

Tesis Doctoral

Defectos constitucionales y energía de migración de aluminio en UAI4

Kniznik, Laura

2016-07-07

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Kniznik, Laura. (2016-07-07). Defectos constitucionales y energía de migración de aluminio en UAI4. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:

Kniznik, Laura. "Defectos constitucionales y energía de migración de aluminio en UAI4". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2016-07-07.



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Física

**Defectos constitucionales y energía de migración de
aluminio en UAl_4**

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de
Buenos Aires en el área Ciencias Físicas

Laura Kniznik

Director de tesis: Gerardo H. Rubiolo

Directora Asistente: Paula R. Alonso

Consejera de estudios: Ana María Llois

Lugar de trabajo: División Aleaciones Especiales, Departamento
Transformaciones y Propiedades, Gerencia Materiales, GAEN,
Comisión Nacional de Energía Atómica.

Buenos Aires, 2016

Defectos constitucionales y energía de migración de aluminio en UAl_4

El compuesto UAl_4 es de interés en la tecnología de los elementos combustibles para reactores nucleares de investigación, ya que estos tienen un diseño donde partículas de un compuesto intermetálico conteniendo uranio se dispersan en un polvo de aluminio. Durante su fabricación y uso, el UAl_4 y otros aluminuros crecen por interdifusión entre la aleación de uranio y el aluminio. Esta Tesis aporta conocimiento sobre la formación de los defectos puntuales y la energía de migración de Al en UAl_4 a partir de métodos basados en la teoría de la funcional densidad electrónica (DFT), y muestra cómo estos resultados pueden transferirse a modelos semi-empíricos tipo CALPHAD para la simulación del proceso de crecimiento por difusión.

En la primera parte de esta Tesis modelamos el crecimiento de UAl_4 en un par de difusión UAl_3/Al y construimos bases de datos semi-empíricas. Estimamos el coeficiente de heterodifusión a dilución infinita de Al en UAl_4 .

En la segunda parte, realizamos cálculos DFT según el código VASP de las estabilidades del sistema binario U-Al y un análisis estructural, electrónico y magnético del cristal perfecto de UAl_4 . Investigamos la formación de defectos puntuales en el compuesto y estimamos las entalpías de formación de monovacancias y antisitios. Mediante un modelo estadístico-termodinámico obtuvimos concentraciones de defectos en función de la temperatura y la desviación de la estequiometría. Encontramos los defectos constitucionales y térmicos a ambos lados de la estequiometría, así como los defectos térmicos para UAl_4 estequiométrico. Además, estudiamos la relajación estructural local, el ordenamiento magnético y la redistribución electrónica inducidos por el defecto. Luego, modificamos la base de datos para el modelado CALPHAD con las entalpías obtenidas y re-calculamos el diagrama de equilibrio del sistema U-Al.

Finalmente, identificamos los mecanismos más probables de migración de Al en UAl_4 y calculamos su energía de migración mediante el método NEB implementado en VASP. Proponemos que la difusión de Al en UAl_4 ocurre por el mecanismo a primeros vecinos de átomos Al1 con una energía de activación de 1.90 eV que compara relativamente bien con el valor 2.06 eV observado experimentalmente o con el valor 2.17 eV obtenido en esta Tesis utilizando el modelo semi-empírico.

Palabras clave: intermetálico UAl_4 ; defectos puntuales; energía de migración; cálculos por primeros principios; modelado termodinámico CALPHAD.

Constitutional defects and aluminum migration energy in UAl_4

UAl_4 compound is of interest in nuclear fuel elements technology for research and test reactors, due to their design where particles of an intermetallic compound containing uranium are dispersed in aluminum powder. During production and utilization, UAl_4 and other aluminides grow by interdiffusion between the uranium-based alloy and aluminum. This Thesis provides knowledge about point defects formation and aluminum migration energy in UAl_4 from Density Functional Theory (DFT) methods, and also shows how these results can be transferred to semi-empirical CALPHAD models for the simulation of the interdiffusion growth process.

In the first part of this Thesis we modeled UAl_4 compound growth in a UAl_3/Al diffusion couple and we built semi-empirical databases. The tracer diffusion coefficient of Al in UAl_4 was estimated.

In the second part, we performed DFT calculations implemented in the VASP code for U-Al binary system stabilities and a structural, electronic and magnetic analysis of UAl_4 perfect crystal. We investigated point defects formation in the compound and monovacancies and antisites formation enthalpies were estimated. We obtained defect concentrations as a function of temperature and deviation from stoichiometry by means of a statistical thermodynamical model. We found constitutional and thermal defects at both sides of stoichiometry, as well as thermal defects for stoichiometric UAl_4 . Furthermore, we studied local structural relaxation, defect induced magnetic ordering and electronic density redistribution. Then, using the obtained enthalpies, the database for the CALPHAD modeling was modified and we re-calculated the phase diagram for U-Al system.

Finally, we identified the most likely mechanisms for Al migration in UAl_4 and the migration energy was calculated using the NEB method implemented in VASP. We propose that Al diffusion in UAl_4 occurs by means of the nearest neighbors mechanism of Al1 atoms with activation energy of 1.90 eV, in good agreement with the experimental observed value 2.06 eV or the one obtained in this Thesis with the semi-empirical model, 2.17 eV.

Key words: UAl_4 intermetallic; point defects; migration energy; first principle calculations; CALPHAD thermodynamic modeling.

Agradecimientos

Quiero agradecer en primer lugar a quienes me dirigieron en este doctorado. A Gerardo, por su gran capacidad para ver siempre el problema completo y en su real profundidad. A Paula, por guiarme y enseñarme tan cuidadosamente. A los dos por respetar mis tiempos y compromisos. A todo el grupo, a Mariano por la paciencia como compañero de oficina y por dar siempre una mano, a Pablo por sus aportes indispensables, a Pedro, Rafa, Mario y Sergio. A todos con quienes aprendí en estos años en Materiales.

En segundo lugar, este tiempo en CNEA tuvo más que trabajo y tesis, fueron años de lucha y debate en los que compartí el camino con muchos como trabajadores del área nuclear, contra la precarización y por la soberanía energética y la autonomía tecnológica nacional. A las chicas por ser la compañía imprescindible tantas veces: Caro, Maya, Mari, Flor, Jesu. A Rodo, Fede, Sebas, Leo, Mariano, Elvio, Eve, Ana, Juan, Nata, Ceci y todos los que fueron sumándose en esta pelea. A todos los materialistas y afines con los que también avanzamos juntos.

Por estar y acompañarme siempre e incondicionalmente, por el cariño y apoyo, quiero agradecer de corazón a mi familia: a mi mamá y mi papá, Elsa y Gabriel, a Sergio y Janett, a los pequeños Aarón y Victoria, a mi abuela Carola. Y también a los Sanchez, esa familia nueva que conocí y sumé, a Graciela, Julio, Jazmín y Julia, por el afecto. Quiero agradecer especialmente a las abuelas de Lucas, a mi mamá y a Graciela, porque fueron fundamentales en esta última parte de escritura, dispuestas a ayudar siempre.

A Lucas, bebito lindo, aunque ahora no entienda, porque sí me ayuda y me acompañó en este último tramo cada vez más conscientemente.

Y por último a Dani. No entra en un renglón, pero tampoco en varios: GRACIAS. Por estar al lado mío y bancar todo. La locura, los nervios, los altibajos. Por la lucha compartida, por pelear contra todas las limitaciones sociales, incluida la que nos relega a las mujeres a un rol subordinado, y empujarme a más. Por Lucas, por ser un papá increíble. Por todo.

Las ciencias naturales son una de las armas del hombre en la lucha por su libertad. Con el fin de lograr la libertad dentro de la sociedad, el hombre utiliza la ciencia social para comprenderla, transformarla y realizar la revolución social. Con el objeto de lograr la libertad en la naturaleza, el hombre utiliza las ciencias naturales para comprenderla, conquistarla y transformarla, y así logrará la libertad en ella.

Mao Tse Tung

*Discurso en la reunión inaugural de la Sociedad de Investigaciones de Ciencias Naturales de la Región Fronteriza de Shensi-Kansú-Ningsia
(5 de febrero de 1940)*

*A quienes luchan contra todas las opresiones
Y se endurecen sin perder la ternura*

Índice General

| | |
|---|-----------|
| 1. Introducción | 1 |
| 1.1. Antecedentes | 1 |
| 1.2. El compuesto UAl_4 | 5 |
| 1.3. Esta Tesis | 7 |
| 2. Descripción de las técnicas de cálculo | 13 |
| 2.1. Cálculos semi-empíricos | 13 |
| 2.1.1. El método CALPHAD | 13 |
| 2.1.2. Modelado Termodinámico | 16 |
| 2.1.2.1. Energía de Gibbs | 17 |
| 2.1.2.2. Modelo de subredes | 19 |
| 2.1.2.3. Construcción de bases de datos termodinámicas | 22 |
| 2.1.3. Modelado de la Difusión | 22 |
| 2.1.3.1. Teoría de la difusión para sistemas binarios | 22 |
| 2.1.3.2. Extensión a sistemas multicomponentes | 25 |
| 2.1.3.3. Simulaciones en DICTRA | 27 |
| 2.1.3.4. Modelado de la movilidad atómica | 27 |
| 2.1.3.5. Relaciones entre los coeficientes de difusión y las movilidades atómicas | 30 |
| 2.1.3.6. El modelo de fronteras móviles | 34 |
| 2.2. Cálculos <i>ab initio</i> | 35 |
| 2.2.1. Fundamentos | 35 |
| 2.2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer | 36 |
| 2.2.3. Teoría de la Funcional Densidad | 36 |

| | |
|---|-----------|
| 2.2.4. Ecuaciones de Kohn y Sham | 37 |
| 2.2.5. VASP | 40 |
| 2.2.5.1. Pseudopotenciales | 41 |
| 2.2.5.2. Método de la Banda Elástica o Nudged Elastic Band | 43 |
| 3. Crecimiento de UAl_4 por interdifusión en un par UAl_3/Al | 47 |
| 3.1. Modelado termodinámico semi-empírico del sistema U-Al | 48 |
| 3.1.1. Datos experimentales | 48 |
| 3.1.2. Energía libre de Gibbs para las fases | 49 |
| 3.1.3. Parámetros termodinámicos y diagrama de fases | 51 |
| 3.2. Interdifusión | 54 |
| 3.2.1. Modelo y parámetros para la difusión | 54 |
| 3.2.2. Resultados de la simulación | 59 |
| 3.3. Conclusiones parciales | 65 |
| 4. Cálculos de primeros principios: sistema U-Al y compuesto UAl_4 | 67 |
| 4.1. Detalles computacionales | 68 |
| 4.2. Estado fundamental del sistema U-Al | 70 |
| 4.2.1. Optimización de las estructuras para las fases del sistema | 70 |
| 4.2.2. Cálculos energéticos y magnéticos | 75 |
| 4.3. Estudio del compuesto UAl_4 | 81 |
| 4.3.1. Análisis estructural | 81 |
| 4.3.2. Estructura electrónica | 84 |
| 4.3.3. Anisotropía magnética | 89 |
| 4.4. Conclusiones parciales | 95 |
| 5. Defectos puntuales en el compuesto UAl_4 | 97 |
| 5.1. Simulación atomística de defectos puntuales. Detalles computacionales | 98 |
| 5.2. Termodinámica de defectos puntuales. Modelo estadístico-termodinámico | 99 |
| 5.2.1. Energía libre | 101 |
| 5.2.2. Concentraciones en el equilibrio | 104 |
| 5.3. Estructura de defectos | 105 |
| 5.3.1. Formación de defectos puntuales | 105 |
| 5.3.2. Estabilidad de defectos constitucionales y térmicos | 108 |
| 5.3.3. Densidad del compuesto UAl_4 | 115 |

| | |
|--|------------|
| 5.3.4. Entalpías de defectos efectivas | 116 |
| 5.4. Análisis del cristal de UAl_4 con defectos puntuales | 120 |
| 5.4.1. Relaxaciones estructurales | 120 |
| 5.4.2. Estructura electrónica | 122 |
| 5.5. Modelado semi-empírico de la energía libre de UAl_4 asistido por cálculos <i>ab initio</i> | 127 |
| 5.6. Conclusiones parciales | 132 |
| 6. Energía de activación para la movilidad de Al en UAl_4 | 135 |
| 6.1. La difusión a escala atómica | 135 |
| 6.1.1. El coeficiente de difusión | 135 |
| 6.1.2. Mecanismos de difusión | 138 |
| 6.2. La difusión en UAl_4 | 139 |
| 6.3. Cálculo de energías de migración | 143 |
| 6.4. Conclusiones parciales | 148 |
| 7. Conclusiones generales | 149 |
| Apndice A. Cálculo de la Entropía | 155 |
| Apndice B. Desarrollo del modelo estadístico-termodinámico | 159 |
| Bibliografía | 169 |

Capítulo 1

Introducción

1.1. Antecedentes

Los reactores nucleares de investigación y producción de radioisótopos poseen elementos combustibles donde una aleación rica en uranio está dispersa en una matriz de aluminio [1, 2]. Esas aleaciones de base uranio son UAl_x (principalmente UAl_3) o U_3Si_2 . Desde el año 1978, en el marco del programa RERTR (*Reduced Enrichment for Research and Test Reactors*), se busca convertir los núcleos de aquellos reactores nucleares de investigación y producción de radioisótopos que utilizan Uranio Altamente Enriquecido (UAE), con una concentración del 90% del isótopo fisil ^{235}U , hacia Uranio Levemente Enriquecido (ULE) [3, 4], es decir con una concentración del 20% de ^{235}U . Para ello, los elementos combustibles en uso deberían ser fabricados con aleaciones de mayor densidad de U, pero sin modificar el diseño actual. EE.UU lidera esta campaña enmarcado en la iniciativa Global Threat Reduction Initiative (GTRIDOE-IAEA). Argentina, a través de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), tiene una participación importante en esta actividad.

Los núcleos de los reactores de investigación funcionan a baja temperatura (alrededor de 373 K) y el uranio combustible es típicamente encapsulado en aluminio formando una placa. El quemado del combustible origina productos de fisión sólidos y gaseosos, y estos últimos provocan burbujas internas que

modifican la geometría de la placa y dificultan su enfriamiento, lo que puede llevar a suspender la operación del reactor. El diseño del elemento combustible actualmente en uso (ver Figura 1.1), utiliza el concepto de dispersión de un polvo del combustible en polvo de aluminio, formando un compacto que luego se colamina con aluminio en un conjunto compacto-marco-tapa. Este diseño tiende a restringir el camino de difusión de los gases y localiza las burbujas en las partículas de combustible permitiendo una distribución más homogénea de burbujas de menor tamaño.

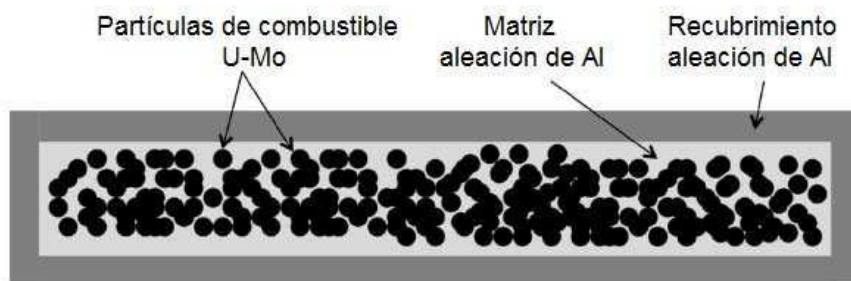


Figura 1.1. Esquema de un elemento combustible.

El objetivo en los últimos años ha sido desarrollar un combustible base uranio de alta densidad que permanezca estable en la fase cúbica centrada en el cuerpo (bcc) $\gamma(U)$ durante la fabricación e irradiación [5]. El candidato a satisfacer estas expectativas es un combustible que contiene polvo de la aleación U-Mo disperso en polvo de Aluminio [6]. El molibdeno (con una alta solubilidad en $\gamma(U)$, aproximadamente 35%) presenta un buen compromiso entre la cantidad necesaria para estabilizar la fase bcc y la densidad de uranio que sería aceptable.

Sin embargo, en los distintos experimentos de calificación se observaron importantes niveles de porosidad e hinchado luego de la irradiación dentro de los elementos combustibles. Este fenómeno fue asociado a la zona de interacción, crecida por interdifusión entre las partículas de U-Mo y el Al puro de la matriz. Este fenómeno es perjudicial para el desempeño del elemento combustible ya que provoca un ensanchamiento (*swelling*) de la placa de combustible que es inaceptable para el diseño termo-hidráulico del núcleo del reactor [7, 8].

La zona de interacción es consecuencia de la interdifusión atómica en la interfase entre la partícula combustible y la matriz. En el caso de equilibrio local y considerando que no hay nucleación en la formación de fases, el número y composición de las fases intermedias que ocurren en la zona de interacción será determinado por el diagrama de equilibrios de fases del sistema ternario U-Al-Mo. Es decir, los mecanismos fisicoquímicos que conducen a la formación de la zona de interacción están relacionados con transformaciones de fases controladas por difusión.

El sistema binario U-Al ha sido estudiado extensamente: comprende tres compuestos intermetálicos, UAl_2 (cF24, grupo espacial 227), UAl_3 (cP4, grupo espacial 221) y UAl_4 (oI20, grupo espacial 74) ([9] y referencias citadas). La presencia de Mo en U complejiza el comportamiento de interdifusión de U vs. Al, y el producto de reacción formado en la interfase se compone de UAl_3 , UAl_4 , $U_6Mo_4Al_{43}$ y UMo_2Al_{20} . Se estratifica en tres zonas principales, dos de las cuales presentan una morfología en capas periódicas [10, 11]. La capa más cercana al lado de Al consta esencialmente de la fase UAl_4 asociada con la fase UMo_2Al_{20} . En la capa más cercana a U-Mo, más ancha, sólo se identifican las fases $U_6Mo_4Al_{43}$ y UAl_3 . La cinética de crecimiento del producto de reacción observada y su energía de activación global son muy cercanas a la encontrada para el sistema binario U-Al, pese al hecho de que en la zona de interacción aparecen las fases ternarias UMo_2Al_{20} y $U_6Mo_4Al_{43}$. Esto significa que la presencia de estas fases ternarias no tendría influencia significativa ni en la cinética de crecimiento de los productos de reacción ni en su energía de activación [11]. Además, como se pretende utilizar estas aleaciones como combustible para reactores, los productos de interacción entre U(Mo) y Al deben considerarse de acuerdo a su desempeño bajo condiciones de irradiación.

En este contexto, debemos tener en cuenta que el ensanchamiento que se produce ha sido relacionado a la formación de fases amorfas [12]. Mientras UAl_3 se presentó como una fase cristalina bajo irradiación de iones pesados [13], y los primeros trabajos recomendaban suprimir la formación de UAl_4 [14], investigaciones recientes resaltan el efecto de la formación de productos sobre el desempeño del combustible. Últimamente, se señaló que la amorfización o

cristalinidad son resultado del efecto conjunto de la composición (o la relación $\text{Al}/(\text{U} + \text{Mo})$), la temperatura de irradiación y la tasa de fisión [15]. Finalmente, ahora hay evidencia experimental convincente de que el desempeño bajo irradiación de la fase $\text{U}_6\text{Mo}_4\text{Al}_{13}$, a una temperatura de 200 °C y hasta 100 dpa, es significativamente peor que el $\text{UMo}_2\text{Al}_{20}$ y UAl_4 [16]. Aún más, la fase UAl_4 retiene cristalinidad, no se encuentran grandes huecos o burbujas, y el desarrollo de una estructura de dislocación es observable, lo que sugiere un posible efecto de recocido por irradiación a una temperatura homóloga alta.

En resumen, el problema de los productos en la interfase no está aún resuelto y es crítico para definir el material a utilizar, tanto para el combustible como para su entorno. En la reunión de noviembre del 2004 [17] fue reseñado el panorama y proyección a los siguientes años del programa RERTR, en el cual se insiste sobre la necesidad de continuar con los estudios de la zona de interacción. Esto continúa como objetivo imprescindible al día de hoy [18, 19].

Por todo lo mencionado, resulta de gran interés científico-tecnológico investigar las reacciones entre aleaciones de uranio y aluminio. La forma habitual de acceder a una descripción de esos mecanismos fisicoquímicos es mediante experimentos con pares de difusión. Es decir, bloques de la aleación de $\text{U}(\text{Mo})$ y de Al son puestos en contacto y recocidos a la temperatura de interés por un tiempo determinado [10]. El resultado de la interdifusión es estudiado para identificar las fases intermedias generadas y cuantificar su composición y tamaño.

En todos los casos, la identificación experimental precisa de los productos de interacción es dificultosa, debido a las dimensiones de la zona donde se producen, al pequeño tamaño de los precipitados y a la profusión de compuestos. Un estudio completo incluiría la identificación de compuestos a varias temperaturas, la cinética de crecimiento y la posibilidad de inhibir el efecto mediante otros aleantes. Esta necesidad lleva a la búsqueda de herramientas que permitan disminuir los tiempos de obtención de resultados. Un camino es el de implementar en experimentos sólo propuestas fundamentadas en el cálculo.

1.2. El compuesto UAl_4

En cuanto al compuesto UAl_4 , en primer lugar encontramos controversias en la literatura en torno a su estructura y rango de estabilidad. Análisis químicos realizados por Borie [20] mostraron que el rango de composiciones en que existe este compuesto puede estar entre 81.8 y 83.1 % át. Al, aunque la simetría revelada por mediciones de rayos X sugirió que la fórmula podría ser UAl_4 . Borie explicó la inconsistencia asumiendo que algunos sitios de uranio estaban desocupados u ocupados por átomos de aluminio, basándose en su medición de una densidad para el compuesto de $(5.7 \pm 0.3) \text{ g/cm}^3$, mientras que un cristal perfecto tendría 6.1 g/cm^3 .

Otros trabajos posteriores confirmaron ese rango angosto de composiciones [21] o arrojaron un valor de composición de $U_{0.9}Al_4$ (81.6 % át. Al) [22]. En efecto, Runnalls y Boucher [22] midieron una densidad de $(5.6 \pm 0.1) \text{ g/cm}^3$. Explicaron este valor, más bajo que el estequiométrico, planteando que había sitios de U vacíos. También señalaron la existencia de una transformación por un mecanismo de nucleación y crecimiento a $646 \text{ }^\circ\text{C}$, a partir de su análisis térmico, que atribuyeron a un rearrreglo o agrupamiento de vacancias, transformando la fase de alta temperatura β en la cual las vacancias están distribuidas al azar, en una fase α . Los autores comentaron que no había casi desplazamiento de las posiciones de los átomos de U acompañando esta transformación, pero que sí podría ocurrir un movimiento de vacancias de los sitios de aluminio a los de uranio, ya que el método de difracción era insensible a las posiciones de Al.

Los datos de conductividad eléctrica altas temperaturas en Jesse *et al.* [23] sugirieron un rango de homogeneidad amplio para UAl_4 desde 80.0 hasta 82.8 % át. Al. Más recientemente, Zenou *et al.* [24] analizaron refinamientos Rietveld de patrones de polvo de difracción de rayos X de una muestra de UAl_4 , obteniendo un buen acuerdo cuando la ocupación de U era del 90%, confirmada también por espectroscopía dispersiva (81.5 ± 0.5 % át. Al) y mediciones de densidad (5.6 g/cm^3)

Sin embargo, en un trabajo similar Tougait y Noël [25] mostraron que UAl_4 se

formaría como un compuesto completamente estequiométrico sin defectos constitucionales en la subred de uranio. Mediciones de entalpías de formación de todos los compuestos del sistema binario U-Al [26] también dan cuenta de la estabilidad del compuesto UAl_4 dentro de incertezas experimentales. Actualmente, se evalúa que UAl_4 es un compuesto enriquecido en aluminio con un rango de homogeneidad entre 80 y 82.8 % át. Al, que se forma mediante una reacción peritética entre UAl_3 y aluminio líquido a 732 °C y una composición de 81.8 % át. Al [9]. Posee una estructura ortorrómbica D1b (oI20, grupo espacial 74) que exhibe una transformación polimórfica $UAl_4(\beta) \leftrightarrow UAl_4(\alpha)$ a 646°C [27].

Por otro lado, nuestra búsqueda bibliográfica mostró que, pese a que la estabilidad es consecuencia de la configuración electrónica y magnética, estos aspectos han sido escasamente investigados en el caso de UAl_4 . A bajas temperaturas, el calor específico de UAl_4 sigue la ley $C = \gamma T + \beta T^3$ donde el primer término es una contribución electrónica y el segundo es la contribución fonónica. El valor de γ y la temperatura de Debye θ_D en UAl_4 se determinaron en 89 mJ/(K² mol) y 275 K, respectivamente [28, 29]. La resistividad eléctrica disminuye con el aumento de la temperatura a partir de la temperatura ambiente, con una curvatura convexa. A bajas temperaturas, la resistividad sigue una dependencia cuadrática con la temperatura, $\rho = \rho_0 + AT^2$, lo que indica un comportamiento de líquido de Fermi. Con estos datos y la llamada relación de Kadowaki-Woods [30], se estimó un coeficiente de calor específico de 100 mJ/(K² mol), cercano al resultado experimental de mediciones de calor específico [31, 29]. Todas las susceptibilidades magnéticas medidas con el campo magnético paralelo a los ejes del cristal aumentan al disminuir la temperatura y tienen un máximo amplio a alrededor de T=100 K. La anisotropía es relativamente pequeña [29]. Se evidencia un comportamiento Curie-Weiss para temperaturas mayores a 400 K, con un momento magnético efectivo $\mu_{ef} = 3.8 \mu_B$ y una temperatura de Curie paramagnética $\theta_C = -185 K$ [32]. A partir de todos estos resultados, se considera que los electrones 5f de UAl_4 poseen una naturaleza itinerante a bajas temperaturas. Este complejo comportamiento magnético ha sido discutido en términos del modelo de fluctuación del espín [31, 33] pero aún no se ha resuelto

su carácter paramagnético o antiferromagnético. En cuanto a la investigación experimental sobre los enlaces que resultan de la configuración electrónica, rayos X y mediciones espectroscópicas de fotoelectrones ultravioletas respecto a capas de U sobre sustrato de Al han probado que las interacciones entre átomos de U y Al son más fuertes que aquellas entre átomos U en la sobrecapa [34]. En la literatura, la evaluación de la estructura electrónica y enlaces en los compuestos UAl_x según cálculos por primeros principios sólo se encuentra para $x=2$ y $x=3$ [35, 36, 37], y la configuración magnética no ha sido analizada teóricamente para ninguno de los compuestos UAl_x . Por décadas, se ha realizado modelización por primeros principios de las energías de formación de defectos puntuales para combustibles nucleares de óxidos de uranio (utilizados para reactores nucleares de potencia) [38, 52]. En cambio, no se encuentran simulaciones por primeros principios para aluminuros de uranio hasta la fecha.

1.3. Esta Tesis

Por lo expuesto hasta aquí, en esta Tesis nos propusimos aportar al estudio de los mecanismos fisicoquímicos que generan la zona de interacción en la interfase de un par de difusión entre U y Al. En relación a la formación del producto de reacción en el proceso de interdifusión y su comportamiento bajo irradiación, el estudio de la estructura de defectos y la migración en la red de UAl_4 es imprescindible.

En la **primera parte** de esta Tesis buscamos obtener los equilibrios en el sistema U-Al y modelar el crecimiento de la interfase en un par difusivo UAl_3/Al mediante métodos semi-empíricos.

Existen trabajos recientes que presentan simulaciones de crecimiento de la interfase U/Al dentro del reactor [39] y fuera del reactor en U-Mo/Al [40]. En ambos, los parámetros del cálculo son ajustados según datos tomados de experiencias de difusión en un par U(Mo)-Al [41] y experiencias dentro del reactor.

Para avanzar en este estudio, utilizamos los paquetes de programas Thermo-

Calc [42] y DICTRA [43] basados en el método CALPHAD [44], para modelar las propiedades termodinámicas y las transformaciones controladas por difusión respectivamente. Ambos programas requieren bases de datos determinadas a partir de datos experimentales, Thermo-Calc utiliza una base de datos con parámetros termodinámicos y DICTRA una base de datos con coeficientes de difusión a dilución infinita. Se requieren estos coeficientes para todas las especies en cada fase, pero en la literatura no hay información acerca de los coeficientes de difusión en los compuestos intermedios del sistema U-Al. Por lo tanto, construimos las bases de datos necesarias, tanto para las energías libres como para las movilidades. Ajustamos los parámetros termodinámicos a partir de los equilibrios experimentales informados en [9] y, siguiendo los parámetros dados en [45], construimos una nueva base de datos termodinámica del sistema U-Al. A partir de dicha base y de la comparación con datos experimentales a distintas temperaturas [46], obtuvimos parámetros de movilidades atómicas autoconsistentes en la fase UAl_4 a través de la simulación en DICTRA de la interdifusión en un par de difusión UAl_3/Al . Estimamos el coeficiente de heterodifusión a dilución infinita de Al en UAl_4 .

Sin embargo, el método semi-empírico puede compensar varias hipótesis erróneas asumidas sobre los datos experimentales y conducir de todas formas a un resultado acorde con la experiencia. Es por ello que nos planteamos introducir conocimientos básicos en las propiedades termodinámicas de los compuestos intermetálicos del sistema U-Al. En particular sobre aquellas propiedades utilizadas como entrada para la optimización del diagrama de equilibrio de fases y las movilidades en dicho sistema.

Por ese motivo, en la **segunda parte** de esta Tesis continuamos mediante el cálculo por primeros principios: utilizamos métodos de química cuántica computacional basados en la Teoría de la Funcional Densidad electrónica (DFT) [47, 48].

En las últimas décadas las técnicas de cálculo autoconsistente de primeros principios (DFT, Aproximación de la Densidad electrónica Local (LDA) y Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) [49]) han sido aplicadas con éxito a numerosos problemas en propiedades de materiales. En algunos casos, los

resultados han podido combinarse con modelados termodinámicos para lograr una mejor descripción de la estabilidad de fases [50] o en la cinética de crecimiento de la zona de interacción en pares de difusión [51]. En este último problema es especialmente beneficiosa la contribución desde las técnicas de primeros principios, ya que pueden clarificar los mecanismos microscópicos que dan lugar a la movilidad de los átomos y aportar una base de datos difícil de obtener experimentalmente. La eficacia de estas técnicas ya fue demostrada para el cálculo de energías de formación de vacancias y de energías de activación para la difusión de defectos de uranio y de oxígeno en dióxido de uranio [52]. En el sistema U-Al se han publicado trabajos que evalúan el diagrama de fases de equilibrio sólo mediante técnicas de primeros principios [53] o bien que las utilizan para calcular energías de formación de compuestos y combinan dichos cálculos con bases de datos termodinámicas y datos experimentales para evaluar estabilidad de fases [54].

En esta Tesis, determinamos por primeros principios, en primer lugar, la energía de formación de los compuestos intermetálicos presentes en el sistema U-Al. Teniendo en cuenta que cálculos previos polarizados en espín mediante el método *all electron* implementado en el código Wien2k [55] no pudieron predecir las estabilidades experimentales [56], utilizamos aquí cálculos polarizados en espín con el agregado de acoplamiento espín-órbita (SOC) dentro de un método de pseudopotenciales implementado en el código Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [57].

Debido a nuestro especial interés en el compuesto UAl_4 , y los antecedentes de la literatura ya mencionados, consideramos necesario investigar el orden magnético del cristal perfecto en los estados paramagnético, ferromagnético y antiferromagnético, bajo la aproximación de espín colineal y no-colineal dentro del paquete de programas VASP. Encontramos la estructura magnética con el estado de energía más bajo y estudiamos su anisotropía magnética teniendo en cuenta el acoplamiento SOC. Analizamos también la estructura electrónica y la naturaleza de los enlaces sin SOC.

Luego, y de acuerdo a nuestro objetivo de esclarecer el proceso de crecimiento de ese compuesto por interdifusión entre una matriz base Al y un compuesto base

U, continuamos el desarrollo de esta Tesis con el estudio de la estabilidad del compuesto intermetálico UAl_4 conteniendo defectos estructurales puntuales. Consideramos vacancias de uranio, vacancias de aluminio, antisitios de aluminio en sitios de uranio o antisitios de uranio en sitios de aluminio, teniendo en cuenta la existencia de tres sitios distintos de aluminio. Para ello calculamos, utilizando métodos de primeros principios, la energía de formación de los compuestos $U_{1-x}Al_{4+x}$ que contienen defectos constitucionales. Las energías de formación de un compuesto fuera de la estequiometría que contenga defectos puntuales, pueden obtenerse de los cálculos *ab initio* de estructura electrónica basados en la DFT. Los cálculos deben realizarse en superceldas conteniendo un único defecto, vacancia o antisitio y con un tamaño suficiente como para asegurar que no haya interacción entre defectos [58]. Estas energías de formación se utilizan para evaluar las energías de formación de los defectos puntuales. Las relajaciones estructurales de las posiciones atómicas en el compuesto con defectos, nos permitieron analizar los efectos locales de la inclusión de defectos. Discutimos también la estructura electrónica alrededor del sitio del defecto, utilizando la densidad de estados electrónicos y mapas de densidad de carga.

A partir de las energías calculadas por primeros principios, y utilizando un modelo estadístico-termodinámico de cuatro subredes, pudimos predecir las concentraciones de defectos en equilibrio. Así, pudimos estimar cuáles son los defectos constitucionales y térmicos a ambos lados de la estequiometría del compuesto, así como los defectos térmicos para UAl_4 estequiométrico. Presentamos un análisis de las concentraciones de defectos en función de la temperatura y la desviación de la estequiometría.

Modificamos las bases de datos de Thermo-Calc considerando antisitios y vacancias en las subredes del compuesto según las concentraciones de defectos obtenidas, modelando a UAl_4 como $(U,Al,VA)_{0.2}:(Al,U)_{0.4}:(Al,U)_{0.2}:(Al,U)_{0.2}$. Re-optimizamos el sistema U-Al utilizando la técnica CALPHAD con un modelo tipo Wagner–Schottky [59] a partir de los resultados obtenidos por primeros principios.

Finalmente, obtenida la estructura de defectos puntuales estables, identificamos los mecanismos más probables de movilidad de Al en UAl_4 , y analizamos los

estados de transición en la difusión de Al en UAl_4 mediante el método *Nudged Elastic Band* (NEB) implementado en el código VASP. Es decir, calculamos utilizando métodos de primeros principios la variación de la energía total del compuesto en función del camino de migración del aluminio, con el objetivo de encontrar los puntos de ensilladura para pasar entre dos posiciones de equilibrio y así obtener el camino de mínima energía para la migración. En base a todos los resultados y discusiones de esta Tesis, proponemos que la difusión de aluminio en UAl_4 ocurre por el mecanismo a primeros vecinos de átomos Al1. Así, estimamos la energía de activación para la movilidad de Al en UAl_4 en 1.90 eV que compara relativamente bien con el valor 2.06 eV observado experimentalmente o con el valor 2.17 eV obtenido en esta Tesis utilizando el modelo semi-empírico.

Esta Tesis está organizada de la siguiente manera:

En el Capítulo 2 presentamos someramente las técnicas de cálculo utilizadas, tanto para el modelado semi-empírico como para los cálculos por primeros principios.

En el Capítulo 3, realizamos el modelado semi-empírico del sistema U-Al y del crecimiento de UAl_4 por interdifusión, a partir de un par de difusión UAl_3/Al . Así, obtuvimos el coeficiente de difusión a dilución infinita de Al en la fase UAl_4 .

En el Capítulo 4 estudiamos por primeros principios el sistema U-Al y la estructura cristalina, electrónica y magnética del cristal perfecto de UAl_4 .

En el Capítulo 5 investigamos la estructura de defectos puntuales constitucionales y térmicos del compuesto UAl_4 y discutimos la estructura electrónica alrededor del sitio del defecto. Utilizando un modelo estadístico-termodinámico de cuatro subredes, pudimos predecir las concentraciones de defectos constitucionales y térmicos en equilibrio. Modificamos la base de datos para el modelado CALPHAD y re-calculamos el diagrama de equilibrio del sistema.

En el Capítulo 6 estudiamos los posibles mecanismos de migración de aluminio en el compuesto UAl_4 , calculamos energías de migración y de activación, y proponemos un camino para la difusión de aluminio en el compuesto.

En el Capítulo 7 presentamos las conclusiones generales de esta Tesis.

Capítulo 2

Descripción de las técnicas de cálculo

2.1. Cálculos semi-empíricos

2.1.1. El método CALPHAD

El método CALPHAD nació en la década del 70 con los trabajos pioneros de Kaufman y Bernstein [60] y Hillert [61] entre otros. La idea del método CALPHAD es representar la energía de Gibbs como función de la presión, temperatura y composición mediante un modelo físico. CALPHAD es abreviatura de *CAL*culacion of *PH*ase *D*iagrams, siglas en inglés para Cálculos de Diagramas de Fases, pero luego se lo extendió a *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, acoplamiento computacional de diagramas de fases y termoquímica.

En el método CALPHAD se reúne y evalúa toda la información teórica y experimental disponible sobre equilibrios de fase y propiedades termoquímicas de un sistema. Las propiedades termodinámicas de cada fase se describen a través de la energía libre de Gibbs, aplicando un modelo matemático que contiene parámetros ajustables. Éstos se evalúan optimizando el ajuste del modelo con toda la información reunida, incluyendo fases coexistentes, en un procedimiento

llamado *assessment*. De esta forma, es posible recalcularse tanto el diagrama de fases como las propiedades termodinámicas de todas las fases y del sistema como un todo. La filosofía del método CALPHAD es obtener una descripción consistente del diagrama de fases y de las propiedades termodinámicas, así como predecir en forma confiable el conjunto de fases estables y sus propiedades termodinámicas en regiones para las que no se tiene información experimental y para estados meta-estables durante la simulación de transformaciones de fases.

Un ingrediente fundamental del método CALPHAD es el desarrollo de modelos para representar propiedades termodinámicas para varias fases que permitan predecir propiedades de sistemas multicomponentes a partir de subsistemas binarios y ternarios. Esto se logra considerando propiedades físicas y químicas del sistema en el modelo termodinámico, por ejemplo tomando en cuenta la cristalografía, tipo de unión, transiciones orden-desorden, propiedades magnéticas.

Además, el método CALPHAD puede extenderse al modelado de movilidades atómicas de forma similar al de la energía libre. Es un método poderoso para un amplio rango de aplicaciones en las que las energías libres junto con las movilidades atómicas se utilizan como base para el cálculo de propiedades, como coeficientes de interdifusión para simular transformaciones de fase en materiales multicomponentes reales.

La historia, principios, metodología y desarrollos de software y de bases de datos y sus aplicaciones, se encuentra descrita en detalle en [62]. Sin embargo, el enfoque CALPHAD se describió por primera vez en [60], donde se desarrolló el concepto de estabilidad de la red para el cálculo de diagramas de fase basados en energías libres de Gibbs. Allí se explica claramente cómo los parámetros termodinámicos que describen las energías libres en sistemas multicomponentes se podían derivar tanto de diagramas de fase experimentales como de las técnicas de primeros principios disponibles en ese momento, y cómo podrían usarse para el cálculo de diagramas de fase. También pueden obtenerse más detalles sobre el concepto de estabilidad de la red, esencial para el desarrollo de bases de datos termodinámicas multicomponentes, en [63].

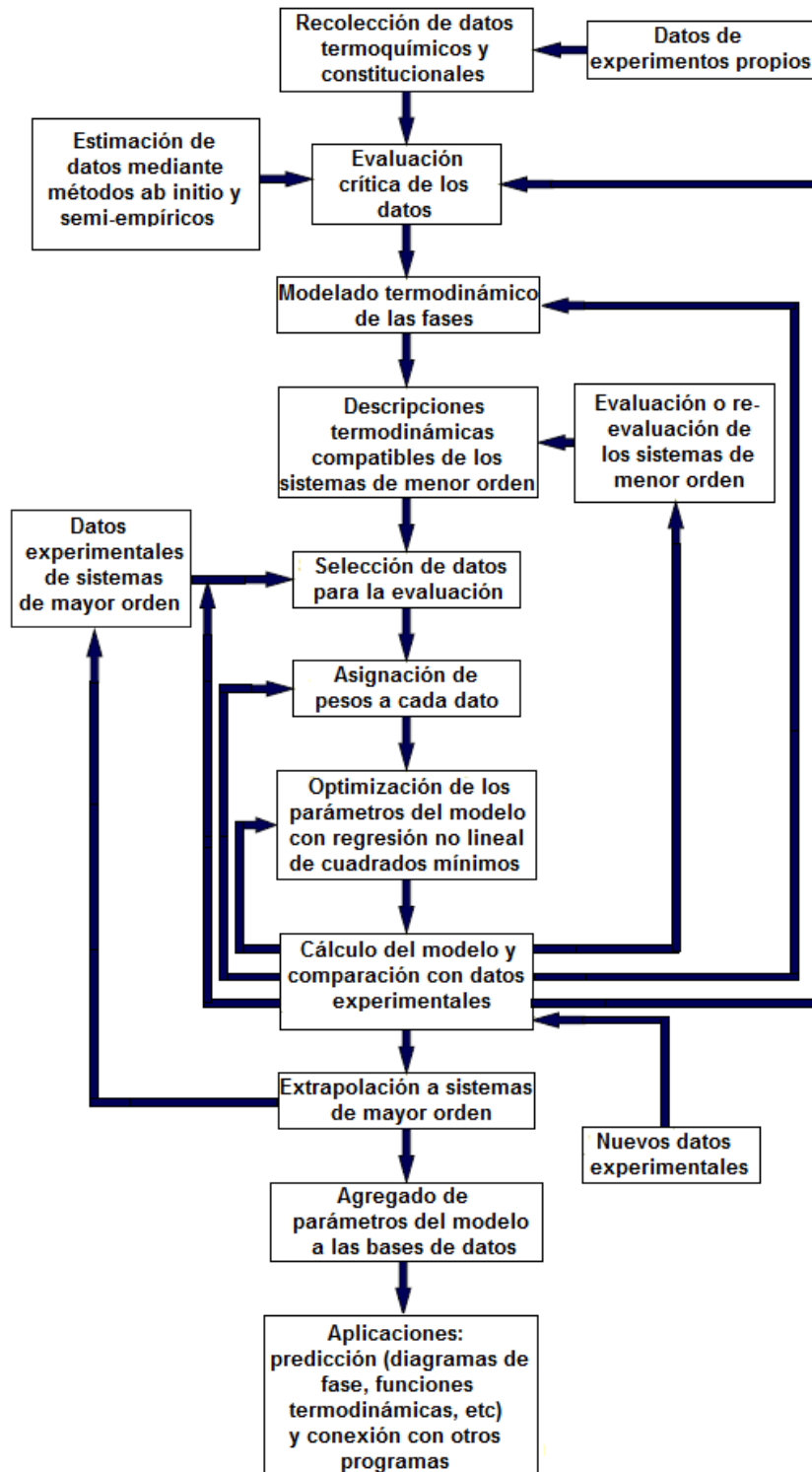


Figura 2.1. Esquema del método CALPHAD.

El principio fundamental de todas las simulaciones son las bases de datos termodinámicas y cinéticas que se producen a partir de las evaluaciones o *assessments*, como al ajustar parámetros del modelo para un conjunto de datos experimentales mediante una optimización. A menudo dichas evaluaciones indican que falta información experimental o que la que hay es inconsistente. En la Figura 2.1 se muestra un esquema del método.

La información sobre la microestructura puede obtenerse utilizando un software termodinámico como Thermo-Calc [42]. Combinando los datos termodinámicos con los cinéticos, necesarios para evaluar la matriz de difusividades, puede simularse la tasa de las reacciones de difusión. Las bases de datos termodinámicas proveen los factores termodinámicos en la matriz de difusividades, y los cálculos de equilibrios de fases son una parte importante de las simulaciones de difusión en el software DICTRA [43], por ejemplo para proveer condiciones de contorno al resolver la ecuación de difusión.

2.1.2. Modelado Termodinámico

La termodinámica permite calcular el estado de equilibrio de un sistema, aquel al que tiende cuando es dejado evolucionar, minimizando la función de estado termodinámica apropiada. En particular, en el caso de los sólidos es conveniente modelar la energía de Gibbs, ya que es la que permite encontrar un estado de equilibrio a presión y temperatura constante.

El estado de equilibrio de una aleación puede representarse en un diagrama de fases. Tradicionalmente, para determinarlo se tratan térmicamente varias aleaciones de distinta composición a diferentes temperaturas. Así, se dibujan diagramas de fases tentativos después de examinar los estados de las aleaciones. Por supuesto, es un desafío enorme producir un diagrama de fases de esta manera, incluso para un sistema binario o ternario.

Si el diagrama de fases se calcula a partir de modelos físicos confiables de la energía de Gibbs, más confiable será la extrapolación entre experimentos, y entonces podrá extraerse información más precisa a partir de menos experimentos.

Además, el uso de estos modelos permite analizar una gran variedad de experimentos al incluir mediciones termoquímicas como de capacidad calorífica. Este abordaje semi-empírico, la utilización de modelos físicos para la energía de Gibbs y la evaluación de parámetros a partir de información experimental, es el corazón del método CALPHAD.

2.1.2.1. *Energía de Gibbs*

Los diagramas de fases son representaciones visuales del estado de equilibrio de un sistema como función de la composición, temperatura y presión. Son los mapas de ruta para el diseño de aleaciones. Sin embargo, la determinación experimental de diagramas de fases es costosa y lleva tiempo. El método CALPHAD modela los complejos equilibrios de fases en las aleaciones multicomponentes. Su base teórica es la termodinámica computacional: dadas las energías de Gibbs de todas las fases de un sistema, el estado de equilibrio final a una dada composición T y P puede calcularse minimizando la energía de Gibbs total del sistema:

$$G = \sum_{\alpha} n_{\alpha} G_{\alpha} \quad (2.1)$$

con n_{α} el número de moles de la fase α y G_{α} su energía de Gibbs. También puede calcularse el equilibrio de las fases metaestables, si impedimos que aparezcan las fases estables.

En la aproximación CALPHAD, se utilizan modelos termodinámicos diferentes para describir los distintos tipos de fases. Las energías de Gibbs de elementos puros en estados estables, metaestables, o incluso inestables, las llamadas estabilidades de red, se toman de la base de datos de elementos puros SGTE [64]. Para el estado de referencia se eligen las entalpías de los elementos puros a T=298.15 K, y se lo denomina *Standard Element Reference* (SER).

Para los compuestos estequiométricos con rangos de homogeneidad despreciables, cuando existen datos experimentales de capacidad calorífica es preferible expresar sus energías de Gibbs directamente referidas a la SER:

$${}^0G^{AmBn} - mH_A^{SER} - nH_B^{SER} = a + bT + cT \ln(T) + dT^2 + \dots \quad (2.2),$$

si recordamos que $G = H - TS$, con H la entalpía del sistema, $H = H_0 + \int C dT$ y S la entropía, $S = S_0 + \int \frac{C}{T} dT$. Así, resulta que los coeficientes c y d de (2.2) están relacionados con la capacidad calorífica [65]:

$$C_p = -c - 2dT + \dots \quad (2.3)$$

En el caso de los compuestos para los que no hay datos de capacidad calorífica, suponiendo que vale la ley de Neumann-Kopp, es decir $\Delta C_p = 0$, la energía de Gibbs puede expresarse como:

$${}^0G^{AmBn} = m {}^0G_A^{\alpha_A} + n {}^0G_B^{\alpha_B} + a + bT \quad (2.4)$$

donde ${}^0G_i^\alpha$ es la energía de Gibbs molar del elemento puro i en la estructura α , a y b son la entalpía y entropía de formación de compuesto con respecto a A y B en la estructura α_A y α_B , respectivamente.

Para fases en solución como el líquido, o las soluciones sólidas, se utiliza el modelo de solución sólida sustitucional. Por ejemplo, la energía de Gibbs para una fase α de un sistema binario A-B, se escribe como:

$$G^\alpha = {}^0G^\alpha + {}^{id}G^\alpha + {}^{exc}G^\alpha \quad (2.5)$$

donde:

${}^0G^\alpha = x_A {}^0G_A^\alpha + x_B {}^0G_B^\alpha$ es la energía de Gibbs de la mezcla mecánica de los elementos puros A y B, ambos en la estructura α .

${}^{id}G^\alpha$ se refiere a la contribución de la entropía de mezcla configuracional. Suponiendo una mezcla aleatoria de los átomos A y B en una red y despreciando orden de corto alcance, ${}^{id}G^\alpha$ puede tratarse mediante la aproximación de Bragg-Williams como:

$${}^{id}G^\alpha = -T {}^{id}S = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (2.6)$$

El término de exceso ${}^{exc}G^\alpha$ caracteriza la desviación de las aleaciones reales del comportamiento de solución ideal, usualmente expresado como un polinomio de Redlich-Kister [66]:

$${}^{exc}G^\alpha = x_A x_B \sum_{k=0}^n {}^kL_{A,B}^\alpha (x_A - x_B)^k \quad (2.7)$$

donde ${}^kL_{A,B}^\alpha$ es el parámetro de interacción k -ésimo entre átomos A y B, y puede depender de la temperatura como ${}^kL_{A,B}^\alpha = a_k + b_k T + c_k T \ln T$. Los coeficientes a_k , b_k y c_k son los parámetros del modelo que deben ser evaluados a partir de datos experimentales.

En el caso más general de un sistema multicomponente, la energía de Gibbs será:

$$G^\alpha = \sum_i x_i {}^0G_i^\alpha + RT \sum_i x_i \ln x_i + \sum_i \sum_{i>j} x_i x_j {}^kL_{i,j}^\alpha (x_i - x_j)^k \quad (2.8)$$

2.1.2.2. Modelo de subredes

El modelo de solución regular no describe correctamente fases con un grado importante de orden, como compuestos intermetálicos. La idea del modelo de subredes se origina en la idea de dos subredes conformando un cristal iónico [67], luego es utilizado en sistemas metálicos por Hillert *et al.* [68, 69] y adaptado para subredes múltiples por Sundman y Agren [70]. Una fase con una estructura de

subredes es una fase con dos o más subredes que se entrelazan. En cada subred pueden mezclarse varios componentes. También se utiliza el término más preciso “formalismo de subredes” o “formalismo de la energía del compuesto” (CEF, por sus siglas en inglés).

La descripción en términos de un modelo de subredes equivale a una estructura cristalina en la cual se distingue la ocupación de diferentes tipos de sitios por parte de las distintas especies (tanto átomos como vacancias).

La fracción de átomos de una especie referida a la cantidad total de sitios de una subred es llamada “fracción de sitio” y denominada y_i^s , donde i etiqueta la especie y s es el índice de la subred:

$$y_i^s = \frac{n_i^s}{N^s} \quad (2.9)$$

con n_i^s el número de átomos de la componente i en la subred s , y N^s el número total de sitios en la subred s . El número de sitios en la subred está dado por la suma del número total de átomos más el número de vacancias en esa subred:

$$N^s = \sum_i n_i^s + n_{VA}^s \quad (2.10)$$

La fracción molar x_i de una componente se calcula a partir de las fracciones de sitio como:

$$x_i = \frac{\sum_s N^s y_i^s}{\sum_s N^s (1 - y_{VA}^s)} \quad (2.11)$$

La ocupación de las subredes se nota $i,j:k,l:\dots:m,n$, donde i y j son componentes de la primera subred, k y l de la segunda, etc.

Por ejemplo, para un sistema binario A-B con dos subredes de la forma A,B:A,B, podemos escribir la energía de Gibbs por mol de unidad de fórmula en la fase α como en (2.5):

$$G^\alpha = {}^0G^\alpha + {}^{id}G^\alpha + {}^{exc}G^\alpha \quad (2.12)$$

Ahora, el primer término ${}^0G^\alpha$ representa las contribuciones de las energías de formación de todos los posibles compuestos en la estructura α , con sólo una especie en cada subred, multiplicado por las fracciones de sitio de las especies:

$${}^0G^\alpha = y_A^I y_A^{II} {}^0G_{A:A}^\alpha + y_A^I y_B^{II} {}^0G_{A:B}^\alpha + y_B^I y_A^{II} {}^0G_{B:A}^\alpha + y_B^I y_B^{II} {}^0G_{B:B}^\alpha \quad (2.13)$$

donde y_i^I y y_i^{II} son las fracciones de sitio del elemento i en la primera y la segunda subred respectivamente. ${}^0G_{i;j}^\alpha$ es la energía de Gibbs del compuesto con la primera subred enteramente ocupada por la especie i y la segunda enteramente por j , sea esto real o hipotético.

El segundo término ${}^{id}G^\alpha$ representa la contribución de la entropía configuracional, tratada por la aproximación de Bragg-Williams suponiendo mezcla al azar dentro de cada subred:

$${}^{id}G^\alpha = 0.5RT (y_A^I \ln y_A^I + y_B^I \ln y_B^I) + 0.5RT (y_A^{II} \ln y_A^{II} + y_B^{II} \ln y_B^{II}) \quad (2.14)$$

Finamente, el tercer término representa la contribución debido a las interacciones dentro de la misma subred:

$${}^{exc}G^\alpha = y_A^I y_B^I (y_A^{II} {}^0L_{A,B:A}^\alpha + y_B^{II} {}^0L_{A,B:B}^\alpha) + y_A^{II} y_B^{II} (y_A^I {}^0L_{A:A,B}^\alpha + y_B^I {}^0L_{B:A,B}^\alpha) \quad (2.15)$$

donde los ${}^0L^\alpha$ son los parámetros de interacción (sólo escribimos a orden 0) y pueden depender tanto de la composición como de la temperatura de la forma de los polinomios Redlich-Kister de la ecuación (2.7).

2.1.2.3. Construcción de bases de datos termodinámicas

El desarrollo de las bases de datos en el método CALPHAD se lleva a cabo, en general, siguiendo cuatro pasos:

- Búsqueda exhaustiva de todos los datos experimentales disponibles, como termoquímicos y de equilibrio de fases, del sistema a estudiar. Cuando los datos experimentales son insuficientes, pueden utilizarse resultados de primeros principios en su lugar.
- Análisis crítico de la validez de cada dato y asignación de un cierto peso según su incerteza experimental e importancia relativa.
- A partir de la información de la estructura cristalina, elección de un modelo termodinámico adecuado para representar cada fase del sistema. Estos generalmente incluyen parámetros fenomenológicos desconocidos, a determinar.
- Determinación de todos los parámetros incógnita del modelo para obtener el mejor ajuste posible entre los cálculos de modelización y los datos experimentales.

Los parámetros finales obtenidos se utilizan para construir las bases de datos. Una vez que se determinan las energías de Gibbs de todos los subsistemas constitutivos, pueden extrapolarse para predecir equilibrios de fase en sistemas de mayor orden.

2.1.3. Modelado de la Difusión

La difusión, en general, refiere a un fenómeno de transporte que en principio puede involucrar cosas muy disímiles. Aquí la utilizamos para indicar el transporte de materia por movimiento atómico, y nos limitamos al estado sólido.

2.1.3.1. Teoría de la difusión para sistemas binarios

Los fundamentos de la teoría de la difusión fueron desarrollados por Fick, quien estableció que el flujo de un elemento k , J_k , es proporcional al gradiente de

concentración (número de partículas por unidad de volumen) del elemento [71].

En la dirección z , por ejemplo:

$$J_k = -\tilde{D} \frac{\partial C_k}{\partial z} \quad (2.16)$$

El factor de proporcionalidad \tilde{D} es la difusividad química o coeficiente de interdifusión. Agregando continuidad, obtenemos la ecuación de difusión dependiente del tiempo (o segunda ley de Fick):

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} (-J_k) \quad (2.17)$$

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\tilde{D} \frac{\partial C_k}{\partial z} \right) \quad (2.18)$$

En algunos casos será posible encontrar soluciones analíticas a esta ecuación. En general, el coeficiente de interdifusión dependerá de la composición, por lo que las soluciones analíticas pueden no existir o ser difíciles de hallar y el problema se resuelve numéricamente.

Un concepto importante en la teoría de difusión es el de sistemas de referencia. Generalmente se utilizan:

- El sistema de referencia de Matano o de número fijo.
- El sistema de referencia de laboratorio o de Fick, o de volumen fijo.
- El sistema de referencia de Kirkendall o de red fija.

En las experiencias de difusión estos sistemas de referencia están en movimiento relativo entre sí y los flujos de difusión son distintos en los distintos sistemas.

El primero se define de forma tal que no haya flujo neto de átomos ($\sum_{k=1}^n J_k = 0$) en un punto en este sistema de referencia. Si se observa un punto desde este sistema de referencia, el número de átomos a ambos lados es el mismo antes y después una experiencia de difusión. En el sistema de referencia de volumen fijo ocurre esto para el volumen, y, análogamente, en el tercero se cumple esto para

los sitios de la red.

Teniendo en cuenta los distintos sistemas de referencia y las diferentes condiciones experimentales, se definen diversos tipos de coeficientes de difusión.

Para un sistema binario A-B, se tiene:

- Coeficientes de difusión a dilución infinita D_A^* y D_B^* .
- Coeficientes de difusión individuales D_A y D_B .
- Coeficiente de interdifusión o de difusión química \tilde{D} .

Los dos primeros se miden en el sistema de referencia de red fija, mientras que el último se mide con respecto al número fijo. El primero, además, se mide en ausencia de un gradiente de composición química, lo que puede lograrse agregando, a una aleación homogénea, una pequeña cantidad de un isótopo radioactivo de A. Así, detectando la radioactividad se puede rastrear el isótopo y encontrar el coeficiente de difusión a dilución infinita

Los coeficientes de difusión individuales y el coeficiente de interdifusión son normalmente medidos en los experimentos llamados de “pares de difusión”. En ellos, se ponen en contacto dos piezas de composición química diferente y luego se tratan térmicamente. Se realiza un perfil de concentraciones mediante alguna técnica analítica y se evalúa el coeficiente de interdifusión a partir de dicho perfil mediante el análisis de Boltzmann-Matano [72].

Para encontrar los coeficientes de difusión individuales es necesario conocer cómo se desplaza el sistema de referencia de red fija con respecto al de número fijo. Esto se logra usando marcadores inertes en los pares de difusión. Estos marcadores no tienen que participar en la reacción de difusión y deben permanecer inmóviles en el sistema de referencia de red fija. Un material que suele utilizarse es el molibdeno.

Los distintos coeficientes están relacionados mediante ecuaciones que los vinculan. Los coeficientes individuales se pueden escribir a partir de los coeficientes de difusión a dilución infinita según las ecuaciones de Darken [73]:

$$D_A = D_A^* \phi, D_B = D_B^* \phi \quad (2.19)$$

con ϕ el factor termodinámico:

$$\phi = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln x_A} = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln x_B} \quad (2.20)$$

o

$$\phi = \frac{x_A}{R T} \frac{\partial \mu_A}{\partial x_A} \quad (2.21)$$

donde γ_A y γ_B son los coeficientes de actividad de los elementos A y B; x_A y x_B las fracciones molares de A y B.

La difusividad química se relaciona con los coeficientes de difusión a dilución infinita a través de:

$$\tilde{D} = (D_A^* x_B + D_B^* x_A) \phi \quad (2.22)$$

Cabe destacar que estas ecuaciones son aproximadas, ya que se están despreciando los llamados efectos de correlación. Por ejemplo, esta última debería incluir un factor S , el viento de vacancias, que tiene en cuenta el flujo neto de vacancias que compensa los flujos difusivos no balanceados en una aleación sustitucional. Se puede calcular utilizando modelos atomísticos y depende de la estructura de la red. Resulta cercano a la unidad, y ese valor es el que se toma en esta aproximación.

2.1.3.2. Extensión a sistemas multicomponentes

Al considerar sistemas de aleaciones con más de dos elementos, la ecuación (2.16) ya no es la que describe la difusión. El flujo del elemento k no sólo depende del gradiente de concentración de k sino también de los gradientes de concentración de todos los elementos.

La extensión multicomponente de las leyes de Fick se basta en el postulado de Onsager [74] que plantea que el flujo del elemento k , J_k , depende de todas las fuerzas impulsoras termodinámicas:

$$J_k = \sum L_{kj} X_j \quad (2.23)$$

donde los L_{kj} son los llamados parámetros fenomenológicos y X_j las fuerzas impulsoras, como por ejemplo gradientes en el potencial químico, presión o temperatura. Aplicando esto a la difusión multicomponente en una muestra que se encuentra a presión y temperaturas constantes, las fuerzas impulsoras termodinámicas serán gradientes del potencial químico y el flujo del elemento k en la dirección z será:

$$J_k = \sum_{j=1}^n L_{kj} \frac{\partial \mu_j}{\partial z} \quad (2.24)$$

Usando regla de la cadena, podemos expresar el flujo en términos de los gradientes de concentración como:

$$J_k = \sum_{j=1}^n L_{kj} \sum_{i=1}^n \frac{\partial \mu_j}{\partial c_i} \frac{\partial c_i}{\partial z} \quad (2.25)$$

O, introduciendo la matriz \tilde{D}_{kj}^n de difusividades químicas:

$$J_k = - \sum_{j=1}^{n-1} \tilde{D}_{kj}^n \frac{\partial c_j}{\partial z} \quad (2.26)$$

$$\tilde{D}_{kj}^n = \sum_{j=1}^{n-1} L_{kj} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} - \frac{\partial \mu_i}{\partial c_n} \right) \quad (2.27)$$

con n un componente de referencia arbitrario. Si insertamos J_k de (2.26) en (2.17), queda planteado cuál es el problema de difusión multicomponente a resolver. En general, serán soluciones numéricas, que en esta tesis se encontrarán mediante un

procedimiento numérico con el software DICTRA.

2.1.3.3. Simulaciones en DICTRA

En la presente Tesis utilizamos el código de diferencias finitas DICTRA [43], un paquete de programas general para simular transformaciones controladas por la difusión en sistemas multicomponentes (*Diffusion Controlled TRAnsformations* en inglés). Con él, pueden tratarse cualquier número de componentes en principio, siempre y cuando estén disponibles los datos termodinámicos y cinéticos. Es particularmente adecuado para abordar problemas que involucren una frontera móvil (problemas de Stefan). Utiliza el modelo de interfase abrupta, combinada con hipótesis de equilibrio local, y se pueden tratar geometrías simples, como plana, cilíndrica o esférica. Las evaluaciones termodinámicas se realizan utilizando Thermo-Calc como subrutina. Los cálculos termodinámicos son una parte esencial de las simulaciones de difusión como se evidencia por ejemplo en las derivadas del potencial químico ya mencionadas, necesarias para evaluar la matriz de difusividades \tilde{D}_{kj}^n . También se necesita la termodinámica para calcular las condiciones de equilibrio local en las interfases de las fases.

Las simulaciones típicas con DICTRA se realizan en cuatro pasos:

- Cálculo del equilibrio local en la interfase de las fases.
- Resolución de las ecuaciones de difusión multicomponente usando el método de diferencias finitas.
- Resolución de las ecuaciones de balance de flujo y obtención de la velocidad de la interfase.
- Desplazamiento de las interfases de la fase y actualización de los puntos de la grilla a sus nuevas posiciones.

2.1.3.4. Modelado de la movilidad atómica

Los cálculos en DICTRA utilizan un formalismo en el que juega un papel fundamental la movilidad atómica, que es simplemente otra manera de expresar el coeficiente de difusión de un componente. Evidencia la proporcionalidad del flujo

con el gradiente del potencial químico en lugar del gradiente de la concentración, por lo que es más general ya que la difusión de materia siempre será a favor de un gradiente de potencial químico [71]. En esta sección introducimos el modelado de las movilidades atómicas, y en la sección próxima se retomará la vinculación entre los parámetros de difusión y de movilidad.

A partir de la teoría de la tasa de reacción absoluta, las movilidades atómicas dependientes de las composiciones para un elemento B, M_B se representan por la siguiente ecuación tipo Arrhenius [75]:

$$M_B = \frac{M_B^0}{RT} \exp\left(-\frac{Q_B}{RT}\right) {}^{mg}\Gamma \quad (2.28)$$

Esta expresión puede separarse en un factor de frecuencia y una entalpía de activación Q_B . Además, ${}^{mg}\Gamma$ es un factor que tiene en cuenta el efecto de la transición ferromagnética, y depende de la composición de la aleación. En el caso de que no haya efecto magnético sobre la movilidad, ${}^{mg}\Gamma = 1$.

Podemos expandir el logaritmo del factor de frecuencia en lugar del valor en sí:

$$M_B = \exp\left(\frac{RT \ln M_B^0}{RT}\right) \exp\left(-\frac{Q_B}{RT}\right) \frac{1}{RT} {}^{mg}\Gamma \quad (2.29)$$

Tanto $RT \ln M_B^0$ como Q_B dependerán en general de la composición, la temperatura y la presión.

Definiendo $\Phi_B = -Q_B + RT \ln M_B^0$, y despreciando efectos magnéticos, la movilidad puede reescribirse como:

$$M_B = \frac{1}{RT} \exp\left(\frac{\Phi_B}{RT}\right) \quad (2.30)$$

En el espíritu del método CALPHAD, la dependencia con la composición se representa con una combinación lineal de los valores a cada extremo del espacio de composiciones, y una expansión en polinomios de Redlich-Kister de manera

similar al caso termodinámico (ver ecuación 2.8):

$$\Phi_B = \sum_i x_i \Phi_B^i + \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j \sum_{r=0}^m {}^r \Phi_B^{i,j} (x_i - x_j)^r \quad (2.31)$$

donde Φ_B^i es el valor de Φ_B en el elemento i puro, el parámetro de movilidad del elemento B en el i puro, según la base de datos utilizada en DICTRA y representa entonces uno de los valores extremos en el espacio de composiciones. Los ${}^r \Phi_B^{i,j}$ son parámetros de interacción binaria, las comas separan especies diferentes que interactúan entre sí. x_i y x_j son las fracciones molares de los elementos i y j respectivamente. Cada parámetro Φ , Φ_B^i o ${}^r \Phi_B^{i,j}$, está almacenado en la base de datos y se puede expresar como un polinomio en la temperatura y la presión.

Y en el caso de una estructura de subredes con fracciones de sitio y_i como las descritas en 2.1.2.2. escribimos:

$$\Phi_B = \sum_p \sum_q y_p y_q \Phi_B^{p,q} + \sum_p \sum_{q>p} \sum_s y_p y_q y_s \left[\sum_r (y_p - y_q)^r {}^r \Phi_B^{p,q,s} \right] + \dots \quad (2.32)$$

con $\Phi_B^{p,q}$ el valor de Φ_B en la fase con la primer subred ocupada por la especie p y la segunda por la especie q y ${}^r \Phi_B^{p,q,s}$ representando el parámetro de interacción binaria de orden r entre p y q . De la misma manera que al evaluar datos termodinámicos para una base de datos de Thermo-Calc, determinamos los parámetros del modelo ($\Phi_B^{p,q}$, ${}^r \Phi_B^{p,q,s}$, etc) mediante un procedimiento de optimización en el que se tiene en cuenta información experimental.

Para construir una base de datos es necesario entonces encontrar valores de los parámetros Φ_B . En muchos casos esos datos se encuentran en la literatura. El coeficiente de difusión a dilución infinita está directamente relacionado con la movilidad M_B mediante la relación de Einstein:

$$D_B^* = RTM_B \quad (2.33)$$

Y entonces tenemos, si despreciamos los efectos magnéticos:

$$\Phi_B = RT \ln M_B^0 - Q_B = RT \ln D_B^* \quad (2.34)$$

Si tenemos en cuenta toda la información experimental disponible, es posible construir una base de datos más compleja optimizando los parámetros del modelo.

2.1.3.5. Relaciones entre los coeficientes de difusión y las movilidades atómicas

Coefficientes fenomenológicos

En las fases cristalinas, el mecanismo de intercambio de vacancias es el dominante en la difusión, es decir la difusión ocurre cuando los átomos saltan a sitios vecinos de la red que están vacantes. A partir de la teoría de la tasa de reacción absoluta, y suponiendo que la concentración de vacancias está gobernada por equilibrio termodinámico, el flujo de difusión de una componente k en el sistema de referencia que corresponde a la red fija puede expresarse como [76]:

$$\tilde{J}_k = -c_k y_{VA} \Omega_{kVA} \frac{\partial \mu_k}{\partial z} \quad (2.35)$$

donde c_k es la cantidad de la especie k por unidad de volumen, y_{VA} es la fracción de sitios de la red vacantes en la subred donde k se disuelve, Ω_{kVA} es un parámetro cinético que arroja la tasa de intercambio si hay una vacante adyacente a un átomo k , y μ_k es el potencial químico de la componente k .

La movilidad M_k se define como:

$$M_k = y_{VA} \Omega_{kVA} \text{ si } k \text{ es sustitucional} \quad (2.36a)$$

$$M_k = \Omega_{kVA} \text{ si } k \text{ es intersticial} \quad (2.36b)$$

A partir de estas tres últimas ecuaciones, es posible identificar los llamados parámetros fenomenológicos que relacionan el flujo de k con todas las fuerzas impulsoras, es decir $L_{kk} = c_k M_k$ cuando k es sustitucional, $L_{kk} = c_k y_{VA} M_k$ cuando k es intersticial, y $L_{ki} = 0$ cuando $k \neq i$. Los flujos en el sistema de referencia de la red fija, pueden expresarse entonces como:

$$\tilde{J}_k = - \sum_{i=1}^n L_{ki} \frac{\partial \mu_i}{\partial z} = L_{kk} \frac{\partial \mu_k}{\partial z} \quad (2.37)$$

Transformando al sistema de referencia de volumen fijo, o de número fijo, con respecto a los elementos sustitucionales (que son iguales si, como se supone en DICTRA, los volúmenes molares parciales son independientes de la concentración y se desprecian los de los intersticiales), se obtiene:

$$J_k = - \sum_{i=1}^n L'_{ki} \frac{\partial \mu_i}{\partial z} \quad (2.38)$$

donde

$$L'_{ki} = \sum_{j=1}^n (\delta_{jk} - c_k V_j) L_{ji} \quad (2.39)$$

con δ_{jk} la delta de Kronecker, es decir que $\delta_{jk} = 1$ cuando $j = k$ y $\delta_{jk} = 0$ sino. V_j es el volumen parcial molar del elemento j .

Coefficientes de interdifusión

Generalmente, es más conveniente para el cálculo expresar flujos como gradientes de concentración, más que gradientes en el potencial químico. Esto se logra reescribiendo la ecuación (2.38) usando la regla de la cadena:

$$J_k = - \sum_{i=1}^n L'_{ki} \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \frac{\partial c_j}{\partial z} \quad (2.40)$$

O, introduciendo las difusividades \tilde{D}_{kj} :

$$J_k = - \sum_{j=1}^n \tilde{D}_{kj} \frac{\partial c_j}{\partial z} \quad (2.41)$$

Comparando ambas ecuaciones, pueden identificarse los coeficientes de esta matriz (\tilde{D}_{kj}):

$$\tilde{D}_{kj} = \sum_{i=1}^n L'_{ki} \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \quad (2.42)$$

Las $\partial \mu_i / \partial c_j$ son cantidades puramente termodinámicas, por eso se los llama “factores termodinámicos”. Podemos considerar entonces que las difusividades constan de dos partes separadas, una puramente termodinámica y otra cinética.

Existe una relación entre los n gradientes de concentración en la ecuación (2.41), así que suele eliminarse uno de ellos. Las difusividades reducidas, en un sistema de referencia de volumen fijo en el cual se supone que todas las especies sustitucionales tienen el mismo volumen molar parcial y en el que además sólo ellas contribuyen al volumen (es decir el sistema de referencia DICTRA), se expresa como:

$$\tilde{D}_{kj}^n = \tilde{D}_{kj} - \tilde{D}_{kn} \text{ cuando } j \text{ es sustitucional} \quad (2.43a)$$

$$\tilde{D}_{kj}^n = \tilde{D}_{kj} \text{ cuando } j \text{ es intersticial} \quad (2.43b)$$

con n la especie dependiente. Usando estas difusividades, la ecuación (2.41) queda:

$$J_k = - \sum_{j=1}^{n-1} \tilde{D}_{kj}^n \frac{\partial c_j}{\partial z} \quad (2.44)$$

Esta ecuación contiene los coeficientes de interdifusión, o difusividades químicas.

Coefficientes de difusión intrínsecos

Los coeficientes de difusión intrínsecos o individuales, definidos en el sistema de referencia de la red fija como:

$$\tilde{J}_k = - \sum_{j=1}^{n-1} {}^i \tilde{D}_{kj}^n \frac{\partial c_j}{\partial z}, \quad (2.45)$$

también pueden evaluarse con experimentos en pares de difusión si, además de encontrar los perfiles de concentración, se estima la velocidad de Kirkendall observando el movimiento de los marcadores inertes. Como los coeficientes de interdifusión, los coeficientes intrínsecos pueden calcularse a partir de las movilidades, aplicando la regla de la cadena en la ecuación (2.37) y usando que $L_{ki} = 0$ cuando $k \neq i$:

$$\tilde{J}_k = - \sum_{i=1}^n L_{kk} \frac{\partial \mu_k}{\partial c_j} \frac{\partial c_j}{\partial z} \quad (2.46)$$

Y entonces los coeficientes intrínsecos son:

$${}^i \tilde{D}_{kj} = L_{kk} \frac{\partial \mu_k}{\partial c_j} \quad (2.47)$$

También acá encontramos una relación entre los n gradientes de concentración. Si se elige una de las concentraciones como dependiente, y se usa la misma aproximación para el volumen molar parcial, entonces se encuentran finalmente

los coeficientes intrínsecos definidos en (2.45).

$${}^i\tilde{D}_{kj}^n = {}^i\tilde{D}_{kj} - {}^i\tilde{D}_{kn} \text{ cuando } j \text{ es sustitucional} \quad (2.48a)$$

$${}^i\tilde{D}_{kj}^n = {}^i\tilde{D}_{kj} \text{ cuando } j \text{ es intersticial} \quad (2.48b)$$

Coeficientes de autodifusión

El coeficiente de autodifusión de A es la difusividad de A en el límite de A puro. Los estudios de autodifusión utilizan por lo general átomos radioactivos A* del mismo elemento como trazadores.

Coeficientes de heterodifusión a dilución infinita

Cuando la difusión de un soluto B en un solvente A se estudia en una concentración extremadamente pequeña de B, entonces se observa el coeficiente de dilución infinita de B en A.

2.1.3.6. El modelo de fronteras móviles

La tasa de crecimiento de una fase en un par de difusión se modela con la tasa de difusión de los átomos que cruzan dos interfases móviles. Se trata entonces de dos fronteras planas ξ_1 y ξ_2 . Bajo estas circunstancias, puede aplicarse el modelo de frontera móvil en cada interfase.

Considerando la difusión de una especie k en una dirección z perpendicular a una interfase plana ξ , el crecimiento de una fase α está gobernado por las siguientes ecuaciones:

$$\frac{\partial C_k^\alpha}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} (-J_k^\alpha) \quad (2.49)$$

$$(C_k^{\alpha 1} - C_k^{\alpha 2}) \frac{\partial \xi_1}{\partial t} = J_k^{\alpha 1} - J_k^{\alpha 2} \quad (2.50)$$

con C_k^α la concentración y J_k^α el flujo de la especie k en la fase α .

La integración en el tiempo se realiza calculando primero las condiciones de

contorno en las interfases de las fases. Estas condiciones de contorno se determinan usando la hipótesis de equilibrio local; esta hipótesis implica que no hay diferencia en el potencial químico al cruzar la interfase de las fases y que la concentración de las componentes se puede evaluar a partir de la información del diagrama de fases.

2.2. Cálculos *ab initio*

2.2.1. Fundamentos

Un sólido se puede pensar como un conjunto de núcleos cargados positivamente y electrones cargados negativamente que interactúan. Teóricamente, se puede estudiar en forma exacta resolviendo la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos para los núcleos y electrones:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = E\Psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (2.51)$$

si \hat{H} es el operador Hamiltoniano:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=1}^N \frac{\nabla_I^2}{M_I} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{m_e} + \frac{e^2}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \\ & - e^2 \sum_{I,j} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_j|} \end{aligned} \quad (2.52)$$

con \mathbf{R}_I las coordenadas de los núcleos, \mathbf{r}_i las coordenadas de los electrones, E la energía total del sistema, Ψ la función de onda del sistema, N el número total de núcleos, n el número de electrones, M_i la masa de cada núcleo, m_e la de un electrón y Z_I el número atómico del núcleo I . Este Hamiltoniano contiene las energías cinéticas de los núcleos y de los electrones y las interacciones coulombianas entre los núcleos, entre los electrones y entre núcleos y electrones.

Resulta muy difícil resolver en forma exacta esta ecuación, justamente por ser un sistema de muchos cuerpos. De hecho, sólo puede resolverse analíticamente para el átomo de hidrógeno, que posee un único electrón. Por lo tanto, en general la ecuación de Schrödinger deberá resolverse numéricamente. Y de lo que se trata entonces es de analizar qué aproximación es más conveniente para abordarla.

2.2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer

Como los núcleos son mucho más pesados que los electrones, se puede suponer que su movimiento es mucho más lento, y separar ambos movimientos. Ésta constituye la aproximación de Born-Oppenheimer o adiabática, ya que los electrones se acomodarán instantáneamente a las nuevas posiciones de los núcleos. Entonces, podemos resolver primero, para posiciones de los núcleos atómicos fijas, las ecuaciones que describen el movimiento de los electrones. Buscamos la configuración de mínima energía, o estado fundamental, de los electrones moviéndose en el campo o potencial externo de un conjunto de núcleos. La ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos para los electrones es:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (2.53)$$

2.2.3. Teoría de la Funcional Densidad

Incluso después de la simplificación aportada por la aproximación de Born-Oppenheimer, la ecuación de Schrödinger sigue siendo esencialmente un problema de muchos cuerpos, ya que cada electrón interactúa con todos los demás del sistema.

La mayoría de los cálculos electrónicos en la física del sólido actualmente se basan en la teoría de la funcional densidad, o DFT por sus siglas en inglés, propuesta inicialmente por Kohn y Hohenberg [47] y continuada por Kohn y Sham [48]. Esta teoría permite describir de una manera más simple un sistema de muchos electrones considerando como variable a la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, en

lugar de la función de onda del sistema.

Lo que postula esta teoría se resume en dos teoremas:

Teorema 1. La energía del estado fundamental de la ecuación de Schrödinger es una funcional única de la densidad electrónica. $E = E[\rho(\mathbf{r})]$

También podemos entender este teorema como que la densidad electrónica del estado fundamental determina unívocamente todas las propiedades del estado fundamental, incluyendo la energía y la función de onda. Esto significa que se puede resolver la ecuación de Schrödinger encontrando una función de tres variables espaciales, la densidad electrónica, en lugar de una función de $3N$ variables, la función de onda. Sin embargo, este teorema nada dice de cómo es esa funcional, sólo que existe.

Teorema 2. La densidad electrónica que minimiza la energía de la funcional global es la densidad electrónica exacta que corresponde a la solución completa de la ecuación de Schrödinger. Es decir, si se conociera la forma funcional exacta, podríamos variar la densidad electrónica hasta minimizar la funcional de la energía, como receta para encontrar la densidad electrónica que buscamos. En la práctica, este principio variacional permite trabajar con formas aproximadas de la funcional. Se puede definir una funcional universal para la energía $E[\rho(\mathbf{r})]$ en términos de la densidad $\rho(\mathbf{r})$, válida para cualquier potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$. Para cualquier $V_{ext}(\mathbf{r})$ particular, la energía del estado fundamental del sistema es el valor mínimo absoluto de esta funcional, y la densidad $\rho(\mathbf{r})$ que minimiza esa funcional es la densidad del estado fundamental exacta $\rho_0(\mathbf{r})$.

2.2.4. Ecuaciones de Kohn y Sham

La ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos original se convierte en un conjunto de ecuaciones de Schrödinger de un electrón, para cada uno de los electrones del sistema, las llamadas ecuaciones de Kohn y Sham:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - e^2 \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}|} + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + V_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.54)$$

El potencial de correlación e intercambio $V_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ está dado por la derivada funcional:

$$V_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta}{\delta\rho(\bar{\mathbf{r}})} E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.55)$$

Sin embargo, no conocemos la forma exacta de la energía de correlación e intercambio $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ ya que deberíamos conocer las correlaciones de todos los electrones del sólido entre sí y, en principio, es una función no local de la densidad. Para poder resolver el problema en el marco de DFT es necesario contar con una expresión explícita de la energía de correlación e intercambio, por lo tanto esta teoría de funcionales requiere de nuevas aproximaciones.

La aproximación más utilizada es la llamada aproximación de densidad local, LDA [77] por sus siglas en inglés, que supone que la energía de correlación e intercambio $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ es función solamente de la densidad de carga local en la forma:

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r}' \quad (2.56)$$

donde $\varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ es la energía de correlación e intercambio de un gas de electrones homogéneo de la misma densidad de carga. Esta aproximación LDA debería funcionar bien en principio para sistemas con una densidad de carga que varía lentamente, pero se observa que es aplicable también a sistemas más realistas.

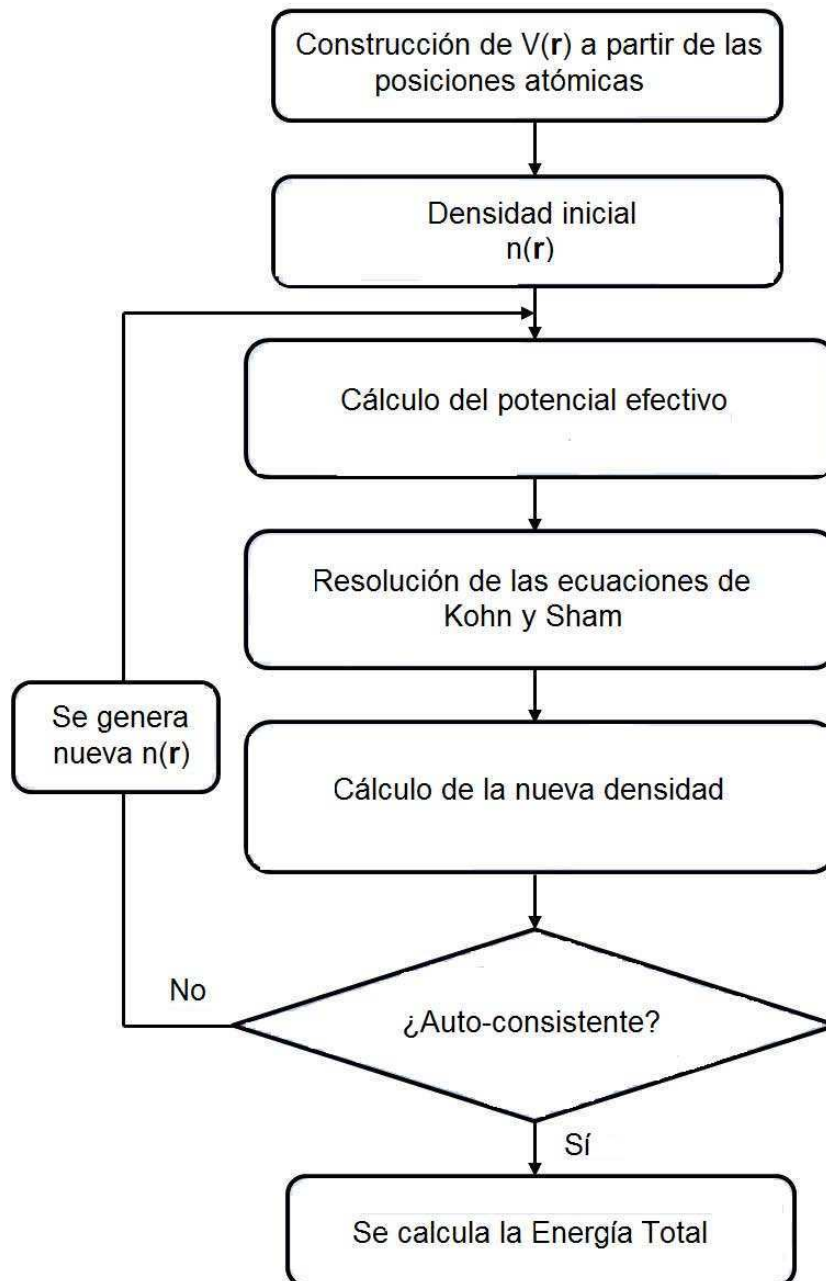


Figura 2.2. Esquema del método DFT para obtener la energía total.

Una limitación importante de LDA es que sobreestima los enlaces en los sólidos: generalmente los parámetros de red resultan subestimados y las energías de cohesión sobreestimadas. Para corregir estas inexactitudes, se introdujo la aproximación del gradiente generalizado, o GGA por sus siglas en inglés [78]. Esta aproximación es una mejora natural con respecto a LDA, ya que considera no sólo la densidad de carga local, sino también su gradiente:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r}' \quad (2.57)$$

Los parámetros de red calculados mediante GGA generalmente coinciden notablemente mejor que LDA con los valores experimentales. Cabe mencionar que sólo existe un funcional de correlación-intercambio LDA, pero existen varias versiones de GGA debido a la libertad en cómo incorporar el término del gradiente en la energía de correlación-intercambio.

Finalmente, los cálculos de energía total por primeros principios se realizan en un ciclo auto-consistente. Primero se “adivina” la función de densidad de carga inicial. Resolviendo la ecuación (2.54) se obtiene una nueva densidad de carga. Este ciclo se repite hasta que la densidad de carga nueva (o la energía total) no difiere mucho de la anterior, es decir la iteración convergió (ver Figura 2.2).

En la práctica, los núcleos también deben relajarse a sus posiciones de equilibrio de forma que las fuerzas cuántico-mecánicas que actúan sobre cada uno de ellos sean cero. Estas relajaciones estructurales se realizan usualmente usando un esquema de gradiente conjugado o cuasi-newton.

2.2.5. VASP

El código Vienna Ab initio Simulation Package o VASP es un paquete de programas para modelar materiales a escala atómica a partir de cálculos por primeros principios basados en la teoría de la funcional de la densidad. Las principales contribuciones al código original desarrollado en el MIT fueron escritas por G. Kresse, J. Hafner y J. Furthmüller [57]. Se encuentra una solución aproximada a la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos resolviendo las ecuaciones de Kohn y Sham.

El enfoque implementado en VASP se basa en la aproximación de densidad local con la energía libre como una magnitud variacional y una evaluación exacta del estado fundamental electrónico instantáneo en cada paso de dinámica molecular. Utiliza esquemas de diagonalización matricial eficientes y una mezcla

Pulay/Broyden de densidad de carga.

La interacción entre iones y electrones se describe mediante pseudopotenciales ultrasuaves (US-PP, por *ultra-soft pseudo-potentials*) de Vanderbilt [79] o por el método de las ondas aumentadas por proyectores (PAW, por *projector augmented-wave*) introducido por Blöchl y adaptado por Kresse y Joubert [80]. Las fuerzas y el tensor de esfuerzos completo se pueden calcular y utilizarse para relajar los átomos a su estado fundamental instantáneo.

El código de simetría se utiliza para configurar los puntos especiales de Monkhorst Pack, obteniendo un cálculo eficiente para materiales en volumen. La integración de la energía en estructura de bandas sobre la zona de Brillouin se realiza con los métodos de *smearing* o tetraedral. Para éste último, se pueden utilizar correcciones de Blöchl, las cuales remueven el error cuadrático del método tetraedral lineal, lo que genera una velocidad de convergencia mayor con respecto al número de puntos especiales.

2.2.5.1. Pseudopotenciales

A la hora de resolver numéricamente las ecuaciones de DFT, los electrones internos no sólo suponen más costo computacional, sino que además introducen imprecisiones numéricas, debido a que su rango de energías es varios órdenes de magnitud superior a la energía de los electrones externos. La historia de los pseudopotenciales se remonta a 1958 gracias a Phillips [81], fue el primer intento de utilizar lo que sería la clave de los pseudopotenciales: separar el potencial en dos partes, una para los electrones del *core* o carozo y otra para los de valencia. Esto constituye una diferencia con otros métodos como los llamados *all electron*, en los que se consideran todos los electrones para los cálculos. Para obtener energías de intercambio y correlación correctas, es esencial que las pseudofunciones de onda generen la misma densidad electrónica que la función de onda real.

Los primeros pseudopotenciales empíricos resultaban apropiados por diseño para un sistema, pero fallaban irremediablemente para casi cualquier otro. Este problema desaparece si el pseudopotencial reproduce las propiedades de scattering

del átomo original. Para conseguir esto se debe hacer coincidir la derivada logarítmica de la energía del pseudopotencial con la del átomo original.

Aunque un pseudopotencial se desarrolla idealmente considerando un átomo aislado de un elemento, luego el pseudopotencial obtenido se utiliza en forma confiable para cálculos en los que este átomo se encuentra en cualquier entorno químico, sin necesidad de realizar ajustes posteriores. Esta propiedad se conoce como la transferabilidad del pseudopotencial. Los códigos DFT actuales disponen de una biblioteca de pseudopotenciales que incluye uno por cada elemento de la tabla periódica. Entre los detalles de un pseudopotencial particular está la definición de una energía de corte mínima que debe utilizarse en los cálculos que lo involucren. Los pseudopotenciales se dice que son más “suaves” cuánto más eficientes computacionalmente sean para energías de corte bajas.

El primer método en generar pseudopotenciales transferibles es el de los pseudopotenciales que conservan la norma. Este método consiste en:

- Obtener primero las funciones de onda del átomo en cuestión.
- Elegir los orbitales de valencia.
- Tomar un radio de corte r_c (más allá del último nodo).
- Introducir una función suave sin nodos para la parte interna. La función y su derivada han de coincidir con la parte externa en r_c . Además, se impone la condición $\int_0^{r_c} \Psi_{\text{pseud}}(r) dr = \int_0^{r_c} \psi_0(r) dr$.
- Usar la ecuación de Schrödinger para hallar el potencial que genera la nueva función.

En el caso de utilizar una base de ondas planas, el uso de pseudopotenciales tiene una ventaja adicional. Al desaparecer los nodos de las funciones de onda internas, el número de ondas planas necesarias para describir el sistema se reduce considerablemente.

A pesar de que la aparición de los pseudopotenciales que conservan la norma fue una revolución, no son ideales a la hora de tratar funciones de onda sin nodos. Con la intención de mejorar los pseudopotenciales que conservan la norma aparecieron nuevos métodos para generar pseudopotenciales. Estos nuevos métodos son los pseudopotenciales US-PP de Vanderbilt y el método PAW,

ambos implementados en VASP. El método de Vanderbilt relaja la condición de conservación de la norma e introduce proyectores con el fin de mejorar la transferibilidad para los elementos de la primera fila (electrones de valencia 2p y 3d). Por otro lado, el método PAW usa proyectores para reconstruir la función de onda de todos los electrones en el interior del radio de corte.

Los potenciales PAW son los que se utilizaron en la presente tesis. Estos resultan una combinación de los pseudopotenciales ultrasuaves con métodos *all electron* como el de las ondas planas aumentadas linealizadas (LAPW, por *Linear Augmented-Plane Wave*). Son más precisos que los primeros debido a que los radios de corte son menores. Y tienen en cuenta todos los electrones, ya que reconstruyen la función de onda de valencia exacta con todos los nodos en la región del carozo, pero de una manera más eficiente numéricamente.

El método PAW es considerado usualmente como un método *all electron*, pero no porque todos los electrones sean tratados explícitamente, sino porque las funciones de onda de los electrones de valencia son ortogonales a los estados del carozo. De hecho, el pseudopotencial se genera en el ámbito de un esquema de onda aumentada con todos los electrones, utilizando una transformación de las funciones de onda verdaderas en funciones de onda auxiliares.

2.2.5.2. Método de la Banda Elástica o Nudged Elastic Band

Para estudiar la difusión mediante la teoría de estados de transición, es necesario calcular las fuerzas que actúan sobre los átomos en los estados a lo largo del camino de difusión utilizando mecánica cuántica, para luego tratar la difusión como un movimiento clásico. Sin embargo, si creamos un punto de ensilladura y permitimos que todos los grados de libertad relajen, el átomo inestable “caerá” en el camino de difusión y terminará en una de las posiciones de la red inicial o final. La configuración del punto de ensilladura se predice en un principio como en la mitad del camino de mínima energía entre las configuraciones inicial y final, pero su posición final y su energía se calculan mediante el método de la banda elástica o Nudged Elastic Band (NEB) [82] en VASP. Ver Figura 2.3.

La fuerza que describe cada una de esas imágenes es la suma de la fuerza real y

la elástica:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla V(\mathbf{R}_i) + \mathbf{F}_i^S \quad (2.58)$$

La fuerza elástica asociada a los resortes está dada por:

$$\mathbf{F}_i^S = k_{i+1}(\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i) - k_i(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}) \quad (2.59)$$

Éste suele llamarse el método de la banda elástica simple.

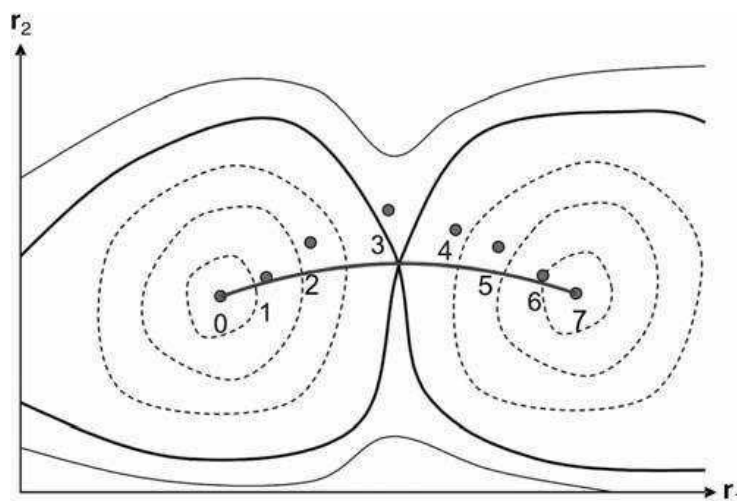


Figura 2.3. Representación de las superficies de energía y dos mínimos locales separados por un estado de transición. Se muestran las imágenes utilizadas en el cálculo NEB.

Así planteado el problema, la componente de la fuerza del resorte perpendicular al camino tenderá a mover la cadena o banda de imágenes fuera del camino de mínima energía. Además, la componente de la fuerza real paralela a la dirección del camino empujará las imágenes hacia los sitios estables, a lo largo de la dirección del camino. Para corregir esto, se proyectan las fuerzas, y sólo se considera la componente de la fuerza del resorte paralela al camino y la de la fuerza real perpendicular a él. Esta proyección de componentes de la fuerza es lo que se denomina “darle un empujón” a las imágenes o *nudging*, y de ahí el

nombre de método Nudged Elastic Band.

De esta forma, la fuerza que describe las imágenes en NEB está dada por:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla V(\mathbf{R}_i)|_{\perp} + (\mathbf{F}_i^s \cdot \boldsymbol{\tau}_i)\boldsymbol{\tau}_i \quad (2.60)$$

Para calcular la barrera, se utiliza un algoritmo de minimización que ajusta las posiciones atómicas de cada imagen de forma de minimizar la fuerza de la ecuación (2.60). Luego, la imagen que corresponde a la energía más alta será el máximo del camino de difusión. La diferencia entre ésta y la del sitio original es la barrera de difusión, como se observa en la Figura 2.4.

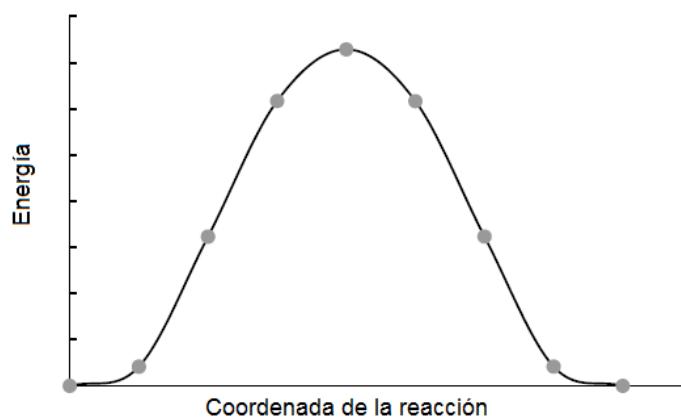


Figura 2.4. Esquema típico del perfil de energía utilizando el método NEB.

Capítulo 3

Crecimiento de UAl_4 por interdifusión en un par UAl_3/Al

En este capítulo presentamos el estudio del crecimiento de la fase UAl_4 en un par de difusión UAl_3/Al . Lo abordamos como un problema de interfase plana móvil debido a la difusión de los átomos en la dirección perpendicular a la superficie de la interfase.

Construimos una base de datos termodinámica y una base de datos de movilidades para el sistema U-Al en un modelado de tipo CALPHAD-DICTRA, ambas necesarias para llevar a cabo la simulación. Utilizamos información experimental existente, quedando como incógnita el coeficiente de heterodifusión a dilución infinita de Al en UAl_4 , $D_{Al}^{*(UAl_4)}$. Luego, a partir del modelado semiempírico del crecimiento del compuesto UAl_4 , y comparando con datos experimentales a distintas temperaturas, estimamos el valor de dicho coeficiente.

3.1. Modelado termodinámico semi-empírico del sistema U-Al

3.1.1. Datos experimentales

Los datos termodinámicos reseñados por Kassner *et al.* [9] muestran las siguientes características del sistema U-Al:

- Hay tres fases terminales ricas en U: $\alpha(U)$ (A20, oC4, grupo espacial 63); $\beta(U)$ (Ab, tP30, grupo espacial 136); $\gamma(U)$ (A2, cI2, grupo espacial 229).
- Las transformaciones entre ellas son: Líq. $\rightarrow \gamma(U)$, 1135°C; $\gamma(U) \rightarrow \beta(U)$, 776 °C; $\beta(U) \rightarrow \alpha(U)$, 668 °C.
- La máxima solubilidad de Al en estas fases es: 4.7 % át. en $\gamma(U)$ a 1105 °C y 0.6 % át. en $\beta(U)$ a 758 °C.
- La solución sólida terminal rica en Al tiene una estructura fcc (A1, cF4) y la solubilidad máxima de U es 0.007 % át. a 646 °C.
- Los compuestos intermetálicos son tres: UAl_2 (C15, cF24, grupo espacial 227), UAl_3 (L12, cP4, grupo espacial 221) y UAl_4 (D1b, oI20, grupo espacial 74)
- El punto de fusión de la fase estequiométrica UAl_2 es 1620 °C y la fase estequiométrica UAl_3 se forma por una reacción peritética 1350 °C.
- Existe cierta controversia sobre la estructura y rango de solubilidad del compuesto intermetálico UAl_4 , como ya planteamos en el Capítulo 1.

Algunos puntos clave del diagrama de fases del sistema U-Al se determinaron en [9], a partir de una exhaustiva revisión de trabajos previos, como parte del programa de evaluación de diagramas de fases binarios ASM-NBS. Allí se testeó, mediante el código computacional termoquímico FACT, la consistencia entre los datos termodinámicos para el sistema (energías de Gibbs de formación de UAl_2 , UAl_3 y UAl_4 y datos de actividad para soluciones diluidas de U en Al líquido) y puntos clave del diagrama determinado. Agregando la suposición de un modelo de solución regular para el líquido en Al, una solución ideal para el líquido rico en U, y modelos de Henrian para las soluciones sólidas $\beta(U)$ y $\gamma(U)$, hay una

consistencia razonablemente buena entre los datos termodinámicos y el diagrama de fases obtenido (ver Figura 3.1).

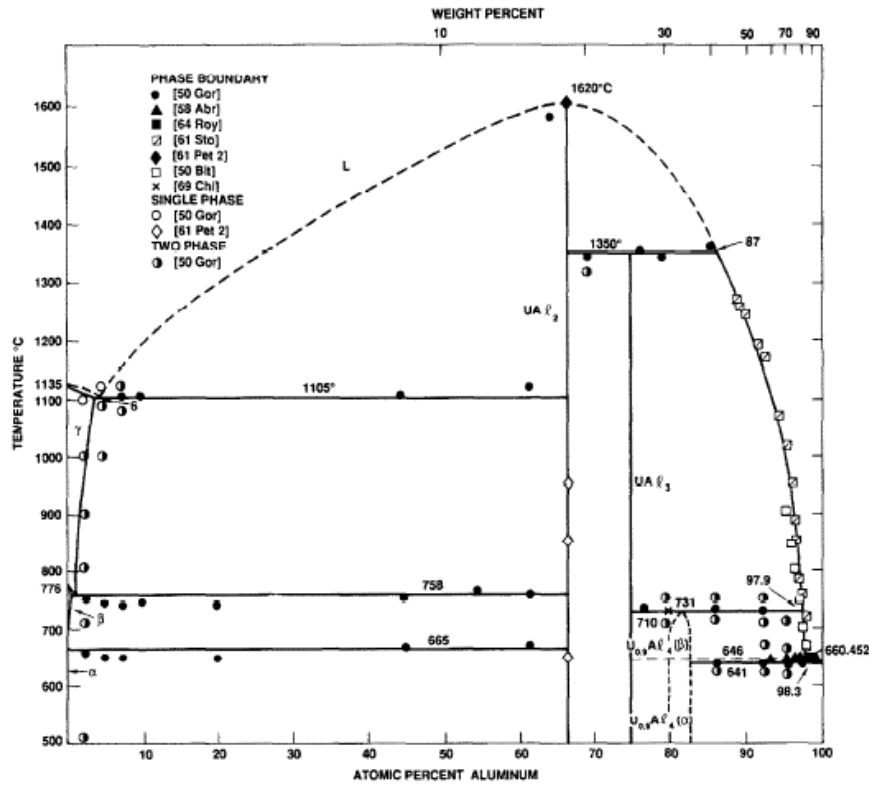


Figura 3.1. Diagrama de fases de equilibrio del sistema U-Al presentado por Kassner *et al.* [9].

3.1.2. Energía libre de Gibbs para las fases

La energía libre molar de Gibbs para una solución sólida sustitucional o fase líquida se describe mediante el formalismo de Redlich-Kister según se muestra en la sección 2.1.2.1. En el caso del sistema U-Al, esto vale para las fases: líquido, $\alpha(U)$, $\beta(U)$, $\gamma(U)$ y $fcc(Al)$. Así, el término de energía de exceso en una de estas fases (φ en general) del sistema se escribe:

$${}^{exc}G^\varphi = x_U x_{Al} \sum_{k=0}^n {}^kL_{U,Al}^\varphi (x_U - x_{Al})^k \quad (3.1)$$

con ${}^kL_{U,Al}^\varphi = a_k + b_k T$ y x_U y x_{Al} las fracciones molares de U y Al respectivamente.

Fases intermedias estequiométricas UAl_2 y UAl_3

Estas fases existen como compuestos estequiométricos o *line compounds* [9]. La energía libre de Gibbs es entonces función únicamente de la temperatura, y en un modelo de dos subredes se escribe como una función lineal de T (siguiendo la ecuación 2.4):

$${}^0G^{UALx} = {}^0G_U^{\alpha(U)} + x {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + a' + b' T \quad (3.2)$$

Fase intermedia con solubilidad UAl_4

Consideramos para la descripción de esta fase, de acuerdo a la revisión en [9], un modelo de dos subredes con solubilidad en una de ellas, la del uranio: $(U, Al)_1(Al)_4$. Siguiendo la notación introducida en 2.1.2.2., esta descripción equivale a una estructura cristalina en la cual se distingue la ocupación de dos tipos de sitios o subredes, en los cuales las especies (U o Al para la subred I, y Al para la subred II) no tienen ubicación preferencial. La posibilidad de ocupación de la primera subred por átomos tanto de U como de Al, representa la extensión del rango de homogeneidad de la fase UAl_4 hacia mayores contenidos de Al que los que indica la composición estequiométrica.

Para la descripción de todos los posibles compuestos en la estructura UAl_4 tenemos entonces un término ${}^0G_{U:Al}^{UAL_4}$ como en el caso de los compuestos estequiométricos, al que se agrega ahora un término ${}^0G_{Al:Al}^{UAL_4}$ que da cuenta del rango de homogeneidad mencionado, según se establece en la ecuación 2.13.

El término de energía de exceso en esta fase se compone de polinomios de Redlich-Kister para las fracciones de sitio de las especies en cada subred. Con la segunda subred ocupada sólo por átomos de Al, y a partir de la ecuación 2.15,

resulta un único polinomio:

$${}^{exc}G^{UAl_4} = y_U^I y_{Al}^I y_{Al}^{II} {}^0L_{U,Al:Al}^{UAl_4} = y_U^I y_{Al}^I (a'' + b'' T) \quad (3.3)$$

3.1.3. Parámetros termodinámicos y diagrama de fases

Los parámetros de a_k , b_k , a' , a'' , b' y b'' que intervienen en las energías de exceso, mencionados en la sección precedente, se listan en la Tabla 3.1, junto con la energía libre de Gibbs de U y Al en las diferentes fases del sistema y las energías de formación de los compuestos estequiométricos. Utilizamos como estados de referencia SER para los elementos puros U y Al, las estructuras $\alpha(U)$ y fcc(Al) respectivamente.

Para construir la base de datos termodinámica completa del sistema U-Al acorde al código Thermo-Calc, utilizamos los parámetros dados por Wang *et al.* [45], quienes recientemente presentaron el diagrama de fases del sistema U-Al determinado mediante la técnica CALPHAD, con la excepción de las energías libres de Gibbs molar de Al en las estructuras UAl₄(α) y UAl₄(β) que resultaron no ser correctas para describir la solubilidad de ese compuesto. Por lo tanto, llevamos a cabo una optimización con el objetivo de reproducir los datos reseñados, con un rango de solubilidad para UAl₄ entre 81.3 y 83.8 % át. Al a T=823 K.

Los valores obtenidos son los siguientes:

$${}^0G_{Al:Al}^{UAl_4(\alpha)} = {}^0G_{Al:Al}^{UAl_4(\beta)} = \left({}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 1500 \right) \text{ J/mol} \quad (3.4)$$

donde la energía de Gibbs de Al puro en su estructura estable se obtuvo de la compilación de Dinsdale (base de datos SGTE) [64].

En la Tabla 3.1 mostramos la base de datos construida para modelar el sistema U-Al, con excepción de aquellos que obtuvimos de la compilación mencionada. Éste fue el caso para la energía de Gibbs de aquellas fases que corresponden a los

elementos puros en sus estructuras estables como ${}^0G_{Al}^{Liq}$, ${}^0G_U^{Liq}$, ${}^0G_{Al}^{fcc(Al)}$, ${}^0G_U^{\gamma(U)}$, ${}^0G_U^{\beta(U)}$, ${}^0G_U^{\alpha(U)}$ y también ${}^0G_{Al}^{\gamma(U)}$, para el que se utilizó la energía de Gibbs de Al en la estructura A2 (bcc).

Tabla 3.1. Parámetros termodinámicos para el sistema U-Al.

| Parámetros termodinámicos (J/mol) |
|---|
| ${}^0L_{U,Al}^{Liq} = -42716 + 12.376T$ |
| ${}^1L_{U,Al}^{Liq} = -66098 + 20.347T$ |
| ${}^2L_{U,Al}^{Liq} = -5000 - 8.656T$ |
| ${}^0L_{U,Al}^{\gamma(U)} = -19247 + 6.023T$ |
| ${}^0G_{Al}^{\beta(U)} = {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 15000$ |
| ${}^0L_{U,Al}^{\beta(U)} = 12438 - 23.626T$ |
| ${}^0G_{Al}^{\alpha(U)} = {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 15000$ |
| ${}^0G_{U:Al}^{UAl_2} = 0.667 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.333 {}^0G_U^{\alpha(U)} - 32966.7 + 3.4167T$ |
| ${}^0G_{U:Al}^{UAl_3} = 0.75 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.25 {}^0G_U^{\alpha(U)} - 31475.0 + 4.5663T$ |
| ${}^0G_{U:Al}^{UAl_4(\beta)} = 0.8 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.2 {}^0G_U^{\alpha(U)} - 25200.0 + 3.5022T$ |
| ${}^0G_{Al:Al}^{UAl_4(\beta)} = {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 1500$ |
| ${}^0L_{U,Al:Al}^{UAl_4(\beta)} = -2500 + 4.4574T$ |
| ${}^0G_{U:Al}^{UAl_4(\alpha)} = 0.8 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.2 {}^0G_U^{\alpha(U)} - 25480.4 + 3.8072T$ |
| ${}^0G_{Al:Al}^{UAl_4(\alpha)} = {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 1500$ |
| ${}^0L_{U,Al:Al}^{UAl_4(\alpha)} = -2500 + 4.4574T$ |

El diagrama de fases que calculamos con este conjunto de parámetros se muestra en la Figura 3.2.

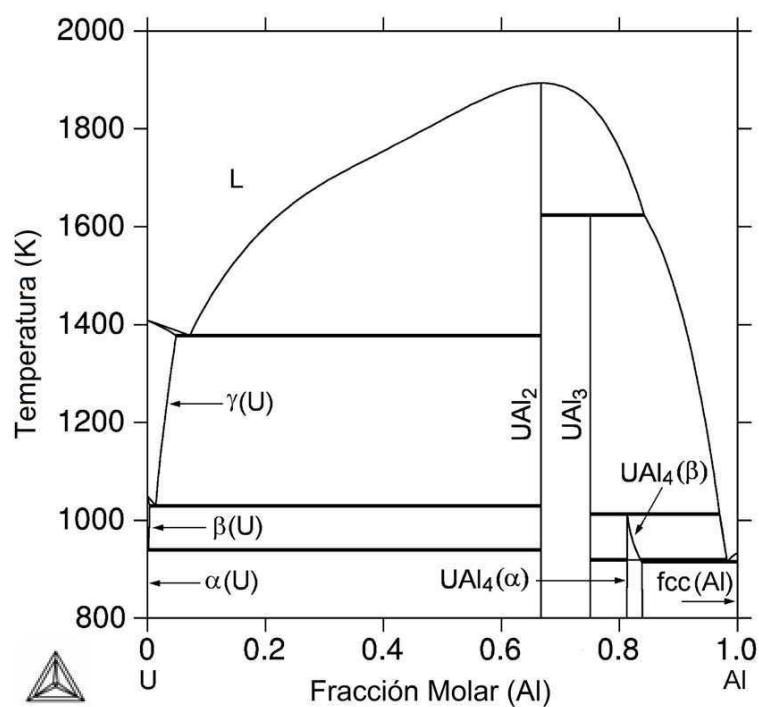


Figura 3.2. Diagrama de fases de equilibrio calculado a partir de los parámetros termodinámicos de la Tabla 3.1 para el sistema U-Al.

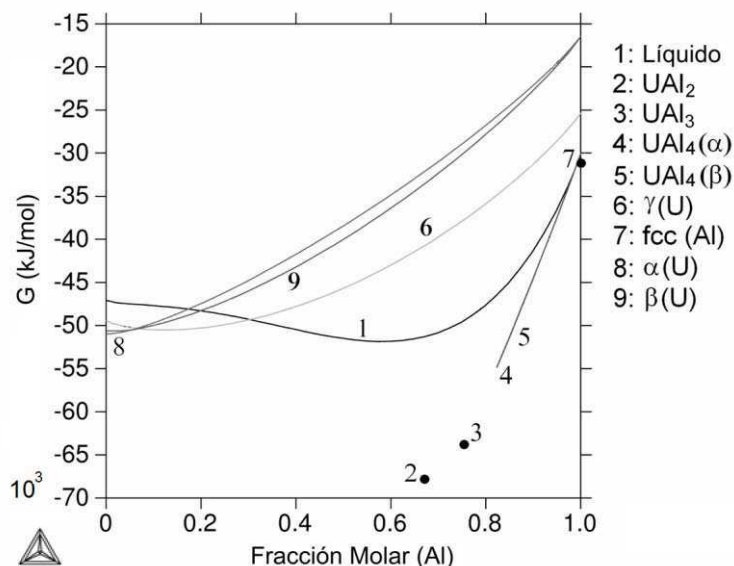


Figura 3.3. Energía libre de Gibbs vs. composición de Al a $T=823$ K para todas las fases estables del sistema U-Al.

En la Figura 3.3 graficamos la energía libre de Gibbs en función de la composición de aluminio a $T=823$ K para todas las fases estables del sistema U-Al, evaluada con la base de datos que presentamos en la Tabla 3.1.

3.2. Interdifusión

3.2.1. Modelo y parámetros para la difusión

Elegimos modelar el crecimiento de la fase UAl_4 en un par de difusión UAl_3/Al a partir de la tasa de difusión de los átomos que atraviesan dos interfases móviles: son dos fronteras planas, una separando las fases UAl_3 y UAl_4 (ξ_1) y la otra separando las fases UAl_4 y $fcc(Al)$ (ξ_2). Bajo estas circunstancias, aplicamos en cada interfase el modelo de fronteras móviles descrito en 2.1.3.6.

Para el sistema binario U-Al el tensor de interdifusión \tilde{D}_{kj} es un escalar, y hay por lo tanto un único coeficiente de interdifusión para cada fase, siguiendo la ecuación 2.22, dado por:

$$\tilde{D}^\alpha = \left(D_U^{*(\alpha)} x_{Al} + D_{Al}^{*(\alpha)} x_U \right) \phi^\alpha \quad (\alpha = UAl_3, UAl_4, fcc(Al)) \quad (3.5)$$

Observando la dependencia de (3.5) con ϕ^α y la Figura 3.3, encontramos un problema en el cálculo: no existen gradientes de concentración para el compuesto estequiométrico UAl_3 , ni en el lado rico en U del compuesto UAl_4 , ni para la solución terminal $fcc(Al)$. Esto constituye una limitación: en estas condiciones, las leyes de Fick no se pueden aplicar a estas fases con el código DICTRA, pues el factor termodinámico sería divergente.

Para sortear este obstáculo, se ha propuesto en la literatura [83] introducir rangos angostos de homogeneidad para esas fases usando el modelo de dos subredes ya utilizado en 3.1.3, pero ahora con solubilidad de U y Al en ambas subredes: $(U, Al)_m(U, Al)_n$.

Para la elección de los coeficientes a ajustar seguimos la idea de un modelo tipo Wagner-Schottky [84] que contiene dos subredes con defectos de tipo anti-estructura (o antisitios) y sin interacción entre defectos. A partir de estas hipótesis, la energía libre de Gibbs molar de un compuesto U_mAl_n (o fase θ por comodidad de notación) puede desarrollarse siguiendo la ecuación 2.13, si suponemos despreciables las interacciones entre defectos dentro de cada subred:

$$G^\theta - H^{SER} = y_U^I y_U^{II} {}^0G_{U:U}^\theta + y_U^I y_{Al}^{II} {}^0G_{U:Al}^\theta + y_{Al}^I y_U^{II} {}^0G_{Al:U}^\theta + y_{Al}^I y_{Al}^{II} {}^0G_{Al:Al}^\theta + {}^{id}G^\theta \quad (3.6)$$

donde ${}^0G_{U:Al}^\theta$ corresponde a la energía libre de Gibbs molar del compuesto lineal U_mAl_n real (en nuestro caso los compuestos UAl_3 o UAl_4). El parámetro ${}^0G_{Al:U}^\theta$ está asociado con la energía libre de Gibbs de un compuesto virtual U_nAl_m que tiene ambas subredes llenas con defectos de antisitios. Entonces, si la entalpía de formación de un defecto se considera constante dentro del rango de homogeneidad, esta energía libre debe estar relacionada con las energías de Gibbs del compuesto lineal y de los compuestos virtuales que tengan sólo una subred llena con antisitios, U_mU_n y Al_mAl_n , de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} {}^0G_{Al:U}^\theta &= {}^0G_{U:Al}^\theta + ({}^0G_{Al:Al}^\theta - {}^0G_{U:Al}^\theta) + ({}^0G_{U:U}^\theta - {}^0G_{U:Al}^\theta) \\ &= {}^0G_{Al:Al}^\theta + {}^0G_{U:U}^\theta - {}^0G_{U:Al}^\theta \end{aligned} \quad (3.7)$$

Esta ecuación reduce los coeficientes a ajustar a dos, ${}^0G_{U:U}^\theta$ y ${}^0G_{Al:Al}^\theta$, que formalmente son descripciones de los elementos puros en la estructura cristalina del compuesto lineal. Entonces, ajustamos esos parámetros para crear un rango de homogeneidad muy angosto para θ con el objetivo de que las reacciones invariantes recalculadas se encuentren dentro de los 2 K de las temperaturas calculadas previamente. En la Tabla 3.2 se listan los parámetros termodinámicos evaluados para las fases UAl_3 y UAl_4 , para el último sólo se modificó la subred de Al, dado que la subred de U ya consideraba solubilidad de ambas especies.

Para introducir un rango de solubilidad pequeño también para la fase fcc(Al), consideramos que no había interacción entre los átomos a baja concentración de U. Así, la solubilidad de U depende de la energía libre de Gibbs molar para U en la estructura fcc(Al), que obtuvimos de la compilación de Dinsdale y agregamos en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Base de datos modificada con el objetivo de introducir rangos de homogeneidad para las fases UAl_3 y Al, y agregar solubilidad de U en la segunda subred de UAl_4 . Sólo se muestran los parámetros termodinámicos que difieren con respecto a aquellos de la Tabla 3.1.

| Parámetros termodinámicos (J/mol) |
|---|
| ${}^0G_{U:U}^{UAl_3} = {}^0G_U^{\alpha(U)} + 7600$ |
| ${}^0G_{Al:Al}^{UAl_3} = {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 7600$ |
| ${}^0G_{Al:U}^{UAl_3} = {}^0G_{U:U}^{UAl_3} + {}^0G_{Al:Al}^{UAl_3} - {}^0G_{U:Al}^{UAl_3}$ |
| ${}^0G_{U:U}^{UAl_4(\beta)} = {}^0G_U^{\alpha(U)} + 1500$ |
| ${}^0G_{Al:U}^{UAl_4(\beta)} = {}^0G_{Al:Al}^{UAl_4(\beta)} + {}^0G_{U:U}^{UAl_4(\beta)} - {}^0G_{U:Al}^{UAl_4(\beta)}$ |
| ${}^0G_{U:U}^{UAl_4(\alpha)} = {}^0G_U^{\alpha(U)} + 1500$ |
| ${}^0G_{Al:U}^{UAl_4(\alpha)} = {}^0G_{Al:Al}^{UAl_4(\alpha)} + {}^0G_{U:U}^{UAl_4(\alpha)} - {}^0G_{U:Al}^{UAl_4(\alpha)}$ |
| ${}^0G_U^{fcc(Al)} = {}^0G_U^{\alpha(U)} + 5000$ |

En la Figura 3.4 presentamos las energías libres de Gibbs molares a $T=823$ K luego de modificar los parámetros de modelización con el objetivo de introducir un factor termodinámico continuo para las fases UAl_3 , UAl_4 y Al.

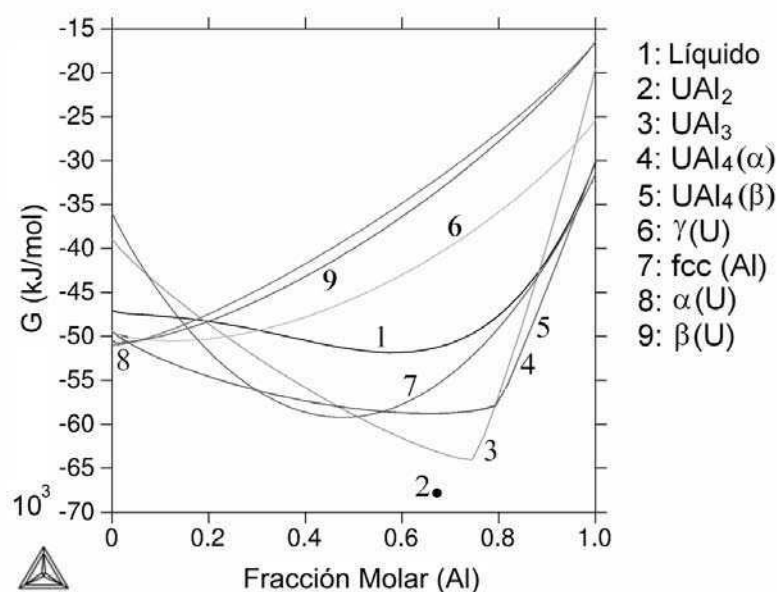


Figura 3.4. Energía libre de Gibbs vs. composición de Al a $T=823$ K para todas las fases estables del sistema U–Al utilizando los parámetros termodinámicos de la Tabla 3.2: se agrega el factor termodinámico continuo en las fases UAl_3 , UAl_4 y fcc(Al).

La simulación con el código DICTRA del crecimiento de la fase UAl_4 en un par de difusión UAl_3/Al , requiere conocer todos los coeficientes $D_k^{*(\alpha)}$. Sin embargo, el coeficiente de autodifusión de Al y el de heterodifusión a dilución infinita de U en matriz de Al [85] son los únicos que se encuentran en la bibliografía existente, ver Tabla 3.3. No hay ninguna información acerca de los coeficientes de difusión en los compuestos intermedios del sistema U-Al. Pero podemos considerar algunos resultados experimentales que obtuvieron De Luca y Sumsion [86] en un par de difusión U/Al para evaluar las movibilidades atómicas de los elementos en los compuestos correspondientes:

- UAl_3 fue el producto principal de difusión en todas las temperaturas investigadas;
- la posición de los marcadores de Kirkendall dentro de la zona de interdifusión muestra que Al es la especie más rápida, el cociente de la penetración en la región de Al vs. la penetración en la región de U tiene un valor medio de 1.5

para todas las temperaturas estudiadas;

- la constante de crecimiento parabólica que describe el crecimiento controlado por difusión de la zona de interacción fue medida como:

$$k_1[m^2/s] = 8.06 \times 10^{-7} \exp(-77455[J/mol]/RT) \quad (3.8)$$

Tabla 3.3. Coeficientes de difusión a dilución infinita en la fase Al [85].

| | D_0 (m ² /s) | Q (J/mol) | Rango de temperatura (K) |
|----|---------------------------|-----------|--------------------------|
| Al | 1.7×10^{-4} | 142400 | 729-916 |
| U | 0.1×10^{-4} | 117200 | 798-898 |

Por otro lado, Alvares da Cunha [46] midió el espesor de la capa de UAl₄ que creció entre la solución sólida Al(U) y cristales de la fase UAl₃ en dos aleaciones U-Al (U-80.2 % át Al, U-81.7% át Al), para determinar la tasa de crecimiento de UAl₄ como una zona intermedia en el par de difusión UAl₃/Al. Encontró que la constante de crecimiento parabólica que describe el crecimiento controlado por difusión de la capa es:

$$k_2[m^2/s] = 2.9 \times 10^{-2} \exp(-198575[J/mol]/RT) \quad (3.9)$$

No hay información experimental sobre la relación entre los coeficientes de heterodifusión a dilución infinita (D_{Al}^*/D_U^*) en la fase UAl₄ obtenidos a partir de la posición de los marcadores de Kirkendall. Sin embargo, en trabajos con pares de difusión U-Al [86, 87] se señala que la porosidad aparece sólo en la región de la zona de interacción crecida por difusión contigua al extremo de Al. Esto se puede explicar si consideramos que el aluminio es virtualmente la única especie móvil y la formación de poros inducida por efecto Kirkendall tiene lugar sólo en el lado de Al del producto de reacción. Consecuentemente, el coeficiente de heterodifusión a dilución infinita de U en el compuesto UAl₄ podría suponerse mucho menor que el de Al en la misma fase.

3.2.2. Resultados de la simulación

A partir de los resultados mencionados, utilizamos los siguientes valores de prueba para la simulación del crecimiento de UAl_4 en un par de difusión UAl_3/Al con el código DICTRA:

$$D_{Al}^{*(UAl_3)} / D_U^{*(UAl_3)} \approx 1.5 \text{ y } D_{Al}^{*(UAl_3)} \approx k_1 \text{ en la fase } UAl_3, \quad (3.10)$$

$$D_{Al}^{*(UAl_4)} / D_U^{*(UAl_4)} \approx 10^4 \text{ y } D_{Al}^{*(UAl_4)} \approx k_2 \text{ en la fase } UAl_4 \quad (3.11)$$

Estos valores fueron luego optimizados para reproducir los datos experimentales informados en la referencia [46].

Utilizamos una celda de simulación (ver Figura 3.5) de una longitud total de $1540 \mu\text{m}$ con tres regiones: UAl_3 ($300 \mu\text{m}$), Al ($1240 \mu\text{m}$) y, entre ellas, una región pequeña de UAl_4 ($0.01 \mu\text{m}$).

Las fracciones molares iniciales en cada región fueron: $x_{Al} = 0.751$ en UAl_3 , $x_{Al} = 0.814$ en UAl_4 y $x_{Al} = 0.999$ en Al .

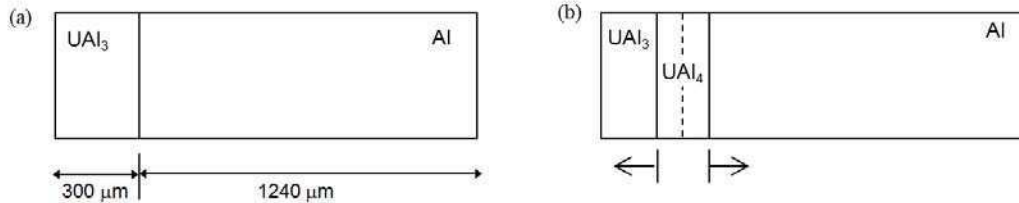


Figura 3.5. (a) Condiciones iniciales de la simulación. En la interfase se ubicó una delgada zona de UAl_4 , (b) desplazamiento de las interfases al crecer UAl_4 entre las dos fases iniciales.

La composición global resultante es $x_{Al} = 0.951$, lo que significa que el equilibrio final sólo exhibirá la presencia de las fases UAl_4 y Al . La presión se fijó en $P = 10^5 \text{ Pa}$.

En el caso de las fases UAl_3 y $\text{fcc}(Al)$, los perfiles de concentración son constantes y se corresponden con un gradiente de concentración nulo, debido al

rango angosto de solubilidad y el tamaño de la región inicial para esas fases. Esto implica que los valores de $D_k^{*(\alpha)}$ en estas regiones tienen poca influencia en el crecimiento de la fase UAl_4 . Evaluamos esta posibilidad cambiando, a cada temperatura, el valor de $D_{Al}^{*(UAl_3)}$ en varios órdenes de magnitud por encima y por debajo de su valor de prueba.

Para la fase UAl_4 optimizamos los coeficientes $D_{Al}^{*(UAl_4)}$ con el código DICTRA de forma de modelar el crecimiento del compuesto en la zona de interacción en el par de difusión UAl_3/Al experimental. En la figura 3.6 mostramos el crecimiento de la fase UAl_4 predicho por el modelo a $T=773$ K, 823 K y 873 K, junto con datos experimentales [46]. Las líneas sólidas se calcularon con la simulación DICTRA utilizando los valores $D_{Al}^{*(UAl_4)}$ de la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Coeficientes $D_{Al}^{*(UAl_4)}$ optimizados para el crecimiento de la fase UAl_4 en la zona de interacción en el par de difusión UAl_3/Al determinados por la simulación DICTRA.

| | T=773 K | T=823 K | T=873 K |
|------------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $D^* \text{ (m}^2/\text{s)}$ | 1.85×10^{-15} | 1.381×10^{-14} | 7.743×10^{-14} |

En la Figura 3.7 mostramos los perfiles de concentración de Al en cada fase para cuatro tiempos distintos. La relación entre las interfases móviles se calculó en $(\frac{\partial \xi_1}{\partial t})/(\frac{\partial \xi_2}{\partial t}) = 2.4$ y muestra que la interfase UAl_3/UAl_4 se mueve más rápido que la interfase UAl_4/Al lo que indicaría una difusión más rápida en UAl_3 que en Al, esperable según los valores de los coeficientes de interdifusión [40]. (ver Figura 3.8).

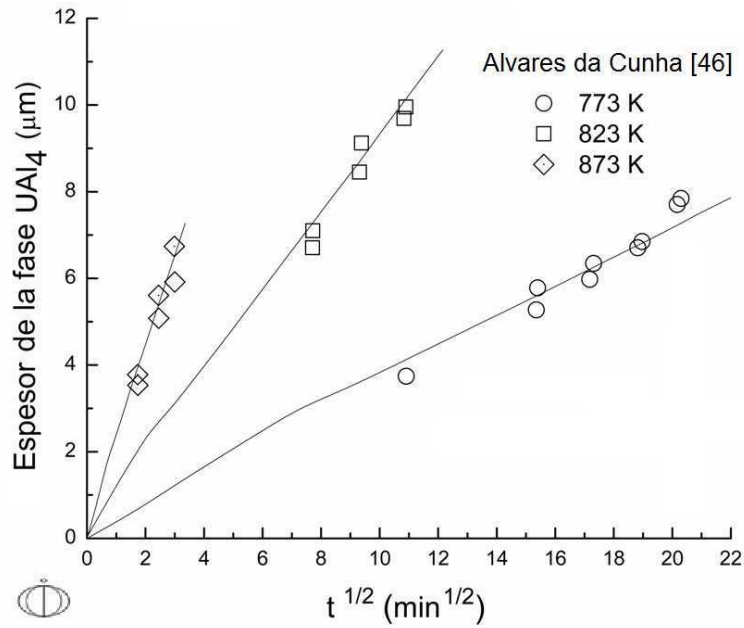


Figura 3.6. Espesor de la zona de interacción UAl_4 predicho por el modelo y experimental [46] en los pares de difusión UAl_3/Al determinados mediante las simulaciones DICTRA.

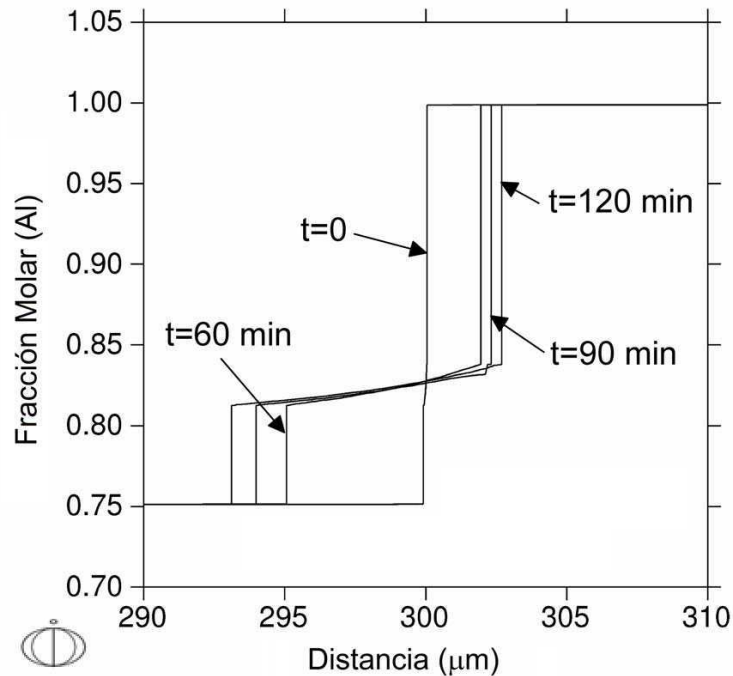


Figura 3.7. Perfiles de concentración de Al simulados en el par de difusión UAl_3/Al para cuatro tiempos diferentes a $T=823$ K.

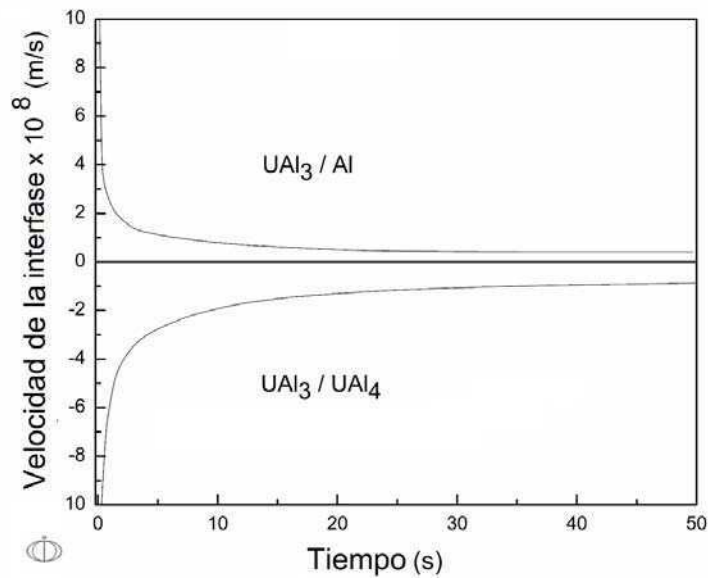


Figura 3.8. Velocidad de cada interfase para tiempos cortos. Para tiempos largos, la relación entre ellas se mantiene constante.

Graficando el desplazamiento de ambas interfases en función del tiempo (Figura 3.9) dejamos en evidencia el comportamiento proporcional a la raíz cuadrada de t . Tomamos el Plano de Matano coincidente con la interfase original [40].

Cabe destacar que, aunque el coeficiente de heterodifusión a dilución infinita $D_{Al}^{*(UAl_4)}$ no depende de la composición, el coeficiente de interdifusión sí lo hace. Graficamos en la Figura 3.10 el coeficiente de interdifusión \tilde{D}^{UAl_4} en función de la composición de Al a cada temperatura según calculamos con DICTRA.

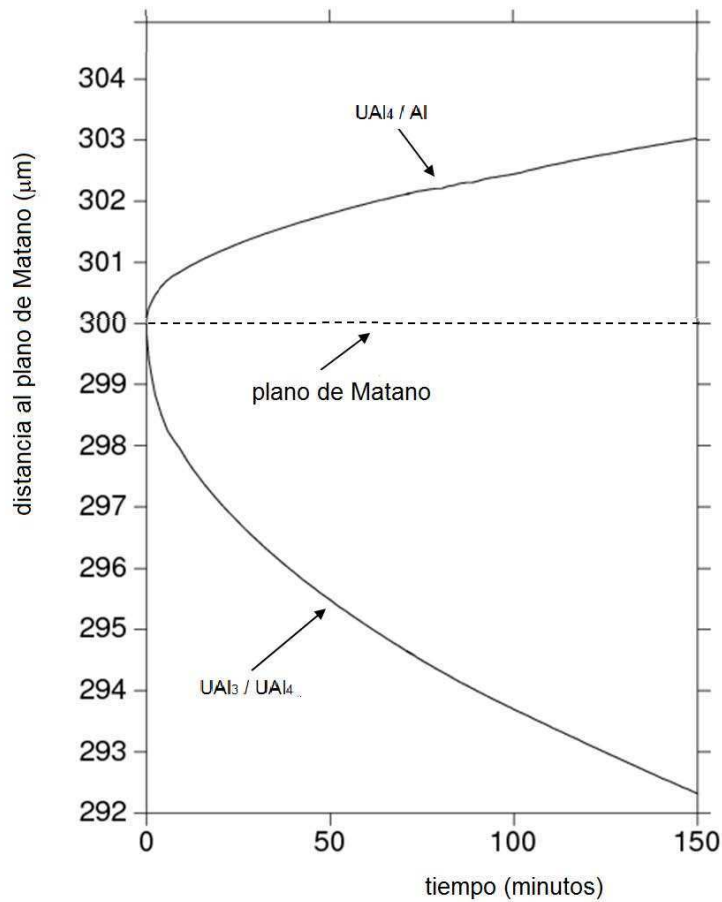


Figura 3.9. Posición de las interfases UAl_3/UAl_4 y UAl_4/Al y el plano de Matano.

En la Figura 3.11 exhibimos en un gráfico de Arrhenius los resultados presentados en la Tabla 3.4. Puede observarse que en el rango de temperaturas 773 K – 873 K los datos de heterodifusión a dilución infinita calculados son consistentes con la relación de Arrhenius usual. La línea representativa dibujada en la Figura 3.11 puede expresarse con la siguiente ecuación para el coeficiente de heterodifusión a dilución infinita de Al en la fase UAl_4 :

$$D_{Al}^{*(UAl_4)} [m^2/s] = 2.7 \times 10^{-1} \exp(-209500 [J/mol]/RT) \quad (3.12)$$

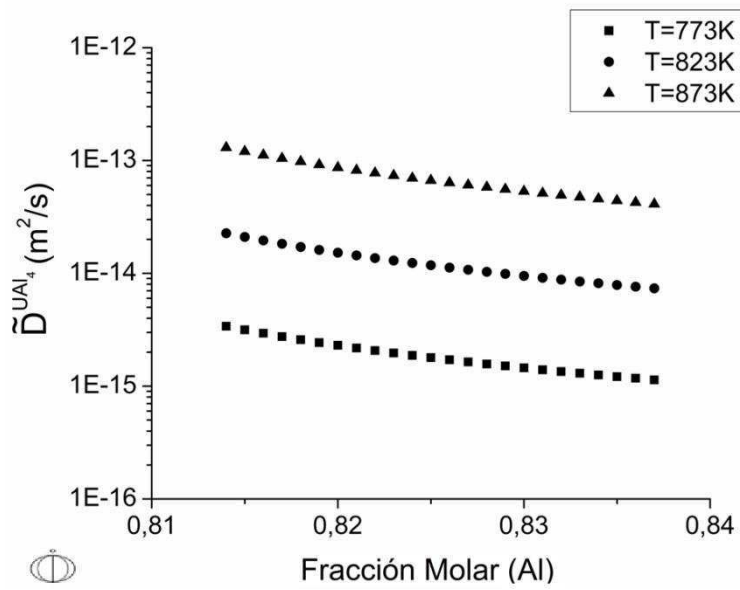


Figura 3.10. Dependencia del coeficiente de interdifusión con la concentración en la fase UAl_4 .

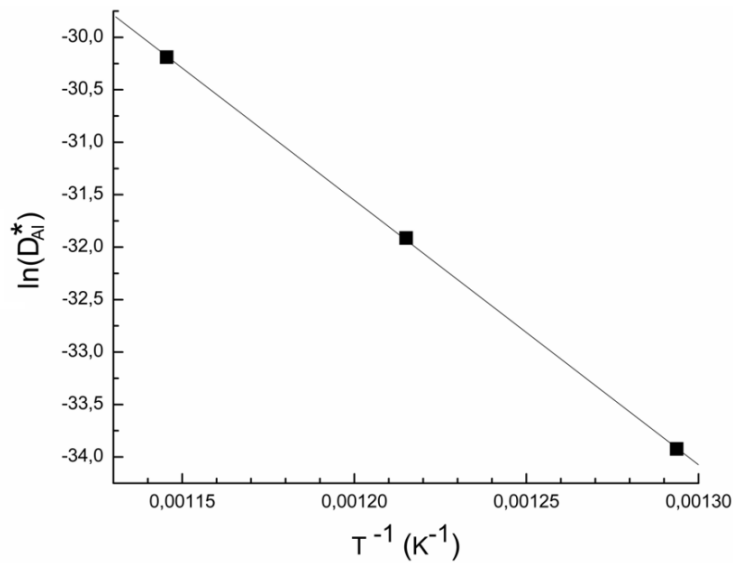


Figura 3.11. Gráfico de Arrhenius del coeficiente de heterodifusión a dilución infinita de Al en el compuesto intermetálico UAl_4 .

La energía de activación es aproximadamente la misma que la obtenida con el enfoque de la constante de crecimiento parabólica, pero el factor pre-exponencial

difiere en un orden de magnitud como consecuencia de la influencia de varios factores que incluyen: la diferencia en concentración de Al (o U) entre las fases UAl_3 y UAl_4 , el rango de solubilidad, y la fuerza impulsora termodinámica asociada con la fase UAl_4 .

3.3. Conclusiones parciales

Esta descripción exitosa del crecimiento por difusión del compuesto UAl_4 en un par de difusión UAl_3/Al muestra que el presente enfoque es de validez general y aplicable para generar una base de datos cinética para aleaciones U-Al de importancia tecnológica.

Sin embargo, el método semi-empírico puede compensar varios errores experimentales y conducir de todas formas a un resultado acorde con la experiencia. Es por ello que nos planteamos introducir conocimientos básicos en las propiedades termodinámicas de los compuestos intermetálicos del sistema U-Al. En particular, sobre aquellas propiedades utilizadas como entrada para la optimización del diagrama de equilibrio de fases y las movilidades en dicho sistema. La energía de formación de compuestos estequiométricos puede actualmente obtenerse a partir de cálculos *ab initio* de la estructura electrónica basados en la teoría de la funcional densidad electrónica (DFT). En particular, recientemente Sedmidubský *et al.* [54] calcularon el diagrama de fases del sistema U-Al incluyendo datos termodinámicos de los compuestos intermetálicos determinados a partir de cálculos *ab initio*. Además, la misma metodología puede utilizarse con compuestos no-estequiométricos que contienen defectos puntuales y por lo tanto la energía de formación de los defectos puntuales puede también estimarse. Más aún, el mismo enfoque teórico permite calcular la barrera de energía durante la migración de los defectos. Por consiguiente, el resto de los capítulos de esta Tesis son dedicados a obtener esa información sobre el compuesto UAl_4 .

Capítulo 4

Cálculos de primeros principios: sistema U-Al y compuesto UAl_4

En este capítulo comenzamos el estudio del sistema U-Al mediante cálculos *ab initio* en el marco de la DFT implementada en el código VASP: analizamos las estabildades del sistema binario U-Al en general e investigamos el compuesto UAl_4 en particular.

Calculamos parámetros de red, módulo elástico de volumen y energías totales de los elementos puros y de los tres intermetálicos del sistema U-Al para luego calcular energías de formación. Incluimos además efectos magnéticos a través de polarización en espín e interacción espín-orbita.

Investigamos el ordenamiento magnético de UAl_4 en los estados paramagnético, ferromagnético y antiferromagnético, en la aproximación de espín colineal y no-colineal. Encontramos la estructura magnética con el menor estado energético, y estudiamos su anisotropía magneto-cristalina teniendo en cuenta el acoplamiento espín-órbita. También analizamos la estructura electrónica y la naturaleza de los enlaces del compuesto sin el acoplamiento.

4.1. Detalles computacionales

Todos los cálculos se realizaron utilizando el código VASP. Para la interacción de correlación-intercambio utilizamos la aproximación GGA de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [78] y la interacción ión-electrón se describió mediante pseudopotenciales PAW [80]. Los cálculos incluyeron 14 electrones de valencia para U y 3 para Al, con configuraciones electrónicas $6s^2 6p^6 5f^3 6d^1 7s^2$ y $3s^2 3p^1$ respectivamente.

La energía de corte para la expansión en ondas planas fue de 600 eV para ambos elementos. Para el cálculo de la energía total, la integración de la zona de Brillouin se realizó mediante el método del tetraedro con correcciones de Blöchl [88]. Para la relajación de las estructuras, se utilizó el método de Methfessel-Paxton de orden 2 [89] y las fuerzas se minimizaron usando el método del gradiente conjugado. Las geometrías se optimizaron hasta obtener fuerzas sobre los átomos menores que 0.01 eV/Å. El criterio de convergencia para el ciclo autoconsistente se fijó en 10^{-4} eV en la energía total de cada sistema. En todas las estructuras se utilizó una grilla de *k-points* de Monkhorst-Pack [90] para la integración de la zona de Brillouin. Estudiamos la convergencia de la energía con el número de *k-points* para una grilla de $M \times M \times M$ con M impar, que se alcanzó para $M=9$ con menos de 0.0003 eV por celda. Utilizamos entonces una grilla de *k-points* de $9 \times 9 \times 9$ para todos los cálculos de celdas unidad. En el caso de las superceldas, utilizamos grillas de $3 \times 3 \times 3$.

La energía total para cada una de las fases se calculó para tres casos: sin polarización en espín (NSP), con polarización en espín (SP), y finalmente incluyendo el término de acoplamiento espín-órbita (SP + SOC) [91].

En particular, para el estudio específico del compuesto UAl_4 , realizamos cálculos de espín colineales y no-colineales con el objetivo de determinar el carácter magnético del estado fundamental. Estos últimos se hicieron usando el método sin restricciones (*fully unconstrained*) incluido en el código VASP. Este método permite relajar simultáneamente y de forma auto-consistente tanto las estructuras electrónicas como las magnéticas, y la densidad de magnetización se

describe como un vector continuo variable de la posición. Los cálculos colineales y no-colineales pueden predecir el conjunto de direcciones de los espines del estado fundamental magnético, pero de manera independiente a la red del cristal subyacente. Para relacionar las direcciones, es necesario agregar el acoplamiento espín-órbita al hamiltoniano [92]. Por lo tanto, con el objetivo de evaluar anisotropías magnéticas, calculamos la energía total del estado fundamental magnético de UAl₄ con diferentes orientaciones de magnetización incluyendo SOC.

Utilizamos el programa VESTA (Visualization for Electronic and STructural Analysis, versión 3.1.8) [93] para los gráficos de densidad electrónica y la visualización de los modelos estructurales.

Por último, analizamos el tratamiento de la repulsión coulombiana. En los sistemas que involucran actínidos, debe tenerse cuidado en considerar el efecto de correlación de los electrones 5f, además del SOC. La densidad de estados electrónicos a ambos lados de la energía de Fermi puede obtenerse usando espectroscopía electrónica de rayos X (XPS) en combinación con espectroscopía inversa Bremsstrahlung (BIS) [94]. Ambas técnicas combinadas permiten una determinación directa de los estados ocupados (XPS) y de los estados desocupados (BIS). Para las tierras raras está establecido que estas técnicas muestran la separación de las bandas 4f en sub-bandas ocupadas y vacías debida a la repulsión coulombiana U [95]. La misma explicación se aplicó a los espectros combinados XPS y BIS de las bandas 5f en los dióxidos formados por los actínidos livianos (Th, U y Np) [96]. La representación de estos espectros desde la teoría DFT en la aproximación GGA subestima la repulsión fuerte de Coulomb entre los electrones 4f en el sitio y en consecuencia no muestra la separación mencionada. El desarrollo de la aproximación GGA + U [97] y de funcionales híbridos [98] pudo corregir los cálculos para las tierras raras y los dióxidos de actínidos. Para los compuestos intermetálicos de uranio la situación es muy diferente. La separación de los picos f no se observa típicamente en forma experimental [99]. Por ejemplo, el ancho total observado para la banda f es comparable al ancho que se obtiene en cálculos de bandas para un electrón. Nuestra búsqueda en la literatura arrojó sólo dos publicaciones en las cuales se

aplicó la metodología DFT + U a la fase $\alpha(U)$: en la referencia [100] se determina empíricamente un parámetro $U \approx 0.5$ eV ajustando los resultados para los parámetros de red, y en la referencia [101] se ajusta un parámetro $U=1.24$ eV para reproducir el valor de la energía cohesiva. En esta última referencia se muestra además una comparación de la densidad de estados calculada y el espectro XPS-BIS en función de U que evidencia una escasa modificación debida a la inclusión del término de repulsión coulombiana. El único espectro combinado XPS-BIS publicado para los aluminuros de uranio es el de UAl_2 [102]. El efecto más impactante es que el ancho medido de la banda 5f excede el de un electrón [35]. Sin embargo, y de acuerdo a la literatura a la que pudimos acceder ([37, 103]), los estudios posteriores *ab initio* de UAl_2 no verificaron la modificación DFT + U. Se acepta en general que la separación entre átomos de actínidos podría reforzar la localización de los electrones 5f, lo que puede interpretarse como que la dilución de los átomos de uranio en una celda periódica resulta en una densidad de estados más ancha. El sistema de aleaciones $U_xY_{1-x}Al_2$ tiene la misma estructura cristalina para todos los valores de x [104] y los pesos espectrales de los electrones 5f para $x=0.1$ y $x=0.02$ han sido medidos por XPS [105]. Los aspectos más relevantes de los espectros de estos sistemas diluidos son idénticos a los de $x=1$, mostrando que la dilución de los átomos de uranio en aluminuros de uranio no resulta en bandas 5f más angostas. Por lo tanto, concluimos que aunque el tratamiento DFT + U es esencial para los compuestos aislantes de óxidos de uranio fuertemente correlacionados, es al menos difícil de validar contra datos experimentales para los aluminuros de uranio, más débilmente correlacionados.

4.2. Estado fundamental del sistema U-Al

4.2.1. Optimización de las estructuras para las fases del sistema

Como primer paso, buscamos optimizar los parámetros de estructura de las

fases estables del sistema U-Al a T=823 K. Se trata de UAl₂, UAl₃ y UAl₄, cuyas estructuras experimentales reseñamos en el Capítulo 3 y se muestran en la Figura 4.1. Las fases terminales a dicha temperatura son α (U), de estructura ortorrómbica A20 (oC4, grupo espacial 63), y fcc(Al), cúbica A1 (cF4, grupo espacial 225).

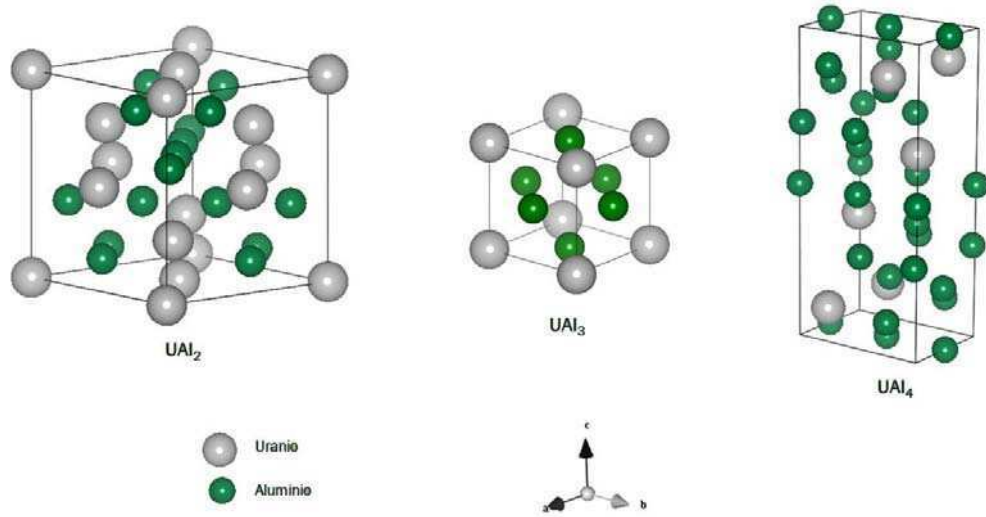


Figura 4.1. Estructuras de los compuestos del sistema U-Al.

Para cada una de las fases, comenzamos relajando la estructura y posteriormente calculando la energía total para volúmenes de celda alrededor del valor experimental. Para cada valor de volumen, se permitió relajar las posiciones de los átomos de la celda unidad y la forma de la celda, pero no el volumen. Luego, graficamos la energía total en función del volumen de la celda. Ajustamos las curvas resultantes mediante la ecuación de estado de Birch-Murnaghan [106] para determinar el volumen de equilibrio (y por lo tanto el parámetro de red de equilibrio) y el módulo elástico de volumen:

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B_0' + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right) \right] \right\} \quad (4.1)$$

donde P es la presión, V es el volumen, V_0 es el volumen de equilibrio, B_0 es el módulo de *bulk*, y B_0' es su derivada con respecto a la presión.

Los resultados para las cinco estructuras se observan en las Figuras 4.2 a 4.6. Las líneas llenas en cada figura representan el ajuste utilizando la ecuación de estado de Birch–Murnaghan.

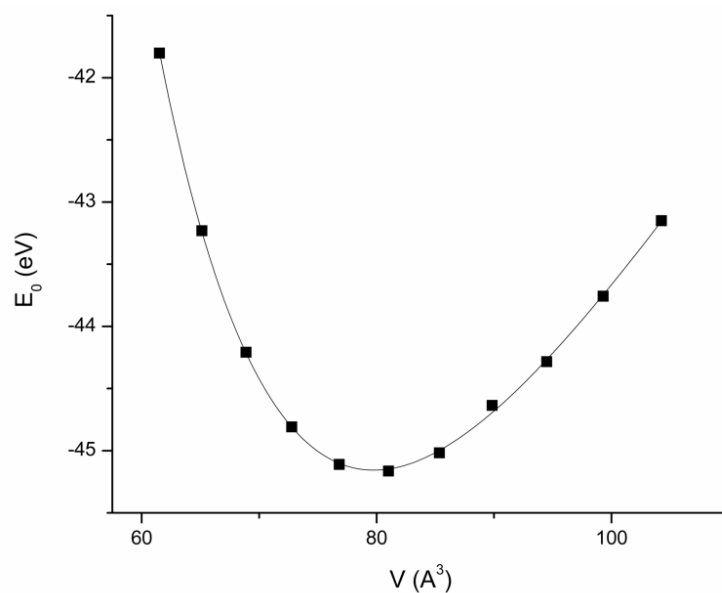


Figura 4.2. Energía vs. volumen para la fase $\alpha(U)$.

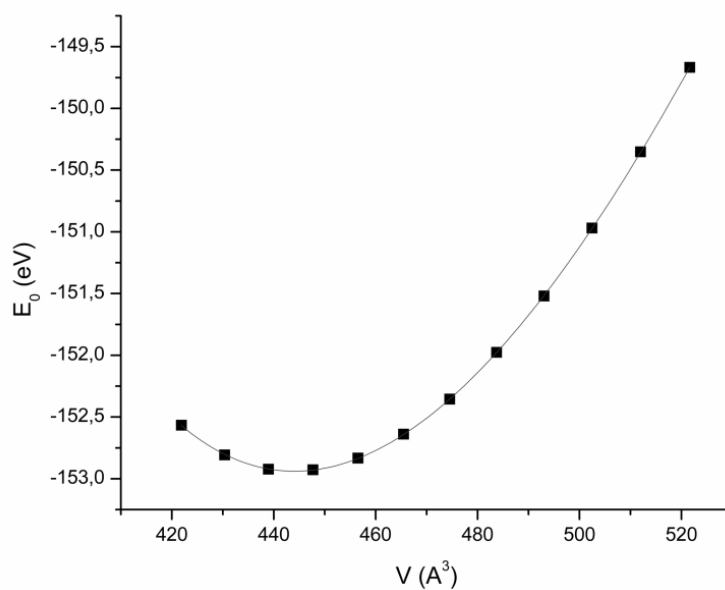


Figura 4.3. Energía vs. volumen para la fase UAl_2 .

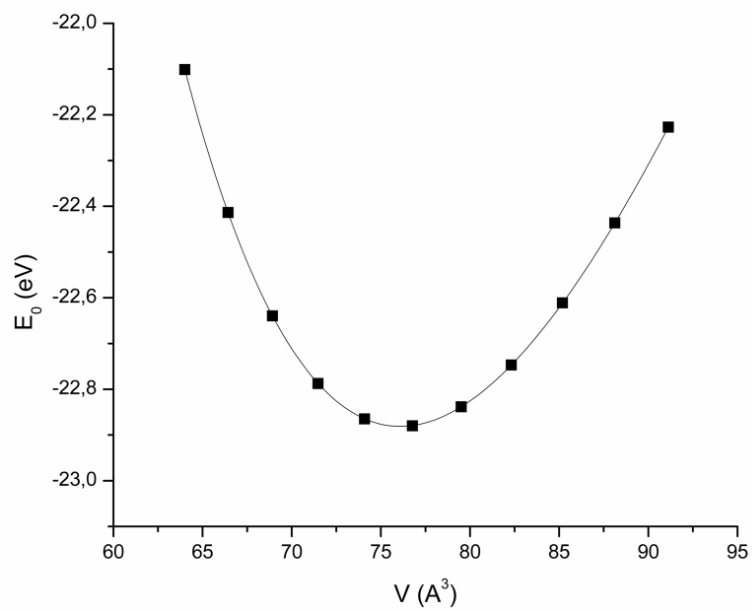


Figura 4.4. Energía vs. volumen para la fase UAl_3 .

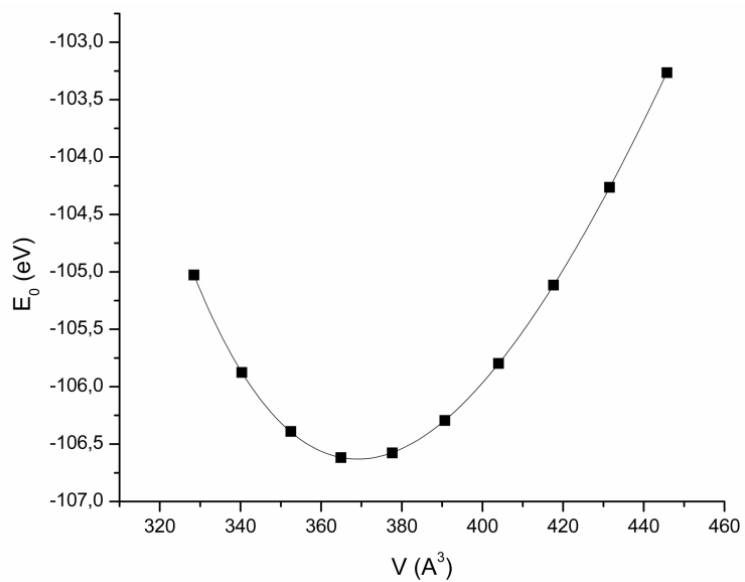


Figura 4.5. Energía vs. volumen para la fase UAl_4 .

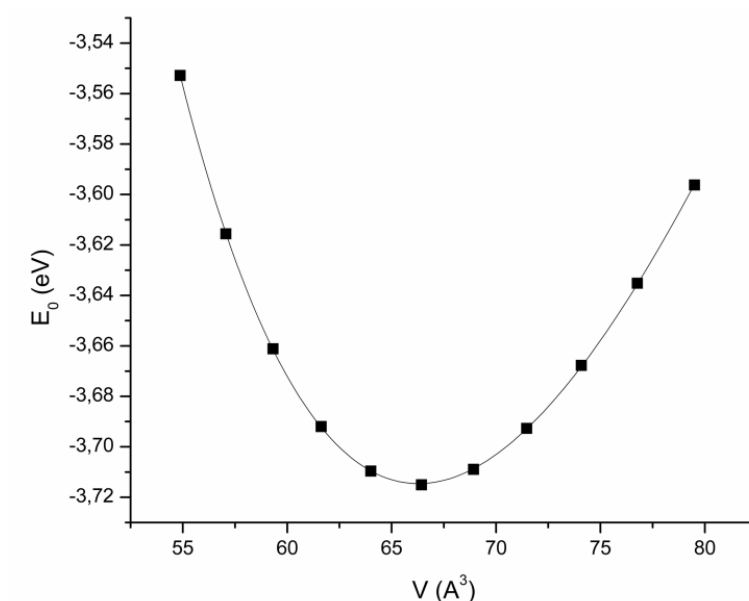


Figura 4.6. Energía vs. volumen para la fase fcc(Al).

En la Tabla 4.1 presentamos los resultados obtenidos para los parámetros de red y módulos elásticos de volumen. Los parámetros de red no difieren en más del 2% del valor experimental y el acuerdo también es bueno para los módulos elásticos de volumen de los elementos puros. Para el módulo elástico de volumen de las fases intermedias el acuerdo es pobre en el caso de UAl_3 y UAl_4 pero los datos experimentales informados son los únicos hallados en la literatura.

Tabla 4.1. Parámetros de red y módulos elásticos de volumen (B_0) para los elementos puros y fases intermedias estables a $T=823$ K del sistema U-Al.

| | Estructura | Parámetro de red (\AA) | | B_0 (GPa) | |
|--|------------------|-----------------------------------|--------------|-------------|--------------|
| | | calculado | experimental | calculado | experimental |
| | Símbolo Pearson | | | | |
| | Designación | | | | |
| | Strukturbericht | | | | |
| | (Grupo espacial) | | | | |
| | $\alpha(U)$ | | | | |
| | $\alpha(U)$ | | | | |
| | $\alpha(U)$ | | | | |

| | | 0.0973 | 0.102 | | |
|------------------------|----------------------|---------|-------------|----|------------|
| UAl₂ | cF24 | | | | |
| | C15 | 7.6290 | 7.74 [9] | 93 | 83±9 [109] |
| | Fd $\bar{3}$ m (227) | | | | |
| UAl₃ | cP4 | | | | |
| | L1 ₂ | 4.23739 | 4.26 [9] | 90 | 70±6 [109] |
| | Pm $\bar{3}$ m (221) | | | | |
| UAl₄ | oI20 | 4.3515 | 4.4014 [25] | | |
| | D1 _b | 6.1826 | 6.2552 | 88 | 73±5 [109] |
| | Imma (74) | 13.6992 | 13.7279 | | |
| fcc(Al) | cF4 | | | | |
| | A1 | 4.0470 | 4.0496 [9] | 73 | 72.2 [110] |
| | Fm $\bar{3}$ m (225) | | | | |

4.2.2. Cálculos energéticos y magnéticos

Calculamos la energía total para cada una de las fases bajo tres condiciones: sin polarización en espín (NSP), con polarización en espín (SP), y finalmente incluyendo el término de acoplamiento espín-órbita (SP+SOC). Seguimos los mismos pasos y utilizamos los mismos parámetros de cálculo para α (U), UAl₂, UAl₃, UAl₄ y fcc(Al), con el objetivo de que al calcular las energías de formación se anule cualquier error sistemático en las diferencias de energía.

Los cálculos SP de la estructura electrónica que realizamos para obtener la energía total de los elementos puros y las fases intermedias muestran que las estructuras más estables son: paramagnética (PM) para α (U) y fcc(Al), ferromagnética (FM) para UAl₂ y UAl₃ y antiferromagnética (AFM) para el compuesto UAl₄ (en la próxima sección se presenta un análisis más detallado para este compuesto). La Tabla 4.2 muestra los valores de las energías totales por átomo para los elementos puros y fases intermedias del sistema U-Al para todas las modalidades de cálculo (NSP, SP y SP+SOC).

Tabla 4.2. Energías totales por átomo para los elementos puros y fases intermedias del sistema U-Al en unidades de eV.

| | E_T (NSP) (eV/át.) | E_T (SP) (eV/át.) | E_T (SP+SOC) (eV/át.) |
|-------------|-------------------------|------------------------|----------------------------|
| $\alpha(U)$ | -11.292 | -11.293 | -14.307 |
| UAl_2 | -6.372 | -6.411 | -7.438 |
| UAl_3 | -5.720 | -5.749 | -6.526 |
| UAl_4 | -5.329 | -5.367 | -5.989 |
| $fcc(Al)$ | -3.727 | -3.727 | -3.726 |

Se observa una diferencia de energía apreciable en los valores obtenidos para αU con y sin la consideración del acoplamiento SO, en acuerdo con los valores -14.145 eV y -11.135 eV por átomo informados por Chattaraj y colaboradores [111]. Una referencia usual es el trabajo de cálculo de Söderlind [112], quien concluye que la diferencia en la estructura electrónica del metal puro introducida por el acoplamiento spin órbita es despreciable en base a la similitud entre los gráficos de densidad de estados con y sin SOC para los estados hasta la energía de Fermi. Nuestros resultados muestran leves diferencias en las densidades de estado cercanas a la energía de Fermi, y similares valores de esta energía, en total acuerdo con los gráficos mostrados por Söderlind, pero también un desdoblamiento de los estados p a energías más bajas que da cuenta de la diferencia notable en las energías totales obtenidas con y sin la consideración del acoplamiento espín-órbita (Figura 4.7 (a) y (b)). En cuanto a los compuestos, las diferencias de energía en los cálculos con y sin SOC decrecen a medida que decrece el contenido relativo de U, evidenciando el hecho de que los átomos de U están afectados por el acoplamiento.

En relación con el momento magnético, encontramos que los resultados experimentales de calor específico, susceptibilidad magnética y resistividad eléctrica a baja temperatura de las tres fases intermedias [113] indican claramente un comportamiento magnético consistente con el modelo de fluctuaciones de

espín [114]. El carácter FM del sistema con fluctuación de espín fue observado en UAl_2 [115] pero no en los otros dos compuestos.

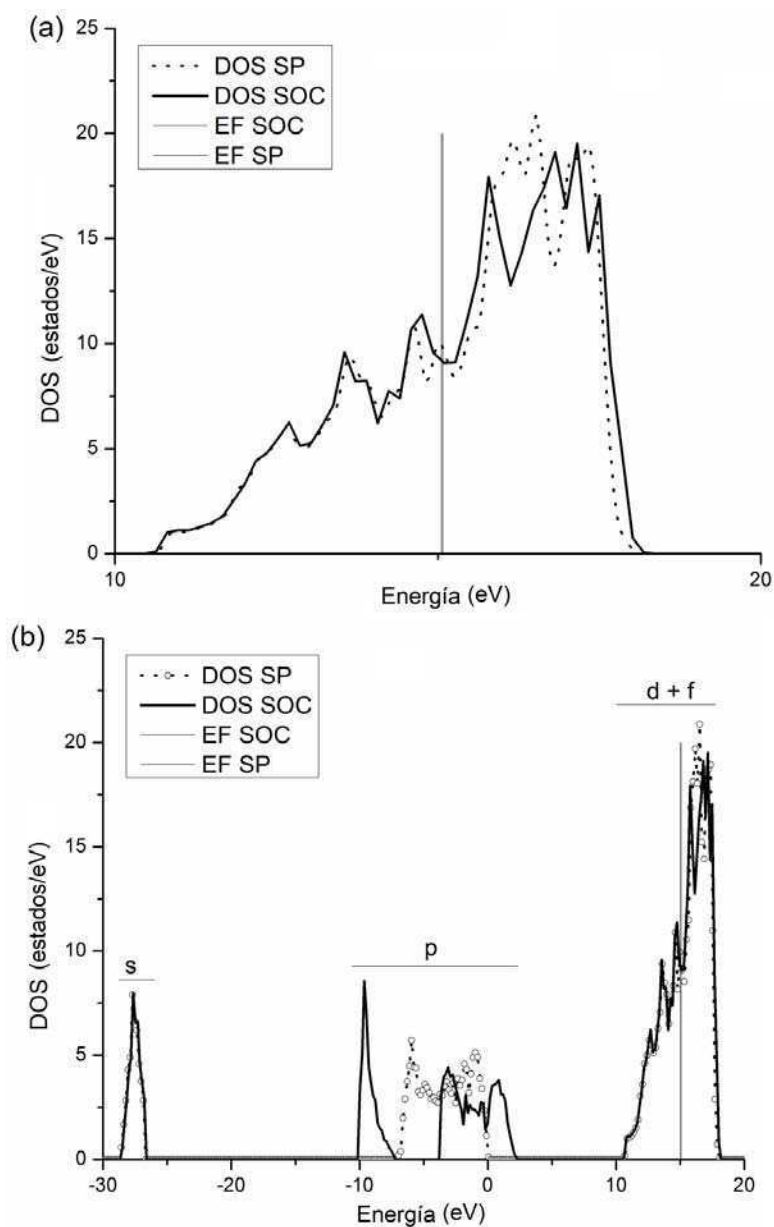


Figura 4.7. DOS total del cristal de $\alpha(U)$ (a) alrededor de la energía de Fermi; (b) en todo el rango de energías. Se observa un desdoblamiento de los estados p a energías más bajas.

En la Tabla 4.3 mostramos el momento magnético de espín de los átomos de uranio calculado en los tres compuestos. Hay cierta constancia de su valor a medida que aumenta la distancia entre iones U en los compuestos, este resultado también se observa en los valores experimentales del momento magnético efectivo estimado en el estado paramagnético. El menor valor del momento de espín calculado es consistente con el carácter itinerante de los electrones 5f del uranio capturado por el cálculo SP.

La inclusión del acoplamiento espín-órbita resulta en momentos magnéticos de espín y orbital del uranio en direcciones opuestas, en acuerdo con la tercera ley de Hund. Además puede observarse una tendencia creciente del módulo del momento orbital a medida que aumenta la distancia entre los átomos de U en los compuestos, confirmando que el campo cristalino amortigua el momento orbital de los electrones 5f del uranio. Finalmente, el momento magnético total resulta muy pequeño para UAl_2 y UAl_3 confirmando que las interacciones espín-órbita y de campo cristalino son de similar magnitud en estos compuestos.

Tabla 4.3. Momentos magnéticos de los átomos de U en unidades del magnetón de Bohr (μ_B)

| | αU | UAl_2 | UAl_3 | UAl_4 |
|--------------------------|------------|---------|---------|---------|
| $\mu_{efectivo}$ [113] | - | 3.14 | 3.7 | 3.9 |
| $\mu_{espín}$ (SP) | 0.00 | 2.21 | 2.10 | 2.10 |
| $\mu_{espín}$ (SP+SOC) | 0.07 | 1.97 | 1.88 | 1.78 |
| $\mu_{orbital}$ (SP+SOC) | 0.14 | -1.78 | -2.04 | -2.15 |
| μ_{total} (SP+SOC) | 0.21 | 0.19 | 0.16 | 0.37 |

En el análisis anterior hemos dejado de lado los resultados de $\alpha(U)$ porque se observa una violación a la tercera ley de Hund cuando se incluye el acoplamiento espín-órbita, sin embargo el cálculo fue verificado y existe un antecedente previo en la literatura [116].

Las direcciones de fácil magnetización que se hallaron durante el cálculo (SP+SOC) son las siguientes:

[0 1 0] para $\alpha(U)$

[0 0 1] para todos los compuestos.

A partir de de las energías totales que presentamos en la Tabla 4.2 calculamos las energías de formación de los tres compuestos intermetálicos. En general, la energía de formación de un compuesto UAl_n del sistema U-Al se calcula como:

$$\Delta E_f(UAl_n) = \frac{E_T(UAl_n) - E_T(U) - nE_T(Al)}{n + 1} \quad (4.2)$$

En la Figura 4.8 graficamos dichas energías para el estado fundamental del sistema U-Al, junto con valores experimentales reportados en [9]. Se observa que el compuesto UAl_3 resulta levemente metaestable en cualquiera de las modalidades de cálculo, este resultado para la modalidad (SP+SOC) y calculado con el código WIEN2K fue previamente informado por Sedmidubsky *et al.* [54]. En la Figura 4.8 queda ilustrada la influencia sobre las estabilidades de las fases intermedias de cada interacción incluida en el Hamiltoniano.

Como puede observarse, obtuvimos un acuerdo con el estado fundamental real al utilizar cálculos polarizados en espín con el agregado de acoplamiento espín-órbita (SOC) dentro de un método de pseudopotenciales implementado en el código VASP. Sin embargo, los valores de las energías de formación aparecen subestimados. Los ya mencionados autores de [54] obtuvieron un mejor acuerdo mediante cálculos *ab initio* (código WIEN2K) utilizando valores experimentales para los parámetros de red junto con SOC. Para analizar esta posibilidad, extrapolamos las curvas de energía en función del volumen obtenidas previamente en nuestro grupo con el código WIEN2K a los valores experimentales, con el resultado de que las variaciones obtenidas en las energías de formación son despreciables frente a las diferencias con los valores de entalpías medidos. Otra discrepancia en los parámetros de cálculo entre lo informado en [54] y nuestros datos era la configuración electrónica del carozo, que puede elegirse manualmente en el código WIEN2K. Analizamos esta posibilidad realizando cálculos con el

código WIEN2K para distintas configuraciones electrónicas del carozo, con el mismo resultado de escasa variación en las energías de formación.

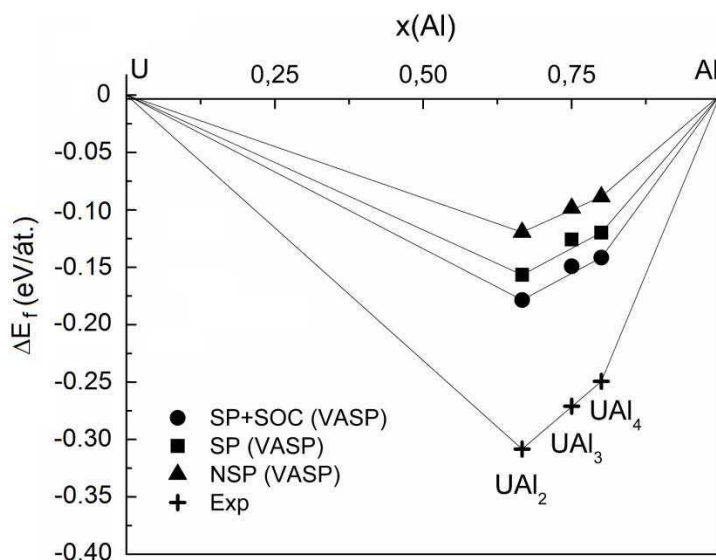


Figura 4.8. Energías de formación por átomo calculadas y experimentales para las estructuras del sistema binario U-Al. Los datos experimentales corresponden a la referencia [9].

Las energías de formación de los compuestos se ven fuertemente afectadas por el valor de la energía total calculada para el α U. Nuevamente analizamos la influencia de la variación de la energía calculada dentro del rango de volúmenes experimentales. Nuestro análisis arrojó que no es la optimización de los parámetros geométricos lo que determina la magnitud del desacuerdo con la experiencia. Nuestro valor de volumen de equilibrio, $20,49 \text{ \AA}^3$, es comparable a cálculos DFT publicados ($18,33 \text{ \AA}^3$ con el método LDA + SOC, $21,01 \text{ \AA}^3$ con el método GGA + SOC [117], o $20,24 \text{ \AA}^3$ con el método GGA [118]) y al valor medido experimentalmente ($20,57 \text{ \AA}^3$ a $T=4 \text{ K}$ [107]). En el rango de estos volúmenes, las variaciones en energía no alcanzan a dar cuenta de la diferencia en energías de formación con los valores de entalpías medidos en los experimentos [9].

Consideramos que será el logro de mayores acuerdos en la representación de

las propiedades del $\alpha(U)$ lo que posibilitará una mejor aproximación a los valores experimentales.

4.3. Estudio del compuesto UAl_4

4.3.1. Análisis estructural

En la sección pasada presentamos cálculos con polarización en espín para las fases estables a $T=823$ K del sistema U-Al y, entre ellas, UAl_4

Al realizar un estudio más exhaustivo de este compuesto, el primer problema con que nos enfrentamos fue caracterizar la estabilidad relativa de sus posibles fases magnéticas: no magnético (NM), ferromagnético (F) y antiferromagnético (AF). Esta última opción admite tres situaciones diferentes dependiendo de la disposición de los momentos magnéticos de los átomos de uranio en los sitios 4e. En la Figura 4.9 esquematizamos la celda unidad de UAl_4 en la configuración F y en las tres posibilidades de AF. Para cada una de estas estructuras magnéticas optimizamos la estructura cristalina en forma independiente.

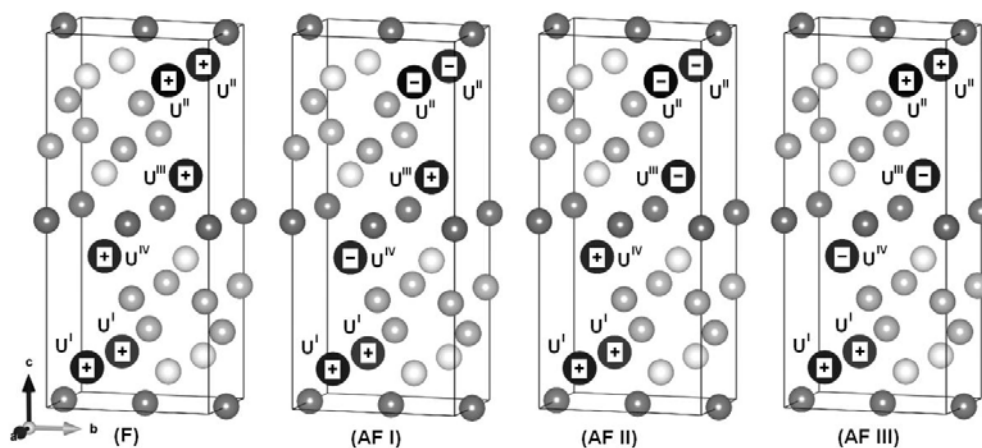


Figura 4.9. Estructuras cristalinas y configuraciones de espín para UAl_4 . Los círculos negros indican las posiciones de los átomos de U; los círculos en diferentes tonos de gris las posiciones de los tres sitios distintos de átomos de Al. Los signos más y menos designan direcciones opuestas de spin.

En la Tabla 4.4 resumimos las energías totales por átomo calculadas. El estado de energía más bajo en este compuesto lo encontramos para la estructura magnética tipo AF(I). En la Tabla 4.5 presentamos los parámetros de red, módulo de bulk y coordenadas atómicas fraccionales calculadas en esta configuración, comparadas con valores experimentales.

Tabla 4.4. Energías total (E) y relativa (ΔE) por átomo por celda unidad de UAl_4 para las distintas estructuras magnéticas mostradas en la Figura 1.

| Estructura | E (eV/át.) | ΔE (eV/át.) |
|------------|------------|---------------------|
| NM | -5.329 | 0.038 |
| F | -5.354 | 0.013 |
| AF(I) | -5.367 | 0 |
| AF(II) | -5.357 | 0.010 |
| AF(III) | -5.363 | 0.004 |

Tabla 4.5. Parámetros estructurales y módulo de Bulk calculados para la estructura magnética AF(I). Entre paréntesis se detallan los datos experimentales que surgen de las referencias correspondientes.

| | | | | |
|---|-----------------------------------|-----------------------|-----------------|-----------------|
| | | a = 4.3738 (4.4014) | | |
| Parámetros de red (Å) [25] | | b = 6.2118 (6.2552) | | |
| | | c = 13.8413 (13.7279) | | |
| | Módulo de Bulk (GPa) [109] | 88 (73±5) | | |
| Coordenadas atómicas fraccionales [25] | | | | |
| | posiciones de Wyckoff | x | y | z |
| U | 4e | 0 1/4 | | 0.1119 (0.1130) |
| Al1 | 8h | 0 | 0.0239 (0.0303) | 0.6989 (0.6983) |
| Al2 | 4e | 0 1/4 | | 0.8898 (0.8891) |
| Al3 | 4b | 0 0 | | 0.5 |

El volumen de equilibrio que obtuvimos para la estructura más estable difiere sólo en un 0.7% con respecto al volumen experimental. Sin embargo, las relaciones c/a y c/b difieren en un 1.5%, lo que muestra que la forma de la celda unidad es más alargada en la dirección c y contraída en las otras dos direcciones. Estos resultados tienen consecuencias en las distancias interatómicas (Tabla 4.6) especialmente en las distancias U-U. En particular, la distancia más corta a partir de los datos experimentales es entre átomos U^I y U^{IV} , mientras que los cálculos predicen que será entre átomos U^I equivalentes ante traslaciones. Se identifica que la distancia entre átomos de uranio es un factor importante en la naturaleza magnética de un material [119], debido a su incidencia en el solapamiento de las bandas $5f$ entre átomos cercanos. A medida que la distancia aumenta, el solapamiento disminuye junto con el ancho de banda f y el magnetismo se estabiliza. El valor límite propuesto por Hills es 3.4 \AA . Sin embargo, en nuestro caso, como tanto los valores experimentales como los teóricos son bastante mayores que ese límite, las diferencias no pueden explicar el nivel de itinerancia o localización de los electrones $5f$ y la respuesta en nuestros cálculos. Los resultados en las distancias U-Al también se ven afectados, pero el orden relativo se mantiene. Los valores teóricos son menores que los experimentales. Siguiendo el criterio de Koelling para la hibridización f -ligante [119], tendríamos que esperar una hibridización más fuerte entre los estados $5f$ del uranio y $3p$ del aluminio en los resultados teóricos que en los experimentales.

Tabla 4.6. Distancias interatómicas seleccionadas (\AA) para la estructura magnética AF(I). Entre paréntesis se detallan los datos experimentales que surgen de la referencia [25].

| | | | |
|--------------------|-----------------|--------------------|-----------------|
| $U^I - U^{IV}$ | 4.4050 (4.3579) | U - Al1 \times 4 | 3.021 (3.048) |
| $U^{IV} - U^{III}$ | 4.3860 (4.4054) | U - Al2 | 3.0742 (3.074) |
| $U^I - U^I$ | 4.3738 (4.4014) | U - Al3 \times 4 | 3.0973 (3.1137) |

4.3.2. Estructura electrónica

Podemos encontrar antecedentes de cálculos de densidad de estados obtenidos mediante cálculos DFT para compuestos UAl_x ($x=2,3$) presentados por Kang *et al.* [37]. Allí sugieren que los enlaces químicos se forman principalmente entre átomos de uranio y aluminio, debido a la fuerte hibridización entre los estados U 5f y Al 3p. Esos compuestos tienen estructuras de base cúbica y el mayor contenido de aluminio corresponde al compuesto UAl_3 . Éste posee una estructura fcc con distancias iguales entre primeros vecinos Al-Al y U-Al (2.996 Å), en lo que sería una coordinación 12 a pesar de la diferencia de tamaño, lo que deja al átomo de U rodeado de los átomos de Al, más pequeños. A mayor composición de Al, como en el caso de la fase UAl_4 , podemos pensar que la estructura fcc ya no puede alojar átomos de Al en una configuración de alta simetría y entonces debe producirse una transición de fase hacia una configuración ortorrómbica. Aunque el número de primeros vecinos decrece, y la distancia entre átomos U y Al aumenta a 3.048 Å en la fase UAl_4 , el fuerte enlace U-Al (hibridización p-d y p-f) existente en UAl_3 debiera mantenerse aunque debilitado con el alejamiento de los átomos.

Un método para estudiar la distribución espacial de los enlaces químicos es el cálculo de la densidad de carga de los enlaces, o BCD por sus siglas en inglés. Se define como la diferencia entre la densidad de carga autoconsistente de los átomos interactuantes en el compuesto y una densidad de carga de referencia construida a partir de la superposición de la densidad de carga atómica (no-interactuante) en los sitios del cristal [120]. Esta cantidad caracteriza la redistribución electrónica que ocurre cuando un cristal se forma a partir de los átomos que se traen desde el infinito hasta sus posiciones de equilibrio. El cálculo de la BCD es sólo uno de los métodos posibles para extraer información química a partir de la densidad electrónica total. Utilizamos superceldas de 120 átomos para una mejor comparación con los cálculos con la estructura con defectos más adelante.

Para ilustrar estas características de enlace en la estructura AF(I) de UAl_4 , utilizamos la densidad de carga proyectada sobre planos de la red que contienen sitios atómicos de los primeros, segundos y terceros vecinos (ver Figura 4.10).

En la Figura 4.11 presentamos la parte positiva de la BCD sobre los planos $(\bar{5} 0 27)$; $(\bar{2} 0 9)$; (100) y (010). Quedan en evidencia en estos gráficos las zonas en las que aparece carga debida a la interacción entre los átomos al formarse el cristal.

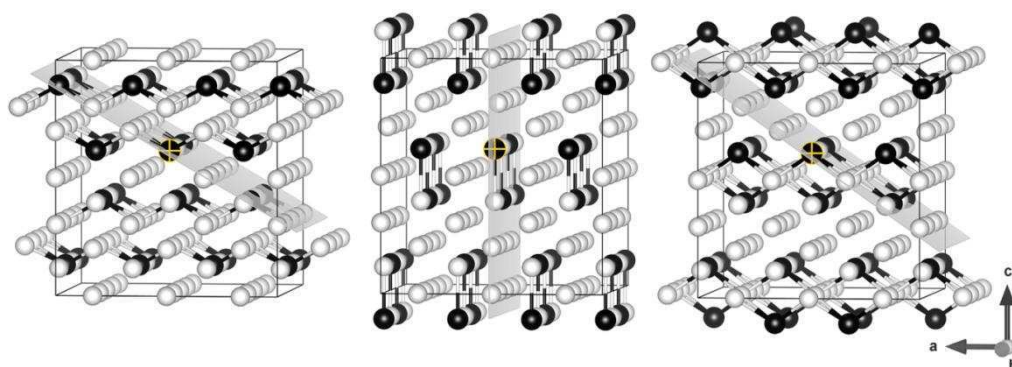


Figura 4.10. Las superceldas (120 átomos) muestran los enlaces vecinos al átomo de U marcado en los planos seleccionados: (a) primeros vecinos sobre el plano $(\bar{5} 0 27)$; (b) Segundos vecinos sobre el plano (100); (c) Terceros vecinos sobre el plano $(\bar{2} 0 9)$, ligeramente inclinado con respecto al plano $(\bar{5} 0 27)$. Los índices de Miller corresponden a la celda unidad de UAl_4 . Los átomos de U y Al están representados como esferas negras y blancas respectivamente. Los primeros, segundos y terceros vecinos se muestran unidos por palillos.

La BCD muestra una reducción de la densidad electrónica en los sitios de red del aluminio, acompañada por una acumulación anisotrópica significativa de la carga direccional del enlace f en los sitios de uranio. En la Figura 4.11(a) puede verse que la acumulación de carga de enlace en el sitio de U se da principalmente a lo largo de las direcciones U-Al. También podemos notar que hay una acumulación importante de carga en las áreas triangulares Al1-U-Al2, Al2-U-Al3 y Al3-U-Al3, lo que muestra que es dominante el carácter covalente del enlace entre los átomos U y Al. Esta característica debería ser consistente con una hibridización p-f. De hecho, es evidente que la carga de enlace intersticial alrededor de los primeros vecinos de Al1 exhibe lóbulos orientados a lo largo de la dirección [010], lo que indica un alto grado de covalencia como consecuencia

de una hibridización p-p entre ellos. La Figura 4.11(c) muestra claramente que no existe enlace entre átomos U vecinos, lo que era esperable teniendo en cuenta la gran distancia entre ellos. El corte (100) (Figura 4.11(b)) permite otra vista del enlace entre U y sus átomos Al vecinos, lo que completa el panorama del enlace multi-centrado que provee la cohesión intercapas a la estructura.

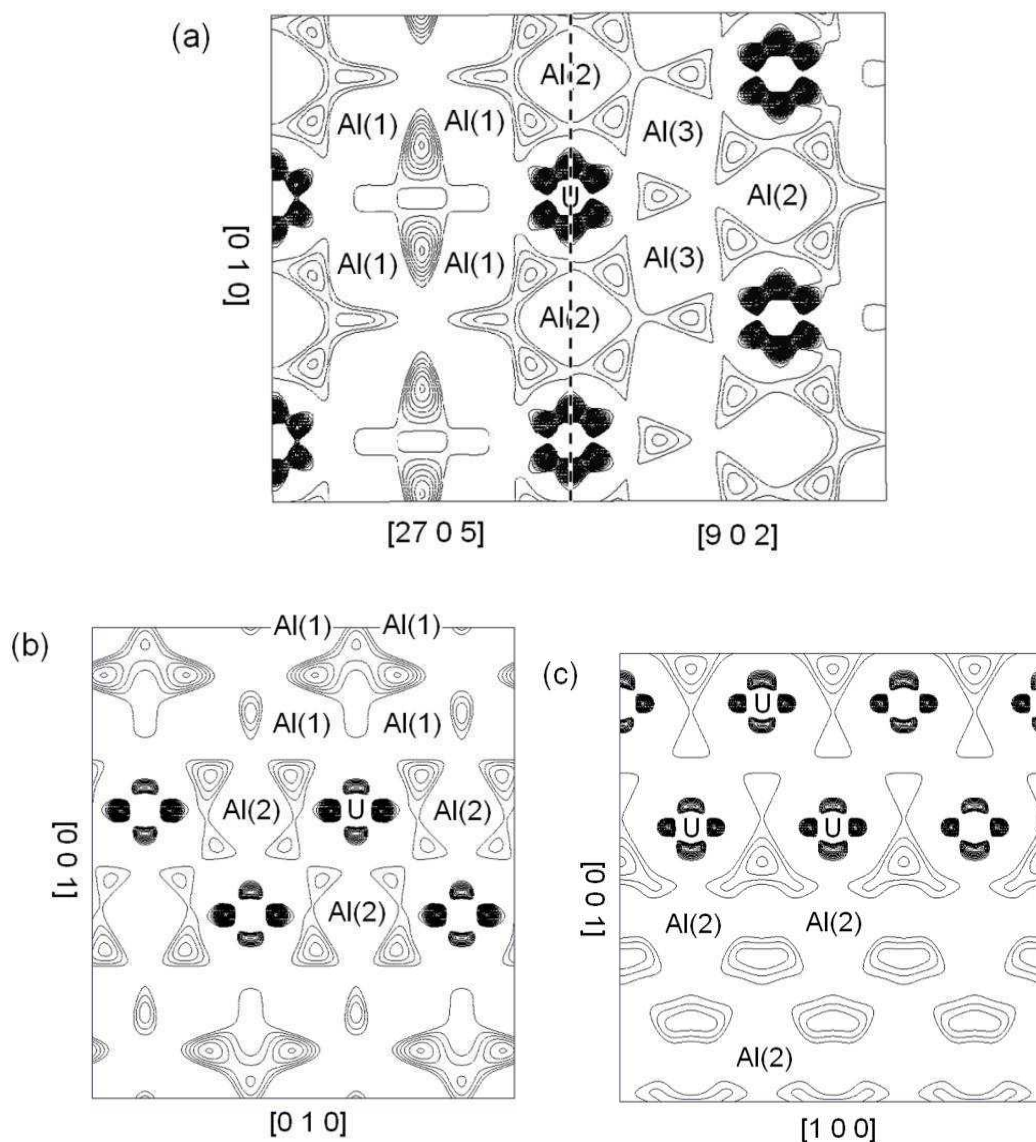


Figura 4.11. Gráfico BCD sobre planos específicos de UAl_4 : (a) $(\bar{5} 0 27)$ y $(\bar{2} 0 9)$; (b) (100) ; (c) (010) . Las líneas de nivel se graficaron desde 1×10^{-3} a 40×10^{-3} electrones/ \AA^3 con un intervalo de 1×10^{-3} .

Aunque un gráfico BCD puede revelar información valiosa sobre regiones del espacio que poseen enlace covalente, la naturaleza de unión de los sólidos se ilustra mejor mediante un análisis de la densidad de estados parcial (PDOS) [121]. En las Figuras 4.12(a) y (b) se muestran los gráficos de PDOS proyectados en el sitio para las estructuras NM y AF(I) de UAl₄. Sólo presentamos las contribuciones que provienen de los estados U 6d, U 5f y Al 3p (para los tres sitios inequivalentes) ya que son las relevantes para nuestra discusión.

Los picos bien definidos en la Figura 4.12(a) revelan una estructura ordenada. Los estados con energía de hasta 7.2 eV son principalmente de carácter U 6d y Al 3p y aquellos por encima de esta energía pertenecen principalmente a las bandas electrónicas U 5f. Es evidente una hibridización fuerte entre los estados U 6d y Al 3p en todo el rango de energías. Por encima de 7.2 eV las bandas Al 3p también participan en la hibridización con los electrones 5f, y contribuyen por lo tanto a su deslocalización. Los estados en el nivel de Fermi son principalmente los derivados de los estados U 5f, con una pequeña contribución de los estados U 6d y Al 3p.

Cuando incluimos polarización de espín en la estructura AF(I), el desdoblamiento de espín aparece en todas las bandas (ver Figura 4.12(b)). Debido a la hibridización con los estados Al 3p, el ancho de banda de los electrones 6d y 5f en la estructura NM ahora se divide en tres sub-bandas proyectadas, dos de las cuales ocupan la primera banda y la tercera apareciendo a mayores energías. La población de los estados d y f del uranio es asimétrica, pero esa asimetría es débil en el primer caso, mientras que es fuerte en el segundo. La sub-banda de espín mayoritario de U 5f por debajo de la energía de Fermi está casi completamente ocupada y su ancho de banda indica que los electrones 5f están tan deslocalizados como los electrones d de U y los p de Al. Mientras, los electrones de espín minoritario U 5f están casi completamente excluidos de los sitios de U. El resultado de esta exclusión localizada en el espacio es una región de magnetización igualmente localizada. Tenemos entonces momentos magnéticos completamente localizados en el espacio, compuestos por electrones completamente itinerantes. Este comportamiento no rígido de la densidad de estados parcial de los U 5f es un ejemplo del magnetismo covalente de Kübler [122].

En la Figura 4.13 se muestra cómo el acoplamiento antiferromagnético entre átomos de U adyacentes está intermediado por los estados p de sus primeros vecinos Al1 y segundos vecinos Al2. También se revierte la población asimétrica de los estados p en los átomos de Al [123].

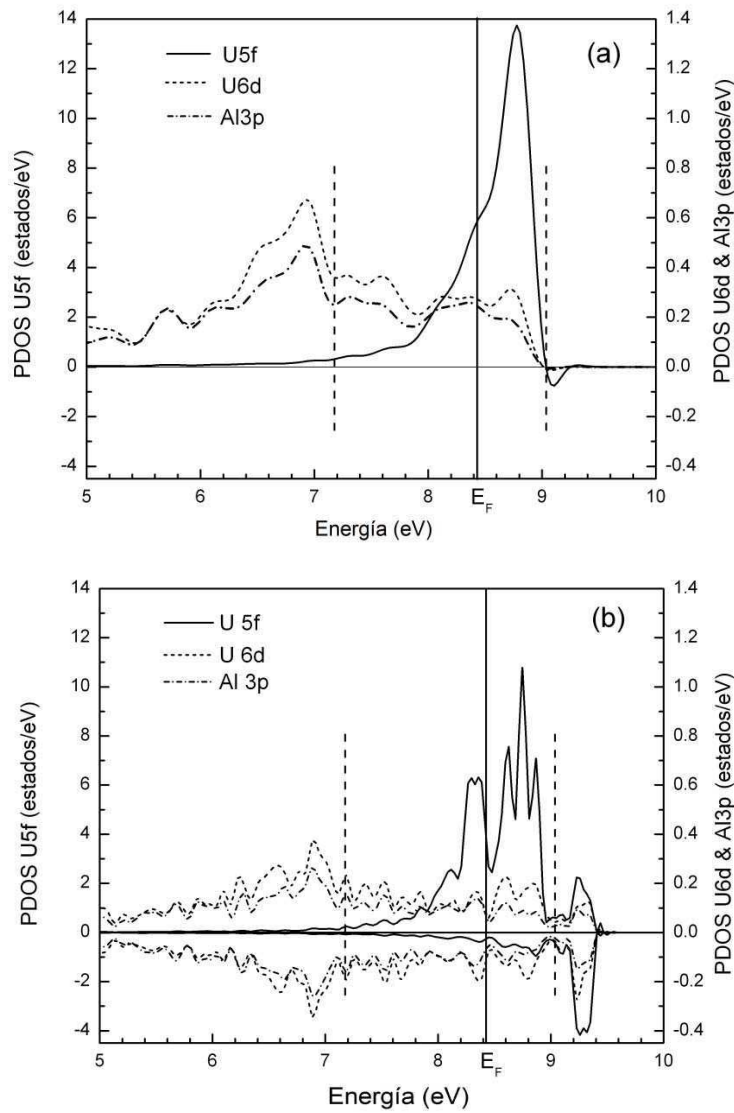


Figura 4.12. DOS proyectado en el sitio calculado en los sitios de U y Al en las estructuras de UAl_4 no-magnética NM (a) y antiferromagnética AF(I) (b). El nivel de Fermi se marcó con una línea vertical sólida.

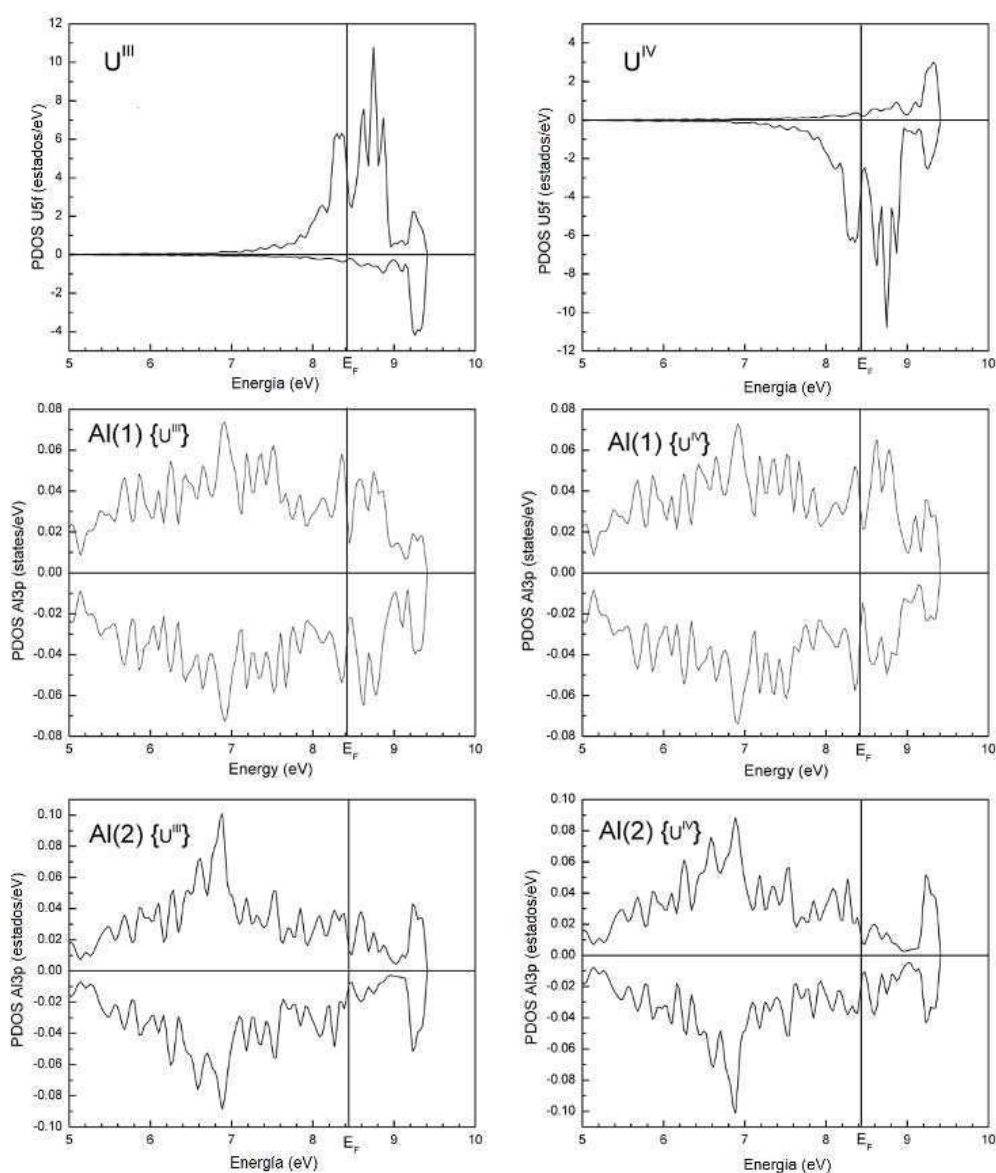


Figura 4.13. DOS proyectada en sitios de U y de Al que muestra cómo el acoplamiento antiferromagnético entre átomos U^{III} y U^{IV} está intermediado por los estados p de Al1 y Al2.

4.3.3. Anisotropía magnética

Encontramos mediciones previas de las propiedades magnéticas y electrónicas de NpAl₄, isomorfo con UAl₄, que muestran que se trata de un antiferromagneto con una estructura magnética que no es simple, aunque el eje de magnetización

fácil podría encontrarse a lo largo de la dirección [010] [29]. Este comportamiento magnético puede asociarse con magnetos no-colineales, que poseen direcciones de magnetización diversas a lo largo de un eje de cuantización global y que existen en cristales elementales con estructuras coherentes helicoidales, espiraladas, triangulares y oblicuas así como también en compuestos [124]. Sumando esto a los antecedentes presentados en el Capítulo 1 sobre el comportamiento magnético de UAl_4 , investigamos la posibilidad de un estado magnético no-colineal de menor energía. Realizamos los cálculos partiendo de la celda primitiva de estructura magnética tipo AF(I), restringiendo sus parámetros de celda y coordenadas atómicas (Tabla 4.5), permitiendo sólo que relajen los momentos magnéticos. Inicialmente, todos los cálculos tuvieron como punto de partida el acoplamiento antiferromagnético entre U^I y U^{II} alineado en dirección z , mientras que el acoplamiento antiferromagnético entre U^{III} y U^{IV} se encontraba en cualquier posición en un cono alrededor del eje z (ver la Figura 4.9 para la identificación de los átomos de uranio). Variamos el ángulo de apertura del cono de 0° a 90° .

Los cálculos convergieron a una solución casi colineal con energía un poco mayor que la del arreglo original colineal con espines en la dirección z . Se obtuvo también ese resultado cuando los puntos de partida fueron estructuras con espín en espiral con momento magnético total nulo. En conclusión, no hay razón para suponer una estructura de espines no-colineales para describir el estado fundamental de UAl_4 .

Excluida la posibilidad de magnetismo no-colineal, el paso siguiente fue considerar el efecto de acoplamiento espín-órbita en los momentos magnéticos de los átomos de uranio en la configuración AF(I) de UAl_4 . Esta estructura magnética se puede ver como una secuencia de planos $(0\bar{1}1)$ acoplados AF (Figura 4.14) pero el ángulo entre los espines de U y los ejes del cristal era desconocido para nosotros inicialmente.

Comenzamos el estudio del eje de magnetización fácil de UAl_4 estimando la anisotropía magnética. Con este objetivo, calculamos la energía total para tres orientaciones distintas del momento magnético, a lo largo de los ejes $\mathbf{a}(x)$, $\mathbf{b}(y)$, y $\mathbf{c}(z)$ de la estructura AF(I) de UAl_4 que se muestra en la Tabla 4.7. Los cálculos de

energía total llevaron a la conclusión que los ejes de fácil y difícil magnetización están orientados a lo largo de los ejes b y a , respectivamente. Por lo tanto, la energía de magnetización anisotrópica, E_{anis} , se calculó como la diferencia entre las energías totales para cada orientación y aquella que corresponde al eje de magnetización fácil. Mostramos estos resultados en la Tabla 4.7. Podemos notar que E_{anis} en el plano a - b (001) es sustancialmente mayor que E_{anis} en el plano b - c (100), lo que significa que b - c (100) es el plano de fácil magnetización.

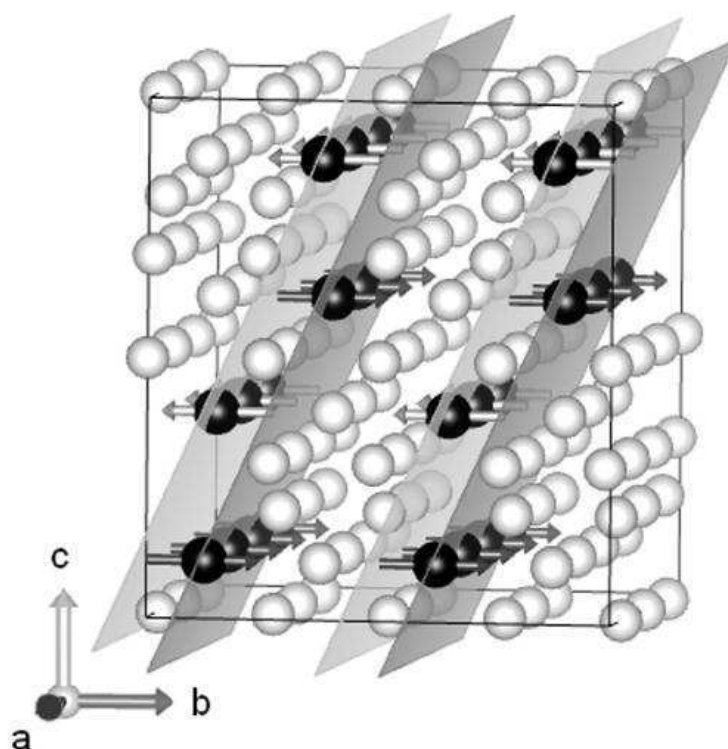


Figura 4.14. Estructura cristalina (en el gráfico se muestran seis celdas unidad) y ordenamiento magnético predicho en el estado fundamental AF de UAl_4 (las flechas muestran las orientaciones de espín). Los planos están presentados con un sombreado diferente en cada conjunto de planos $(0\bar{1}1)$ con acoplamiento antiferromagnético.

Los momentos magnéticos de espín, orbital y total de los átomos de U se muestran también en la Tabla 4.7 para las tres direcciones fijas de magnetización de espín. En todos los casos, los momentos magnéticos de espín M_s y orbital M_l

son casi anti-paralelos entre sí. Como el módulo de M_l excede a M_s , el ángulo entre el momento magnético total resultante M_J y M_s es levemente menor que π rad. (180°). En el caso experimentalmente relevante, el momento de espín M_s se encuentra alineado con el eje fácil b , el módulo del momento magnético total M_J es $0.293\mu_B$ y el ángulo entre M_J y el eje b es 2.75 rad (157.1°). El hecho de que las direcciones de los dos momentos atómicos sean opuestas es bastante común en los compuestos de U y sería consistente con la ley de Hund para la capa 5f menos que semi-llena, del átomo U [125]. Lamentablemente, no hay mediciones de difracción de neutrones de UAl_4 que puedan ser usadas para estimar su estructura magnética y el momento magnético de los átomos de uranio a baja temperatura.

Tabla 4.7. Energía total, energía magnética anisotrópica y momentos magnéticos de espín (M_S), orbital (M_l), y total ($M_J = M_S + M_l$) de los átomos U calculados para tres direcciones fijas de magnetización de espín: eje a [100], eje b [010] y eje c [001].

| Átomo | M_S | | | M_l | | | M_J | | |
|---|--------|--------|--|--------|--------|--|--------|--------|--------|
| | x | y | z | x | y | z | x | y | z |
| M_S // eje a [100] | | | E_{total} (eV)=-119.7660 | | | E_{anis} (eV)=0.1046 | | | |
| U ^I | 2.156 | 0 | 0 | -2.107 | 0.039 | 0 | 0.049 | 0.039 | 0 |
| U ^{II} | -2.156 | 0 | 0 | 2.106 | -0.039 | 0 | -0.050 | -0.039 | 0 |
| U ^{III} | 2.156 | 0 | 0 | -2.107 | 0.039 | 0 | 0.049 | 0.039 | 0 |
| U ^{IV} | -2.156 | 0 | 0 | 2.107 | -0.039 | 0 | -0.049 | -0.039 | 0 |
| M_S // eje b [010] | | | E_{total} (eV)=-119.8706 | | | E_{anis} (eV)=0 | | | |
| U ^I | 0 | 2.211 | 0 | 0.096 | -2.482 | 0.054 | 0.096 | -0.271 | 0.054 |
| U ^{II} | 0 | -2.211 | 0 | -0.097 | 2.482 | -0.054 | -0.097 | 0.271 | -0.054 |
| U ^{III} | 0 | 2.211 | 0 | 0.096 | -2.482 | 0.054 | 0.096 | -0.271 | 0.054 |
| U ^{IV} | 0 | -2.211 | 0 | -0.096 | 2.482 | -0.054 | -0.096 | 0.271 | -0.054 |

| | $M_S // \text{eje } c [001]$ | | $E_{\text{total}} \text{ (eV)} = -119.8333$ | | | | $E_{\text{anis}} \text{ (eV)} = 0.0373$ | | |
|-----------|------------------------------|---|---|--------|--------|--------|---|--------|--------|
| U^I | 0 | 0 | 2.175 | 0.044 | 0.096 | -2.319 | 0.044 | 0.096 | -0.144 |
| U^{II} | 0 | 0 | -2.175 | -0.044 | -0.096 | 2.319 | -0.044 | -0.096 | 0.144 |
| U^{III} | 0 | 0 | 2.175 | 0.044 | 0.096 | -2.319 | 0.044 | 0.096 | -0.144 |
| U^{IV} | 0 | 0 | -2.175 | -0.044 | -0.096 | 2.319 | -0.044 | -0.096 | 0.144 |

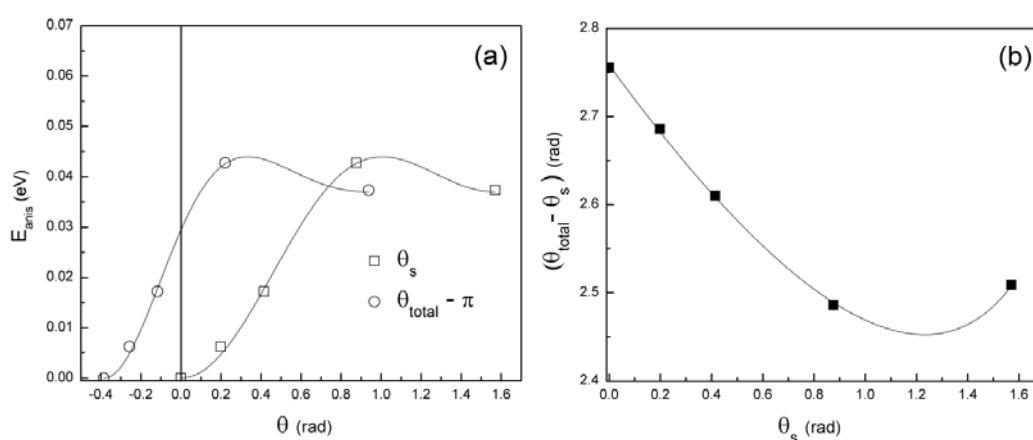


Figura 4.15. (a) Energía de anisotropía magnética vs el ángulo θ entre el eje b y el espín (cuadrados) y la magnetización total (círculos) en el plano b - c . La línea sólida representa el ajuste de la ecuación $E_{\text{anis}} = K_2 \sin^2(\theta_s) + K_4 \sin^4(\theta_s)$. Usamos $\theta_{\text{total}} - \pi$ en lugar de θ_{total} por claridad. (b) El ángulo $(\theta_{\text{total}} - \theta_s)$ entre el espín y la magnetización total en función del ángulo θ entre el eje b y el momento de espín.

Cabe destacar que los resultados presentados hasta aquí no excluyen la posibilidad de un arreglo de espines colineales de menor energía confinados en una dirección distinta a los ejes de alta simetría. Para evaluar esa posibilidad, calculamos la energía total rotando la magnetización en el plano b - c (100). En la Figura 4.15(a) mostramos la variación en la energía de anisotropía magnética (E_{anis}) con el ángulo entre los momentos magnéticos y el eje b , tanto para magnetización de espín como total. El momento magnético total resultante forma un ángulo θ_{total} con el eje b cuando el momento magnético de espín está alineado

en un ángulo θ_s . El ángulo $(\theta_{\text{total}} - \theta_s)$ entre M_J y M_s decrece cuando el momento M_s se acerca al eje c , con un valor mínimo de alrededor de 2.44 rad (140°) (ver Figura 4.15(b)). No encontramos mínimos adicionales en el plano $\mathbf{b-c}$ (100).

En la Figura 4.15(a) se puede observar un máximo en E_{anis} para θ_s alrededor de 1.05 rad (60°). E_{anis} puede modelarse según [126] por la ecuación:

$$E_{\text{anis}} = K_2 \sin^2(\theta_s) + K_4 \sin^4(\theta_s) \quad (4.3)$$

Las constantes de anisotropía magnética de segundo y cuarto orden (K_2 y K_4) se pueden obtener ajustando la dependencia angular de la energía de anisotropía magnética mediante esta función bicuadrática. Esta estimación arroja para K_2 un valor de 0.123 eV y -0.086 eV para K_4 . Este valor especialmente grande de K_4 podría ser la razón de la fuerte reducción de E_{anis} en el plano $\mathbf{b-c}$ (100). El máximo obtenido en E_{anis} puede entenderse originado por la competencia de las constantes mencionadas.

Para magnetos de baja simetría (ortorrómbica, monoclinica y triclinica), la constante de anisotropía magnética de menor orden depende también del ángulo azimutal φ alrededor del eje magnético fácil [127]:

$$E_{\text{anis}} = [K_2' + K_2'' \cos 2\varphi] \sin^2(\theta_s) + K_4 \sin^4(\theta_s) \quad (4.4)$$

Con $K_2 = K_2' + K_2''$ si $\varphi=0$. Las constantes K_2' y K_2'' pueden estimarse tomando el valor de E_{anis} para el eje \mathbf{a} ($\varphi = \pi/2$) de la Tabla 4.7. Obtenemos $K_2' = 0.157$ eV y $K_2'' = -0.034$ eV. Para validar nuestra expresión de la energía de anisotropía, la calculamos a lo largo de la dirección [111] y la comparamos con el valor que surge del cálculo DFT, la discrepancia es de alrededor del 3%. Este resultado nos permite proponer al eje \mathbf{b} como el eje de magnetización fácil en la estructura UAl_4 antiferromagnética (ver orientación de los ejes en Figura 4.14).

4.4. Conclusiones parciales

Aunque el impacto de la inclusión del acoplamiento espín-órbita (SOC) sobre las energías de formación de los compuestos es significativo, el acuerdo con los datos experimentales es aún pobre. En nuestra opinión, las energías de formación de los compuestos se ven fuertemente afectadas por el valor de la energía total calculada para $\alpha(U)$ y sobre la cual hay que investigar la anomalía observada con la violación a la tercera ley de Hund cuando se incluye el SOC. A pesar de estas discrepancias los resultados obtenidos proporcionan una visión de las características cohesivas relacionadas con efectos magnéticos a lo largo de la serie de compuestos UAl_n .

Investigamos en este capítulo la estructura cristalina del UAl_4 ortorrómbico incluyendo SOC. Energéticamente resultó preferencial una estructura de capas $(0\bar{1}1)$ antiferromagnética con espines alineados en la dirección $[010]$. Mostramos que el agregado de SOC tuvo un efecto significativo de congelamiento en los momentos de espín e introdujo una fuerte anisotropía magnética estabilizando la polarización $[010]$ sobre la polarización $[001]$. El volumen de equilibrio calculado difiere sólo en un 0.7% respecto del valor experimental; sin embargo, las relaciones axiales c/a y c/b aparecen sobreestimadas en un 1.5%. El análisis de la densidad de estados y densidad de carga de enlace BCD muestran que el mecanismo de enlace consiste primariamente en una mezcla de bandas entre los estados U 5f y Al 3p. La población de estados f de uranio resulta altamente asimétrica, lo que produce momentos magnéticos completamente localizados compuestos por electrones enteramente itinerantes. El acoplamiento antiferromagnético entre átomos de U adyacentes está mediado por estados p de sus átomos de Al vecinos.

Capítulo 5

Defectos puntuales en el compuesto UAl_4

En cuanto a la formación de UAl_4 en el proceso de interdifusión, el estudio de su estructura de defectos puntuales es fundamental. Como se discutió en el Capítulo 1, existe controversia alrededor de este tema y no hay hasta el momento investigaciones teóricas ni experimentales sobre las energías de formación o concentraciones de defectos puntuales en este compuesto.

Con el objetivo de realizar aportes en este sentido, evaluamos la formación de monovacancias y antisitios como defectos puntuales en el compuesto UAl_4 calculando sus entalpías de formación. Así como fue calculada la energía de formación del compuesto estequiométrico UAl_4 en el Capítulo 4, la energía de formación del compuesto fuera de la estequiometría y que contiene defectos puntuales se puede calcular utilizando métodos de química cuántica computacional basados en la DFT. Los cálculos se realizaron en superceldas que contienen un defecto, ya sea una vacancia o un antisitio, relajando la estructura iónica alrededor del defecto. Se consideraron los tres sitios diferentes para los átomos de Al y un sitio para los átomos de U.

A partir de las energías de formación de los defectos puntuales calculadas por primeros principios, y utilizando un modelo estadístico-termodinámico de cuatro subredes [128, 129], pudimos predecir las concentraciones de defectos en equilibrio. Presentamos un análisis de las concentraciones de defectos en función

de la temperatura y la desviación de la estequiometría.

Además, analizamos la relajación iónica y electrónica de las estructuras alrededor del sitio del defecto mediante la modificación de las distancias de enlace y mapas de densidad de estados electrónica y de densidad de carga.

Finalmente, la estimación de las energías de formación de los defectos puntuales en UAl_4 nos permitió modificar su modelado en la base de datos de Thermo-Calc considerando ahora antisitios y vacancias en la subred de uranio, y antisitios en las de aluminio. Utilizando esta nueva descripción re-calculamos el diagrama de fases en el sistema U-Al y discutimos los resultados obtenidos.

5.1. Simulación atomística de defectos puntuales. Detalles computacionales

Para determinar las energías de formación del compuesto UAl_4 conteniendo un defecto puntual (ΔE_f^d) se utilizaron superceldas de 80 átomos ($2 \times 2 \times 1$ celdas unitarias) y de 120 átomos ($3 \times 2 \times 1$ celdas unitarias) con un único defecto puntual (vacancia o antisitio) por supercelda. Las condiciones del cálculo *ab initio* son similares a las utilizadas para calcular el cristal perfecto de UAl_4 en el Capítulo 4. Para la construcción de las superceldas utilizamos los parámetros de red, las posiciones iónicas y los momentos magnéticos de la estructura magnética más estable ya determinados para la celda unitaria. El acoplamiento espín-órbita (SOC) no fue incluido durante estos cálculos. Dado el aumento de las dimensiones reticulares de la supercelda respecto de la celda unitaria, los cálculos se realizaron con precisión similar utilizando una grilla de k-points de $3 \times 3 \times 3$.

Con el fin de tener en cuenta los efectos de las relajaciones atómicas locales alrededor de los defectos puntuales, sólo se permitió relajar las coordenadas internas de las posiciones atómicas dentro de la supercelda, pero la estructura se mantuvo ortorrómbica sin cambios en volumen y forma. La contribución del término de presión-volumen en la entalpía de formación es muy pequeña a presión

normal [128, 129], por lo que en adelante despreciaremos este efecto y consideraremos que las entalpías de formación son equivalentes a las energías de formación.

5.2. Termodinámica de defectos puntuales. Modelo estadístico-termodinámico

Consideramos para UAl_4 ordenado un modelo de cuatro subredes, según corresponde a los sitios de red definidos para la estructura oI20 del compuesto: una para los átomos de uranio y tres para los átomos de aluminio, teniendo en cuenta las distintas posiciones de Wyckoff mencionadas en el capítulo pasado: 4e en el caso de U y 8h, 4e y 4b en el de Al.

Entonces, tenemos las subredes: $U, Al1, Al2$ y $Al3$ con N^r sitios cada una. A su vez, los sitios en cada subred pueden ser ocupados por una de tres especies: uranio, aluminio o vacancias (VA). Los sitios de la red son N en total y para cada subred tenemos una cantidad de sitios dada por:

$$N^U = N^{Al2} = N^{Al3} = N/5 \text{ y } N^{Al1} = 2N/5 \quad (5.1)$$

Los defectos posibles son: ausencia del átomo de la subred o vacancias, y sitios ocupados por átomos que no son los correspondientes a la subred, llamados de antiestructura o antisitios. La notación que utilizamos denomina E^r a un sitio de la subred ocupada originalmente por un átomo r , que está ahora ocupado por la especie E (U, Al o VA). Así, los defectos son ocho: VA^U, VA^{Al1}, VA^{Al2} y VA^{Al3} ; Al^U, U^{Al1}, U^{Al2} y U^{Al3} .

Indicamos con n_i^r la cantidad de partículas (átomos o vacancias) de la especie i en la subred r ($r = U; Al1; Al2; Al3; i = U; Al; VA$). Para el desarrollo que sigue, consideramos el ensamble canónico, con lo cual la cantidad de átomos de U y de Al está fija y es $n_U = n_U^U + n_U^{Al1} + n_U^{Al2} + n_U^{Al3}$ y $n_{Al} = n_{Al}^U + n_{Al}^{Al1} + n_{Al}^{Al2} + n_{Al}^{Al3}$, mientras que el número de vacancias $n_{VA} = n_{VA}^U + n_{VA}^{Al1} + n_{VA}^{Al2} + n_{VA}^{Al3}$ es

variable. Por lo tanto el número total de sitios de la red $N = N_{at} + n_{VA}$ varía, aunque manteniendo constante la relación N_r/N .

En cada una de las cuatro subredes r de la aleación hay una única especie atómica i , entre las tres distintas, que le es propia a esa subred, el resto de las partículas ocupando sitios en dicha subred serán defectos. A estos últimos los designaremos con el subíndice d , y será una vacancia si $i = VA$ o un antisitio si $i \neq VA \neq r$. Cuando una partícula ocupa un sitio de su propia subred, lo indicamos con $i \neq d$.

La distribución en las subredes de los componentes de la aleación puede describirse en términos de doce concentraciones de sitio $c_i^r = n_i^r/N^r$, pero como el número de sitios de la red puede variar en presencia de vacancias, es más conveniente usar concentraciones atómicas. Estas se definen con respecto al número de átomos total $N_{at} = n_U + n_{Al}$ como $x_i^r = n_i^r/N_{at}$. Tenemos entonces doce concentraciones atómicas: $x_U^U, x_{Al}^U, x_{VA}^U, x_U^{Al1}, x_{Al}^{Al1}, x_{VA}^{Al1}, x_U^{Al2}, x_{Al}^{Al2}, x_{VA}^{Al2}, x_U^{Al3}, x_{Al}^{Al3}$ y x_V^{Al3} , de las cuales ocho corresponden a defectos puntuales.

La relación entre ambas concentraciones es:

$$c_i^r = \frac{x_i^r}{(1 + x_{VA})N_r/N}, \quad (5.2)$$

$$x_i^r = \frac{N_r}{N} \frac{c_i^r}{\left(1 - \sum_r \frac{N_r}{N} c_{VA}^r\right)} \quad (5.3)$$

donde hemos introducido la concentración atómica de vacancias definida por:

$$x_{VA} = n_V/N_{at} = \sum_r x_{VA}^r \quad (5.4)$$

Utilizando estas variables pueden intercambiarse el número de sitios con el número de átomos como:

$$N = (1 + x_{VA})N_{at}, \quad (5.5)$$

$$N_{at} = N \left(1 - \sum_r \frac{N_r}{N} c_{VA}^r \right) \quad (5.6)$$

con $i = U; Al; VA$; $r = U; Al2; Al2; Al3$.

Las doce concentraciones atómicas deben satisfacer seis restricciones:

- La suma de concentraciones en cada una de las cuatro subredes debe cumplir:

$$\sum_i x_i^r = \frac{N^r}{N} (1 + x_{VA}) \text{ con } i = U; Al; VA; r = U; Al1; Al2; Al3 \quad (5.7)$$

- Las concentraciones atómicas x_U y x_{Al} están fijas y dadas por:

$$x_U = x_U^U + x_U^{Al1} + x_U^{Al2} + x_U^{Al3} \quad (5.8)$$

$$x_{Al} = x_{Al}^U + x_{Al}^{Al1} + x_{Al}^{Al2} + x_{Al}^{Al3} \quad (5.9)$$

Si el compuesto tiene una concentración atómica fija pero no estequiométrica, podemos escribirlo como $U_{1/5-\delta}Al_{4/5+\delta}$ o sea reescribir (5.8) y (5.9) como:

$$x_{Al} = 4/5 + \delta \quad (5.10a)$$

$$x_U = 1/5 - \delta \quad (5.10b)$$

5.2.1. Energía libre

De las doce concentraciones atómicas hay ocho, como ya mencionamos, que corresponden a concentraciones de defectos: cuatro antisitios ($x_{Al}^U, x_U^{Al1}, x_U^{Al2}$ y x_U^{Al3}) y cuatro vacancias ($x_{VA}^U, x_{VA}^{Al1}, x_{VA}^{Al2}$ y x_{VA}^{Al3}). El objetivo que nos propusimos fue encontrar cómo se comporta cada una de ellas en función de la temperatura y de la desviación de la estequiometría δ [128, 129]: $x_d^r = x_d^r(T, \delta)$.

Para ello, realizamos un análisis termodinámico del problema, partiendo de que el estado de equilibrio a T y P de un sistema se determina por el mínimo de la energía libre G, o de ΔG_f referido a un estado de referencia y por átomo:

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_{conf} \quad (5.11)$$

Utilizando el modelo de Wagner-Schottky [59], la entalpía de formación por átomo de la aleación UAl_4 con defectos puede escribirse como una función lineal de las concentraciones de los defectos puntuales:

$$\Delta H_{UAl_4}^d = \Delta H_{UAl_4}^0 + \sum_{i,r} H_i^r x_i^r, \quad (5.12)$$

con $\Delta H_{UAl_4}^0$ la entalpía de formación del compuesto UAl_4 perfecto sin defectos y H_i^r es la entalpía de formación del defecto. Estas entalpías serán obtenidas a partir del cálculo por primeros principios. Además:

$$H_U^U = H_{Al}^{Al_1} = H_{Al}^{Al_2} = H_{Al}^{Al_3} = 0 \quad (5.13)$$

Si $\Delta H_{UAl_4}^0$ es la entalpía de formación del cristal sin defectos por átomo, podemos escribir la entalpía del cristal con defectos como:

$$\Delta H_f = N_{at} \Delta H_{UAl_4}^0 + N_{at} \sum_r \sum_i H_i^r x_i^r \quad (5.14)$$

Si además se tiene la precaución de tomar como estado de referencia al cristal sin defectos, se puede escribir:

$$\Delta H_f = N_{at} \sum_r \sum_i H_i^r x_i^r \quad (5.15)$$

La entalpía del sistema se describe más claramente a partir de las concentraciones atómicas x_i^r , pero para describir la entropía resulta más directo trabajar en términos de las concentraciones por sitio c_i^r . Esta última dependencia es la que elegimos para resolver las ecuaciones termodinámicas del sistema.

Así, (5.15) se puede reescribir como:

$$\Delta H_f = N \sum_r \sum_i H_i^r \frac{N_r}{N} c_i^r \quad (5.16)$$

Por otro lado, la entropía configuracional por átomo se calcula suponiendo una distribución al azar de los defectos puntuales, usando la aproximación de campo medio [Apéndice A]:

$$\Delta S_{conf} = -Nk_B \sum_r \sum_i \frac{N_r}{N} c_i^r \ln(c_i^r) \quad (5.17)$$

Y reescribiendo en términos de concentraciones atómicas:

$$\begin{aligned} \Delta S_{conf} &= -k_B \left\{ \sum_{i,r} x_i^r \ln(x_i^r) - \sum_r \frac{N_r}{N} (1 + x_{VA}) \ln \left(\frac{N_r}{N} (1 + x_{VA}) \right) \right\} \\ &= -k_B \left\{ \sum_{i,r} x_i^r \ln(x_i^r) - \frac{3}{5} (1 + x_{VA}) \ln \left(\frac{1}{5} (1 + x_{VA}) \right) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{2}{5} (1 + x_{VA}) \ln \left(\frac{2}{5} (1 + x_{VA}) \right) \right\} \end{aligned} \quad (5.18)$$

La energía libre del sistema que expresada como:

$$\Delta G_f = N \left[\sum_r \sum_i H_i^r \frac{N_r}{N} c_i^r + k_B T \sum_r \sum_i \frac{N_r}{N} c_i^r \ln(c_i^r) \right] \quad (5.19)$$

O, en términos de las concentraciones atómicas:

$$\Delta G_f = N_{at} \left[\sum_r \sum_i H_i^r x_i^r + \right.$$

$$+k_B T \sum_r \left(\sum_i x_i^r \ln(x_i^r) - \frac{N_r}{N} (1 + x_{VA}) \ln \left(\frac{N_r}{N} (1 + x_{VA}) \right) \right) \quad (5.20)$$

5.2.2. Concentraciones en el equilibrio

Las concentraciones de todos los defectos puntuales en el equilibrio termodinámico pueden encontrarse minimizando la energía libre de Gibbs. Derivando la energía libre con respecto a las doce incógnitas, e introduciendo cinco multiplicadores de Lagrange correspondientes a las restricciones (5.7) y (5.10) [Apéndice B], obtenemos las doce ecuaciones que relacionan las concentraciones atómicas de equilibrio y nos permiten encontrar $x_d^r(T, \delta)$ a partir de las entalpías de formación de los defectos $H_{Al}^U, H_U^{Al1}, H_U^{Al2}, H_U^{Al3}$ y $H_{VA}^U, H_{VA}^{Al1}, H_{VA}^{Al2}, H_{VA}^{Al3}$ ($\beta = 1/k_B T$):

$$\frac{5^5 x_{VA}^U (x_{VA}^{Al1})^2 x_{VA}^{Al2} x_{VA}^{Al3}}{2^2 (1 + x_{VA})^5} = \exp \left(-\beta (H_{VA}^U + 2H_{VA}^{Al1} + H_{VA}^{Al2} + H_{VA}^{Al3}) \right) \quad (5.21a)$$

$$\frac{x_{VA}^U x_U^{Al1}}{x_{VA}^{Al1} x_U} = \exp \left(-\beta (H_{VA}^U + H_U^{Al1} - H_{VA}^{Al1}) \right) \quad (5.21b)$$

$$\frac{x_{VA}^U x_U^{Al2}}{x_{VA}^{Al2} x_U} = \exp \left(-\beta (H_{VA}^U + H_U^{Al2} - H_{VA}^{Al2}) \right) \quad (5.21c)$$

$$\frac{x_{VA}^U x_U^{Al3}}{x_{VA}^{Al3} x_U} = \exp \left(-\beta (H_{VA}^U + H_U^{Al3} - H_{VA}^{Al3}) \right) \quad (5.21d)$$

$$\frac{x_{VA}^{Al1} x_{Al}^U}{x_{VA}^U x_{Al}^{Al1}} = \exp \left(-\beta (H_{VA}^{Al1} + H_{Al}^U - H_{VA}^U) \right) \quad (5.21e)$$

$$\frac{x_{VA}^{Al2} x_{Al}^U}{x_{VA}^U x_{Al}^{Al2}} = \exp \left(-\beta (H_{VA}^{Al2} + H_{Al}^U - H_{VA}^U) \right) \quad (5.21f)$$

$$\frac{x_{VA}^{Al3} x_{Al}^U}{x_{VA}^U x_{Al}^{Al3}} = \exp \left(-\beta (H_{VA}^{Al3} + H_{Al}^U - H_{VA}^U) \right) \quad (5.21g)$$

$$\delta = x_{Al}^U - x_U^{Al1} - x_U^{Al2} - x_U^{Al3} + \frac{1}{5} (4x_{VA}^U - x_{VA}^{Al1} - x_{VA}^{Al2} - x_{VA}^{Al3}) \quad (5.21h)$$

$$x_U^U = \frac{1}{5} (1 - 4x_{VA}^U + x_{VA}^{Al1} + x_{VA}^{Al2} + x_{VA}^{Al3}) - x_{Al}^U \quad (5.21i)$$

$$x_{Al}^{Al1} = \frac{2}{5} \left(1 + x_{VA}^U - \frac{3}{2} x_{VA}^{Al1} + x_{VA}^{Al2} + x_{VA}^{Al3} \right) - x_U^{Al1} \quad (5.21j)$$

$$x_{Al}^{Al2} = \frac{1}{5} \left(1 + x_{VA}^U + x_{VA}^{Al1} - 4x_{VA}^{Al2} + x_{VA}^{Al3} \right) - x_U^{Al2} \quad (5.21k)$$

$$x_{Al}^{Al3} = \frac{1}{5} \left(1 + x_{VA}^U + x_{VA}^{Al1} + x_{VA}^{Al2} - 4x_{VA}^{Al3} \right) - x_U^{Al3} \quad (5.21l)$$

La ecuación (5.21h) se obtiene a partir de (5.7), (5.8) y (5.9). Las concentraciones x_U^U , x_{Al}^{Al1} , x_{Al}^{Al2} y x_{Al}^{Al3} , que no son concentraciones de defectos, se obtienen en términos de las de defectos usando (5.7).

Si se conoce una estimación de las entalpías de formación de los defectos puntuales entonces, resolviendo numéricamente el conjunto de ecuaciones (5.21), obtenemos las concentraciones de defectos en equilibrio para UAl₄ a una dada temperatura y concentración de x_{Al} . [Apéndice B]

5.3. Estructura de defectos

5.3.1. Formación de defectos puntuales

A T=0 K, la estructura de defectos puntuales de un compuesto ordenado sólo está gobernada por la entalpía, y los defectos puntuales estables se denominan defectos constitucionales.

Como ya mencionamos, el efecto de la presión en las entalpías de formación de defectos es pequeño por lo que despreciamos este efecto y consideramos que las entalpías de formación son equivalentes a las energías de formación de defectos.

Para obtener las energías o entalpías formación por átomo de un compuesto genérico con m átomos de uranio y n de aluminio U_mAl_n que contiene uno de los posibles defectos puntuales constitucionales utilizamos las energías totales de cálculos de primeros principios con polarización de espín en las superceldas de 80 y 120 átomos con un único defecto:

$$\Delta H_f(U_m Al_n) = \frac{H_T(U_m Al_n) - mH_T(U) - nH_T(Al)}{m + n} \quad (5.22)$$

Los estados de referencia son uranio puro en la estructura oC4 y aluminio puro en la estructura cúbica cF4.

Utilizando la ecuación (5.12), podemos encontrar las H_d^r partiendo de las entalpías de formación del cristal estequiométrico y la del cristal con defectos correspondiente:

$$H_d^r = \frac{\Delta H_f(U_m Al_n) - \Delta H_f(UAl_4)}{x_d} \quad (5.23)$$

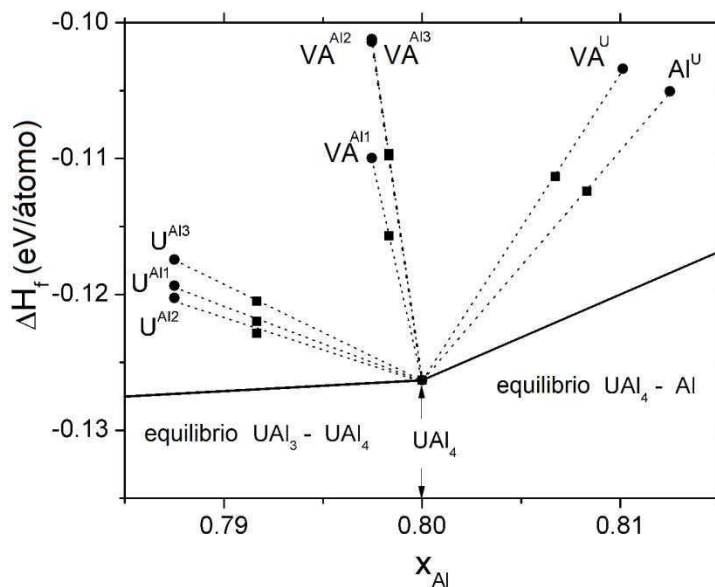


Figura 5.1. Entalpías de formación por átomo de UAl_4 en las superceldas $2 \times 2 \times 1$ (●) y $3 \times 2 \times 1$ (■) con un único defecto. Los estados de referencia son los elementos puros: U en la estructura ortorrómbica oC4 y Al en la estructura cúbica cF4.

En la Figura 5.1 graficamos las entalpías de formación calculadas para aleaciones UAl_4 fuera de la estequiometría, para superceldas de $2 \times 2 \times 1$ y de $3 \times 2 \times 1$ celdas unidad. Observamos las ocho ramas correspondientes a cada uno de los posibles tipos de defectos puntuales constitucionales: cuatro antisitios

(x_{Al}^U , x_U^{Al1} , x_U^{Al2} y x_U^{Al3}) y cuatro vacancias (x_{VA}^U , x_{VA}^{Al1} , x_{VA}^{Al2} y x_{VA}^{Al3}). Las estructuras de defectos más estables están dadas por las ramas con menor entalpía de formación. Así, la figura muestra que los defectos constitucionales estables en la zona rica en Al son los antisitios de Al en sitios de U, Al^U , mientras que en la zona rica en U son los antisitios de U en sitios de Al2, U^{Al2} .

La relación lineal entre ΔH_f^d y x_{Al} que se observa en la Figura 5.1 se manifiesta si escribimos x_{Al} en términos de las concentraciones de defectos usando (5.21h) en (5.10a):

$$x_{Al} = \frac{4}{5} + x_{Al}^U - x_U^{Al1} - x_U^{Al2} - x_U^{Al3} + \frac{1}{5} (4x_{VA}^U - x_{VA}^{Al1} - x_{VA}^{Al2} - x_{VA}^{Al3}), (5.24)$$

según el modelo de Wagner–Schottky para las entalpías de formación de la aleación UAl₄ dado por las ecuaciones (5.21) [128].

Tabla 5.1. Entalpías de formación H_d^r por átomo de los defectos puntuales en UAl₄ calculadas por primeros principios. Estados de referencia: Al cúbico cF4 y U ortorrómbico oC4.

| Tipo de defecto | Designación | Entalpía | H_d^r (kJ/mol) | H_d^r (eV/át.) |
|-----------------------|-------------|----------------|---------------------|---------------------|
| antisitio de Al en U | Al^U | H_{Al}^U | 164 | 1.70 |
| antisitio de U en Al1 | U^{Al1} | H_U^{Al1} | 53 | 0.55 |
| antisitio de U en Al2 | U^{Al2} | H_U^{Al2} | 46 | 0.47 |
| antisitio de U en Al3 | U^{Al3} | H_U^{Al3} | 68 | 0.71 |
| vacancia de U | VA^U | H_{VA}^U | 174 | 1.81 |
| vacancia de Al1 | VA^{Al1} | H_{VA}^{Al1} | 124 | 1.29 |
| vacancia de Al2 | VA^{Al2} | H_{VA}^{Al2} | 190 | 1.97 |
| vacancia de Al3 | VA^{Al3} | H_{VA}^{Al3} | 191 | 1.98 |

A partir de las pendientes de esas rectas se pueden obtener los valores de H_i^r listados en la Tabla 5.1 para los ocho posibles tipos de defectos puntuales en UAl_4 .

5.3.2. Estabilidad de defectos constitucionales y térmicos

A partir de la ecuación (5.21h) y según los resultados de la sección precedente, la concentración de defectos constitucionales $^{const}x_i^r$ en el estado de máximo orden para el compuesto UAl_4 fuera de la estequiometría será:

$$\delta < 0 \rightarrow ^{const}x_U^{Al2} = |\delta|, \text{ para la región rica en U,} \quad (5.25a)$$

$$\delta > 0 \rightarrow ^{const}x_{Al}^U = \delta, \text{ para la región rica en Al} \quad (5.25b)$$

A $T \neq 0 K$, se generan nuevos defectos puntuales llamados defectos térmicos. Estos nuevos defectos $^{term}x_i^r$ se suman a los defectos constitucionales $^{const}x_i^r$ correspondientes.

Para una dada aleación, con su composición fija, la restricción dada por la ecuación (5.21h) para δ (o la ecuación (5.24) para x_{Al}) rige sobre el número total de concentraciones de defectos. En particular, para las concentraciones de defectos constitucionales más estables, Al^U y U^{Al2} , tenemos ahora las concentraciones totales:

$$x_{Al}^U = ^{const}x_{Al}^U + ^{term}x_{Al}^U \quad (5.26a)$$

$$x_U^{Al2} = ^{const}x_U^{Al2} + ^{term}x_U^{Al2} \quad (5.26b)$$

Entonces, para estos casos, la concentración de defectos total podrá ser una cantidad positiva aún cuando la concentración de defectos térmicos sea negativa, como en el caso de la aniquilación de defectos. Para los demás defectos, las concentraciones totales coincidirán con las térmicas.

Reemplazando las ecuaciones (5.25) y (5.26) en (5.21h) obtenemos la condición para las concentraciones de defectos puntuales térmicos:

$$\begin{aligned} & term_{x_{Al}^U} - term_{x_U^{Al1}} - term_{x_U^{Al2}} - term_{x_U^{Al3}} + \\ & + \frac{1}{5} (4 term_{x_{VA}^U} - term_{x_{VA}^{Al1}} - term_{x_{VA}^{Al2}} - term_{x_{VA}^{Al3}}) = 0 \end{aligned} \quad (5.27)$$

Así, los defectos térmicos solo pueden generarse en combinaciones tales que se cumpla esta restricción para conservar la composición (defectos CCD, por sus siglas en inglés *composition-conserving defect*) [130].

Existen doce de estos defectos CCD formados por dos defectos puntuales que pueden ser activados térmicamente en la aleación ordenada para cualquier composición, incluida la aleación estequiométrica (libre de defectos constitucionales). Estos pueden obtenerse de (5.27) si tomamos todas las concentraciones térmicas positivas.

En la Tabla 5.2 listamos las reacciones junto con las entalpías calculadas a partir de las entalpías de formación de los defectos puntuales aislados de la Tabla 5.1.

Como ya mencionamos, las concentraciones de defectos térmicos del mismo tipo que los constitucionales pueden ser cantidades negativas, y hay por lo tanto más formas de satisfacer la ecuación (5.27): reemplazando los antisitios constitucionales por vacancias u otros tipos de antisitios. Esto significaría que la formación de un defecto de otra rama está acompañada por la aniquilación de un defecto constitucional. Este tipo de defecto CCD se denomina inter-ramas o *interbranch* [130]. En la Tabla 5.3 mostramos las reacciones de defectos que originan defectos CCD *interbranch* en el caso de UAl₄ tanto para la región rica en Al como para la rica en U.

En ambas tablas incluimos las relaciones de equilibrio entre las concentraciones de defectos puntuales involucradas en cada reacción, obtenidas a partir de las ecuaciones (5.21).

Tabla 5.2. Entalpías de formación H_D calculadas para defectos CCD típicos en UAl_4 . N_D es el número de defectos generado a través de la reacción.

| Reacción | Entalpía | Ecuación de equilibrio | H_D (eV) | H_D/N_D (eV) |
|----------------------------------|--------------------------------------|---|---------------|-------------------|
| $0 \rightarrow U^{Al1} + Al^U$ | $H_{2D1} = H_U^{Al1} + H_{Al}^U$ | $\frac{x_{Al}^U x_U^{Al1}}{x_{Al}^{Al1} x_U^U} = e^{-\beta H_{2D1}}$ | 2.25 | 1.12 |
| $0 \rightarrow U^{Al2} + Al^U$ | $H_{2D2} = H_U^{Al2} + H_{Al}^U$ | $\frac{x_{Al}^U x_U^{Al2}}{x_{Al}^{Al2} x_U^U} = e^{-\beta H_{2D2}}$ | 2.17 | 1.09 |
| $0 \rightarrow U^{Al3} + Al^U$ | $H_{2D3} = H_U^{Al3} + H_{Al}^U$ | $\frac{x_{Al}^U x_U^{Al3}}{x_{Al}^{Al3} x_U^U} = e^{-\beta H_{2D3}}$ | 2.40 | 1.20 |
| $0 \rightarrow VA^U + 4VA^{Al1}$ | $H_{5D1} = H_{VA}^U + 4H_{VA}^{Al1}$ | $\frac{5^5 x_{VA}^U (x_{VA}^{Al1})^4 x_{Al}^{Al2} x_{Al}^{Al3}}{2^2 (1 + x_{VA})^5 (x_{Al}^{Al1})^2} = e^{-\beta H_{5D1}}$ | 6.96 | 1.39 |
| $0 \rightarrow VA^U + 4VA^{Al2}$ | $H_{5D2} = H_{VA}^U + 4H_{VA}^{Al2}$ | $\frac{5^5 x_{VA}^U (x_{VA}^{Al2})^4 (x_{Al}^{Al1})^2 x_{Al}^{Al3}}{2^2 (1 + x_{VA})^5 (x_{Al}^{Al2})^3} = e^{-\beta H_{5D2}}$ | 9.68 | 1.94 |
| $0 \rightarrow VA^U + 4VA^{Al3}$ | $H_{5D3} = H_{VA}^U + 4H_{VA}^{Al3}$ | $\frac{5^5 x_{VA}^U (x_{VA}^{Al3})^4 (x_{Al}^{Al1})^2 x_{Al}^{Al2}}{2^2 (1 + x_{VA})^5 (x_{Al}^{Al3})^3} = e^{-\beta H_{5D3}}$ | 9.74 | 1.95 |
| $0 \rightarrow Al^U + 5VA^{Al1}$ | $H_{6D1} = H_{Al}^U + 5H_{VA}^{Al1}$ | $\frac{5^5 x_{Al}^U (x_{VA}^{Al1})^5 x_{Al}^{Al2} x_{Al}^{Al3}}{2^2 (1 + x_{VA})^5 (x_{Al}^{Al1})^3} = e^{-\beta H_{6D1}}$ | 8.14 | 1.36 |
| $0 \rightarrow Al^U + 5VA^{Al2}$ | $H_{6D2} = H_{Al}^U + 5H_{VA}^{Al2}$ | $\frac{5^5 x_{Al}^U (x_{VA}^{Al2})^5 (x_{Al}^{Al1})^2 x_{Al}^{Al3}}{2^2 (1 + x_{VA})^5 (x_{Al}^{Al2})^4} = e^{-\beta H_{6D2}}$ | 11.54 | 1.92 |
| $0 \rightarrow Al^U + 5VA^{Al3}$ | $H_{6D3} = H_{Al}^U + 5H_{VA}^{Al3}$ | $\frac{5^5 x_{Al}^U (x_{VA}^{Al3})^5 (x_{Al}^{Al1})^2 x_{Al}^{Al2}}{2^2 (1 + x_{VA})^5 (x_{Al}^{Al3})^4} = e^{-\beta H_{6D3}}$ | 11.62 | 1.94 |
| $0 \rightarrow 4U^{Al1} + 5VA^U$ | $H_{9D1} = H_U^{Al1} + H_{VA}^U$ | $\frac{5^5 (x_{VA}^U)^5 (x_U^{Al1})^4 x_{Al}^{Al2} x_{Al}^{Al3}}{2^2 (1 + x_{VA})^5 (x_U^U)^4 (x_{Al}^{Al1})^2} = e^{-\beta H_{9D1}}$ | 11.24 | 1.25 |
| $0 \rightarrow 4U^{Al2} + 5VA^U$ | $H_{9D2} = H_U^{Al2} + H_{VA}^U$ | $\frac{5^5 (x_{VA}^U)^5 (x_U^{Al2})^4 (x_{Al}^{Al1})^2 x_{Al}^{Al3}}{2^2 (1 + x_{VA})^5 (x_{Al}^{Al2})^3 (x_U^U)^4} = e^{-\beta H_{9D2}}$ | 10.93 | 1.21 |
| $0 \rightarrow 4U^{Al3} + 5VA^U$ | $H_{9D3} = H_U^{Al3} + H_{VA}^U$ | $\frac{5^5 (x_{VA}^U)^5 (x_U^{Al3})^4 (x_{Al}^{Al1})^2 x_{Al}^{Al2}}{2^2 (1 + x_{VA})^5 (x_U^U)^4 (x_{Al}^{Al3})^3} = e^{-\beta H_{9D3}}$ | 11.87 | 1.32 |

Tabla 5.3. Entalpías de formación H_D calculadas para defectos CCD inter-ramas típicos en UAl₄. N_D es el número de defectos generado a través de la reacción.

| Reacción | Entalpía | Ecuación de equilibrio | H_D (eV) | H_D/N_D (eV) |
|---------------------------------|---|---|---------------|-------------------|
| $4Al^U \rightarrow 5VA^U$ | $H_{IU} = 5H_{VA}^U - 4H_{Al}^U$ | $\frac{5^5 (x_{VA}^U)^5 (x_{Al}^{Al1})^2 x_{Al}^{Al2} x_{Al}^{Al3}}{2^2 (1 + x_{VA})^5 (x_{Al}^U)^4} = e^{-\beta H_{IU}}$ | 2.25 | 0.45 |
| $U^{Al2} \rightarrow 5VA^{Al2}$ | $H_{IAI2} = 5H_{VA}^{Al2} - H_U^{Al2}$ | $\frac{5^5 (x_{VA}^{Al2})^5 (x_{Al}^{Al1})^2 x_{Al}^{Al3} x_U^U}{2^2 (1 + x_{VA})^5 x_U^{Al2} (x_{Al}^{Al2})^3} = e^{-\beta H_{IAI2}}$ | 9.37 | 1.87 |
| $U^{Al2} \rightarrow 5VA^{Al3}$ | $H_{IAI23} = 5H_{VA}^{Al3} - H_U^{Al2}$ | $\frac{5^5 (x_{VA}^{Al3})^5 x_U^U (x_{Al}^{Al1})^2 (x_{Al}^{Al2})^2}{2^2 (1 + x_{VA})^5 x_U^{Al2} (x_{Al}^{Al3})^4} = e^{-\beta H_{IAI23}}$ | 9.37 | 1.87 |
| $U^{Al2} \rightarrow 5VA^{Al1}$ | $H_{IAI21} = 5H_{VA}^{Al1} - H_U^{Al2}$ | $\frac{5^5 (x_{VA}^{Al1})^5 x_U^U (x_{Al}^{Al2})^2 x_{Al}^{Al3}}{2^2 (1 + x_{VA})^5 x_U^{Al2} (x_{Al}^{Al1})^3} = e^{-\beta H_{IAI21}}$ | 5.97 | 1.19 |
| $U^{Al2} \rightarrow U^{Al3}$ | $H_{IAI2Al3} = H_U^{Al3} - H_U^{Al2}$ | $\frac{x_U^{Al3} x_{Al}^{Al2}}{x_U^{Al2} x_{Al}^{Al3}} = e^{-\beta H_{IAI2Al3}}$ | 0.23 | 0.23 |
| $U^{Al2} \rightarrow U^{Al1}$ | $H_{IAI2Al1} = H_U^{Al1} - H_U^{Al2}$ | $\frac{x_U^{Al1} x_{Al}^{Al2}}{x_U^{Al2} x_{Al}^{Al1}} = e^{-\beta H_{IAI2Al1}}$ | 0.08 | 0.08 |

Resumiendo, los defectos constitucionales ($T=0$ K) dominantes para el compuesto fuera de la estequiometría son Al^U y U^{Al2} a cada lado de la estequiometría.

Para $T \neq 0$ K se generan los defectos térmicos, a partir de los constitucionales, pero siempre en combinaciones que mantienen δ constante, a través de cualquiera de las reacciones de las Tablas 5.2 y 5.3. Se formarán primero los más estables.

Para el compuesto estequiométrico sólo podemos elegir las reacciones de la Tabla 5.2, por lo que la reacción dominante resulta ser H_{2D2} , en la cual se forma, a partir del cristal perfecto, un defecto compuesto por ambos antisitios Al^U y U^{Al2} .

Para los compuestos fuera de la estequiometría, encontramos cuáles son las reacciones de defectos más favorables comparando los valores de entalpías de formación por defecto de la Tabla 5.2 y la Tabla 5.3. Puede verse que en la zona rica en uranio de UAl₄, la reacción más favorable es $H_{IAI2Al1}$, por lo que el defecto térmico es un defecto inter-ramas en el que un antisitio U^{Al2} (U ocupando un sitio

de Al tipo 2) es reemplazado por un antisitio U^{Al1} (U ocupando un sitio de Al tipo 1). En la zona rica en aluminio, la reacción más favorable es H_{IU} , y el defecto térmico es un inter-ramas en el cual cuatro Al^U , átomos antisitios de Al, son reemplazados por cinco VA^U , vacancias de U.

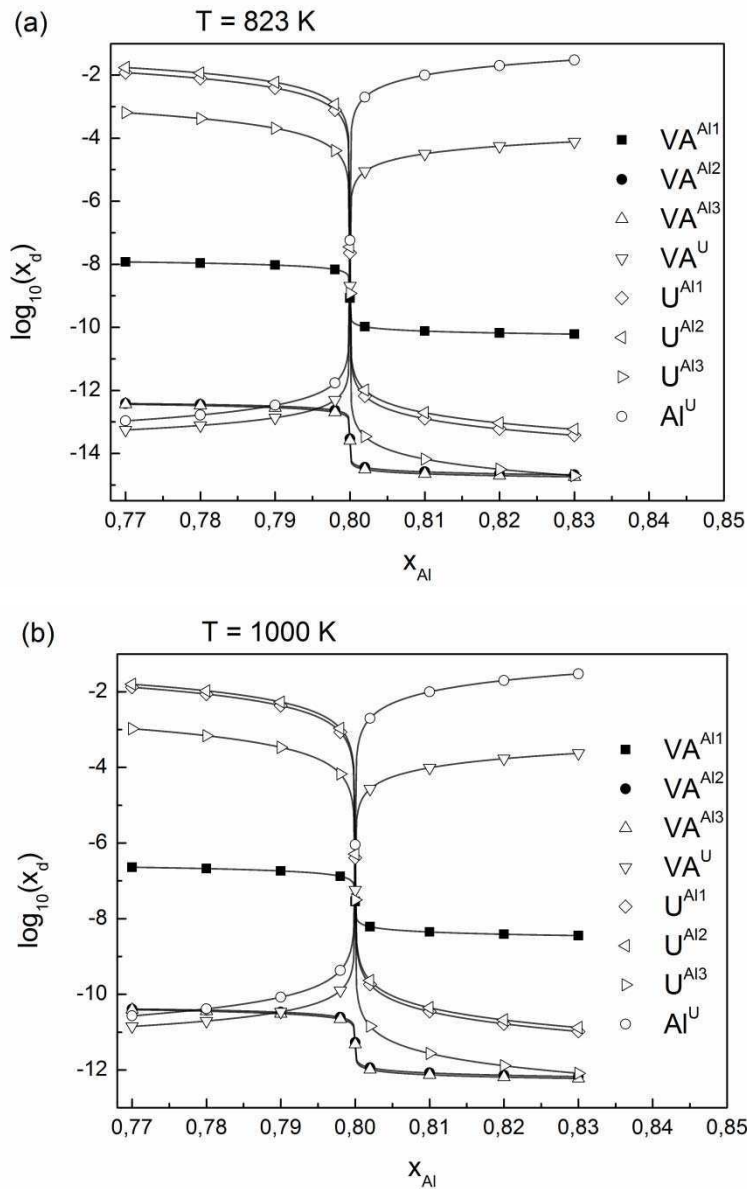


Figura 5.2. Concentraciones de defectos totales en función de la composición de Aluminio (a) $T=823 \text{ K}$. (b) $T=1000 \text{ K}$.

En la Figura 5.2 presentamos las concentraciones de defectos como función de

la composición para $T=823$ K y $T=1000$ K, a partir de la resolución de las ecuaciones (5.21) utilizando las entalpías de formación H_d^r de los defectos puntuales aislados listados en la Tabla 5.1. Obtuvimos estos resultados partiendo de una suposición inicial realista de las concentraciones de defectos, y realizando iteraciones sucesivas hasta adquirir la precisión deseada. [Apéndice B].

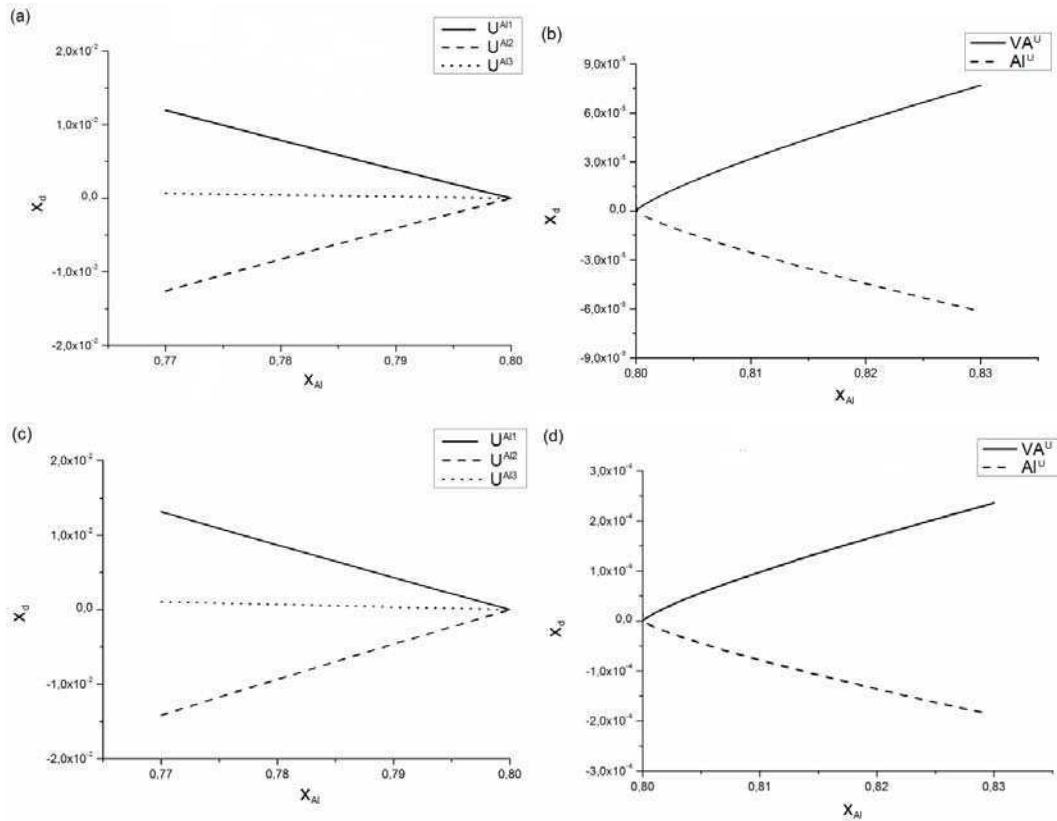


Figura 5.3. Concentraciones de defectos térmicos en función de la composición de aluminio a ambos lados de la estequiometría (a) y (b) $T=823$ K. (c) y (d) $T=1000$ K.

Mientras que a $T=0$ K sólo son posibles antisitios constitucionales, a temperaturas finitas las interacciones inter-ramas dan lugar a la aparición del espectro de defectos de la figura. Observamos que, como era de esperar, los defectos que le siguen en abundancia a los defectos constitucionales U^{Al2} y Al^U , son los defectos U^{Al1} y VA^U , como predicen las reacciones más favorables mencionadas en el párrafo anterior. Es más difícil de predecir la secuencia

descendente de los defectos térmicos que siguen en importancia, ya que podrían interactuar los diferentes CCD entre sí. En 5.3.4 discutimos estas posibles interacciones en el contexto del concepto de energía de formación efectiva.

Para visualizar más claramente los defectos térmicos, presentamos las Figuras 5.3(a)-(d), que muestran dichos defectos a ambos lados de la estequiometría para las mismas temperaturas. Observamos que las concentraciones de defectos térmicos son negativas cuando se produce la aniquilación de defectos constitucionales

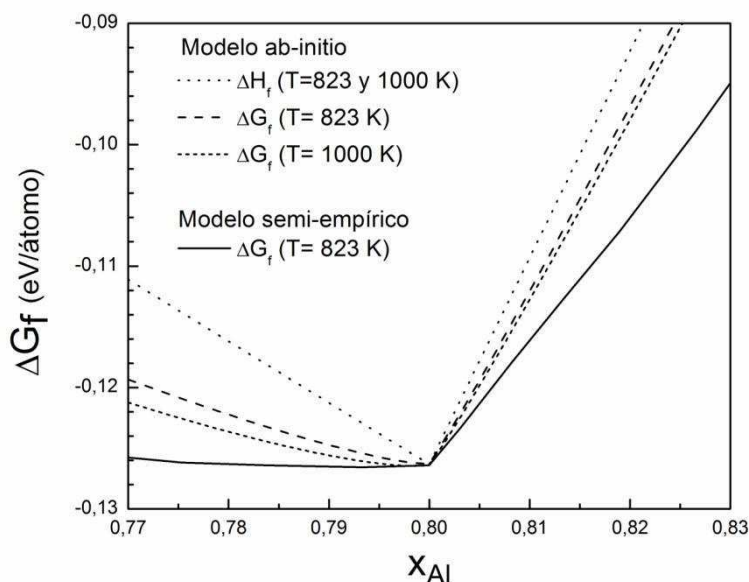


Figura 5.4. Energía libre de formación por átomo ΔG_f de UAl_4 en función de la composición de Al a dos temperaturas. La curva de energía libre del modelo semi-empírico de dos subredes fue desplazada verticalmente para hacer coincidir el valor de la entalpía de formación a $T=823$ K con el valor obtenido por el cálculo *ab initio*.

Por último, la información obtenida de las concentraciones de defectos totales en función de x_{Al} y T representada en la Figura 5.2 puede utilizarse para obtener la energía libre de formación ΔG_f del compuesto UAl_4 a partir de la ecuación (5.19). Esos resultados se muestran en la Figura 5.4, donde también se incluye ΔG_f de la misma fase modelada por el método CALPHAD en el Capítulo 3 (ver

Figura 3.3). Tal como se desprende del análisis que conduce a la ecuación (5.17), la entalpía de formación del compuesto es independiente de la temperatura y coincide con la energía de formación de los defectos constitucionales, como puede observarse de la comparación con los resultados de la Figura 5.1. La comparación de la energía libre del compuesto modelada por primeros principios y aquella modelada con el método semi-empírico de dos subredes a $T=823$ K, muestra coincidencia en la forma de la dependencia con x_{Al} pero diferencias en los ajustes entre sus valores. Más adelante, en el párrafo 5.5, se tratará la modificación del modelo semi-empírico para la fase UAl_4 con el objeto de ajustar parte de su comportamiento con el modelado por primeros principios.

5.3.3. Densidad del compuesto UAl_4

Existen antecedentes experimentales de muestras de UAl_4 preparadas a través de una reacción peritética no completa $UAl_3 + Al$ líquido $\rightarrow UAl_4$ [20, 22, 24, 25] en la cual la microestructura consiste en dos fases en equilibrio, UAl_4 y Al.

Como ya mencionamos en el Capítulo 1, Borie [20] reportó una densidad para UAl_4 de (5.7 ± 0.3) g/cm³ en lugar de los 6.1 g/cm³ que tendría si fuera un cristal perfecto. Lo explicó postulando la existencia de defectos constitucionales, vacancias de U o antisitios de Al en sitios de U. Más tarde, Runnalls y Boucher [22] midieron una densidad de (5.6 ± 0.1) g/cm³. Explicaron este valor más bajo planteando que había sitios de U vacíos. Más recientemente, Zenou *et al.* [24], obtuvieron una densidad de 5.6 g/cm³.

Teniendo en cuenta estos datos experimentales y nuestros resultados, las muestras caracterizadas serían aleaciones ricas en Al que contienen principalmente antisitios de aluminio Al^U . Bajo esta suposición, y teniendo en cuenta los bordes del intervalo de densidades medido (5.6 y 5.7 g/cm³) y el volumen de la celda unidad informada en [25], podemos predecir composiciones entre 82.7 y 82.1 % de Al, lo que está también en acuerdo con las composiciones medidas para el compuesto.

Este cálculo puede ser más preciso si se incluyen todas las concentraciones de defectos puntuales a temperatura finita. Una expresión para la densidad de UAl_4 incluyendo la concentración de defectos puntuales es la siguiente:

$$\rho = \frac{20}{N_A V_{cel} (1 + x_{VA})} (x_{Al} M_{Al} + x_U M_U) \quad (5.28)$$

con N_A el número de Avogadro, V_{cel} el volumen de la celda unidad, M_{Al} y M_U las masas atómicas. Es claro de la Figura 5.2 que la concentración de vacancias totales es siempre mucho menor que 1, por lo que la densidad está dominada por la concentración de defectos de antisitio como discutimos previamente.

5.3.4. Entalpías de defectos efectivas

Las ecuaciones (5.21) también pueden resolverse numéricamente para una composición fija de Al, en función de la temperatura. En la Figura 5.5 graficamos las concentraciones de defectos para el compuesto estequiométrico y para un compuesto fuera de la estequiometría en la zona rica en Al, para el rango de temperaturas entre $T=750$ K y $T=1000$ K.

Podemos observar que las concentraciones de defectos puntuales exhiben una dependencia con la temperatura tipo Arrhenius. Esta pseudo ley de Arrhenius nos permite obtener las entalpías de formación efectivas de los defectos puntuales aislados en UAl_4 a través de un ajuste lineal siguiendo la relación:

$$x_d = x_d^\infty \exp\{-H_d^{ef}/(k_B T)\} \quad (5.29)$$

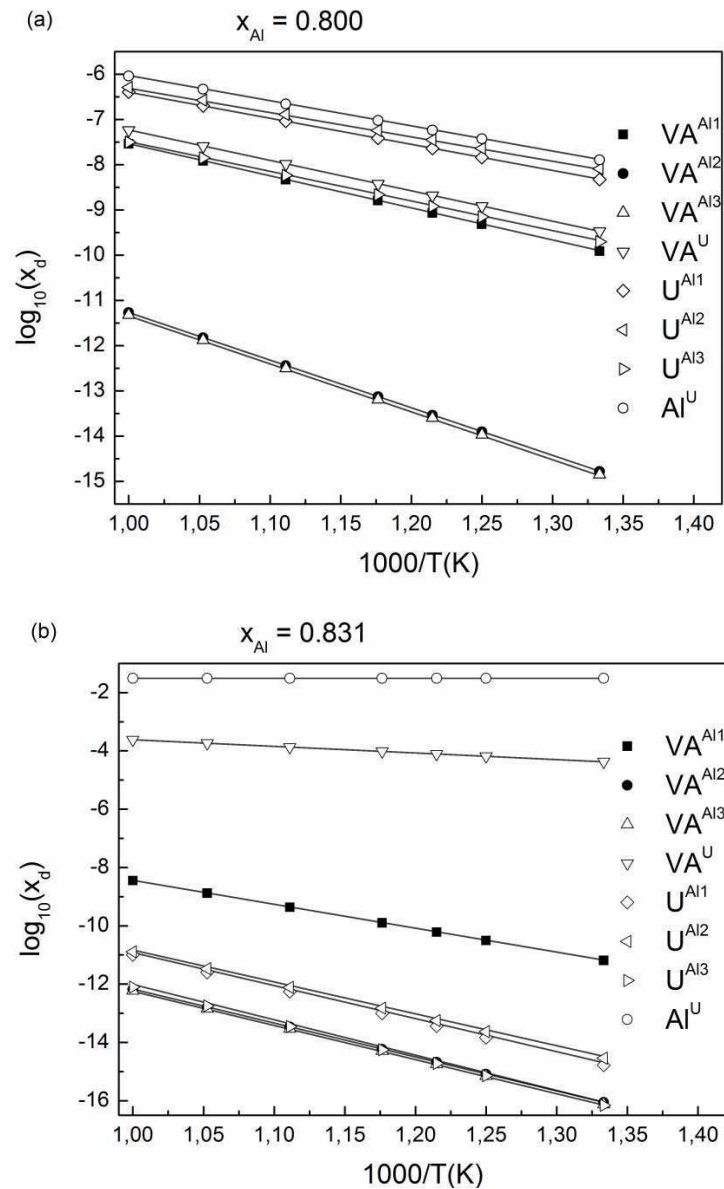


Figura 5.5. Gráfico tipo Arrhenius de las concentraciones de defectos puntuales en equilibrio. Los símbolos corresponden a las soluciones calculadas numéricamente a partir de las ecuaciones (5.21). Las líneas, estimadas a partir de los valores de entalpías de defectos efectivas dados en la Tabla 5.4.

Presentamos los resultados en la Tabla 5.4. Introducimos estas entalpías efectivas debido a que los datos experimentales comúnmente se interpretan mediante un formalismo basado en la relación de Arrhenius. Por este motivo, no incluimos los resultados del lado rico en U ya que no se observan experimentalmente.

Tabla 5.4. Valores de las entalpías efectivas y factores pre-exponenciales de la ley de Arrhenius para las concentraciones de defectos puntuales en el compuesto UAl_4 estequiométrico y del lado rico en Al.

| Defecto | $\delta = 0.0$ | | | | $\delta = 0.031$ | | | | |
|-------------------|---------------------|----------------------|--------------------|----------------------|---------------------|----------------------|--------------------|----------------------|------|
| | H_d^{ef} (eV/át.) | | x_d^∞ | | H_d^{ef} (eV/át.) | | x_d^∞ | | |
| | num ^(a) | aprox ^(b) | num ^(a) | aprox ^(b) | num ^(a) | aprox ^(b) | num ^(a) | aprox ^(b) | |
| U^{Al2} | 1.07 | 1.07 | 0.13 | 0.12 | Al^U | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.03 |
| Al^U | 1.10 | 1.10 | 0.32 | 0.35 | VA^U | 0.45 | 0.45 | 0.04 | 0.05 |
| U^{Al1} | 1.15 | 1.14 | 0.25 | 0.23 | VA^{Al1} | 1.63 | 1.63 | 0.58 | 0.58 |
| U^{Al3} | 1.31 | 1.30 | 0.13 | 0.12 | U^{Al2} | 2.17 | 2.17 | 1.11 | 1.29 |
| VA^U | 1.33 | 1.33 | 0.29 | 0.31 | U^{Al1} | 2.25 | 2.25 | 2.23 | 2.58 |
| VA^{Al1} | 1.41 | 1.41 | 0.36 | 0.36 | VA^{Al2} | 2.31 | 2.31 | 0.29 | 0.29 |
| VA^{Al2} | 2.09 | 2.09 | 0.18 | 0.18 | VA^{Al3} | 2.32 | 2.32 | 0.29 | 0.29 |
| VA^{Al3} | 2.10 | 2.10 | 0.18 | 0.18 | U^{Al3} | 2.41 | 2.40 | 1.11 | 1.29 |

^(a) Ajuste por cuadrados mínimos de los valores x_d (los símbolos) de la Figura 5.5.

^(b) Calculado usando las expresiones analíticas dadas en la Tabla 5.5.

En la Tabla 5.5 presentamos todas las expresiones analíticas que relacionan H_d^{ef} y las entalpías de formación de los defectos CCD e inter-ramas en UAl_4 , así como también los factores pre-exponenciales. Los cálculos realizados con estas expresiones analíticas están en un excelente acuerdo con los resultados obtenidos mediante el ajuste numérico (ver Tabla 5.4). Cabe destacar que las entalpías H_d^{ef} en general contienen información de otros defectos puntuales, no sólo del defecto tipo d . Por lo tanto, no tienen el significado físico simple que pueden tener en un cristal monoatómico.

Tabla 5.5. Expresiones analíticas aproximadas de las entalpías efectivas y los factores pre-exponenciales de la ley de Arrhenius para las concentraciones de defectos puntuales en UAl_4 estequiométrico y rico en Al.

| $\delta = 0$ | | | $\delta > 0$ | | |
|--------------|---|----------------------------|--------------|---------------------|--------------------------------|
| Defecto | H_d^{ef} | x_d^∞ | Defecto | H_d^{ef} | x_d^∞ |
| U^{Al2} | $H_{2D2} - \frac{H_{2D1} + H_{2D2}}{4}$ | $\frac{1}{5\sqrt{3}}$ | Al^U | 0 | δ |
| Al^U | $\frac{H_{2D1} + H_{2D2}}{4}$ | $\frac{\sqrt{3}}{5}$ | VA^U | $\frac{H_{IU}}{5}$ | $\sqrt[5]{\frac{\delta^4}{5}}$ |
| U^{Al1} | $H_{2D1} - \frac{H_{2D1} + H_{2D2}}{4}$ | $\frac{2}{5\sqrt{3}}$ | VA^{Al1} | $\frac{H_{6D1}}{5}$ | $\frac{2}{5^5\sqrt{5}\delta}$ |
| U^{Al3} | $H_{2D3} - \frac{H_{2D1} + H_{2D2}}{4}$ | $\frac{1}{5\sqrt{3}}$ | U^{Al2} | H_{2D2} | $\frac{1}{5^2\delta}$ |
| VA^U | $\frac{1}{5} \left[H_{9D2} - 4 \left(H_{2D2} - \frac{H_{2D1} + H_{2D2}}{4} \right) \right]$ | $\frac{3^{2/5}}{5}$ | U^{Al1} | H_{2D1} | $\frac{2}{5^2\delta}$ |
| VA^{Al1} | $\frac{1}{5} \left(H_{6D1} - \frac{H_{2D1} + H_{2D2}}{4} \right)$ | $\frac{2}{5^{10}\sqrt{3}}$ | VA^{Al2} | $\frac{H_{6D2}}{5}$ | $\frac{1}{5^5\sqrt{5}\delta}$ |
| VA^{Al2} | $\frac{1}{5} \left(H_{6D2} - \frac{H_{2D1} + H_{2D2}}{4} \right)$ | $\frac{1}{5^{10}\sqrt{3}}$ | VA^{Al3} | $\frac{H_{6D3}}{5}$ | $\frac{1}{5^5\sqrt{5}\delta}$ |
| VA^{Al3} | $\frac{1}{5} \left(H_{6D3} - \frac{H_{2D1} + H_{2D2}}{4} \right)$ | $\frac{1}{5^{10}\sqrt{3}}$ | U^{Al3} | H_{2D3} | $\frac{1}{5^2\delta}$ |

Si se verifican ciertas condiciones, las ecuaciones (5.21) se simplifican y podemos obtener soluciones analíticas aproximadas, lo que nos lleva a una interpretación directa del significado físico de las entalpías de formación efectivas. Esas condiciones son:

- Para UAl_4 estequiométrico podemos ver de la Figura 5.3(a) que las concentraciones de defectos x_{Al}^U , x_U^{Al2} y x_U^{Al1} dominan preponderadamente en todo el rango de temperaturas y son producto de los defectos térmicos CCD con entalpías H_{2D1} y H_{2D2} . Entonces, si suponemos que las demás concentraciones de defectos son despreciables y utilizamos las ecuaciones de equilibrio H_{2D1} y H_{2D2} de la Tabla 5.2, obtenemos la relación de Arrhenius para las concentraciones dominantes con las entalpías efectivas y los factores pre-exponenciales que listamos en la Tabla 5.5. Las demás concentraciones de

defectos se obtienen a partir de las ecuaciones de equilibrio restantes en una secuencia decreciente dada por los valores de las entalpías de reacción dadas en la Tabla 5.2.

- Para los compuestos fuera de la estequiometría, la concentración de defectos constitucionales es mucho mayor que la de defectos térmicos, como se observa en la Figura 5.5(b), y puede considerarse como independiente de T. Además, utilizamos la misma metodología que para el compuesto estequiométrico, pero incluyendo también el defecto inter-ramas H_{IU} en el análisis.

5.4. Análisis del cristal de UAl_4 con defectos puntuales

En esta sección volvemos sobre los resultados estructurales, electrónicos y magnéticos que discutimos en 4.3 para el compuesto UAl_4 perfecto, pero ahora para el caso del cristal con defectos. Como mencionamos previamente, nuestro interés está enfocado en el lado rico en aluminio, ya que los resultados experimentales muestran que UAl_4 se extiende hacia los contenidos enriquecidos en aluminio. La importancia de este análisis radica en que los efectos de tamaño, estructura electrónica y acomodamiento de carga en la formación del compuesto son los responsables de su estabilidad. A continuación, discutimos en detalle estos aspectos para UAl_4 con defectos Al^U y VA^U .

5.4.1. Relajaciones estructurales

Para investigar los efectos locales de la inclusión de los defectos, estudiamos las distancias entre átomos de Al y las posiciones de los defectos, d_{Al-d} (Tabla 5.6). Comparando con la distancia entre las posiciones de Al y U en la estructura estequiométrica, d_{Al-U} , expresamos la relajación como un porcentaje de la distancia de unión relativa al cristal UAl_4 perfecto:

$$\text{Relajaci3n (\%)} = \frac{d_{\text{Al-d}} - d_{\text{Al-U}}}{d_{\text{Al-U}}} * 100 \quad (5.29)$$

Seg3n lo esperado, al remover un 3tomo de uranio se observa una relajaci3n de los 3tomos vecinos del aluminio hacia el interior. La magnitud de relajaci3n sigue el mismo orden que la distancia entre la vacancia de uranio y sus 3tomos vecinos.

Tabla 5.6. Relajaciones en la red de los primeros, segundos y terceros vecinos alrededor de un defecto en el cristal de UAl_4 . Los c3lculos se realizaron en la supercelda mayor ($3 \times 2 \times 1$).

| Defecto | Distancia ($d_{\text{Al-d}}$) aluminio-defecto (Å) | | | Relajaci3n (%) | | |
|------------------------|--|-------|-------|----------------|--------|--------|
| | Al1 | Al2 | Al3 | Al1 | Al2 | Al3 |
| VA^{U} | 2.819 | 2.950 | 3.054 | -6.687 | -4.022 | -1.376 |
| Al^{U} | 2.985 | 2.790 | 2.971 | -1.177 | -9.232 | -4.062 |

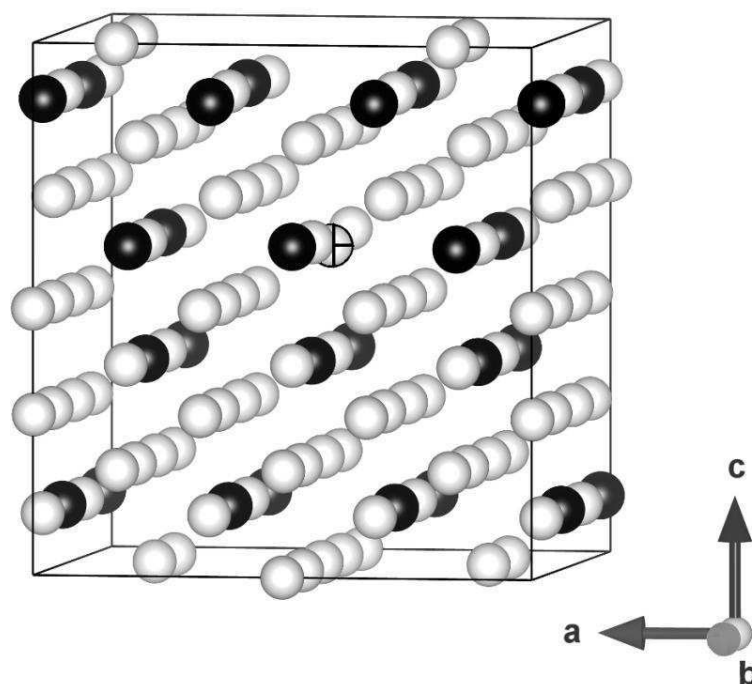


Figura 5.6. El aluminio antisitio marcado se desplaza de la posici3n original del U en el compuesto UAl_4 .

Cuando un átomo de aluminio ocupa el sitio de uranio, también se espera que la estructura relaje hacia el interior para reducir la energía de tensión proveniente de la diferencia en tamaño atómico el átomo de uranio y el antisitio de aluminio. Observamos un efecto curioso en el átomo Al antisitio, un desplazamiento de la posición original del U en la dirección [001] hacia un plano (001) que contiene átomos segundos vecinos Al2 (Figura 5.6). Este tipo de relajación reduce la tensión entre los átomos de aluminio de alrededor y refuerza el enlace.

5.4.2. Estructura electrónica

Retomamos el análisis de la estructura electrónica que hicimos para el caso del cristal sin defectos en la sección 4.3.2. Todos los resultados que presentamos aquí se obtuvieron a partir de la supercelda de mayor tamaño ($3 \times 2 \times 1$). En la la figura 5.7 mostramos los gráficos BCD para la estructura rica en Al que contiene una vacancia de U. Comparando con el gráfico BCD del cristal perfecto de la figura 4.10, podemos ver que hay una redistribución espacial significativa de la carga de enlace intersticial en la áreas triangulares $Al1-VA^U-Al2$, $Al2-VA^U-Al3$ y $Al3-VA^U-Al3$ alrededor de la vacancia. En consecuencia, tanto las uniones $Al1-Al2$ como las $U-Al2$ ganan densidad electrónica. La compensación para estas desviaciones aparece como una redistribución de la carga direccional de enlace f en los sitios de U alrededor de la vacancia, se produce una disminución de la carga en los lóbulos localizados del lado de la vacancia.

La introducción de un átomo de Al en el sitio de U en vez de la VA, proporciona un exceso de electrones alrededor del antisitio, llevando a reforzar los enlaces entre los átomos de Al vecinos y el Al antisitio mismo (ver Figura 5.8). La compensación por la desviación de la estequiometría debida al antisitio de Al en el lado rico en Al de UAl_4 es, por lo tanto, energéticamente más favorable que aquella de la vacancia de U como discutimos en 5.3 y se observa en la Figura 5.1.

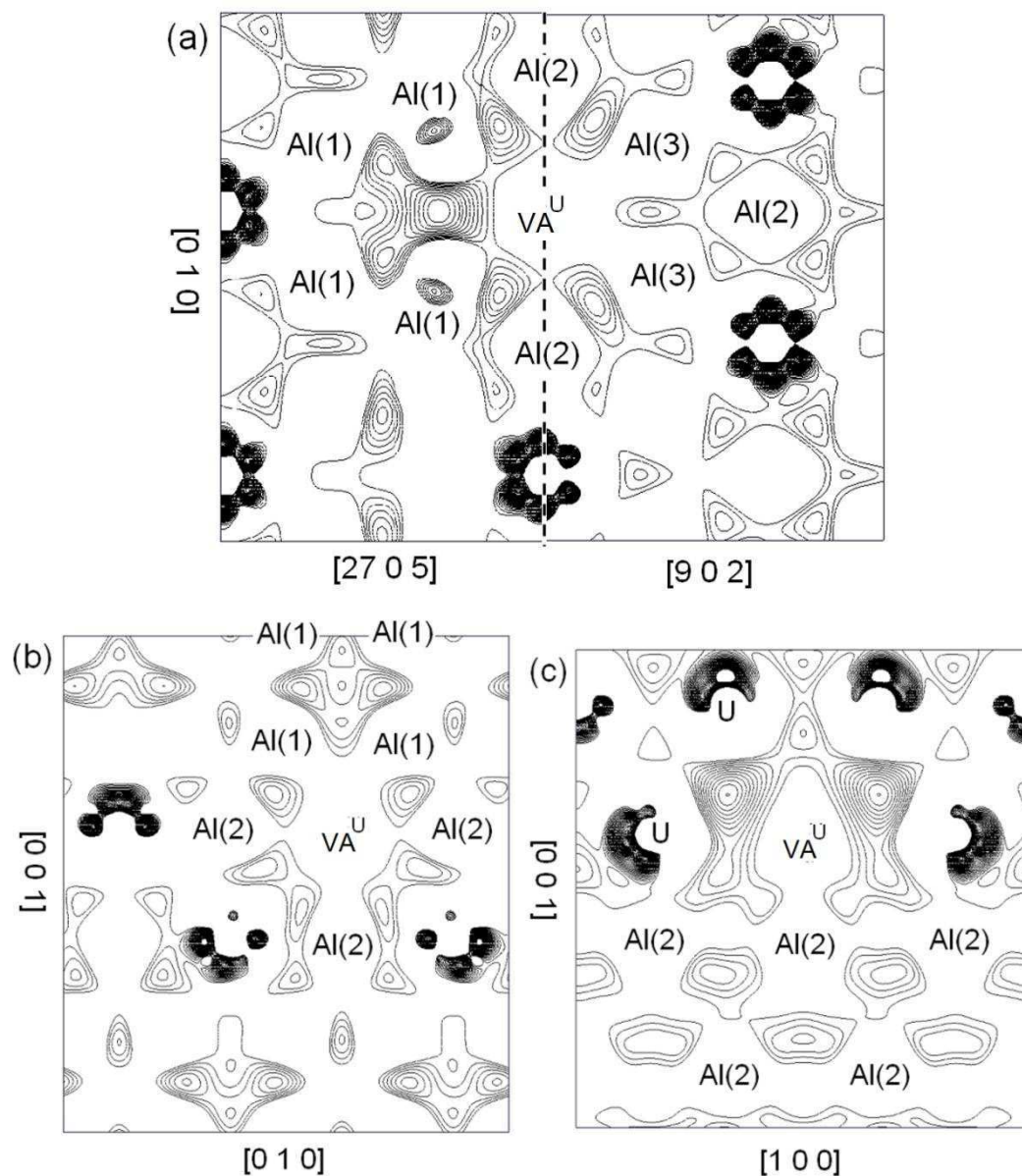


Figura 5.7. Gráfico BCD sobre planos específicos de UAl_4 que contienen una vacancia de U: (a) $(\bar{5}\ 0\ 27)$ y $(\bar{2}\ 0\ 9)$; (b) (100) ; (c) (010) . Las líneas de nivel se graficaron desde 1×10^{-3} a 40×10^{-3} electrones/ \AA^3 con un intervalo de 1×10^{-3} .

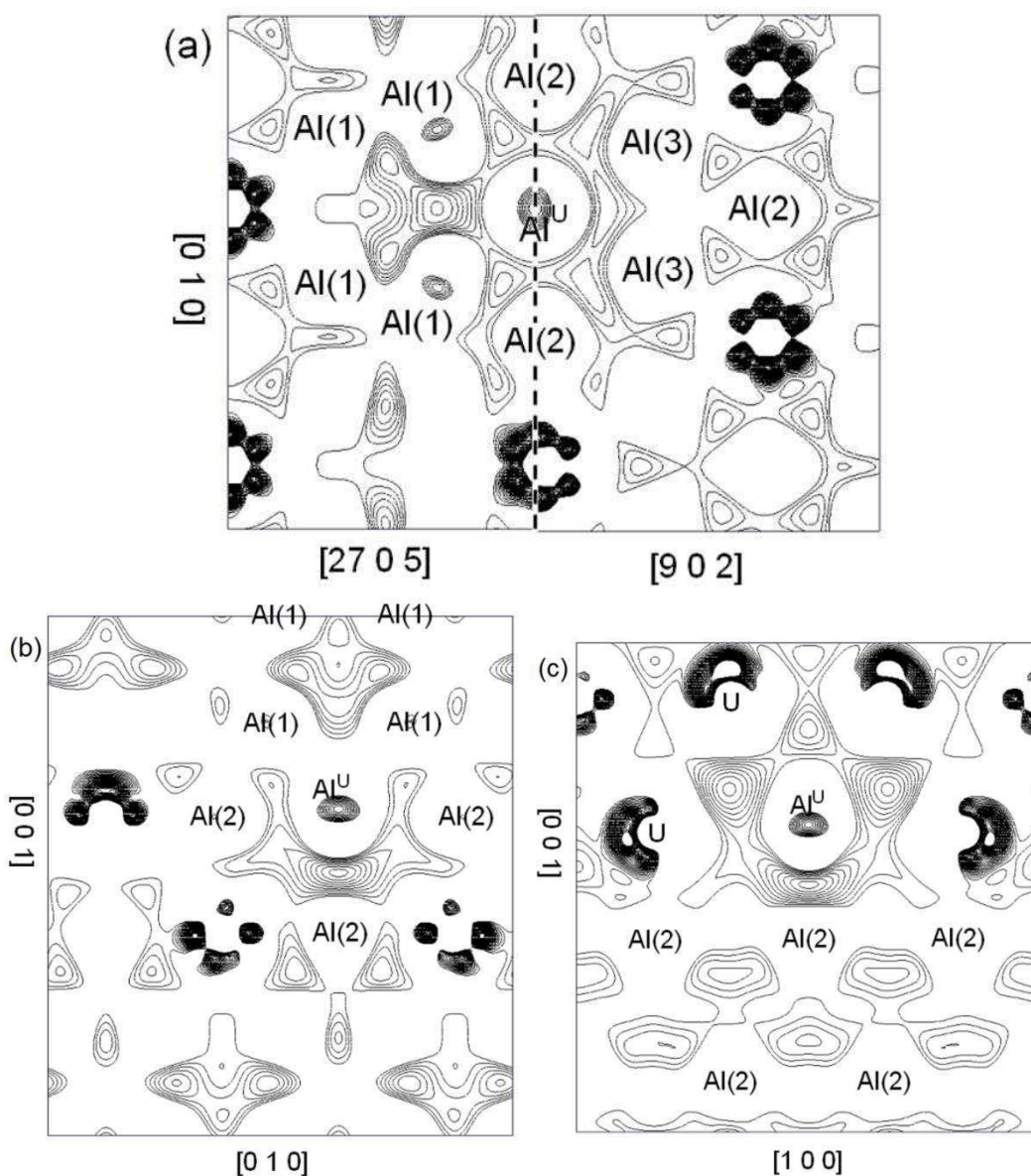


Figura 5.8. Gráfico BCD sobre planos específicos de UAl_4 que contiene un antisitio de Al: (a) $(\bar{5} 0 27)$ y $(\bar{2} 0 9)$; (b) $(10 0)$; (c) $(0 1 0)$. Las líneas de nivel se graficaron desde 1×10^{-3} a 40×10^{-3} electrones/ \AA^3 con un intervalo de 1×10^{-3} .

En la figura 5.9 mostramos la DOS total para el cristal UAl_4 perfecto y las dos estructuras con defectos. Se rompe el antiferromagnetismo y aparece un momento magnético no nulo en la banda U 5f. Como el átomo de U en el que se introdujo la vacancia tenía estados mayoritarios U 5f con espín hacia arriba podría esperarse, si se tratara de estados electrónicos completamente localizados, un descenso uniforme en la densidad de estados con espín hacia arriba por debajo del nivel de

Fermi, mientras que la densidad de estados con espín hacia abajo se mantenga fija. Sin embargo, observamos un incremento en el número de estados U 5f en energías entre 0.2 y 0.6 eV por debajo del nivel de Fermi, en ambos sentidos de espín. Creemos que este comportamiento podría corresponderse con estados de enlace más fuertes asociados a la carga direccional de enlace f que sufre una redistribución, como ya fue mencionado.

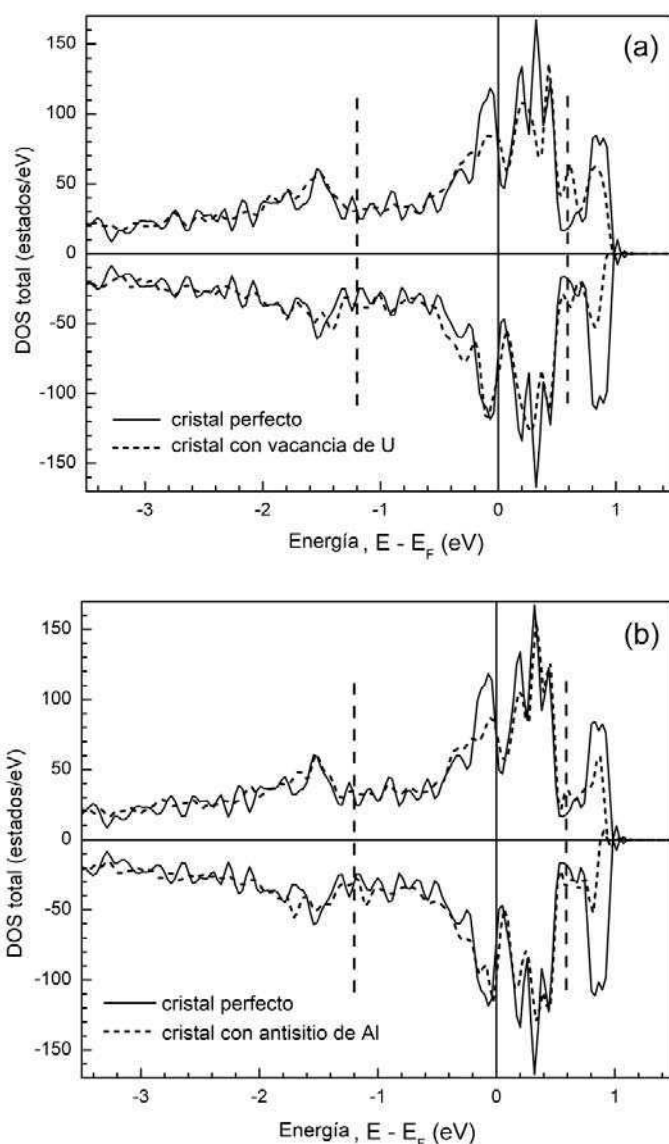


Figura 5.9. DOS total del cristal de UAl_4 perfecto y del cristal con dos tipos de defectos puntuales en la supercelda $3 \times 2 \times 1$: (a) vacancia de uranio VA^U ; (b) antisitio de aluminio Al^U .

La DOS total del cristal con antisitio de Al posee dos picos adicionales en la zona de menor energía alrededor de -1.7 eV por debajo del nivel de Fermi, uno por cada sentido de espín. Por lo tanto, la apariencia de esos picos debería estar directamente relacionada con la hibridización de los estados Al 3p y U 6d provenientes del antisitio de Al y sus vecinos U.

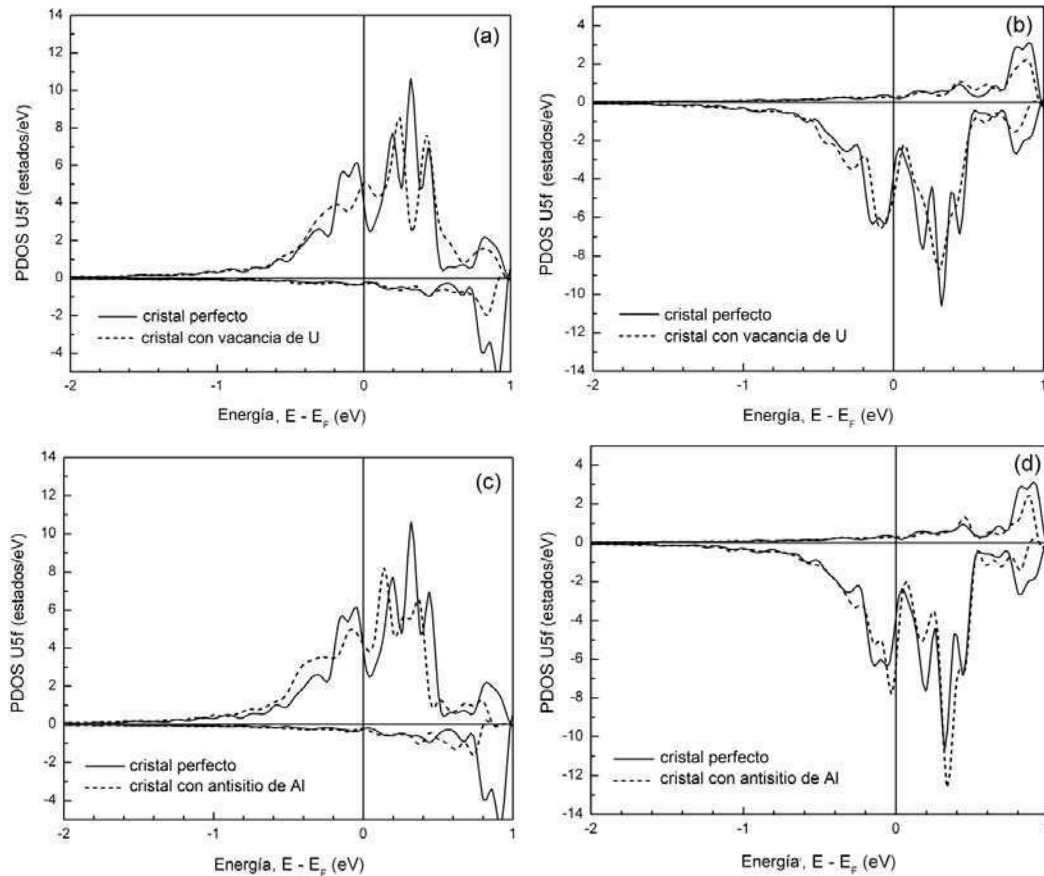


Figura 5.10. DOS proyectada en sitios de U relevantes localizados en el conjunto de planos $(0\bar{1}1)$ con acoplamiento antiferromagnético en un cristal UAl_4 con defectos: (a) y (c) U vecinos al sitio vacante o antisitio de Al y contenidos en la sub-capas con la misma dirección de espín que la original del sitio del defecto; (b) y (d) U vecinos conectados a través de un átomo de Al al sitio vacante o antisitio y contenidos en la sub-capas con dirección de espín opuesta a la original del sitio del defecto.

Analizando los momentos magnéticos para cada átomo de U en la supercelda,

podimos evaluar que los cambios más significativos ocurren para los átomos de U localizados en el conjunto de planos $(0\bar{1}1)$ con acoplamiento antiferromagnético en los que fue introducida la vacancia (ver Figura 4.13). Además, en esta capa antiferromagnética, entre todos los átomos de U contenidos en la sub-capas con el mismo espín que el sitio vacante, sólo son afectados los vecinos. En la sub-capas con sentido opuesto de espín, se requiere un átomo de Al como mediador entre el sitio vacante y el átomo de U afectado. En la Figura 5.10 podemos ver los gráficos de DOS parcial proyectada en estos dos sitios diferentes de U.

Las características dominantes de la densidad de estados para la vacancia de U son las siguientes. En los vecinos (Figura 5.10(a)) no sólo se redistribuye la carga de enlace f sino que además los electrones se pierden en la carga intersticial, y el *pseudogap* entre *bonding* y *antibonding* para los estados U 5f con espín *up* se mueve hacia energías por encima del nivel de Fermi, debilitando sus enlaces. Por el contrario, los átomos de U con dirección de espín opuesta a la del U vacante, (Figura 5.10(b)) ganan electrones de la carga intersticial y los redistribuyen en la carga de enlace f. Es interesante ver lo que ocurre con estas características cuando se introduce un átomo de Al en el sitio vacante para formar un antisitio. Primero, en los vecinos (Figura 5.10(c)) hay una recuperación de electrones desde la carga intersticial y de la posición del *pseudogap*, ocasionando un acrecentamiento del aspecto covalente de la unión. Segundo, en la Figura 5.10(d) el pico cercano al nivel de Fermi se hace más prominente y angosto en la DOS de los átomos de U con dirección de espín opuesta a la del U vacante, mostrando también un incremento del aspecto covalente de la unión entre estos átomos de U y sus vecinos Al.

5.5. Modelado semi-empírico de la energía libre de UAl_4 asistido por cálculos *ab initio*

En el capítulo 3 consideramos al compuesto UAl_4 como una fase con solubilidad en la subred de U y trabajamos con el modelo de dos subredes, una para los U y otra para los Al. Además, sólo consideramos antisitios de Al en U.

Modelamos el compuesto como (U,Al)_{0.2}:(Al)_{0.8}.

A partir de lo presentado en este capítulo, podemos considerar que la aleación UAl₄ es una fase con solubilidad en sus cuatro subredes. Sin embargo, restringimos esa solubilidad a los defectos puntuales más abundantes según nuestros estudios realizados con el modelo estadístico-termodinámico: Al^U y VA^U en la subred de uranio, U^{Al1} , U^{Al2} y U^{Al3} en las subredes de aluminio. Luego, el modelado escrito en la nomenclatura CALPHAD es (U,Al,VA)_{0.2}:(Al,U)_{0.4}:(Al,U)_{0.2}:(Al,U)_{0.2}, donde la primer subred corresponde a la red ocupada por el uranio en el cristal perfecto y las tres subredes restantes corresponden a los sitios de aluminio con su respectiva ocupación.

Los posibles compuestos conteniendo los mencionados defectos se muestran en Tabla 5.7 para la fase UAl₄^(β), el listado es similar para la fase UAl₄^(α) (Tabla 5.8) ya que ambas fases sólo difieren en su entalpía de formación experimental. Para calcular los valores ${}^0G_{i:j:k:l}^{UAL_4(\alpha)}$ o ${}^0G_{i:j:k:l}^{UAL_4(\beta)}$ utilizamos el concepto de energía libre de formación, es decir,

$$\Delta G_{i:j:k:l}^{UAL_4} = {}^0G_{i:j:k:l}^{UAL_4} - \left(x_{Al} {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + x_U {}^0G_U^{\alpha(U)} \right) \quad (5.30)$$

donde el término de la izquierda se calcula a T=0 K utilizando la ecuación (5.11) para la entalpía de formación $\Delta H_{i:j:k:l}^{UAL_4}$. Esta última hipótesis implica que la energía libre de formación del compuesto con defectos es independiente de la temperatura. Por último, el valor de la entalpía de formación del compuesto libre de defectos se igualó a la entalpía de formación experimental del compuesto estequiométrico [9]. Así, la base de datos de ThermoCalc es modificada según los resultados que se muestran en las Tablas 5.7 y 5.8.

Tabla 5.7. Parámetros termodinámicos modificados para el compuesto UAl_4 con un modelo de cuatro subredes: fase $UAl_4(\beta)$.

| Parámetros termodinámicos (J/mol) |
|--|
| ${}^0G_{U:Al:Al:Al}^{UAL_4(\beta)} = 0.8 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.2 {}^0G_U^{\alpha(U)} - 25200.0 + 3.5022T$ |
| ${}^0G_{U:U:Al:Al}^{UAL_4(\beta)} = 0.4 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.6 {}^0G_U^{\alpha(U)} - 4000$ |
| ${}^0G_{U:Al:U:Al}^{UAL_4(\beta)} = 0.6 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.4 {}^0G_U^{\alpha(U)} - 16000$ |
| ${}^0G_{U:U:Al:Al}^{UAL_4(\beta)} = 0.6 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.4 {}^0G_U^{\alpha(U)} - 11600$ |
| ${}^0G_{U:U:U:U}^{UAL_4(\beta)} = {}^0G_U^{\alpha(U)} + 18800$ |
| ${}^0G_{U:U:U:Al}^{UAL_4(\beta)} = 0.2 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.8 {}^0G_U^{\alpha(U)} + 5200$ |
| ${}^0G_{U:U:Al:U}^{UAL_4(\beta)} = 0.2 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.8 {}^0G_U^{\alpha(U)} + 9600$ |
| ${}^0G_{U:Al:U:U}^{UAL_4(\beta)} = 0.4 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.6 {}^0G_U^{\alpha(U)} - 2400$ |
| ${}^0G_{Al:Al:Al:Al}^{UAL_4(\beta)} = {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 7600$ |
| ${}^0G_{Al:U:U:U}^{UAL_4(\beta)} = 0.2 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.8 {}^0G_U^{\alpha(U)} + 51600$ |
| ${}^0G_{Al:U:U:Al}^{UAL_4(\beta)} = 0.4 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.6 {}^0G_U^{\alpha(U)} + 38000$ |
| ${}^0G_{Al:U:Al:U}^{UAL_4(\beta)} = 0.4 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.6 {}^0G_U^{\alpha(U)} + 42400$ |
| ${}^0G_{Al:U:Al:Al}^{UAL_4(\beta)} = 0.6 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.4 {}^0G_U^{\alpha(U)} + 28800$ |
| ${}^0G_{Al:Al:U:U}^{UAL_4(\beta)} = 0.6 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.4 {}^0G_U^{\alpha(U)} + 30400$ |
| ${}^0G_{Al:Al:U:Al}^{UAL_4(\beta)} = 0.8 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.2 {}^0G_U^{\alpha(U)} + 16800$ |
| ${}^0G_{Al:Al:Al:U}^{UAL_4(\beta)} = 0.8 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.2 {}^0G_U^{\alpha(U)} + 21200$ |
| ${}^0G_{VA:Al:Al:Al}^{UAL_4(\beta)} = 0.8 {}^0G_{Al}^{\alpha(U)} + 9600$ |
| ${}^0G_{VA:U:U:U}^{UAL_4(\beta)} = 0.8 {}^0G_U^{\alpha(U)} + 53600$ |
| ${}^0G_{VA:U:U:Al}^{UAL_4(\beta)} = 0.2 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.6 {}^0G_U^{\alpha(U)} + 40000$ |
| ${}^0G_{VA:U:Al:U}^{UAL_4(\beta)} = 0.2 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.6 {}^0G_U^{\alpha(U)} + 44400$ |
| ${}^0G_{VA:U:Al:Al}^{UAL_4(\beta)} = 0.4 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.4 {}^0G_U^{\alpha(U)} + 30800$ |
| ${}^0G_{VA:Al:U:U}^{UAL_4(\beta)} = 0.4 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.4 {}^0G_U^{\alpha(U)} + 32400$ |
| ${}^0G_{VA:Al:U:Al}^{UAL_4(\beta)} = 0.6 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.2 {}^0G_U^{\alpha(U)} + 18800$ |
| ${}^0G_{VA:Al:Al:U}^{UAL_4(\beta)} = 0.6 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.2 {}^0G_U^{\alpha(U)} + 23200$ |
| ${}^0L_{U,Al:Al}^{UAL_4(\beta)} = -2500 + 4.4574T$ |

Tabla 5.8. Parámetros termodinámicos modificados para el compuesto UAl_4 con un modelo de cuatro subredes: fase $UAl_4(\alpha)$.

| Parámetros termodinámicos (J/mol) |
|---|
| ${}^0G_{U:Al}^{UAL_4(\alpha)} = 0.8 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.2 {}^0G_U^{\alpha(U)} - 25480.4 + 3.8072T$ |
| ${}^0G_{U:U:Al:Al}^{UAL_4(\alpha)} = 0.4 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.6 {}^0G_U^{\alpha(U)} - 4280.4$ |
| ${}^0G_{U:Al:U:Al}^{UAL_4(\alpha)} = 0.6 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.4 {}^0G_U^{\alpha(U)} - 16280.4$ |
| ${}^0G_{U:U:Al:Al}^{UAL_4(\alpha)} = 0.6 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.4 {}^0G_U^{\alpha(U)} - 11880.4$ |
| ${}^0G_{U:U:U:U}^{UAL_4(\alpha)} = {}^0G_U^{\alpha(U)} + 18519.6$ |
| ${}^0G_{U:U:U:Al}^{UAL_4(\alpha)} = 0.2 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.8 {}^0G_U^{\alpha(U)} + 4919.6$ |
| ${}^0G_{U:U:Al:U}^{UAL_4(\alpha)} = 0.2 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.8 {}^0G_U^{\alpha(U)} + 9319.6$ |
| ${}^0G_{U:Al:U:U}^{UAL_4(\alpha)} = 0.4 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.6 {}^0G_U^{\alpha(U)} - 2680.4$ |
| ${}^0G_{Al:Al:Al:Al}^{UAL_4(\alpha)} = {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 7319.6$ |
| ${}^0G_{Al:U:U:U}^{UAL_4(\alpha)} = 0.2 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.8 {}^0G_U^{\alpha(U)} + 51319.6$ |
| ${}^0G_{Al:U:U:Al}^{UAL_4(\alpha)} = 0.4 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.6 {}^0G_U^{\alpha(U)} + 37719.6$ |
| ${}^0G_{Al:U:Al:U}^{UAL_4(\alpha)} = 0.4 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.6 {}^0G_U^{\alpha(U)} + 42119.6$ |
| ${}^0G_{Al:U:Al:Al}^{UAL_4(\alpha)} = 0.6 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.4 {}^0G_U^{\alpha(U)} + 28519.6$ |
| ${}^0G_{Al:Al:U:U}^{UAL_4(\alpha)} = 0.6 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.4 {}^0G_U^{\alpha(U)} + 30119.6$ |
| ${}^0G_{Al:Al:U:Al}^{UAL_4(\alpha)} = 0.8 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.2 {}^0G_U^{\alpha(U)} + 16519.6$ |
| ${}^0G_{Al:Al:Al:U}^{UAL_4(\alpha)} = 0.8 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.2 {}^0G_U^{\alpha(U)} + 20919.6$ |
| ${}^0G_{VA:Al:Al:Al}^{UAL_4(\alpha)} = 0.8 {}^0G_{Al}^{\alpha(U)} + 9319.6$ |
| ${}^0G_{VA:U:U:U}^{UAL_4(\alpha)} = 0.8 {}^0G_U^{\alpha(U)} + 53319.6$ |
| ${}^0G_{VA:U:U:Al}^{UAL_4(\alpha)} = 0.2 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.6 {}^0G_U^{\alpha(U)} + 39719.6$ |
| ${}^0G_{VA:U:Al:U}^{UAL_4(\alpha)} = 0.2 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.6 {}^0G_U^{\alpha(U)} + 44119.6$ |
| ${}^0G_{VA:U:Al:Al}^{UAL_4(\alpha)} = 0.4 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.4 {}^0G_U^{\alpha(U)} + 30519.6$ |
| ${}^0G_{VA:Al:U:U}^{UAL_4(\alpha)} = 0.4 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.4 {}^0G_U^{\alpha(U)} + 32119.6$ |
| ${}^0G_{VA:Al:U:Al}^{UAL_4(\alpha)} = 0.6 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.2 {}^0G_U^{\alpha(U)} + 18519.6$ |
| ${}^0G_{VA:Al:Al:U}^{UAL_4(\alpha)} = 0.6 {}^0G_{Al}^{fcc(Al)} + 0.2 {}^0G_U^{\alpha(U)} + 22919.6$ |
| ${}^0L_{U:Al:Al}^{UAL_4(\alpha)} = -2500 + 4.4574T$ |

Con el conjunto de parámetros de las Tablas 5.7 y 5.8, el modelo semi-empírico de 4 subredes predice la energía libre de formación del compuesto UAl_4 . La Figura 5.11 muestra ese resultado a $T=823$ K para su comparación contra el modelo semi-empírico de 2 subredes, utilizado en el Capítulo 3 (ver Figura 3.3), y el modelo *ab initio*. La diferencia observada entre el modelo semi-empírico de 4 subredes y el modelo *ab initio* se debe principalmente a la descripción de la entropía de mezcla que hacen cada uno de los modelos ya que sólo se ajustan los valores del mínimo de energía libre de formación y los extremos $x_{\text{Al}} = 0$ y $x_{\text{Al}} = 1$.

Finalmente, se calculó el diagrama de fases para el sistema U-Al utilizando la descripción termodinámica del compuesto UAl_4 con el modelo de 4 subredes que contiene información obtenida por cálculos *ab initio*. La Figura 5.12 muestra el resultado obtenido, el ancho de solubilidad del compuesto UAl_4 desaparece. Es por lo tanto aún una descripción incompleta y será necesario avanzar en incorporar el efecto de temperatura finita en la energía de formación de los defectos puntuales para arribar a una descripción acorde a los resultados experimentales.

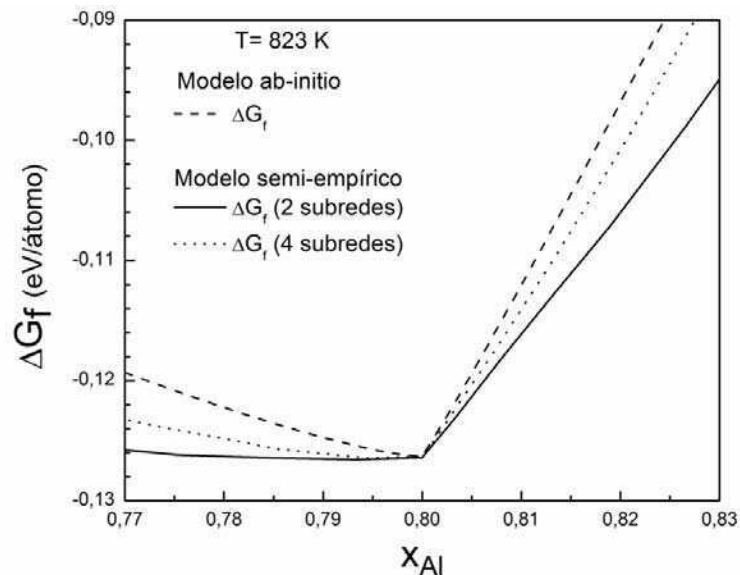


Figura 5.11. Energía libre de formación por átomo ΔG_f de UAl_4 en función de la composición de Al a $T=823$ K. La curva de energía libre del modelo semi-empírico (2 y 4 subredes) fue desplazada verticalmente para hacer coincidir el

valor de la entalpía de formación a $T=823$ K con el valor obtenido por el cálculo *ab initio*.

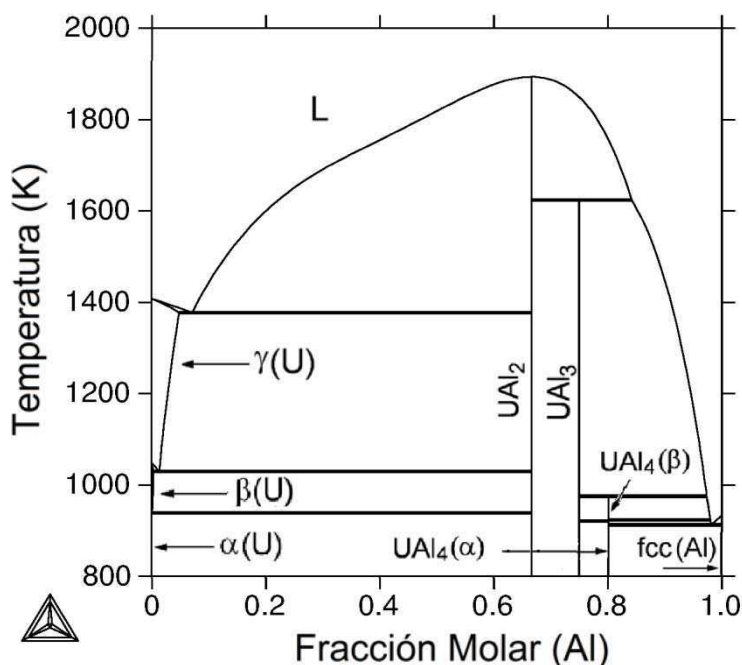


Figura 5.12. Diagrama de fase del sistema U–Al que incorpora la descripción termodinámica del compuesto UAl_4 con el modelo de 4 subredes conteniendo información obtenida por cálculos *ab initio*.

5.6. Conclusiones parciales

En este capítulo realizamos un estudio de los defectos puntuales en UAl_4 en el marco de la DFT-GGA utilizando el método de pseudo-potenciales y ondas planas. Para ello utilizamos superceldas de 80 y 120 átomos con un único defecto puntual (vacancia o antisitio) por supercelda. Así obtuvimos la entalpía de formación H_d de los 8 posibles defectos puntuales considerando las cuatro subredes del compuesto: vacancias (VA^U, VA^{Al1}, VA^{Al2} y VA^{Al3}) y antisitios (Al^U, U^{Al1}, U^{Al2} y U^{Al3}). Luego, estos valores fueron utilizados en un modelo estadístico-termodinámico de cuatro subredes para describir la energía libre del compuesto UAl_4 conteniendo defectos puntuales.

El modelo estadístico-termodinámico nos permitió hallar las concentraciones de defectos como función de la temperatura y de la desviación de la estequiometría. Nuestros resultados muestran que los defectos puntuales antisitios de aluminio (Al^U) y de uranio en las posiciones de Wyckoff 4e del Al (U^{Al2}), son los defectos puntuales constitucionales en el lado rico en Al y rico en U de UAl_4 , respectivamente. También obtuvimos resultados para los defectos térmicos. En el caso del compuesto estequiométrico, los defectos térmicos dominantes son U^{Al2} y Al^U . Mientras que, en la zona rica en uranio el defecto térmico es un defecto del tipo inter-ramas en el cual un átomo antisitio de uranio (U^{Al2}) es reemplazado por otro átomo antisitio de uranio (U^{Al1}) y en la zona rica en aluminio el defecto térmico es también un defecto inter-ramas en el cual cuatro átomos antisitios de Al (Al^U) son reemplazados por cinco vacancias de U (VA^U).

Los resultados hasta aquí descriptos constituyen el primer conjunto de datos publicados que hace posible discutir y cuantificar las concentraciones de defectos puntuales en el rango de composiciones experimental de existencia del compuesto UAl_4 .

Estudiamos además los efectos de las relajaciones estructurales y electrónicas alrededor del sitio del defecto para las composiciones atómicas del compuesto experimentalmente relevantes. Observamos que tanto los defectos VA^U como Al^U inducen desplazamientos importantes de los átomos de aluminio vecinos hacia el interior, y que hay una redistribución espacial significativa de la carga de enlace intersticial en las áreas de enlace triangular $Al-U-Al$ alrededor del defecto. El antiferromagnetismo se rompe localmente y aparece un momento magnético no nulo en las bandas 5f de los átomos de U localizados en el conjunto de planos $(0\bar{1}1)$ con acoplamiento antiferromagnético en el que se introdujo el defecto.

A partir de los resultados *ab initio* obtenidos por el estudio presentado en este capítulo, pudimos elaborar un modelo semi-empírico de 4 subredes con solubilidad para la fase UAl_4 . Finalmente, re-escribimos la base de datos de Thermo-Calc y comparamos los resultados con los obtenidos en el capítulo 3.

Capítulo 6

Energía de activación para la movilidad de Al en UAl_4

En este capítulo, una vez obtenida la estructura de defectos puntuales estables en el compuesto UAl_4 , identificamos los mecanismos más probables de movilidad de Al. Analizamos los estados de transición en la difusión de Al en UAl_4 mediante el método *Nudged Elastic Band* implementado en el código VASP.

Estudiamos los mecanismos de migración de aluminio en el compuesto UAl_4 y sus correspondientes energías. Para ello calculamos, utilizando métodos de primeros principios, la variación de la energía total del compuesto en función del camino de migración de Al, con el objetivo de encontrar los puntos de ensilladura entre dos posiciones de equilibrio y obtener el camino de mínima energía para la migración.

Calculamos finalmente la energía de activación para la movilidad de Al en el compuesto UAl_4 .

6.1. La difusión a escala atómica

6.1.1. El coeficiente de difusión

La teoría atómica de la difusión en sólidos cristalinos se basa en dos axiomas

[131]:

- La relación de Einstein-Smoluchovski basada en el movimiento aleatorio o caminata al azar. La expresión para el coeficiente de difusión resulta:

$$D = \frac{\langle X^2 \rangle}{2\tau} \quad (6.1)$$

con $\langle X^2 \rangle$ el recorrido cuadrático medio promediado sobre el conjunto de partículas que difunden en un tiempo τ .

- La difusión sustitucional en sólidos cristalinos está mediada por vacancias.

Partiendo de la ecuación (6.1) se puede obtener, para el caso de una red cristalina, la siguiente expresión para el coeficiente de difusión [131]:

$$D = \alpha f a^2 x_{VA} \Gamma \quad (6.2)$$

donde α depende de la estructura, f es el factor de correlación del salto, a es la distancia del salto, x_{VA} la concentración de vacancias y Γ la frecuencia de salto atómico.

Cuando la difusión se produce exclusivamente por un mecanismo de vacancias, la frecuencia efectiva de salto es en realidad el producto de los dos últimos factores: en un dado intervalo de tiempo, el número de saltos de los átomos es igual al número de saltos de las vacancias, y por lo tanto se combinan la probabilidad de salto de un átomo y la de existencia de una vacancia.

Por otro lado, la movilidad tanto de los átomos como de las vacancias depende de la temperatura. En principio, una partícula en un sitio de la red se encuentra en un pozo del potencial o estado fundamental, pero por activación térmica puede saltar a otro estado fundamental si atraviesa un cierto punto de ensilladura o barrera de potencial, un estado activado, como esquematiza la Figura 6.1.

A partir de las probabilidades de los estados fundamentales y el estado activado térmicamente podemos escribir la frecuencia de salto como:

$$\Gamma = v \exp[-\Delta G_{VA}^m/kT] \quad (6.3)$$

donde ν es una frecuencia propia de la red y ΔG_{VA}^m es la energía libre de migración de una vacancia.

A su vez, x_{VA} depende de la temperatura como:

$$x_{VA} = \exp[-\Delta G_{VA}^f/kT] \quad (6.4)$$

con ΔG_{VA}^f la energía libre de formación de una vacancia.

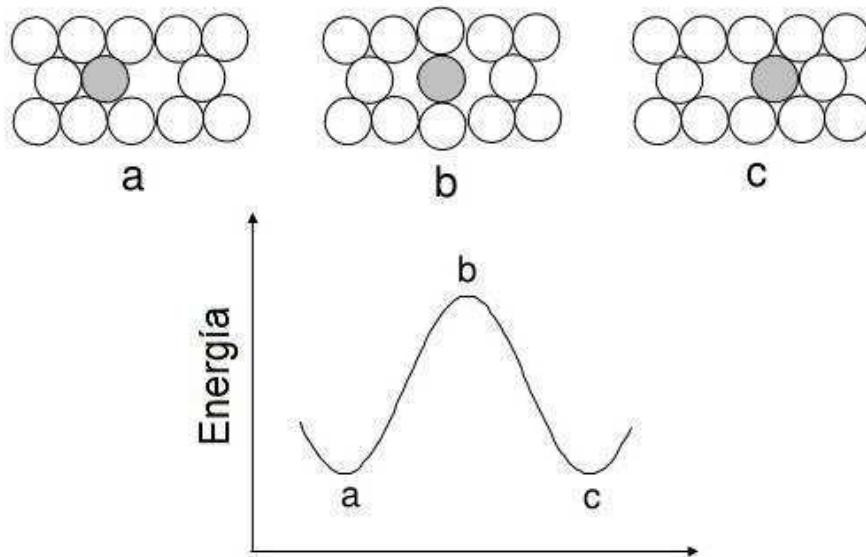


Figura 6.1. Esquema de una barrera de potencial entre sitios de una red cristalina.

Si reunimos todas las expresiones y reescribimos (6.2) obtenemos:

$$D = \alpha f a^2 \nu \exp[-\Delta G_{VA}^f/kT] \exp[-\Delta G_{VA}^m/kT] \quad (6.5)$$

y recordando que $\Delta G_{VA}^{f,m} = \Delta H_{VA}^{f,m} - T \Delta S_{VA}^{f,m}$ podemos agrupar los factores que dependen de la temperatura:

$$D = \alpha f a^2 \nu \exp[(\Delta S_{VA}^f + \Delta S_{VA}^m)/k] \exp[(-\Delta H_{VA}^f - \Delta H_{VA}^m)/kT] \quad (6.6)$$

obteniendo una expresión tipo Arrhenius:

$$D = D_0 \exp[-Q_A/kT] \quad (6.7)$$

Si $Q_A = \Delta H_{VA}^f + \Delta H_{VA}^m$ es la energía de activación de la difusión y $D_0 = \alpha f a^2 \nu \exp[(\Delta S_{VA}^f + \Delta S_{VA}^m)/k]$ es el factor de frecuencia o preexponencial. Cabe aclarar que esta expresión corresponde al caso más simple, de autodifusión o difusión de átomos de una especie en una red cristalina formada por átomos de esa misma especie.

6.1.2. Mecanismos de difusión

A continuación señalamos los principales mecanismos de difusión que se observan en sólidos cristalinos [132, 133].

Mecanismo intersticial

Un átomo se dice que difunde por un mecanismo intersticial si pasa de un sitio intersticial a otro de los sitios intersticiales primeros vecinos sin desplazar en forma permanente ninguno de los átomos de la matriz. En general, debe producirse una dilatación local de la red apreciable para que pueda producirse el salto. Esta dilatación o distorsión es lo que constituye la barrera para que un átomo intersticial cambie de lugar. El problema para calcular una frecuencia de salto es determinar cuán seguido será superada esta barrera. Este mecanismo suele producirse en aleaciones donde el soluto se disuelve intersticialmente.

Mecanismo de vacancias

En todos los cristales existen sitios de la red que no están ocupados, denominados vacancias. Si uno de los átomos de un sitio adyacente salta hacia una vacancia, se dice que el átomo difundió mediante un mecanismo de vacancias. La posibilidad que se dé el salto dependerá del recorrido que debe hacer el átomo para desplazarse, pero ahora se agrega que tiene que haber una vacancia disponible sobre la que saltar. El mecanismo de vacancias se estima que es el mecanismo de autodifusión para los metales puros y para casi todas las aleaciones

que son soluciones sustitucionales. También se observa en compuestos iónicos y óxidos.

Mecanismos de intersticialidad y Crowdion

Si un átomo relativamente grande como un átomo del solvente entra en una posición intersticial, produciría una distorsión grande si salta de un sitio intersticial a otro vecino. Un proceso de salto que ocasiona menos distorsión es el mecanismo de intersticialidad. Esto ocurre cuando un átomo intersticial empuja a uno de sus primeros vecinos a una posición intersticial y ocupa el sitio de la red ocupado previamente por el átomo desplazado. El Crowdion, por otro lado, tiene el átomo extra ubicado en una dirección de alto empaquetamiento, desplazando por lo tanto varios átomos de sus posiciones de equilibrio. Es similar a una dislocación de borde.

Mecanismos múltiples

Mecanismo de anillo: cada átomo empuja a su vecino en una permutación circular; requiere la coordinación de varios saltos atómicos. El ciclo restaura el grado de ordenamiento al final.

Mecanismo de defecto triple (TD, por *triple defect* en inglés): se basa en la existencia de un átomo antisitio y dos vacancias (o divacancia) en la otra subred [134].

Mecanismo de puente antiestructural (ASB, por *antistructure bridge* en inglés): se basa en la premisa de que la existencia de átomos de antiestructura (antisitios) provee un pasaje para su autodifusión a través de la migración de vacancias. Así, la difusión de átomos A ocurrirá a través de los átomos antiestructurales A que ocupan sitios de la subred B [135].

6.2. La difusión en UAl_4

Abordamos en esta sección el análisis de los posibles mecanismos de migración de vacancias en el compuesto UAl_4 a partir de nuestros resultados, y

con el criterio de minimizar las distancias de salto y maximizar la probabilidad de encontrar el complejo de defectos creado durante el salto [135].

Basados en nuestros resultados presentados en el Capítulo 5, podemos suponer que el compuesto UAl_4 observado experimentalmente, fuera de la estequiometría y rico en aluminio, puede ser explicado por un desorden sustitucional a bajas temperaturas. A temperaturas mayores, la difusión por medio de vacancias sólo podría tener lugar a través de las vacancias térmicas, ya que no existirían vacancias constitucionales en UAl_4 . Se predicen dos reacciones principales en las cuales la concentración de aluminio se conserva generando vacancias en sitios de U y de Al del tipo Al_{II} . En efecto, en la Figura 5.5 se observa que entre $T=750$ K y $T=1000$ K, las concentraciones de defectos más importantes son las de Al^U , VA^U y $VA^{Al_{II}}$. Estos defectos puntuales se encuentran en dos subredes cuyo arreglo espacial se describe en la Figura 6.2(a). Este arreglo se asemeja a un túnel de sección hexagonal a lo largo del eje **a**. Las paredes hexagonales están formadas por dos clases de planos, uno que contiene sólo átomos de la subred Al_{II} y el otro de las subredes Al_{II} y U. (ver Figura 6.2(b)).

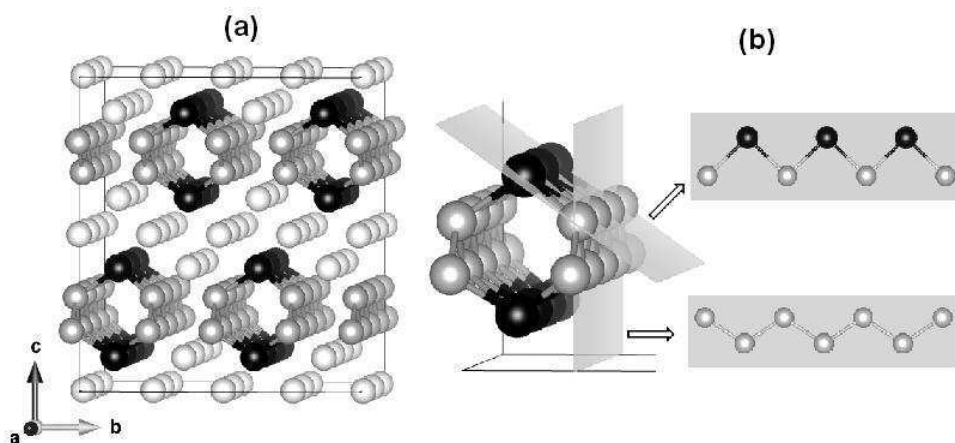


Figura 6.2. (a) Estructura cristalina de UAl_4 . Los círculos negros indican las posiciones de los átomos de U y los círculos gris oscuro los sitios Al_{II} . Los sitios de Al restantes están sombreados con tonos de gris claro. (b) Detalle de los planos que contienen los átomos primeros vecinos (uniones grises), y los que contienen primeros y segundos vecinos (uniones negras y grises).

Los saltos que consideraremos en estas subredes son los de vacancias, o equivalentemente de átomos en la dirección contraria. El átomo móvil debería ser Al por ser el elemento mayoritario, de acuerdo a la regla de Cu_3Au [136]. Esta suposición puede justificarse por evidencia experimental, como ya analizamos en la sección 3.2.1.

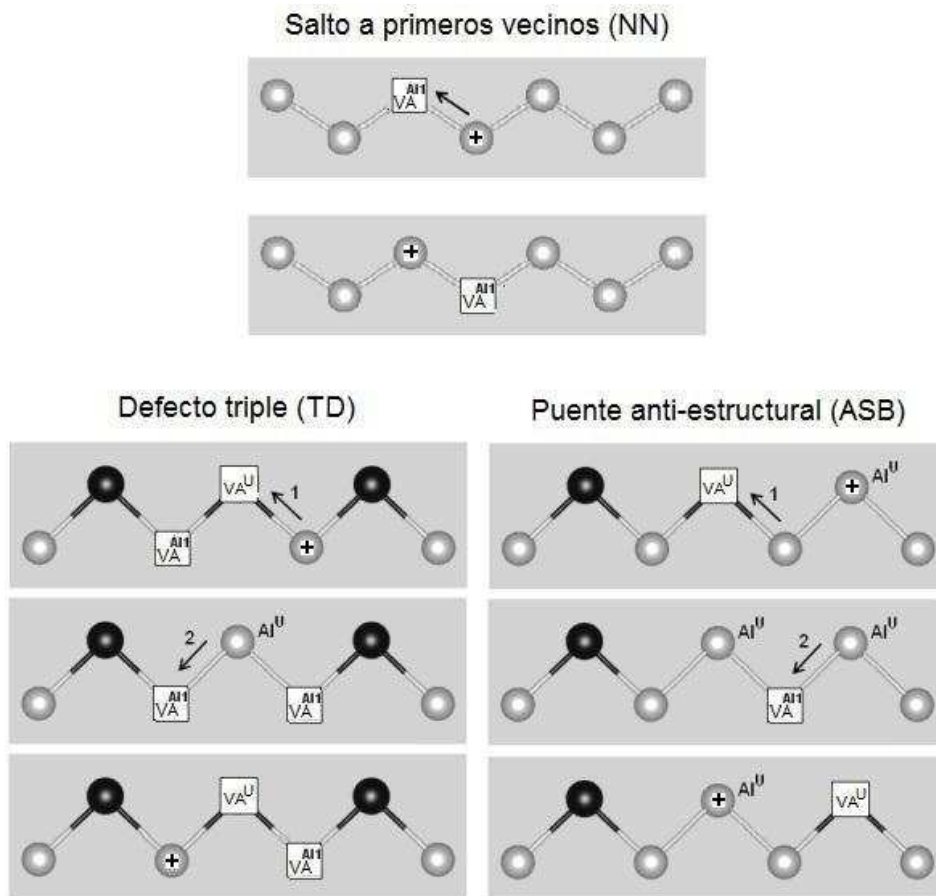


Figura 6.3. Esquema de los mecanismos de migración propuestos para la difusión de Al en el compuesto UAl_4 fuera de la estequiometría en la zona rica en Al.

Los saltos se producen entre sitios de aluminio AlI (NN, de primeros vecinos, por *nearest-neighbor* en inglés), o entre sitios AlI y U (NNN, de segundos vecinos, por *next-nearest-neighbor* en inglés). En un salto NN, esquematizado en la Figura 6.3, los intercambios de átomos y vacancias están confinados a la misma subred, por los que la difusión de Al es independiente de la concentración de

defectos puntuales que no sean del tipo VA^{Al1} . En los saltos NNN, las vacancias de una subred se intercambian con los átomos normales o de antiestructura (antisitios) en la otra subred. Por lo tanto, cualquier mecanismo de difusión operativo deberá contener una serie de saltos NNN que resulten en un movimiento neto de átomos, pero que también mantengan el grado de orden del material. Durante esta serie de saltos NNN, se crearán y destruirán conjuntos de defectos de diversos tamaños.

La contribución al coeficiente de difusión de un mecanismo específico será también proporcional a la probabilidad de encontrar los defectos asociados con ese mecanismo. Entre los mecanismos reconocidos propuestos para la difusión en compuestos intermetálicos, dos son consistentes con nuestros resultados, TD y ASB. En la Figura 6.3 se esquematizan estos mecanismos junto con el mecanismo NN.

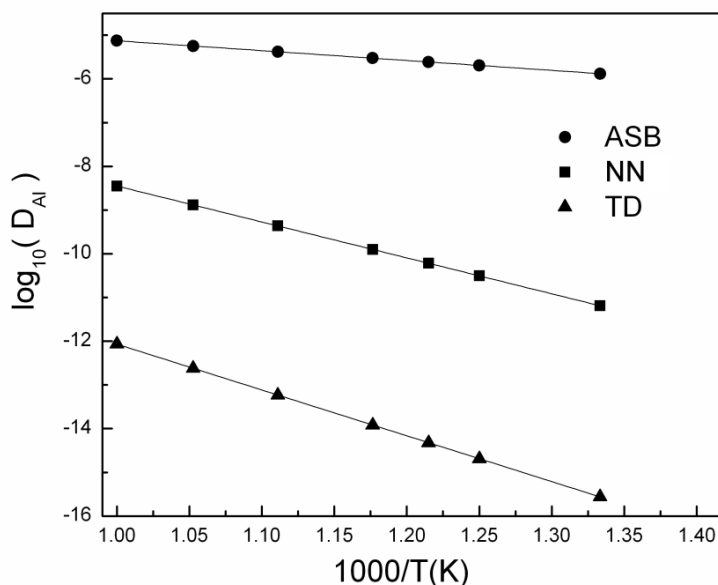


Figura 6.4. Contribuciones al coeficiente de difusión de los átomos de Al de los mecanismos de salto de vacancias NN, ASB y TD para el compuesto intermetálico UAl_4 fuera de la estequiometría en la zona rica en Al.

La Figura 6.4 muestra la dependencia con T de D_{Al} para los datos de la Figura 5.5(b) ($x_{Al} = 0.831$ o $\delta = 0.031$). Como puede observarse, la contribución del

mecanismo ASB al valor de $\log(D_{Al})$, es la mayor, seguida de la del mecanismo NN. La energía para la difusión de Al en UAl₄ será como mínimo igual a la entalpía de formación del defecto que corresponda de la Tabla 5.4. El cálculo de las energías de migración involucradas en los mecanismos ASB y NN se desarrolla en la próxima sección.

A primera aproximación, la probabilidad de encontrar complejos de dos defectos como los de los mecanismos TD y ASB es proporcional al producto de las concentraciones de estos dos defectos. La contribución a la difusión de los átomos de Al a partir de los mecanismos mencionados será:

$$D_{Al}(NN) \propto x_{VA}^{Al1} \quad D_{Al}(ASB) \propto x_{Al}^U \times x_{VA}^U \quad D_{Al}(TD) \propto x_{VA}^{Al1} \times x_{VA}^U \quad (6.8)$$

6.3. Cálculo de energías de migración

Realizamos cálculos de energías de migración por vacancias en UAl₄ para los dos mecanismos más probables presentados en la sección pasada. Utilizamos para ello el método NEB en VASP descrito en el Capítulo 2 para superceldas 3×2×1 (120 átomos, 24 de U y 96 de Al). Permitimos relajar las posiciones de los iones, pero no la forma ni el volumen de las celdas.

La energía de migración en cada mecanismo se obtiene restando el valor máximo de energía en el camino, menos la energía del estado inicial.

Para el camino NN, simulamos dos sitios primeros vecinos en la subred Al1 que intercambian una vacancia. Podemos considerar un átomo de Al que se desplaza hacia un sitio Al1 vacante, o una vacancia que lo hace en sentido opuesto. Los estados inicial y final que utilizamos son equivalentes, en ambos tenemos una supercelda de UAl₄ con una vacancia en la subred de Al1, VA^{Al1} , es decir 24 átomos de U y 95 átomos de Al. La Figura 6.5 muestra la barrera de energía en función de este camino de migración. El desplazamiento de la vacancia está normalizado a la longitud del vector de salto.

En el caso del mecanismo ASB, en el estado inicial y final tenemos una supercelda con una vacancia en la subred de U, VA^U , y un antisitio de Al en la

misma subred, Al^U , es decir 22 átomos de U y 97 átomos de Al. Este proceso de difusión involucra un estado intermedio en el que se produce una vacancia en la subred de Al1 (ver Figura 6.3), en el cual siguen existiendo 22 átomos de U y 97 de Al, pero ahora el cristal tiene dos antisitios Al^U y una VA^{Al1} . Por lo tanto, dividimos la simulación en dos partes. En primer lugar, consideramos el camino que recorre un átomo de Al de un sitio Al1 al sitio de U vacante (o equivalentemente una vacancia en sentido contrario). Esto produce el estado intermedio que mencionamos, con dos antisitios y una vacancia VA^{Al1} . En segundo lugar, el camino que sigue un átomo antisitio de Al desde un sitio U a la vacancia de Al1 generada. Cabe destacar que no hay otra manera de que se produzca un puente antiestructural: este recorrido sólo tiene una configuración posible. La Figura 6.6 muestra ambos recorridos y las barreras de energía correspondientes. El desplazamiento de la vacancia está normalizado a la longitud del vector de salto. La barrera de mayor energía del camino completo es la que controla el salto, por lo que la energía de migración para este mecanismo se tomó según ese máximo. Como era de esperar, la figura muestra valores de energía simétricos para los dos caminos involucrados, y el estado intermedio resulta más inestable (mayor energía) que los estados inicial y final.

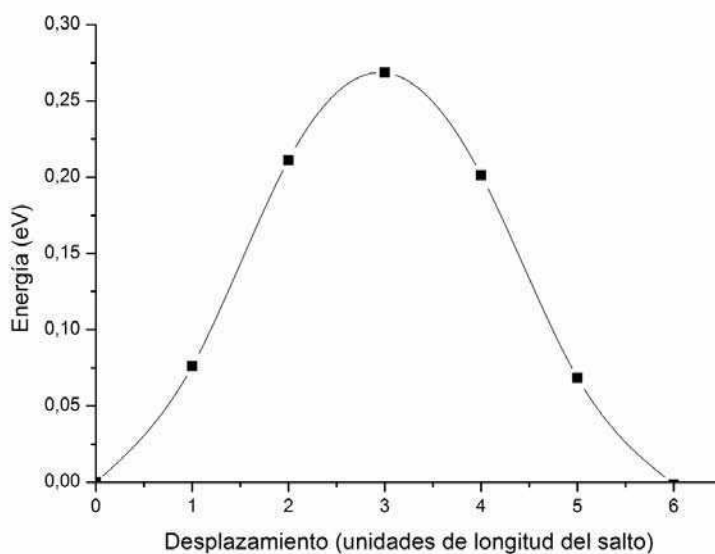


Figura 6.5. Variación de la energía a lo largo del camino de migración NN

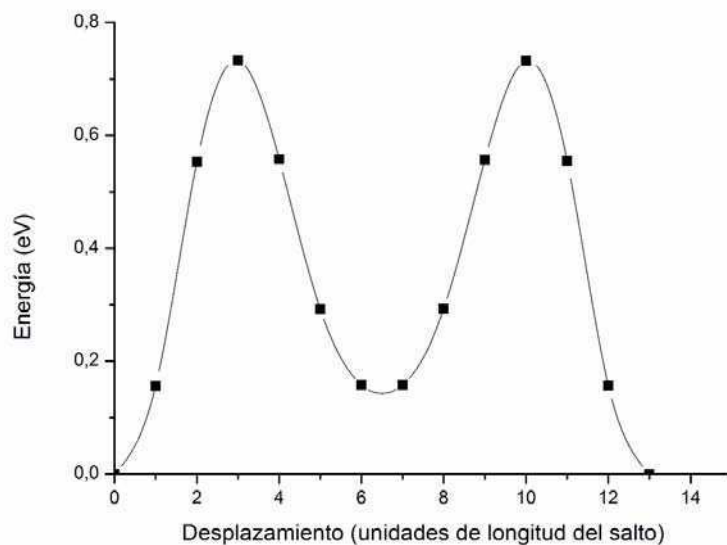


Figura 6.6. Variación de la energía a lo largo del camino de migración ASB.

En la Tabla 6.1 se resumen los resultados obtenidos de energías de migración de ambos mecanismos. Sobre el final del desarrollo de esta Tesis pudimos acceder a una publicación de Pascuet y Fernández [137], quienes calculan la energía de migración de Al en aluminuros de uranio. Estos autores utilizan potenciales MEAM ajustados de modo de reproducir datos de la literatura (parámetros de red, energías de formación y estabildades relativas de los compuestos). Obtienen un valor de 0.90 eV para la energía de migración en dirección del vector x (a en este trabajo) por dinámica molecular y un valor de 0.65 eV para la energía de migración por un camino NN entre sitios 8h de la estructura UAl₄ utilizando una técnica CI-NEB. Estos valores resultan comparables aunque algo mayores que el nuestro de 0.27 eV.

En general, las mediciones experimentales en los fenómenos de difusión dan como resultado la energía de activación $Q_A = \Delta H^f + \Delta H^m$, por lo tanto nuestro interés se centró en estimar esa energía con resultados obtenidos por cálculos *ab initio*. Para ello, a la energía de migración de cada mecanismo le adicionamos las energías de formación de defectos efectivas correspondientes, tomando los valores de la Tabla 5.4 para el lado rico en Al del compuesto. En el caso del mecanismo

ASB que incluye dos tipos de defectos puntuales, Al^U y VA^U , supusimos que los defectos no interactúan, aproximación válida si dicha interacción es pequeña en comparación con las demás energías involucradas en el cálculo.

Tabla 6.1. Energías de migración y de activación para los caminos estudiados, utilizando las energías de formación de defectos efectivas presentadas en 5.3.4.

| | ASB | NN |
|-------------------|------|------|
| ΔH^m (eV) | 0.73 | 0.27 |
| Q_A (eV) | 1.18 | 1.90 |

Observamos que el mecanismo NN está más favorecido desde el punto de vista de la migración, pero la concentración de VA^{Al1} es menor que la de Al^U y VA^U , por lo que los resultados que presentamos indican que el camino más probable para la difusión en el compuesto sería a través del mecanismo ASB.

La dependencia de los factores preexponenciales con la geometría (ecuación 6.2) no afecta este análisis. El factor de coordinación α es el mismo en ambos casos y, si bien la distancia entre sitios Al1 es menor que entre sitios Al1 y U, el producto $a^2 \exp[-Q_A/kT]$ sigue siendo mayor para el camino ASB que para el camino NN en el rango de temperaturas T=273 K a T=873 K.

Sin embargo, en el capítulo 3 presentamos una estimación del coeficiente de heterodifusión a dilución infinita de Al en la fase UAl_4 (ver 3.12), con una energía de activación

$$Q_A = 209500 \text{ J/mol} = 2.17 \text{ eV} \quad (6.9)$$

y esa estimación ajusta datos experimentales de espesores de UAl_4 en la zona interacción entre la fases UAl_3 y Al ($Q_A = 198575 \text{ J/mol} = 2.06 \text{ eV}$) [46]. Por lo tanto, los resultados *ab initio* para los mecanismos ASB y NN deben ser confrontados contra el resultado experimental. La energía de activación del mecanismo NN muestra mejor acuerdo con la energía de activación experimental pero es mayor que el resultado para el mecanismo ASB. Por lo tanto, necesitamos

revisar las hipótesis de este último mecanismo para saber si no debe ser rechazado como el mecanismo más probable. En la literatura se ha discutido ampliamente el concepto de camino de percolación para el mecanismo ASB [138, 135, 139, 140], ese concepto implica la existencia de una subestructura de antisitios y vacancias que asegure la difusión de largo alcance [138, 135]. La conclusión de esos trabajos es que para cada estructura cristalina existe una concentración umbral de antisitios a partir del cual el camino de percolación existe y el mecanismo ASB puede ser operativo para la difusión de largo alcance [139, 140]. Lamentablemente, no existe en la literatura un cálculo de la concentración umbral para la estructura de UAl₄ y su cálculo excede los objetivos de esta Tesis pero, de la confrontación de la energía de activación predicha por el modelo ASB con aquella del resultado experimental, sospechamos que el mecanismo ASB no es operativo en UAl₄. En base a todos los resultados y discusiones de esta Tesis, proponemos que el mecanismo de difusión de aluminio en UAl₄ ocurre por el mecanismo NN con una energía de activación de 1.90 eV.

Un comentario final merece la posibilidad del mecanismo intersticial para la difusión, que no ha sido abordado en esta Tesis. En la referencia [137] se analiza la posibilidad de que sea uno de los mecanismos de difusión predominantes en UAl₃, a través de intersticiales en sitios octaédricos. En un trabajo de Boucher [21] se informa un posible mecanismo de formación del compuesto UAl₄ a partir de UAl₃ por el agregado de un plano de átomos de Al entre planos (110) de UAl₃. De esta forma, el apilamiento de los planos (110) de UAl₃ con el plano agregado y pequeños corrimientos darían lugar a un apilamiento de los planos (001) de UAl₄. Este trabajo temprano, que alertaba sobre el parentesco entre ambos compuestos, nos hace concluir que los resultados de difusión intersticial en UAl₃ deben ser tenidos en cuenta para una futura investigación de los caminos de difusión intersticial en UAl₄.

6.4. Conclusiones parciales

Los resultados obtenidos al estudiar la estructura de defectos del compuesto UAl_4 nos permitieron estudiar la difusión de Al en esta aleación. Así, proponemos dos mecanismos más probables para la difusión de átomos de Al en el lado rico en Al del intermetálico: a) mecanismo de puente antiestructural (ASB) y b) mecanismo de vacancia entre sitios primeros vecinos de aluminio Al1 (NN). Al calcular la energía de migración para ambos mecanismos utilizando el método *Nudged Elastic Band* implementado en el código VASP conseguimos estimar ambas energías de activación. La energía de activación del mecanismo ASB resultó menor que la del mecanismo NN pero el primer mecanismo fue desestimado por dos motivos: a) la energía de activación es la mitad de la observada experimentalmente y b) siguiendo la literatura, el mecanismo ASB necesita una concentración umbral de antisitios relativamente alta para que el camino de difusión resulte de largo alcance.

En base a todos los resultados y discusiones presentados en los capítulos previos, proponemos que la difusión de aluminio en UAl_4 ocurre por el mecanismo NN con una energía de activación de 1.90 eV que compara relativamente bien con el valor 2.06 eV observado experimentalmente o con el valor 2.17 eV obtenido en esta Tesis utilizando el modelo semi-empírico.

Capítulo 7

Conclusiones generales

El compuesto UAl_4 es de interés en la tecnología de los elementos combustibles para reactores nucleares de investigación y fabricación de radioisótopos usados en medicina. Estos combustibles tienen un diseño donde partículas micrométricas de un compuesto intermetálico conteniendo uranio se dispersan en un polvo de una aleación de base aluminio. Por lo tanto, durante su fabricación y uso ocurren fenómenos de interdifusión entre la aleación de uranio y el aluminio. Cuando el compuesto UAl_4 está presente en la zona de interacción, aparece siempre en la interfase cercana al aluminio.

En esta Tesis aportamos conocimiento sobre la formación de los defectos puntuales y la energía de migración de aluminio en UAl_4 , pero también mostramos cómo estos resultados pueden transferirse a modelos semi-empíricos utilizados en la simulación del crecimiento de la zona de interacción o producto de reacción en el proceso de interdifusión que ocurre en los combustibles de los reactores de investigación.

En la primera parte de la Tesis estudiamos al modelado semi-empírico del crecimiento del compuesto UAl_4 por interdifusión en un par de difusión UAl_3/Al . Esta situación experimental es típica del estudio de los coeficientes de interdifusión en el combustible nuclear. Para la simulación utilizamos dos programas de cálculo numérico, Thermo-Calc y DICTRA, basados en el método semi-empírico para el cálculo de diagrama de fases de equilibrio llamado CALPHAD. Construimos dos bases de datos, una termodinámica y otra de

movilidades atómicas, utilizando información experimental existente y dejando como incógnita el coeficiente de heterodifusión a dilución infinita de Al en UAl_4 . La comparación de la simulación contra datos experimentales a distintas temperaturas nos permitió obtener una estimación de dicho coeficiente de difusión.

El problema que surge, es que el método semi-empírico puede conducir a un resultado acorde con la experiencia pero al compensar varias hipótesis erróneas asumidas sobre los datos experimentales. Es por ello que en esta Tesis nos planteamos introducir conocimientos básicos en las propiedades termodinámicas de los compuestos intermetálicos del sistema U-Al. En particular, sobre aquellas propiedades utilizadas como entrada para la optimización del diagrama de equilibrio de fases y las movilidades en dicho sistema.

La energía de formación de compuestos estequiométricos puede obtenerse a partir de cálculos *ab initio* de la estructura electrónica basados en la teoría de la funcional densidad electrónica (DFT). Además, la misma metodología puede utilizarse con compuestos no-estequiométricos que contienen defectos puntuales y por lo tanto la energía de formación de los defectos puntuales puede también estimarse. Más aún, el mismo enfoque teórico permite calcular la barrera de energía durante la migración de los defectos. Por consiguiente, el resto de la Tesis nos dedicamos a obtener esa información sobre el compuesto UAl_4 . Llevamos a cabo los cálculos *ab initio* mediante pseudopotenciales provistos por el método de ondas aumentadas por proyectores (PAW), dentro de la aproximación del gradiente generalizado (GGA) para la energía de correlación e intercambio electrónica, implementado en el código VASP.

Primero, estudiamos la estructura cristalina, electrónica y magnética del cristal perfecto de UAl_4 para asegurar el valor estimado de su energía de formación. Incluimos los efectos magnéticos a través de polarización en espín e interacción espín-orbita en la aproximación de espín colineal y no colineal. Investigamos el ordenamiento magnético en los estados paramagnético, ferromagnético y antiferromagnético. Hallamos que el estado de menor energía corresponde a una estructura antiferromagnética de capas $(0\bar{1}1)$ con espines alineados en dirección $[010]$ y anisotropía magneto-cristalina de simetría ortorrómbica. Mostramos que

el agregado de SOC tuvo un efecto significativo de congelamiento en los momentos de espín e introdujo una fuerte anisotropía magnética estabilizando la polarización [010] sobre la polarización [001]. El volumen de equilibrio calculado difiere sólo en un 0.7% respecto del valor experimental; sin embargo, las relaciones axiales c/a y c/b aparecen sobre-estimadas en un 1.5%. El análisis de la densidad de estados y densidad de carga de enlace BCD muestran que el mecanismo de enlace consiste primariamente en una mezcla de bandas entre los estados U 5f y Al 3p. La población de estados f de uranio resulta altamente asimétrica, lo que produce momentos magnéticos completamente localizados compuestos por electrones enteramente itinerantes. El acoplamiento antiferromagnético entre átomos de U adyacentes está mediado por estados p de sus átomos de Al vecinos.

Posteriormente, investigamos la formación de defectos puntuales del compuesto UAl_4 utilizando superceldas con la estructura magnética establecida. Calculando la energía total de superceldas conteniendo defectos puntuales y utilizando el modelo de Wagner–Schottky, estimamos las entalpías de formación de monovacancias y antisitios en las cuatro subredes del compuesto UAl_4 . Utilizando el código VASP en superceldas de 80 y 120 átomos, calculamos las energías de formación de los defectos puntuales: vacancias (VA^U, VA^{Al1}, VA^{Al2} y VA^{Al3}) y antisitios (Al^U, U^{Al1}, U^{Al2} y U^{Al3}). Utilizamos las entalpías de formación de los defectos puntuales así calculadas, en un modelo de termodinámica estadística para predecir las concentraciones de defectos en equilibrio térmico en función de la temperatura y la desviación de la estequiometría. De esta manera, pudimos estimar cuáles son los defectos constitucionales y térmicos a ambos lados de la estequiometría del compuesto, así como los defectos térmicos para UAl_4 estequiométrico. Los resultados muestran que los defectos constitucionales en el lado rico en Al son los antisitios de Al (Al^U) y en el lado rico en U son los antisitios de U en las posiciones Wyckoff 4e del aluminio (U^{Al2}). También mostramos que los defectos térmicos dominantes a ambos lados de la estequiometría son defectos inter-ramas. En la zona rica en uranio el defecto térmico es un defecto inter-ramas en el cual un átomo antisitio

de uranio (U^{Al2}) es reemplazado por otro átomo antisitio de uranio (U^{Al1}). En la zona rica en aluminio de UAl_4 el defecto térmico es también un inter-ramas en el cual cuatro átomos antisitios de Al (Al^U) son reemplazados por cinco vacancias de U (VA^U). En el caso del compuesto UAl_4 estequiométrico, los defectos térmicos dominantes son U^{Al2} y Al^U .

Así, presentamos aquí el primer conjunto de datos que hace posible discutir y cuantificar las concentraciones de defectos puntuales en el rango de composiciones experimental de existencia de este compuesto. A partir de estas concentraciones de defectos totales en función de x_{Al} y T obtuvimos la energía libre de formación ΔG_f del compuesto UAl_4 y la comparamos con la obtenida mediante el método CALPHAD. Luego, obtuvimos las energías de formación de defectos efectivas para el compuesto estequiométrico y la aleación rica en Al.

Además, discutimos la relajación estructural local, así como también el ordenamiento magnético y la redistribución electrónica inducidos por el defecto. Estudiamos estructuras de defectos relacionadas con composiciones experimentalmente relevantes. Tanto los defectos VA^U como Al^U inducen desplazamientos importantes de los átomos de aluminio vecinos hacia el interior, y una redistribución espacial significativa de la carga de enlace intersticial en las áreas de enlace triangular $Al-U-Al$ alrededor del defecto. El antiferromagnetismo se rompe localmente y aparece un momento magnético no nulo en las bandas 5f del U en los átomos de U localizados en el conjunto de planos $(0\bar{1}1)$ con acoplamiento antiferromagnético en el que se introdujo el defecto.

Utilizando las entalpías de formación de defectos puntuales, modificamos la base de datos termodinámica para el modelado CALPHAD. A partir de los resultados obtenidos por primeros principios, podemos considerar que el compuesto UAl_4 es una fase con solubilidad en sus cuatro subredes. Restringimos esa solubilidad a los defectos puntuales más abundantes según nuestros estudios realizados con el modelo estadístico-termodinámico: Al^U y VA^U en la subred de uranio, U^{Al1} , U^{Al2} y U^{Al3} en cada una de las subredes de aluminio. Luego, el modelado escrito en la nomenclatura CALPHAD es $(U,Al,VA)_{0.2}:(Al,U)_{0.4}:(Al,U)_{0.2}:(Al,U)_{0.2}$, donde la primer subred corresponde a la

red ocupada por el uranio en el cristal perfecto y las tres subredes restantes corresponden a los sitios de aluminio con su respectiva ocupación. Discutimos los cambios observados en el diagrama de equilibrio de fases del sistema U-Al calculado con la nueva base de datos.

El conocimiento de las concentraciones de defectos en equilibrio térmico para cada composición de Al del compuesto UAl_4 nos permitió proponer dos mecanismos más probables para la difusión de átomos de Al en el lado rico en aluminio del intermetálico: a) mecanismo de puente antiestructural (ASB) y b) mecanismo de vacancia entre sitios primeros vecinos de aluminio Al1 (NN). Calculamos la energía de migración para ambos mecanismos utilizando el método *NEB* implementado en el código VASP y estimamos las energías de activación. La energía de activación del mecanismo ASB resultó menor que la del mecanismo NN pero el primer mecanismo fue desestimado por dos motivos: a) la energía de activación es la mitad de la observada experimentalmente y b) siguiendo la literatura, el mecanismo ASB necesita una concentración umbral de antisitios relativamente alta para que el camino de difusión resulte de largo alcance.

En base a todos los resultados y discusiones desarrollados en esta Tesis, proponemos que el aluminio difunde en el compuesto UAl_4 a través del mecanismo NN con una energía de activación de 1.90 eV, que compara bien con el valor 2.06 eV observado experimentalmente o con el valor 2.17 eV obtenido en esta Tesis utilizando el modelo semi-empírico.

Apéndice A

Cálculo de la Entropía

El sistema en consideración consta de N sitios distribuidos en m subredes con N_r sitios cada una. Se indica con n_i^r a la cantidad de partículas de la especie i en la subred r . Se considera un ensamble canónico, entonces el número partículas n_i de cada especie i , con $i \neq VA$, es constante. El número N de sitios de red es variable, pero manteniendo constante la proporción N_r/N .

Las restricciones que tenemos en este sistema son:

$$\sum_i n_i^r = N_r \quad (\text{A.1})$$

$$\sum_r n_i^r = n_i \quad (\text{A.2})$$

La energía de este sistema está dada por:

$$E = \sum_r \sum_i E_i^r n_i^r \quad (\text{A.3})$$

donde E_i^r es la energía que corresponde a una partícula de la especie i en la subred r .

El número de configuraciones Ω que tienen el mismo valor de energía E está dado por:

$$\Omega = \prod_r \frac{N_r!}{\prod_i n_i^r!} \quad (\text{A.4})$$

La distribución más probable del sistema está dada por el conjunto de números n_i^r que maximizan el valor del número de configuraciones Ω .

La entropía que representa el desorden sustitucional es:

$$S = -k_B \ln(\Omega) \quad (\text{A.5})$$

Entonces:

$$S = -k_B \ln\left(\prod_r \frac{N_r!}{\prod_i n_i^r!}\right) = -k_B \left[\sum_r \ln(N_r!) - \sum_i \ln(n_i^r!) \right] \quad (\text{A.6})$$

Usando la aproximación de Stirling $\ln(N!) = N \ln(N) - N$ llegamos a:

$$S = -k_B \sum_r \sum_i n_i^r \ln\left(\frac{n_i^r}{N_r}\right) \quad (\text{A.7})$$

Si la concentración por sitio es $c_i^r = \frac{n_i^r}{N_r}$ se obtiene:

$$S = -k_B N \sum_r \sum_i \frac{N_r}{N} c_i^r \ln(c_i^r) \quad (\text{A.8})$$

Como la relación entre el número de sitios y la cantidad de vacancias está dada por $N = N_{at} + n_{VA}$, o sea $N = (1 + n_{VA}/N_{at})N_{at} = (1 + x_{VA})N_{at}$, si queremos expresar la entropía en concentraciones atómicas $x_i^r = n_i^r/N_{at} = (1 + x_v)(N_r/N)c_i^r$, obtenemos:

$$S = -k_B N \sum_r \sum_i \frac{N_r}{N} \frac{N}{(1 + x_{VA})N_r} x_i^r \ln\left(\frac{N}{(1 + x_{VA})N_r} x_i^r\right)$$

$$\begin{aligned}
 &= -k_B \frac{N}{(1+x_{VA})} \sum_r \sum_i x_i^r \ln \left(\frac{N}{(1+x_{VA})N_r} x_i^r \right) \\
 &= -k_B \frac{N}{(1+x_{VA})} \sum_r \sum_i x_i^r \left[\ln(x_i^r) - \ln \left(\frac{N_r}{N} (1+x_{VA}) \right) \right] \quad (\text{A.9})
 \end{aligned}$$

Usando que $\sum_i x_i^r = \frac{N_r}{N} (1+x_{VA})$ queda:

$$\begin{aligned}
 S &= -k_B N_{at} \left[\sum_r \sum_i x_i^r \ln(x_i^r) \right. \\
 &\quad \left. - \sum_r \frac{N_r}{N} (1+x_{VA}) \ln \left(\frac{N_r}{N} (1+x_{VA}) \right) \right] \quad (\text{A.10})
 \end{aligned}$$

y la entropía por átomo es:

$$S = -k_B \sum_r \left(\sum_i x_i^r \ln x_i^r - \frac{N_r}{N} (1+x_{VA}) \ln \left(\frac{N_r}{N} (1+x_{VA}) \right) \right) \quad (\text{A.11})$$

Apéndice B

Desarrollo del modelo estadístico-termodinámico

Para obtener las concentraciones de los defectos puntuales en el equilibrio termodinámico buscamos el mínimo de la energía libre de Gibbs (5.19) con las restricciones que corresponden a un ensamble canónico. Resolvemos las ecuaciones en términos de las concentraciones por sitio pues resulta más directo para el caso de la entropía configuracional. Las variables a determinar para el equilibrio de este sistema son: N y los c_i^r , que hacen un total de $1+12=13$ incógnitas.

Las cuatro condiciones que corresponden a la ocupación completa de los sitios de las subredes expresado en función de las concentraciones por sitio c_i^r son:

$$\sum_i c_i^r = 1 \quad (\text{B.1})$$

y las dos que corresponden a la conservación de la materia:

$$N \sum_r \frac{N^r}{N} c_{i \neq VA}^r = n_{i \neq VA} \quad (\text{B.2})$$

Estas seis ecuaciones son linealmente independientes, como se puede comprobar calculando el rango de la matriz de este sistema.

Utilizando la técnica de los multiplicadores de Lagrange (MdL), minimizar ΔG con las condiciones de vínculo que corresponden es equivalente a encontrar los puntos estacionarios de la función ϕ , definida como:

$$\phi = \Delta G - \sum_r \lambda_r \sum_i c_i^r - N \sum_{i \neq VA} \mu_i \sum_r \frac{N^r}{N} c_{i \neq VA}^r \quad (\text{B.3})$$

A partir de lo cual se incrementan las incógnitas con los cuatro MdL λ_r y los dos MdL μ_i . Así, hay un total de $13 + 4 + 2 = 19$ incógnitas. Si utilizamos que:

$$\frac{\partial H}{\partial c_i^r} = NH_i^r \frac{N^r}{N}, \quad (\text{B.4})$$

$$\frac{\partial S}{\partial c_i^r} = -Nk_B \frac{N^r}{N} (1 + \ln c_i^r), \quad (\text{B.5})$$

$$\frac{\partial H}{\partial N} = \frac{H}{N} \text{ y} \quad (\text{B.6})$$

$$\frac{\partial S}{\partial N} = \frac{S}{N}, \quad (\text{B.7})$$

podemos escribir las 13 ecuaciones que permiten encontrar los puntos estacionarios de ϕ :

$$\frac{\partial \phi}{\partial c_{i \neq VA}^r} = \frac{\partial G}{\partial c_{i \neq VA}^r} - \lambda_r - N \mu_i \frac{N^r}{N} = 0 \quad (\text{B.8})$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial c_{VA}^r} = \frac{\partial G}{\partial c_{VA}^r} - \lambda_r = 0 \quad (\text{B.9})$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial N} = \frac{\partial G}{\partial N} - \sum_{i \neq VA} \mu_i \sum_r \frac{N^r}{N} c_{i \neq VA}^r = 0 \quad (\text{B.10})$$

Entonces, con las ecuaciones (B.2) y (B.4) - (B.7) queda:

$$0 = NH_{i \neq VA}^r \frac{N^r}{N} + Nk_B T \frac{N^r}{N} (1 + \ln c_{i \neq VA}^r) - \lambda_r - N \mu_{i \neq VA} \frac{N^r}{N} \quad (\text{B.11})$$

$$0 = NH_{VA}^r \frac{N^r}{N} + Nk_B T \frac{N^r}{N} (1 + \ln c_{VA}^r) - \lambda_r \quad (\text{B.12})$$

$$0 = \frac{G}{N} - \frac{1}{N} \sum_{i \neq VA} \mu_i n_i \quad (\text{B.13})$$

A partir de la última ecuación, se puede escribir

$$G = \sum_{i \neq VA} \mu_i n_i \quad (\text{B.14})$$

y aquí se ve que el MdL μ_i corresponde al potencial químico de la especie i .

Ahora se despejan los MdL de las ecuaciones (5.29):

$$\lambda_r = N \left(H_{VA}^r \frac{N^r}{N} + k_B T \frac{N^r}{N} (1 + \ln c_{VA}^r) \right) \quad (\text{B.15})$$

De (B.5) y (B.11):

$$\mu_{i \neq VA} = (H_{i \neq VA}^r - H_{VA}^r) + k_B T \ln \frac{c_{i \neq VA}^r}{c_{VA}^r} \quad (\text{B.16})$$

con $i=U, A$

A partir de estas dos ecuaciones, se pueden eliminar los μ_i tomando una subred de referencia, por ejemplo la subred $r = U$, y escribiendo las siguientes tres ecuaciones para cada uno de los $i \neq VA$:

$$(H_{i \neq VA}^U - H_{VA}^U) + k_B T \ln \frac{c_{i \neq VA}^U}{c_{VA}^U} = (H_{i \neq VA}^{r \neq U} - H_{VA}^{r \neq U}) + k_B T \ln \frac{c_{i \neq VA}^{r \neq U}}{c_{VA}^{r \neq U}} \quad (\text{B.17})$$

obteniendo las siguientes seis ecuaciones:

$$\frac{c_{i \neq VA}^{r \neq U}}{c_{VA}^{r \neq U}} \frac{c_{VA}^U}{c_{i \neq VA}^U} = \exp\{-\beta(H_{i \neq VA}^{r \neq U} + H_{VA}^U - H_{VA}^{r \neq U} - H_{i \neq VA}^U)\} \quad (\text{B.18})$$

donde, como es usual, se define $\beta = 1/k_B T$ y recordando que $H_i^r = 0$ si $i \neq d$.

Si ahora multiplicamos (B.11) y (B.12) por la c_i^r que corresponde a cada una de ellas y sumamos en las subredes y las especies, se obtiene:

$$\begin{aligned} & \sum_r \sum_{i \neq VA} \left(NH_{i \neq VA}^r \frac{N^r}{N} c_{i \neq VA}^r + Nk_B T \frac{N^r}{N} c_{i \neq VA}^r (1 + \ln c_{i \neq v}^r) - \lambda_r c_{i \neq VA}^r - \right. \\ & \left. - N \mu_{i \neq VA} c_{i \neq VA}^r \frac{N^r}{N} \right) + \sum_r \left(NH_{VA}^r \frac{N^r}{N} c_{VA}^r + Nk_B T \frac{N^r}{N} c_{VA}^r (1 + \ln c_{VA}^r) - \lambda_r c_{VA}^r \right) = 0 \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

Reordenando:

$$\begin{aligned} & N \sum_r \sum_i H_i^r \frac{N^r}{N} c_i^r + Nk_B T \sum_r \sum_i \frac{N^r}{N} c_i^r \ln c_i^r + Nk_B T \sum_r \frac{N^r}{N} \sum_i c_i^r - \sum_r \lambda_r \sum_i c_i^r - \\ & N \sum_r \sum_{i \neq VA} \mu_{i \neq VA} c_{i \neq VA}^r \frac{N^r}{N} = 0 \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

y utilizando la definición de c_i^r , (5.17) y (5.18) se obtiene:

$$\sum_r \lambda_r = \Delta G - \sum_r \sum_{i \neq VA} \mu_{i \neq VA} n_{i \neq VA}^r + Nk_B T \quad (\text{B.21})$$

Con (B.13) se llega a:

$$\sum_r \lambda_r = Nk_B T \quad (\text{B.22})$$

Usando la ecuación (B.15) en esta última:

$$\sum_r H_{VA}^r \frac{N^r}{N} + k_B T \sum_r \frac{N^r}{N} + k_B T \sum_r \frac{N^r}{N} \ln c_{VA}^r = k_B T \quad (\text{B.23})$$

Obtenemos, entonces, una última ecuación que vincula las concentraciones:

$$\prod_r (c_{VA}^r)^{\frac{N^r}{N}} = \exp \left\{ -\beta \sum_r \frac{N^r}{N} H_{VA}^r \right\} \quad (\text{B.24})$$

Ésta, junto con las seis ecuaciones (B.1) y (B.2) y las seis ecuaciones (B.17) hacen un total de 13 ecuaciones para la misma cantidad de variables a determinar: el número de sitios N y las 12 concentraciones c_i^r .

A partir de las cuatro ecuaciones (B.1) se pueden encontrar las cuatro concentraciones $c_{i \neq d}^r$ de las especies propias de cada subred para que todo quede expresado en función de las concentraciones de los defectos c_d^r :

$$c_{i \neq d}^r = 1 - \sum_d c_d^r \quad (\text{B.25})$$

Quedando ahora por resolver las nueve que corresponden a los defectos.

Ahora, aplicando (5.2), se puede hacer un cambio de variables para pasar el problema a concentraciones atómicas x_i^r .

Comenzamos con la energía libre (5.20) que se escribe como:

$$\Delta G = N_{at} \left[\sum_r \sum_i H_i^r x_i^r + k_B T \sum_r \left(\sum_i x_i^r \ln(x_i^r) - \frac{N_r}{N} (1 + x_{VA}) \ln \left(\frac{N_r}{N} (1 + x_{VA}) \right) \right) \right] \quad (\text{B.26})$$

Si se considera (5.4), tenemos ocho variables a determinar: las x_i^r .

De la ocupación de sitios y de la conservación de la materia se tienen las seis ecuaciones:

$$\sum_i x_i^r = \frac{N_r}{N} (1 + x_{VA}) \quad (\text{B.27})$$

$$\sum_r x_{i \neq VA}^r = x_{i \neq VA} \quad (\text{B.28})$$

de las cuales hay cinco ecuaciones independientes.

Para resolver este problema elegimos las cuatro ecuaciones (B.27) y una de las dos (B.28). Las seis ecuaciones (B.18), ahora se escriben como:

$$\frac{x_{i \neq VA}^{r \neq U} x_{VA}^U}{x_{VA}^r x_{i \neq VA}^U} = \exp\{-\beta(H_{i \neq VA}^{r \neq U} + H_{VA}^U - H_{VA}^{r \neq U} - H_{i \neq VA}^U)\} \quad (\text{B.29})$$

Y lo mismo para (B.24):

$$\prod_r \left(\frac{N}{N_r} x_{VA}^r \right)^{\frac{N_r}{N}} = (1 + x_{VA}) \exp \left\{ -\beta \sum_r \frac{N_r}{N} H_{VA}^r \right\} \quad (\text{B.30})$$

Igual que se hizo anteriormente para disminuir en cuatro variables el problema obteniendo (B.25), obtenemos ahora las siguientes cuatro ecuaciones:

$$x_{i \neq d}^r = \frac{N_r}{N} - \sum_{d \neq VA} x_d^r - \left(1 - \frac{N_r}{N} \right) x_{VA}^r + \frac{N_r}{N} \sum_{s \neq r} x_{VA}^s \quad (\text{B.31})$$

Los potenciales químicos (B.17) expresados en función de las concentraciones atómicas quedan:

$$\mu_{i \neq VA} = (H_{i \neq VA}^r - H_{VA}^r) + k_B T \ln \frac{x_{i \neq VA}^r}{x_{VA}^r} \quad (\text{B.32})$$

Los MdL (B.15) quedan expresados como:

$$\lambda_r = N_{at} (1 + x_{VA}) \left(H_{VA}^r \frac{N_r}{N} + k_B T \frac{N_r}{N} \left(1 - \ln \frac{N_r}{N} + \ln x_{VA}^r - \ln(1 + x_{VA}) \right) \right) \quad (\text{B.33})$$

Así, las ocho ecuaciones en términos de las entalpías de formación de los defectos $H_{VA}^U, H_U^{Al1}, H_U^{Al2}, H_U^{Al3}$ y $H_{VA}^U, H_{VA}^{Al1}, H_{VA}^{Al2}, H_{VA}^{Al3}$ son:

$$\frac{5^5 x_{VA}^U (x_{VA}^{Al1})^2 x_{VA}^{Al2} x_{VA}^{Al3}}{2^2 (1+x_{VA})^5} = \exp \left(-\beta (H_{VA}^U + 2H_{VA}^{Al1} + H_{VA}^{Al2} + H_{VA}^{Al3}) \right) \quad (\text{B.34a})$$

$$\frac{x_{VA}^U x_U^{Al1}}{x_{VA}^{Al1} x_U} = \exp \left(-\beta (H_{VA}^U + H_U^{Al1} - H_{VA}^{Al1}) \right) \quad (\text{B.34b})$$

$$\frac{x_{VA}^U x_U^{Al2}}{x_{VA}^{Al2} x_U} = \exp \left(-\beta (H_{VA}^U + H_U^{Al2} - H_{VA}^{Al2}) \right) \quad (\text{B.34c})$$

$$\frac{x_{VA}^U x_U^{Al3}}{x_{VA}^{Al3} x_U} = \exp \left(-\beta (H_{VA}^U + H_U^{Al3} - H_{VA}^{Al3}) \right) \quad (\text{B.34d})$$

$$\frac{x_{VA}^{Al1} x_{Al}^U}{x_{VA}^U x_{Al}^{Al1}} = \exp\left(-\beta(H_{VA}^{Al1} + H_{Al}^U - H_{VA}^U)\right) \quad (B.34e)$$

$$\frac{x_{VA}^{Al12} x_{Al}^U}{x_{VA}^U x_{Al}^{Al12}} = \exp\left(-\beta(H_{VA}^{Al12} + H_{Al}^U - H_{VA}^U)\right) \quad (B.34f)$$

$$\frac{x_{VA}^{Al3} x_{Al}^U}{x_{VA}^U x_{Al}^{Al3}} = \exp\left(-\beta(H_{VA}^{Al3} + H_{Al}^U - H_{VA}^U)\right) \quad (B.34g)$$

$$\delta = x_{Al}^U - x_U^{Al1} - x_U^{Al2} - x_U^{Al3} + \frac{1}{5}(4x_{VA}^U - x_{VA}^{Al1} - x_{VA}^{Al2} - x_{VA}^{Al3}) \quad (B.34h)$$

A partir de las ecuaciones (B.34), buscamos resolver numéricamente el sistema y obtener las ocho concentraciones de defectos equilibrio para UAl_4 en función de la temperatura y la concentración de x_{Al} : los cuatro antisitios (x_{Al}^U , x_U^{Al1} , x_U^{Al2} y x_U^{Al3}) y las cuatro vacancias (x_{VA}^U , x_{VA}^{Al1} , x_{VA}^{Al2} y x_{VA}^{Al3}).

Para ello, consideramos ocho incógnitas, dos variables (T y δ), y las entalpías de formación de defectos obtenidas a partir de los cálculos de primeros principios.

Tenemos así ocho ecuaciones de las cuales siete son exponenciales, por lo que utilizamos el logaritmo para linealizarlas, quedando:

$$\begin{aligned} & 5 \log 5 + \log x_{VA}^U + 2 \log x_{VA}^{Al1} + \log x_{VA}^{Al2} + \log x_{VA}^{Al3} - 2 \log 2 - 5 \log(1 + x_{VA}) \\ & = -\beta(H_{VA}^U + 2H_{VA}^{Al1} + H_{VA}^{Al2} + H_{VA}^{Al3}) \log e \\ & \log x_{VA}^U + \log x_U^{Al1} - \log x_{VA}^{Al1} - \log x_U^U = -\beta(H_{VA}^U + H_U^{Al1} - H_{VA}^{Al1}) \log e \\ & \log x_{VA}^U + \log x_U^{Al2} - \log x_{VA}^{Al2} - \log x_U^U = -\beta(H_{VA}^U + H_U^{Al2} - H_{VA}^{Al2}) \log e \\ & \log x_{VA}^U + \log x_U^{Al3} - \log x_{VA}^{Al3} - \log x_U^U = -\beta(H_{VA}^U + H_U^{Al3} - H_{VA}^{Al3}) \log e \\ & \log x_{VA}^{Al1} + \log x_{Al}^U - \log x_{VA}^U - \log x_{Al}^{Al1} = -\beta(H_{VA}^{Al1} + H_{Al}^U - H_{VA}^U) \log e \\ & \log x_{VA}^{Al12} + \log x_{Al}^U - \log x_{VA}^U - \log x_{Al}^{Al12} = -\beta(H_{VA}^{Al12} + H_{Al}^U - H_{VA}^U) \log e \\ & \log x_{VA}^{Al3} + \log x_{Al}^U - \log x_{VA}^U - \log x_{Al}^{Al3} = -\beta(H_{VA}^{Al3} + H_{Al}^U - H_{VA}^U) \log e \\ & \delta = x_{Al}^U - x_U^{Al1} - x_U^{Al2} - x_U^{Al3} + \frac{1}{5}(4x_{VA}^U - x_{VA}^{Al1} - x_{VA}^{Al2} - x_{VA}^{Al3}) \end{aligned} \quad (B.35)$$

Ahora, como buscamos que todas las concentraciones queden escritas en términos de las concentraciones de defectos, reemplazamos las expresiones

obtenidas en (5.21i)-(5.21l) en las ecuaciones (B.35) y recordamos que $x_{VA} = x_{VA}^U + x_{VA}^{Al1} + x_{VA}^{Al2} + x_{VA}^{Al3}$. Redefiniendo las incógnitas:

$$\begin{aligned}
 x_1 &= \log x_{VA}^U & (B.36) \\
 x_2 &= \log x_{VA}^{Al1} \\
 x_3 &= \log x_{VA}^{Al2} \\
 x_4 &= \log x_{VA}^{Al3} \\
 x_5 &= \log x_{Al}^U \\
 x_6 &= \log x_U^{Al1} \\
 x_7 &= \log x_U^{Al2} \\
 x_8 &= \log x_U^{Al3}
 \end{aligned}$$

obtenemos:

$$\begin{aligned}
 5 \log 5 + x_1 + 2x_2 + x_3 + x_4 - 2 \log 2 - 5 \log(1 + 10^{x_1} + 10^{x_2} + 10^{x_3} + 10^{x_4}) &= -\beta(H_{VA}^U + 2H_{VA}^{Al1} + H_{VA}^{Al2} + H_{VA}^{Al3}) \log e & (B.37) \\
 x_1 + x_6 - x_2 - \log \left[\frac{1}{5}(1 - 4 \times 10^{x_1} + 10^{x_2} + 10^{x_3} + 10^{x_4}) - 10^{x_5} \right] \\
 &= -\beta(H_{VA}^U + H_U^{Al1} - H_{VA}^{Al1}) \log e \\
 x_1 + x_7 - x_3 - \log \left[\frac{1}{5}(1 - 4 \times 10^{x_1} + 10^{x_2} + 10^{x_3} + 10^{x_4}) - 10^{x_5} \right] \\
 &= -\beta(H_{VA}^U + H_U^{Al2} - H_{VA}^{Al2}) \log e \\
 x_1 + x_8 - x_4 - \log \left[\frac{1}{5}(1 - 4 \times 10^{x_1} + 10^{x_2} + 10^{x_3} + 10^{x_4}) - 10^{x_5} \right] \\
 &= -\beta(H_{VA}^U + H_U^{Al3} - H_{VA}^{Al3}) \log e \\
 x_2 + x_5 - x_1 - \log \left[\frac{2}{5} \left(1 + 10^{x_1} - \frac{3}{2} 10^{x_2} + 10^{x_3} + 10^{x_4} \right) - 10^{x_6} \right] \\
 &= -\beta(H_{VA}^{Al1} + H_{Al}^U - H_{VA}^U) \log e \\
 x_3 + x_5 - x_1 - \log \left[\frac{1}{5}(1 + 10^{x_1} + 10^{x_2} - 4 \times 10^{x_3} + 10^{x_4}) - 10^{x_7} \right] \\
 &= -\beta(H_{VA}^{Al2} + H_{Al}^U - H_{VA}^U) \log e
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & x_4 + x_5 - x_1 - \log \left[\frac{1}{5} (1 + 10^{x_1} + 10^{x_2} + 10^{x_3} - 4 \times 10^{x_4}) - 10^{x_8} \right] \\
 & \quad = -\beta (H_{VA}^{Al_3} + H_{Al}^U - H_{VA}^U) \log e \\
 \delta & = 10^{x_5} - 10^{x_6} - 10^{x_7} - 10^{x_8} + \frac{1}{5} (4 \times 10^{x_1} - 10^{x_2} - 10^{x_3} - 10^{x_4})
 \end{aligned}$$

Este sistema de ocho ecuaciones con ocho incógnitas no lineales se resuelve numéricamente en términos del apartamiento de la estequiometría δ (o de la concentración de Al $x_{Al} = 4/5 + \delta$) y de la temperatura, recordando que $\beta = 1/k_B T$.

Bibliografía

- [1] W. Dienst, S. Nazare, F. Thummler, J. Nucl. Mater. 64 (1977) 1-13.
- [2] G.L. Hofman, J. Rest, J.L. Snelgrove, T. Wiencek, S. Koster van Groos, Aluminum-U₃Si₂ interdiffusion and its implications for the performance of highly loaded fuel operating at higher temperatures and fission rates, en: RERTR-1996 International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, Seúl, Corea, Octubre 1996. <http://www.rertr.anl.gov/FUELS96/GLHOF296.pdf>
- [3] M.K. Meyer, G.L. Hofman, S.L. Hayes, C.R. Clark, T.C. Wiencek, J.L. Snelgrove, R.V. Strain, K.H. Kim, J. Nucl. Mater. 304 (2002) 221-236.
- [4] S. Balart, L. Kniznik, C. Komar Varela, P.H. Gargano, M. Mirandou, S. Aricó, P.R. Alonso, G.H. Rubiolo, A. Fortis, L. Gribaudo, Current activities in the out of pile investigations of the interaction between UMo and Al or Al alloys, en: RERTR-2009 International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, Beijing, China, Noviembre 2009. S6-P3. http://www.rertr.anl.gov/RERTR31/pdf/S6-P3_Balart.pdf.
- [5] G.L. Hofman, M.K. Meyer, A.E. Ray, Design of high density gamma-phase uranium alloys for LEU dispersion fuel applications, en: RERTR-1998 International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, San Pablo, Brasil, Octubre 1998. <http://www.rertr.anl.gov/Fuels98/GHofman.pdf>.

- [6] J. Guidez, What is the interest for a Research reactor to use the new MTR fuel UMo?, en: RRFM-2000 International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management, Colmar, Francia, Marzo 2000. 99-103.
<https://www.euronuclear.org/meetings/rrfm/pdf/RRFM%202000.pdf>.
- [7] A. Leenaers, S. Van den Berghe, E. Koonen, C. Jarousse, F. Huet, M. Trotabas, M. Boyard, S. Guillot, L. Sannen, M. Verwerft, J. Nucl. Mater. 335 (2004) 39-47;
D. Sears, K.T. Conlon, J. Mason, A. Davidson, C. Buchanan, Post-Irradiation examination of Uranium-Molybdenum dispersion fuel irradiated to high burnup in NRU, en: RRFM-2006 International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management, Sofía, Bulgaria, Abril 2006. 93-98.
<https://www.euronuclear.org/meetings/rrfm2006/pdf/RRFM%202006,Transactions.pdf>.
- [8] R. Jungwirth, H. Breitzkreutz, W. Petry, A. Röhrmoser, W. Schmid H. Palancher, C. Bertrand-Drira, C. Sabathier, X. Iltis, N. Tarisien C. Jarousse, Optimization of the Si content in UMo/Al(Si) fuel plates, en: RERTR-2009 International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, Beijing, China, Noviembre 2009. S14-P5.
http://www.rertr.anl.gov/RERTR31/pdf/S14-P5_Jungwirth.pdf.
- [9] M.E. Kassner, P.H. Adler, M.G. Adamson, D.E. Peterson, J. Nucl. Mater. 167 (1989) 160-168.
- [10] M.I. Mirandou, S.N. Balart, M. Ortiz, M.S. Granovsky, J. Nucl. Mater. 323 (2003) 29-35.
- [11] F. Mazaudier, C. Proye, F. Hodaj, J. Nucl. Mater. 377 (2008) 476-485.
- [12] W. Van Renterghem, A. Leenaers, S. Van den Berghe, Transmission electron microscopy investigation of UAlx based MTR fuel, en: RRFM-2010 International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management, Marrakesh, Maruecos, Marzo 2010. 396-403.
<https://www.euronuclear.org/meetings/rrfm2010/transactions/RRFM2010-transactions.pdf>.

- [13] H. Palancher, N. Wieschalla, P. Martin, R. Tucoulou, C. Sabathier, W. Petry, J.F. Berar, C. Valot, S. Dubois, J. Nucl. Mater. 385 (2009) 449-455.
- [14] A.K. Chakraborty, R.S. Crouse, W.R. Martin, J. Nucl. Mater. 38 (1971) 93-104.
- [15] H.J. Ryu, Y.S. Kim, G.L. Hofman, J. Nucl. Mater. 385 (2009) 623-628.
- [16] J. Gan, D.D. Keiser, B.D. Miller, D.M. Wachs, T.R. Allen, M. Kirk, J. Rest, J. Nucl. Mater. 411 (2011) 174-180.
- [17] M.K. Meyer, J.L. Snelgrove, The next ten years of RERTR fuel development, en: RERTR-2004 International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, Viena, Austria, Noviembre 2004.
<http://www.pub.iaea.org/mtcd/meetings/PDFplus/2004/cn140babs.pdf>.
- [18] S. Van den Berghe, A. Leenaers, C. Detavernier, The SELENIUM fuel experiment- Progress after 2 cycles, en: RERTR-2012 International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, Varsovia, Polonia, Octubre 2012. S6-P4. http://www.rertr.anl.gov/RERTR34/pdfs/S6-P4_Van_Den_Berghe.pdf;
B. Ye, Y.S. Kim, G. Hofman, J. Rest, Modeling of U-Mo fuel swelling to high burnup, en: RRFM-2014 International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management, Bucarest, Rumania, Abril 2015. 73-81.
<http://www.euronuclear.org/meetings/rrfm2014/transactions/RRFM2014-transactions.pdf>;
Y.S. Kim, G.Y. Jeong, J.M. Park, Improvements of U-Mo/Al dispersion fuel performance, en: RRFM-2015 International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management, Ljubljana, Eslovenia, Marzo 2014. 84-91.
<https://www.euronuclear.org/meetings/rrfm2015/transactions/RRFM2015-transactions.pdf>.
- [19] M.K. Meyer, J. Gan, J.F. Jue, D.D. Keiser, E. Perez, A. Robinson, D.M. Wachs, N. Woolstenhulme, G.L. Hofman, Y.S. Kim, Nucl. Eng. Technol. 46 (2) (2014) 169-182.

- [20] B.S. Borie, *Trans. AIME* 191 (1951) 800-802.
- [21] R. Boucher, *J. Nucl. Mater.* 1 (1959) 13-27.
- [22] O.J.C. Runnalls, R.R. Boucher, *Trans. AIME* 233 (1965) 1726-1732.
- [23] A. Jesse, G. Ondracek, F. Thummler, *Powder Metall.* 14 (1971) 289-297.
- [24] V.Y. Zenou, G. Kimmel, C. Cotler, M. Aizenshtein, *J. Alloy Comp.* 329 (2001) 189-194.
- [25] O. Tougait, H. Noël, *Intermetallics* 12 (2004) 219-223.
- [26] P. Chiotti, J.A. Kateley, *J. Nucl. Mater.* 32 (1969) 135-145.
- [27] P. Villars, L.D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases 2*, American Society for Metals, New York, 1989.
- [28] A. Mielke, W.W. Kim, G. Fraunberger, G.R. Stewart, *J. Alloys Compd.* 189 (1992) 123-125.
- [29] D. Aoki, Y. Haga, Y. Homma, Y. Shiokawa, E. Yamamoto, A. Nakamura, R. Settai, Y. Onuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* 78 (2009) 044712/1-044712/7.
- [30] K. Kadowaki, S.B. Woods, *Solid State Commun.* 58 (1986) 507-509.
- [31] K.H.J. Buschow, H.J. van Daal, *AIP Conf. Proc.* 5 (1972) 1464-1477.
- [32] E. Burzo, P. Lucaci, I. Lupsa, *J. Magn. Magn. Mater.* 140-144 (1995) 1413-1414.
- [33] I. Lupsa, P. Lucaci, O. Garlea, E. Burzo, *Phys. Status Solidi A Appl. Res.* 199 (2003) 294-298.
- [34] T. Gouder, *Surf. Sci.* 382 (1997) 26-34.
- [35] A.M. Boring, R.C. Albers, G.R. Stewart, *Phys. Rev. B* 31 (1985) 3251-3259;
R.A. de Groot, D.D. Koelling, M. Weger, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 2659-2662.
- [36] N.V. Chandra Shekar, P.Ch. Sahu, M. Rajagopalan, M. Yousuf, K. Govinda Rajan, *J. Phys. Condens. Matter* 9 (1997) 5867-5874;
Y. Tatetsu, H. Teruya, S. Shirono, T. Maehira, *J. Phys. Soc. Jpn.* 80 (2011). SA126/1-SA126/3.
- [37] S. Kang, T. Gao, X. Tian, *Phys. B* 407 (2012) 748-755.

- [38] J.-P. Crocombette, F. Jollet, T. Nga, T. Petit, *Phys. Rev. B* 64 (2001), 104107/1-104107/12;
M. Freyss, T. Petit, J.-P. Crocombette, *J. Nucl. Mater.* 347 (2005) 44-51;
F. Gupta, G. Brilliant, A. Pasturel, *Philos. Mag.* 87 (2007) 2561-2569;
P. Nerikar, T. Watanabe, J.S. Tulenko, S.R. Phillpot, S.B. Sinnott, *J. Nucl. Mater.* 384 (2009) 61-69.
- [39] D. Olander, *J. Nucl. Mater.* 383 (2009) 201-208.
- [40] A. Soba, A. Denis, *J. Nucl. Mater.* 360 (2007) 231-241.
- [41] H.J. Ryu, Y.S. Han, J.M. Park, S.D. Park, C.K. Kim, *J. Nucl. Mater.* 321 (2003) 210-220.
- [42] B. Sundman, B. Jansson, J-O. Andersson, *CALPHAD* 9 (1985) 153-190.
- [43] J-O. Andersson, L. Höglund, B. Jönsson, J. Ågren, en: G.R. Purdy (Ed.), *Fundamentals and Applications of Ternary Diffusion*, Pergamon Press, New York, 1990, pp. 153-163.
- [44] N. Saunders, A.P. Miodownik, *CALPHAD, Calculation of Phase Diagrams: A Comprehensive Guide*, Pergamon Materials Series, vol. 1, Elsevier Science, Oxford, 1998.
- [45] J. Wang, X.J. Liu, C.P. Wang, *J. Nucl. Mater.* 374 (2008) 79-86.
- [46] C. Alvares da Cunha, *Etudo da cinética da transformação de fase no estado sólido $UAl_3 + Al \rightarrow UAl_4$* , Master of Science Thesis, Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares, Universidade de Sao Paulo, Brasil, 1986.
- [47] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864-871.
- [48] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133-1138.
- [49] D.J. Singh, L. Nordström, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, Springer, New York, 2006.
- [50] P.E.A. Turchi, I.A. Abrikosov, B. Burton, S.G. Fries, G. Grimvall, L. Kaufman, P. Korzhavyi, V. Rao Manga, M. Ohno, A. Pisch, A. Scott, W. Zhang, *CALPHAD* 31 (2007) 4-27.
- [51] L. Zhang, Y. Dua, Y. Ouyang, H. Xu, X.-G. Lu, Y. Liu, Y. Kong, J. Wang, *Acta Materialia* 56 (2008) 3940-3950.

- [52] B. Dorado, J. Durinck, P. Garcia, M. Freyss, M. Bertolus, *J. Nucl. Mater.* 400 (2010) 103-106.
- [53] P.R. Alonso, J.R. Fernández, P.H. Gargano, G.H. Rubiolo, *Physica B* 404 (2009) 2851-2853.
- [54] D. Sedmidubsky, R.J.M. Konings, P. Soucek, *J. Nucl. Mater.* 397 (2010) 1-7.
- [55] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, en: K. Schwarz (Ed.), *WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Tech. Universität: Wien, Karlheinz Schearz, Austria, 2001.
- [56] P.R. Alonso, P.H. Gargano, L. Kniznik, L.M. Pizarro, G.H. Rubiolo, *Experimental studies and first principles calculations in nuclear fuel alloys for Research reactors*, en: M.P. Hemsworth (Ed.), *Nuclear Materials, Series: Physics Research and Technology, Materials Science and Technologies*, Nova Science Publishers, New York, 2011, pp. 47-80.
- [57] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558-561;
G. Kresse, Thesis, Technische Universität Wien, Austria, 1993;
G. Kresse, J. Furthmüller, *Comp. Mater. Sci.* 6 (1996) 15-50;
G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169-11186.
- [58] C.L. Fu, Y.-Y. Ye, M.H. Yoo, K.M. Ho, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 6712-6715.
- [59] C. Wagner, *Thermodynamics of Alloys*, Addison-Wesley, Cambridge, MA, 1952.
- [60] L. Kaufman, H. Bernstein, *Computer Calculation of Phase Diagrams*, Academic Press, New York, 1970.
- [61] M. Hillert, *Phase Transformations*, ASM, Metals Park, Ohio, 1970, p. 181.
- [62] H.L. Lukas, S.G. Fries, B. Sundman, *Computational Thermodynamics - The CALPHAD Method*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.
- [63] L. Kaufman, *Hume-Rothery and CALPHAD Thermodynamics*, en: P.E. Turchi, A. Gonis, R.D. Shull (Eds.), *CALPHAD and Alloy Thermodynamics*, Warrendale, PA: TMS, 2002, pp. 3-19.

- [64] A. T. Dinsdale, CALPHAD 15 (1991) 317-425.
- [65] H.L. Lukas, J. Weiss, E. TH Henig, CALPHAD 6 (3) (1982) 229-251.
- [66] O. Redlich, A. T. Kister, Ind. Eng. Chem. 40 (1948) 345-348.
- [67] M. Temkin, Acta Phys. Chim. USSR 20 (1945) 411-420.
- [68] M. Hillert, L.-I. Steffansson, Acta Chemica Scan. 24 (1970) 3618-3626.
- [69] M. Hillert, M. Waldenstorm, CALPHAD 1(2) (1977) 97-132.
- [70] B. Sundman, J. Ågren, J. Phys. Chem. Solids 42(4) (1981) 297-301.
- [71] P.G. Shewmon, Diffusion in Solids. Mc Graw-Hill, New York, 1989.
- [72] J.S. Kirkaldy, D.J. Young, Diffusion in the Condensed State, The Institute of Metals, London, 1987.
- [73] L.S. Darken, Trans. AIME 175 (1948) 184-201;
L.S. Darken, Trans. AIME 180 (1949) 430-438.
- [74] L. Onsager, Phys. Rev. 37 (1931) 405-426;
L. Onsager, Phys. Rev. 38 (1931) 2265-2279.
- [75] B. Jönsson, Z. Metallkd. 85 (1994) 502-509.
- [76] J.-O. Andersson, J. Ågren, J. Appl. Phys. 72 (1992) 1350-1355.
- [77] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244-13249.
- [78] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865-3868.
- [79] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 (1990) 7892-7895.
- [80] P.E. Blöchl, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953-17979;
G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. B 59 (1999) 1758-1775.
- [81] J.C. Phillips, Phys. Rev. 112 (1958) 685-695.
- [82] H. Jonsson, G. Mills, K.W. Jacobsen, Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths of Transitions, en: B.J. Berne, G. Ciccotti, D.F.Coker (Eds.), Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations, World Scientific, Singapore, 1998.
- [83] Y. Du, J.C. Schuster, Metall. Mater. Trans. A 32 (2001) 2396-2400.
- [84] C. Wagner, Thermodynamics of Alloys, Addison-Wesley, Cambridge, 1952.

- [85] H. Mehrer (Ed.), *Diffusion in Solid Metals and Alloys*, Landolt-Bornstein, New Series, Group III, vol. 26, Springer, Berlin and Heidelberg, 1990.
- [86] L.S. DeLuca, H.T. Sumsion, *Rate of Growth of Diffusion Layers in U-Al and U-AlSi Couples*, KAPL-1747, General Electric Co., Knolls Atomic Power Lab., New York, 1957.
- [87] L.S. Castleman, *J. Nucl. Mater.* 3 (1961) 1-15.
- [88] P.E. Blöchl, O. Jepsen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16223-16233.
- [89] M. Methfessel, A. Paxton, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 3616-3621.
- [90] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188-5192.
- [91] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3060-3083.
- [92] J. Kübler, K.H. Höck, J. Sticht, A.R. Williams, *J. Phys. F: Met. Phys.* 18 (1988) 469-483.
- [93] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 1272-1276.
- [94] J.K. Lang, Y. Baer, *Rev. Sci. Instrum.* 50 (1979) 221-226.
- [95] J.K. Lang, Y. Baer, P.A. Cox, *J. Phys. F* 11 (1981) 121-138;
P.A. Cox, J.K. Lang, Y. Baer, *J. Phys. F* 11 (1981) 113-119.
- [96] Y. Baer, J. Schoenes, *Solid State Commun.* 33 (1980) 885-888;
O. Gunnarsson, D.D. Sarma, F.U. Hillebrecht, K. Schönhammer, *J. Appl. Phys.* 63 (1988) 3676-3679;
S.L. Dudarev, D. Nguyen Manh, A.P. Sutton, *Phil. Mag. B* 75 (1997) 613-628.
- [97] S.L. Dudarev, G. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 1505-1509.
- [98] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1372-1377;
J.P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 9982-9985.
- [99] Y. Baer, J.K. Lang, *Phys. Rev. B* 21 (1980) 2060-2062.
- [100] J. Yu, R. Devanathan, W.J. Weber, *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 435401/1-435401/10.

-
- [101] W. Xie, W. Xiong, C.A. Marianetti, D. Morgan, *Phys. Rev. B* 88 (2013) 235128/1-235128/22.
- [102] J.W. Allen, S.J. Oh, L.E. Cox, W.P. Ellis, M.S. Wire, Z. Fisk, J.L. Smith, B.B. Pate, I. Lindau, A.J. Arko, *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985) 2635-2638.
- [103] N.V. Chandra Shekar, P.Ch. Sahu, V. Kathirvel, S. Chandra, *Indian J. Phys.* 86 (2012) 971-976.
- [104] A. Lindbaum, J. Hafner, E. Gratzky, S. Heathman, *J. Phys.: Condens. Matter* 10 (1998) 2933-2945.
- [105] J-S. Kang, J.W. Allen, M.B. Maple, M.S. Torikachvili, B. Pate, W. Ellis, I. Lindau, *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987) 493-496.
- [106] F. Birch, *Phys. Rev.* 71 (1947) 809-824.
- [107] C.S. Barrett, *Phys. Rev.* 129 (1963) 625-629.
- [108] C-S.Yoo, H.Cynn, P. Söderlind, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 10359-10362.
- [109] P. Ch. Sahu, N. V. Chandra Shekar, *PRAMANA Journal of Physics* 54 (2000) 685-708.
- [110] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley and Sons, New York, 1996, p. 59.
- [111] D. Chattaraj, S.C. Parida, C. Majumder, *Physica B* 406 (2011) 4317-4321.
- [112] P. Söderlind, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 085113/1-085113/7.
- [113] E. Burzo, P. Lucaci, *Solid State Commun.* 72 (1989) 305-307;
I. Lupsa, P. Lucaci, E. Burzo, *J. Alloy. Compd.* 204 (1994) 247-250;
E. Burzo, P. Lucaci, I. Lupsa, *J. Magn. Magn. Mater.* 140-144 (1995) 1413-1414.
- [114] T. Moriya, *J. Magn. Magn. Mater.* 14 (1979) 1-46.
- [115] F.R. De Boer, J.J.M. Franse, P.H. Frings, W.C.M. Mattens, P.F. de Chatel, en: M. Date (Ed.), *High-Field Magnetism*, North-Holland, Amsterdam, 1983, p.157.
- [116] A. Hjelm, O. Eriksson, B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 1459-1461.
- [117] M.D. Jones, J.C. Boettger, R.C. Albers, D.J. Singh, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 4644-4650.

- [118] J.L. Nie, H.Y. Xiao, Fei Gao, X.T. Zu, *J. Alloy. Compd.* 476 (2009) 675-682.
- [119] D.D. Koelling, B.D. Dunlop, C.W. Crabtree, *Phys. Rev. B* 31 (1985) 4966-4971.
- [120] V.G. Tsirelson, R.P. Ozerov, *J. Mol. Struct. Theochem* 255 (1992) 335-392.
- [121] C.D. Gelatt, A.R. Williams, V.L. Moruzzi, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 2005-2013.
- [122] A.R. Williams, R. Zeller, V.L. Moruzzi, C.D. Gelat, J. Kübler, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 2067-2069.
- [123] V.A. Gubanov, A.I. Liechtenstein, A.V. Postnikov, *Magnetism and the Electronic Structure of Crystals*, Heidelberg: Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- [124] H. Yamagami, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 6246-6256.
- [125] M.S.S. Brooks, O. Eriksson, L. Severin, B. Johansson, *Physica B* 192 (1993) 39-49.
- [126] A.B. Shick, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 180509/1-180509/4.
- [127] R. Skomski, J. Zhou, en: D. Sellmyer, R. Skomski (Eds.), *Advanced Magnetic Nanostructures*, Springer Science+Business Media Inc, New York, 2006, pp 52-90.
- [128] C. Colinet, J-C. Tedenac, S.G. Fries, *Intermetallics* 16 (2008) 923-932.
- [129] C. Colinet, J-C. Tedenac, *Intermetallics* 17 (2009) 291-304.
- [130] P.A. Korzhavyi, A.V. Ruban, A.Y. Lozovoi, Yu.Kh. Vekilov, I.A. Abrikosov, B. Johansson. *Phys. Rev. B* 61 (2000) 6003-6018.
- [131] H. Mehrer, *Diffusion in Solids*, Springer, New York, 2007, pp. 58-67.
- [132] G.P. Tiwari, R.S. Mehrotra, *Metall. Mater. Trans. A* 43 (2012) 3654-3662.
- [133] I.V. Belova, G.E. Murch, *Metall. Mater. Trans. A* 44 (2013) 4417-4421.
- [134] N.A. Stolwijk, M. van Gend, H. Bakker, *Phil. Mag. A* 42 (1980) 783-808.
- [135] C.R. Kao, S. Kim, Y.A. Chang, *Mater. Sci. Eng. A* 192/193 (1995) 965-974.
- [136] H. Mehrer, *Mater. T JIM* 37 (6) (1996) 1259-1280.
- [137] M.I. Pascuet, J.R. Fernández, *J. Nucl. Mater.* 467 (2015) 229-239.

- [138] C.R. Kao, Y.A. Chang, *Intermetallics* 1 (1993) 237-250.
- [139] I.V. Belova, G.E. Murch, *Intermetallics* 6 (1998) 115-119.
- [140] I.V. Belova, G.E. Murch, *Intermetallics* 6 (1998) 403-411.