a^Z$	$n_a^N + n_a^Z$	$n_i^N$	$n_i^Z$	$n_i^N + n_i^Z$	$\mu^N$ (eV)	$\mu^Z$ (eV)	$N^N$	$N^Z$
2500,00	0,40	2,98118E-2	6,90715E-4	3,05025E-2	2,01715E-2	5,34694E-4	2,07062E-2	1,16122E-5	6,63431E-7	1,22756E-5	-5,33440	-6,18645	484,755	969,510
2000,00	0,50	1,50967E-2	1,25722E-4	9,85279E-2	1,01132E-2	9,12564E-5	9,85779E-2	1,03409E-6	2,06768E-8	1,97106E+3	-5,30895	-6,18875	492,389	984,779
1667,00	0,60	7,56201E-3	2,32577E-5	9,93015E+2	5,04908E-3	1,55485E-5	9,93615E+2	9,12364E-8	6,37563E-10	1,98663E+3	-5,29375	-6,19241	496,207	992,415
1440,00	0,69	3,90959E-3	4,72488E-6	3,91431E-3	2,60772E-3	2,90877E-6	2,61063E-3	9,10653E-9	2,35075E-11	9,13004E-9	-5,28412	-6,19570	498,043	996,086
1429,00	0,70	3,76615E-3	4,32932E-6	9,96930E+2	2,51196E-3	2,64580E-6	9,97630E+2	7,99340E-9	1,95045E-11	1,99456E+3	-5,28367	-6,19588	498,115	996,230
1250,00	0,80	1,86685E-3	8,04447E-7	9,98932E+2	1,24474E-3	4,47804E-7	9,99732E+2	6,92962E-10	5,88540E-13	1,99866E+3	-5,27643	-6,19883	499,066	998,132
1200,00	0,83	1,47770E-3	4,59772E-7	9,99355E+2	9,85229E-4	2,48013E-7	1,00019E+3	3,07087E-10	1,83601E-13	1,99954E+3	-5,27445	-6,19970	499,261	998,522
1111,00	0,90	9,25002E-4	1,50017E-7	9,99975E+2	6,16694E-4	7,59566E-8	1,00088E+3	6,01507E-11	1,78051E-14	2,00085E+3	-5,27097	-6,20128	499,537	999,075
1000,00	1,00	4,58631E-4	2,80821E-8	1,00054E+3	3,05758E-4	1,29256E-8	1,00154E+3	5,23987E-12	5,41636E-16	2,00208E+3	-5,26667	-6,20330	499,771	999,541
909,10	1,10	2,27205E-4	5,25184E-9	1,00087E+3	1,51470E-4	2,19657E-9	1,00197E+3	4,55388E-13	1,64250E-17	2,00285E+3	-5,26319	-6,20499	499,886	999,773
833,30	1,20	1,12485E-4	9,81215E-10	1,00109E+3	7,49902E-5	3,72828E-10	1,00229E+3	3,95011E-14	4,96774E-19	2,00338E+3	-5,26031	-6,20641	499,944	999,888
750,00	1,33	4,40901E-5	1,05039E-10	1,00129E+3	2,93934E-5	3,51161E-11	1,00262E+3	1,52122E-15	6,08018E-21	2,00391E+3	-5,25714	-6,20798	499,978	999,956
714,30	1,40	2,76037E-5	3,43703E-11	1,00137E+3	1,84025E-5	1,07780E-11	1,00277E+3	2,98546E-16	4,57415E-22	2,00414E+3	-5,25579	-6,20865	499,986	999,972
666,70	1,50	1,36746E-5	6,43397E-12	1,00149E+3	9,11642E-6	1,83284E-12	1,00299E+3	2,59589E-17	1,38836E-23	2,00447E+3	-5,25398	-6,20955	499,993	999,986
601,00	1,66	4,32000E-6	4,09453E-13	1,00166E+3	2,88000E-6	1,00216E-13	1,00332E+3	4,72282E-19	4,48164E-26	2,00498E+3	-5,25150	-6,21079	499,998	999,996
571,40	1,75	2,35730E-6	9,70944E-14	1,00175E+3	1,57153E-6	2,17484E-14	1,00350E+3	-1,10223E-19	-6,17453E-21	2,00525E+3	-5,25037	-6,21136	499,999	999,998
545,50	1,83	1,31463E-6	2,41126E-14	1,00183E+3	8,76421E-7	4,98633E-15	1,00367E+3	-1,53527E-21	-1,20759E-28	2,00550E+3	-5,24939	-6,21185	499,999	999,999

Equações de Arrhenius ajustadas aos dados da Tabela A.1.  
 $T$  é dado em  $10^3$  K e  $n$  é a fração molar do defeito.

$$\begin{aligned}n_v^{Ni} &= 0,6208 e^{-9,6353/T} \\n_v^{Zr} &= 0,3710 e^{-23,112/T} \\n_i^{Ni} &= 0,4023 e^{-19,400/T} \\n_i^{Zr} &= 0,6188 e^{-31,901/T} \\n_a^{Ni} &= 0,3389 e^{-9,6994/T} \\n_a^{Zr} &= 0,7719 e^{-16,020/T}\end{aligned}$$

Equações de Arrhenius ajustadas aos dados da Tabela A.2.  
 $T$  é dado em  $10^3$  K e  $n$  é a fração molar do defeito.

$$\begin{aligned}n_v^{Ni} &= 0,5148 e^{-7,0241/T} \\n_v^{Zr} &= 0,5403 e^{-16,771/T} \\n_i^{Ni} &= 0,2135 e^{-24,432/T} \\n_i^{Zr} &= 0,7954 e^{-34,908/T} \\n_a^{Ni} &= 0,3433 e^{-7,0244/T} \\n_a^{Zr} &= 0,6448 e^{-17,725/T}\end{aligned}$$

Tabela A.3 – Posições atômicas usadas para gerar a Figura 2.2 no programa Atoms<sup>®</sup>.  
 Espécie atômica: 1 = Ni ; 2 = Zr.

Espécie atômica	x(Å)	y(Å)	z(Å)
1	1,3168	0,0000	0,0000
1	1,3168	3,2415	-3,2415
1	3,9503	0,0000	0,0000
1	3,9503	3,2415	-3,2415
1	1,3168	0,0000	-6,4830
1	3,9503	0,0000	-6,4830
1	3,9503	6,4830	-6,4830
1	3,9503	6,4830	0,0000
1	6,5838	0,0000	0,0000
1	6,5838	0,0000	-6,4830
1	6,5838	3,2415	-3,2415
1	6,5838	6,4830	0,0000
1	6,5838	6,4830	-6,4830
2	5,2670	2,2425	-0,9990
2	5,2670	5,4840	-2,2425
2	5,2670	0,9990	-4,2405
2	5,2670	4,2405	-5,4840
2	1,3168	6,4830	0,0000
2	1,3168	6,4830	-6,4830
2	2,6335	4,2405	-0,9990
2	2,6335	0,9990	-2,2425
2	2,6335	5,4840	-4,2405
2	2,6335	2,2425	-5,4840

Tabela A.4 – Posições atômicas usadas para gerar a Figura 2.3 no programa Atoms®.  
 Espécie atômica: 1 = Ni ; 2 = Zr.

Espécie atômica	x(Å)	y(Å)	z(Å)
1	1,0235	4,3740	0,0000
1	2,5588	0,5965	-1,6335
1	1,0235	9,3445	-1,6335
1	2,5588	5,5670	-3,2670
1	4,0940	4,3740	0,0000
1	4,0940	9,3445	-1,6335
1	4,0940	4,3740	-3,2670
1	2,5588	5,5670	0,0000
1	1,0235	4,3740	-3,2670
2	1,0235	1,4514	0,0000
2	2,5588	3,5191	-1,6335
2	1,0235	6,4219	-1,6335
2	2,5588	8,4896	-3,2670
2	4,0940	1,4514	0,0000
2	4,0940	6,4219	-1,6335
2	4,0940	1,4514	-3,2670
2	2,5588	8,4896	0,0000
2	1,0235	1,4514	-3,2670

## Apêndice B

Produção científica oriunda deste trabalho de doutoramento.

*Point Defect Energetics in Zr–Ni Intermetallic Compounds* C. S., Moura, A. T. Motta, N. Q. Lam, L. Amaral. **Nuclear Instruments and Methods B**, v. 175–177, p.515–520, 2001.

*Atomistic Simulations of Point Defects in Zr–Ni Intermetallic Compounds* C. S. Moura, A. T. Motta, N. Q. Lam, L. Amaral. **Nuclear Instruments and Methods B**, v. 180/1–4, p. 257–264, 2001.

*Molecular Dynamics study of intermetallic compounds* C. S. Moura, A. T. Motta, N. Q. Lam, L. Amaral. **X Fundamental Problems in Statistical Physics**. Escola patrocinada pela Universidade de Amsterdã para apenas 100 alunos do mundo inteiro. Altemberg, Alemanha, Agosto de 2001.

*Transmission electronic microscopy and molecular dynamics of Zr–Ni intermetallic compounds*. C. S. Moura, A. T. Motta, N. Q. Lam, L. Amaral Submetido a **Journal of Applied Physics**, 2002.

*Point Defect Migration in ZrNi and Zr<sub>2</sub>Ni Intermetallic Compounds* C. S. Moura, A. T. Motta, N. Q. Lam, L. Amaral. **15<sup>th</sup> Graduate Exhibition**, março de 2000, Penn State University, State College, PA, USA.

**Honorable Mention:** *Calculation of Point Defects Energetics in Ni – Zr Intermetallic Compounds* C. S. Moura, A. T. Motta, N. Q. Lam, L. Amaral. **14<sup>th</sup> Graduate Exhibition**, março de 1999, Penn State University, State College, PA, USA.

## Referências

- ALLEN, C. W. *In situ* TEM studies of irradiation effects for materials improvement. In: ANNUAL MEETING OF THE ELECTRON MICROSCOPY SOCIETY OF AMERICA, 49., 1991, San Jose. *Proceedings of the ...* San Francisco: San Francisco Press, 1991. p. 452–453.
- ANDERSEN, H. C. Molecular dynamics at constant pressure and/or temperature. *The Journal of Chemical Physics*, New York, v. 72, n. 4, p. 2384–2393, Feb. 1980.
- BASKES, M. I. Modified embedded–atom potentials for cubic materials and impurities. *Physical Review B*, Woodbury, v. 46, n. 5, p. 2727–2742, Aug. 1992.
- BRÜCKMANN, M. E.; PAESANO JR., A.; TEIXEIRA, S. R.; AMARAL, L. Free energy diagram and amorphous formation on the Fe–Zr system: model and experimental results. In: LATIN AMERICAN CONFERENCE ON APPLICATIONS OF THE MÖSSBAUER EFFECT, 5., 1996, Cusco, Peru. *Proceedings of the ...* Cusco: Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 1996. p. 123.
- CALDER, A. F.; BACON, D. J. A molecular dynamics study of displacement cascades in  $\alpha$ -iron. *Journal of Nuclear Materials*, Amsterdam, v. 207, p. 25–45, Dec. 1993.
- CATCHEN, G. L. Perturbed–angular–correlation spectroscopy: renaissance of a nuclear technique. *Materials Research Society Bulletin*, Warrendale, v. 20, n. 7, p. 37–46, July 1995.
- CHENG, Y. –T.; JOHNSON, W. L.; NICOLET, M.–A. Dominant moving species in the formation of amorphous NiZr by solid–state reaction. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 47, n. 8, p. 800–802, Oct. 1985.

DAMASK, A. C.; DIENES, G. J. *Point defects in metals*. New York: Gordon and Breach, 1971. 314 p.

DAW, M. S.; BASKES, M. I. Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals. *Physical Review Letters*, New York, v. 50, n. 17, p. 1285–1288, Apr. 1983.

DAW, M. S.; BASKES, M. I. Embedded–atom method: derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B*, Woodbury, v. 29, n. 12, p. 6443–6453, June 1984.

DAW, M. S.; FOILES, S. M.; BASKES, M. I. The embedded–atom method: a review of theory and applications. *Materials Science Reports*, Amsterdam, v. 9, n. 7/8, p. 251–310, Mar. 1993.

DEVANATHAN, R.; LAM, N. Q.; OKAMOTO, P. R.; SABOCHICK, M. J.; MESHII, M. Atomistic simulation of radiation–induced amorphization of the ordered compound NiZr. *Journal of Alloys and Compounds*, Lausanne, v. 194, n. 2, p. 447–454, May 1993.

FALDOWSKI, J. A.; MOTTA, A. T.; HOWE, L. M.; OKAMOTO, P. R. Effect on electron energy on amorphization of ZrCr<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 80, n. 2, p. 729–733, July 1996.

FLETCHER, R.; POWELL, M. J. D. A rapidly convergent descent method for minimization. *Computer Journal*, Oxford, v. 6, n. 2, p. 163–168, 1963.

FOILES, S. M.; DAW, M. S. Application of the embedded atom method to Ni<sub>3</sub>Al. *Journal of Materials Research*, Pittsburgh, v. 2, n. 5, p. 5–15, Jan. 1987.

FRENKEL, D.; SMIT, B. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. San Diego: Academic Press, 1996. cap. 1, apêndice C.

GANTMAKHER, V. F.; GOLUBOV, A. A.; OSHEROV, M. V. Properties of a tunnel point contact between aluminum and the superconducting amorphous alloy NiZr<sub>2</sub>. *Soviet Physics JETP*, Woodbury, v. 69, n. 4, p. 813–817, Oct. 1989.

- GEAR, C. W. *Numerical initial value problems in ordinary differential equations*. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1971.
- GIBSON, J. B.; GOLAND, A. N.; MILGRAM, M.; VINEYARD, G. H. Dynamics of radiation damage. *Physical Review*, Lancaster v. 120, p. 1229–1253, Nov. 1960.
- GÓRECKI, T. Vacancies and changes of physical properties of metals at melting point. *Zeitschrift für Metallkunde*, München, v. 65, n. 5, p. 426–431, 1974.
- HARA, S.; SAKAKI, K.; ITOH, N.; KIMURA, H. –M.; ASAMI, K.; INOUE, A. An amorphous alloy membrane without noble metals for gaseous hydrogen separation. *Journal of Membrane Science*, Amsterdam, v. 164, p. 289–294, 2000. Disponível em : <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 17 de julho de 2002.
- HAVINGA, E. E.; DAMSMA, H.; HOKKELING, P. Compounds and pseudo–binary alloys with the CuAl<sub>2</sub> (C16) – type structure. I. Preparation and X–ray results. *Journal of the Less–Common Metals*, Lausanne, v. 27, n. 2, p. 169–182, May 1972.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, New York, v. 136B, n. 3, p. B864 – B871, Nov. 1964.
- JOHNSON, R. A. Calculations of small vacancy and interstitial clusters for an fcc lattice. *Physical Review*, New York, v. 152, n. 2, p. 629–634, Dec. 1966.
- KAWANO, T.; SAKURNA, Y.; KABUTOMORI, T.; SHIBUYA, M. Methane decomposition properties of ZrNi alloy in flowing gas system. *Fusion Engineering and Design*, Amsterdam, v. 49–50, p. 863–872, 2000. Disponível em : <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 17 de julho de 2002.
- LAM, N. Q.; DAGENS, L. Calculations of the properties of single and multiple defects in nickel. *Journal of Physics F: Metal Physics*, Bristol, v. 16, n. 10, p. 1373–1384, Oct. 1986.
- MASSOBRIO, C.; PONTIKIS, V. Percolation model for elastic softening in intermetallic compounds during solid–state amorphization. *Physical Review B*, Woodbury, v. 45, n. 5, p. 2484–2487, Feb. 1992.

MOTTA, A. T. Amorphization of intermetallic compounds under irradiation: a review. *Journal of Nuclear Materials*, Amsterdam, v. 244, n. 3, p. 227–250, Apr. 1997.

MOTTA, A. T.; OLANDER, D. R. Theory of electron–irradiation–induced amorphization. *Acta Metallurgica Materiala*, New York, v. 38, n. 11, p. 2175–2185, Nov. 1990.

MOTTA, A. T.; PAESANO JR., A.; BIRTCHER, R. C.; BRÜCKMANN, M. E.; TEIXEIRA, S. R.; AMARAL, L. Phase formation in Zr–Fe multilayers: effect of irradiation. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 85, n. 10, p. 7146–7158, May 1999a.

MOTTA, A. T.; HOWE, L. M.; OKAMOTO, P. R. Amorphization of Zr<sub>3</sub>Fe under electron irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, Amsterdam, v. 270, n. 1/2, p. 174–186, Apr. 1999b.

MOTTA, A. T.; PAESANO JR., A.; BIRTCHER, R. C.; AMARAL, L. Grain growth in Zr–Fe multilayers under in situ ion irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 175/177, p. 521–525, May 2001a.

MOTTA, A. T.; CUMBLIDGE, S. E.; CATCHEN, G. L.; LEGOAS, S. B.; PAESANO JR., A.; AMARAL, L. Electric–field gradients at the Zr sites in Zr<sub>3</sub>Fe: measured using perturbed–angular–correlation spectroscopy and calculated using band theory. *Physical Review B*, Woodbury, v. 65, n. 1, 014115 5p., Jan. 2001b.

MOURA, C. S.; MOTTA, A. T.; LAM, N. Q.; AMARAL, L. Point defect energetics in the ZrNi and Zr<sub>2</sub>Ni intermetallics. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 175/177, p. 526–531, May 2001.

MOURA, C. S.; MOTTA, A. T.; LAM, N. Q.; AMARAL, L. Atomistic simulations of point defects in ZrNi intermetallic compounds. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 180, n. 1/4, p. 257–264, June 2001.

NASH, P.; JAYANTH, C. S. Ni–Zr (nickel–zirconium). In: MASSALSKI, T. B. et al. (Eds.). *Binary alloy phase diagrams*. 2. ed. Ohio: ASM International, 1996. v. 3, p. 2889–2890.

NEWCOMB, S. B.; TU, K. N. Transmission electron microscopic observations of amorphous NiZr alloy formation by solid–state reaction. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 48, n. 21, p.

1436–1438, May 1996.

NORDSIECK, A. On numerical integration of ordinary differential equations. *Mathematics of Computation*, Providence, v. 16, n. 77, p. 22–49, Jan. 1962.

NØRSKOV, J. K. Covalent effects in the effective–medium theory of chemical binding: hydrogen heats of solution in the 3d metals. *Physical Review B*, New York, v. 26, n. 6, p. 2875–2885, Sept. 1982.

OH, D. J.; JOHNSON, R. A. Simple embedded atom method model for fcc and hcp metals. *Journal of Materials Research*, Pittsburgh, v. 3, n. 3, p. 471–478, May/June 1988.

OLANDER, D. R. *Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements*. Oak Ridge: Technical Information Center, 1976. cap. 2, 6, 7, 17.

PAESANO JR., A.; MOTTA, A. T.; BIRTCHER, R. C.; RYAN, E. A.; TEIXEIRA, S. R.; BRÜCKMANN, M. E.; AMARAL, L. Ion–beam mixing and solid–state reaction in Zr–Fe multilayers. In: SYMPOSIUM ON MICROSTRUCTURE EVOLUTION DURING IRRADIATION, 1996, Boston, Mass. *Microstructure evolution during irradiation*, edited by I. M. Robertson et al. Pittsburgh: Materials Research Society, 1997. p. 419–424. (Materials Research Society symposium proceedings, 439).

PAESANO JR., A.; TEIXEIRA, S. R.; AMARAL, L. Growth kinetics of solid–state–reacted Fe–Zr multilayer films. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 70, n. 9, p. 4870–4876, Nov. 1991.

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. *Phase transformations in metals and alloys*. 2. ed. London: Chapman & Hall, 1992. cap. 1–2.

PUSKA, M. J.; NIEMINEM, R. M.; MANNIMEN, M. Atoms embedded in an electron gas: immersion energies, *Physical Review B*, New York, v. 24, n. 6, p.3037–3047, Sept. 1981.

ROSE, J. H.; SMITH, J. R.; GUINEA, F.; FERRANTE, J. Universal features of the equation of state of metals. *Physical Review B*, Woodbury, v. 29, n. 6, p. 2963–2969, Mar. 1984.

SABOCHICK, M. J. *Atomistic simulation study of vacancy clusters in copper*. 1985. 224 p.

Thesis (Doctor of Philosophy) – Massachusetts Institute of Technology, Boston, 1985.

SABOCHICK, M. J.; LAM, N. Q. Radiation-induced amorphization of ordered intermetallic compounds CuTi, CuTi<sub>2</sub>, and Cu<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>: a molecular-dynamics study. *Physical Review B*, Woodbury, v. 43, n. 7, p. 5243–5252, Mar. 1991.

SEITZ, F. *The modern theory of solids*. New York: McGraw-Hill, 1940. p. 95.

SHOEMAKER, R. T.; LUTTON, R. T.; WESLEY, D.; WHARTON, W. R.; OEHRLI, M. L.; HERTE, M. S.; SABOCHICK, M. J.; LAM, N. Q. Point defect study of CuTi and CuTi<sub>2</sub>. *Journal of Materials Research*, Pittsburgh, v. 6, n. 3, p. 473–482, Mar. 1991.

SIEGEL, R.W. Atomic defects and diffusion in metals. In: TAKAMURA, J.-I., DOYAMA, M., KIRITANI, M. (Eds.). *Point defects and defect interactions in metals*. Amsterdam: North-Holland, 1982. p. 533–540.

SONEDA, N.; RUBIA, T. D. de la. Defect production, annealing kinetics and damage evolution in  $\alpha$ -Fe: an atomic-scale computer simulation. *Philosophical Magazine*, London, v. 78, n. 5, p. 995–1019, Nov. 1998.

STOTT, M. J.; ZAREMBA, E. Quasiatoms: an approach to atoms in nonuniform electronic systems. *Physical Review B*, New York, v. 22, n. 4, p. 1564–1583, Aug. 1980.

TEICHLER, H. Melting transition in molecular-dynamics simulations of the Ni<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub> intermetallic compound. *Physical Review B*, Woodbury, v. 59, n. 13, p. 8473–8480, Apr. 1999.

VERLET, L. Computer “experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Physical Review*, New York, v. 159, p. 98–103, July 1967.

WATANABE, K.; SHU, W. M.; MOTOHASHI, E.; MATSUYAMA, M. Decomposition of methane on Zr-Ni alloys. *Fusion Engineering and Design*, Amsterdam, v. 39/40, p. 1055–1060, 1998. Disponível em: <[www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)>. Acesso em: 17 de julho de 2002.

WELCH, D. O.; DIENES, G. J.; LAZARETH JR., O. W.; HATCHER, R. D. Defects and diffusion mechanisms in Nb<sub>3</sub>Sn. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elmsford, v. 45, n.

11/12, p. 1225–1242, 1984.

WRIGHT, R. B.; HANKINS, M. R.; OWENS, M. S.; COCKE, D. L. X-ray photoelectron spectroscopy and Auger studies of selected Zr/Ni intermetallic alloy catalysts. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Woodbury, v. 5, n. 4, p. 593–597, July/Aug. 1987.

WYCISK, W.; FELLER–KNIEMEIER, M. Quenching experiments on high-purity nickel. *Physica Status Solidi (a)*, Berlin, v. 37, n. 1, p. 183–191, Sept. 1976.

XU, G. –B.; MESHII, M.; OKAMOTO, P. R.; REHN, L. E. Crystalline–amorphous transition of NiZr<sub>2</sub>, NiZr and Ni<sub>3</sub>Zr by electron irradiation. *Journal of Alloy Compounds*, Amsterdam, v. 194, n. 2, p. 401–405, May 1993.

ZHU, H.; LAM, N. Q. Displacement cascades in the ordered compound CuTi studied by molecular–dynamics simulations. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 95, n. 1, p. 25–33, Jan. 1995.

ZIEGLER, J.; BIERSACK, J. P.; LITTMARK, U. *The stopping and range of ions in solids*. New York: Pergamon, 1985. v. 1, p. 35–48.