

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

**Modelo atomístico/continuo aplicado a la fractura  
de la capa de óxido en tuberías de reactores  
nucleares de potencia**

**por Ing. Mariano Forti**

**Directores**

**Dr. Gerardo Rubiolo, Dra. Paula Alonso**

**Tesis para optar al título de Doctor en Ciencia y Tecnología, Mención  
Materiales**

**República Argentina**

**2017**



## Resumen

El acondicionamiento en caliente del circuito primario de transporte de calor es obligatorio antes de la puesta en marcha de un reactor nuclear de agua pesada presurizada. El objetivo de la operación es desarrollar una capa de magnetita estable, protectora y adherente sobre las superficies internas de las tuberías de acero al carbono para minimizar la corrosión, la liberación de partículas nocivas y la pérdida de metal base de las tuberías durante el funcionamiento del reactor. A su vez, se minimiza la acumulación y el transporte de actividad radioactiva. En este contexto, el valor de la adhesión en la interfaz Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> es una de las piezas críticas de información de la que a menudo se carece cuando se diseña la capa de magnetita protectora.

En base a estos conceptos la tesis se dedica al estudio del trabajo de separación y la resistencia mecánica a la tracción y al corte en la interfaz  $[100](001)_{Fe}||[1\bar{1}0](001)_{Fe_3O_4}$ . Esta relación de orientación es la más frecuente en observaciones experimentales de la capa de óxido superficial crecida en medio acuoso.

El abordaje de estos temas desde un punto de vista teórico empleando un enfoque de modelado multiescala. Para el tratamiento a nivel atómico en esta tesis se utiliza la teoría del funcional de la densidad electrónica. Los resultados de estos cálculos se combinan luego con conceptos de la mecánica para transferir la información obtenida en el régimen microscópico a la escala de longitud mesoscópica.

En un primer paso se comparan distintos apilamientos interfaciales para obtener una imagen a gran escala sobre la adhesividad de cuatro geometrías de interfaz candidatas, incluyendo las terminaciones Fe y FeO<sub>2</sub> del óxido. Cuando la superficie del óxido tiene composición Fe y el apilamiento del óxido con el metal es tal que los átomos de hierro superficiales del óxido se alinean con los sitios octaédricos de la superficie metálica resulta la interfaz de mayor cohesión, habiéndose obtenido un trabajo de separación de 1.44 J/m<sup>2</sup> en buen acuerdo con el valor medido experimentalmente. Luego se investigó la resistencia mecánica a la tracción y al corte de la interfaz. Los cálculos de cizallamiento se realizaron para desplazamientos a lo largo de la dirección [110] de la red del óxido. Un potencial interfacial en función de los desplazamientos es usado para caracterizar estos resultados. La tensión máxima obtenida para la sollicitación en tracción de la interfaz es de 9 GPa mientras que, la tensión máxima para el corte es de 27 GPa si el desplazamiento normal está restringido y 22 GPa si no hay restricción.

Se analizó la estructura atómica y electrónica de cada interfaz. La naturaleza de los enlaces se interpretó a través de la función de localización electrónica, la densidad de carga diferencial y el análisis de Bader. Se observó que los enlaces entre el hierro metálico y los hierros tetraédricos y octaédricos de las capas atómicas adyacentes a la interfaz determinan las características de la ligadura interfacial.

Palabras Clave: óxido superficial, magnetita, aceros al carbono, PHT, PHWR, resistencia de interfaces, trabajo de separación, DFT, potencial interfacial, ELF, CDD, análisis de Bader.



## Abstract

Before a pressurized heavy water reactor is ready to start its production cycle, hot conditioning of the primary heat transfer circuit is a mandatory process. The main goal of this operation is to develop a stable, protecting and adherent magnetite layer over the inner surfaces of the carbon steel piping. This is a well known fact that this layer minimizes future corrosion, the release of detrimental corrosion products to the coolant flow and the loss of structural metal during a reactor's duty life. This also minimizes radioactivity and the transport of radioactive corrosion products. In this context, the adhesion of the Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> interface is a critical piece of information which is often an unknown when the magnetite layer is designed.

Based in these concepts, this thesis proposes the study of the work of separation and the resistance to traction and shear stresses of the  $[100](001)_{Fe}||[1\bar{1}0](001)_{Fe_3O_4}$  interface. This orientation relationship is the most frequently observed in experimental observations of the surface oxide layer grown on aqueous media.

A theoretical study is performed under the scope of a multiscale model. Density Functional Theory is used in order to achieve a quantitative description of the system at the atomic scale. The results of these calculations are combined with mechanics concepts in order to extend the obtained information from the atomic to the mesoscopic scale.

In the first place, different interfacial stackings are compared to obtain a picture of the of the strength for the four possible interface geometries, including the Fe and FeO<sub>2</sub> oxide surface terminations. The most adherent interface results to be the one where oxide surface composition is Fe and the stacking is such that terminal Fe atoms from the oxide are placed over the octahedral sites of the metal surface. The work of separation for that interface is calculated and it is 1.44 J/m<sup>2</sup>, in good agreement with available experimental data. Secondly, the interface mechanical resistance to traction and shear is investigated. Shear strain calculations are performed along the [110] direction, as seen in the oxide crystal. A generalized interface potential which is a function of the interface displacements is used, allowing to quantitatively analyze traction and shear stresses. Maximal traction is obtained to be 9 GPa while maximal shear stress results to be 27 and 22 GPa for constrained and unconstrained shear, respectively.

The electronic structure of each interface is also studied in this thesis. The nature of the interface chemical bond is studied from calculations of the density of states, the electron localization function, the differential charge density and Bader charges. It is observed that the metallic bonding between the iron substrate and the tetrahedral and octahedral irons at the first atomic layers of the oxide close to the interface is responsible for the main properties of the interface bonding.

Keywords: Surface oxide, magnetite, carbon steels, PHT, PHWR, interface resistance, Work of separation, DFT, interface potential, ELF, CDD, Bader analysis.



## Publicaciones surgidas de los trabajos de esta Tesis.

- “A DFT study of atomic structure and adhesion at the Fe(BCC)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> interfaces”. Surface Science 647 (2016) 55–65. Mariano Forti, Paula Alonso, Pablo Gargano, Perla Balbuena, Gerardo Rubiolo.
- “Charge difference calculation in Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> interfaces from DFT results”. Procedia Materials Science 8 (2015) pp 1066 – 1072. Diego Tozini, Mariano Forti, Paula Alonso, Pablo Gargano, Gerardo Rubiolo.
- “Adhesion Energy of the Fe(BCC)/Magnetite Interface within the DFT approach”. Procedia Materials Science 9 (2015) pp 612 – 618. Mariano Forti, Pablo Gargano, Paula Alonso, Gerardo Rubiolo.
- “Transition metals monoxides. An LDA+U study”. Procedia Materials Science 1 ( 2012 ) 230 – 234. Mariano Forti, Paula R. Alonso, Pablo H. Gargano, Gerardo H. Rubiolo.

## Publicaciones en actas de congresos.

- Noviembre 2016. Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales 16° SAM-CONAMET. “Esfuerzo de corte en interfaces Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>”, Mariano Forti, Paula Alonso, Pablo Gargano, Gerardo Rubiolo. Sociedad Argentina de Materiales. Ciudad de Córdoba, Argentina.
- Noviembre 2012. XXXIX Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear. “Aplicación de un modelo atomístico al problema de la adhesión de magnetita sobre Hierro BCC”, Mariano Forti, Paula Alonso, Pablo Gargano, Gerardo Rubiolo. Asociación Argentina de Tecnología Nuclear. Buenos Aires, Argentina.
- Octubre 2012. CONAMET/SAM 12o congreso Binacional de Metalurgia y Materiales. “Estudio DFT del trabajo de adhesión en la interfaz Fe(BCC) / Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>”, Mariano Forti, Paula Alonso, Pablo Gargano, Gerardo Rubiolo. Universidad Técnica Federico Santa María, CONAMET-SAM, Valparaíso, Chile.

## Presentaciones en congresos sin actas publicadas.

- Marzo 2014. Workshop en Procesamiento Físico Químico Avanzado. Workshop, 10 – 15 de Marzo 2014, Universidad Nacional de Santander, Piedecuesta, Colombia. Conferencias invitadas. i) “Taller de Vasp”, b) “Propiedades mecánicas a partir de cálculos DFT”

- Octubre 2012. 4º Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología. “Efecto del acoplamiento Spin-Orbita sobre la estructura de bandas del monóxido de Hierro en la aproximación GGA+U”, Mariano Forti, Paula Alonso, Pablo Gargano, Gerardo Rubiolo. Sociedad Argentina de Materiales, Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.
- Mayo 2012. 12º Reunión Anual de Combustibles. “Predicción de la tenacidad de la interfase Fe(BCC)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> basada en primeros principios”, Mariano Forti, Paula Alonso, Pablo Gargano, Gerardo Rubiolo. Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica. Buenos Aires, Argentina.
- Enero 2012. Pan American Advanced Institute, Computational Materials Science for Energy Generation and Conversion. Asistencia a Workshop. Santiago De Chile, Chile.

### Proyectos científico-tecnológicos vinculados a esta Tesis.

- Integridad de materiales en reactores nucleares: modelos atomístico/continuo aplicados a interdifusión en combustibles dispersos y a fractura de la capa de óxido en tuberías. ANPCyT (PICT-2011-1861). Titular: Gerardo H. Rubiolo. Primer año: \$93.800 Segundo año: \$75.300 tercer año: \$93.800 Total: \$262.900 (agosto 2012 – agosto 2015)
- BAPIN 46810 (Prog.20, Proy.25, Obra51). Estudios prospectivos e investigación y desarrollo de tecnologías para nucleo-electricidad de cuarta generación. (2010-2015), Coordinador en Gerencia Materiales: Ariel Danon, Total: \$400.000
- Integridad de materiales en reactores nucleares: modelos atomístico/continuo aplicados a interdifusión en combustibles dispersos y a fractura de la capa de óxido en tuberías. UNSAM C070. Director: Gerardo Rubiolo. Monto: 0\$. Período: 1 2013/12 2014.
- Control microestructural de interfases metal / óxido en materiales de uso nuclear. Proyecto Incentivos UNSAM 2015 – C074. 1 de enero 2015 – 31 de diciembre 2016. Directora Paula Alonso.
- Película de óxido pasivante sobre hierro. Proyecto UNSAM 01/01/2011-31/12/2012. Directora Paula R. Alonso. Acreditado en UNSAM C063.

### Lugar de Trabajo y Recursos.

Este trabajo se realizó en la División de Aleaciones Especiales (DAE) , Gerencia Materiales, Comisión de Energía Atómica (CNEA), y fué financiado a través de una Beca Doctoral de la CNEA.



Se utilizaron los recursos de Computación de Alta Performance que la CNEA pone a disposición de los investigadores, así como también clústers de computadoras propias de la DAE.

Durante el desarrollo de la Tesis, Mariano Forti (el autor) recibió su beca doctoral por parte de la CNEA. Actualmente se desempeña como Investigador en la misma institución, y como docente en el IT.

Gerardo Rubiolo es Investigador de la CNEA, Investigador Principal en Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y docente en el IT.

Paula Alonso es Investigadora de CNEA y docente en el IT.

## Jurado Evaluador

Esta tesis fue evaluada por los siguientes jurados (en orden alfabético):

- la **Dra. Valeria Ferrari**, Investigadora de CNEA, Investigadora Independiente de CONICET y docente en el IT.
- el **Dr. Alfredo Juan**, miembro del Instituto de Física del Sur (IFISUR) de la Universidad Nacional del Sur (UNS) y CONICET, del Departamento de Física en la Universidad Nacional del Sur e Investigador Superior de CONICET.
- el **Dr. Hernan Svoboda**, miembro del Laboratorio de Materiales y Estructuras, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, e Investigador Adjunto de CONICET.
- el **Dr. Roberto Pasianot**, Investigador de la CNEA, Investigador Independiente de CONICET y docente en el IT.



Mariano Forti - Modelo atomístico/continuo aplicado a la fractura de la capa de óxido en tuberías de reactores nucleares de potencia

## Dedicatoria

A Mariana, mi amor.

A Joaquin y Luciano, mis hijos, locomotoras locas a vapor con pistones, silbato y caldera.

A mis padres y hermana, piedras fundamentales.

A mis Abuelos.



## Agradecimientos

En primera instancia, a los directores de esta Tesis por su infinita paciencia y su participación activa en todas las etapas del trabajo. Gerardo y Paula son trabajadores ejemplares y en estos años aprendí mucho de ambos. La capacidad de análisis de Gerardo en tantos temas disimiles y su facilidad para sumar calidad a los trabajos no ha dejado de sorprenderme, y es en gran parte responsable de que yo haya terminado esta tesis. A Paula por su apoyo continuo y el trabajo enorme que hizo para que yo pueda quedarme en CNEA. En general al grupo de trabajo pues creo que tengo la suerte de ser parte de uno de los mejores grupos de la CNEA a nivel personal.

A los ya mencionados Jurados de esta Tesis. Sus correcciones han permitido mejorar la calidad de redacción, de edición, y principalmente el contenido de este trabajo.

A todo el personal del Instituto Sabato (IT), docentes y no docentes, que me ven crecer aquí adentro desde hace ya 10 años. A Liliana Roberti y Ricardo Carranza. A la CNEA por darme la posibilidad de vivir de mi vocación desde el año 2009 hasta hoy. Mis compañeros de la camada 2010 de Ingeniería en Materiales también son parte.

A Rubén Weht, compañero docente en el IT, más amigo que compañero de trabajo en las clases, por el apoyo y consejos.

Joaquín y Luciano, mis hijos, son los más perjudicados en todo este proceso. Sigán resoplando!

Mariana, madre de mis hijos. Me acompañaste toda la carrera, desde el examen de ingreso a Ingeniería hasta ahora. Sos gigante, espero poder devolverte todo lo que seguís haciendo por mi, de alguna manera.

A mis padres, que acompañaron (resignados a veces) todas mis decisiones y me apoyaron en todo momento. A mi mamá que sigue luchando y trabajando por mí y mi familia. A mi viejo, siempre presente cuando lo necesito. Carmen mi suegra, su parte en esto también es fundamental. A Mónica, mi hermana, que se las arregla sin mí, fuerza hermanita! A mis tíos y primos. A mis abuelos. A mi Abuela, ya te voy a mostrar este escrito en estos días!

A mis Amigos, incondicionales que aprendieron a convivir con mis ausencias y apariciones repentinas y fugaces. Leandro, Mario, Carlos. Del IT particularmente a Mauricio Latino, que desde lejos sigue presente. A mis compañeros del Tomás Espora, que me ayudaron a moldear esta vocación, Paula, Iván, Delia.

Es difícil poder nombrar a todos los que tendrían que estar en esta página. Cada uno de los que pasan por mi vida en algún momento han contribuido en algo. Alguna gente de exactas, Santiago Aspiazu, Luciana Vazquez, me acuerdo de grandes favores que me hicieron, no voy a distraer al lector con las anécdotas.





JORGE CHAM © 2014

WWW.PHDCOMICS.COM

## Indice General

Resumen.....	iii
Abstract.....	v
Publicaciones surgidas de los trabajos de esta Tesis.....	vii
Publicaciones en actas de congresos.....	vii
Presentaciones en congresos sin actas publicadas.....	vii
Proyectos científico-tecnológicos vinculados a esta Tesis.....	viii
Lugar de Trabajo y Recursos.....	viii
Jurado Evaluador.....	ix
Dedicatoria.....	xi
Agradecimientos.....	xiii

## INTRODUCCIÓN..... 1

Capítulo 1: Motivación y antecedentes.....	3
1.1 Origen de la capa de óxido superficial.....	3
1.1.1 Crecimiento del óxido en medio acuoso.....	4
1.1.2 Crecimiento del óxido en aire.....	5
1.2 Implicancias industriales.....	6
1.2.1 La magnetita como producto de corrosión en tuberías.....	6
1.2.2 La magnetita como producto de corrosión durante el trabajado mecánico.....	9
1.3 Adhesión de la capa de óxido.....	11
1.3.1 Técnicas experimentales para medir la adhesión.....	12
1.3.2 Modelado computacional.....	13
1.4 Objetivos de la tesis.....	16
Capítulo 2: Métodos de cálculo y modelos.....	17
2.1 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).....	17
2.1.1 Teoremas fundamentales de la DFT.....	18



2.1.2	Potencial de correlación e intercambio.....	19
2.1.3	Ecuaciones de Kohn y Sham.....	21
2.1.4	El ciclo autoconsistente.....	22
2.1.5	Expansión en ondas planas y discretización del espacio recíproco.....	22
2.1.6	Pseudopotenciales.....	24
2.1.7	Estructura electrónica y energía total.....	25
2.1.8	Análisis de cargas localizadas y diferencia de cargas.....	28
2.1.9	Función de localización Electrónica.....	28
2.1.10	The Viena Ab Initio Simulation Package.....	29
2.1.11	Fuerzas y relajación instantánea de posiciones atómicas.....	30
2.1.11.1	Método del máximo descenso(SD).....	31
2.1.11.2	Método cuasi-Newton (QN).....	31
2.1.11.3	Método de Dinámica Molecular Amortiguada (DMD).....	31
2.1.11.4	Método del Gradiente Conjugado (CG).....	32
2.2	Cálculos de volumen.....	32
2.3	Construcción de superficies.....	34
2.3.1	Puntos k en superficies.....	36
2.3.2	Energía de superficie.....	37
2.4	Construcción de interfaces.....	38
2.4.1	Propiedades de interfaz.....	41
2.4.2	Potencial Interfacial.....	43
2.5	Consideraciones termodinámicas.....	45
<b>RESULTADOS.....</b>		<b>47</b>
Capítulo 3:	Materiales en volumen.....	49
3.1	Hierro BCC.....	49
3.2	Magnetita.....	53
Capítulo 4:	Materiales En Superficie.....	61

4.1	Superficie de Hierro.....	61
4.1.1	Altura de clivaje mínima.....	61
4.1.2	Número de capas atómicas.....	63
4.1.3	Relajación de la superficie.....	65
4.1.4	Estructura electrónica y propiedades atómicas.....	65
4.2	Superficie de Magnetita.....	68
4.2.1	Energía de fractura.....	68
4.2.2	Termodinámica de superficies no estequiométricas.....	69
4.2.3	Altura de clivaje mínima para el óxido.....	72
4.2.4	Número de Capas Atómicas.....	73
4.2.5	Relajación de las superficies.....	74
4.2.6	Estructura electrónica y propiedades atómicas.....	76
4.2.7	Estabilidad relativa de las superficies.....	78
Capítulo 5:	Interfaces hierro / magnetita.....	81
5.1	Estructura interfacial.....	82
5.2	Energía de adhesión.....	85
5.2.1	Interfaces rígidas.....	86
5.2.2	Corrección por relajación iónica.....	88
5.3	Análisis de la estructura electrónica.....	92
5.3.1	Función de Localización Electrónica.....	92
5.3.2	Análisis de cargas.....	96
5.3.3	Análisis de Bader.....	100
5.3.4	Densidad de estados.....	101
Capítulo 6:	Modelo de la zona cohesiva para la interfaz hierro/magnetita.....	105
6.1	Interfaz rígida.....	108
6.2	Corrección por relajación iónica.....	111
6.2.1	Cizallamiento en la dirección [110].....	112
6.2.1.1	Adhesión en sistemas con enlace covalente.....	118

6.2.2 Cizallamiento en la dirección [100].....	122
6.3 Leyes de tracción en función de la separación para la interfaz hierro/magnetita .....	125
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>131</b>
Capítulo 7: Discusión y Conclusiones.....	133
7.1 Líneas de trabajo abiertas.....	135
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>137</b>
.....	137

## Índice alfabético

acero al carbono.....	7
acondicionamiento en caliente.....	7
acople magnético.....	84
altura de clivaje.....	72
análisis de Bader.....	28, 100
aproximación del núcleo congelado.....	24
band gap.....	104
bloque superficial.....	35, 61
bridge.....	84, 86, 105, 113
carácter de la función de onda.....	26
carga de Bader.....	28, 76
cargas de aumentación.....	25
cargas de Bader.....	66

circuito primario.....	7
cizallamiento libre.....	107, 129
cizallamiento restringido.....	107, 127
cizallamiento restringido relajado.....	112
cociente de Pilling-Bedworth.....	84
coherencia.....	38
decapado químico.....	10
desajuste.....	39
Dinámica Molecular Amortiguada.....	112
dislocaciones de desajuste.....	39
distancia interfacial.....	82, 84, 89
distancia interfacial relativa.....	108
ecuación de estado de Birch – Murnaghan.....	33
ecuaciones de KS.....	21
energía adhesiva.....	106
energía cohesiva.....	50, 64
energía de adhesión.....	42, 62, 89, 90
energía de corte.....	23
energía de Fermi.....	26
energía de formación.....	33
energía de fractura.....	68, 74
energía de superficie.....	62
energía libre de Gibbs.....	45, 69
energía libre generalizada.....	27
energía total.....	86
ensayos de micro y macro tracción.....	12

esfera de Wigner-Zeitz.....	34
espín.....	102
espinela inversa.....	54
estructura de bandas.....	25
FeO <sub>2</sub> term.....	86, 93, 97
Feterm.....	86
Feterm-bridge.....	97
Feterm-hollow.....	92, 96
Feterm-top.....	93, 97
función de ocupación.....	21, 27
función exceso.....	70
gas de electrones.....	92
Gradiente Conjugado.....	112
grilla de puntos k.....	24
hematita.....	9, 10
hollow.....	84, 86, 105
interfaces relajadas.....	88
interfaces rígidas.....	88
límite pobre en oxígeno.....	71
límite rico en oxígeno.....	72
magnetita.....	9, 10
Methfessel-Paxton.....	112
método de láminas.....	35
método del tetraedro.....	112
modelo de láminas.....	41, 85
modelo del sándwich.....	82, 86

modelo del sándwich.....	41
modo I.....	43
modo II.....	43
molécula de oxígeno.....	78
momento dipolar.....	69
momento magnético.....	85
momentos magnéticos.....	66
ocupaciones parciales.....	112
plano de medida.....	90
planos de medida.....	112
planta de energía nuclear de agua pesada presurizada.....	7
potencial de correlación e intercambio.....	27
potencial interfacial.....	118
propiedades electrónicas.....	65
Reactor de agua pesada presurizada.....	7
regla de las fases de Gibbs.....	71
relación de orientaciones.....	38
relaciones de orientación.....	82
relajación del sistema.....	30
SD: steepest descent algorithm, método del máximo descenso.....	31
separación interfacial.....	86, 112
símbolos de Wyckoff.....	53
splines naturales.....	120
supercelda.....	32
teorema de Bloch.....	23
teorema de Hellman-Feynmann.....	30

termodinámica de primeros principios.....	45
TMB: Método del Tetraedro con correcciones de Blöchl.....	27
top.....	84, 86, 106
trabajo de separación.....	12, 13, 83
trabajo de separación ideal.....	41, 86
transición de Verwey.....	54
UBER.....	86, 118, 119
vector de Burgers.....	105
volumen de Bader.....	67, 76
wustita.....	10
energía de formación.....	50

## Glosario de Abreviaturas

DAE: División de Aleaciones Especiales .....	viii
CNEA: Comisión Nacional de Energía Atómica .....	viii
CONICET: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas .....	ix
CS: Acero al carbono .....	7
PHT: Circuito primario de transporte de calor .....	7
PHWR: Planta nuclear de agua pesada presurizada .....	7
HC: Acondicionamiento en caliente .....	7
XRD: Difracción de Rayos X .....	9
Wsep: trabajo de separación .....	13
DFT: Teoría del Funcional de la Densidad .....	17
Hohenberg y Kohn .....	18
ABO: Aproximación de Born Oppenheimer .....	19
GGA: Aproximación del Gradiente Generalizado .....	20
PBE: Parametrización de Perdew, Burke y Ernzerhof .....	20

LDA: Aproximación de la Densidad Local .....	20
KS: Kohn y Sham .....	21
MP: Monkhorst y Pack .....	24
BZ: Zona de Brillouin .....	24
AE: Función de onda de todos los electrones .....	24
PS: Pseudo función de onda .....	25
PAW: ondas planas aumentadas .....	25
DOS: Densidad de Estados .....	26
LDOS: Densidad de estados Local .....	26
PDOS: Densidad de estados proyectada .....	26
Methfessel y Paxton .....	27
CDD: Charge Density Difference - Densidad de Carga Diferencial .....	28
ELF: Función de localización electrónica .....	28
VASP: Viena Ab Initio Simulation Package .....	29
QN: Método cuasi-Newton .....	31
DMD: Dinámica molecular amortiguada .....	31
CG: Método del Gradiente Conjugado .....	32
BM: Birch-Murnaghan .....	33
UBER: Relación universal de energía de ligadura .....	34
slab: método de láminas .....	35
BCC: cúbica centrada en el cuerpo .....	49
FCC: cúbica centrada en las caras .....	49
PM: Paramagnético .....	50
FM: Ferromagnéticas .....	50
Fe-octa: Hierro Octaédrico .....	53
Fe-tetra: Hierro tetraédrico .....	53
FM: Fiorentini y Methfessel .....	63
O-poor: Límite pobre en oxígeno .....	71



O-rich: Límite rico en oxígeno .....	72
Feterm: bloque superficial de Magnetita con terminacion 2(Fe) .....	72
FeO2term: Bloque superficial de Magnetita con terminación FeO2 .....	72
Feterm-Hollow: interfaz con oxido terminado en Fe, apilamiento en hueco .....	84
Feterm-top: interfaz con oxido terminado en Fe, apilamiento encimado .....	84
Feterm-bridge: interfaz con oxido terminado en Fe, apilamiento en puente .....	84
FeO2term: interfaz con oxido terminado en FeO2 .....	84
VB: Volumen de Bader .....	100
ELF: Función de localización electrónica .....	113
CDD: Charge Density Difference - Densidad de Carga Diferencial .....	113
FIX: antes de las relajaciones iónicas .....	124
RLX: Después de las relajaciones iónicas .....	124

## Indice de Figuras

Figura 1.1.....	9	Figura 3.3.....	53
Figura 1.2.....	10	Figura 3.4.....	55
Figura 1.3.....	13	Figura 3.5.....	57
Figura 1.4.....	14	Figura 3.6.....	57
Figura 1.5.....	15	Figura 3.7.....	59
Figura 2.1.....	22	Figura 4.1.....	62
Figura 2.2.....	25	Figura 4.2.....	63
Figura 2.3.....	31	Figura 4.3.....	64
Figura 2.4.....	35	Figura 4.4.....	66
Figura 2.5.....	39	Figura 4.5.....	67
Figura 2.6.....	41	Figura 4.6.....	73
Figura 3.1.....	50	Figura 4.7.....	74
Figura 3.2.....	51	Figura 4.8.....	75

Mariano Forti - Modelo atomístico/continuo aplicado a la fractura de la capa de óxido en tuberías de  
reactores nucleares de potencia

Figura 4.9.....	77	Figura 6.12.....	124
Figura 4.10.....	77	Figura 6.13.....	128
Figura 4.11.....	79	Figura 6.14.....	129
Figura 5.1.....	83		
Figura 5.2.....	85		
Figura 5.3.....	87		
Figura 5.4.....	88		
Figura 5.5.....	89		
Figura 5.6.....	94		
Figura 5.7.....	94		
Figura 5.8.....	95		
Figura 5.9.....	95		
Figura 5.10.....	98		
Figura 5.11.....	98		
Figura 5.12.....	99		
Figura 5.13.....	99		
Figura 5.14.....	103		
Figura 6.1.....	106		
Figura 6.2.....	107		
Figura 6.3.....	109		
Figura 6.4.....	110		
Figura 6.5.....	110		
Figura 6.6.....	113		
Figura 6.7.....	116		
Figura 6.8.....	117		
Figura 6.9.....	121		
Figura 6.10.....	122		
Figura 6.11.....	123		

## Indice de Tablas

Tabla 3.1.....	52
Tabla 3.2.....	54
Tabla 3.3.....	58
Tabla 4.1.....	67
Tabla 4.2.....	76
Tabla 4.3.....	78
Tabla 5.1.....	91
Tabla 5.2.....	101
Tabla 6.1.....	111
Tabla 6.2.....	120
Tabla 6.3.....	121



# INTRODUCCIÓN



# Capítulo 1: Motivación y antecedentes

En esta tesis se utilizan cálculos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad para investigar la adhesión en la interfaz  $[100](001)Fe||[1\bar{1}0](001)_{Fe_3O_4}$ . Los cálculos se enfocan en el trabajo de separación a  $T = 0K$  de cuatro estructuras que son candidatas para la geometría interfacial, incluyendo dos terminaciones del óxido y permitiendo relajaciones iónicas. Al mismo tiempo, se analiza la estructura atómica y electrónica de cada interfaz. Luego, se realiza un análisis de la naturaleza de los enlaces químicos de la interfaz a través de la aplicación de varias herramientas analíticas complementarias, como ser la Función de Localización Electrónica y los mapas de Densidad de Carga Diferencial. El carácter de los enlaces químicos y el efecto de la terminación de la superficie del óxido en la adhesión son cuidadosamente comparados entre las estructuras candidatas, y se discute cuál es la estructura de la interfaz  $Fe/Fe_3O_4$  según las energías de los sistemas considerados. Luego, se estudia el comportamiento del sistema ante sollicitaciones de tracción y corte compuestas y se usa esa información para obtener un potencial interfacial que permite calcular las fuerzas de tracción y de corte en todo el espacio de coordenadas interfaciales.

Bajo el objetivo mencionado, en este capítulo se explican diversas situaciones en aplicaciones industriales que podrían beneficiarse de los resultados que se aportarán a lo largo de este trabajo. Al mismo tiempo, se presentan los trabajos de otros autores que justifican las hipótesis y basamentos de trabajo que se usarán para construir los modelos de las interfaces.

## 1.1 Origen de la capa de óxido superficial

Los metales inestables se disuelven por corrosión activa en medios oxidantes como el agua o el aire. Se hacen pasivos si pasan a resistir la corrosión bajo condiciones en las que el metal puro debería reaccionar espontáneamente. Este comportamiento se debe a la inhibición de la disolución activa a partir de la formación espontánea de una capa de óxido pasivante, más o menos densa y de conductividad iónica limitada. Esta capa

pasiva se forma a partir del mismo metal y otros componentes provenientes del medio corrosivo. La reacción puede ocurrir en condiciones de neutralidad eléctrica en agua o en contacto con el aire, o bien con polarización anódica en medio acuoso. La densidad de corriente anódica puede ser provista desde un circuito externo, pero también puede ser compensada por corrientes catódicas originadas por ejemplo en la evolución de hidrógeno o reducción de oxígeno en condiciones de circuito abierto. En general el término “película pasiva” se usa en condiciones donde la película se forma en soluciones acuosas. Sin embargo en electrónica y otros campos la definición incluye todas las capas protectoras contra la corrosión, aún si han sido depositadas por cualquier técnica además de técnicas electrolíticas, por ejemplo deposición de vapor u oxidación por oxígeno o vapor (Schultze & Lohrengel 2000).

### **1.1.1 Crecimiento del óxido en medio acuoso**

En muchos medios acuosos la película pasiva está en constante intercambio de especies químicas en el electrolito, y de esa manera va alterando su espesor y composición. Entre los factores que afectan a la película pasiva vale la pena mencionar al potencial anódico, la presencia de haluros en el electrolito, el pH y la temperatura (Olsson & Landolt 2003). En la mayoría de los casos, a temperatura ambiente la película pasiva crece junto con un potencial anódico a una tasa de 1~3 nm/V. En particular la película pasiva que se forma sobre hierro en solución acuosa crece hasta alrededor de 5 nm para potenciales anteriores al de disparo de la evolución de oxígeno (Sato 1990). Un “buffer” ligeramente alcalino de borato es la solución más común entre las usadas para estudiar el crecimiento de la película pasiva en superficies de hierro.

La estructura de la película muestra una composición inhomogénea en su espesor (L.J.a et al. 1997), fuertemente dependiente de factores externos, como la temperatura y el medio en contacto con la superficie de hierro. En condiciones experimentales consideradas de referencia para el estudio de la película formada sobre hierro (potenciales anódicos altos y solución débilmente alcalina) se encontró por difracción de rayos X una estructura relacionada a la espinela de la magnetita (Hendy et al. 2003; Davenport et al. 2000; Toney et al. 1997; Yi et al. 2004).



Las capas pasivas formadas en hierro a temperaturas elevadas difieren marcadamente de aquellas formadas a temperatura ambiente. Se ha reportado que a temperaturas de más de 150 °C pueden formarse capas de óxido con espesores entre 100 y 200 nm. Este crecimiento del espesor a mayores temperaturas puede ser conectado a la formación de una película duplex, la cual consiste de una capa interna compacta de magnetita en forma de espinela y una capa externa más porosa enriquecida en hierro (Beverskog et al. 2002).

Experimentalmente se han observado las relaciones de orientación entre el óxido y el metal en medio acuoso, siendo la más frecuente  $[100](001)_{Fe} \parallel [110](001)_{Fe_3O_4}$  (Davenport et al. 2000; Toney et al. 1997). Esta relación se da porque las distancias interatómicas en esa dirección son similares en ambos materiales, y entonces la interfaz tiene un alto grado de coherencia.

Sin embargo, la estequiometría de la interfaz y las distancias interplanares paralelas a la misma son muy difícil de conocer con mediciones experimentales directas. La modelización atomística puede aportar información para estimarlas.

### 1.1.2 Crecimiento del óxido en aire.

Sobre una superficie de hierro expuesta al aire, evoluciona una capa de óxido multifásica. Esta capa puede estar compuesta por dos subcapas a menos de 570°C, o tres a temperaturas mayores. Estas capas tienen propiedades mecánicas bien distintas y crecen por mecanismos distintos. La primer subcapa en contacto con el metal es magnetita en el dominio de bajas temperaturas, mientras que a altas temperaturas se trata de wustita (FeO). La cinética de oxidación del hierro en aire u oxígeno es caracterizada por una oxidación rápida al comienzo, seguida por una oxidación más lenta que se mantiene en el tiempo siguiendo la ley de crecimiento parabólico (Chen et al. 2003). Los parámetros de crecimiento reportados para muestras envejecidas entre 250 y 550 °C muestran un comportamiento de Arrhenius, con una transición entre un proceso de oxidación de una etapa y un proceso en dos etapas para una temperatura de 370 °C. A temperaturas por sobre esta transición, donde ocurre el proceso de oxidación en una etapa, el espesor máximo de la capa de óxido luego de doce horas es de 400 nm aproximadamente. Al

mismo tiempo, la relación entre los espesores de hematita y magnetita se encuentra entre 1:10 a 1:20 (Sakai et al. 1985).

El crecimiento del óxido está limitado por la cinética del movimiento de los átomos de hierro en dirección a la wustita mediante difusión a través de la interfaz metal/óxido. La difusión en la wustita ocurre a través de los sitios octaédricos y tetraédricos libres. Por otro lado, en la superficie la hematita crece mediante la difusión del oxígeno: los átomos de oxígeno migran en la red del óxido hasta la interfaz hematita / magnetita. El oxígeno transforma los  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$ . La wustita es termodinámicamente inestable debajo de los 570 °C. Por lo tanto, a temperatura ambiente solo la magnetita y la hematita pueden existir en equilibrio termodinámico. En consecuencia, un enfriamiento lento del material luego de la oxidación a alta temperatura modifica la estructura de la capa de óxido.

Cuando la wustita es especialmente rica en oxígeno, tan pronto como la temperatura cae debajo de los 570 °C, este óxido hipereutectoide cambia a una wustita empobrecida en oxígeno y la magnetita precipita. Cuando el tiempo de oxidación es más largo, muchos elementos aleantes se acumulan en la interfaz metal / óxido. En realidad, no todos los aleantes siguen la migración de los átomos de hierro en el crecimiento de la capa de óxido. Por lo tanto, alrededor de la interfaz la concentración de algunos aleantes puede ser realmente alta, aún si su concentración global en la aleación es muy baja.

## 1.2 Implicancias industriales

### 1.2.1 La magnetita como producto de corrosión en tuberías

En aceros al carbono usados para tuberías de plantas industriales, la integridad de la capa de óxido es de vital importancia para la resistencia a la corrosión de la aleación. La rotura de la capa pasiva protectora, que puede originarse por varios mecanismos como la formación de fisuras en la capa de óxido, puede dar origen a mecanismos de corrosión localizada (Frankel & Sridhar 2008). Quizá más acertado sea decir que la ruptura mecánica de la capa de óxido puede iniciar mecanismos de corrosión localizada (Shreir et al. 1994).

El acero al carbono (CS) es el material mayoritario en la construcción de las tuberías de recirculación en el circuito primario de transporte de calor (PHT) en una planta de energía nuclear de agua pesada presurizada (Pressurized Heavy Water Reactors, PHWRs ) (Kumar et al. 2010; Bojinov et al. 2009). En las condiciones de trabajo de estas plantas la corrosión del acero al carbono resulta en la formación de una capa de óxido compacta, adherente y uniforme, cuya composición es  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Tomlinson 1981; Robertson 1989). Sin embargo, existen evidencias de que la magnetita se oxida parcialmente formando un óxido menos adherido sin la propiedad de protección o pasivación, como ser  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o incluso  $\text{FeOOH}$ , siempre que el potencial sea más alto y el nivel de oxígeno disuelto en el agua sea alto (Schweinsberg et al. 1996; Bojinov et al. 2002).

Con el objetivo de asegurar la presencia de esta capa protectora y adherente de magnetita sobre las superficies de CS antes de que los componentes sean puestos en servicio, se realiza una operación de acondicionamiento en caliente (Hot Conditioning, HC) (Bojinov et al. 2009). Esta operatoria consiste en exponer el sistema PHT al agua liviana bajo condiciones controladas de temperatura presión, flujo y composición química.

Por un lado, con el HC se pretende poner a prueba la integridad del sistema asegurando que no existirán fugas de refrigerante en condiciones de presión alta. Al mismo tiempo, este procedimiento tiene el objetivo de limpiar el sistema de transporte de calor de cualquier depósito no adherente. Por otro lado, se tiene el objetivo de inducir el crecimiento de una película adherente y protectora de magnetita sobre las superficies de las tuberías de CS para así minimizar la corrosión posterior, la liberación de partículas nocivas y la pérdida del metal base durante la operación del reactor.

Durante la operación normal de un reactor nuclear, las cañerías y los componentes de los circuitos de transporte e intercambio de calor se encuentran expuestos a soluciones acuosas con presiones y temperaturas en el dominio de las 100 atm y 300 °C. Estas condiciones provocan, con el paso del tiempo, la corrosión de los materiales estructurales. En el caso particular de los PHWR, los principales productos de corrosión son magnetita y ferritas de níquel y de cobalto. La presencia de estos productos afecta

fuertemente la operación de una central nuclear. En primer lugar, estos productos de corrosión afectan las condiciones fluidodinámicas del sistema y desfavorecen el intercambio de calor, ya que su presencia provoca una disminución del coeficiente de transferencia térmica del fluido refrigerante (Bruyere 1987). A su vez, la presencia de fisuras permite el escape de productos de fisión que generan campos de radiación a lo largo del circuito primario al ser transportados por el fluido refrigerante. También influyen los productos de la activación neutrónica del refrigerante como los radioisótopos provenientes de la activación de los productos de corrosión. Los radionucleídos así formados y puestos en circulación junto con el refrigerante pueden incorporarse a los óxidos que se encuentran en circulación o depositarse sobre los materiales estructurales que forman parte del circuito primario. El problema reside en que los productos de corrosión formados en el circuito primario llevan asociada la mayor parte de la actividad que se registra en esta zona. De esta manera, se originan campos de radiación permanentes de importancia en cualquier otro lugar del sistema (Tapping 2008; Kumar et al. 2010) que entorpecen gravemente por ello las tareas de operación y mantenimiento de las centrales nucleares.

La búsqueda de solución a estos problemas y otros similares condujo al desarrollo de métodos físicos, químicos y fisicoquímicos que permitieran la eliminación de los productos de corrosión sin causar graves daños al material estructural. El resultado de la aplicación de estos métodos es generalmente la disolución de dichos productos de corrosión.

En tuberías en las que la temperatura es alta ( $\geq 100^{\circ}\text{C}$ ) los flujos de agua pueden relacionarse con un film duplex (Cornell & Schwertmann 2003) como se muestra en la Figura 1.1, que consiste de una capa interna de magnetita y una capa externa de hematita. Un trabajo considerable se ha hecho con el objetivo de desarrollar agentes de disolución adecuados (acomplejantes) para facilitar la eliminación de estos depósitos (Regazzoni et al. 1981). Las dificultades de limpiar estas tuberías se incrementan debido a la incorporación de pequeñas cantidades de cobalto radioactivo formando una capa de óxido radioactivo.

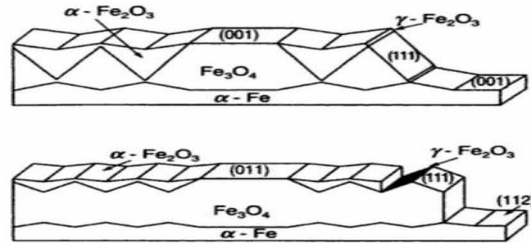


Figura 1.1 - Crecimiento de magnetita sobre CS y nucleación posterior de especies más oxidadas en la superficie (Cornell & Schwertmann 2003).

### 1.2.2 La magnetita como producto de corrosión durante el trabajado mecánico

Luego de un proceso de laminado en caliente, la capa de óxido formada sobre la superficie de una chapa o un cable de acero al carbono debe ser eliminada antes del subsiguiente proceso de laminado en frío, galvanizado o revestimiento. Esta capa de óxido se genera mientras el acero enrollado (chapa o cable) se enfría desde 570 °C hasta la temperatura ambiente. El espesor de la capa de óxido es del orden de los 8 a 11  $\mu\text{m}$  y suele eliminarse mediante decapado (Wang et al. 2012) .

Los estudios de difracción de rayos X (XRD) muestran la formación de una gran cantidad de magnetita y algo de hematita dispersa en la superficie de una chapa laminada en caliente, cuando la temperatura de enrollado se reduce de 570 a 550 °C. La capa de óxido que se forma en la superficie de la chapa causa grandes inconvenientes durante el enrollado en caliente, por lo que es necesario evitarla y quitarla.

En primer lugar, los óxidos superficiales crecen para formar una capa de óxido frágil que puede medir hasta 3 mm de grosor a las temperaturas más altas (1250 – 1260 °C) dentro del horno de recalentamiento. Esta capa primaria es eliminada mayormente mediante decapado hidráulico antes de un laminado primario. Luego de este decapado, una capa de óxido secundaria crece rápidamente a temperaturas entre 900 y 1200 °C hasta alcanzar algo menos de 100  $\mu\text{m}$ . Un nuevo decapado debe realizarse para esta capa antes del laminado final. En general, una capa de óxido terciaria se forma a la

temperatura de terminación a la salida de la chapa de los laminadores de terminación. La misma se compone de tres capas bien definidas de óxidos de hierro. La primera es una capa gruesa de wustita ( $\text{FeO}$ ) adyacente al sustrato metálico. Luego, una capa intermedia de magnetita y finalmente una capa externa de hematita. La misma estructura de tres capas se mantiene hasta el punto eutectoide del sistema Fe-O, que se encuentra a una temperatura de  $570^\circ\text{C}$  como se muestra en la Figura 1.2. De todas maneras, cuando la temperatura disminuye aún más, la wustita se descompone termodinámicamente en una mezcla de hierro y magnetita a través de la reacción eutectoide.

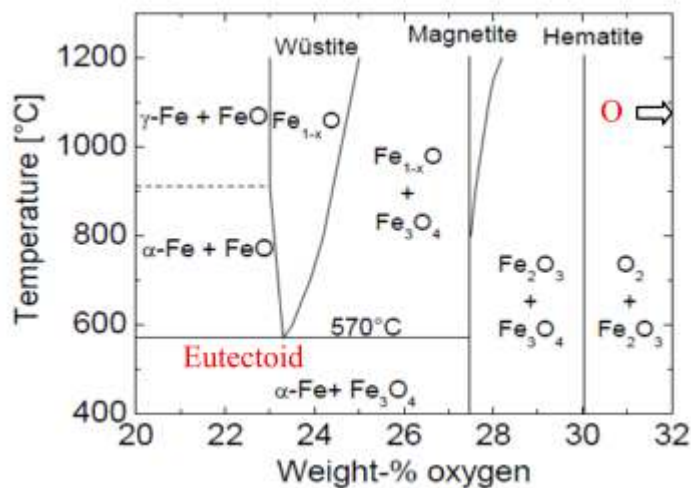


Figura 1.2 - Diagrama de fases del sistema Fe – O (Kubaschewski 1982).

La capa de óxido formada sobre la chapa a menores temperaturas de enrollado puede tener una única capa con una cantidad pequeña de fase blanca. Esto significa que la reacción eutectoide ocurre en forma completa y puede encontrarse una mezcla de magnetita y hierro alfa. Cuando la temperatura de enrollado es menor a la del eutectoide, la capa de óxido se compone primariamente de magnetita con muy poca wustita retenida.

En el pasado, la eliminación de la capa de óxido se realizaba mediante un proceso de decapado químico, utilizando sustancias consideradas nocivas para la salud humana. Actualmente se tiende a desalentar el uso de ácidos fuertes debido a la necesidad de

implementar procesos que minimicen el impacto medioambiental. Luego, surge la necesidad de explorar métodos mecánicos como alternativa para la eliminación de la capa de óxido superficial (Voges et al. 2007). Algunos de estos métodos mecánicos consisten en flexionar las chapas (y también cables de acero) en trenes de laminación adaptados (Genève et al. 2010), aunque también se ha reportado el uso de granallado o ataque con chorro de agua (Gillström & Jarl 2004). Por lo tanto, la facilidad para eliminar la capa de óxido está intrínsecamente ligada a la integridad mecánica de la misma (Krzyzanowski et al. 2003).

La adherencia de los óxidos a las aleaciones puede determinarse mediante ensayos de tensión. Por ejemplo Genève y colaboradores (Genève et al. 2010) describen un ensayo en el cual se construye una curva de cantidad de óxido remanente en el cable en función del estiramiento relativo.

### **1.3 Adhesión de la capa de óxido**

El estudio de la integridad mecánica de la capa de óxido superficial se ha vuelto un tema clave durante las últimas décadas. Una clasificación de los modos de falla ha sido recopilado por Schütze (Schütze et al. 2009) y Mougouin (Mougouin et al. 2002) donde se usa como parámetro el estado de tensiones que afecta a la capa de óxido y la orientación de las fisuras preexistentes en relación a la interfaz entre el metal y el óxido. Las condiciones de criticidad para la nucleación y crecimiento de fisuras pueden ser modeladas y puede verse que los parámetros que describen la resistencia de la interfaz metal / óxido deben ser determinados precisamente si se pretende que estos modelos adquieran poder predictivo.

En este contexto, la adhesión en la interfaz  $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  es una parte crítica de la información necesaria, y que muchas veces falta al momento de diseñar la capa de magnetita protectora en la capa interna de tuberías de acero al carbono para poder minimizar la corrosión futura (Kumar et al. 2010) o bien para modelar el mecanismo de eliminación para la optimización de los procesos de decapado mecánico (Krzyzanowski et al. 2003).

### 1.3.1 Técnicas experimentales para medir la adhesión

Debido a la importancia de la adhesión de la capa de óxido en estos temas tecnológicos, se desarrollaron varios métodos experimentales para cuantificar esta propiedad. Sin embargo, los resultados de calidad son difíciles de conseguir y por lo tanto escasos.

Las fuerzas de adhesión entre dos superficies que simulan la unión interfacial suelen medirse con una balanza de torsión (Miyoshi et al. 1998). El ensayo de ampollado inverso se usa para determinar la adhesión de películas metálicas sobre sustratos de óxidos (Mougin et al. 2002). El ensayo de micro tracción que se realiza dentro de un microscopio electrónico de barrido (Toscan et al. 2004) es usado en general para medir la adhesión de una película delgada de óxido sobre sustratos metálicos. Por último el ensayo de macro tracción (tracción convencional) asistido por microscopía óptica se utiliza para medir la adhesión de capas de óxido gruesas sobre sustratos metálicos (Nilsonthi et al. 2013).

En los ensayos de micro y macro tracción, se somete a una probeta normalizada a un estado de tensiones longitudinales de manera que se inducen deformaciones de compresión transversales sobre la capa de óxido superficial y la interfaz óxido / metal, debido a la reducción del área transversal del sustrato metálico. Luego de alcanzar cierta deformación crítica, se producen fisuras interfaciales por delaminación de la capa de óxido, como se esquematiza en la Figura 1.3. si la deformación evoluciona aún mas, las tensiones de corte sobre el óxido superficial crecen hasta que el óxido se fractura liberando una astilla.

Las mediciones durante los ensayos de micro y macro tracción consisten en el registro de la fracción de capa de óxido que se astilla en función de la deformación. Luego, se aplica un modelo matemático para relacionar el área liberada por el astillado del óxido con la energía de fractura interfacial. Definiendo entonces el trabajo de separación  $W_{sep}$  como la energía necesaria para separar una unidad de área de óxido del metal. Estos autores determinan el único valor disponible, al menos en conocimiento de quien escribe, para el  $W_{sep}$  de la interfaz entre un acero de bajo carbono y la magnetita, siendo



el valor de  $2 \text{ J / m}^2$ .

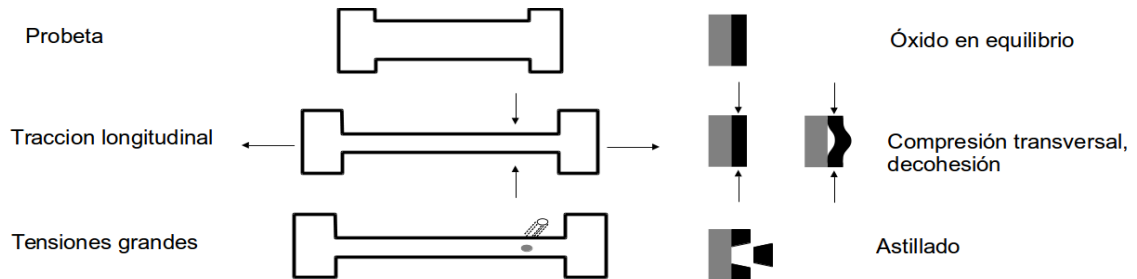


Figura 1.3 - Esquema de un ensayo de micro o macro tracción. Arriba, una probeta de tracción con un corte transversal con el óxido formado sobre el metal. En el centro, se aplica una tensión longitudinal y la reducción del área del metal induce compresión sobre el óxido y delaminación del mismo. A mayores tensiones, se producen astillas de óxido.

### 1.3.2 Modelado computacional

Desde el punto de vista del modelado computacional puede realizarse un aporte importante. En un esquema multiescala como el que se esquematiza en la Figura 1.4 , algunos autores plantean que mediante cálculos atomísticos es posible la construcción de una ley de fuerzas entre las partes constitutivas de una interfaz (Hutchinson & Wei Yueguang 1999; Wei & Hutchinson 2008). Esa ley de fuerzas puede alimentar un modelo de escala superior, brindando la información sobre la respuesta de la zona interfacial, por ejemplo en el borde de una fisura preexistente, ante solicitaciones externas debido al estado de tensiones macroscópicas. Si se incluyen efectos de plasticidad del metal base (Evans et al. 1999) es posible elaborar una simulación por ejemplo de elementos finitos, que permita evaluar la resistencia de la interfaz óxido / metal mediante el cálculo de la tenacidad de la misma.

Desde el punto de vista del modelado computacional es posible realizar un aporte importante al problema de adhesión interfacial. La teoría de la funcional de la densidad (DFT) ha sido intensamente utilizada para modelar los fenómenos de adhesión en sistemas metal / óxido (Beltrán & Muñoz 2008) en escala atomística. En primera instancia, los cálculos se concentran en la determinación del trabajo de separación,  $W_{sep}$  que se define como el trabajo reversible requerido para separar la interfaz en dos superficies libres despreciando la deformación plástica. Por ejemplo, en los trabajos de

Qi y Hector (Qi & Hector 2003; Qi & Hector 2004) se utilizaron cálculos de primeros principios para estudiar la interfaz en distintos sistemas. En estos modelos, se toma una determinada cantidad de planos atómicos a ambos lados de la interfaz, y en cada material se define una zona interfacial que absorbe todas las deformaciones interfaciales. Luego, se incluye una zona interna que simula el volumen de los materiales constituyentes y que se mueve en forma rígida.

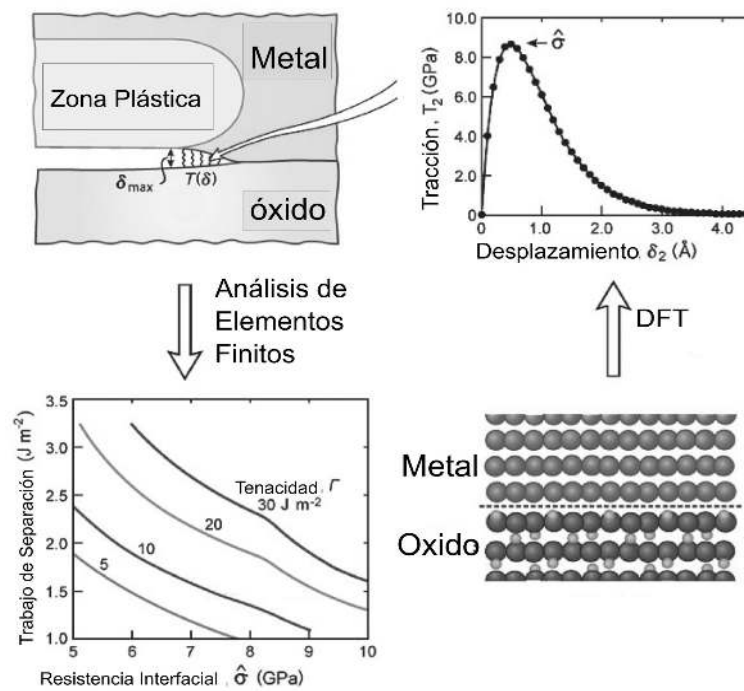


Figura 1.4 - Esquema multiescala para el estudio de la tenacidad de una interfaz metal – óxido (Jiang et al. 2010).

Se realizan cálculos de energía total tomando como variables los desplazamientos relativos a la posición de equilibrio de la interfaz. Cuando la sollicitación sobre la interfaz son de separación pura, el comportamiento esperado en la energía es el que se muestra en la Figura 1.5, donde se tiene la energía mínima del sistema  $E_{min}$  y la energía a separación infinita  $E_{\infty}$  que debe ser igual a la suma de las energías de las superficies. El trabajo de separación suele obtenerse ajustando la energía por alguna función de estado adecuada, y se relaciona con la diferencia  $E_{min} - E_{\infty}$ . En cambio, cuando la sollicitación es de corte o cizalla, suele obtenerse una forma periódica de la

energía, que dependerá de la cristalografía de la interfaz.

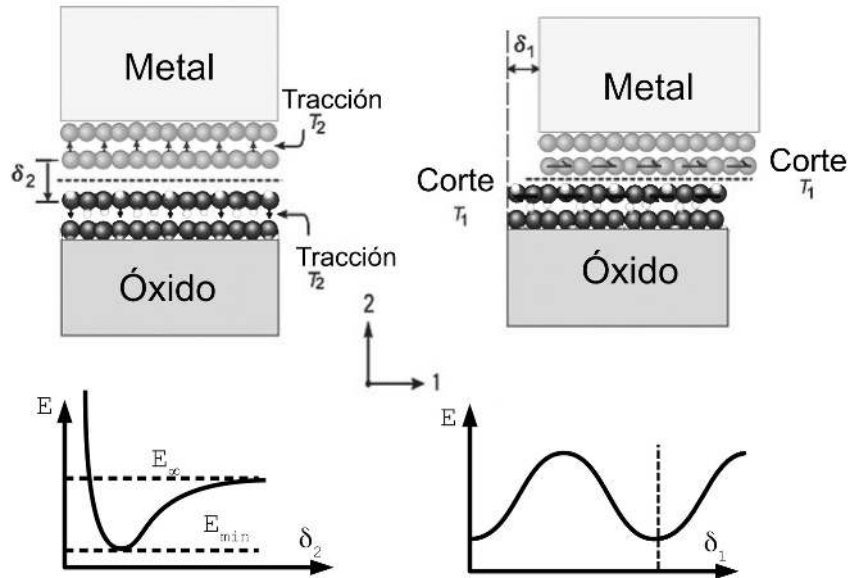


Figura 1.5 - aporte del cálculo atomístico al problema de la resistencia interfacial (Jiang et al. 2010). En el panel superior, se observan los modelos atomísticos con zona interfacial y zona interna, ante desplazamientos en tracción y corte. En la parte inferior, esquemas de la dependencia de la energía del sistema en cada caso.  $T_1$  y  $T_2$  son tensiones de tracción y corte respectivamente.  $\delta_1$  y  $\delta_2$  son desplazamientos normal y tangencial a la interfaz.

Un camino para el uso de estos resultados del modelo atomístico en el cálculo multiescala de la tenacidad de la interfaz es suponer que ellos definen un potencial interfacial cuyos parámetros se ajustan a partir de los cálculos de energía en un barrido completo de las coordenadas interfaciales. El potencial así resuelto puede utilizarse para construcción de una ley de fuerzas entre las partes constitutivas de una interfaz (Jiang et al. 2010; Evans et al. 1999), brindando la información sobre la respuesta de la zona interfacial, por ejemplo en el borde de una fisura preexistente, ante solicitaciones externas debido al estado de tensiones macroscópicas. Si se incluyen efectos de plasticidad del metal base es posible elaborar una simulación por ejemplo de elementos finitos que permita evaluar la resistencia de la interfaz metal / óxido mediante el cálculo de la tenacidad de la misma.

## **1.4 Objetivos de la tesis**

En base a las motivaciones mencionadas y los antecedentes fijados, es posible tratar en este punto los objetivos de esta Tesis.

Se estudiará el sistema interfacial Hierro / Magnetita a escala atomística. Para ello el primer paso consiste necesariamente en optimizar la estructura de dicha interfaz. Será necesario hacer un estudio preliminar de los materiales constituyentes tanto en volumen como en superficie, para poder obtener un modelo representativo del fenómeno de decohesión.

Luego, se estudiará la estructura y la ligadura electrónica de la interfaz. Utilizando la DFT, se realizará un estudio de la energética de la interfaz y su correlación con la estructura electrónica y los mecanismos de ligadura entre los átomos de la zona interfacial.

Por último, la dependencia de la energía del sistema con los parámetros posicionales se utilizará para construir un potencial interfacial que permita obtener la ley de fuerzas cohesivas que describa el comportamiento ante sollicitaciones externas.

## Capítulo 2: Métodos de cálculo y modelos

En una interfaz plana, los fenómenos que dan lugar a sus propiedades de interés ocurren en distancias del orden atómico, es decir alrededor del nanometro ( $10^{-9}$  m). Sumado al hecho de que la interfaz es difícilmente alcanzable en forma experimental, los métodos computacionales surgen como candidatos para caracterizar estos sistemas. Sin embargo, la elección del método no es en absoluto un problema trivial. La utilización de métodos semiempíricos permitiría estudiar el problema en una escala de un gran número de átomos (por ejemplo miles a cientos de miles) pudiendo implementarse modelos con cierto nivel de fidelidad con el sistema físico real. Estos métodos requieren información que puede ser provista por mediciones experimentales o cálculos de primeros principios (*ab initio*). Por otro lado, los métodos de estructura electrónica permiten derivar las propiedades del sistema desde principios físicos básicos, y aunque el número de átomos que pueden simularse es apenas unos pocos cientos, se pueden implementar algunas aproximaciones que permiten obtener información de valor a partir de los resultados. En particular, la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés) se encuentra en la vanguardia de los métodos de estructura electrónica con un amplio abanico de aplicaciones, incluyendo sistemas interfaciales.

En este capítulo se introducen algunos conceptos básicos de la DFT necesarios para entender los parámetros de cálculo y las técnicas de análisis de estructura electrónica utilizadas. Se explican las técnicas para la elaboración de los modelos de material en volumen, superficies e interfaces. Se discuten también los métodos de análisis basados en resultados de los cálculos DFT.

### 2.1 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

Los cálculos *ab initio* consisten, a grandes rasgos, en resolver la ecuación de Schrödinger para el sistema de electrones e iones particular. Sin embargo, aún para sistemas realmente pequeños la cantidad de grados de libertad hace que el sistema se

vuelva inmanejable.

Existen estrategias para simplificar el problema. La DFT (Sholl & Steckel 2009; Koch & Holthausen 2001) se basa en dos teoremas que Hohenberg y Kohn (HK) enunciaron en la década de 1960 (Hohenberg & Kohn 1964; Marder 2010 pp 245-246). Estos autores se basan en la idea de que en principio toda la información física de la función de onda de un sistema de muchos electrones esta contenida en la densidad electrónica. Si  $\Psi$  es la función de onda que resuelve la ecuación de Schrödinger del sistema de  $N$  electrones, entonces la densidad electrónica puede definirse como

$$\rho(\vec{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (2.1)$$

Por ejemplo, es evidente que la cantidad total de electrones puede obtenerse integrando la densidad,

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (2.2)$$

Por otro lado, la única manera en la que dos sistemas de  $N$  electrones difieran en sus propiedades es que el potencial externo que actúa sobre cada uno sea distinto. De esta idea se desprende la hipótesis de que cualquier observable del estado fundamental sistema será una funcional única de la densidad electrónica.

### 2.1.1 Teoremas fundamentales de la DFT

El primer teorema de HK enuncia que en un sistema con un estado fundamental no degenerado existe una relación unívoca entre la densidad electrónica, el potencial externo que somete a los electrones y la función de onda. Así, la energía del estado fundamental del sistema es una funcional única de la densidad electrónica del mismo.

El segundo teorema de HK define un principio variacional que definirá luego la forma de calcular la densidad electrónica del sistema. Enuncia que si la energía que se obtiene de la funcional de la densidad que describe el sistema alcanza su mínimo  $E_0$  para la densidad electrónica correspondiente al estado fundamental  $\rho_0$ , entonces para cualquier otra densidad  $\tilde{\rho}$  la energía resulta ser mayor

$$E_o = E[\rho_o] \leq E[\tilde{\rho}] \quad (2.3)$$

En general, la forma de expresar la energía como funcional de la densidad de electrones es

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_{ee}[\rho(r)] + E_{Ne}[\rho(r)] \quad (2.4)$$

donde  $T$  es la energía cinética,  $E_{ee}$  la energía debido a las interacciones entre electrones y  $E_{Ne}$  la energía debido a la atracción entre electrones y núcleos. Debe notarse que en esta definición está implícita la aproximación de Born-Oppenheimer (ABO), en la cual se toma como una constante a la energía aportada por los núcleos por ser estos mucho más pesados que los electrones y su movimiento mucho más lento. Notar que esta aproximación no impide calcular las fuerzas sobre los iones, como se verá en la sección 2.1.11.

### 2.1.2 Potencial de correlación e intercambio

En la definición (2.4) el único término cuya forma dependerá de las posiciones de los núcleos es  $E_{Ne}$ , por lo que se puede separar a la energía en dos partes,

$$E[\rho(r)] = E_{Ne}[\rho(r)] + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad (2.5)$$

siendo  $F_{HK}$  la funcional de HK. Su ventaja radica en que es tan válida para un átomo de hidrógeno como para un sólido policristalino o una molécula de ADN. Evidentemente contiene la información de la energía cinética y de la interacción entre electrones. Si bien  $E_{ee}$  se desconoce en su forma completa, puede extraerse el potencial Coulombiano, con lo cual la funcional energía queda separada en dos partes. Por un lado se tienen los términos conocidos de la energía  $E_{clásico}$ , estos son la interacción electrostática entre electrones y la interacción electrostática entre electrones y núcleos. En el orden que han sido nombrados:

$$E_{clásico}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} \quad (2.6)$$

siendo  $V_{Ne}$  el potencial electrostático generado por núcleos atómicos.

Por otro lado, deben considerarse los términos de la energía que corresponden a las interacciones cuánticas, es decir, sin contraparte clásica. Estos términos se incluyen en el potencial de correlación e intercambio,  $V_{XC}$ . Formalmente puede definirse como la derivada funcional de la densidad electrónica,

$$V_{XC}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} \quad (2.7)$$

donde  $E_{XC}$  es la diferencia entre la energía total del sistema y  $E_{clásico}$ . Esta definición deja explícito que  $V_{XC}$  y  $E_{XC}$  dependen de  $\rho(r)$ . Generalmente se incluyen en este término el principio de exclusión de Pauli y la energía cinética del sistema. También se le asignan correcciones por la autointeracción entre electrones en  $E_{clásico}$ .

Hasta aquí, el tratamiento dado por el esquema de HK es exacto en el sentido de que todas las contribuciones a la energía del sistema son consideradas. Sin embargo, la forma exacta del potencial de correlación e intercambio no es conocida, y dicha contribución solo puede ser tratada en forma aproximada.

Existen distintas estrategias para obtener aproximaciones físicamente válidas para la funcional  $V_{XC}$ . En general se plantea que la energía de correlación e intercambio depende de la densidad de carga separada por espín, y también de su gradiente en una relación del tipo

$$E_{XC}[\rho_{\downarrow}, \rho_{\uparrow}] = \int d\vec{r} f(\rho_{\downarrow}, \rho_{\uparrow}, \nabla \rho_{\downarrow}, \nabla \rho_{\uparrow}) \quad (2.8)$$

La forma específica del integrando  $f$  se construye imponiendo comportamientos asintóticos que tienen que ver con principios físicos, y proponiendo funciones analíticas que cumplan estas restricciones. De la naturaleza de estas aproximaciones surgen distintas denominaciones. La aproximación del gradiente generalizado (GGA) parametrizada por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) (Perdew et al. 1996) es tal vez la más utilizada para tratar sólidos cristalinos. Se tiene en cuenta que la densidad electrónica varía suavemente, con lo que depende a lo sumo de su gradiente. Históricamente fue planteada como una corrección a la aproximación de la densidad local (LDA) que toma en cuenta que la energía cinética se puede aproximar a la de un



gas de electrones con densidad igual a la densidad local del sistema en estudio.

### 2.1.3 Ecuaciones de Kohn y Sham

Como se dio a entender anteriormente, es la densidad electrónica la que posee toda la información sobre la física del sistema. Sin embargo la formulación variacional sobre la energía definida en (2.3) puede resultar ineficiente para la determinación de algunas interacciones. Por ejemplo la energía cinética no esta explícitamente definida para cualquier sistema. Por ese motivo, Kohn y Sham (KS) (Kohn & Sham 1965) replantean las ecuaciones de DFT proponiendo descomponer la densidad de carga en un conjunto de  $N$  orbitales de KS  $\varphi_\mu$  no interactuantes. La función de onda total podrá calcularse como un determinante de Slater cuya energía cinética total puede calcularse explícitamente. Aplicando el principio variacional de HK respecto de las  $\varphi_\mu$  pueden deducirse las ecuaciones de KS.

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[ \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 + V_{Ne} + V_{XC} \right] \right) \varphi_\mu = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}) \right) \varphi_\mu = \varepsilon_\mu \varphi_\mu \quad (2.9)$$

donde  $V_{ef}$  es un potencial efectivo que engloba las contribuciones electrostáticas entre electrones y el potencial de interacción entre núcleos y electrones  $V_{Ne}$ , y el potencial de correlación e intercambio. Asimismo, la condición de ortogonalidad entre los orbitales  $\varepsilon_\mu$  está incluida a través de los multiplicadores de Lagrange  $\varepsilon_\mu$ , que físicamente se interpretan como la energía del orbital  $\varphi_\mu$ . A partir de los orbitales no interactuantes la densidad electrónica queda definida

$$\rho(\vec{r}) = \sum_\mu f_\mu |\varphi_\mu|^2 \quad (2.10)$$

donde  $f_\mu$  es la función de ocupación que debe ser considerada pues cada orbital podrá estar ocupado por a lo sumo dos electrones teniendo en cuenta su espín. La energía total del sistema es entonces

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho] + \int V_{ef} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.11)$$

#### 2.1.4 El ciclo autoconsistente

El potencial efectivo  $V_{ef}$  depende de la densidad electrónica que se obtiene de los orbitales, es decir, de la solución. Por este motivo, las ecuaciones de KS solo pueden ser resueltas en forma iterativa. El algoritmo comúnmente aceptado es el ciclo autoconsistente de la Figura 2.1. En general se toma como densidad electrónica de prueba  $\rho_{IN}$  a la superposición de átomos aislados con posiciones iguales a las de los átomos del sistema. El cálculo de la nueva densidad de carga a partir de la solución  $\rho_{OUT}$  se realiza en general a partir de un proceso de mezcla cuyos parámetros pueden mejorar el comportamiento del ciclo autoconsistente.

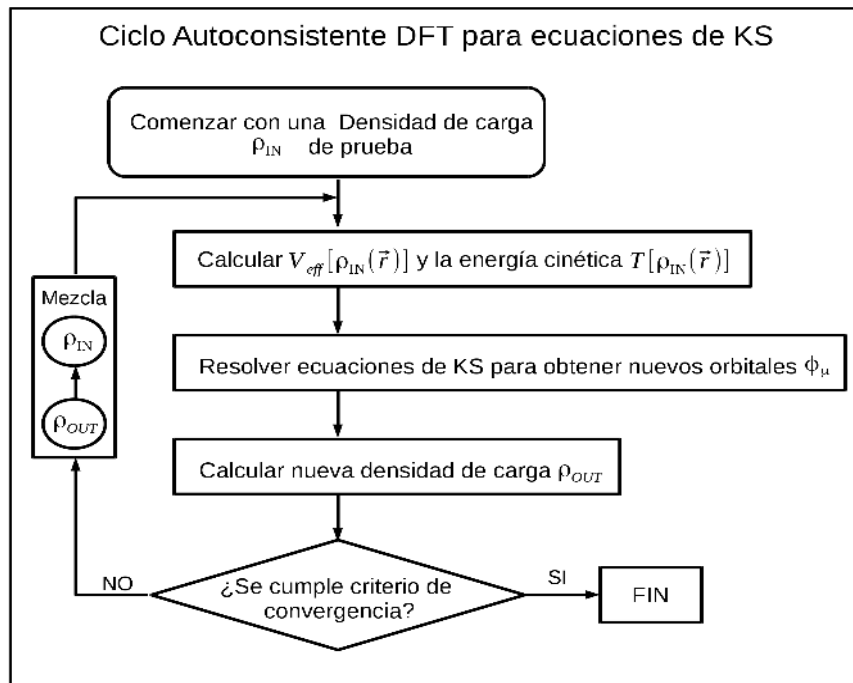


Figura 2.1 - Diagrama del ciclo autoconsistente

#### 2.1.5 Expansión en ondas planas y discretización del espacio recíproco

Las ecuaciones de KS junto con la formulación autoconsistente proveen un medio para resolver la densidad electrónica y los orbitales de KS. Si bien en principio podría encontrarse una solución puramente numérica, en las implementaciones computacionales de la DFT se utiliza una expansión de las  $\varphi_u$  en algún conjunto de funciones base. La naturaleza de estas funciones base tiene que ver con el objetivo

último de la implementación y da lugar a dos grandes familias. En la primera de estas familias se toma una base de funciones localizadas en el espacio, por ejemplo armónicos esféricos. Ejemplos clásicos de esta familia son el código SIESTA (Soler et al. 2001) o bien GAUSSIAN (Frisch et al. 2009). En el segundo grupo encontramos ondas planas como base de funciones. Esta es la aproximación elegida en códigos como Wien2K (Blaha et al. 2011) o VASP (Hafner 2007; Hafner 2008) siendo este último el utilizado en todos los cálculos para este trabajo.

Para comprender la conveniencia de tomar una base de ondas planas en aplicaciones de sólidos cristalinos, debe recordarse que en estos sistemas es válido el teorema de Bloch (Marder, 2010, pp 180), que enuncia que la función de onda del sólido puede aproximarse como una función periódica con una fase en principio arbitraria. Tal función de onda conducirá a una densidad electrónica con la misma periodicidad del cristal. Más aún, la parte periódica de la función de onda de Bloch acepta una expansión de Fourier (una suma de ondas planas). Si cada orbital de KS cumple el teorema de Bloch se puede inferir que

$$\varphi_{\mu k} = \sum_G C_{\mu G k} e^{i(\vec{G} + \vec{k}) \cdot \vec{r}} \quad (2.12)$$

En esta definición,  $\vec{k}$  representa la fase arbitraria de la función de onda de Bloch y  $\vec{G}$  son los vectores de onda de la expansión de Fourier. Ahora bien, si la densidad electrónica derivada de estos orbitales debe respetar la periodicidad del cristal,  $\vec{G} + \vec{k}$  debe pertenecer al espacio recíproco del cristal, por definición.

En una eventual implementación computacional de la DFT la suma (2.12) no puede ser infinita, por lo que se le debe dar un corte. Si la expansión de Fourier es convergente, los coeficientes  $C_{\mu G k}$  tienden a cero al crecer su orden y es razonable decir que puede cortarse la suma en un  $|\vec{G} + \vec{k}|$  máximo según la precisión requerida. La energía cinética de ese vector de onda máximo se conoce como la energía de corte de la expansión, y constituye un parámetro de cálculo primordial.

La elección de los puntos del espacio recíproco correctos para la expansión definida en

(2.12) puede tener consecuencias severas en el costo computacional de la resolución de las ecuaciones KS, y existen métodos complejos para justificar dicha elección. Quizá el más aceptado actualmente es el de Monkhost y Pack (MP) (Monkhorst & Pack 1976; Pack & Monkhorst 1977), que consiste en elegir los  $\vec{k}$  entre un conjunto de puntos de una partición uniforme de la zona de Brillouin (BZ). El tamaño de esta partición se conoce como grilla de puntos  $k$  y constituye otro parámetro de cálculo fundamental, puesto que si no es suficientemente densa, la expansión en ondas planas de los orbitales de KS sera deficiente.

### 2.1.6 Pseudopotenciales

Hasta aquí, se está resolviendo el problema de todos los electrones de sistema en consideración. Sin embargo, en un sólido son los electrones de valencia, los más alejados del núcleo, los que toman importancia para decidir las características del enlace químico que mantiene estable al material. Más aún, la repulsión que los electrones internos ejercen sobre los de valencia produce que estos últimos sientan un potencial efectivo mucho más débil que el potencial electrostático del núcleo atómico. Estas consideraciones permiten reducir drásticamente la cantidad de electrones interactuantes en el sistema, ya que es posible tomar la aproximación del núcleo congelado (*frozen core*), donde se considera un átomo efectivo que engloba a los electrones internos, dejando libres solo a los electrones químicamente activos. La interacción entre el átomo efectivo y los electrones de valencia se describe en la práctica con el uso de pseudopotenciales.

La forma aceptada de definir los pseudopotenciales es la refinada por Vanderbilt (Vanderbilt 1990). El proceso puede resumirse de la siguiente manera (Marder 2010; Marsman 2011). Se comienza resolviendo las ecuaciones de KS (2.9) para todos los electrones de un átomo aislado. La función de onda solución decae suavemente desde el radio del átomo efectivo hacia afuera pero tendrá oscilaciones fuertes en el interior, y requiere un gran número de ondas planas para una expansión de Fourier convergente. Se reemplaza la parte interior de esta función de onda de todos los electrones (AE) por una función de onda suave sin oscilaciones como se esquematiza en la Figura 2.2. Esta

nueva pseudo función de onda (PS) debe ser idéntica a la función de onda AE en la región de valencia del átomo efectivo. Luego, puede reemplazarse el potencial Coulombiano de los electrones internos por uno que produzca la solución PS. Más tarde Blöch (Blöch 1994) introdujo mejoras al método de Vanderbilt que simplificaron el tratamiento computacional del mismo (Kresse & Joubert 1999) y es a este conjunto de conceptos se conoce como proyección de ondas planas aumentadas (PAW). Por completitud debe mencionarse que la densidad electrónica de la PS no es la misma que la de la AE. Esto se resuelve introduciendo una corrección conocida como cargas de aumentación. El control de esta corrección se lleva a cabo mediante una energía de corte independiente y puede ser un parámetro decisivo en cálculos que requieran gran precisión en energía.

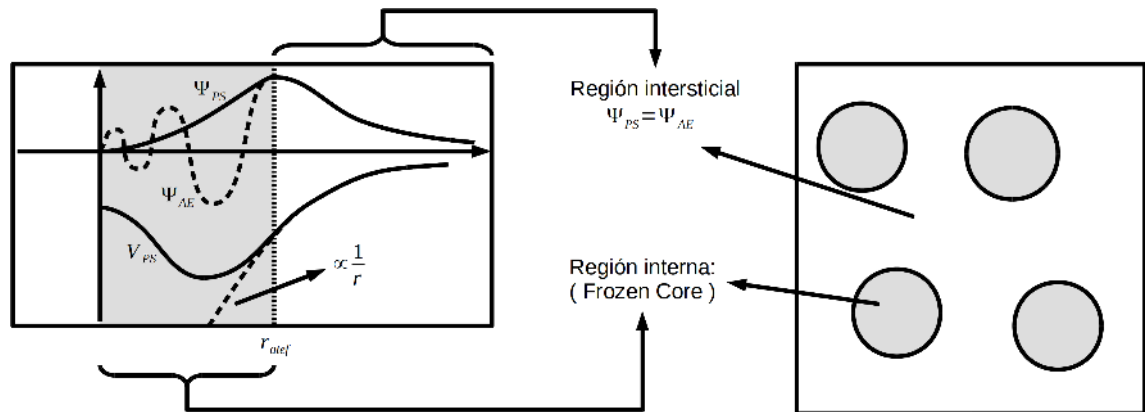


Figura 2.2 - Esquema de definición y validez de la función de onda PS en comparación con la función de onda AE:  $r_{atef}$  es el radio de definición del átomo efectivo. El potencial  $V_{Ne}$  se supone proporcional a la inversa de la distancia.

### 2.1.7 Estructura electrónica y energía total

Al resolver las ecuaciones de KS con orbitales de la forma (2.12), lo que es necesario resolver son los coeficientes  $C_{\mu Gk}$ , convirtiendo el sistema de ecuaciones diferenciales en un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales. Por otro lado, una vez resuelto el ciclo autoconsistente, se conocen los autovalores de los orbitales en función del orden del orbital y  $\vec{k}$ , es decir  $\epsilon_{\mu k}$ . Esto no es otra cosa que la estructura de bandas del sólido ya que se ha aceptado que los orbitales de KS constituyen los autestados del

sistema.

Puede obtenerse la densidad de estados (DOS) del sistema como derivación inmediata, simplemente contando la cantidad de autovalores en un cierto diferencial de energías. La función de ondas obtenida de la solución de las ecuaciones de KS es única y la densidad de estados puede calcularse sólo en forma global o a lo sumo en función de los índices de los autovalores  $n$  y  $k$ . Sin embargo, suele tomarse el recurso de calcular las llamadas densidad de estados local (LDOS) y densidad de estados proyectada (PDOS). PDOS se calcula proyectando la función de onda total sobre una función de onda localizada en un sitio elegido de la red y de números cuánticos dados. De esta manera puede aproximarse el aporte del átomo localizado en el sitio elegido y el carácter de la función de onda total en ese sitio. LDOS es la suma de los PDOS del átomo para todos los números cuánticos. Típicamente se utilizan armónicos esféricos como funciones localizadas para hacer las proyecciones, pero en el método PAW se conocen los orbitales de KS AE para los átomos aislados de los elementos intervinientes (que también son simétricamente esféricos), por lo que se pueden usar para obtener el carácter de la función de onda PS total. Este método brinda información valiosa sobre la influencia de cada sitio del sólido sobre un enlace químico y qué electrones son los que toman parte (s, p ó d) y su espín.

Así mismo, el número de orbitales  $\varphi_{\mu k}$  es el número de bandas tenidas en cuenta para el sólido. Este número no puede ser menor que el número de bandas ocupadas en el sólido, es decir que el autovalor  $\epsilon_{\mu k}$  más alto considerado no puede estar por debajo de la Energía de Fermi. La energía total del sistema puede entonces calcularse

$$E = \sum_{\mu} \int_{BZ} f_{\mu k} \epsilon_{\mu k} d\vec{k} ; f_{\mu k} = \Theta(\epsilon_{\mu k} - \epsilon_F) \quad (2.13)$$

Donde  $f_{\mu k}$  son las funciones de ocupación electrónica, que a temperatura cero puede decirse que son una función escalón con el salto abrupto en la energía de Fermi  $\epsilon_F$ . Sin embargo la evaluación numérica de estas integrales puede requerir un número de puntos  $k$  demasiado grande para ser tratadas computacionalmente. El problema puede salvarse escogiendo funciones de ocupación más convenientes de la mano de métodos de

integración adecuados. Esta elección constituye otro parámetro de cálculo fundamental y suele depender de la precisión requerida, de si el material es conductor, semiconductor o aislante, y de la disponibilidad de recursos computacionales.

El método del tetraedro con correcciones de Blöchl (TMB) (Blöchl et al. 1994) suele aceptarse como el de mayor precisión. Sin embargo, se lo asocia por un lado con un costo computacional alto. Por otro lado se explicará más adelante que la determinación de las fuerzas sobre los iones es errónea con este método. En cualquier caso, existen circunstancias donde es conveniente utilizar los llamados métodos de integración a temperatura finita (Georg Kresse & Furthmuller, 2012, pp 143). Entre estos suele destacarse el método de Methfessel y Paxton (MPax) (Methfessel & Paxton 1989). Como se explicó más arriba cualquiera de estos métodos implica alguna definición de la función de ocupación  $f_{\mu,k}$  en relación a los puntos de la grilla de MP así como un método de interpolación de la estructura de bandas entre los puntos de la equipartición de la BZ. En estos métodos, si bien la energía pierde su propiedad variacional, la misma puede ser reemplazada por una energía libre generalizada  $F$  que permitirá el cálculo preciso de las fuerzas sobre los iones. Debe notarse que estos conceptos (bajo ningún punto de vista comentados en forma exhaustiva) tienen una consecuencia netamente operativa. Siempre que se requieran optimizaciones estructurales deberá usarse el método de MPax. Luego para calcular la energía total del sistema deberá utilizarse el método de TMB.

Los valores absolutos de energía no tienen significado físico debido a que se está incurriendo en varios errores sistemáticos (Kelly & Sholl, 1987, pp 28). El primero de estos errores tiene que ver con la elección del potencial de correlación e intercambio y radica en su naturaleza *ad hoc*, no estando bien definido el cero de energía. Por otro lado, la elección de la base de funciones y la expansión finita de los orbitales de KS le dan un carácter arbitrario a las energías  $\epsilon_{\mu,k}$ . Por estos motivos, las cantidades que podrán ser comparadas con magnitudes físicas experimentales estarán basadas en diferencias de energías entre un estado de prueba y un estado de referencia, que deben ser calculados en condiciones similares.

### 2.1.8 Análisis de cargas localizadas y diferencia de cargas

El conocimiento de la densidad de carga del estado fundamental de un sólido puede brindar información de calidad en el conocimiento de un sistema. Existen una serie de métodos que se basan en información topológica de la densidad electrónica para asignar una carga neta y un volumen asociado a los sitios atómicos. Entre ellos el análisis de Bader (Sanville et al. 2007; Tang et al. 2009; Henkelman et al. 2006) es ampliamente utilizado y se denomina carga de Bader a la carga asociada al sitio atómico.

Más información relevante se obtiene al comparar la distribución de carga en un sólido respecto de un sistema de referencia. De esta manera es posible tomar conclusiones sobre la redistribución de cargas y el carácter de las uniones químicas. Este análisis puede llevarse a cabo a partir de las cargas de Bader. Sin embargo, también son comunes los métodos de densidad de carga diferencial (CDD), donde la densidad de carga del sistema de prueba se compara punto a punto con la del sistema de referencia.

Comúnmente se utiliza como referencia la superposición de átomos aislados en los sitios de red,

$$CDD(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - \sum_i \rho_i^{\text{aislado}}(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (2.14)$$

donde el índice  $i$  recorre a todos los átomos del sistema,  $\vec{R}_i$  sus posiciones y  $\vec{r}$  es un punto en el espacio. De esta manera se obtiene información de la redistribución de carga debida a todos los enlaces químicos del sistema. Esta ruta de cálculo es muy sencilla de aplicar, ya que dicho estado de superposición es utilizado en las implementaciones DFT como condición inicial del ciclo autoconsistente. Más aún en el método PAW la carga de los átomos aislados se conoce como solución de las ecuaciones de KS.

### 2.1.9 Función de localización Electrónica

La función de localización electrónica (ELF) fue originalmente propuesta (Becke & Edgecombe 1990) como una medida conveniente de los efectos del principio de exclusión de Pauli sobre las uniones químicas. Partiendo de la probabilidad de encontrar un par de electrones del mismo espín en un punto, la propuesta original incluye una



renormalización de dicha probabilidad a un escalar que toma valores entre cero y uno, y que identifica unívocamente regiones con electrones bien localizados. Este escalar se define como

$$ELF = \left\{ 1 + \left[ \frac{D(r)}{D_h(r)} \right]^2 \right\}^{-1} \quad (2.15)$$

donde  $D$  y  $D_h$  son la densidad de probabilidad de pares de electrones para el sistema en estudio y para un gas de electrones de igual densidad electrónica local, respectivamente. Savin y cols. (Savin et al. 1992) mostraron luego que  $D$  puede ser calculada en función de la densidad de energía cinética, lo cual resulta particularmente conveniente para los cálculos DFT (De Santis & Resta 2000).

El valor de la ELF puede describir en forma cuantitativa el carácter de una unión química (Silvi & Savin 1994; Savin et al. 1997). En un sistema de muchos electrones, en las regiones donde ELF es próxima a uno se considera que los electrones están más localizados que si se tratara de un gas de electrones de la misma densidad. Por lo tanto esas regiones se comportan como un enlace covalente. Por otro lado en las regiones donde el sistema se comporta como un gas de electrones ELF tomará valores cercanos a 0.5.

### 2.1.10 The Viena Ab Initio Simulation Package

VASP (Hafner 2007; Hafner 2008) es un software desarrollado para resolver las ecuaciones de KS. Pueden usarse pseudopotenciales PAW. Se basa en el formalismo de expansión de los orbitales de KS en una base de ondas planas lo que lo hace ideal para el estudio de sólidos cristalinos, aunque en realidad es muy extensa la lista de campos que se vieron beneficiados por las herramientas introducidas en VASP.

Si bien VASP permite realizar dinámica molecular por primeros principios, en este trabajo sólo se realizan cálculos estáticos en el sentido de que no se toma en cuenta la escala temporal. Solo se permite evolucionar el sistema hacia la mínima energía. En muchos casos los átomos cambian sus posiciones iniciales pero a este cambio no se le da el sentido de movimiento propiamente dicho, sino que simplemente se realiza una

minimización de la funcional energía respecto de la estructura del sistema.

### 2.1.11 Fuerzas y relajación instantánea de posiciones atómicas

En el marco de la DFT, las fuerzas sobre los átomos pueden calcularse como las derivadas de la energía libre generalizada respecto de las coordenadas atómicas. La funcional  $F$  depende de la función de onda y las ocupaciones parciales, pero también de las posiciones iónicas  $\vec{R}$  a través el potencial de interacción ión-electrón. Según el teorema de Hellman-Feynmann (Feynman 1939) el principio variacional que define el estado fundamental del sistema permite calcular las fuerzas sobre cada átomo explícitamente como

$$fuerza_i = \frac{\partial F}{\partial R_i} = \left\langle \varphi \left| \frac{\partial H}{\partial R_i} \right| \varphi \right\rangle \quad (2.16)$$

Esta cantidad puede ser calculada en forma explícita si se conoce la función de onda del estado fundamental, y que es solución del ciclo autoconsistente.

El cálculo autoconsistente obtiene la densidad de carga para un potencial externo fijo, es decir, cuando las posiciones atómicas se mantienen fijas. Las fuerzas sobre los átomos pueden ser no nulas. La minimización de las fuerzas o, dicho de otro modo, de la energía libre respecto de las posiciones atómicas, se denomina relajación del sistema. La estrategia consiste en modificar las posiciones atómicas de manera de disminuir las fuerzas y la energía total del sistema. Para ubicar este paso de cálculo en el diagrama de flujo de la Figura 2.1, debiera decirse que existe un lazo externo al ciclo autoconsistente en el que se calculan las fuerzas sobre cada ión. Si las mismas son mayores que cierta tolerancia, entonces se actualizan las posiciones atómicas siguiendo alguno de los algoritmos esquematizados en la Figura 2.3 de manera de disminuir la energía del sistema, y se calcula la nueva densidad de carga en forma autoconsistente. Si las fuerzas se han hecho suficientemente pequeñas, se considera que el cálculo ha convergido.

En VASP tiene implementados varios algoritmos para la minimización de las fuerzas. Se describen brevemente aquí los que fueron utilizados en los cálculos de relajación que se describen en esta Tesis.

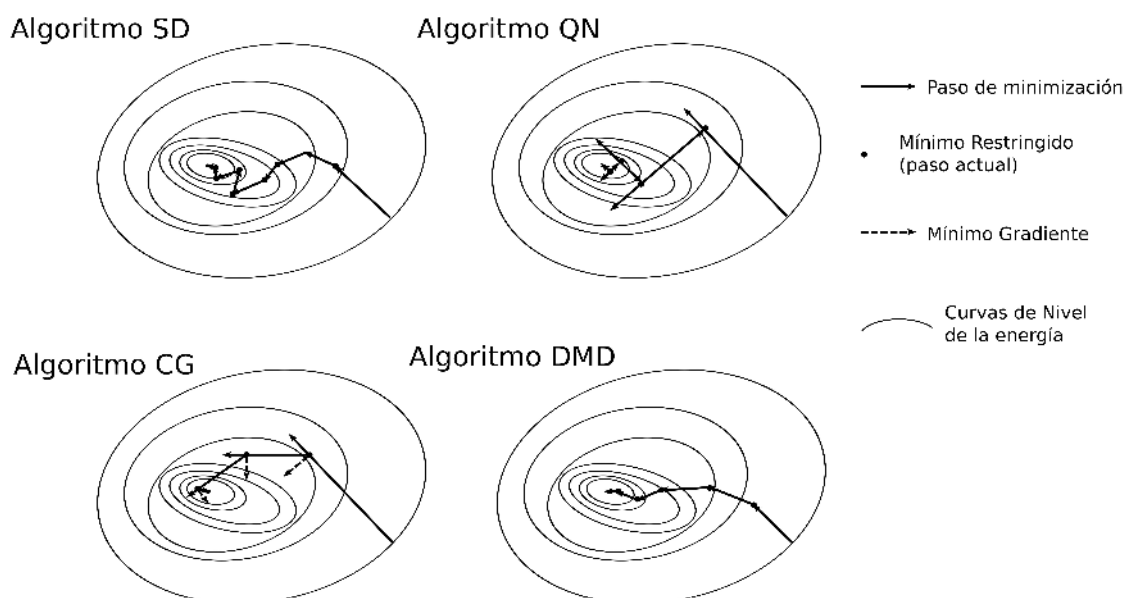


Figura 2.3 - Esquemas de los métodos de relajación de posiciones atómicas.

#### 2.1.11.1 Método del máximo descenso(SD)

Consiste en mover los átomos en la dirección contraria a la de máximo gradiente de energía. Se utiliza en general en los primeros pasos de la relajación, ya que la convergencia puede ser muy lenta con posiciones iniciales cercanas al equilibrio.

#### 2.1.11.2 Método cuasi-Newton (QN)

Se trata de hacer minimizaciones lineales consecutivas sobre el espacio de energías. Primero se toma la dirección del mínimo gradiente de energía y se minimiza sobre esa dirección. Sobre ese mínimo constreñido se realiza un paso de SD. La evolución es más suave que en un algoritmo SD puro.

#### 2.1.11.3 Método de Dinámica Molecular Amortiguada (DMD)

Consiste en dar al sistema una velocidad instantánea ficticia en la dirección del máximo gradiente de energía, pero con un coeficiente de amortiguación de manera de suavizar la evolución del mismo. En general es recomendado cuando el sistema se encuentra cerca del mínimo de energía pero con un gran número de grados de libertad a determinar (Kresse 2003). si se utilizan los parámetros correctos puede dar la convergencia más rápida al mínimo de fuerzas / energía.

#### 2.1.11.4 Método del Gradiente Conjugado (CG)

El algoritmo comienza con un paso SD, a partir del segundo paso la dirección de búsqueda es una conjugación o mezcla (en el sentido numérico) entre el gradiente en el punto actual y la dirección de búsqueda en el paso anterior.

## 2.2 Cálculos de volumen

Las funciones de onda y densidades electrónicas que se obtengan como resultado de las ecuaciones de KS son necesariamente periódicas si se utiliza como conjunto de funciones base a las ondas planas. Por lo tanto, se podrán representar con buena fidelidad las propiedades en volumen de los sólidos cristalinos a partir de un conjunto pequeño de átomos y las condiciones de periodicidad. Bastará tomar una celda primitiva del sólido a estudiar. Sin embargo para poder estudiar un cantidad de casos más allá de los cristales perfectos es conveniente recurrir al concepto de supercelda.

Una supercelda incluye el motivo atómico que reconstruye al sólido por periodicidad. Para que sea un modelo fiel, la supercelda deberá tener la mismas propiedades cristalográficas que la celda primitiva. La ventaja de este modelo radica en que es posible agregar información extra. Un ejemplo típico de esta información son los defectos. Debe tomarse en cuenta que estos se extenderán por periodicidad al sólido infinito. Suele tomarse entonces dentro de la supercelda un número de átomos más grande que el de la celda primitiva de manera de diluir el defecto con la intención de evitar la interacción del mismo con sus repeticiones. Por otro lado, dependiendo del sistema en estudio el número máximo de átomos que pueden incluirse en una supercelda se sitúa entre 150 y 200, por lo que las concentraciones de defectos suelen ser altas comparadas con las concentraciones reales. Aún así, la caracterización del entorno del defecto puede ser fidedigna si se toman los cuidados necesarios.

Ya se ha dejado en claro que el resultado de primera mano que se obtiene de un cálculo DFT es la energía total del sistema, medida en referencia a algún estado arbitrario. Más adelante se retomará la relación de los cálculos DFT con la termodinámica, al tiempo que puede decirse aquí que a temperatura 0K y despreciando las contribuciones

entrópicas, la energía total calculada será la energía libre de Gibbs del sistema, a menos de una constante arbitraria. Esta información puede usarse para encontrar la configuración más estable de un sistema, ya que la energía total se minimizará. Debe diferenciarse esto del principio variacional de HK. En aquel caso se hace referencia a un sistema de muchos electrones con un potencial externo (es decir el potencial de interacción núcleo – electrón ) fijo. Aquí, es posible estudiar la variación de la energía respecto de algún parámetro estructural o incluso el cambio de la fase cristalográfica, siempre que se tome la precaución de utilizar el estado de referencia adecuado.

Se ha dicho también que son las diferencias de energía con algún estado de referencia las cantidades que pueden compararse con información experimental o resultados de otros cálculos. Por tal motivo se define la energía de formación de un cristal

$$\Delta E_f = \frac{1}{N} \left( E - \sum n_i E_i \right) \quad (2.17)$$

donde  $E$  es la energía total del sistema de  $N$  átomos,  $n_i$  el número de átomos de la especie  $i$  mientras que  $E_i$  es la energía total de una unidad de la especie  $i$  en su estado puro. Esta última cantidad puede tomarse de los átomos aislados o de cristales puros, por ejemplo para tomar como referencias de compuestos que poseen metales en su composición química.

Un aspecto que debe ser mencionado en este momento es el de la optimización de la geometría de la celda primitiva. La ecuación de estado de Birch – Murnaghan (BM) (Birch 1947) es el modelo usual y se escribe como

$$E = E_0 + \frac{9}{16} B_0 V_0 \left\{ 2 \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 + (B'_0 - 4) \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 \right\} \quad (2.18)$$

donde  $E_0$  es la energía de la estructura mas estable,  $B_0$  es el módulo de volumen y  $B'_0$  su derivada respecto del volumen  $V$ . Por último  $V_0$  es el volumen de equilibrio. Los datos de una serie de cálculos de energía total en función del volumen pueden ajustarse a esta ecuación para obtener las propiedades de equilibrio de una supercelda. En estructuras no cúbicas deberán realizarse optimizaciones adicionales respecto de las

relaciones de aspecto para lograr la estructura de equilibrio.

Una formulación complementaria desarrollada en la década del 80, permite unificar la descripción de la energética de moléculas y metales. La llamada Relación Universal de Energía de Ligadura (UBER) (Rose et al. 1984; Rose et al. 1983) permite reducir los datos de energía en función del volumen a una curva maestra válida para un amplio abanico de materiales. Rose y cols. observaron que la dependencia de la energía con el volumen del sólido puede reparametrizarse según el siguiente sistema de ecuaciones

$$\begin{aligned} E &= E_0 E^*(a^*) \\ a^* &= \frac{1}{l} (r_{ws} - r_{wse}) \end{aligned} \quad (2.19)$$

donde  $r_{ws}$  es el radio de una esfera de Wigner-Zeitz cuyo volumen es el atómico promedio y  $r_{wse}$  su valor en el equilibrio. El factor de escala  $l$  puede ser definido allí donde la fuerza cohesiva es máxima, es decir donde la derivada segunda de  $E^*$  respecto de  $a^*$  es nula. Si se conocen la energía total y el volumen en el equilibrio, por ejemplo del ajuste de la ecuación de estado de BM, entonces  $l$  tiene la expresión

$$l = \sqrt{E_0 / 12 \pi B_0 r_{wse}} \quad (2.20)$$

La ventaja de esta formulación es que entonces la forma de la función  $E^*$ , que hasta ahora no tiene expresión matemática explícita, no depende del material. Es posible entonces incluir los cálculos de energía en función de parámetro de red en una curva maestra  $E^*(a^*)$ .

## 2.3 Construcción de superficies

Las herramientas de cálculo para implementar la teoría del funcional de la densidad se basan en la periodicidad de los cristales para resolver una porción finita del cristal en representación del cristal infinito. Para ello, se imponen condiciones de contorno periódicas para extender la supercelda y así simular el cristal. Por lo tanto, es necesario hacer alguna consideración para poder implementar estas herramientas en el cálculo de propiedades de superficies e interfaces.

La aproximación mas simple a este problema está en la creación de una superficie libre por clivaje de la supercelda como se esquematiza en la Figura 2.4. De esta manera se crean un par de superficies separadas por una distancia que debe ser ajustada para evitar la interacción entre las mismas.

Este procedimiento se conoce como el método de láminas (*slab*) (Sholl & Steckel, 2009, pp 84). Debe observarse que el empleo de condiciones de contorno periódicas consigue simular un plano infinito representando a la superficie, aunque en la dirección en la que se ha introducido el clivaje el material adquiere dimensiones finitas.

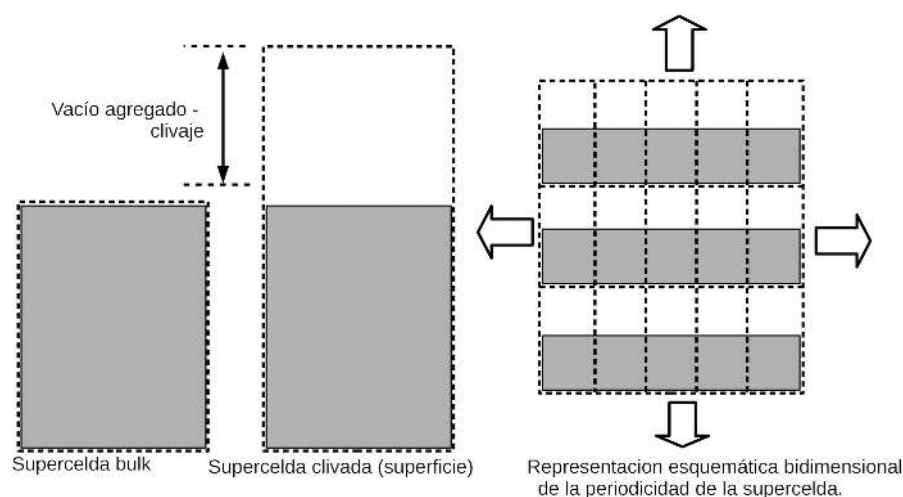


Figura 2.4 - esquema de la supercelda para representar una superficie.

Al introducir el clivaje en la supercelda del material que se quiere estudiar, la misma queda dividida en una región totalmente vacía y otra región ocupada por átomos que debe reproducir tanto las propiedades volumétricas del material como las superficiales. Se define a esta región como bloque superficial. En éste, las propiedades de volumen deben asegurarse en las capas atómicas interiores, mientras que las propiedades superficiales se obtendrán en las capas atómicas adyacentes al plano de clivaje. Esto sugiere que la cantidad de capas atómicas tomadas para la construcción de la supercelda debe ser suficientemente grande para cumplir estos propósitos.

La generación del clivaje reduce drásticamente el número de coordinación de los átomos superficiales, y las distancias interplanares normales a la superficie pueden verse

afectadas. La relajación de las distancias interatómicas es entonces un factor a tener en cuenta. Sin embargo, Hong y cols. (Hong et al. 1992) remarcan que la energía como función de la separación de bloques rígidos puede ser utilizada para obtener la tenacidad intrínseca del material, o la resistencia máxima, entendida como la fuerza adhesiva máxima que puede presentar la interfaz. Por lo tanto, como una primera aproximación al problema, en este trabajo se tomarán superficies rígidas. Luego se relajarán las posiciones atómicas de las capas superficiales para incluir el efecto de la redistribución electrónica por el menor número de coordinación de los átomos de la superficie.

### **2.3.1 Puntos k en superficies**

Especial cuidado debe ponerse en la elección de los puntos k para la discretización de la BZ. En principio, en la dirección en la que se extiende la superficie, la cantidad de puntos k tomados en los cálculos de volumen es suficiente. Pero en la dirección en la que se introduce el vacío la supercelda se hace mucho más grande, de manera que puede tomarse un menor número de puntos k. Por otro lado, una superficie real es una estructura periódica bidimensional, por lo que su espacio recíproco debe ser bidimensional también. En la literatura suele tomarse un único punto k en la dirección normal a la superficie. Así, si la grilla de puntos k en el volumen es de  $N \times N \times N$ , en la supercelda que representa la superficie sera de  $N \times N \times 1$ , donde se tomó la tercer dirección como normal a la superficie. Esto implica que la cantidad de capas atómicas tomadas en la región material del bloque y la altura de clivaje deben ser suficientemente grandes para asegurar que esta grilla de puntos k es buena para representar la periodicidad plana. En la práctica, esto se resuelve implícitamente al hacer un estudio de convergencia de las propiedades del bloque superficial en número de capas atómicas dejando fija la grilla de puntos k como se dijo anteriormente. Por otro lado, agregar puntos k en la dirección en la que se introduce el vacío aumenta el número de ondas planas que se necesitarían para que el ciclo autoconsistente converja en forma razonable.

En la práctica, el bloque superficial puede construirse buscando la convergencia en energía con el número de capas atómicas y con la altura del espacio vacío que separa las



superficies. Esta última puede ajustarse tomando un bloque con una cantidad de capas atómicas arbitraria, y tomar la altura para la cual se alcanza la convergencia en energía. Luego, manteniendo constante esa medida, debe buscarse la convergencia en energía con el apilamiento sucesivo de planos atómicos correspondientes a la dirección de la superficie elegida.

En el caso más general, las características de las superficies creadas por clivaje dependen de la cristalografía del material. Debe suponerse entonces que estas superficies son en principio distintas. Al considerar la energía total de la supercelda, es necesario tener en cuenta que se están incluyendo las influencias de ambas superficies, siendo imposible aislar una de la otra manteniendo constante el modelo. La forma acostumbrada de resolver este inconveniente es mediante el agregado de planos atómicos extra en alguno de los extremos del bloque superficial.

### 2.3.2 Energía de superficie

Algunos autores se han encargado de pensar en como definir correctamente la convergencia en energía del bloque superficial con el número de capas atómicas. Para esta discusión es necesario introducir la energía de la superficie de un cristal como

$$\sigma = \frac{1}{2A} (E - NE_{bulk}) \quad (2.21)$$

Donde E es la energía de la supercelda clivada, A es el área de la superficie, N es la cantidad de celdas unidad presentes en la supercelda y  $E_{bulk}$  es la energía de la celda primitiva del material. El factor 1/2 tiene en consideración que en la supercelda clivada se tienen dos superficies. Boettger (Boettger 1994) ha observado que esta cantidad es computacionalmente divergente cuando N crece, y explica que el origen del problema radica en que se utiliza un valor de energía de bulk proveniente de cálculos totalmente independientes de los cálculos de bloques. Un método alternativo para la determinación de  $\sigma$  es propuesto por Fiorentini y Methfessel (Fiorentini & Methfessel 1996), quienes notan que a partir de la ecuación anterior, para valores muy grandes de N la energía del bloque debe comportarse como

$$E \approx 2 A\sigma + NE_{bulk} \quad (2.22)$$

Este comportamiento lineal se cumplirá a partir de cierto mínimo  $N_{min}$  a partir del cual se considera que queda constituido el bloque superficial y  $E_{bulk}$  puede ser obtenido a partir de la pendiente de la curva  $E(N > N_{min})$ . Introduciendo ese valor de  $E_{bulk}$  en la ecuación (2.21), puede tenerse un valor confiable de la energía de superficie.

## 2.4 Construcción de interfaces

Una interfaz puede definirse como la región plana aislada que separa dos fases cristalinas. Estos cristales pueden ser iguales o distintos entre sí, y son perfectos salvo por la existencia de la interfaz que los separa. Debe notarse que la existencia de la interfaz plana implica la interacción entre las superficies de los cristales.

La descripción geométrica de la interfaz se realiza determinando cierto número de grados de libertad macroscópicos y microscópicos (Sutton & Balluffi 1995, pp 20-21). A partir de la definición de interfaces dada anteriormente, un primer descriptor geométrico macroscópico puede hallarse en la relación de orientaciones entre los cristales concurrentes respecto de la interfaz. Si A y B representan dichos cristales, siempre pueden encontrarse las direcciones cristalinas  $\vec{n}_A$  y  $\vec{n}_B$  correspondientes a cada cristal, y que son normales a la interfaz, como se esquematiza en la Figura 2.5. Dado que se hace referencia solo a interfaces planas, y siempre que se dejen de lado interfaces complejas como tilt ó borde de grano, estas direcciones determinan también la normal de las superficies respectivas. En un sistema de referencia global solidario a la interfaz,  $\vec{n}_A$  y  $\vec{n}_B$  son entonces la misma dirección  $\vec{n}$ . Manteniendo la congruencia de estas direcciones cristalinas,  $\vec{n}$  puede comportarse como un eje de rotación alrededor del cual los cristales pueden girar libremente. La orientación relativa entre los cristales A y B puede describirse a través de un ángulo generado por la rotación de uno de ellos.

Otro de los aspectos a tener en cuenta en la descripción geométrica de la interfaz es la coherencia entre los cristales. En el caso mas general, los parámetros de red de ambos cristales son distintos entre sí. Por lo tanto, al confluir los cristales en la interfaz, se

produce un desajuste entre las posiciones atómicas que puede inducir tensiones de tracción o compresión, según el caso, y que podrán ser relajadas por la aparición de dislocaciones interfaciales. Cuando los períodos reticulares a cada lado de la interfaz son similares, la interfaz es semicoherente y la densidad de las dislocaciones de desajuste es baja. Mas importante aún, en las regiones libres de dislocaciones puede decirse que los parámetros de red de los cristales son iguales debido a las relajaciones producidas por la aparición de los planos extra de las dislocaciones. Por lo tanto, un modelo a escala atómica de la interfaz puede asignar la misma periodicidad a ambos cristales.

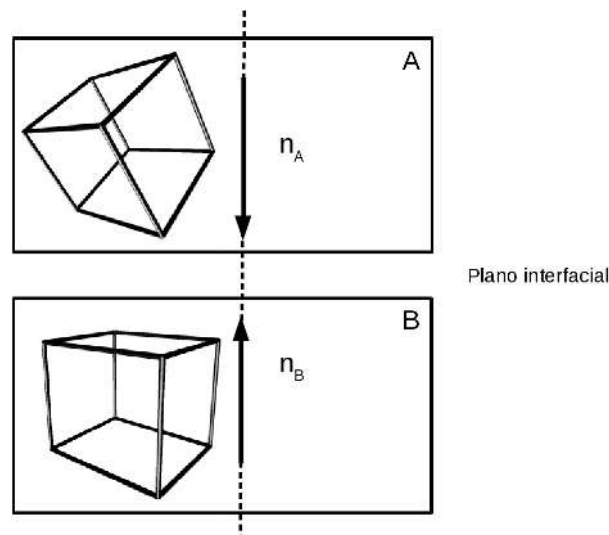


Figura 2.5 – Definición de interfaces

Siguiendo con la descripción de los parámetros geométricos que constituyen la interfaz, los grados de libertad microscópicos son los que intervienen a escala nanométrica o atómica, debe considerarse la distancia entre las superficies de los cristales congruentes.

En condiciones de equilibrio y sin solicitaciones externas, esta distancia interfacial depende de las interacciones entre los átomos que constituyen las superficies de los cristales. Fijada la estructura de cada superficie, el entorno de cada átomo aún puede modificarse por traslaciones de cada cristal en las direcciones paralelas a la interfaz. Si

estas traslaciones se corresponden con la periodicidad de la interfaz, entonces se obtendrán interfaces equivalentes. Por otro lado, en cada una de las superficies puede identificarse un motivo atómico distinto, con la correspondiente distribución de sitios atómicos e intersticiales con distancias características que pueden ser menores a la periodicidad del cristal. Luego, los cristales pueden ser trasladados en este dominio de distancias, generando posicionamientos distintos entre los motivos de las superficies adyacentes al plano interfacial, sin modificar los grados de libertad que hayan sido fijados hasta el momento. Esto puede dar lugar a una multiplicidad de interfaces diferenciadas entre sí solo por la disposición de las primeras capas atómicas adyacentes al plano interfacial. En un cristal poliatómico, la dirección  $n$  puede determinar un plano cristalino que se apila alternando su composición química. Por lo tanto, existe multiplicidad de composiciones para la capa atómica superficial, constituyendo así otra variable descriptiva de la interfaz.

Desde el punto de vista operativo, la interfaz puede modelarse en una supercelda en la cual se apilan dos bloques superficiales que representan los cristales a cada lado del plano interfacial. Para poder ejecutar esta operación, debe definirse cada uno de los cuatro parámetros descriptivos nombrados hasta el momento. Algunas definiciones podrán obtenerse de observaciones experimentales reportadas en la literatura, mientras que otras se desprenderán de los resultados de los cálculos de energía total.

Similarmente a lo que ocurre con el modelado de superficies, la periodicidad a lo largo del plano interfacial produce una interfaz plana infinita. Sin embargo, en la dirección normal a la interfaz se tendrá un apilamiento alternativo de las láminas de cada cristal, como se muestra en la Figura 2.6. Existen distintas aproximaciones para compatibilizar este esquema de repeticiones infinitas con la existencia de una interfaz. En uno de los esquemas, el conjunto de bloques superficiales se encuentra separado de sus repeticiones por un espacio vacío (D. Siegel et al. 2002). Si la altura de este espacio es suficientemente grande, y el número de capas atómicas de cada cristal es el adecuado, entonces las propiedades de la supercelda serán característicos del sistema interfacial. En este tipo de superceldas, sólo se tiene una interfaz, y al haber vacío más allá de los bloques cristalinos, los grados de libertad interfaciales pueden ser variados libremente.

Se hará referencia a este modelo como modelo de láminas.

En la literatura puede encontrarse un segundo modelo de supercelda interfacial, en el cual el plano interfacial aparece dos veces en la supercelda (Ooi et al. 2006). En lugar de darle al vacío una altura grande, se repite la distancia interfacial supuesta en la primer interfaz de la supercelda. Se tendrán así dos interfaces. Este método tiene la ventaja de reducir el tamaño de la supercelda en forma considerable, disminuyendo el esfuerzo de cálculo necesario para la convergencia del ciclo autoconsistente, bajo el costo de tener que mantener la equivalencia de las dos interfaces contenidas en la supercelda. De otro modo, el cálculo de la energía interfacial sería imposible. Se nombrará como modelo del sándwich.

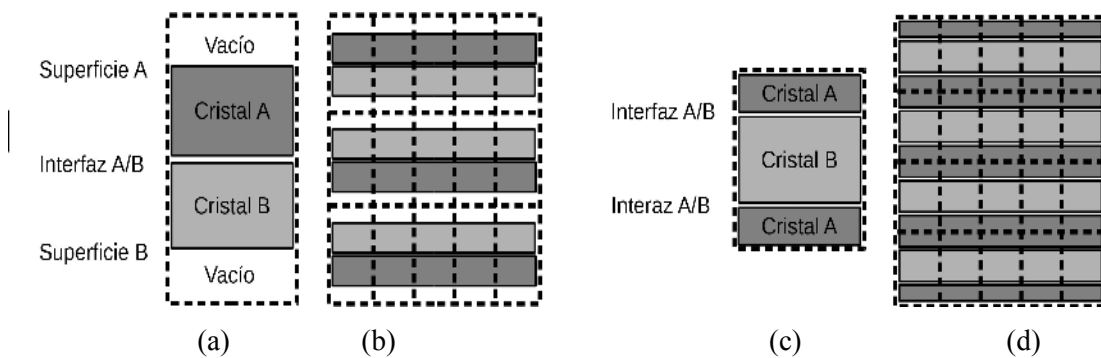


Figura 2.6 - Esquemas bidimensionales de los posibles modelos de interfaz para aplicar en los cálculos de DFT. (a) Modelo de láminas con (b) su disposición por repeticiones, (c) Modelo del sándwich con (d) su disposición por repeticiones.

### 2.4.1 Propiedades de interfaz

En aplicaciones industriales, existen un número de intereses en los que las propiedades interfaciales toman una importancia especial. Sin embargo, la medición directa de algunas de esas propiedades se dificulta por el difícil acceso a dicha interfaz, particularmente las propiedades mecánicas. Una de las propiedades fundamentales en la caracterización de la resistencia de una interfaz, y en particular interfaces óxido – metal, es el trabajo de separación ideal  $W_{sep}$ . Se define como el trabajo reversible necesario para separar los cristales que están formando la interfaz (Finnis 1999) desde la disposición de equilibrio hasta aislarlos completamente. En un experimento de clivaje

del sistema interfacial la energía necesaria para separar efectivamente las superficies siempre va a ser mayor que  $W_{sep}$  debido a la disipación por deformación plástica y la difusión. Sin embargo,  $W_{sep}$  puede pensarse como una cota inferior a la resistencia real de la interfaz. La principal ventaja de esta propiedad es que en principio puede ser calculada mediante métodos atomísticos.

En función de la distancia de separación interfacial, puede definirse la energía de adhesión como

$$E_{ad}(d) = \frac{1}{A} [E(d) - (E_{slab1} + E_{slab2})] \quad (2.23)$$

donde  $E(d)$  es la energía de la supercelda correspondiente a una separación interfacial  $d$ ,  $E_{slab1}$  y  $E_{slab2}$  son las energías totales de los bloques superficiales aislados, y  $A$  es el área total subtendida por la interfaz dentro de la supercelda.

En primer lugar, la medida del área puede cambiar según el modelo de interfaz. Si se usa el modelo de láminas, solo se tiene una interfaz en la supercelda y el área debe ser igual a la del plano interfacial. En cambio, en el modelo del sándwich, el área se computará como dos veces la del plano interfacial, pues hay dos interfaces en la supercelda. Debe notarse que cuando la distancia interfacial es igual a la distancia de equilibrio  $d_o$ , entonces

$$W_{sep} = -E_{ad}(d_o) \quad (2.24)$$

En el límite  $d \rightarrow \infty$ , la energía de adhesión debe tender a cero, puesto que la operación es equivalente a aislar los bloques superficiales dentro de una misma supercelda.

Un modelo ampliamente aceptado en la literatura para describir el comportamiento de la energía de adhesión con la distancia interfacial es la UBER (Rose et al. 1983) introducida para el tratamiento de la ecuación de estado de los sólidos. Hong y cols (Hong et al. 1994) notan que en el caso de interfaces puede darse la forma explícita a la UBER en función de las propiedades interfaciales,

$$E_{ad}(d) = -W_{sep} \left( 1 + \frac{d-d_0}{\hat{\delta}} \right) \exp \left( -\frac{d-d_0}{\hat{\delta}} \right) \quad (2.25)$$

donde  $d_0$  es la distancia interfacial de equilibrio y  $\hat{\delta}$  es un parámetro de escala, que típicamente se relaciona con la tensión máxima que puede resistir la interfaz. Puede verse fácilmente que dicha tensión máxima  $\sigma_{max}$  es (Hong et al. 1992)

$$\sigma_{max} = \frac{W_{sep}}{e \hat{\delta}} \quad (2.26)$$

siendo  $e$  la base del sistema Neperiano. El modelo para cohesión de sólidos se extendió también para describir la energía de ligadura de adsorbatos sobre sustratos metálicos, y su validez en interfaces heterogéneas ha sido aprovechada en un gran numero de casos (Hong et al. 1994; Zhang et al. 2002) para encontrar una primera aproximación a las condiciones de equilibrio de la interfaz (Ooi et al. 2006; D. J. Siegel et al. 2002).

#### 2.4.2 Potencial Interfacial

El trabajo de separación obtenido anteriormente es una referencia de suma importancia al momento de decidir sobre las resistencia mecánica de la interfaz. Sin embargo, sólo brinda información sobre el comportamiento de la interfaz ante una sollicitación de tracción o en modo I, siendo que la sollicitación de la interfaz puede ocurrir también en forma de cizalla o modo II, o más generalmente por una mezcla entre ambos modos (Hutchinson & Suo 1991). Es así que la resistencia de la interfaz debe ser estudiada en todo el rango de combinaciones entre estos modos. Hutchinson y cols. (Tvergaard & Hutchinson 1993; Wei & Hutchinson 2008) han utilizado consideraciones de mecánica de fractura para identificar una forma general de un potencial interfacial en función de los parámetros de desplazamiento generales entre las superficies constitutivas,

$$W(\delta_1, \delta_2) = W_{sep} \left\{ 1 - \left( 1 + \frac{\delta_2}{\hat{\delta}} \right) \exp \left( -\frac{\delta_2}{\hat{\delta}} \right) + f(\delta_1) \left[ 1 + (1+\beta) \frac{\delta_2}{\hat{\delta}} \right] \exp \left( -\frac{\delta_2}{\hat{\delta}} \right) \right\} \quad (2.27)$$

donde  $\delta_2$  marca el desplazamiento entre superficies en la dirección normal al plano interfacial respecto de la distancia de equilibrio  $d_0$ ,

$$\delta_2 = d - d_0 \quad (2.28)$$

mientras que  $\delta_1$  es un desplazamiento lineal paralelo al plano interfacial respecto de configuración de equilibrio. Por otro lado  $f(\delta_1)$  y  $\beta$  son respectivamente una función y una constante que deben ser determinadas, típicamente a partir de cálculos DFT de energía total. En esta expresión pueden diferenciarse un término que no depende de  $f(\delta_1)$  y  $\beta$  y que da cuentas del comportamiento de la interfaz frente a sollicitaciones de tracción. El término que depende de estos dos parámetros da cuentas del acople entre la respuesta a la tracción y al corte.

A partir de la configuración de equilibrio absoluto de la interfaz, donde se tiene un mínimo de potencial y  $\delta_1=0$ , la variación de  $\delta_2$  produce una sollicitación de tracción pura en la interfaz. En ese caso, el potencial interfacial debe reducirse a la UBER de la ecuación (2.25). Por lo tanto, se ve rápidamente que  $f(\delta_1=0)=0$  y que puede extenderse la definición de energía de adhesión para el cálculo de  $W$

$$W(\delta_1, \delta_2) = \tilde{E}_{ad}(\delta_1, \delta_2) + W_{sep} \quad (2.29)$$

donde  $\tilde{E}_{ad}(\delta_1, \delta_2)$  cumple la definición (2.23) teniendo en cuenta que la energía de la supercelda depende de ambos parámetros de desplazamiento. Luego,  $\hat{\delta}$  y  $W_{sep}$  pueden ajustarse mediante la ecuación (2.25).

Por otro lado, fuera de la configuración de equilibrio, los términos dependientes de  $f(\delta_1)$  y  $\beta$  no son nulos y por lo tanto se pierde la correlación con el modelo UBER. Sin embargo, es posible que pensar que si la interfaz posee configuraciones de equilibrio inestable respecto de  $\delta_1$ , uno podría reducir el potencial a un modelo UBER en cada una de esas configuraciones permitiendo que tanto  $\hat{\delta}$  como  $W_{sep}$  absorban la influencia del término de corte y tomen valores distintos al del equilibrio. De esa manera es posible una primera comparación entre distintas configuraciones interfaciales. Una vez identificada la configuración con mínimo  $W_{sep}$ , será posible diseñar los cálculos para obtener el potencial interfacial correcto.



## 2.5 Consideraciones termodinámicas

En lo dicho hasta el momento se han tomado propiedades mecánicas y electrónicas. Sin embargo nada se ha dicho desde el punto de vista de la estabilidad termodinámica de los distintos sistemas. Los resultados a partir de DFT suelen usarse en la literatura como datos de base para el cálculo de propiedades termodinámicas, produciendo así una conexión entre propiedades microscópicas y macroscópicas, aproximación que suele referirse como termodinámica de primeros principios o *ab initio*.

Puede definirse la energía libre de un defecto planar en función de parámetros termodinámicos (Sutton & Balluffi, 1995, pp 351).

$$\gamma^{\text{def}} = \frac{1}{A} \left[ G^{\text{def}} - \sum_i N_i \mu_i \right] \quad (2.30)$$

En esta relación,  $G^{\text{def}}$  es la energía libre de Gibbs del sistema con el defecto,  $\mu_i$  son los potenciales químicos de los elementos constituyentes del sistema,  $N_i$  el número de átomos de cada elemento y  $A$  el área total subtendida por el defecto. Lo primero que debe decirse de esta definición es que los potenciales químicos y  $G^{\text{def}}$  dependen obviamente de la temperatura, por lo que deben realizarse una serie de aproximaciones para poder interpretar la ecuación (2.30) en función de los cálculos DFT.

La energía libre del defecto puede descomponerse en función de la energía total, la entropía y el volumen de material que se considera como interactuante con el defecto:

$$G^{\text{def}}(T, p) = E^{\text{def}} - TS^{\text{def}} + pV^{\text{def}} \quad (2.31)$$

En sistemas sólidos se acotan las contribuciones entrópica y volumétrica en el orden de los meV / Å<sup>2</sup> (Rogal 2006). Los valores de energía interna  $E^{\text{def}}$  se obtienen de un cálculo de energía total por DFT, y puede verse que en sistemas con un número de átomos pequeño se alcanzan valores de varios eV, de manera que los términos entrópico y volumétrico pueden despreciarse. Consideraciones similares pueden utilizarse para reducir los potenciales químicos de los componentes de la superficie a la energía total de los elementos en su estado puro a temperatura cero.



# RESULTADOS



## Capítulo 3: Materiales en volumen

Tanto el hierro como la magnetita son materiales ampliamente discutidos en la literatura. Sin embargo, su tratamiento como materiales en volumen a partir de cálculos DFT debe preceder al estudio de las superficies, ya que se tomarán sus estructuras como base para la construcción de superficies e interfaces.

En este capítulo se presentan los resultados de los cálculos de volumen y se discuten las propiedades de cada material que validan dichos cálculos. Se comparan las características estructurales obtenidas con las observadas de referencias.

En todos los cálculos presentados en este capítulo se utilizó el método PAW para describir las interacciones ión – electrón. Las interacciones electrónicas se describen según la parametrización PBE de la funcional GGA. Para el cálculo de energías totales, las integraciones en la BZ se realizaron con el método TMB, mientras que en el caso de relajaciones atómicas se utilizó el método de MPax con un parámetro de suavizado de 0.2 eV. El criterio de convergencia para el ciclo autoconsistente se toma de  $10^{-4}$  eV. Las expansiones en ondas planas se tomaron con una energía de corte de 550 eV mientras que se tomaron cargas de aumentación con una energía de corte de 650 eV. Las grillas de MP varían según el sistema por lo que se indicarán según sea necesario. Los valores de energía de los átomos aislados se tomaron de estudios de convergencia de la energía total de los átomos en función del tamaño de la supercelda que los contiene, siempre considerando polarización de espín.

### 3.1 Hierro BCC

El hierro cristaliza en una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC) cuyo grupo espacial es  $Im\bar{3}m$  (Downs & Hall-Wallace 2003), esquematizada en la Figura 3.1 en comparación con la estructura cúbica centrada en las caras (FCC), que es un alótropo estable temperaturas mayores a 910 °C. Por debajo de la temperatura de Curie,  $T_C = 742$  °C, sus átomos se encuentran acoplados ferromagnéticamente. Para verificar estas propiedades se estudia el comportamiento de la energía de formación del hierro en

función de los parámetros estructurales y magnéticos.

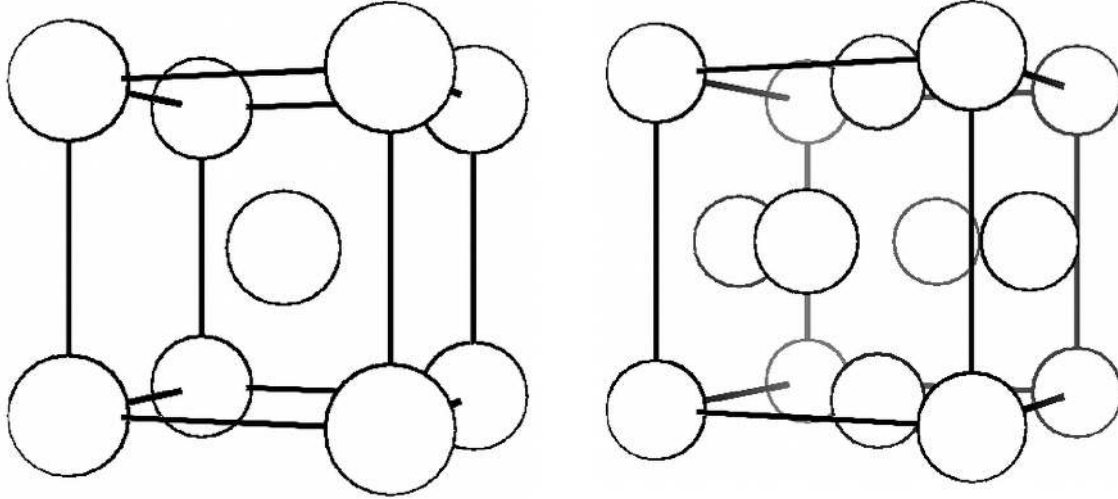


Figura 3.1 - Celda unidad del Fe BCC (izquierda) y FCC (derecha)

La energía de formación de un metal puro puede llamarse energía cohesiva y se utiliza la energía del átomo aislado como estado de referencia. En este caso se calculó la energía del átomo de hierro aislado  $E_{Fe}^{aislado}$ . Considerando polarización de espín, se realizó primero un estudio de convergencia respecto del tamaño de la supercelda. Se calculó la energía total de un átomo de hierro en una celda cúbica, obteniéndose que la celda debe ser de al menos 10 Å, siendo suficiente utilizar solo el punto  $\Gamma$  en la grilla de MP para asegurar el valor de  $E_{Fe}^{aislado}$  con un error de 0.001 eV. Queda entonces definida la energía de formación del hierro:

$$\Delta E_C^{metal} = \frac{1}{N_{Fe}} (E - N_{Fe} E_{Fe}^{aislado}) \quad (3.1)$$

siendo  $N_{Fe}$  el número de átomos en la supercelda y  $E$  la energía calculada. Por otro lado, una grilla de MP de 15x15x15 es suficientemente densa para asegurar la convergencia en energía total. Se calcularon para comparación las fases BCC y FCC paramagnéticas (PM) y ferromagnéticas (FM). A partir de las energías y volúmenes en equilibrio obtenidos del ajuste de la ecuación de estado de BM se calculan las Energías de Formación y los parámetros de red mostradas en la Tabla 3.1. En la Figura 3.2 se muestran las curvas de energía de formación y momento magnético  $M$  en función del

parámetro de red para todas las fases del hierro calculadas.

Se verifica que la estructura FM BCC es la más estable, como es de esperar. En general los datos obtenidos están en buen acuerdo con los valores experimentales, a excepción tal vez de la energía de formación. La diferencia entre los valores calculados para esta cantidad y los experimentales se corresponde con errores sistemáticos presentes en la aproximación PAW-GGA que tienen que ver con deficiencias en el tratamiento de los electrones d fuertemente correlacionados del hierro (Mosey et al. 2008; Liao & Carter 2010; Rödl et al. 2009; Guo & Barnard 2011). La pequeña subestimación en el parámetro de red es también un error sistemático de la GGA y se repite en trabajos de otros autores. Más allá de estos inconvenientes, se puede considerar que se reproducen las propiedades de forma correcta.

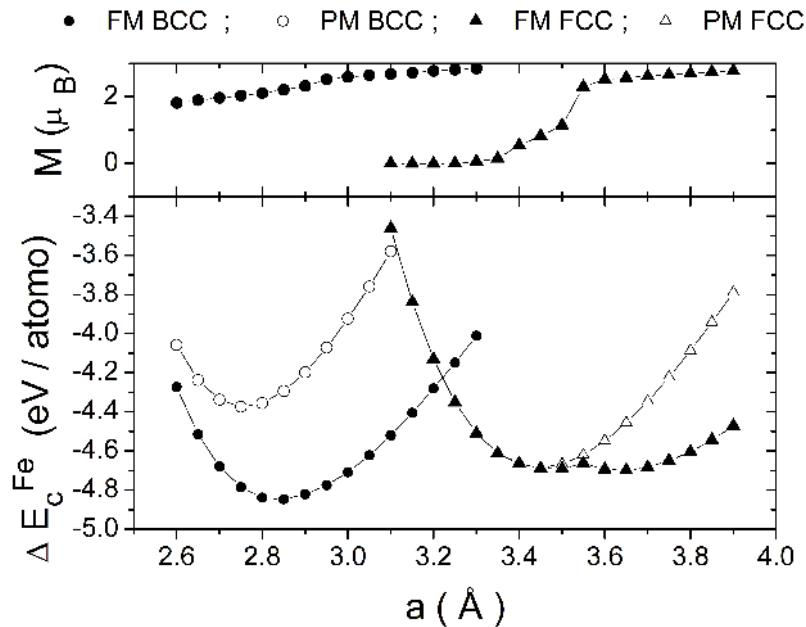


Figura 3.2 - Curvas de Energía Cohesiva en función del parámetro de red para todas las fases sólidas investigadas para el Hierro. Se muestra el momento magnético para las fases magnéticas FMBCC y FM FCC donde se aprecia la transición del FM FCC|

La PDOS del hierro FM BCC se muestra en la Figura 3.3, donde se referencia la energía de los estados a la energía de Fermi  $E_F$ . Se observa una predominancia de los estados d, cuyas componentes de espín son marcadamente asimétricas, constituyendo la

principal contribución a la magnetización del átomo de hierro. Son los mismos electrones d los que contribuyen al carácter metálico, evidenciado por la disponibilidad de estados en el nivel de Fermi. El momento magnético por átomo  $M$  resultante está en buen acuerdo con el informado en las referencias, como se observa en la Tabla 3.1.

Se observa una transición magnética en la fase FM FCC, que a parámetros de red pequeños posee un momento magnético por átomo nulo. Al crecer el parámetro de red, el momento magnético comienza a crecer hasta que por sobre el equilibrio el momento magnético por átomo es mayor a  $2\mu_b$ , del orden del momento magnético de la celda BCC. Esto es un artificio del cálculo a temperatura cero, puesto que en sistemas reales las interacciones magnéticas no son determinantes por sobre la temperatura de Curie, menos aún en el rango de temperaturas de estabilidad de la fase FCC. Efectos similares fueron encontrados por Moroni y cols. (Moroni et al. 1997).

Tabla 3.1 - Parámetros estructurales obtenidos a partir de ajustes de Birch - Murnaghan y cálculos de estructuras de equilibrio para el FeBCC.

			$a$ ( Å )	$B_0$ (GPa)	$\Delta E_c$ (eV / atom)	$M$ ( $\mu_b/atom$ )
Fe	FM BCC	aquí	2.84	173	-4.85	2.2
		Exp	2.86 <sup>(1)</sup>	173 <sup>(1)</sup>	-4.28 <sup>(2)</sup>	2.22 <sup>(2)</sup>
				164 <sup>(1)</sup>	-4.29 <sup>(3)</sup>	
				168 <sup>(2)</sup>		
	Otros Cálculos		2.869 <sup>(5)</sup> 2.833 <sup>(4)</sup>	198 <sup>(4)</sup>	-4.94 <sup>(4)</sup>	2.20 <sup>(4)</sup>
				140 <sup>(5)</sup>		2.37 <sup>(5)</sup>
	PM BCC	aquí	2.75	267	-4.37	
	PM FCC	aquí	3.45	280	-4.68	
	FM FCC	aquí	3.47	217	-4.69	

Referencias en la tabla:

- (1) (Wilburn & Bassett 1978)
- (2) (Moroni et al. 1997)
- (3) (Rose et al. 1984)
- (4) (Guo & Barnard 2011)
- (5) (Hung et al. 2002)



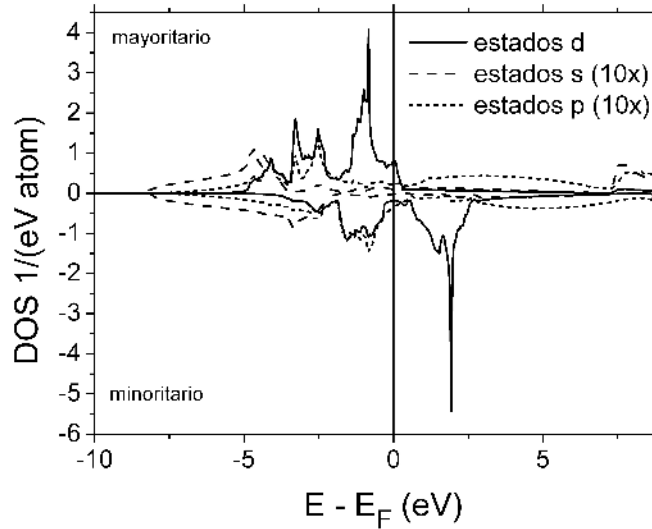


Figura 3.3 - PDOS del hierro FM BCC . Los estados s y p se encuentran amplificados diez veces para facilitar su visibilidad. Se asigna un signo negativo a la componente minoritaria para separar ambas componentes de espín.

## 3.2 Magnetita

La Magnetita ( $Fe_3O_4$ ) cristaliza con la estructura de espinela inversa  $Fd\bar{3}m$  (Downs & Hall-Wallace 2003; Fleet 1981). Se trata de una celda cúbica, en la que se pueden determinar las posiciones atómicas según los símbolos de Wyckoff (Hahn 2005) de la Tabla 3.2. Los átomos de oxígeno se encuentran formando una estructura compacta ocupando las posiciones  $32e$  mientras que los hierros se pueden encontrar coordinados octaédricamente (Fe-octa o bien  $Fe_A$ ) en las posiciones  $16d$  o bien tetraédricamente (Fe-tetra o bien  $Fe_B$ ) en las posiciones  $8a$ . Un total de ocho fórmulas unidad formadas por 24 hierros y 32 oxígenos son necesarias para definir la celda primitiva esquematizada en la Figura 3.4.

Los planos (001) pueden clasificarse en dos grupos según su composición. El plano  $(001)_A$  tiene composición química  $4(FeO_2)$  siendo los hierros siempre Fe-Octa. Por otro lado, el plano  $(001)_B$  tiene composición química  $2(Fe)$ , siendo ambos hierros Fe-tetra. La magnetita es un óxido de valencia mixta que se escribe como

$[Fe^{3+}]_A[Fe^{2+}Fe^{3+}]_BO_4^{2-}$ . Este arreglo de cargas le da la denominación de espinela inversa, ya que en una espinela los átomos de valencia  $2+$  se sitúan en los sitios tetraédricos y los de valencia  $3+$  en los octaédricos. Por debajo de la temperatura de Curie situada alrededor de los 850 K, los  $Fe_A$  se encuentran acoplados de forma FM entre sí al igual que los  $Fe_B$ , pero cada grupo tiene sus momentos magnéticos antiparalelos a los del otro, resultando en un momento magnético total no nulo que hace que la magnetita resulte ferrimagnetica (FiM).

Tabla 3.2 - Posiciones de Wyckoff para estructura  $Fd\bar{3}m$

Sitios de simetría		Átomo
$1(0,0,0)+$ , $(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})+$ , $(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})+$ , $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)+$		
Simbolo	Posición	
$32e$	$(x,x,x)$ , $(\bar{x},\bar{x}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2})$ , $(\bar{x}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},\bar{x})$ , $(x+\frac{1}{2},\bar{x},\bar{x}+\frac{1}{2})$ , $(x+\frac{3}{4},x+\frac{1}{4},\bar{x}+\frac{3}{4})$ , $(\bar{x}+\frac{1}{4},\bar{x}+\frac{1}{4},\bar{x}+\frac{1}{4})$ , $(x+\frac{1}{4},\bar{x}+\frac{3}{4},x+\frac{3}{4})$ $(\bar{x}+\frac{3}{4},x+\frac{3}{4},x+\frac{1}{4})$	Oxígenos
$16d$	$(\frac{5}{8},\frac{5}{8},\frac{5}{8})$ , $(\frac{3}{8},\frac{7}{8},\frac{1}{8})$ , $(\frac{7}{8},\frac{1}{8},\frac{3}{8})$ , $(\frac{1}{8},\frac{3}{8},\frac{7}{8})$	$Fe_A$ ( octaédricos )
$8a$	$(0,0,0)$ , $(\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4})$	$Fe_B$ ( tetraédricos )

A temperaturas menores a 120 K, la magnetita exhibe una estructura monoclinica del grupo espacial  $P2/c$ . Junto con el cambio de estructura cristalina se dan una serie de transiciones en la estructura electrónica que dan lugar a un ordenamiento de las cargas iónicas conocido como transición de Verwey (Iizumi et al. 1982; Wright & Radaelli 2002). Sin embargo, solo en este trabajo se tendrá en cuenta la estructura  $Fd\bar{3}m$  por ser la presente en sistemas de interés industrial, a temperaturas altas.

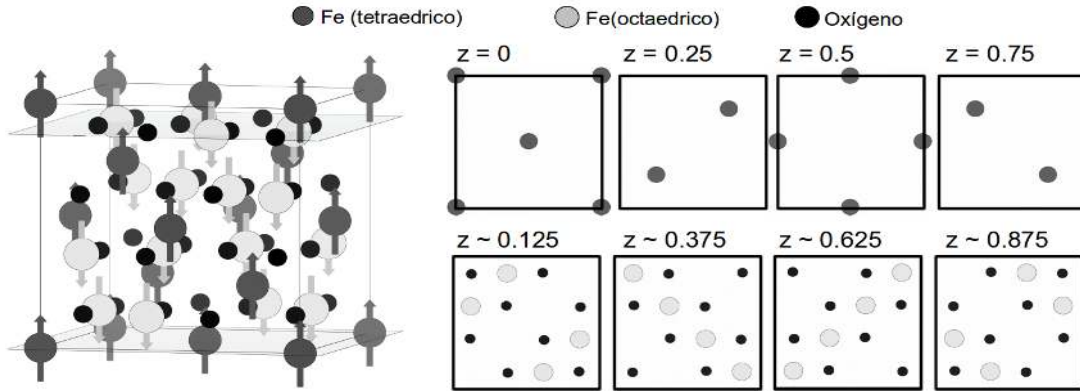


Figura 3.4 – Estructura cristalina de la Magnetita. A la izquierda, esquema de las posiciones atómicas dentro de la celda unidad incluyendo la dirección de los momentos magnéticos de cada hierro. A la derecha se muestra la sucesión de planos [001] con su alternancia en composición.

La estructura cristalina de la celda  $Fd\bar{3}m$  se especifica unívocamente por un parámetro de red y la coordenada fraccionaria  $x$  que genera las posiciones 32e de los oxígenos.

La optimización de la estructura  $Fd\bar{3}m$  se consigue minimizando la energía de formación de la celda  $Fd\bar{3}m$  en función de  $x$  y del parámetro de red. Si se utiliza como referencia al hierro metálico y al oxígeno gaseoso, la energía de formación de la magnetita a temperatura cero es

$$\Delta E_f^{Fe_3O_4} = \frac{1}{N} \left[ E_{Fe_3O_4} - \left( N_{Fe} E_{FeBCC}^{bulk} + N_O \frac{1}{2} E_{O_2} \right) \right] \quad (3.2)$$

donde  $N$  es el número total de átomos,  $N_{Fe}$  y  $N_O$  son el número de átomos de hierro y oxígeno respectivamente,  $E_{FeBCC}^{bulk}$  es la energía por átomo de la celda unidad de hierro

BCC y  $\frac{1}{2} E_{O_2}$  es la energía por átomo de la molécula de oxígeno. Esta última cantidad se calculó realizando un estudio de convergencia en el tamaño de una celda cúbica con un único dímero de oxígeno, dejando siempre relajar la longitud del enlace. Se necesitó un parámetro de red de al menos  $8\text{\AA}$ , utilizando solo el punto  $\Gamma$  en la grilla de MP, para obtener este valor con un error de 0.001 eV. Los cálculos de  $E_{Fe_3O_4}$  se realizaron teniendo en cuenta las estructuras PM, FM y FiM de la magnetita. Una grilla de MP

de  $9 \times 9 \times 9$  es suficientemente densa para asegurar la convergencia en energía total con un error de 0.001 eV.

El grado de libertad interno se optimiza solo para la FiM  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Para ello se toma un parámetro de red arbitrario de 8.39 Å, cercano a la referencia experimental de Wright y cols (Wright & Radaelli 2002) para realizar un barrido en  $x$  como se muestra en la Figura 3.5. La energía de formación mínima se alcanza para  $x = 0.38$ . Al aumentar  $x$ , se separan los átomos de oxígeno de los planos donde tienen su posición de equilibrio, expandiendo considerablemente los volúmenes de los sitios tetraédricos ocupados y comprimiendo los sitios tetraédricos libres. Esta acción aumenta considerablemente la energía interna de la celda unidad como se observa en las energías de formación calculadas.

Con el parámetro de libertad interno parcialmente determinado, se calcula la energía de formación de la magnetita en función del parámetro de red como se muestra en la Figura 3.6, al tiempo que los datos se ajustan a la ecuación de estado de BM. Tomando el parámetro de red de equilibrio que resulta de dicho ajuste se realiza una relajación completa de las posiciones atómicas en la celda  $Fd\bar{3}m$  a volumen constante. El sistema converge rápidamente a las coordenadas de equilibrio, determinadas por  $x = 0.3795$ , siendo para esta configuración que las fuerzas sobre los iones resultan ser menores a 10 meV / Å. Los parámetros estructurales así obtenidos se toman como definitivos ya que concuerdan con otros observados en las referencias, como se aprecia en la Tabla 3.3. Se observa además que la estructura FiM es la más estable.

Es necesario mencionar que la aproximación PAW – GGA muestra inconvenientes en la descripción de los momentos magnéticos de los hierros y en el valor de la energía de formación. Esta deficiencia se relaciona con la imposibilidad de describir correctamente los electrones d fuertemente correlacionados del hierro (Liao & Carter 2011; Rödl et al. 2009), y es necesario recurrir a otros métodos para corregir este error. En general, es necesario tomar este tipo de precauciones en el estudio de todos los óxidos de metales de transición (Forti et al. 2012) y en especial con los óxidos de hierro, que en su mayoría son semiconductores, debido a que GGA subestima las repulsiones locales

entre los electrones d, con una consecuente subestimación de la brecha electrónica en los óxidos.

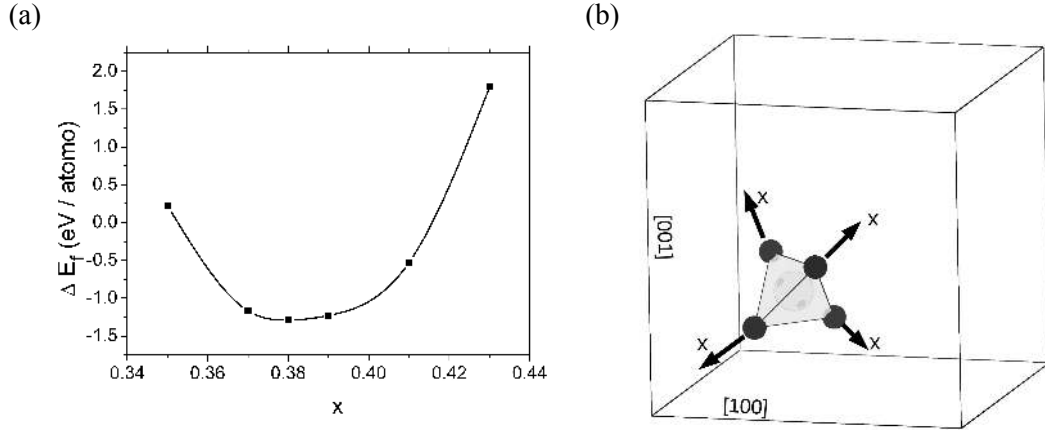


Figura 3.5 - (a) Barrido en el grado de libertad interno de la estructura  $Fd\bar{3}m$  con un parámetro de red arbitrario. La línea continua es una guía a la vista. (b) esquema de la acción de  $x$  sobre la geometría de la estructura. El tetraedro encierra a un hierro, siendo oxígenos los átomos en los vértices.

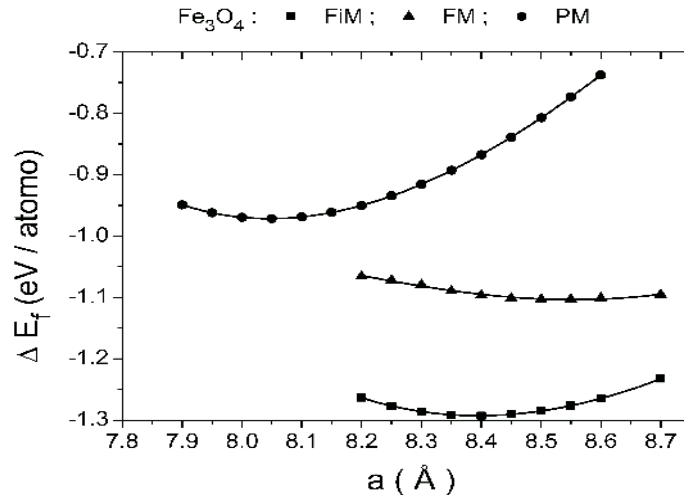


Figura 3.6 - Curvas de Energía en función del parámetro de red para todas las fases magnéticas de la magnetita  $Fd\bar{3}m$

Estos inconvenientes se solucionan con la utilización de las técnicas de DFT + U (Dudarev et al. 1998) y con el uso de funcionales híbridas (Guo & Barnard 2011; Liao & Carter 2010). Sin embargo, como se verá a continuación la magnetita es semi metálica, con una brecha pequeña en el canal de espín mayoritario. Estos estudios

previos fueron incapaces de reproducir algunas propiedades estructurales debido a que el estado fundamental predicho con GGA+U es elásticamente inestable y la brecha electrónica en el canal de espín mayoritario queda sobreestimada. Es así que como los parámetros estructurales se reproducen aquí en forma aceptable, se considera que la aproximación PAW – GGA es suficiente y solo se considera esta aproximación en esta Tesis.

Tabla 3.3 - Parámetros estructurales obtenidos a partir de ajustes de Birch - Murnaghan y cálculos de estructuras de equilibrio para la magnetita.

Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	FiM	a ( Å )	x <sup>(0)</sup>	Bo (GPa)	$\Delta E_f$ (eV / atom)	M ( $\mu_B$ / atom )	
						Fe <sub>A</sub>	Fe <sub>B</sub>
	Aquí	8.395	0.379	169	-1.29	3.4	-3.4
	Exp	8.394 <sup>(2,6)</sup>	0.379 <sup>(2,6)</sup>	160- 220 <sup>(3)</sup>	-1.65 (298K <sup>(3)</sup> )	4.2 <sup>(2)</sup>	-3.97 <sup>(2)</sup>
	Otros Calculos	8.40 <sup>(4)</sup> 8.396 <sup>(5)</sup>	0.379 <sup>(4,5)</sup>	187	1.29 <sup>(7)</sup>		
	FM	8.5		40	-1.1		
	PM	8.4		94	-0.9		

Referencias en la tabla:

(0) Es necesario aclarar que en algunas referencias utilizan una base distinta para de descripción de las posiciones de wickoff, con origen en ( $\frac{1}{8}$ ,  $\frac{1}{8}$ ,  $\frac{1}{8}$ ), por lo que el valor de x informado esta alrededor de 0.255. En este trabajo, para simplificar la escritura de las posiciones atómicas se tomo el origen en (0 0 0) como puede encontrarse también en la referencia (5). Los valores informados están trasladados al origen usado en este trabajo. Ambas descripciones son equivalentes.

(1) (Wilburn & Bassett 1978 y referencias allí)

(2) (Wright & Radaelli 2002 y referencias allí)

(3) (Haavik et al. 2000)

(4) (Friák et al. 2007).

(5) (Zhang & Satpathy 1991)

(6) (Fleet 1981)

(7) (Guo & Barnard 2011)

La DOS de la magnetita se informa en la Figura 3.7. Se evidencia su naturaleza semimetálica, donde el canal de espín mayoritario, de espín paralelo al momento magnético total de la supercelda, posee un carácter aislante con una brecha de 0.65 eV. Por el contrario el canal minoritario, de momento de espín antiparalelo a la supercelda,

posee un carácter metálico. La energía de Fermi está 0.285 eV por sobre la última banda ocupada del canal de espín aislante, lo cual coincide con medidas experimentales de fotoemisión (Friák et al. 2007 y referencias allí). Las PDOS desglosadas por elemento sugieren que son los Fe-octa los que aportan el carácter metálico.

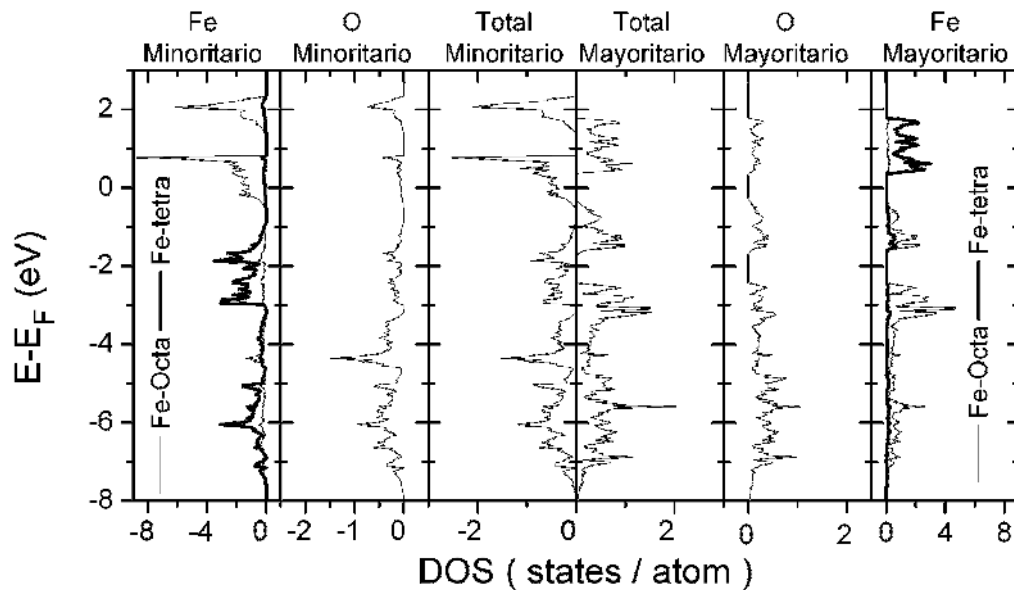


Figura 3.7 - DOS y PDOS para la magnetita en la configuración de mínima energía, separados por elemento y por componente de espín. El gráfico del centro muestra las componentes de espín mayoritario (DOS > 0) a la derecha y minoritario (DOS < 0) a la izquierda. Las componentes para los hierros Fe-tetra y Fe-octa se superponen para mostrar que son los hierros Fe-octa los que poseen el carácter metálico.





## Capítulo 4: Materiales En Superficie

Al igual que con los materiales en volumen, los cálculos en superficie se realizan en forma preliminar a la construcción de las interfaces. Es necesario asegurar que los bloques superficiales cumplen los requisitos para tomar parte en el cálculo de otras estructuras más complejas. Es necesario utilizar conceptos de la termodinámica Ab-Initio para poder informar los resultados de energías superficiales de forma correcta.

Los parámetros de cálculo son en su mayoría los mismos que los utilizados en el Capítulo 3, a excepción de la grilla de puntos  $k$ , ya que se toman grillas de un solo punto  $k$  en la dirección de la normal de la superficie. Es sabido que en la superficie (001) del Fe la relajación de distancias interplanares es leve, alrededor de 5% (Wang et al. 1987) de la distancia interplanar en el volumen del material. Por otro lado para la magnetita se ha observado la relajación interplanar en forma experimental (Stanka et al. 2000), pero la estructura se encuentra bajo debate. Estos factores se tuvieron en cuenta al determinar que se trabajaría con superficies rígidas en primera aproximación para luego tomar las relajaciones instantáneas como correcciones a las estructuras rígidas.

### 4.1 Superficie de Hierro

La generación de un modelo de supercelda para representar la superficie de hierro es, en principio, una tarea sencilla. Como se explicó anteriormente, el bloque superficial puede generarse por clivaje de una supercelda de volumen. Las dos variables que entran en juego en este procedimiento son la altura del vacío introducido y el número de capas atómicas que constituyen al bloque superficial.

#### 4.1.1 Altura de clivaje mínima

En primera instancia se elige determinar la altura mínima del clivaje, entendida como la altura del vacío introducido en la supercelda para formar las láminas. En forma arbitraria, se toma una supercelda de doce celdas unidad apiladas en la dirección  $z$ , de manera que las dimensiones en el plano (001) son  $a \times a$  con  $a$  el parámetro de red del

hierro, por lo que se la denomina 1x1-100 a partir de aquí. Se introduce el plano de clivaje luego de la doceava capa atómica como se indica en la Figura 4.1. Esta elección coincide con las observaciones hechas por Hung y cols. (Hung et al. 2002). La grilla de puntos  $k$  utilizada en estos cálculos es la misma que en los cálculos de volumen (15x15) pero en la dirección normal a la superficie se utiliza un único punto  $k$ , por las razones explicadas en la sección 2.3.1.

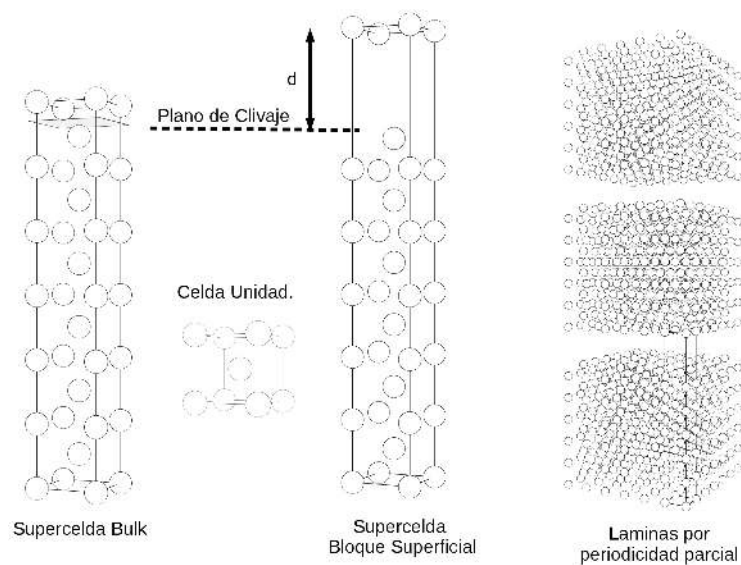


Figura 4.1 - Esquema de la construcción de la supercelda para modelar la superficie de hierro por modelo de láminas y esquema de las láminas por repetición parcial en el caso rígido. En la supercelda de volumen se indica la ubicación del plano de clivaje. En el esquema de las láminas se indica en líneas sólidas la supercelda del bloque superficial.

Los valores de energía del bloque en función de la distancia se utilizan para calcular la energía de adhesión según la ecuación (2.23) y la energía de superficie utilizando la ecuación (2.21), como se muestran en la Figura 4.2. En primera instancia, puede observarse que para una altura de vacío de 8 Å la energía de superficie converge a un valor de  $2.49 \text{ J m}^{-2}$  con una precisión de  $0.01 \text{ J m}^{-2}$ , valor que coincide en buena medida con los datos por Hung y cols (Hung et al. 2002) en condiciones similares. En otras palabras, para alturas de clivaje mayores a 8 Å la energía total del bloque se hace independiente de la separación, significando que no hay interacción entre el bloque superficial y sus imágenes. De aquí en más todos los cálculos de láminas tendrán una

altura de vacío de 8 Å debido a este resultado, a menos que se indique lo contrario.

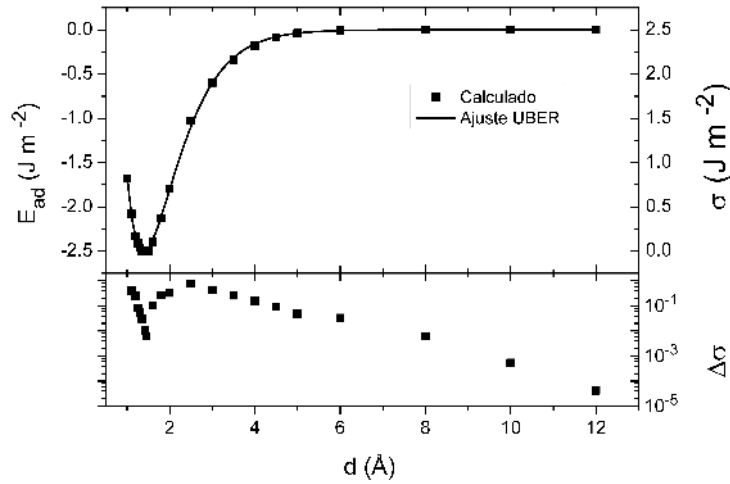


Figura 4.2 - Energía de adhesión de superficie para el bloque de hierro BCC 1x1-100 en función de la separación. La variación de la energía de superficie  $\Delta\sigma$  se calcula como el incremento de la energía de superficie al aumentar la altura de vacío  $d$ .

#### 4.1.2 Número de capas atómicas

Otra variable que debe ser ajustada para determinar el bloque superficial correcto es el mínimo número de capas atómicas necesarias para asegurar una correcta aproximación a las propiedades en volumen en el interior de la lámina. Con el objetivo de resolver este problema se calcula la energía en función del número de capas atómicas. Una supercelda de  $L$  capas atómicas se construye apilando átomos de hierro, repitiendo la secuencia ABAB de la estructura BCC desde  $z=0$  hasta  $z=(L-1)/2$ , en coordenadas fraccionarias, y se utilizó  $4 \leq L \leq 15$ . La altura del vacío se deja fija en 8 Å.

Un criterio primario para la determinación del número mínimo de capas es el de la convergencia de la energía de superficie calculada como hasta aquí, a partir de la ecuación (2.21). Sin embargo, según Boettger (Boettger 1994) esta definición puede divergir con el número de capas. Por otro lado según Fiorentini y Methfessel (Fiorentini & Methfessel 1996) (FM) la energía total del sistema tiende asintóticamente a una dependencia lineal con el número de capas, ecuación (2.22). Si el número de capas es

suficientemente grande, la pendiente de la recta asintótica debe aproximar a la energía por átomo de la celda unidad del material en volumen. A partir de la serie de puntos  $[E_{slab}(L), \dots, E_{slab}(L=15)]$  puede definirse  $\tilde{E}_{bulk}^{FeBCC}(L)$  como la pendiente obtenida de un ajuste lineal a esos datos. Este valor puede utilizarse por un lado para calcular una energía cohesiva del volumen del material según la ecuación (3.1), pero también para la obtención de una energía de superficie convergente  $\sigma^{FM}$  según

$$\sigma_{FeBCC}^{FM} = \frac{1}{2A} (E_{slab} - N \tilde{E}_{bulk}^{FeBCC}) \quad (4.1)$$

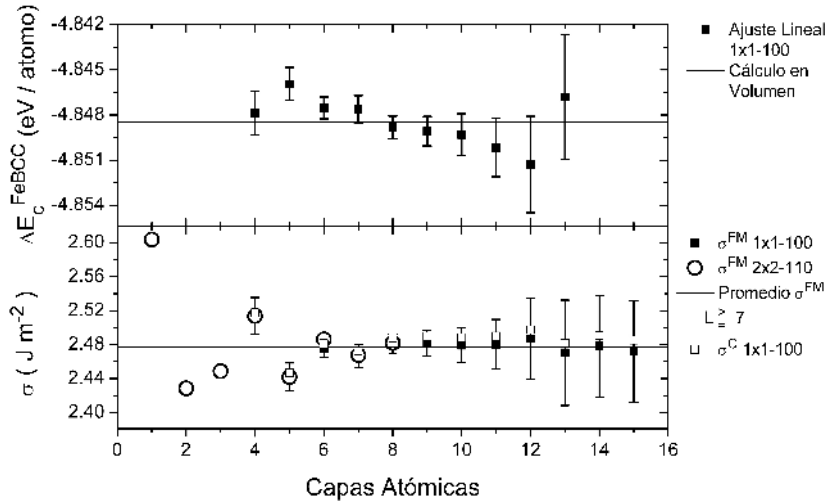


Figura 4.3 - Energía cohesiva y energía de superficie en función del número de capas atómicas en el bloque superficial de FeBCC. Se incluye la energía de superficie clásica obtenida para la supercelda 1x1-100. Los errores mostrados provienen de los ajustes lineales.

Como se observa en la Figura 4.3, el error proveniente del ajuste lineal es mínimo entre 6 y 8 capas atómicas, y se agranda para mayor  $L$  debido a que en ese rango el ajuste se hace con menor cantidad de datos. Aún en estas condiciones, la diferencia en energías cohesivas es del orden de 5 meV en relación con lo obtenido en el cálculo de la celda unidad en volumen, por lo que puede decirse que se están aproximando en buena medida las propiedades del volumen en el interior de la lámina. Las oscilaciones mencionadas generan diferencias del orden de  $0.02 \text{ J m}^{-2}$  en la energía de superficie para

$L \geq 7$ . El valor de la energía de superficie puede tomarse como el promedio entre los valores para  $7 \leq L \leq 15$ ,  $\sigma_{FeBCC} = 2.48 \text{ J m}^{-2}$ , lo cual coincide con el análisis en función de la altura de clivaje. Este resultado es también coincidente con el informado por Blonsky y Kiejna (Błoński & A. Kiejna 2007)

#### 4.1.3 Relajación de la superficie

Sobre el bloque superficial así construido, se dejan relajar las posiciones de todos los átomos utilizando los métodos QN o de CG para llevar las fuerzas por debajo de 0.01 eV /Å. El valor de la energía superficial disminuye a 2.44 J/m<sup>2</sup> luego de las relajaciones atómicas, resultado en perfecto acuerdo con lo informado por Blonsky y Kiejna. Estos autores utilizan argumentos en base a las mediciones de rugosidad de las superficies de hierro con indexaciones varias para decir que la dimensión mínima del bloque superficial debe ser de 10 a 12 capas atómicas, pero si se tienen en cuenta solo los datos de la superficie Fe(100) que ellos informan, no hay mayores beneficios si se toman láminas de más de 8 capas. Dado que el resultado aquí informado es que siete capas son suficientes, es necesario obtener alguna información extra para retener esta decisión, ya que se pretende minimizar el tamaño de la supercelda interfacial que se construirá luego.

#### 4.1.4 Estructura electrónica y propiedades atómicas

Un análisis cualitativo de las propiedades electrónicas del bloque de hierro construido puede otorgar argumentos para retener el modelo de siete capas atómicas. Las LDOS de la Figura 4.4 (a) muestran la evolución de la estructura electrónica de la capa atómica más interna para láminas de entre tres y ocho capas atómicas. En el caso de láminas con un número par de capas atómicas se toma el promedio de las LDOS de las dos capas más internas. Por otro lado la parte (b) de la misma figura muestra la evolución de la capa atómica superficial del hierro en función del mismo parámetro. Se observa que ya con una lámina de seis capas atómicas se obtienen propiedades convergentes tanto en las propiedades de volumen como en la estructura electrónica superficial.

Es posible obtener conclusiones similares al analizar otras propiedades locales de cada

capa atómica como se observa en la Tabla 4.1. Tanto los momentos magnéticos como las cargas de Bader (Tang et al. 2009; Sanville et al. 2007; Henkelman et al. 2006) para la capa atómica más interna convergen al valor correspondiente al del átomo en el volumen para láminas de más de 7 capas atómicas, si bien es verdad que existe una oscilación de  $0.1 \mu_b$  en el caso magnético. Las cargas de Bader en cambio coinciden muy bien con la correspondiente al material en volumen a partir de la sexta capa atómica.

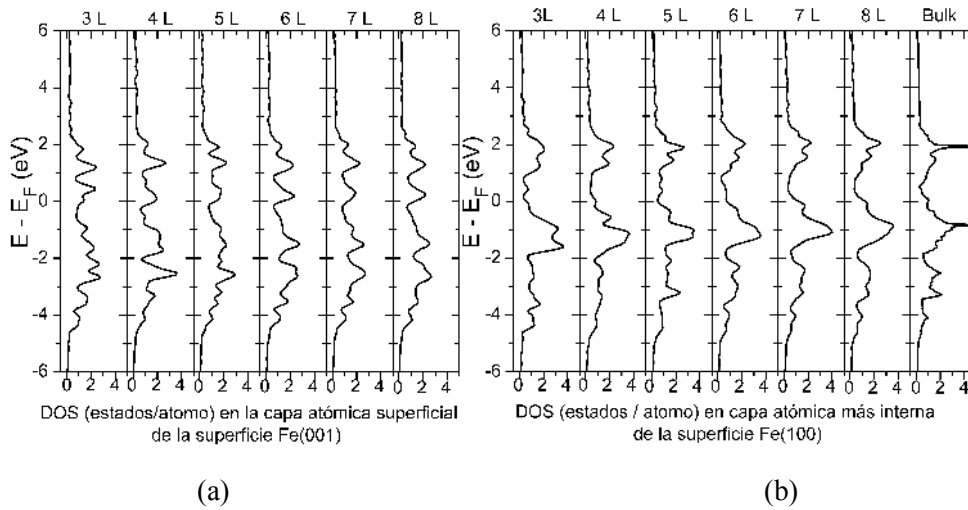


Figura 4.4 - LDOS del hierro BCC en el bloque superficial en función del número de capas atómicas de la supercelda 100-1x1. (a) proyección sobre la capa atómica más interna de cada lámina, (b) proyección sobre la capa atómica superficial de cada lámina.

Con los resultados expuestos hasta aquí, puede verse que efectivamente no resulta de mayor beneficio tomar bloques de más de siete u ocho capas atómicas. Sin embargo, supercelda para modelar la superficie de hierro BCC debe estar orientada para poder construir la interfaz hierro - magnetita con una relación de orientaciones determinada. Por razones que tienen que ver con la coherencia entre los dos materiales y observaciones experimentales que se explicarán en el Capítulo 5, se toman las direcciones  $(110)$  y  $(1\bar{1}0)$  como base del plano  $(001)$  de la supercelda, como se esquematiza en la Figura 4.5. Las dimensiones de un bloque superficial de siete capas en relación al parámetro de red  $a$  son  $2\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a \times 3a$  y se introduce el clivaje después de la última capa atómica. Se denominará a esta supercelda 2x2-110. Tanto el

estudio en función de la altura de vacío  $d$  como del número de capas reproducen las observaciones para la supercelda 1x1-100 como se puede ver en la Figura 4.3.

Tabla 4.1 - Propiedades atómicas del Fe BCC para láminas de entre 3 y 8 capas luego de las relajaciones. M es magnetización en  $\mu_B$ . Qb y Vb son la carga (en electrones) y el volumen de Bader (en  $\text{\AA}^3$ ) respectivamente, para un átomo de hierro en la capa atómica indicada. (F) datos de la superficie rígida. (R) datos de la superficie relajada.

		3L	4L	5L	6L	7L	8L	Bulk
Capa superficial	M	2.95	2.93	2.94	2.97	2.945	2.954	
	Qb	6.93 (F)	6.94 (F)	6.95 (F)	6.93 (F)	6.95 (F)	6.94(F)	
		7.95 (R)	7.91 (R)	7.94 (R)	7.90 (R)	7.96 (R)	7.88 (R)	
	Vb	36.761 (R)	35.528(R)	37.277 (R)	34.94(R)	36.6 (F) 37.11 (R)	35.31 (R)	
Capa más interna	M	2.32	2.43	2.56	2.52	2.30	2.32	2.22
	Qb	7.283 (F)	7.229 (F)	7.20 (F)	7.20 (F )	7.25 (F)	7.25 (F)	8.0
		8.11 (R)	8.08 (R)	7.99 (R)	7.97 (R)	8.01 (R)	8.05 (R)	
	Vb	13.71(R)	13.81	11.71 (R)	11.64 (R)	11.54 (R)	11.69 (R)	11.48

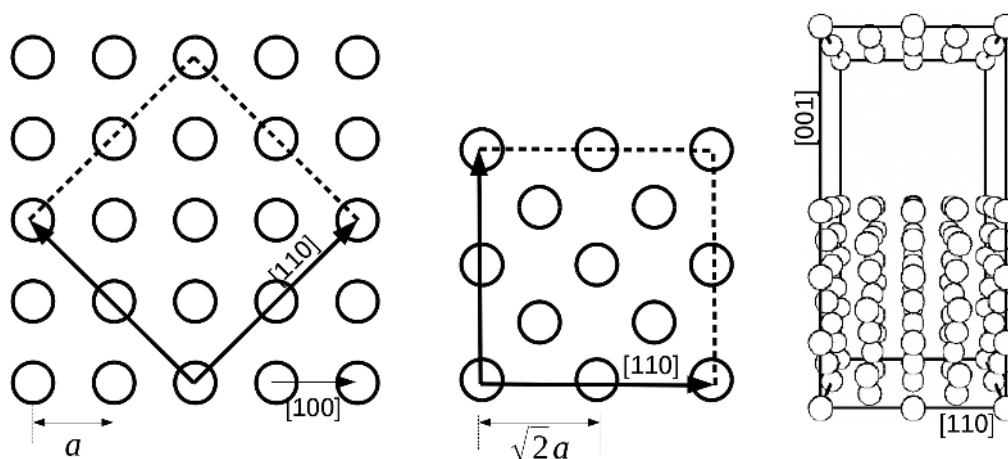


Figura 4.5 - Esquema del plano (001) de la estructura BCC y la orientación de la supercelda elegida para la construcción del bloque superficial. Se muestra también una vista de la supercelda 2x2-110 de 7 capas atómicas resultante del apilamiento de los planos. Los círculos blancos representan las posiciones de los átomos de hierro.  $a$  es el parámetro de red del hierro BCC.

## 4.2 Superficie de Magnetita

El cálculo de la energía de superficie de magnetita supone una complicación extra desde el punto de vista de la composición química de la superficie. Como se dijo en la sección 3.2, la familia de planos (001) puede tener dos composiciones químicas distintas, que los clasifica en  $(001)_A$  y  $(001)_B$ , como se esquematiza en la Figura 3.4.

La separación por clivaje en algún plano (001) de una celda de magnetita en volumen produce dos superficies de distinta composición química, ya que quedan enfrentados los planos  $(001)_A$  y  $(001)_B$ . De hecho, es imposible obtener dos superficies de igual composición química por clivaje de la celda  $Fd\bar{3}m$  en ninguna de las direcciones de indexación baja. Este hecho fue mencionado también por otros autores como Liao y Carter (Liao & Carter 2010). Sin embargo, puede proseguirse haciendo una descomposición de la energía de la supercelda en función de la superficies creadas.

A continuación se presentan los detalles de las consideraciones hechas para los cálculos de energía de superficie, para luego dar los resultados generales en la Tabla 4.2.

### 4.2.1 Energía de fractura

Para empezar este análisis debe tomarse nota de que el clivaje de una celda unidad de magnetita en la dirección (001) produce un bloque con el mismo número de fórmulas unidad que el modelo del volumen de la magnetita, de modo que se obtiene en bloque estequiométrico. Más generalmente, la estequiometría se mantiene siempre que se tenga un número par de capas apiladas respetando la secuencia de apilamiento del material en volumen (ver Figura 3.4 ). Si se supone un bloque formado por clivaje de una supercelda que represente al volumen del material, La energía total de la supercelda puede expresarse como la suma de la energía del material en volumen  $E_{bulk}^{Fe_3O_4}$  mas la suma de los aportes de las superficies libres  $\Sigma_A + \Sigma_B$ , siempre que la altura del vacío sea lo suficientemente grande como para descartar la interacción entre las superficies. A partir de esta descomposición puede definirse la energía de fractura como la energía que debe entregarse al sistema para generar el clivaje. La energía de fractura por unidad de



área debe ser igual a la suma de las energías de superficie,

$$\Phi = \frac{1}{A} (E_{slab} - E_{bulk}^{Fe_3O_4}) = \sigma_A + \sigma_B \quad (4.2)$$

Para aplicar directamente de esta definición, es necesario tener otras consideraciones. Uno de los problemas que surgen es el de la polaridad eléctrica de las superficies creadas. Dadas las características nombradas en la sección 3.2 los planos  $(001)_A$  y  $(001)_B$  tienen respectivamente cargas de valencia  $\pm \delta \rho$  que resultan opuestas, pero al separar los planos quedan descompensadas, produciendo un momento dipolar en el bloque. El mismo puede producir un exceso de energía por polarización que es necesario corregir. Sin embargo, si se agregan capas atómicas en alguno de los extremos del bloque, teniendo el cuidado de respetar la secuencia de apilamiento determinado por el volumen del material, de manera de que ambos extremos del mismo tengan la misma composición química, la polarización puede anularse completamente. Claro está que esta aproximación tiene sus ventajas y desventajas.

#### 4.2.2 Termodinámica de superficies no estequiométricas

Por un lado, además de eliminar los efectos de polarización, el hecho de que las dos superficies sean equivalentes posibilita aislar la energía libre de superficie para la composición química elegida. Sin embargo, el cálculo correcto de tal cantidad debe tener en cuenta que el agregado de una capa atómica rompe la estequiometría del bloque. Para tener en cuenta este efecto, la definición de la energía superficial debe obtenerse a partir de la energía libre de Gibbs de un defecto planar definida en la ecuación (2.30). Suponiendo que se cumplen las condiciones en que la energía libre del bloque se puede aproximar por la energía que resulta del cálculo DFT (Rogal 2006) para un bloque de  $N_{Fe}$  átomos de hierro y  $N_O$  de oxígeno, la energía libre superficial es entonces

$$\sigma = \frac{1}{2A} \left[ E_{slab} - (N_O \mu_O^{Fe_3O_4} + N_{Fe} \mu_{Fe}^{Fe_3O_4}) \right] \quad (4.3)$$

Donde  $\mu_X^{Fe_3O_4}$  (X = O, Fe) son los potenciales químicos de los componentes del bloque

en equilibrio, y  $A$  es el área de la superficie. El factor 2 aparece porque se están generando dos superficies equivalentes.

Los potenciales químicos de los elementos no son dos variables independientes. Si el bloque es el bloque superficial, entonces debe representar el equilibrio entre la superficie y el material en volumen, y los potenciales químicos de los elementos deben cumplir con esta condición de equilibrio. Luego, pueden despejarse en función de la energía libre por átomo del óxido en volumen

$$\frac{3}{7}\mu_{Fe}^{Fe_3O_4} + \frac{4}{7}\mu_O^{Fe_3O_4} = g_{Fe_3O_4} \quad (4.4)$$

donde las fracciones molares corresponden con las fracciones atómicas en la formula unidad de magnetita. Utilizando esta información en la ecuación (4.3) para reducir en función del potencial químico de oxígeno

$$\sigma = \frac{1}{2A} \left[ E_{slab} - N_O \mu_O - N_{Fe} \frac{7}{3} \left( g_{Fe_3O_4} - \frac{4}{7} \mu_O \right) \right];$$

$$\text{redistribuyendo: } \sigma = \frac{1}{2A} \left[ E_{slab} - \left( N_O - \frac{4}{3} N_{Fe} \right) \mu_O - \frac{7}{3} N_{Fe} g_{Fe_3O_4} \right]$$

$$\text{Finalmente definiendo } \Gamma = N_O - \frac{4}{3} N_{Fe}$$

$$\sigma = \frac{1}{2A} \left[ E_{slab} - \Gamma \mu_O - \frac{7}{3} N_{Fe} g_{Fe_3O_4} \right] \quad (4.5)$$

donde  $\Gamma$  se define como la función exceso (Reuter & Scheffler 2001; Reuter & Scheffler 2007), y como se ha dejado dicho en la sección 2.5 la energía libre del óxido puede aproximarse por la energía total calculada para el material en volumen. La función exceso es una medida del corrimiento de la estequiometría en el bloque utilizado para el cálculo. Notar por ejemplo que para un bloque estequiométrico,  $\Gamma = 0$  y  $(7/3)N_{Fe} = N$  con  $N = N_O + N_{Fe}$ , y la definición (4.5) es equivalente a la definición de energía de superficie de la ecuación (2.21). Cuando el bloque superficial no es estequiométrico,  $\Gamma$  puede ser mayor o menor a cero dependiendo de la composición química de la capa atómica extra introducida. Como los átomos de la región

estequiométrica del bloque siempre anulan a la función exceso, el valor de  $\Gamma$  es constante en función del número de capas, y depende solo de la composición química de la capa más externa. En concreto para el bloque cuyas capas externas son  $(001)_A$ , la función exceso es  $\Gamma_A = 8/3$ , mientras que para el bloque de terminación  $(001)_B$ ,  $\Gamma_B = -8/3$ .

El hecho de que la energía de superficie del óxido dependa del potencial químico del oxígeno en el óxido no debe resultar extraño. En efecto, puede deducirse de la regla de las fases de Gibbs (Porter & Easterling 1992 pp 40-41) que en el caso de una superficie de magnetita, con dos componentes se tiene un campo de estabilidad de dos grados de libertad, por ejemplo presión y temperatura, que determinarán en forma unívoca el potencial químico de oxígeno,  $\mu_O(T, p)$ .

Si bien  $\mu_O$  teóricamente podría tomar valores entre todos los números reales, existe un límite por debajo del cual el óxido no puede ser físicamente estable. Este límite se conoce como límite pobre en oxígeno ( O-poor ) y queda definido como el potencial químico por debajo del cual el óxido se descompone en metal puro y gas. Este punto puede definirse cuando el potencial químico del hierro en el volumen del óxido es mayor que el potencial químico en el metal puro,  $\mu_{Fe}^{Fe_3O_4} \geq g_{Fe}^{bulk}$ . Notar en el caso de cumplirse la igualdad, en ese valor de potencial químico de hierro es posible tener en equilibrio termodinámico al óxido y al metal, por lo que el límite O-poor es el relevante en el estudio de la interfaz hierro magnetita y se tomará este valor como referencia. Reemplazando esta desigualdad en la ecuación (4.4) se obtiene el límite O-poor en función de las energías libres por átomo de los materiales en volumen,

$$\mu_O^{Fe_3O_4} \geq \frac{7}{4} \left( g_{Fe_3O_4} - \frac{3}{7} g_{Fe}^{bulk} \right) \quad (4.6)$$

$$\text{redefiniendo } \Delta\mu_O = \mu_O^{Fe_3O_4} - \frac{1}{2} E_{O_2}$$

$$\Delta\mu_O \geq \frac{7}{4} \left[ g_{Fe_3O_4} - \frac{3}{7} g_{Fe}^{bulk} - \frac{4}{7} \left( \frac{1}{2} E_{O_2} \right) \right] = \frac{7}{4} \Delta E_f^{Fe_3O_4}$$

donde  $E_{O_2}$  es la energía total de una molécula de oxígeno. Entonces, en términos de

$\Delta\mu_O$  el potencial químico de oxígeno mínimo para el que tiene sentido plantear una superficie de óxido estable está directamente relacionada con la energía de formación del óxido. Reemplazando entonces en (4.3) se obtiene el valor de la energía de superficie en el límite O-poor,

$$\sigma_{O-poor} = \frac{1}{2A} \left[ E_{slab} - \Gamma \frac{7}{4} \left( g_{Fe_3O_4} - \frac{3}{7} g_{Fe} \right) - \frac{7}{3} N_{Fe} g_{Fe_3O_4} \right] \quad (4.7)$$

En forma similar, existe un potencial químico de oxígeno máximo en el que el óxido es físicamente posible. Este extremo se conoce como límite rico en oxígeno (O-rich). Para calcularlo debe considerarse la condición en la cual el gas condensa sobre el substrato sólido con el que está en equilibrio. Contrariamente al caso O-poor, este límite corresponde al equilibrio del óxido con el gas Oxígeno. Puede definirse aquí como

$$\mu_o \leq \frac{1}{2} E_{O_2}^{tot} \quad (4.8)$$

Por último, utilizando la definición de  $\Delta\mu_{O}^{Fe_3O_4}$  en la ecuación (4.6), puede verse que el rango de validez para este parámetro es

$$\frac{7}{4} \Delta E_f^{Fe_3O_4} \leq \Delta\mu_O^{Fe_3O_4} \leq 0 \quad (4.9)$$

### 4.2.3 Altura de clivaje mínima para el óxido

Para determinar en primera instancia la altura de clivaje mínima para la magnetita, se toman bloques de 11 capas atómicas como el ilustrado en la Figura 4.6. Estos bloques se construyen apilando los planos (001) del óxido respetando la secuencia con la que se apilan en el material en volumen tal como se muestra en la Figura 3.4. En el caso en que la capa superficial tiene composición Fe (planos (001)<sub>A</sub>), el bloque se denomina *Feterm*, mientras que en el otro caso, donde la composición de la capa superficial es FeO<sub>2</sub> (planos (001)<sub>B</sub>), se denomina *FeO<sub>2</sub>term*. La energía del bloque rígido se calcula en función de la altura de clivaje, para luego obtener la energía de superficie en el límite O-poor como se muestra en la Figura 4.7.

Se observa que para una altura de clivaje de más de 8 Å, la energía de superficie queda

determinada con una precisión de  $0.01 \text{ Jm}^{-2}$ . Debe notarse sin embargo que las superficies a ambos lados del bloque son equivalentes, pero no iguales ya que por cuestiones de simetría de la celda unidad de la magnetita la igualdad de ambas superficies se cumple a menos de una traslación, salvo que el número de capas sea un múltiplo entero de las capas atómicas en la celda unidad. De todas formas, la convergencia de la energía de superficie es aceptable. Para descartar posibles efectos de polaridad debido a esta diferencia, se calcularon las energías de los bloques teniendo en cuenta correcciones por momentos dipolares, observando diferencias en energía menores a la tolerancia en energía para la convergencia del ciclo autoconsistente, descartando así cualquier influencia de las polarizaciones.

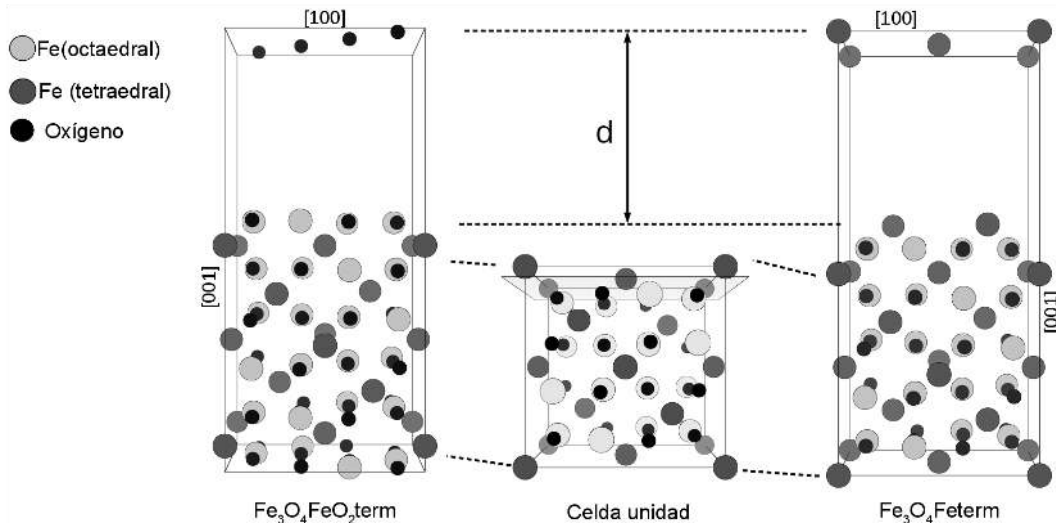


Figura 4.6 - Estructura de los bloques de magnetita contruidos por clivaje de la celda unidad y agregado de capas atómicas hasta obtener la misma composición química en ambos extremos de la supercelda. En línea punteada se marca la zona que ocupa la celda unidad en los bloques. El resto de las capas atómicas fueron agregadas siguiendo la secuencia en el volumen del material.

#### 4.2.4 Número de Capas Atómicas

La energía del bloque  $E_{slab}$  se calcula en función del número de capas para bloques rígidos. Cada bloque se construye en forma similar a lo que se hizo para los bloques del hierro en la sección anterior. Aquí debe tenerse en cuenta que para conservar la composición química de la capa atómica terminal deben apilarse capas de dos en dos, de modo que para cada terminación el número de capas es siempre impar. La información

recolectada se utiliza para calcular  $\sigma_{O-poor}$  que, como se muestra en la Figura 4.8, se mantiene constante con una precisión de  $0.01 \text{ Jm}^{-2}$  para más de ocho capas atómicas. En la Tabla 4.2 se resumen las energías de superficie obtenidas para cada bloque para este cálculo rígido.

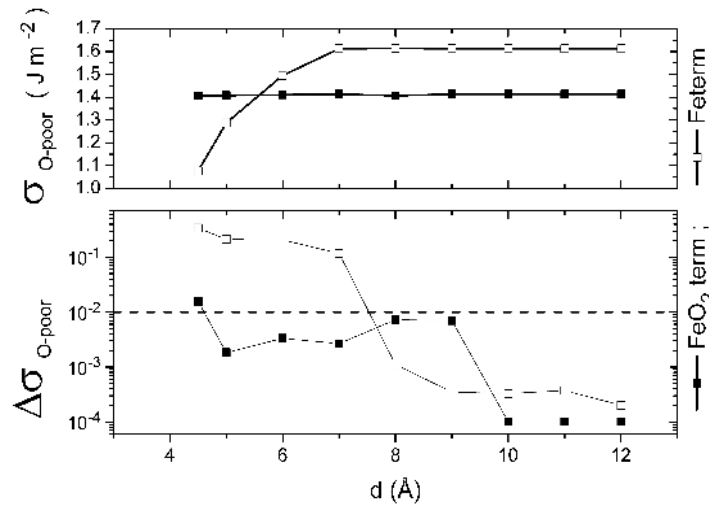


Figura 4.7 - Convergencia de  $\sigma_{O-poor}$  para los bloques de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de la figura. La variación se mide como el módulo del incremento en la energía de superficie al aumentar la altura de clivaje.

La energía de fractura puede entonces calcularse a partir de la suma de las energías de superficie, y es independiente de la estequiometría del material, por lo que no depende tampoco del potencial químico del oxígeno. Los valores obtenidos están en buen acuerdo con los calculados por Pentcheva y cols (Pentcheva et al. 2005) para la superficie rígida. Liao y Carter (Liao & Carter 2010) calculan la energía de fractura de la magnetita por clivaje directo de una celda unidad obteniendo un resultado en buen acuerdo con el informado aquí.

#### 4.2.5 Relajación de las superficies

Luego de las pruebas de convergencia en número de capas y de altura de vacío mostrados en las secciones anteriores, se realiza una optimización completa de las posiciones atómicas de la lámina de once capas con ambas terminaciones. Se utilizan los métodos QN o CG para llevar las fuerzas sobre cada átomo por debajo de  $0.01 \text{ eV} /$

Å. En la etapa de relajaciones se utilizan funciones de ocupación térmicas y luego se calculan las energías totales utilizando el método TBM.

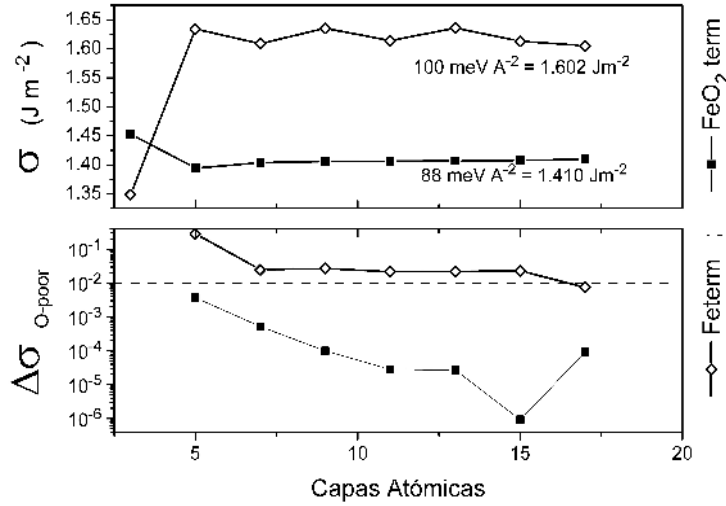


Figura 4.8 - En el panel superior se informa la Energía de Superficie calculada en el límite O-poor para las dos composiciones químicas posibles de la superficie (001) de la magnetita para las superficies rígidas. En el panel inferior se observa la variación de energía de superficie con el agregado de una capa atómica.

En ambas superficies se observan cambios en las posiciones atómicas, lo que se traduce a una ganancia de energía. La energía de superficie  $\sigma_{\text{O-poor}}$  luego de las relajaciones resulta de  $1.099 \text{ J / m}^2$  para la superficie *Feterm* y de  $1.012$  para el caso *FeO<sub>2</sub> term*. Por lo tanto, según la ecuación (4.2) la energía de fractura pasa a ser de  $2.11 \text{ J/m}^2$  luego de las relajaciones. Este valor difiere levemente del obtenido por Liao y Carter (Liao & Carter 2010) de aproximadamente  $1.92 \text{ J/m}^2$ , quizá debido a que estos autores realizaron sus cálculos utilizando un modelo estequiométrico de solo 8 capas atómicas (una celda unidad), y aunque toman en cuenta las correcciones por momentos dipolares esto podría originar alguna diferencia luego de las relajaciones.

Tabla 4.2 - Energías de Superficies y Constitución de Bloques Superficiales.

		$d_{\min}$ (Å)	$L_{\min}$	$\sigma$ (Jm <sup>-2</sup> )		
Fe BCC	Aquí	8.0	7	2.48 <sup>F</sup> ; 2.44 <sup>R</sup>		
	Referencias			2.345 <sup>(1)</sup> ; 2.48 <sup>(2)</sup> F ; 2.47 <sup>(2)</sup> R		
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>				$\sigma_{O-poor}$ (Jm <sup>-2</sup> )	$\Phi$ (Jm <sup>-2</sup> )	
	Aquí	Feterm	8.0	8	1.600 <sup>F</sup> ; 1.099 <sup>R</sup>	3.01 <sup>F</sup>
		FeO <sub>2</sub> term	8.0	8	1.41 <sup>F</sup> ; 1.012 <sup>R</sup>	2.11 <sup>R</sup>
	Referencias	Feterm			1.39 <sup>(4)</sup> F ; 1.05 <sup>(4)</sup> R	3.01 <sup>(3)</sup> F
		FeO <sub>2</sub> term			1.73 <sup>(4)</sup> R	1.92 <sup>(3)</sup> R

#### Referencias

F : Posiciones atómicas fijas, sin relajaciones iónicas. R: Posiciones atómicas relajadas.

(1) (Hung et al. 2002)

(2) (Błoński & a. Kiejna 2007)

(3) (Liao & Carter 2010)

(4) (Pentcheva et al. 2005)

## 4.2.6 Estructura electrónica y propiedades atómicas

Las LDOS por capa atómica se muestran en las Figuras 4.9 y 4.10 para los bloques *Feterm* y *FeO<sub>2</sub>term* respectivamente, siempre tomando bloques superficiales de once capas atómicas luego de las relajaciones en comparación con el óxido en volumen. Para facilitar el análisis se muestran las proyecciones sobre cada capa atómica, tanto en la región interna como en la superficie de las láminas. No se observan diferencias significativas entre las capas internas de cada bloque y el material en volumen. En ambas terminaciones se observa que la superficie fuerza al hierro tetraédrico más externo a aportar una cantidad de estados no nula alrededor de la energía de Fermi, siendo que estos sitios no aportan electrones itinerantes en el material en volumen. Esta observación coincide con lo mencionado por Fonin (Fonin et al. 2005), que calcula el bloque *FeO<sub>2</sub>term* con y sin relajaciones.

Como última validación del modelo, se verifica la carga de Bader y el volumen de Bader para los átomos de los bloques superficiales de once capas atómicas con cada terminación luego de las relajaciones. Puede verse en la Tabla 4.3 que los átomos más



internos de cada especie (capa atómica 6) poseen propiedades coincidentes con las propiedades del material en volumen.

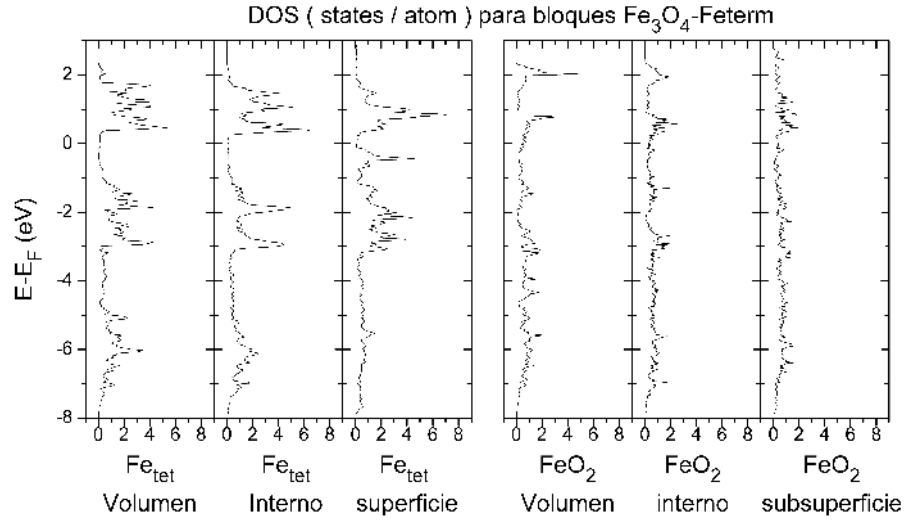


Figura 4.9 - LDOS para las capas atómicas de *Feterm* para el bloque de cinco bicapas luego de las relajaciones en comparación con el volumen. Se indica la composición química de cada capa.

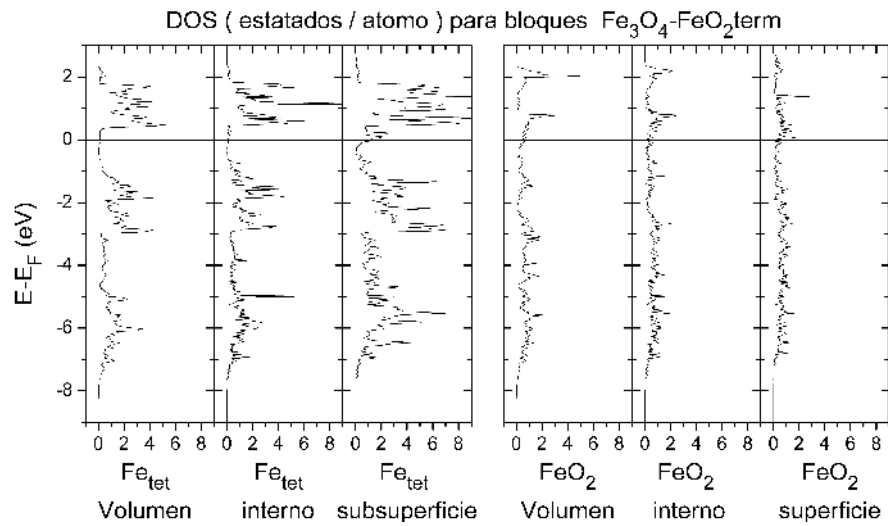


Figura 4.10 - LDOS para las capas atómicas de *FeO2term* para el bloque de cinco bicapas luego de las relajaciones en comparación con el volumen. Se indica la composición química de cada capa.

Tabla 4.3 - Propiedades atómicas del bloque superficial de magnetita para cada terminación. Q es carga de Bader, V es volumen de Bader. Valores para el Bulk: Fe<sub>tetra</sub> Q=6.32 V=9.32 ; Fe<sub>octa</sub> Q=6.40 V= 8.06; Oxígeno Q=7.22 , V= 12.15. La numeración de la capa atómica corresponde con 1 para la capa superficial y 6 para la capa más interna. [Q] = electrones, [V] Å<sup>3</sup>.

Especie	Capa atómica					
	1	2	3	4	5	6
<b>Feterm</b>						
Fe <sub>tetra</sub>	Q=6.79 V=32.96		Q=6.38 V=9.95		Q=6.30 V=9.13	
O		Q=7.1956 V=34.18		Q=7.22 V=12.17		Q=7.22 V= 12.15
Fe <sub>octa</sub>		Q=6.37 V=16.51		Q=6.51 V= 8.21		Q=6.38 V=7.81
<b>FeO2term</b>						
Fe <sub>octa</sub>	Q=6.26 V=19.32		q=6.29 V 7.6		Q=6.39 V=7.99	
O	Q=7.16 V=34.24		Q=7.26 V=12.20		Q=7.23 V=12.26	
Fe <sub>tetra</sub>		Q=6.29 V=10.89		q=6.29 v=9.01		Q=6.29 V=9.07

#### 4.2.7 Estabilidad relativa de las superficies

La estabilidad termodinámica de la superficie sobre todo en el rango de potenciales químicos de oxígeno para ambas terminaciones es de interés debido al impacto de estas variables sobre las propiedades de interaz que se calcularán más tarde. Utilizando los conceptos de la sección 4.2.2 en la Figura 4.11 se grafica la energía de superficie según la ecuación (4.5) en función del  $\Delta\mu_{\text{O}}$  que definió en la ecuación (4.6). El valor de  $E_{\text{O}_2}$  se calculó en VASP posicionando una molécula de oxígeno en una caja suficientemente grande, considerando polarización de spin y relajando las posiciones atómicas.

La superficie *FeO<sub>2</sub>term* resulta ser la más estable en todo el rango de potenciales químicos posibles aún cuando en el límite O-poor luego de las relajaciones compite con la superficie *Feterm*. Este resultado coincide con lo informado por Pentcheva y cols (Pentcheva et al. 2005), quienes consideraron esta terminación entre un número de candidatos para la estructura de la superficie (001) de la magnetita. Debe notarse que dichos autores no consideraron la superficie *Feterm* relajada.

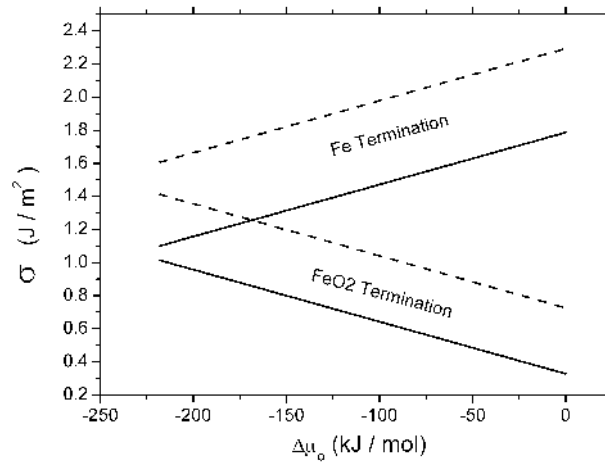


Figura 4.11 - Energía de superficie en función del potencial químico de la fase gaseosa en contacto con las superficies *Feterm* y *FeO<sub>2</sub>term*. Las líneas punteadas corresponden con las superficies rígidas mientras que las líneas sólidas son para las superficies relajadas. Las líneas verticales indican los límites O-poor (izquierda) y O-rich (derecha).



## Capítulo 5: Interfaces hierro / magnetita

El estudio de las propiedades interfaciales del sistema hierro BCC / Magnetita es el objetivo principal de este trabajo. Por lo tanto, es en este capítulo y en el siguiente donde se presentan los resultados más relevantes. Se utilizan los resultados de los estudios de convergencia de los bloques superficiales para la construcción de las superceldas del modelo de interfaz.

Los parámetros de cálculo se mantienen respecto de los cálculos de superficies. Las operaciones algebraicas entre densidades de carga (ecuación (2.14)) y la visualización de campos escalares se realizan con el programa VESTA desarrollado por Moma e Izumi (Momma & Izumi 2008).

En este capítulo se llevan a cabo cálculos de energía de adhesión en función de la separación interfacial, fijando el apilamiento entre bloques e incrementando la separación entre ellos en la dirección normal a la interfaz. Las energías totales se analizan en términos de UBER con el objetivo de obtener el conjunto de variables posicionales que definen el equilibrio en un modelo rígido. Luego se corrige esta aproximación para tener en cuenta la relajación de las posiciones atómicas en las capas más cercanas a la interfaz. Se realizan estudios de estructura electrónica que permiten definir los átomos intervinientes en la unión interfacial y el tipo de unión entre ambos cristales.

Como se dijo anteriormente, cuando se realizan cálculos DFT con hierro y sus óxidos se debe ser cuidadoso con los errores sistemáticos que comete GGA en la correlación electrónica. Sin embargo aquí se eligió una vez más permanecer dentro del marco de GGA-PBE puesto que las propiedades generales de los materiales en cuestión pueden reproducirse en forma aceptable, al tiempo que podría retomarse el efecto de las correcciones correspondientes en estudios posteriores, sobre todo por las implicancias en la estructura electrónica.

## 5.1 Estructura interfacial

Para la construcción de las interfaces, deben determinarse cada uno de los grados de libertad descriptos en el apartado 2.4. En el caso especial del sistema hierro / magnetita, Davenport y cols. (Toney et al. 1997; Davenport et al. 2000) obtuvieron experimentalmente que una de las relaciones de orientación más frecuentes entre el substrato metálico y una capa de óxido superficial crecida en medio acuoso es

$$[100](001)_{Fe} \parallel [110](001)_{Fe_3O_4} \quad (5.1)$$

Estas relaciones se justifican en el hecho de que en la dirección (110) del Fe(BCC) las distancias interatómicas son casi iguales que en la dirección (100) del óxido. La distancia de separación interfacial no puede medirse experimentalmente, pero es posible pensar en un modelo atomístico que, tras cálculos de energía total, permita resolver esta variable. La misma dependerá también del apilamiento entre el metal y el óxido.

Para lograr una aproximación al problema de la distancia interfacial de equilibrio se elije el modelo del sándwich introducido en la Figura 2.6. Las razones tienen que ver con la compacidad de la supercelda, que facilita la convergencia de la expansión en ondas planas de la función de onda. La Figura 5.1 muestra una supercelda con los bloques que representan los materiales a cada lado de la interfaz dispuestos en forma de sándwich, formando dos interfaces equivalentes y con las orientaciones de la ecuación (5.1). A raíz de los cálculos mostrados en el Capítulo 4, se toma un bloque de 11 capas atómicas para modelar el óxido, dispuestas en la región central de la supercelda. Esta cantidad de capas atómicas asegura que se incluya una celda unitaria (de ocho capas) y que ambas superficies del óxido presenten la misma composición química, para que las interfaces creadas sean equivalentes. Por otro lado, un total de 7 capas atómicas constituyen el bloque superficial de hierro BCC. La cantidad de capas en cada bloque asegura que en el interior de los mismos se aproximan correctamente las propiedades del material en volumen. Dichos bloques superficiales se disponen de manera tal que por condiciones de contorno periódicas se incluyan dos interfaces en la supercelda, al tiempo que se cumple con las relaciones de orientación.

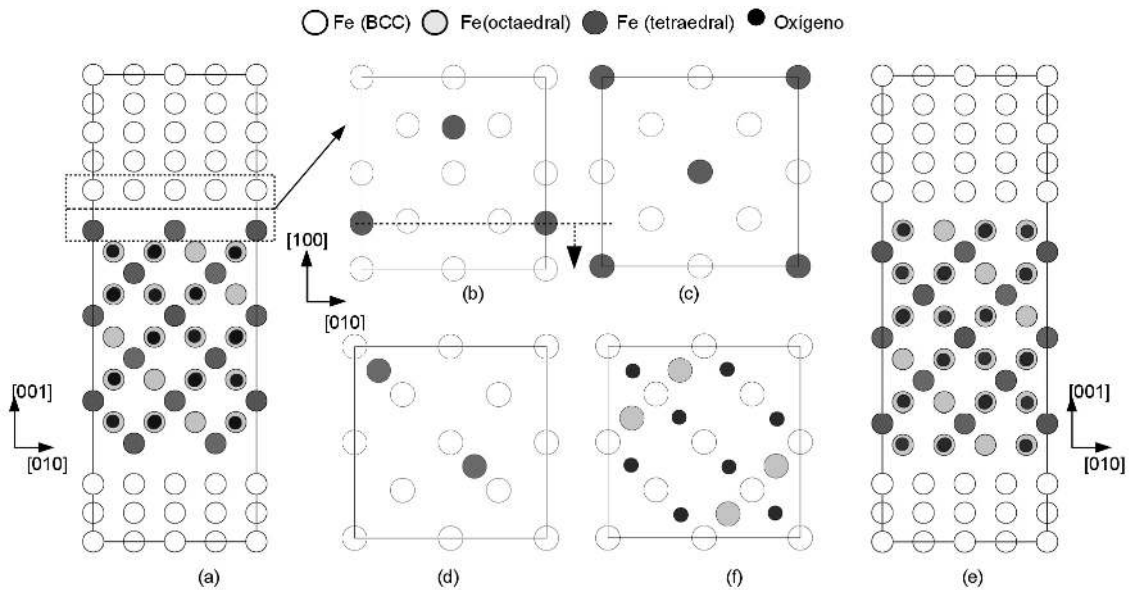


Figura 5.1 - Esquema del modelo de interfaz. (a) Supercelda Feterm. (b -d ) vistas de los planos adyacentes a la interfaz en configuración hollow, top, y bridge respectivamente. (e) supercelda FeO<sub>2</sub>term. (f) Vista de los planos adyacentes a la interfaz para la terminación FeO<sub>2</sub>term. Las direcciones de referencia corresponden al cristal del óxido.

Debe recordarse aquí que, como se explicó en el apartado 2.4, la energía involucrada en el clivaje de una interfaz real siempre será mayor al trabajo de separación debido a las deformaciones plásticas. Por otro lado, según los resultados de la Tabla 4.2, las relajaciones en el bloque superficial del óxido producen efectos importantes que podrían ser considerables también en las interfaces. Teniendo en cuenta estos factores, se toma la decisión de realizar estos cálculos utilizando un modelo rígido como primera aproximación, y luego tomar las relajaciones atómicas como corrección a este primer modelo, reajustando la distancia interfacial de equilibrio.

Para lograr la coherencia entre los bloques y así cumplir las condiciones periódicas en el plano de la interfaz, se introduce una compresión de 4,3% en las direcciones [100] y [010] del óxido. El criterio para tomar esta aproximación tiene que ver con que se cree que el óxido crecerá sobre el metal y en principio es razonable aproximar el parámetro de red de este último como el válido en la región interfacial. A su vez, esta aproximación está en acuerdo con el principio de Pilling-Bedword (Bedworth & Pilling

1923), que se enuncia en función de la diferencia de volúmenes específicos entre el óxido y el metal a partir del cual se forma. Se refiere a esta diferencia a través del cociente de Pilling-Bedworth (CPB) que se calcula dividiendo el volumen del óxido por el volumen del metal. Si el CPB es mayor a 1, se espera que el óxido experimente una compresión. Para el sistema de interés, el CPB es de 2.15, lo cual es compatible con la presunción de compresión en el plano de la interfaz.

Por otro lado, dado que los planos (001) del óxido se alternan con distintas composiciones como se explicó anteriormente, puede elegirse una u otra terminación en contacto con el metal. Cada supercelda recibe la denominación del bloque superficial de óxido utilizado. Así, se tienen los sistemas interfaciales *Feterm* y *FeO<sub>2</sub>term* según la terminación del bloque del óxido. A su vez se consideran tres tipos de apilamientos en el modelo *Feterm*. Para el apilamiento en hueco ó *hollow* esquematizado en la Figura 5.1 b, los hierros de la capa superficial del óxido se ubican inmediatamente sobre los sitios octaédricos de la capa superficial del metal, a una distancia *d* de los mismos. En el apilamiento encimado ó *top* mostrado en la Figura 5.1(c) los hierros de la capa superficial del óxido se ubican inmediatamente sobre los hierros de la capa superficial del metal, a una distancia *d* de los mismos. Por último, el apilamiento en puente o *bridge* de la Figura 5.1(d), corresponde al caso en el que el hierro tetraédrico de la superficie del óxido se posiciona sobre el punto medio del segmento [100] del hierro bcc que une a dos hierros superficiales. Se observa que los apilamientos en la interfaz *Feterm* pueden generarse a partir de corrimientos del bloque de óxido a partir de la posición *Hollow* y a lo largo de las direcciones [100] y [110]. La distancia interfacial se mide en las interfaces rígidas como la distancia entre los planos inmediatos adyacentes a la interfaz. A partir de aquí, se nombrará a cada interfaz utilizando la sigla del bloque superficial del óxido según su terminación junto con la denominación del apilamiento entre el óxido y el metal. Así, se tienen las interfaces *Feterm-Hollow*, *Feterm-top* y *Feterm-Bridge*, y por otro lado la interfaz *FeO<sub>2</sub>term*.

Como ha quedado demostrado en el Capítulo 3 el estado fundamental del hierro bcc (FeBCC) y el de la magnetita poseen un momento magnético total no nulo, por lo que el acople magnético entre los bloques adyacentes a la interfaz debe ser tenido en cuenta.



Para ello, debe observarse que los posibles acoples entre los bloques son los que se esquematizan en la Figura 5.2. Teniendo en cuenta el momento magnético de las capas atómicas terminales de cada material, es posible tener los acoples FM, antiferromagnético I (AFMI) con ambos momentos positivos (salientes) respecto a la superficie del material, o bien antiferromagnético II (AFMII) con ambos momentos magnéticos negativos (entrantes) respecto a dicha superficie.

Utilizando el modelo del sándwich, solo es posible explorar la configuración FM o bien la configuración mixta AFM I/II. Para identificar las diferencias de energía entre estas configuraciones, es necesario utilizar un cálculo auxiliar utilizando el modelo de láminas con la terminación correspondiente a cada caso. Debe notarse que si bien los modelos del sándwich y de láminas pueden construirse con un número de átomos similar, la supercelda del último es en realidad mucho más grande para la misma distancia interfacial debido a la inclusión del vacío. Dado que el software utilizado representa las funciones de onda en expansiones de ondas planas, la representación de este espacio vacío requiere un esfuerzo de cálculo mucho mayor.

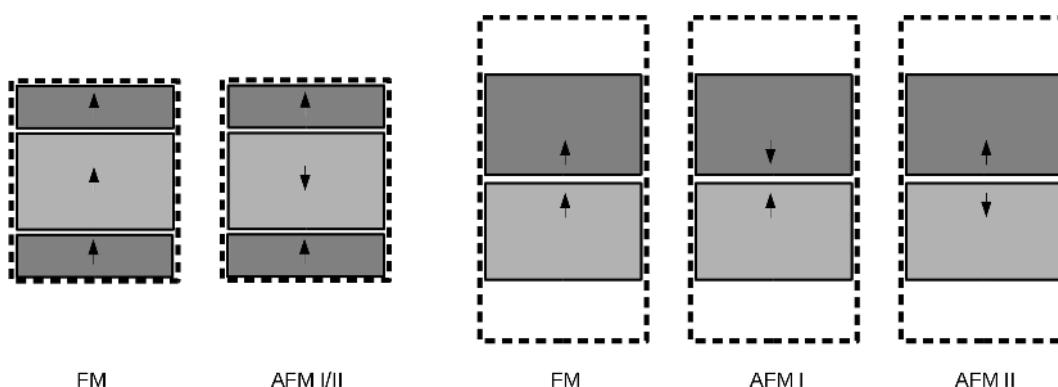


Figura 5.2 - Acoplamiento magnético entre capas atómicas adyacentes a la interfaz. Área con sombra oscura: metal. Área con sombra clara: óxido. Las flechas indican la orientación del momento magnético de la capa atómica superficial de cada bloque.

## 5.2 Energía de adhesión

Una cantidad fundamental para la comprensión de las propiedades mecánicas de una

interfaz es el trabajo de separación ideal, como se explicó en la sección 2.4. Un valor preciso de esta cantidad puede obtenerse a través del ajuste de los datos de energía de adhesión  $E_{ad}$  del sistema en función de la distancia de separación interfacial. Especializando la definición de la ecuación (2.23) a los casos aquí estudiados se tiene que

$$E_{ad}^{term}(d) = \frac{1}{A_{int}} \left[ E_{int}^{term}(d) - (E_{slab, Fe} + E_{slab, Fe_3O_4}^{term}) \right] \quad (5.2)$$

donde  $E_{slab, X}$  es la energía total de los bloques superficiales de cada constituyente de la interfaz. La separación interfacial es  $d$  y  $E_{int}^{term}$  es la energía de la supercelda interfacial cuyo supraíndice *term* indica los distintos casos de terminación del óxido y apilamiento relativo.

Estos resultados se ajustan luego utilizando el modelo UBER de la ecuación (2.25), que al especializar para los casos tratados aquí se transcribe

$$E_{ad}^{term}(d) = -W_{sep}^{term} \left( 1 + \frac{d - d_0^{term}}{\hat{\delta}^{term}} \right) \exp \left( -\frac{d - d_0^{term}}{\hat{\delta}^{term}} \right) \quad (5.3)$$

Como resultado del ajuste UBER se obtienen el trabajo de separación ideal  $W_{sep}$ , la distancia interfacial de equilibrio  $d_0$  y el factor de escala  $\hat{\delta}$ .

### 5.2.1 Interfaces rígidas

Se realiza entonces en primera instancia un cálculo de energía total en función de la separación interfacial utilizando el modelo del sándwich rígido, para las configuraciones *Feterm* con apilamiento *hollow*, *top* y *bridge* y para *FeO<sub>2</sub>term*, utilizando el acople FM. Se calcula la energía de adhesión utilizando la referencia de las superficies rígidas, y se ajustan los datos al modelo UBER como se muestra en la Error: Reference source not found. La configuración más ligada en la aproximación rígida resulta ser la *Feterm-hollow*, con un trabajo de separación de 1.93 J m<sup>-2</sup> y una distancia interfacial de equilibrio de 1.3 Å. como se resume en la Tabla 5.1. Este valor está en buen acuerdo con el valor de 2 J m<sup>-2</sup> informado por Nilsonthi y cols. (Nilsonthi et al. 2013). Como se

dijo en el Capítulo Materiales En Superficie se han informado energías de fractura para la magnetita mayores a  $3 \text{ J m}^{-2}$  a partir de cálculos DFT (Liao & Carter 2010). Una comparación con los valores aquí obtenidos indica que el óxido es más resistente que la interfaz. De acuerdo a Evans (Evans 1988) una sollicitación de compresión en la interfaz metal / óxido con esta relación de energías de fractura entre el óxido y la interfaz podría causar el ampollado de la capa de óxido. En ese modo de falla una fisura interfacial crece hasta que el óxido se astilla, dejando desprotegida una parte de la superficie metálica.

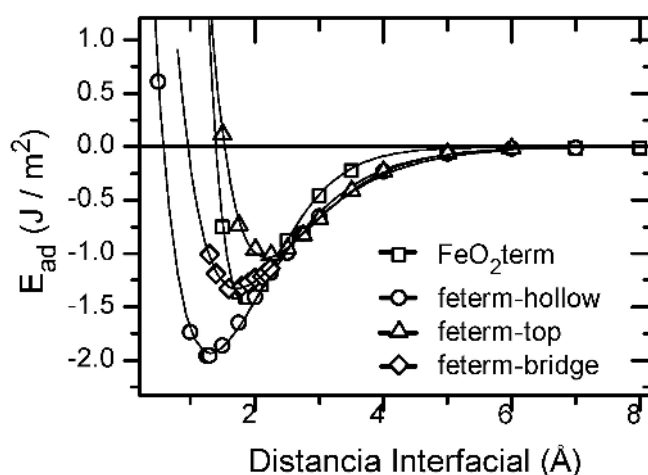


Figura 5.3 - Curvas de energía adhesiva en función de la separación interfacial para las interfaces rígidas calculadas. Los símbolos corresponden a los cálculos, las líneas sólidas corresponden al modelo UBER (ecuación (2.25)).

Tomando las distancias de equilibrio para cada configuración, se calcularon las energías adhesivas para las configuración AFMI/II de la Figura 5.2, conservando el modelo del sándwich. Las diferencias observadas son menores a  $0.07 \text{ J/m}^2$  por lo que no son suficientes para alterar el orden de adhesividad de las interfaces, como se muestra en la Tabla 5.1. Sin embargo, la configuración mixta AFMI/II podría estar originando alguna compensación entre ambas interfaces de manera que el aporte total sea pequeño. Para asegurar que no ocurre tal cosa, se construyen los modelos de láminas con los cuales se calculan las energías con los acoples AFMI y AFMII por

separado. De esta manera, es posible detectar cualquier posible asimetría de la orientación magnética respecto de la superficie de cada bloque. Al mismo tiempo, es posible ver que ambos modelos son equivalentes, ya que las curvas de energía adhesiva de cada modelo quedan superpuestas como se aprecia en la Figura 5.4 para los casos *Feterm-hollow* y *Feterm-top*. Luego, las energías para los acoples AFMI y AFMII se calculan para las distancias interfaciales de equilibrio, mostrándose en la Tabla 5.1 que nuevamente las diferencias son despreciables, en el sentido de que no se altera el orden de adhesividades. Se entiende entonces que no se está incurriendo en errores apreciables al utilizar el modelo del sándwich en la configuración FM para evaluar la adhesión de la interfaz en todas las terminaciones consideradas.

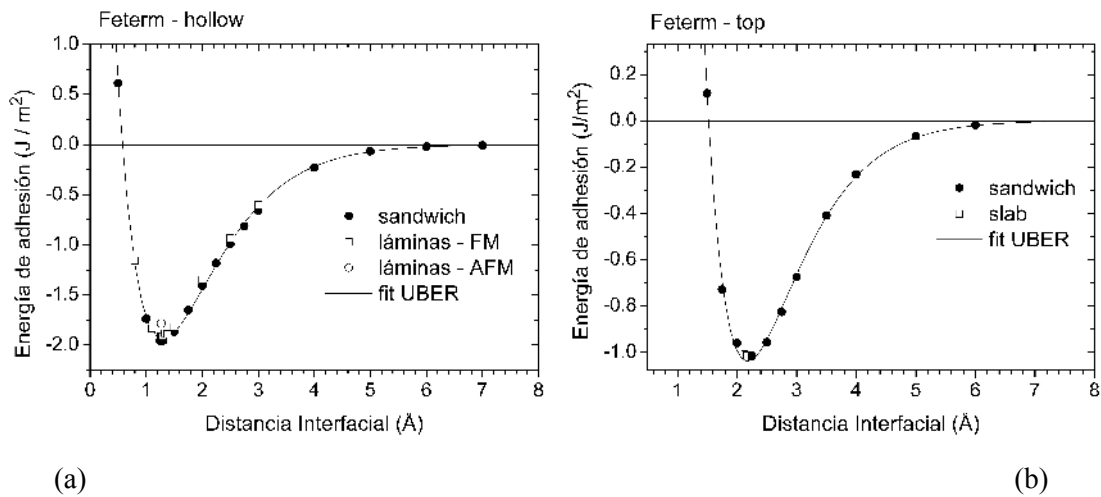


Figura 5.4 - Equivalencia del cálculo de energía de adhesión para los modelos de láminas y del sándwich. (a) *Feterm-hollow*. (b) *Feterm-top*.

## 5.2.2 Corrección por relajación iónica.

A partir de los resultados para las interfaces rígidas de la sección anterior, se utilizaron las geometrías de los puntos calculados alrededor de la separación interfacial de equilibrio para cada caso como punto de partida para obtener la separación y energías de equilibrio de las interfaces relajadas. Se preserva el modelo de sándwich para los cálculos de optimización de las posiciones atómicas. Las relajaciones se realizan utilizando el algoritmo QN o bien el de CG, hasta lograr que las fuerzas atómicas se

reduzcan hasta  $0.01 \text{ eV/\AA}$ , y utilizando las ocupaciones parciales según el método de MPax. Luego se calculan las energías totales de las estructuras optimizadas utilizando el método TMB.

En base a los resultados de las propiedades de los bloques superficiales, en las relajaciones se mantienen rígidas las tres capas más internas del bloque de hierro y las cuatro capas más internas del bloque del óxido para conservar las propiedades del volumen de cada material. El resto de las capas atómicas se dejan relajar sin más restricciones. Debe notarse entonces que se define la región de la supercelda que representa al material rígido en las capas atómicas que quedan fijas, mientras que las capas atómicas más próximas a la interfaz son las que van a absorber toda la influencia de la misma, definiendo la zona interfacial que se había definido en la sección Modelado computacional. La energía de adhesión de cada estructura luego de las relajaciones se calcula utilizando la energía total de los bloques superficiales relajados para la energía a separación infinita en la ecuación (2.23).

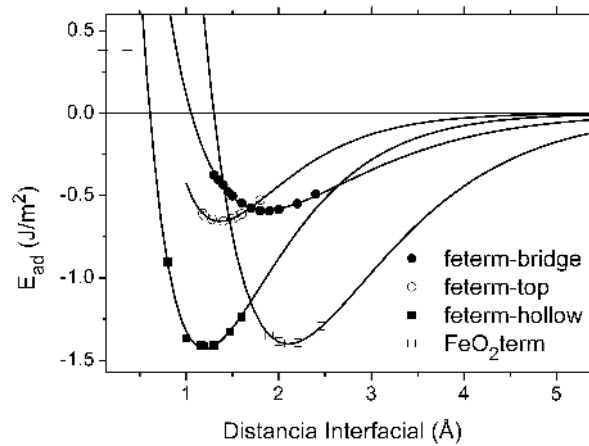


Figura 5.5 - Curvas de energía adhesiva en función de la separación interfacial para las interfaces relajadas. Los símbolos corresponden a los cálculos, las líneas sólidas corresponden al modelo UBER (ecuación (2.25))

Todas las interfaces sufren redistribución atómica. En general las capas atómicas del metal adyacentes a la interfaz adquieren cierta rugosidad, por lo que es necesario redefinir la distancia interfacial en función de la distancia entre las capas atómicas de

cada componente de la interfaz que conservan las propiedades de los materiales en volumen, a los que se llama planos de medida. Se escoge como plano de medida las capas más internas de cada bloque, de manera que el espaciado interfacial se define como

$$d = d_r - \left( P_{Ox} d_{Ox}^{[001]} + P_{FeBCC} d_{FeBCC}^{[001]} \right) \quad (5.4)$$

donde  $d_r$  es la distancia entre los planos de medida,  $P_{Ox, FeBCC}$  es la cantidad de planos en el bloque correspondiente desde el plano de medida hasta la interfaz, y  $d_{Ox, FeBCC}$  es la distancia interplanar de cada material en volumen en la dirección  $[001]$ .

En el caso de la interfaz  $FeO_{2term}$ , son los oxígenos superficiales los que se mueven hacia el metal. Al mismo tiempo, se aprecia una distorsión lateral con forma ondulada en las mismas filas de oxígeno, que se acercan a las hileras de hierro octaédrico. Una distorsión similar fue observada por otros autores en la superficie libre más estable del óxido (Pentcheva et al. 2005).

Por otra parte, las interfaces  $Feterm$  también ganan rugosidad en las primeras capas atómicas del óxido y del metal. En particular en la interfaz  $Feterm-Hollow$  se observa que los oxígenos de la capa subsuperficial tienden a moverse hacia la interfaz.

Como se dijo anteriormente, para las interfaces relajadas la energía de adhesión debe medirse con respecto a las superficies relajadas, tal y como se calcularon las correcciones por relajaciones de las energías de superficie en la sección 4.2.5. Los trabajos de separación luego de las relajaciones son del mismo orden de magnitud que aquellos obtenidos en el caso rígido, como se observa en la Tabla 5.1. Sin embargo, han ocurrido algunos cambios considerables. En primer lugar, el trabajo de separación de la interfaz  $Feterm-hollow$  se ve reducido hasta  $1.44 \text{ J/m}^2$  mientras que en el caso  $FeO_{2term}$  se ve levemente reducido a  $1.40 \text{ J/m}^2$ . Las distancias interfaciales de equilibrio en estos dos casos se ven levemente modificadas.

Si bien la interfaz  $Feterm-hollow$  sigue siendo la más ligada entre los casos reportados, los casos  $Feterm-bridge$  y  $Feterm-top$  se ven afectados en gran medida por las relajaciones atómicas. En particular en el caso top disminuye la distancia interfacial de

equilibrio de 2.2 a 1.4 Å, y disminuye el trabajo de separación de 1 a 0.65 J/m<sup>2</sup>. En el caso Bridge, la distancia interfacial de equilibrio aumenta de 1.7 a 1.86 Å y el trabajo de separación disminuye de 1.25 a 0.59 J/m<sup>2</sup>. La primera observación que se desprende de estos números es que el orden de ligadura entre estas estructuras se invierte, ya que la interfaz bridge pasa a ser la menos adhesiva luego de las relajaciones.

Observando la forma de las curvas de adhesión de la Figura 5.5 pueden distinguirse otras anomalías en la curva correspondiente a la estructura Bridge. En primer lugar, la curva es mucho más abierta que las otras, lo cual queda cuantificado por el valor del parámetro de escala  $\hat{\delta}$ , que en este caso aumenta levemente de 0.76 a 0.8, mientras que en *hollow* y *top* disminuye, de 0.72 a 0.59 y de 0.65 a 0.54, respectivamente. Estas características anómalas de la curva de energía de adhesión en Bridge se retomarán en la sección 6.2.

Tabla 5.1 - Resultados de ajustar UBER para los datos de energía adhesiva y energía libre de las interfaces.

Sistema	d <sub>o</sub> (Å)	$\hat{\delta}$ (Å)	W <sub>sep</sub> (J m <sup>-2</sup> )				
			Sándwich*		Slab*		
			FM	AFMI/II	FM	AFMI	AFMII
Feterm - hollow	1.3 <sup>F</sup>	0.72 <sup>F</sup>	1.93 <sup>F</sup>	1.88	1.97	1.84	1.62
	1.2 <sup>R</sup>	0.59 <sup>R</sup>	1.44 <sup>R</sup>				
Feterm - top	2.2 <sup>F</sup>	0.65 <sup>F</sup>	1.04 <sup>F</sup>	0.98 <sup>F</sup>	1.01 <sup>F</sup>	0.78 <sup>F</sup>	0.99 <sup>F</sup>
	1.4 <sup>R</sup>	0.54 <sup>R</sup>	0.65 <sup>R</sup>				
Feterm – bridge	1.7 <sup>F</sup>	0.76 <sup>F</sup>	1.25 <sup>F</sup>				
	1.86 <sup>R</sup>	0.8 <sup>R</sup>	0.59 <sup>R</sup>				
FeO <sub>2</sub> term	1.9 <sup>F</sup>	0.47 <sup>F</sup>	1.41 <sup>F</sup>	1.41 <sup>F</sup>	1.39 <sup>F</sup>	1.39 <sup>F</sup>	
	2.11 <sup>R</sup>	0.8 <sup>R</sup>	1.40 <sup>R</sup>				

\* Estos valores corresponden al resultado del ajuste UBER.

• Estos valores corresponden al valor de un cálculo de un único punto.

<sup>F</sup> Valores para el cálculo de modelos rígidos

<sup>R</sup> Valores para el cálculo del modelo relajado.

## 5.3 Análisis de la estructura electrónica

### 5.3.1 Función de Localización Electrónica

Con el objetivo de entender los resultados de adhesión en términos de las características de los enlaces químicos involucrados, la ELF (Silvi & Savin 1994; Becke & Edgecombe 1990) fue calculada a partir de los resultados para los diferentes modelos de interfaz. La ELF definida en la ecuación (2.15) es una medida de la densidad de probabilidad de pares del sistema en relación a la de un gas de electrones, renormalizada para estar confinada en el intervalo  $[0,1]$ . De esta manera, en la región donde ELF es cercana a 1 la densidad electrónica posee características de un enlace covalente. Por el otro lado, en las regiones donde ELF es cercana a 0.5 la densidad electrónica tiene características de un gas de electrones presentando entonces un comportamiento metálico. Por último, cuando ELF es cercana a 0 se tiene baja probabilidad de encontrar pares de electrones.

Desde luego la ELF es una función escalar de los puntos de la supercelda, pero es posible adoptar un código de colores para los valores de ELF de manera de poder realizar vistas de esta función en los planos de interés de la estructura. Se adopta entonces una escala donde por conveniencia el azul representa al cero y el rojo al uno, con el verde representando el 0.5. Se eligen las isolíneas para dividir el rango de la ELF en diez intervalos de igual tamaño.

La Figura 5.6 muestra los mapas de ELF para la interfaz *Feterm-hollow*. tres cortes paralelos y consecutivos de los planos (110) se han elegido para mostrar la ELF. El corte (110)<sub>A</sub> incluye una línea de oxígenos de la capa atómica sub superficial del óxido la cual interactúa con la capa atómica terminal del metal, sin interposición de más átomos. El corte (110)<sub>B</sub> se elige de manera de incluir una hilera de hierros tetraédricos de la capa atómica terminal del óxido, posicionados justo debajo de los sitios octaédricos del metal. Por último, el corte (110)<sub>C</sub> se elige en forma similar al corte B, pero en este caso el contacto se produce entre los átomos octaédricos del óxido y los sitios octaédricos del metal. Se observa que el gas de electrones (zona verde) del bloque de hierro BCC se



extiende hacia la sub superficie del óxido, no solo incorporando la capa terminal de hierros del óxido sino también creando un enlace con los hierros que se ubican en la capa atómica inmediatamente debajo. Esta observación induce a pensar que este enlace metálico entre los hierros del metal y los hierros tetraédricos del óxido es responsable de las principales propiedades de la interfaz.

Como puede verse en la Error: Reference source not found la interfaz *Feterm-top* presenta un comportamiento algo distinto. Se observa en el plano (110)<sub>A</sub> que, respecto de la interfaz hollow, se conserva la extensión del gas de electrones hacia el hierro tetraédrico, pero en este caso se encuentra interrumpido, con cierta localización en la zona media entre los hierros metálico y tetraédrico de la interfaz. Por otro lado, en el plano (110)<sub>C</sub> se observa que la extensión del gas de electrones hacia el hierro octaédrico del óxido se encuentra aún presente, aunque a mayor distancia que en *Feterm-hollow*, ya que la distancia interfacial en este caso es algo mayor.

Los cortes de la ELF de la interfaz *FeO<sub>2</sub>term* se muestran en la Figura 5.8. No se observa que las capas sub superficiales del óxido participen del enlace interfacial, sino que solo los átomos de hierro octaédricos de la capa terminal del óxido comparten el enlace metálico con los hierros del metal. Por todo esto, la penetración del gas de electrones en la estructura del óxido podría ser responsable de la mayor adhesión en la configuración *Feterm-hollow*.

Para el caso Bridge pueden verse los cortes ELF en la Figura 5.9. En este caso se conserva el enlace con hierro tetraédrico como puede verse en el plano (110)<sub>C</sub>. Sin embargo, del corte para el plano (110)<sub>A</sub> se desprende que el enlace con el hierro octaédrico de la subsuperficie del óxido se ve interrumpido por la aparición de una vasija de localización en la zona interfacial entre el hierro octaédrico y el hierro metálico. Estas características anómalas se suman a la curva de energía de adhesión con un parámetro  $\hat{\delta}$  alto que se observó en la sección 5.2.2. Estas observaciones se retomarán en la sección 6.2.1.

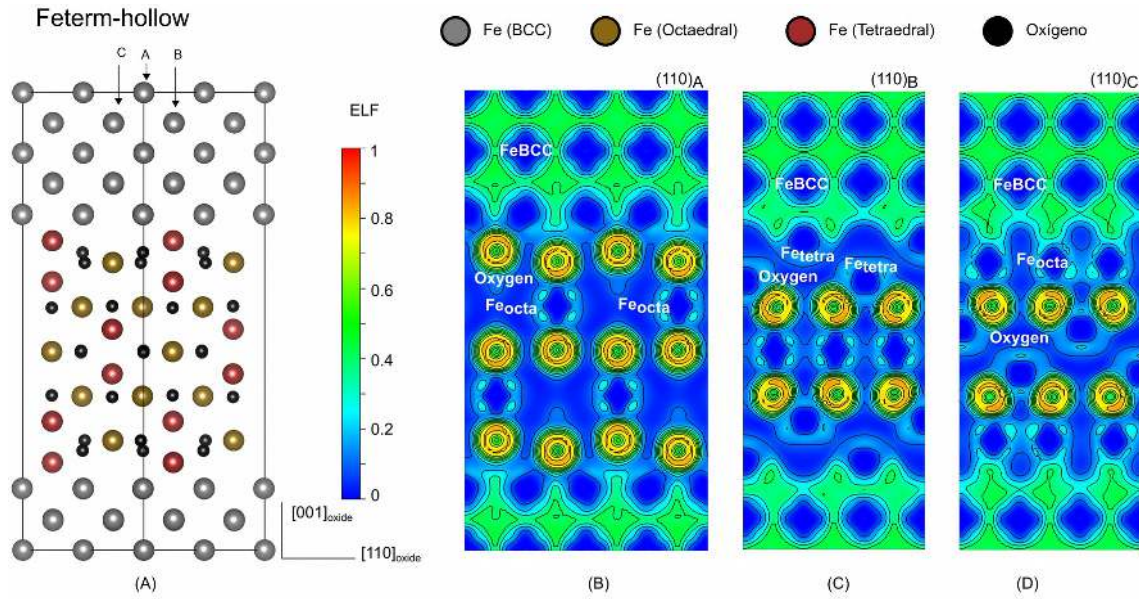


Figura 5.6 - ELF para *Feterm-hollow* luego de las relajaciones con espaciado interfacial  $d=1.20$  Å. (A) La supercelda está orientada para que los planos (110) sean perpendiculares a la vista. Se muestran también los mapas de ELF para el plano (B) (110)<sub>A</sub>, (C) (110)<sub>B</sub> y (D) (110)<sub>C</sub>. El sistema de coordenadas hace referencia al sistema cristalino del óxido.

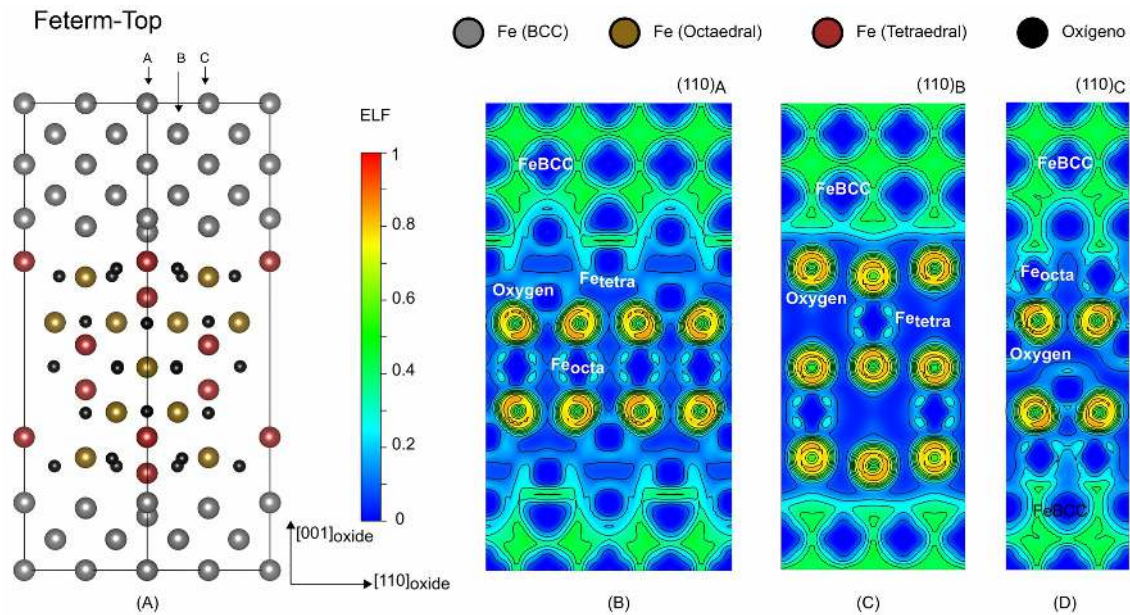


Figura 5.7 - ELF para *Feterm-Top* luego de las relajaciones para una distancia interfacial  $d=1.4$  Å. (A) la supercelda orientada para que los planos (110) sean perpendiculares a la vista. (B), (C) y (D) son cortes de la ELF en planos (110) a diferentes distancias del origen. El sistema de coordenadas se refiere al sistema cristalino del óxido.

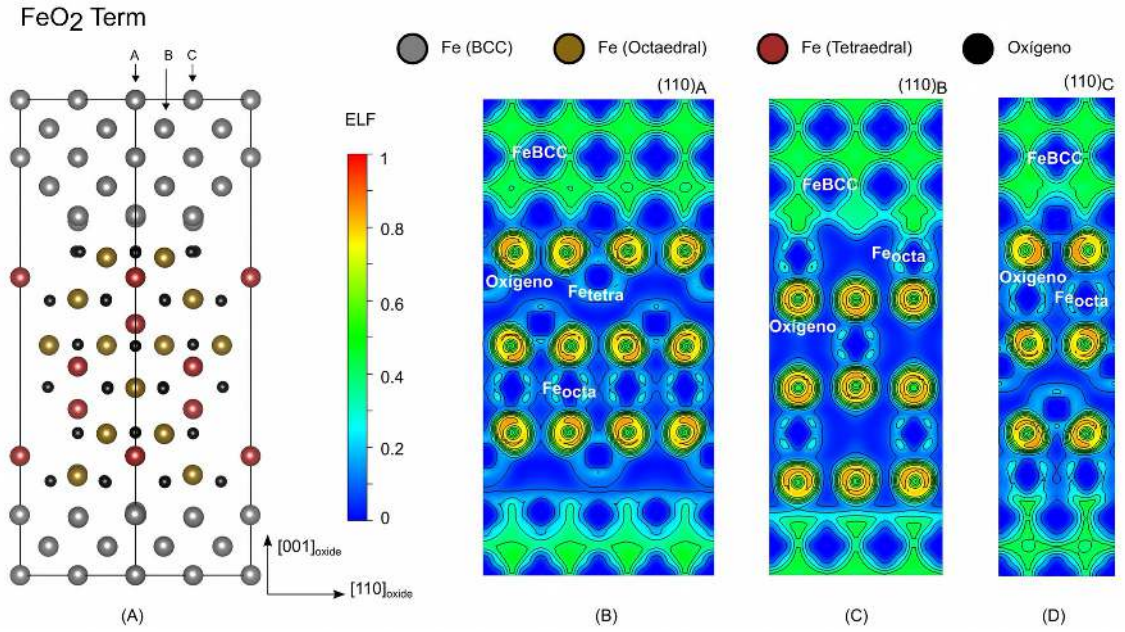


Figura 5.8 - ELF para  $FeO_2$  term luego de las relajaciones para una distancia interfacial  $d = 2.11$  Å. (A) la supercelda orientada para que los planos (110) sean perpendiculares a la vista. (B), (C) y (D) son cortes de la ELF en planos (110) a diferentes distancias del origen. El sistema de coordenadas se refiere al sistema cristalino del óxido.

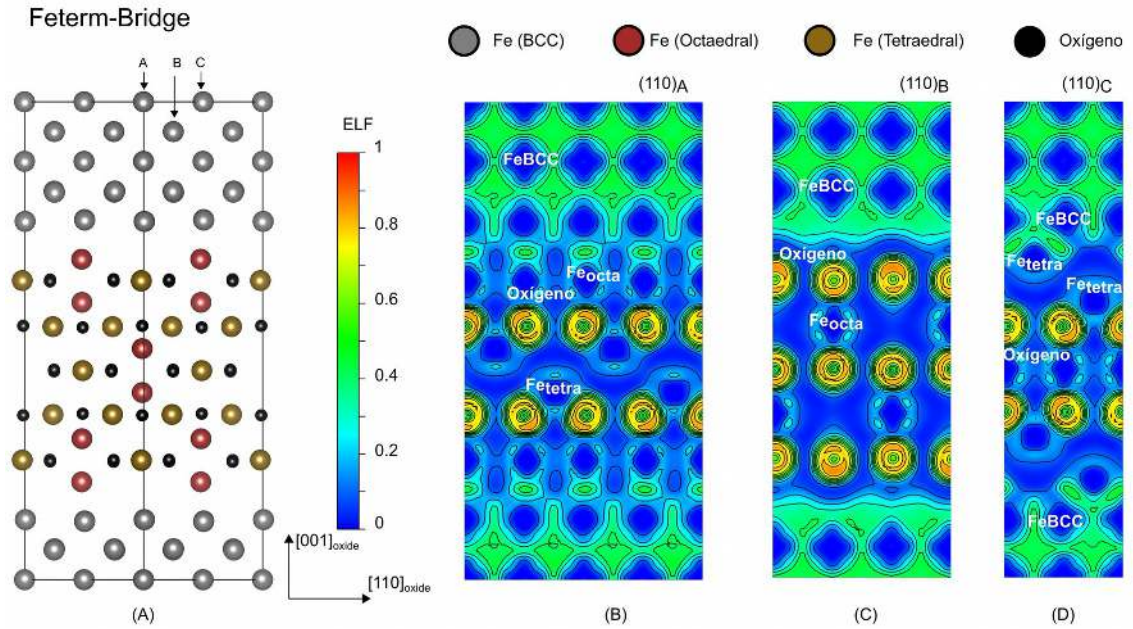


Figura 5.9 - ELF para  $Feterm-Brige$  luego de las relajaciones para una distancia interfacial  $d = 1.86$  Å. (A) la supercelda orientada para que los planos (110) sean perpendiculares a la vista. (B), (C) y (D) son cortes de la ELF en planos (110) a diferentes distancias del origen. El sistema de coordenadas se refiere al sistema cristalino del óxido.



### 5.3.2 Análisis de cargas

Para sustentar las observaciones hechas hasta el momento, se calculó la CDD. La técnica utilizada para este análisis consiste en calcular la CDD entre el estado fundamental del sistema en estudio y la superposición de las densidades de carga de átomos no interactuantes con la misma distribución que los átomos del sistema de estudio (ecuación (2.14)). Esta metodología permite estudiar las características de los enlaces químicos en una variedad de sistemas complejos en términos de la redistribución de carga, y hace posible identificar cuáles son los átomos que se encuentran involucrados en un cierto tipo de enlace químico. Por ejemplo, Siegel y cols (Siegel, Hector, et al. 2002; Siegel, Jr, et al. 2002) implementan este método para explicar propiedades interfaciales a partir de cálculos de DFT, y utilizan argumentos topológicos para encontrar modos de falla en interfaces metal – metal y metal – óxido. A partir de su definición, una CDD positiva implica ganancia de carga, mientras que por el contrario una CDD negativa implica pérdida de carga eléctrica.

La CDD puede alcanzar valores entre -0.08 y 0.04  $e\text{\AA}^{-3}$  en todos los casos estudiados. Sin embargo, los máximos siempre se encuentran en las inmediaciones de los átomos de oxígeno, lo que tiene que ver con la fuerte electronegatividad del mismo y las características de los enlaces químicos en el óxido. A su vez, los mínimos se encuentran en las inmediaciones de los átomos del metal, ya que estos aportan gran parte de su carga al gas de electrones. Por lo tanto se eligió un rango de valores con una leve saturación de los extremos para dar más contraste a los cambios en la zona interfacial. Se toma entonces el rango de valores entre -0.07 y 0.03 para CDD, asignando una escala de colores donde por conveniencia el azul representa al mínimo y el rojo al máximo, con el cero entre las zonas verde y amarilla, de manera de poder representar la CDD en el papel mediante mapas en escala de colores. A su vez se utilizan curvas de nivel que dividen el rango de valores en diez intervalos iguales. En general el análisis muestra que la carga se acumula entre los átomos del metal, dando forma al gas de electrones, y en los átomos de oxígeno en el óxido.

En la Figura 5.10 se reporta la CDD para la interfaz *Fetern-hollow*. Se observa la acumulación de carga entre los átomos de hierro a cada lado de la interfaz, lo cual se

visualiza del plano  $(110)_B$  en los lóbulos grises que se extienden desde el gas de electrones hacia la hilera de hierros tetraedricos. Del corte  $(110)_C$  se obtiene que los hierros octaédricos de la sub-superficie del óxido también están fuertemente ligados con el gas de electrones que se extiende desde el metal. En la capa atómica central del óxido, la acumulación de carga alrededor de los oxígenos muestra la polarización producida por el enlace entre este y los hierros tetraédricos y octaédricos. Esta distribución cambia drásticamente en la capa atómica sub superficial del óxido, como se observa en el el corte  $(110)_A$ , debido al enlace metálico entre los hierros del metal y los del óxido. Estos efectos contribuyen a crear un enlace mixto metálico / covalente en la interfaz.

En la Figura 5.11 se muestra la CDD para la interfaz *Feterm-top*. Se observa un comportamiento claramente distinto. En el corte para el plano  $(110)_A$  se observan unos lóbulos de fuerte ganancia de carga en la zona media entre los hierros metálicos y el hierro tetraédrico. Este lóbulo se encuentra inmerso en una extensión de la zona metálica. En el corte para el plano  $(110)_B$  se ve que el gas de electrones tiende a mantenerse en la zona de la capa atómica terminal del metal. Por otro lado, no es evidente que haya polarización entre las capas atómicas a cada lado de la interfaz. Por último en el corte  $(110)_C$  se observa una estructura de ganancia entre el gas de electrones y los hierros tetraédricos de la capa atómica terminal del óxido. Todas estas características parecen estar en concordancia con lo observado para la ELF de esta estructura.

La CDD para la interfaz *FeO<sub>2</sub>term* se muestra en la Figura 5.12. Sólo los átomos de hierro octaédricos se ven involucrados en el enlace con los hierros metálicos, como se desprende de los cortes  $(110)_B$  y  $(110)_C$ . Como consecuencia, la polarización entre el átomo de oxígeno y los hierros octaédricos se ve modificada sólo en la capa interfacial.

En la Figura 5.13 se muestran los resultados de CDD en el caso *Feterm-bridge*. En el plano  $(110)_A$  se incluye una hilera de hierros octaédricos del lado del óxido. En este caso no se aprecia una extensión de la zona de ganancia de carga del gas de electrones hacia estos mismos.

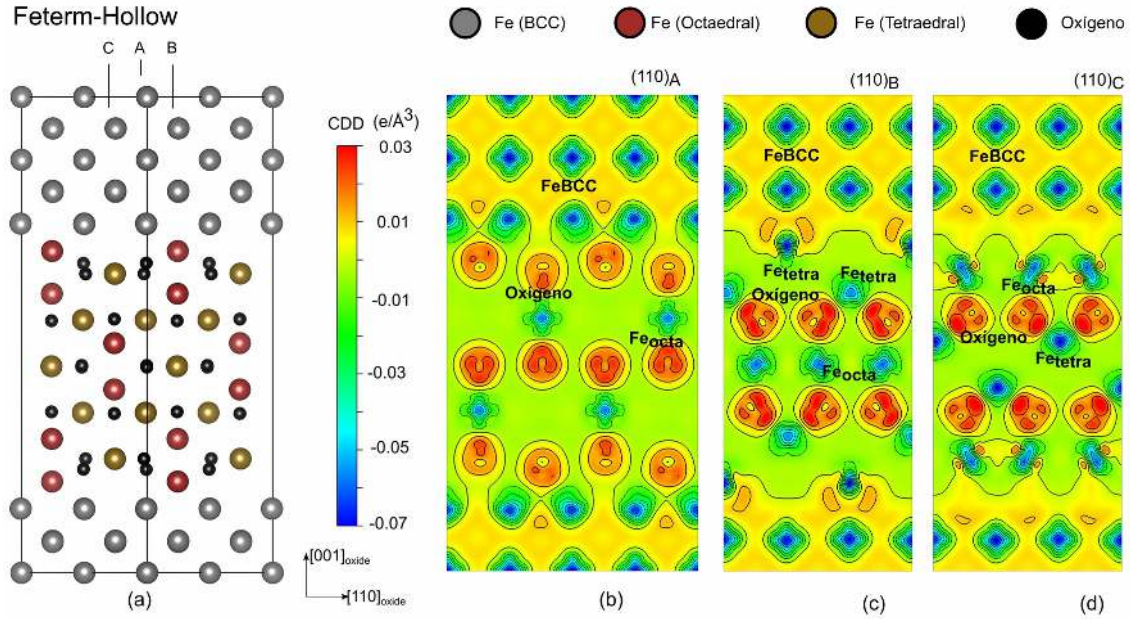


Figura 5.10 - CDD para la interfaz *Feterm-Hollow* luego de las relajaciones para la distancia interfacial  $d=1.20 \text{ \AA}$ . (A) Vista de la supercelda orientada de manera tal que los planos (110) quedan perpendiculares a la vista. (B), (C) y (D) son mapas de la CDD a distintas distancias del origen. El sistema de coordenadas se refiere al sistema cristalino del óxido.

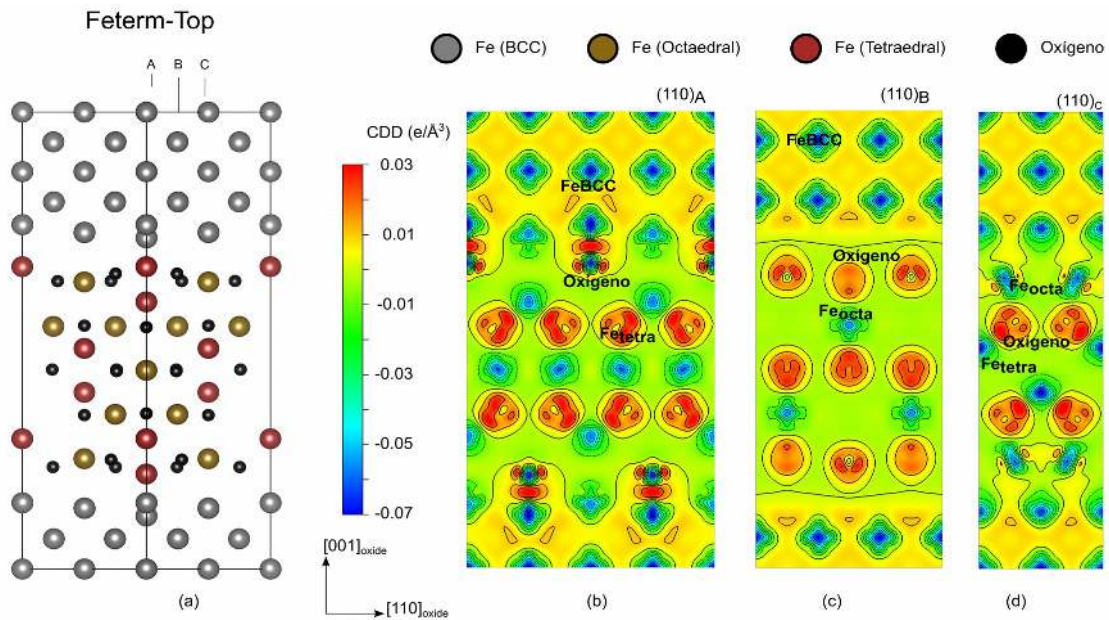


Figura 5.11 - CDD para la interfaz *Feterm-Top* luego de las relajaciones para la distancia interfacial  $d=1.40 \text{ \AA}$ . (A) Vista de la supercelda orientada de manera tal que los planos (110) quedan perpendiculares a la vista. (B), (C) y (D) son mapas de la CDD a distintas distancias del origen. El sistema de coordenadas se refiere al sistema cristalino del óxido.

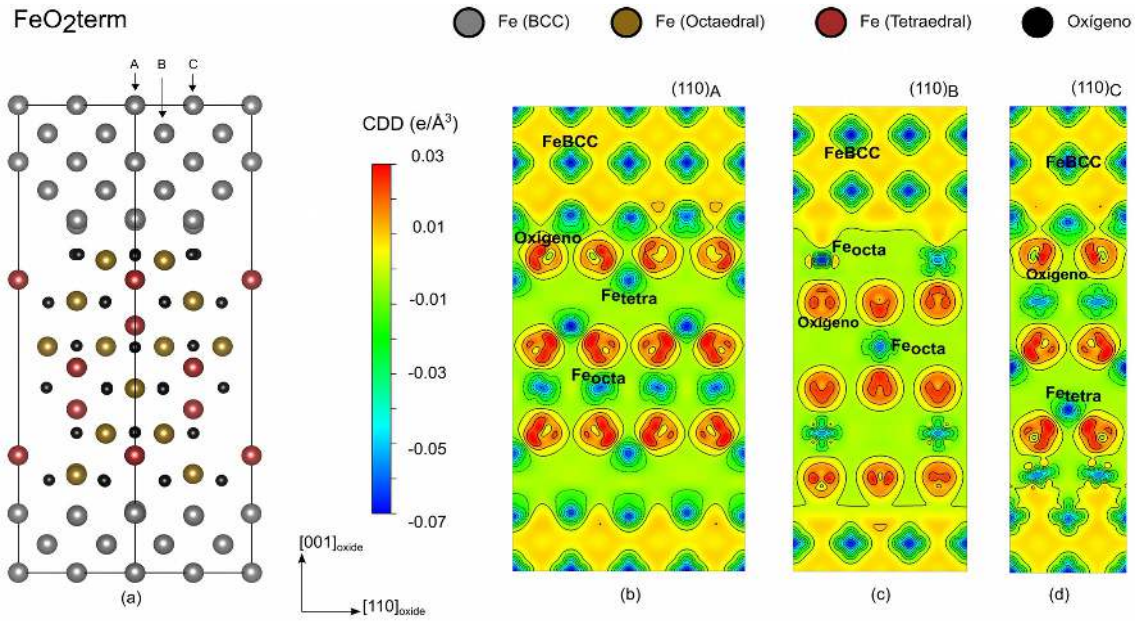


Figura 5.12 - CDD de la interfaz  $FeO_{2term}$  para una distancia interfacial  $d = 2.11 \text{ \AA}$  luego de las relajaciones. (A) La supercelda orientada para que los planos (110) sean perpendiculares a la vista. (B), (C) y (D) son mapas de la CDD a distintas distancias del origen. El sistema de coordenadas se refiere al sistema cristalino del óxido.

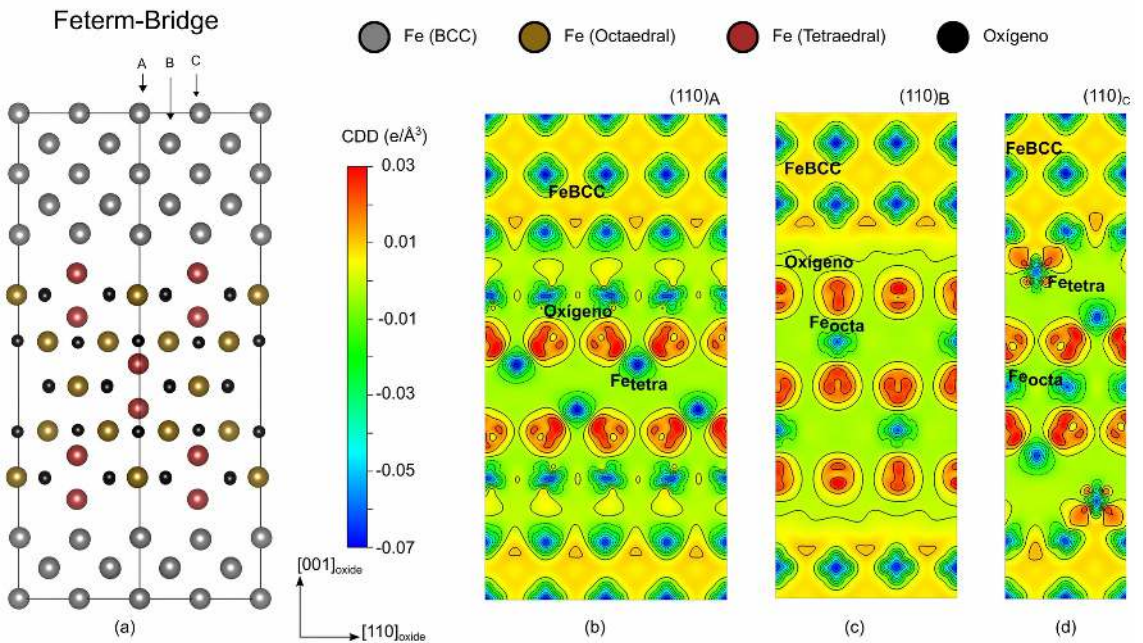


Figura 5.13 - CDD de la interfaz  $Feterm-Bridge$  para la separación interfacial  $d=1.86$  luego de las relajaciones. (A) La supercelda orientada para que los planos (110) sean perpendiculares a la vista. (B), (C) y (D) son mapas de la CDD a distintas distancias del origen. El sistema de coordenadas se refiere al sistema cristalino del óxido.



Sin embargo en el plano (110)<sub>C</sub> se aprecia que el hierro tetraédrico sí queda ligado al gas de electrones, de forma similar a como se había observado en el caso *Feterm-Hollow*. Este resultado está en buen acuerdo con lo observado para la ELF en la sección anterior.

### 5.3.3 Análisis de Bader

Para tener un mayor soporte de las observaciones realizadas hasta aquí, se utilizó la implementación desarrollada por Tang y cols. (Sanville et al. 2007; Tang et al. 2009; Henkelman et al. 2006) del análisis de Bader (BA). Los resultados de éste análisis están resumidos en la Tabla 5.2. El cambio de volumen de Bader (VB) entre los estados superficial e interfacial es muy grande debido a que en el primero la falta de coordinación hace que el volumen atómico sea extendido.

Entre las interfaces en las que el óxido tiene terminación de composición Fe, la configuración *Feterm-hollow* tiene los menores VB. Esto se debe a que la zona del enlace se aleja de la capa superficial del óxido al constituirse la interfaz con apilamiento encimado, respecto al apilamiento en huecos. Se observa una transferencia de carga desde los átomos metálicos hacia los átomos del óxido en las configuraciones *Feterm-hollow* y *FeO<sub>2</sub>term*, mientras que en la configuración *Feterm-top* tanto el metal como el óxido ganan carga, según este análisis. Esto puede tener que ver con un empobrecimiento en carga en la zona de los planos superficiales tanto del óxido como del metal, que se redistribuye hacia la interfaz.

Notar que en la interfaz *Feterm-hollow* las cargas y los VB del hierro tetraédrico y del hierro metálico tienden a parecerse a las propiedades del hierro metálico en el volumen como se ve de comparar con la tabla Tabla 4.1, posiblemente debido a que el gas de electrones tiende a incluir al primero, como se ha visto en los análisis ELF y CDD.



Tabla 5.2 - Análisis de Bader de los átomos adyacentes a la interfase.  $\Delta q/q$  es la variación de carga relativa. todos los valores corresponden a las estructuras relajadas.

Átomo	Carga de Bader ( $e / \text{\AA}^3$ )			Volumen de Bader ( $\text{\AA}^3$ )		
	sup	interf	$\Delta q/q$	sup	interf	$\Delta V/V$
Feterm-hollow						
Fe – Met	6.95 <sup>(1)</sup>	7.74	0.11	37.11 <sup>(1)</sup>	12.16	-0.67
Fe – tetra	6.79 <sup>(2)</sup>	7.39	0.09	32.96 <sup>(2)</sup>	11.25	-0.66
Fe – Octa	6.37	6.64	0.04	16.51	8.54	-0.48
Oxígeno	7.19	7.28	0.01	34.18	11.37	-0.67
Feterm-top						
Fe-Met	6.95 <sup>(1)</sup>	8.20 <sup>+</sup>	0.18	37.11 <sup>(1)</sup>	13.07 <sup>+</sup>	-0.65
		7.35 <sup>++</sup>	0.05		12.51 <sup>++</sup>	-0.66
Fe-tetra	6.79 <sup>(2)</sup>	7.18	0.06	32.96	12.16	-0.63
Fe-Octa	6.37	6.62	0.04	16.51	8.61	-0.48
Oxígeno	7.19	7.27	0.01	34.18	11.63	0.66
Feterm-Bridge						
Fe – Met	6.95 <sup>(1)</sup>	7.88 <sup>(3)</sup>	0.13	37,11 <sup>(1)</sup>	15,70	-0.58
		7.96 <sup>(4)</sup>	0.15		15.06	-0.59
Fe - Tetra	6.79 <sup>(2)</sup>	7.14	0.05	32.96	13.51	-0.58
Fe – Octa	6.37	6.54	0.03	16.51	8.9513	-0.46
Oxígeno	7.19	7.17	0.003	34.18	13.29	-0.61
FeO2term						
Fe-Met	6.95 <sup>(1)</sup>	7.7 <sup>*</sup>	0.11	37.11 <sup>(1)</sup>	12 <sup>*</sup>	-0.68
		7.4 <sup>**</sup>	0.06		12.5 <sup>**</sup>	-0.66
Fe-Octa	6.26 <sup>(2)</sup>	6.59	0.05	19.32 <sup>(2)</sup>	7.80	-0.6
Oxígeno	7.16 <sup>(2)</sup>	7.25	0.01	32.96 <sup>(2)</sup>	12.17	-0.63
Fe – Tetra	6.29	6.37	0.01	10.89	9.38	-0.16

(1) se obtiene de la Tabla 4.1.

(2) Se obtiene de la Tabla 4.3.

(3) Hierro Metálico en sitio bridge

(4) Hierro metálico fuera del sitio bridge.

<sup>+</sup> Hierro metálico encimado con el hierro tertaédrico.

<sup>++</sup> Hierro metálico no encimado.

<sup>\*</sup> Hierros metálicos de la superficie FeO<sub>2</sub>term en línea con hierros octaédricos.

<sup>\*\*</sup> Hierros metálicos de la interface FeO<sub>2</sub>term en línea con hueco del oxido

### 5.3.4 Densidad de estados

Los gráficos DOS pueden otorgar una visualización del papel que juega cada átomo en los enlaces químicos, según su especie y el sitio de red que ocupan. Con el objetivo de realizar un análisis cuantitativo y cualitativo, se obtuvieron las DOS proyectadas

(PDOS) por capa atómica y por sitio de red a partir de los resultados de DFT sobre las estructuras relajadas con el espaciado interfacial correspondiente al equilibrio de cada estructura y teniendo en cuenta la polarización de espín. Se estudian los casos *Feterm-Hollow* y *FeO<sub>2</sub>term* por ser éstas las configuraciones interfaciales más adheridas.

La Figura 5.14 muestra las PDOS para las diferentes especies atómicas presentes en cada capa atómica a diferentes distancias de la superficie hacia el interior de cada material. En general, en el bloque metálico, la influencia de la interacción es evidente hasta la segunda capa atómica. En las capas atómicas superficiales del óxido, la influencia de la interacción depende tanto de la composición de la capa atómica terminal como de las condiciones de apilamiento entre bloques. Es posible llegar a esta conclusión a partir de la comparación directa entre los perfiles de DOS para cada capa atómica.

La población de estados  $d$  es asimétrica respecto a la orientación del momento magnético en la capa atómica más interna de cada lámina. Esta asimetría es débil en el bloque metálico, al mismo tiempo que es fuerte en el bloque que modela el óxido. Esta asimetría está asociada con la orientación y la magnitud de los momentos magnéticos. Es posible imponer un acople FM (AFM) entre los bloques de cada material configurando los momentos magnéticos de los hierros adyacentes a la interfaz para que tengan el mismo (opuesto) sentido. Luego, el mismo espín up o down se le asignó a todos los átomos de hierro en el óxido que ocupan el mismo sitio de red que el de la interfaz. Esta configuración magnética impuesta se conserva luego de los ciclos autoconsistentes y de relajación iónica, ya que los estados de espín mayoritario en los hierros de las capas atómicas más internas del óxido coinciden con el espín de los átomos más internos del metal. Al contrario, los átomos de hierro en la capa interfacial del óxido se ven gravemente afectados. Luego de este análisis, ambos ejemplos en la Figura 5.14 corresponden a un acople FM entre los bloques.

Para la configuración *Feterm-hollow*, los átomos de hierro a cada lado de la interfaz reducen su momento magnético debido a un cambio en las poblaciones de espín. Los estados con espín up se pierden en el metal, mientras que los hierros tetraédricos ganan estados con espín down. Al mismo tiempo, estos hierros tetraédricos sufren una

redistribución fuerte de la densidad de estados con espín up. Esta redistribución tiene consecuencias para los enlaces covalentes entre los hierros y el oxígeno de las capas interfaciales y las capas inmediatamente debajo de la interfaz.

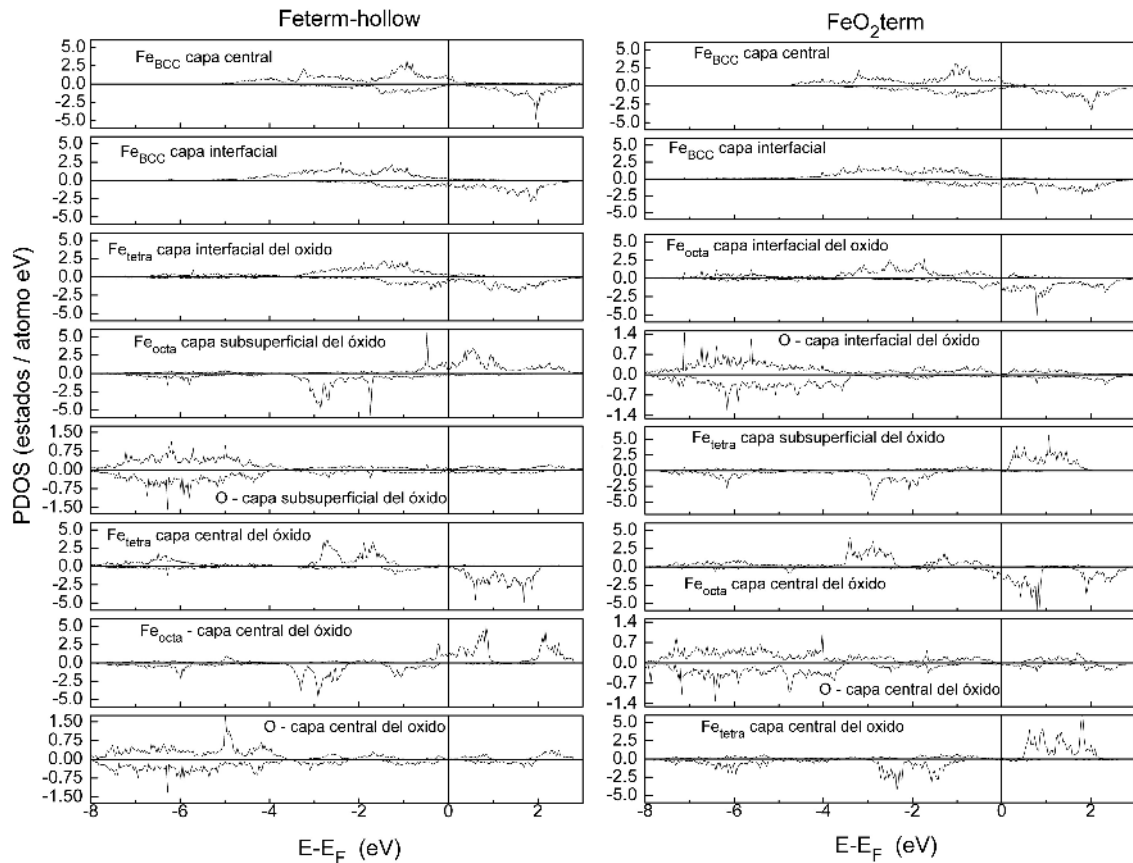


Figura 5.14 - Gráficos de Densidad de Estados por átomo sobre cada capa atómica ( estados / at eV ) en función de la energía (eV) del estado. Cada gráfico corresponde a la DOS parcial proyectada sobre todos los átomos equivalentes en la capa atómica correspondiente. Para los átomos de hierro, se consideran sólo los estados d, mientras que para el oxígeno se consideran los estados p. Las líneas sólidas verticales indican la posición del nivel de Fermi.

Los hierros octaédricos y los oxígenos en la capa atómica debajo de la interfaz muestran claramente la presencia de dos nuevos estados en el rango de energías entre la energía de Fermi y -2eV, uno para cada canal de espín, mostrando los cambios en la hibridización entre los estados Fe3d y O2p. A su vez, para energías menores a -4eV, los estados Fe3d con espín up de los hierros tetraédricos se ven disminuidos significativamente en intensidad, mientras que los estados O2p aumentan su intensidad

en el mismo canal de espín.

La brecha electrónica (band gap) en los estados Fe3d de los hierros tetraédricos se modifica drásticamente en la interfaz y algunos estados electrónicos aparecen en la banda de conducción, indicando la naturaleza mixta iónica-metálica de la unión entre los bloques del metal y del óxido, mientras que el componente covalente es débil.

Los gráficos PDOS para el caso FeO<sub>2</sub>term son congruentes con las conclusiones sobre el enlace interfacial entre el metal y el óxido que se obtienen del análisis de los resultados de CDD y ELF. La función que los hierros tetraédricos cumplían en el caso Feterm-hollow es ahora llevada a cabo por los hierros octaédricos en la capa atómica interfacial del óxido. Estos hierros ganan estados electrónicos con espín down y sufren una redistribución de la densidad de estados con espín up de manera que reducen su momento magnético. Por otro lado, la densidad de estados del hierro tetraédrico en la capa atómica debajo de la interfaz muestra sólo pequeños cambios. Los nuevos estados con espín down en los PDOS del hierro octaédrico de la capa interfacial parecen proceder de los cambios en el enlace covalente con el oxígeno de la misma capa, como se ve de las modificaciones en la densidad de estados con espín down en el rango de energías entre -4 eV y el nivel de Fermi. Al mismo tiempo, el número de estados en el nivel de Fermi no sufre grandes modificaciones. Por todo esto, el enlace interfacial parece tener una naturaleza mixta covalente-metálica.

## Capítulo 6: Modelo de la zona cohesiva para la interfaz hierro/magnetita

En el trabajo realizado hasta aquí, se utilizó un modelo atomístico rígido para obtener una primera aproximación a la estructura interfacial hierro/magnetita, con una relación de orientaciones bien definidas a partir de referencias de literatura. Luego, se implementó la relajación de las posiciones atómicas sobre las capas de átomos próximas a la interfaz para corregir los resultados obtenidos de las estructuras rígidas. Así se logró definir que la interfaz más ligada es la que se denominó *Feterm-hollow* y se obtuvo su trabajo de separación. Sin embargo, para una descripción más completa de la resistencia mecánica de la interfaz hierro / magnetita debe conocerse el potencial interfacial dado por la ecuación (2.27) para la interfaz *Feterm-hollow*.

La tarea es entonces identificar la forma de la función  $f(\delta_1)$  y el parámetro  $\beta$  utilizando el cálculo de primeros principios. Para ello se supone que cualquier sollicitación desplazará a la interfaz hierro / magnetita de su configuración de mínimo potencial por un desplazamiento de la forma

$$\vec{u} = \delta_1 \vec{e}_t + \delta_2 \vec{e}_n \quad (6.1)$$

en donde  $\vec{e}_t$  es un versor en el plano de la interfaz y  $\vec{e}_n$  es el versor normal a dicha interfaz. Por conveniencia los desplazamientos  $\delta_1$  y  $\delta_2$  son medidos respecto de la posición de equilibrio de la interfaz *Feterm-hollow*. La elección del versor  $\vec{e}_t$  tiene que ver con las direcciones principales de la interfaz, en las que se tendrá repetición de la estructura interfacial luego de aplicar un módulo  $\delta_1$  finito. A partir de las definiciones en la Figura 5.1, y como se detalla en la Figura 6.1, las direcciones [110] y [100] son las que cumplen este requisito ante desplazamientos entre sitios *Feterm-hollow* vecinos. A lo largo de la dirección [110] se suceden dos sitios *hollow* con un vector de Burgers de módulo 2.842 Å, aunque puede verse que en el sitio *bridge* ubicado en el punto medio de dicho segmento será donde se ubique la mayor resistencia al desplazamiento relativo entre los bloques en esta dirección. Por otro lado, en la dirección [100] se suceden dos

sitios *hollow* con un vector de Burgers cuyo módulo es de  $4.02 \text{ \AA}$ . Esta vez, la mayor resistencia al desplazamiento entre bloques estará en el sitio *top* ubicado en el punto medio del segmento como se ve en la 83. En este punto la resistencia puede ser mayor que en el sitio *bridge* del segmento sobre la dirección  $[110]$  debido que el hierro tetraédrico encuentra un átomo de hierro del bloque BCC a corta distancia en el curso de su desplazamiento.

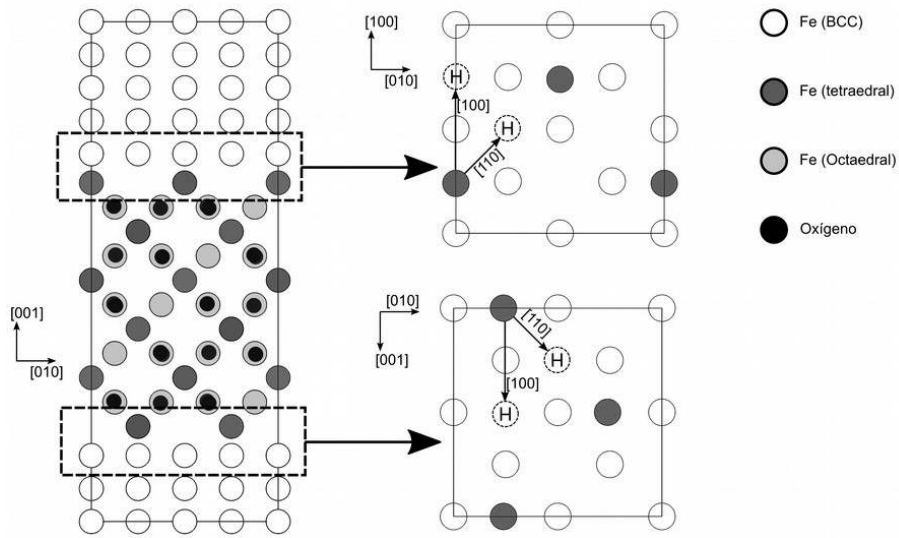


Figura 6.1 - Esquema de las direcciones donde se estudia el cizallamiento de la interfaz Feterm-hollow. La indexación de las direcciones se realiza respecto del sistema cristalográfico del óxido. Sobre la vista del plano interfacial se indican los máximos desplazamientos  $\delta_1$  en las direcciones de interés  $[110]$  y  $[100]$ . También se indican las posiciones de los sitios hollow (H) a los que se accede después del desplazamiento máximo en cada dirección.

El potencial interfacial  $W(\delta_1, \delta_2)$  se evalúa a partir de las energías totales de la supercelda de la Figura 6.1 calculadas por primeros principios para cada par de desplazamientos  $\delta_1, \delta_2$  y las ecuaciones (2.23) y (2.29). La definición de energía adhesiva de la ecuación (2.23) se entiende como válida aún cuando los bloques constituyentes se encuentren desplazados sobre el plano de la interfaz. Los valores de  $W_{sep}$  y  $\hat{\delta}$  corresponden a los calculados para la interfaz *Feterm-hollow* y están escritos en la Tabla 5.1.

El esquema de cálculo es presentado en la Figura 6.2 para el caso de cizallamiento en

la dirección [100] hasta que el hierro tetraédrico se posiciona sobre el sitio top. Dada la estructura de la interfaz se supone que el potencial es simétrico en la dirección de cizallamiento a ambos lados de esta posición. Se toman particiones del segmento Hollow – Hollow en la dirección [100] para los valores a barrer en la coordenada  $\delta_1$ , y para cada valor de  $\delta_1$  se calcula la energía total de la supercelda en una serie de valores de  $\delta_2$ . Igual procedimiento se utiliza para el cizallamiento en la dirección [110], en este caso la posición de simetría se encuentra en la posición *Fetern-Bridge* como se indica en la Figura 6.1.

Es conveniente definir aquí algunas trayectorias particulares. En primer lugar se define la trayectoria de cizallamiento restringido a aquella cuyas coordenadas son tales que

$$\delta_2 = 0, 0 \leq \delta_1 \leq b \quad (6.2)$$

Por otro lado se tiene la trayectoria de cizallamiento libre, que corresponderá a la serie de coordenadas en las que  $\delta_2$  corresponde con la posición de mínima energía para el dado  $\delta_1$ . Estas definiciones se utilizarán más adelante para la representación de los resultados. Una definición similar fue utilizada por otros autores (Jiang et al. 2010) con

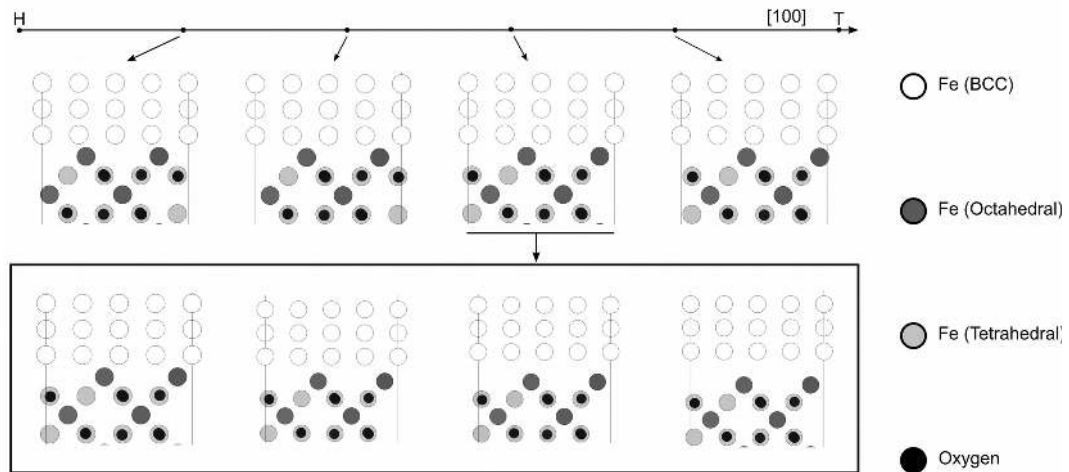


Figura 6.2 - Esquema de cálculo para la resolución de los parámetros  $f(\delta_1)$  y  $\beta$  del potencial interfacial en la ecuación (2.27). En el ejemplo del esquema se toma una partición del segmento Hollow – Hollow sobre la dirección [100]. Para cada corrimiento sobre esta dirección se evalúan varios valores de separación interfacial.

el mismo objetivo.

Una vez obtenidos los valores de  $W(\delta_1, \delta_2)$  para un dado valor de  $\delta_1$ , la expresión del potencial interfacial dada por la ecuación (2.27) puede reordenarse para definir la variable  $L_{\delta_1}$  que es lineal en  $\delta_2$ .

$$L_{\delta_1}(\delta_2) = \frac{W(\delta_1, \delta_2) - W_{sep}}{W_{sep}} \exp\left(\frac{\delta_2}{\hat{\delta}}\right) = (-1 + f(\delta_1)) + [-1 + f(\delta_1)(1 + \beta)] \frac{\delta_2}{\hat{\delta}} \quad (6.3)$$

La representación gráfica de la relación (6.3) con los valores calculados por primeros principios debería mostrar una relación lineal cuyo ajuste por el método de cuadrados mínimos permite obtener  $f(\delta_1)$  y  $\beta$ .

## 6.1 Interfaz rígida

Como primera aproximación al problema se toman las energías de la supercelda sin permitir la relajación de las posiciones iónicas. Por este motivo, la suma de fuerzas sobre los iones no está equilibrada y los cambios de energía de la supercelda al avanzar el desplazamiento entre bloques se supone sobreestimado. Sin embargo, los arreglos atómicos desfavorables de la interfaz pueden ser claramente detectados. La Figura 6.3 muestra la barrera de energía calculada para el cizallamiento restringido en función de la variable  $s = \delta_1/b$  siendo  $b$  el vector de Burgers correspondiente a cada dirección. Se observa que las configuraciones desfavorables ocurren cuando los átomos de hierro tetraédricos se ubican en las posiciones top y bridge, tal como se adelantó en el análisis preliminar.

La Figura 6.4 muestra a la variable  $L_{\delta_1}$  en función de la distancia interfacial relativa  $\delta_r = \delta_2/\hat{\delta}$  para los datos obtenidos por primeros principios en las direcciones de cizallamiento [100] y [110]. La relación lineal entre las variables tal como predice la ecuación (6.3) es notable. Más aún, se intuye que toda las rectas se cortan entre sí en un solo punto. Para dos rectas cualesquiera que se definan a partir de la ecuación (6.3) puede obtenerse la intersección entre ellas



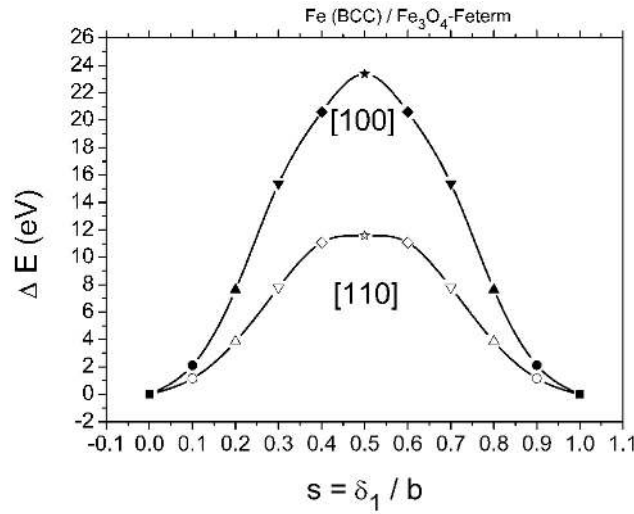


Figura 6.3 - Cambios en la energía total de la supercelda durante el cizallamiento restringido. La abscisa es el módulo de cizallamiento normalizado al vector de Burgers en la dirección del cizallamiento y medido en el bloque de Fe (BCC).

$$\frac{\delta_2}{\hat{\delta}} = \frac{-1}{1+\beta} \quad (6.4)$$

Es decir que la intersección observada es independiente del valor de  $f(\delta_1)$  que tiene cada recta. Este último resultado afirma la hipótesis de la constancia del parámetro  $\beta$  para cada dirección de cizallamiento. En particular nuestros resultados muestran esa constancia también respecto de ambas direcciones de cizallamiento consideradas en la interfaz hierro/magnetita. El valor más probable para ese parámetro es  $\beta \sim -1.54$ .

El valor de la abscisa que se obtiene al evaluar la ecuación (6.4) con este valor de  $\beta$  permite también obtener la ordenada de la intersección al sustituir en la ecuación (6.3) y tomando  $f(\delta_1)=0$  que es el caso de la recta perteneciente a la interfaz *Feterm-hollow*. Luego, la constancia del punto de intersección se utiliza como restricción en el método de cuadrados mínimos para obtener la pendiente y ordenada al origen de las rectas ajustadas. Este procedimiento lleva a obtener los valores más probables de  $f(\delta_1)$  para los diferentes valores de los desplazamientos  $\delta_1$  utilizados en el cálculo. Las rectas de ajuste se muestran en la Figura 6.4 y la forma de la función  $f(\delta_1)$  puede visualizarse

en la Figura 6.5. Dado que la intensidad del potencial debido al cizallamiento de la interfaz es dominado principalmente por la función  $f(\delta_1)$  podemos decir que la barrera de potencial más alta se encuentra en la dirección [100]. Los reordenamientos atómicos permitidos por la relajación local mitigarán eficazmente estas barreras.

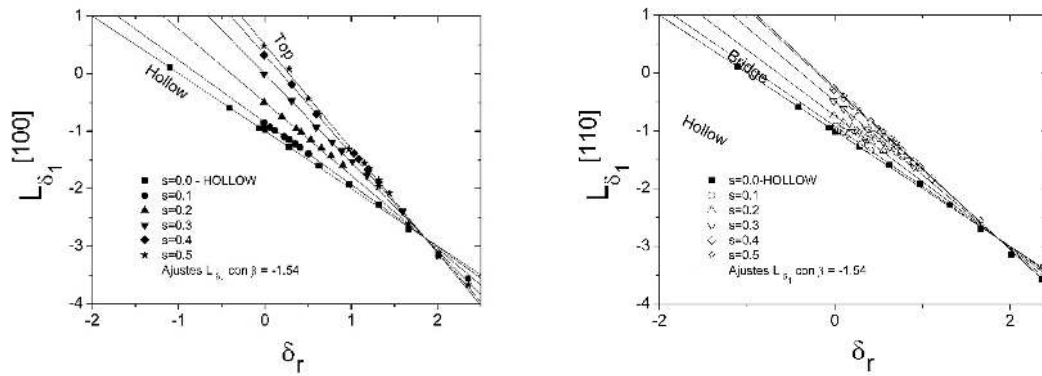


Figura 6.4 - representación  $L_{\delta_1}$  según la definición de la ecuación (6.3) pero en función de  $\delta_r$ , para los datos obtenidos de primeros principios en las direcciones de cizallamiento [100] y [110] de la interfaz feterm-hollow.

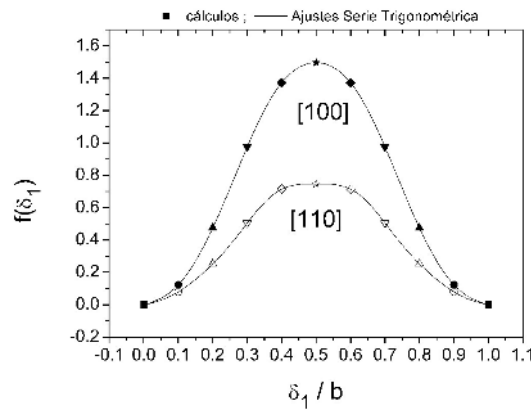


Figura 6.5- Función  $f(\delta_1)$  en las direcciones de cizallamiento [100] y [110] de la interfaz Feterm-hollow. Los puntos se corresponden con los ajustes lineales de los datos de la Figura 6.3 con la restricción  $\beta \approx -1.54$ . Las líneas sólidas corresponden a un ajuste de los datos  $f(\delta_1)$  usando la serie de senos. Los símbolos usados para cada punto se corresponden con los utilizados en las rectas de la Figura 6.4.

Para obtener una representación de la función  $f(\delta_1)$  en cada dirección de cizallamiento se realizó un ajuste por cuadrados mínimos de los datos utilizando una

serie trigonométrica como modelo. Para cumplir la condición de contorno  $f(\delta_1=0)=f(\delta_1=b)=0$ , e imponiendo la simetría de  $f(\delta_1)$  respecto de  $b/2$ , es decir que  $f(\delta_1)=f(b-\delta_1)$ , alcanza con pedir una serie de senos con la misma simetría, es decir

$$f(\delta_1) = \sum_{l=1}^{l_{max}} A_l \sin\left((2l-1)\pi \frac{\delta_1}{b}\right) \quad (6.5)$$

Se verifica que alcanza con tomar  $l_{max}=5$  para tener un buen acuerdo entre el ajuste y los datos calculados, con un  $R^2 > 0.9999$  en ambas direcciones de cizallamiento. En la tabla Tabla 6.1 se muestran los valores de las constantes del ajuste para cada dirección. Debido a que el tercer coeficiente es pequeño en comparación a los dos primeros, se tiene que la anarmonicidad del potencial interfacial quedará descrito por el segundo término de la serie.

Tabla 6.1 - Ajuste por cuadrados mínimos de los datos obtenidos de los ajustes lineales para  $f(\delta_1)$ , a la serie trigonométrica de la ecuación (6.5) con  $R^2 > 0.9999$ .

Constante	[100]	[110]
A <sub>1</sub>	1.264	0.654
A <sub>2</sub>	-0.281	-0.133
A <sub>3</sub>	-0.041	-0.020
A <sub>4</sub>	0.0033	0.011
A <sub>5</sub>	-0.0033	-0.008

## 6.2 Corrección por relajación iónica

De la misma forma que se ha hecho en el Capítulo 5, se corrigen los resultados de la sección anterior permitiendo la relajación de los iones de las capas adyacentes a cada interfaz. En el bloque de hierro se le permite relajar a las dos primeras capas atómicas, mientras que en el bloque del óxido se permite relajar a las tres primeras capas atómicas.

El hecho de que fuera de las posiciones de simetría de la interfaz se tenga coexistencia de una componente longitudinal de la fuerza sobre  $\vec{e}_t$  junto con una componente normal sobre  $\vec{e}_n$  hace que la convergencia en fuerzas sea mucho más dificultosa en los puntos con  $\delta_1 \neq 0, b/2$  que sobre los puntos *Feterm-hollow*, *top* ó *bridge*.

La estrategia para la secuencia de cálculos es similar a la que se ilustra en la Figura 6.2. Para cada  $\delta_1$  se realiza un primer cálculo tomando como estructura inicial la supercelda que resulta de cizallar la supercelda *Feterm-Hollow* relajada, desde su posición de equilibrio hasta el  $\delta_1$  en cuestión y manteniendo  $\delta_2=0$ , quedando construida la trayectoria de cizallamiento restringido relajado.

La serie de cálculos para la separación por tracción para cada  $\delta_1$  se realiza en forma secuencial. Tomando la supercelda que resulta luego de las relajaciones iónicas para el parámetro  $\delta_2$ , se incrementa la separación interfacial desplazando los bloques constituyentes de la interfaz en forma rígida hasta que la nueva separación entre los planos de medida es  $\delta_2 + \Delta$ .

Para cada supercelda así generada, se relajan las posiciones iónicas utilizando en primera instancia el método del Gradiente Conjugado hasta lograr fuerzas menores a 0.1 eV/Å. Luego, se prosiguen las relajaciones utilizando el método de Dinámica Molecular Amortiguada hasta lograr fuerzas menores a 0.05 eV/Å. En todos estos casos se utiliza el método de Methfessel-Paxton para las ocupaciones parciales. Con las fuerzas minimizadas de esta manera, se calcula la energía total de la supercelda utilizando el método del tetraedro con correcciones de Blöchl.

### 6.2.1 Cizallamiento en la dirección [110]

Los datos de energía total luego de las relajaciones para toda la serie de datos obtenidos por cizallamiento a lo largo de la dirección [110] se utilizan para calcular la linealización del potencial interfacial como se indica en la ecuación (6.3).

Tanto en la posición  $s=0$  (*hollow*) como en todas las posiciones con  $\delta_1 > 0$  se presenta un comportamiento compatible con el modelo de potencial propuesto como se muestra

en la Figura 6.6. Sin embargo para  $s=0.5$  (posición *bridge*) el sistema se comporta de manera anómala. Se observa que para separaciones interfaciales grandes, la dependencia de la función  $L_{\delta_1}$  se aparta de la tendencia que indicaría el modelo de potencial propuesto.

En el rango  $s < 0.5$ , el valor de  $f(\delta_1)$  puede inferirse de los términos independientes de las rectas ajustadas por cuadrados mínimos a los datos con la restricción de un valor constante para el parámetro  $\beta$  de aproximadamente  $-0.42$ . En el caso de  $s=0.5$  esto no es posible. Sin embargo, un valor de  $f(\delta_1)$  puede obtenerse para la condición  $\delta_r=0$  en ecuación (6.3). Con ese valor de  $f(\delta_1)$  y  $\beta=-0.42$  se traza la recta  $L_{\delta_r}$  correspondiente a  $s=0.5$ . Sorprendentemente esa recta resulta tangente a la curva calculada por DFT en  $\delta_r=0$

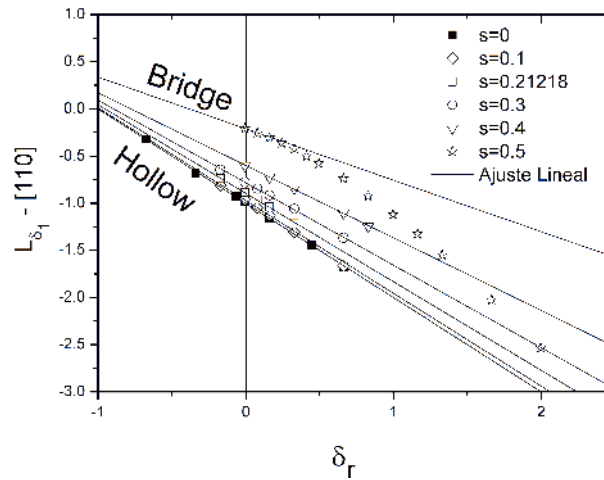


Figura 6.6- Función  $L_{\delta_1}$  para el cizallamiento sobre la dirección [110] luego de las relajaciones. Se indica  $s=\delta_1/b$

Para comprender el apartamiento de los cálculos DFT para  $s=0.5$  (bridge) respecto del modelo de potencial interfacial, se recurre a la comparación de las funciones ELF y CDD de la estructura en la posición *Fetern-hollow* con  $\delta_r=0$  con las correspondientes en  $s=0.4, \delta_r=0$  y  $s=0.5, \delta_2=0$ . El plano elegido para los cortes de estas funciones es

el  $(1\bar{1}0)$  de manera que la dirección  $[110]$  en la que ocurre el cizallamiento ensayado sobre la supercelda queda contenida en el plano. Al mismo tiempo, es posible elegir dos cortes distintos.

El corte A intersecta la vista del plano  $(001)$  en la Figura 6.1 sobre la hilera de hierros metálicos que se ubica en la diagonal de la supercelda. En este mismo plano quedan incluidos los hierros octaédricos de la capa atómica subsuperficial del bloque de óxido. Las funciones ELF y CDD para cada caso se muestran en la Figura 6.7 para el corte A. Los cortes sobre la estructura en posición Hollow muestran que la nube metálica del FeBCC se extiende hasta los hierros octaédricos del óxido, dando un carácter marcadamente metálico al enlace interfacial. Este mismo resultado se había obtenido del análisis de las ELF de los planos  $(110)$  en la sección 5.3 .

Los cortes CDD evidencian el mismo comportamiento del enlace interfacial. Para  $s=0.4$ , el enlace metálico entre el bloque FeBCC y la subsuperficie del óxido se conserva, aunque con una distorsión apreciable, debido al desplazamiento relativo entre las capas bulk de ambos bloques. Al pasar a la posición Bridge se observa que el enlace entre el Fe BCC y el hierro octaédrico cambia radicalmente su carácter. En particular, se observa una fuerte localización electrónica en el punto medio del segmento entre el hierro octaédrico de la subsuperficie del óxido y el hierro metálico superficial del bloque de hierro BCC. Estos resultados coinciden también con lo observado en los cortes en el plano  $(110)$  de la estructura Bridge en la sección 5.3. Esta localización indica una componente fuertemente covalente en el enlace interfacial de la estructura bridge, el cual no se había observado en ninguno de los casos estudiados hasta ahora.

Por otro lado se presenta el corte B del plano  $(001)$  en la Figura 6.8. Este plano se encuentra desplazado respecto del corte A en un cuarto del parámetro de red sobre la dirección  $[100]$ , de manera que quedan incluidos en el mismo los hierros tetraédricos de la capa superficial del óxido, y el sitio octaédrico sobre la capa superficial del bloque metálico. Es decir que sobre este corte queda incluida la estructura del sitio Hollow. En las vistas de las posiciones atómicas en el tercio superior de la Figura 6.8 se observan los hierros metálicos que están incluidos en el plano, los que están localizados en las

capas atómicas sub superficiales y hacia el bulk metálico. En el Sitio Hollow, se vuelven a observar las características ya detalladas en la sección 5.3 sobre el enlace metálico entre el bloque FeBCC y el hierro tetraédrico de la capa superficial del óxido. Este enlace se conserva al pasar por las otras coordenadas incluso en el sitio Bridge con  $\delta_2=0$ .

En el caso con  $s=0.4$ , se observa que el hierro tetraédrico luego de las relajaciones encuentra su posición de equilibrio cerca del sitio hollow, generando una gran distorsión interfacial.

A pesar de esta distorsión, el enlace metálico se conserva por la extensión de la nube metálica hacia el hierro tetraédrico. En el sitio Bridge, en cambio, no queda claro en este plano si la nube metálica llega a extenderse hacia el hierro tetraédrico.

A raíz de estas observaciones, puede inferirse que el carácter metálico de la unión interfacial no se conserva en el rango estudiado de coordenadas interfaciales en forma completa. El sitio Bridge presenta un enlace de carácter mixto, con una localización electrónica marcada del enlace químico entre el bloque metálico y el hierro octaédrico de la subsuperficie del óxido, mientras que el hierro tetraédrico del óxido parece integrarse débilmente a la nube metálica.

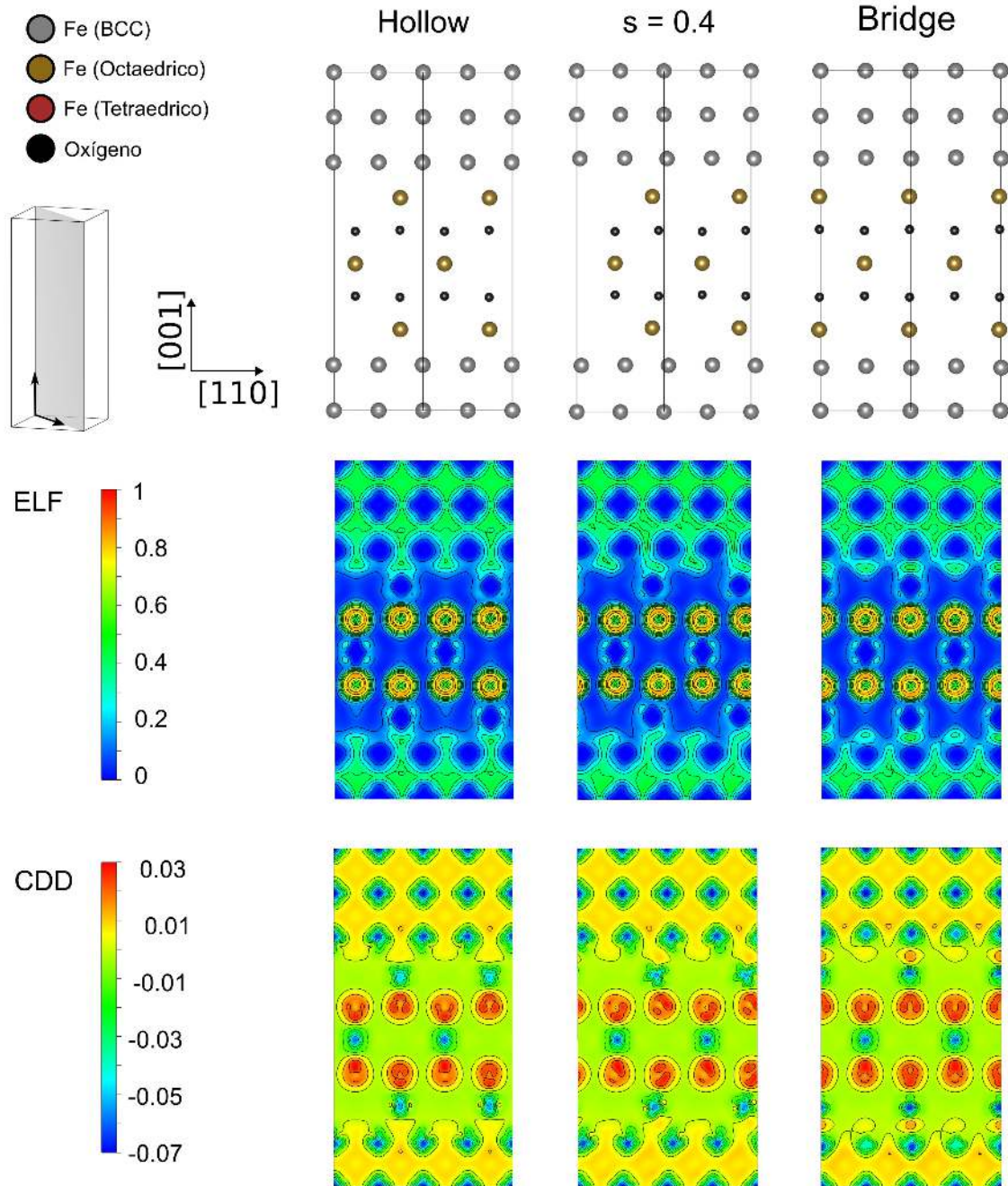


Figura 6.7 - Cortes ELF y CDD para el plano  $(1\bar{1}0)$  que incluye a los hierros octaédricos de la interfaz. Se comparan los casos Hollow,  $s=0.4$  y Bridge con  $\delta_2=0$ . Debajo de las referencias de los átomos se muestra la ubicación del plano dentro de la celda unidad. La dirección  $[110]$  en la que evoluciona el corte ensayado está incluida en el borde horizontal del plano.



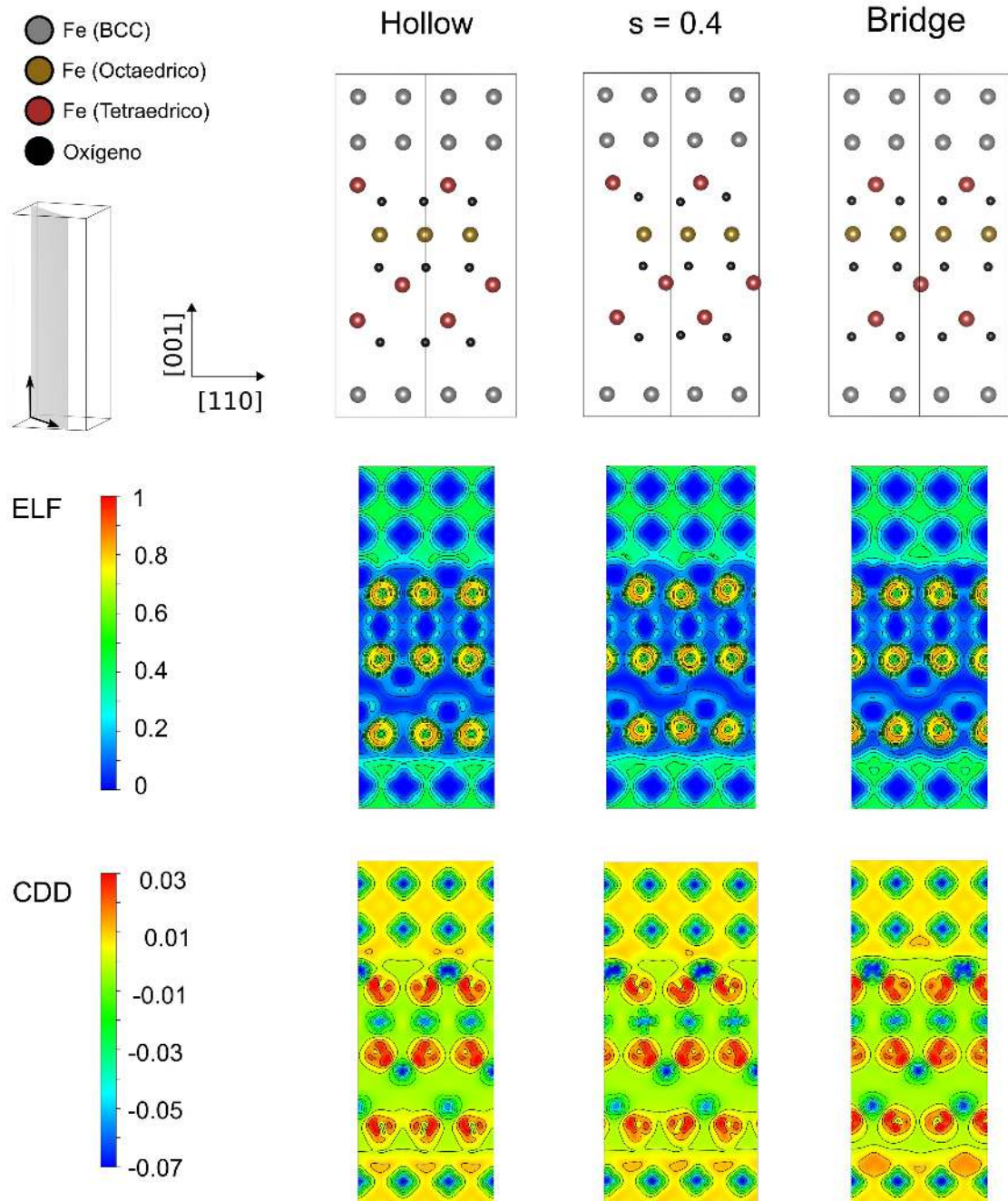


Figura 6.8 - Cortes ELF y CDD para el plano  $(1\bar{1}0)$  que incluye a los hierros tetraédricos del óxido y los sitios octaédricos de la capa superficial del metal. Se comparan los casos Hollow,  $s=0.4$  y Bridge con  $\delta_2=0$ . Debajo de las referencias de los átomos se muestra la ubicación del plano dentro de la celda unidad. La dirección  $[110]$  en la que evoluciona el corte ensayado está incluida en el borde horizontal del plano.

### 6.2.1.1 Adhesión en sistemas con enlace covalente

El análisis realizado en la sección precedente sobre las características del enlace químico en la interfaz para la posición *Feterm-Bridge* permitió observar que existe una componente fuertemente covalente para la separación normal. Este comportamiento impide, en principio, asegurar un valor para la resistencia al corte de la interfaz ( $f(\delta_1)$ ) para desplazamientos superiores a  $s=0.4$ . En esta sección se enfoca en encontrar una posible solución al problema planteado.

Raúl y Van der Ven (Enrique & Van der Ven 2017) observan que existe un número de ejemplos de sistemas covalentes para los cuales no es posible encontrar una ley universal de adhesión en los términos de la UBER de Rose, Smith y Ferrante (Rose et al. 1981; Rose et al. 1983). Estos autores observan que la universalidad de la UBER depende del carácter metálico de los electrones que forman las uniones químicas del sistema. Sin embargo, es posible encontrar una ley de adhesión en función de la direccionalidad y número de coordinación de los enlaces covalentes mediante una corrección en el término polinómico de la energía de adhesión UBER.

La corrección propuesta por Raúl y Van der Ven es totalmente fenomenológica y consiste en agregar términos no lineales al término polinómico de la UBER de la ecuación (2.25),

$$E_{ad}(\delta_r) = -W_{sep} \left( 1 + \sum_{i=1}^{i_{max}} \alpha_i \delta_r^i \right) \exp(-\delta_r) \quad (6.6)$$

donde los coeficientes  $\alpha_i$  deberán ajustarse para representar el sistema en estudio. Los autores notan que si bien no es posible reducir la expresión (6.6) a una curva universal que abarque todos los sistemas con enlaces covalentes, sí es posible hacerlo para un dado número de coordinación y estructura. Concluyen entonces que los coeficientes  $\alpha_i$  dan cuenta de la simetría de la celda unidad mientras que la parte exponencial da cuentas de las propiedades químicas de las especies que forman el compuesto.

Ahora bien, para adaptar esta solución en el caso de considerar esfuerzos de corte en la interfaz, es necesario expandir la parte polinómica del potencial interfacial en la

ecuación (2.27). Es claro que en la aproximación lineal la función  $L_{\delta_1}$  definida en la ecuación (6.3) es la que representa esta componente del potencial. Para proponer una corrección con el espíritu de lo presentado en la ecuación (6.6), es necesario notar que esta ecuación incluye la parte polinómica de la ley UBER para dar cuenta de los esfuerzos de tracción y agrega un acople entre la tracción y el corte al introducir un segundo término lineal modulado por los parámetros  $f(\delta_1)$  y  $(1+\beta)$ . De manera fenomenológica, se define la función  $\tilde{L}_{\delta_1}$  como una expansión en términos superiores de la función Lineal definida en la sección anterior,

$$\tilde{L}_{\delta_1} = - \left( 1 + \delta_r + \sum_{i=2}^{i_{max}} \alpha_i \delta_r^i \right) + f(\delta_1) \left[ 1 + (1+\beta) \delta_r + \sum_{i=2}^{i_{max}} \alpha_i (1+\beta)^i \delta_r^i \right]$$

reordenando y definiendo  $[-1 + f(\delta_1)(1+\beta)^i] = b_i$

$$\tilde{L}_{\delta_1} = \sum_{i=0}^{i_{max}} b_i \alpha_i \delta_r^i \quad (6.7)$$

Interesa ahora saber si la expresión de  $\tilde{L}_{\delta_1}$  dada en la ecuación (6.7) es capaz de representar las características ya discutidas respecto de la separación de la interfaz con  $s=0.5$ . La función  $\tilde{L}_{\delta_1}$  debe tener un comportamiento lineal para  $\delta_r < 0$  y no lineal para  $\delta_r \geq 0$ . En el rango lineal debe satisfacer además que la función pase por el punto de intersección de las curvas  $L_{\delta_1}$  para  $0 \leq s \leq 0.4$  de la ecuación (6.4), y que pase por el valor de  $L_{\delta_1}$  calculado con DFT para  $\delta_r = 0$ . El rango no lineal debe ser ajustado a los valores calculados por DFT para  $\delta_r \geq 0$ . Estos objetivos pueden alcanzarse utilizando el método de cuadrados mínimos con un residuo  $R^2 > 0.9999$  si la expansión llega a  $i_{max}=5$ . En la Figura 6.9 se muestra el ajuste polinómico  $\hat{L}_{\delta_1}$  sobre la curva para  $s=0.5$ . Con los coeficientes del ajuste polinómico y sus relaciones con los parámetros  $f(\delta_1)$ ,  $\beta$  y  $\alpha_i$  de la ecuación (6.7) se pueden extraer los valores de  $\alpha_i$  utilizando la ecuación (6.4). Estos resultados se indican en la Tabla 6.2. Como puede verse el coeficiente  $\alpha_1$  difiere de la unidad en un 16% indicando que la interfaz en posición

*Feterm-Bridge* ( $s=0.5$ ) y separación  $\delta_r \leq 0$  tiene un comportamiento preferentemente metálico pero con una componente covalente no despreciable.

Tabla 6.2 - Valores de  $\alpha_i$  obtenidos para el ajuste de la curva  $\tilde{L}_{\delta_r}$  de la ecuación (6.7) a los puntos correspondientes a  $s=0.5$  en la Figura 6.9. Los errores informados provienen del ajuste por cuadrados mínimos.

$\alpha_0$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$
$1.00 \pm 0.04$	$0.98 \pm 0.05$	$0.59 \pm 0.04$	$-0.07 \pm 0.03$

Considerando el análisis del enlace químico en la interfaz para la posición *Feterm-Bridge* y la representación de su adhesión con un modelo acorde a las conclusiones de dicho análisis, podemos validar el valor obtenido para la resistencia de la interfaz *Feterm-Hollow* ante un desplazamiento de corte  $s=0.5$ . Con este último resultado se puede visualizar, en Figura 6.10, el perfil de la resistencia al corte en la dirección [110] de dicha interfaz. Se observa que la aparición de la componente covalente del enlace en el rango  $0.4 \leq s \leq 0.5$  incrementa considerablemente la resistencia.

Para poder tener una expresión numérica del potencial interfacial  $W(\delta_1, \delta_2)$  es necesario encontrar una función de ajuste para el perfil  $f(\delta_1)$  encontrado. Es deseable utilizar una serie trigonométrica como la planteada en la ecuación (6.5) puesto que la misma representa las condiciones de contorno y periodicidad de la interfaz. Sin embargo, el pico brusco presente en  $f(\delta_1=0.5b_{110})$  hace que sean necesarios una gran cantidad de términos para obtener un ajuste razonable, es decir con un  $R^2$  cercano a 1. El procedimiento adoptado para sortear este inconveniente sin tener que realizar más cálculos DFT se inicia realizando una interpolación por splines naturales de los puntos calculados. De esta interpolación se toma un conjunto de puntos que extiende la serie calculada, y sobre la serie extendida de puntos  $[s, f(\delta_1)]_{extendida}$  se realiza el ajuste por una serie trigonométrica. La bondad del ajuste se mide sobre la serie de puntos calculados originalmente  $[s, f(\delta_1)]_{calculada}$ .

Si los valores de  $s$  que extienden la serie se toman como múltiplos impares de 0.05 ( 0.05, 0.15, 0.25, ... ) alcanza con tomar  $l_{max}=7$  en la ecuación (6.5) para que el ajuste por cuadrados mínimos tenga  $R^2 > 0.9999$ . Los valores de los coeficientes de la serie se muestran en la Tabla 6.3. Los puntos  $[s, f(\delta_1)]_{calculada}$  junto con la serie obtenida del ajuste se muestran en la Figura 6.10.

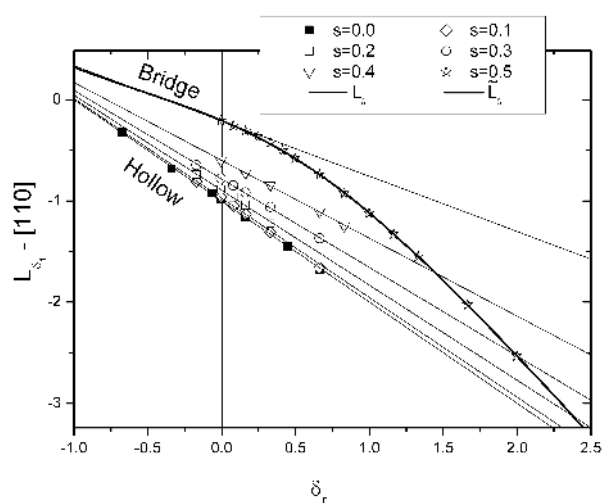


Figura 6.9- Funciones  $L_{\delta_1}$  y  $\tilde{L}_{\delta_1}$  para el cizallamiento sobre la dirección [110] luego de las relajaciones e incluyendo el ajuste polinómico para el caso Bridge. Se incluye en línea punteada la extensión del término lineal del polinomio obtenido. Se indica  $s=\delta_1/b$

Tabla 6.3 - Coeficientes  $A_i$  que resultan del ajuste por cuadrados mínimos a la función  $f(\delta_1)$  según la ecuación (6.5).

Coeficiente ( $\times 10^{-1} \pm 2 \times 10^{-4}$ )						
$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	$A_6$	$A_7$
4.070	-1.751	0.831	-0.606	0.365	-0.223	0.057

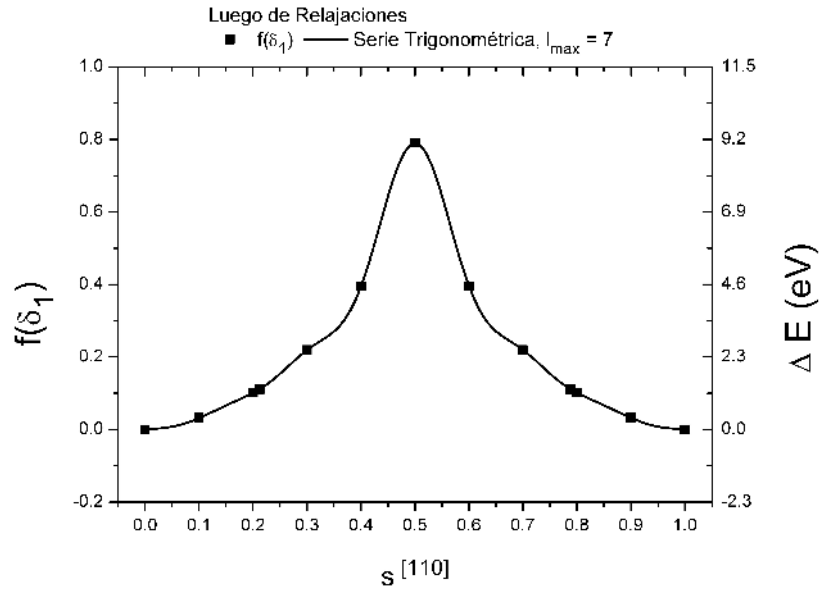


Figura 6.10- Función  $f(\delta_1)$  para el sistema luego de las relajaciones en la dirección [110]

### 6.2.2 Cizallamiento en la dirección [100]

Se realizaron las relajaciones atómicas sobre las interfaces generadas por cizallamiento de la interfaz *Feterm-hollow* a lo largo de la dirección [100], utilizando los mismos parámetros de cálculo que se usaron en la sección 6.2.1.

Para ilustrar la importancia de la relajación en el cizallamiento en dirección [100], en la Figura 6.11 se muestran los cambios en la energía total de la supercelda para el cizallamiento restringido tanto en condición rígida como luego de las relajaciones para ambas direcciones de cizallamiento estudiadas. En ambos casos se observa que los reordenamientos atómicos permitidos por la relajación local mitigan efectivamente las barreras y cambian la curvatura del incremento de energía respecto del cizallamiento no relajado tanto en el valor del desplazamiento para la máxima curvatura como en el valor de esta última. Sin embargo, en el caso de la dirección [100] la mitigación es casi completa hasta  $s=0.3$  con lo cual la curvatura del incremento de energía debe resolverse en un pequeño rango de desplazamiento en la dirección de cizallamiento hasta alcanzar el máximo de la barrera en la posición *Feterm-Top*.

Las diferencias en el comportamiento de la interfaz frente al cizallamiento en la

dirección [100] respecto de aquel en la dirección [110] continúan cuando se analiza la curva de energía de adhesión en función de la coordenada  $\delta_2$  para un dado desplazamiento por cizallamiento. Para los desplazamientos  $0 \leq s^{[100]} \leq 0.2$ , las curvas de energía de adhesión son apenas distinguibles entre sí. Por otro lado, para los desplazamientos  $0.2 < s^{[100]} < 0.5$ , se encuentra que la estructura se vuelve inestable para  $\delta_r > 0$ .

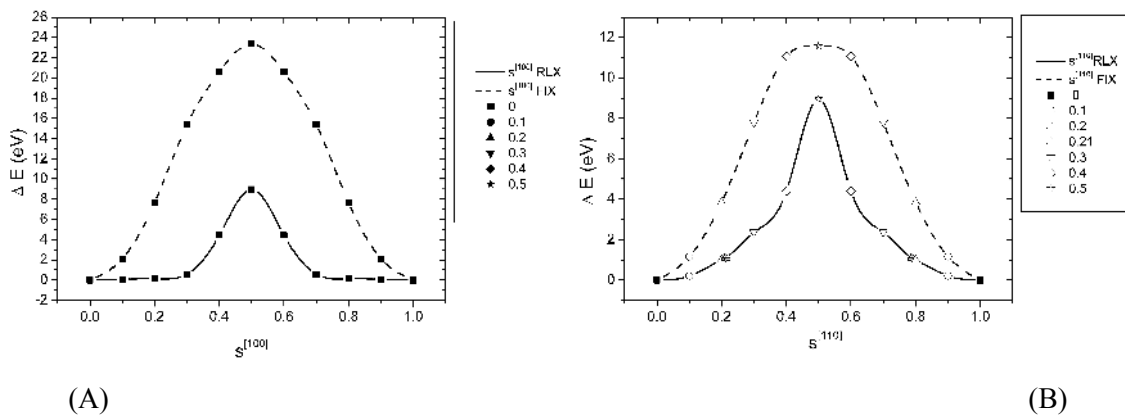


Figura 6.11- (A) Cambios de energía respecto de la interfaz *Fetern-Hollow* para cizallamiento restringido a lo largo de la dirección (A) [100] y (B) [110]. Las líneas punteadas para el caso rígido y la línea sólida para el caso relajado se incluyen como guía para la vista.

Para comprender el origen de las anomalías presentadas en el cizallamiento de la interfaz en la dirección [100] recurrimos a la observación de los desplazamientos atómicos en las capas donde se permite la relajación iónica tanto en el metal como en el óxido. La Figura 6.12 ilustra los aspectos relevantes del fenómeno para el cizallamiento restringido. Se observa en todos los casos que los hierros tetraédricos de la superficie del óxido luego de las relajaciones decaen hacia una posición cercana a la que ocupan en la estructura *Fetern-Hollow* respecto de los átomos superficiales del metal. Por lo tanto, puede decirse que el cizallamiento está ocurriendo entre la capa superficial y subsuperficial del óxido. No parece posible llegar a la configuración *Fetern-Top* siguiendo este camino de cizallamiento restringido. Luego, la inclusión de esa configuración en el camino de cizallamiento es incorrecta y el error proviene del estudio con la estructura no relajada de la interfaz. Por otra parte, en el óxido, los hierros

octaédricos de la capa subsuperficial se alinean con los hierros tetraédricos de la capa superficial cuando el desplazamiento crece hasta  $s=0.4$  y ellos son arrastrados por el bloque metálico cuando  $\delta_r$  crece dejando el bloque del óxido totalmente reestructurado tal como queda ejemplificado en el caso  $s=0.3$  de la Figura 6.12.

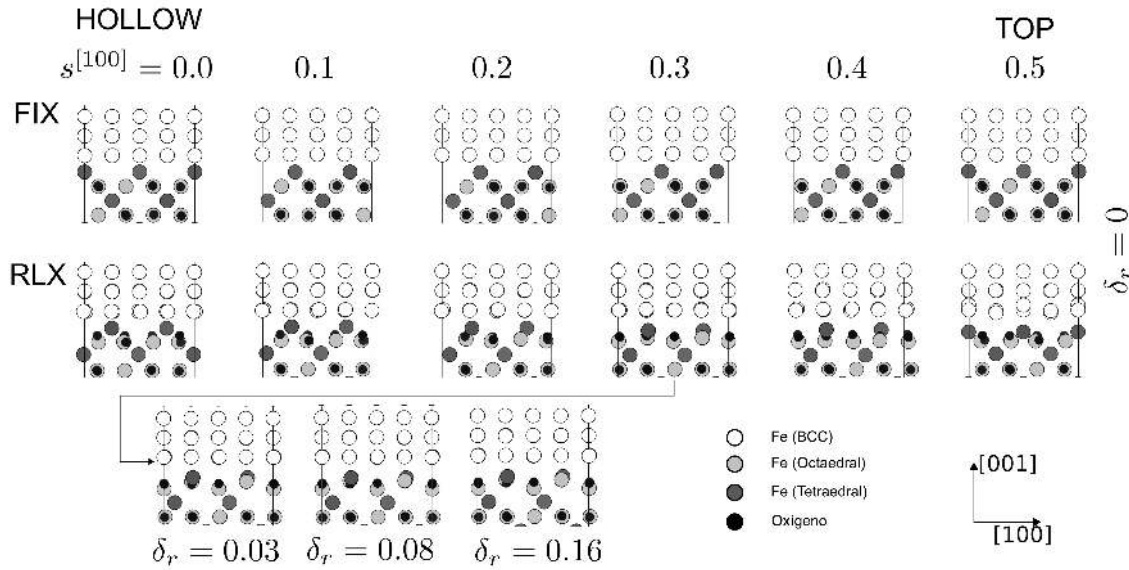


Figura 6.12- Secuencia de estructuras relajadas para las coordenadas  $s^{[100]}$  entre 0 y 0.5, con  $\delta_r=0$  y para  $s=0.3$  con  $\delta_r>0$ . FIX: antes de las relajaciones iónicas. RLX: Después de las relajaciones iónicas

Ante la posibilidad de que esta reestructuración resulte dependiente de la estructura inicial de la interfaz no relajada ó del mecanismo de relajación inicialmente empleado se ensayaron otras variantes de cálculo. La primera variante contempló una modificación en el método de relajación. En lugar de dejar que todas las capas involucradas en la relajación lo hagan simultáneamente, se utilizó un esquema escalonado (Liao & Carter 2010a). En primera instancia se dejan relajar las posiciones de los átomos en las capas atómicas inmediatas a la interfaz. Cuando estos átomos encuentran su posición de equilibrio, se fijan sus posiciones y se dejan relajar las siguientes capas atómicas de cada lado de la interfaz. Se repite hasta que relajan las capas atómicas más profundas, para luego repetir todo el procedimiento, y por último dejar relajar todas las capas atómicas interfaciales simultáneamente. Este procedimiento



de relajación escalonada condujo, en todos los casos, a idéntico resultado que el obtenido con la relajación simultánea. La segunda variante del cálculo se intentó cambiando la estructura inicial de la interfaz. Para entender el nuevo procedimiento recordamos que el procedimiento inicial utilizaba como estructura inicial a la estructura *Feterm-Hollow* a la que se le introducía un desplazamiento relativo entre los bloques de cada material hasta producir las coordenadas interfaciales buscadas. En esta variante del cálculo se utiliza como estructura inicial la interfaz relajada del desplazamiento previo, es decir, la interfaz relajada obtenida con las coordenadas  $(s_{i-1}, \delta_r=0)$  y comenzando desde la estructura relajada en configuración *Feterm-hollow*. Esta última variante de cálculo tampoco modificó el resultado ya discutido.

En conclusión, el cizallamiento de la interfaz en la dirección [100] deviene en una falla de apilamiento por cizallamiento del óxido y el potencial interfacial en esa dirección de cizallamiento no puede evaluarse por la metodología propuesta en esta Tesis

### **6.3 Leyes de tracción en función de la separación para la interfaz hierro/magnetita**

Los estudios realizados hasta aquí con cálculos de primeros principios nos han permitido hallar un potencial para describir la separación de la interfaz hierro/magnetita en forma normal, cizalla o mezcla de ellas. Este resultado nos permite avanzar en la predicción de una ecuación constitutiva para las relaciones tracción versus desplazamiento de la interfaz (Needleman 1987). Esas relaciones constitutivas son de interés puesto que pueden usarse para implementar una zona cohesiva embebida dentro de un esquema de elementos finitos elástico/plástico para calcular la tenacidad de la interfaz (Dugdale 1960) .

Para mayor generalidad, el potencial interfacial se redefine a partir de las ecuaciones (2.27), (6.3) y (6.7) como

$$W(\delta_1, \delta_2) = W_{sep} \left( 1 + \tilde{L}_{\delta_1} \exp(-\delta_r) \right) \quad (6.8)$$

Las tracciones que la interfaz ejerce sobre la superficie de la zona cohesiva cuando esta se desplaza en una separación normal y/o cizalla se pueden calcular a partir de las derivadas parciales del potencial interfacial respecto de cada dirección de desplazamiento:

$$T_1(\delta_1, \delta_2) = -W_{sep} \frac{\partial W}{\partial \delta_1} = -\frac{\partial \tilde{L}_{\delta_1}}{\partial \delta_1} \exp(-\delta_r) \quad (6.9)$$

$$T_2(\delta_1, \delta_2) = -\frac{\partial W}{\partial \delta_2} = \frac{W_{sep}}{\hat{\delta}} \exp(-\delta_r) \left[ \tilde{L}_{\delta_1} - \frac{\partial \tilde{L}_{\delta_1}}{\partial \delta_r} \right] \quad (6.10)$$

Utilizando la definición de los coeficientes  $b$  en la ecuación (6.7) es posible escribir

$$\tilde{L}_{\delta_1} = \alpha_i \left[ -1 + f(\delta_1)(1+\beta)^i \right] \delta_r^i \quad (6.11)$$

con lo cual sus derivadas respecto a los desplazamientos resultan

$$\frac{\partial \tilde{L}_{\delta_1}}{\partial \delta_1} = \sum_{i=0}^{i_{max}} \alpha_i \delta_r^i \frac{\partial b_i}{\partial \delta_1} = \frac{df(\delta_1)}{d\delta_1} \sum_{i=1}^{i_{max}} (1+\beta)^i \alpha_i \delta_r^i \quad (6.12)$$

$$\frac{\partial \tilde{L}_{\delta_1}}{\partial \delta_2} = \frac{1}{\hat{\delta}} \sum_{i=1}^{i_{max}} i \left[ -1 + f(\delta_1)(1+\beta)^i \right] \alpha_i \delta_r^{i-1} \quad (6.13)$$

Finalmente, de la definición de  $f(\delta_1)$  en la ecuación (6.5) su derivada queda determinada como

$$\frac{df(\delta_1)}{d\delta_1} = \frac{\pi}{b} \sum_{l=1}^{l_{max}} (2l-1) A_l \cos \left[ (2l-1) \frac{\pi \delta_1}{b} \right] \quad (6.14)$$

Los resultados de las relaciones constitutivas tracción versus desplazamiento para la interfaz hierro / magnetita se presentan en la Figura 6.13. Para el cálculo se utilizó la expansión lineal de la función  $\tilde{L}_{\delta_1}$  (esto es, la función  $L_{\delta_1}$ ) y las respectivas constantes  $A_l$  informada en Tabla 6.3 para la evaluación de la función  $f(\delta_1)$ , inclusive para valores del desplazamiento de cizalla  $0.4 < s \leq 0.5$ . La función completa  $\tilde{L}_{\delta_1}$  se utilizó

sólo en situaciones particulares, donde  $s=0.5$ , para mostrar la discrepancia del resultado respecto de la expansión lineal.

Ante la separación normal, la interfaz ejerce una tracción sobre la superficie de la zona cohesiva con un máximo de  $\hat{\sigma}=9\text{ GPa}$  para una separación  $\delta_2=\hat{\delta}=0.599\text{ \AA}$  y  $s=0$ . A su vez, el valor de dicha tensión coincide con el predicho en la ecuación (2.26) para el modelo UBER con tracción simple. La introducción simultánea de un desplazamiento de cizalla reduce la magnitud de la tracción máxima alcanzando su mínimo para  $s=0.5$ , esto es,  $\hat{\sigma}_{\delta_1=0.5}=4.55\text{ GPa}$  para una separación  $\delta_2=1.69\text{ \AA}\approx 3\hat{\delta}$  si se utiliza como mejor estimación la expansión no lineal de la función  $\tilde{L}_{\delta_1}$ . En el caso de la aproximación lineal de la función  $\tilde{L}_{\delta_1}$  la reducción es mayor ya que se obtiene  $\hat{\sigma}_{\delta_1=0.5}^{lineal}=2.65\text{ GPa}$  para una separación menor  $\delta_2=0.95\text{ \AA}\approx 1.5\hat{\delta}$ .

En la Figura 6.14 se muestran las tensiones corte en cizallamiento restringido y en una serie de valores de  $\delta_r$  en función del parámetro de cizallamiento  $s$ . El cizallamiento restringido trae como consecuencia no sólo un esfuerzo de corte sino también un esfuerzo normal sobre la superficie de la zona cohesiva como se mostró en la Figura 6.13. Para  $\delta_2=0$  el esfuerzo normal es de compresión durante el cizallamiento aumentando de cero a su máximo valor en  $s=0.5$ , pero para  $\delta_2=\hat{\delta}$  el esfuerzo normal es de tracción durante el cizallamiento disminuyendo a su mínimo valor en  $s=0.5$ . También puede cambiar de signo durante el cizallamiento, por ejemplo, para  $\delta_2\approx 0.1\hat{\delta}$ . Este esfuerzo normal tiene consecuencias sobre el valor del esfuerzo máximo de corte  $\hat{\tau}$ , tomando como referencia el valor  $\hat{\tau}_{\delta_2=0}=27.1\text{ GPa}$  la introducción simultánea de un desplazamiento de separación resulta en una disminución del esfuerzo máximo de corte. En particular en el caso del cizallamiento libre el corte máximo es  $\hat{\tau}_{\delta_2|T_2=0}=23\text{ GPa}$  y se da para  $s=0.43$ .

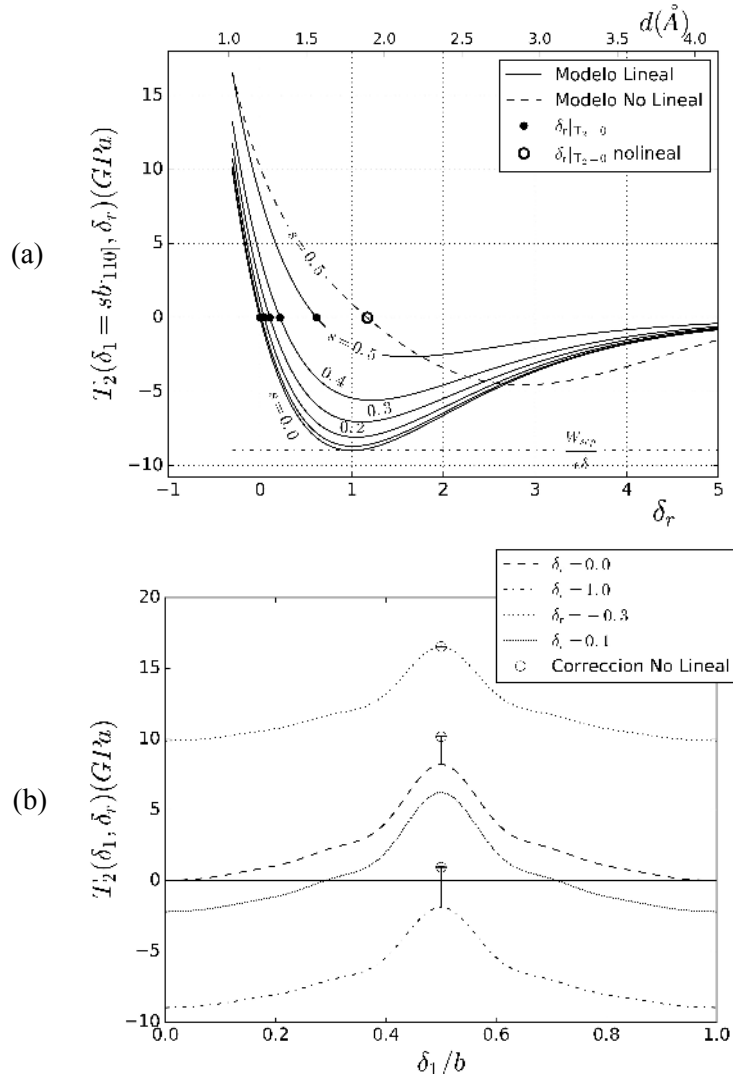


Figura 6.13- (a) Tensión de tracción  $T_2$  en varias coordenadas  $s$  y en función de la distancia interfacial relativa  $\delta_r$ . se omite la etiqueta para identificar la curva correspondiente a  $s=0.1$ , que se encuentra entre  $s=0.0$  y  $s=0.2$ . (b)  $T_2$  en función de  $\delta_1$  para algunos valores de  $\delta_r$ . la línea sólida se utiliza para señalar la correspondencia de los puntos de la corrección por el modelo  $\tilde{L}_{\delta_1}$  con la curva del  $\delta_r$  correspondiente. Se omite la corrección no lineal en el caso  $\delta_r=0$  para conservar la legibilidad.

Es interesante comparar los valores de esfuerzos máximos en la interfaz respecto del óxido para estimar donde se formarán más fácilmente las fisuras de un tubo de hierro recubierto por magnetita. Para ello recurrimos a resultados obtenidos por Liao y Carter (Liao & Carter 2010b; Liao & Carter 2010a) en magnetita utilizando la misma técnica de cálculo de primeros principios que la de esta Tesis. Ellos informan que la resistencia

máxima del óxido en tracción es 11.3 GPa para el plano (100) mientras que, la resistencia máxima del óxido ante un esfuerzo de corte sobre el plano (100) y en la dirección [110] es 19.9 GPa. La comparación indica que ante un esfuerzo normal a la interfaz la fisura tiende a formarse en la interfaz. No sucede lo mismo si el esfuerzo en la interfaz es puro corte ya que el óxido es más débil ante esa sollicitación y por lo tanto, la fisura se formará en el óxido. Los casos de mezcla de estas componentes del esfuerzo sobre la interfaz son más difíciles de evaluar y requieren del uso de otra metodología de cálculo como aquella de una zona cohesiva embebida dentro de un esquema de elementos finitos elástico/plástico.

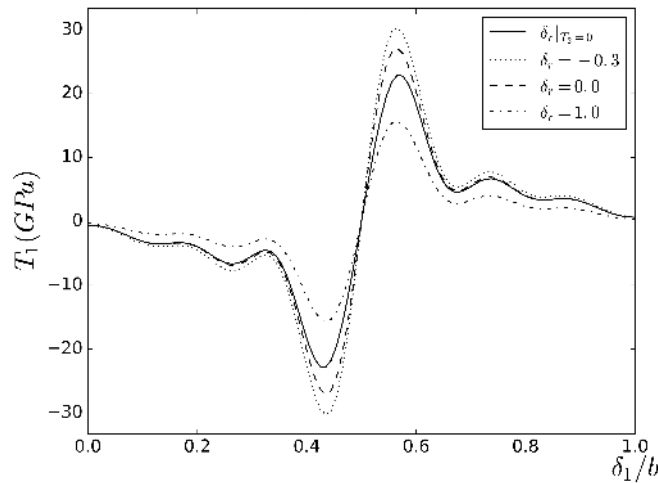


Figura 6.14- (a) Tensión de corte  $T_1$  en varias coordenadas  $\delta_r$  y en función del parámetro de cizallamiento  $\delta_1$ . También se muestra la curva correspondiente al cizallamiento libre.

Las discrepancias en las tracciones derivadas del potencial interfacial según se use la aproximación lineal ó no lineal de la función  $\tilde{L}_{\delta_1}$  se ha mostrado en la Figura 6.13. Para usar la aproximación no lineal en todo el rango del cizallamiento a lo largo de la dirección [110] es necesario realizar nuevos cálculos de primeros principios en el rango  $0.4 < \delta_1 \leq 0.5$  para hallar la dependencia de las variables  $\alpha_i (i \geq 2)$  con el desplazamiento  $\delta_1$ . Sin embargo, el potencial interfacial con la aproximación lineal de la función  $\tilde{L}_{\delta_1}$  parece ser una primera aproximación confiable para obtener una ecuación constitutiva tracción versus desplazamiento de la interfaz hierro/magnetita a

Mariano Forti - Modelo atomístico/continuo aplicado a la fractura de la capa de óxido en tuberías de reactores nucleares de potencia

utilizar en un esquema de elementos finitos elástico/plástico destinado al cálculo de la tenacidad de la interfaz.

# CONCLUSIONES





## Capítulo 7: Discusión y Conclusiones

A lo largo de esta tesis se logró un conocimiento básico sobre la adhesión de la interfaz  $[100](001)_{Fe}||[110](001)_{Fe_3O_4}$  a partir de la DFT. Se han discutido las relaciones entre la estructura atómica de la interfaz y el trabajo de separación. Por último, se utilizaron los cálculos DFT del corte de la interfaz para modelar un potencial interfacial que permite obtener las tensiones de respuesta de la interfaz frente a sollicitaciones externas de cizalla y tracción en forma compuesta.

Primeramente se evaluaron los materiales en volumen y se determinaron las estructuras a partir de las cuales se construirían las superficies. Seguidamente se estudió la superficie (001) de Fe(BCC) y la (001) de la magnetita con las dos configuraciones terminales posibles. Utilizando la información del comportamiento de la energía de superficie respecto del número de capas atómicas de los respectivos bloques superficiales, se encontró que son necesarias siete capas atómicas en el caso del FeBCC y once capas atómicas en el caso del óxido, de manera de tener bloques superficiales representativos. Al tener en cuenta las relajaciones atómicas, se obtuvo que la terminación más estable para la superficie del óxido es la de composición  $FeO_2$ , lo cual coincide con trabajos anteriores de otros autores. Se observó que la estructura que adopta el plano atómico terminal de la superficie de magnetita es con los hierros manteniendo sus posiciones respecto del volumen del material, y los oxígenos desplazados hacia estas hileras de hierro, formando una estructura de zig-zag tal como lo mencionan Pentcheva y colaboradores (Pentcheva et al. 2005; Fonin et al. 2005). La energía libre de superficie en el límite O-poor resulta  $1.012 \text{ J/m}^2$ .

En segunda instancia se construyeron las superceldas para el cálculo de la energía de adhesión. Las configuraciones analizadas dieron cuenta de las combinaciones de las dos posibles terminaciones de la capa de óxido y las tres posibles formas de apilamiento de las capas de metal y de óxido con terminación Fe. El análisis de la estructura electrónica de las interfaces mediante las funciones ELF y CDD y el análisis de Bader permitió obtener las características de los enlaces químicos interfaciales. Independientemente de

la composición de la capa atómica terminal del óxido, el mecanismo de enlace dominante en la interfaz Fe / Magnetita es el enlace metálico entre los hierros del metal y los hierros tetraédricos y octaédricos de las dos primeras capas atómicas del óxido junto a la interfaz. Del mismo modo, son las dos primeras capas atómicas del metal las que quedan comprometidas en el enlace interfacial.

El trabajo de separación se midió ajustando los datos de energía en función de la separación interfacial en modo I o tracción a un modelo UBER para todas las configuraciones interfaciales. Luego de las relajaciones parece ser independiente de la estequiometría interfacial. La explicación se encuentra en los mecanismos de enlace interfacial anteriormente mencionados. Las interfaces más adheridas resultaron ser la *Feterm-hollow* y la *FeO<sub>2</sub>-term*, siendo la primera la de mayor trabajo de separación por un pequeño margen, habiéndose obtenido en ese caso  $W_{sep}^{Feterm-Hollow} \approx 1.43 \text{ J/m}^2$  con una distancia de equilibrio  $d_o = 1.2 \text{ \AA}$ . En esta configuración se intenta maximizar los enlaces FeBCC-Fe(Magnetita), de manera que deben involucrarse necesariamente a los hierros octaédricos de la capa subsuperficial del óxido para lograr igualar a la cantidad de enlaces alcanzada por la interfaz *FeO<sub>2</sub>-term*.

Se analizaron las posibles direcciones cristalográficas en las que puede evolucionar el movimiento relativo entre los bloques constituyentes de la interfaz ante sollicitaciones de cizallamiento o tracción, siempre a partir de la interfaz más ligada. Para cizallamientos en la dirección [100], la interfaz se vuelve rápidamente inestable debido a que se produce la falla por cizallamiento del óxido con transferencia de los iones hierro de sus dos primeras capas atómicas hacia el metal cuando evoluciona también la tracción. Estos fenómenos quedan fuera del alcance del modelo utilizado en esta tesis. Para el cizallamiento en la dirección [110], se logró construir un potencial interfacial que permite describir el comportamiento de la interfaz ante sollicitaciones de corte y tracción. Sin embargo, se observó que en la posición *Bridge* ocurre un cambio en la naturaleza del enlace químico predominante. En ese sitio aparece una componente covalente no despreciable entre los hierros de la capa atómica terminal del metal y los hierros tetraédricos de la capa atómica terminal del óxido, con influencia de los

oxígenos lindantes de la capa subsuperficial del mismo. Ese enlace covalente parece crecer en importancia cuando la distancia interfacial aumenta. Para lograr incluir estas coordenadas en el potencial, deben incluirse una componente polinómica no lineal en la parte no exponencial del potencial interfacial.

Utilizando el potencial interfacial obtenido es posible calcular las fuerzas con las que la interfaz responde ante sollicitaciones externas. Se observó que la tracción máxima se alcanza al separar la interfaz *Feterm-hollow* sin cizallamiento alcanzando los 9 GPa a una distancia interfacial  $d=1.79 \text{ \AA}$ , mientras que la tensión de corte máxima se alcanza cuando ocurre un cizallamiento restringido a la distancia interfacial de equilibrio y es de aproximadamente 28 GPa. En el caso de permitir a la interfaz evolucionar a la distancia interfacial de equilibrio mientras ocurre el cizallamiento, la tensión de corte máxima es de 22 GPa. Al comparar con los datos de resistencias al corte y a la tracción del óxido se concluye que un modo de falla probable es la delaminación en caso de tensiones de tracción puras.

El resultado de la ley de fuerzas obtenida nos permite avanzar en la predicción de una ecuación constitutiva para las relaciones tracción versus desplazamiento de la interfaz (Needleman 1987). Esas relaciones constitutivas son de interés puesto que pueden usarse para implementar una zona cohesiva embebida dentro de un esquema de elementos finitos elástico/plástico para calcular la tenacidad de la interfaz.

## 7.1 Líneas de trabajo abiertas

Sin lugar a dudas, existen un sinnúmero de puntos en los que esta Tesis puede ser mejorada. En esta última sección se hace hincapié en los puntos que pueden dar lugar a trabajos adicionales en forma inmediata.

En primer lugar, un interrogante de importancia es si existe un método correcto para resolver la cuestión del desajuste interfacial. En la literatura sobre modelización de interfaces metal / óxido es posible encontrar diversas aproximaciones al problema. Sin embargo, una solución definitiva podría surgir de la minimización de la energía del sistema en función del área interfacial.

Por otro lado, en esta Tesis sólo se estudió en profundidad la interfaz *Feterm* con la

relación de orientaciones de la ecuación (5.1). Otras estequiometrías interfaciales y orientaciones menos probables podrían ser estudiadas para tener una figura más completa del problema.

Un tercer aspecto a tener en cuenta es que se ha estudiado el óxido y el metal puros. Tecnológicamente, esta situación está todavía lejos de la realidad. Incluso los aceros al carbono contienen aleantes e impurezas que podrían tener efectos determinantes en el comportamiento interfacial. En este contexto, es posible pensar en un estudio de la influencia de por ejemplo el Cr, el Mo u otros sobre el sistema Hierro / magnetita.

En esta Tesis se ha mencionado sólo en forma ocasional el problema del magnetismo en la estructura interfacial. Si bien se vio que las implicancias estructurales no son de importancia, el comportamiento en los distintos modos de sollicitación podría verse afectado. Así mismo, la estructura electrónica de la interfaz debe ser estudiada utilizando parametrizaciones del potencial de correlación e intercambio que corrijan las estimaciones sobre los electrones fuertemente correlacionados tanto en el hierro como en la magnetita.

Por último, en este trabajo se han elegido las direcciones en las que el cizallamiento de la interfaz debía ser estudiado en base a la geometría de la misma. Sin embargo, algunos autores utilizan los conceptos de la superficie  $\gamma$  desarrollada por Vitek (Vitek 1966; Vitek 1968), en donde se hace un barrido bidimensional completo de la interfaz a partir de la distancia interfacial de equilibrio y con relajaciones atómicas solo en la dirección normal a la interfaz. Este esquema tendría la utilidad de identificar las direcciones en las que pueden encontrarse mínimos de potencial locales. Jahnátek y cols. (Jahnátek et al. 2009) indican que este método tiene resultados muy similares a lo que se obtiene con un modelo totalmente rígido como el explorado en esta Tesis. Sin embargo, el barrido completo en el plano interfacial puede dar un mapa de las direcciones en las que pueden encontrarse los mínimos.

# REFERENCIAS



- Becke, A.D. & Edgecombe, K.E., 1990. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. *The Journal of Chemical Physics*, 92(9), p.5397. Available at: <http://link.aip.org/link/JCPSA6/v92/i9/p5397/s1&Agg=doi> [Accessed November 12, 2013].
- Bedworth, R.E. & Pilling, N.B., 1923. The oxidation of metals at high temperatures. *J INST MET*, 29(3), pp.529–582.
- Beltrán, J.I. & Muñoz, M.C., 2008. Ab initio study of decohesion properties in oxide/metal systems. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 78, pp.1–14.
- Beverkog, B. et al., 2002. A mixed-conduction model for oxide films on Fe, Cr and Fe-Cr alloys in high-temperature aqueous electrolytes - I. Comparison of the electrochemical behaviour at room temperature and at 200 °C. *Corrosion Science*, 44(9), pp.1901–1921.
- Birch, F., 1947. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals. *Physical Review*, 71(11), pp.809–824. Available at: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.71.809>.
- Blaha, P. et al., 2011. *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Vienna University of Technology, Vienna, Austria, Available at: <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Wien2K+An+Augmented+Plane+Wave+Plus+Local+Orbitals+Program+for+Calculating+Crystal+Properties#1> [Accessed March 22, 2011].
- Blöchl, P.E., 1994. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50(24), pp.13063–17979.
- Blöchl, P.E., Jepsen, O. & Andersen, K., 1994. Improved tetrahedron method far Brillouin-zone integrations. *Physical Review*, 49(23).
- Błoński, P. & Kiejna, A., 2007. Structural, electronic, and magnetic properties of bcc iron surfaces. *Surface Science*, 601(1), pp.123–133.
- Błoński, P. & Kiejna, a., 2007. Structural, electronic, and magnetic properties of bcc iron surfaces. *Surface Science*, 601(1), pp.123–133.
- Boettger, J., 1994. Nonconvergence of surface energies obtained from thin-film calculations. *Physical Review B*, 49(23), pp.798–800. Available at: <http://adsabs.harvard.edu/abs/1994PhRvB..4916798B> [Accessed July 11, 2013].
- Bojinov, M. et al., 2009. Characterisation of the oxide layer on carbon steel during hot conditioning of primary heat transport systems in heavy-water reactors. *Corrosion Science*, 51(5), pp.1146–1156. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2009.02.006>.
- Bojinov, M. et al., 2002. Photocurrent response of the passive film on iron in a high-temperature aqueous electrolyte. *Electrochemistry Communications*, 4(3), pp.222–226.
- Bruyere, V., 1987. *Disolución de Magnetita por transferencia de iones de Fe(III)*. Universidad de Buenos Aires.
- Chen, K. et al., 2003. Ab initio study of elastic properties of Ir and Ir<sub>3</sub>X compounds. *Journal of Applied Physics*, 93(5), pp.2414–2417.
- Cornell, R.M. & Schwertmann, U., 2003. *The Iron Oxides, Second Edition*, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.
- Davenport, A.J. et al., 2000. The Structure of the Passive Film That Forms on Iron in Aqueous Environments. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(6), p.2162. Available at: <http://link.aip.org/link/JESOA6/v147/i6/p2162/s1&Agg=doi>.
- Downs, R.T. & Hall-Wallace, M., 2003. american mineralogist crystal structure database. *American Mineralogist*, 88(1), pp.247–250. Available at: <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php> [Accessed February 22, 2011].
- Dudarev, S.L. et al., 1998. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Physical Review B*, 57(3), pp.1505–1509. Available at: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.1505>.
- Dugdale, D.S., 1960. Yielding of steel sheets containing slits. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 8(2), pp.100–104. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022509660900132>.
- Enrique, R.A. & Van der Ven, A., 2017. Traction curves for the decohesion of covalent crystals. *Applied Physics Letters*, 110(2), p.21910. Available at: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4973508>.
- Evans, A.G., Hutchinson, J.W. & Wei, Y., 1999. Interface adhesion: effects of plasticity and segregation. *Acta Materialia*, 47(15), pp.4093–4113.
- Evans, H.E., 1988. Spallation of oxide from stainless steel AGR nuclear fuel cladding: mechanisms and consequences. *Materials Science and Technology*, 4(5), pp.414–420. Available at: <http://www.ingentaconnect.com/content/maney/mst/1988/00000004/00000005/art00007?token=004b14636e767e442f2067217a762a442e49766c423f6a687627504541676249266d656ce50> [Accessed June 27, 2013].
- Feynman, R.P., 1939. Forces in molecules. *Physical Review*, 56(4), pp.340–343.
- Finnis, M.W., 1999. The theory of metal - ceramic interfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8(32), pp.5811–5836.
- Fiorentini, V. & Methfessel, M., 1996. Extracting convergent surface energies from slab calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8(36), pp.6525–6529. Available at: <http://stacks.iop.org/0953-8984/8/i=36/a=005?key=crossref.bb09263c8b6ee9764480753f194a5a56>.

- Fleet, M.E., 1981. The Structure of Magnetite. , 2549(1), pp.917–920.
- Fonin, M. et al., 2005. Surface electronic structure of the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(100): Evidence of a half-metal to metal transition. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 72(10), pp.1–8.
- Forti, M. et al., 2012. Transition Metals Monoxides. An LDA+U Study. *Procedia Materials Science*, 1, pp.230–234. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mspro.2012.06.031> [Accessed November 27, 2014].
- Frankel, G.S. & Sridhar, N., 2008. Understanding localized corrosion. *Materials Today*, 11(10), pp.38–44. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702108702062>.
- Friák, M., Schindlmayr, A. & Scheffler, M., 2007. Ab initio study of the half-metal to metal transition in strained magnetite. *New Journal of Physics*, 9(1), pp.5–5. Available at: <http://stacks.iop.org/1367-2630/9/i=1/a=005?key=crossref.8dafc0984789275e406dafd6eaa0cc50> [Accessed March 19, 2014].
- Frisch, M. et al., 2009. Gaussian 09, revision a. 02, gaussian. Inc., Wallingford, CT, 200.
- Genève, D. et al., 2010. Descaling ability of low-alloy steel wires depending on composition and rolling process. *Corrosion Science*, 52(4), pp.1155–1166. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X0900643X>.
- Gillström, P. & Jarl, M., 2004. Replacement of pickling with shot blasting for wire rod preparation. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 33, pp.269–278.
- Guo, H. & Barnard, A.S., 2011. Modeling the iron oxides and oxyhydroxides for the prediction of environmentally sensitive phase transformations. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 83(9), pp.1–46.
- Haavik, C. et al., 2000. Equation of state of magnetite and its high-pressure modification: Thermodynamics of the Fe-O system at high pressure. *American Mineralogist*, 85(3–4), pp.514–523.
- Hafner, J., 2008. Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond. *Journal of Computational Chemistry*, 29(13), pp.2044–2078. Available at: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jcc.21057/full> [Accessed February 23, 2011].
- Hafner, J., 2007. Materials simulations using VASP—a quantum perspective to materials science. *Computer Physics Communications*, 177(1–2), pp.6–13. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001046550700080X> [Accessed October 18, 2010].
- Hahn, T. ed., 2005. *International Tables for Crystallography* 5th ed., The international Union of Crystallography, Springer.
- Hendy, S. et al., 2003. Ab initio studies of the passive film formed on iron. *Physical Review B*, 67(8), pp.1–10. Available at: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.085407> [Accessed February 21, 2011].
- Henkelman, G., Arnaldsson, A. & Jonsson, H., 2006. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. *Computational Materials Science*, 36(3), pp.354–360. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927025605001849> [Accessed July 15, 2010].
- Hohenberg, P. & Kohn, W., 1964. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev*, 136(3B), pp.B864–B871.
- Hong, T. et al., 1992. Determining ab initio interfacial energetics. *Physical Review*, 45(15), pp.2–5.
- Hong, T., Smith, J.R.R. & Srolovitz, D.J.J., 1994. Adhesion at a heterophase interface: First-principles study of Mo(001)/MoSi<sub>2</sub>(001). *Interface Science*, 1(3), pp.223–235. Available at: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/BF00198149>.
- Hung, A. et al., 2002. First-principles study of metallic iron interfaces. *Surface Science*, 501(3), pp.261–269. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039602801017629>.
- Hutchinson, J.W. & Suo, Z., 1991. Mixed Mode Cracking in Layered Materials. *Advances in Applied Mechanics*, 29(C), pp.63–191.
- Hutchinson, J.W. & Wei Yueguang, 1999. Models of Interface Separation Accompanied by Plastic Dissipation at Multiple Scales. *International Journal of Fracture*, 95, pp.1–17.
- Iizumi, M. et al., 1982. Structure of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) below the Verwey transition temperature. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 38(8), pp.2121–2133.
- Jahnátek, M., Hafner, J. & Krajčí, M., 2009. Shear deformation, ideal strength, and stacking fault formation of fcc metals: A density-functional study of Al and Cu. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 79(22).
- Jiang, Y. et al., 2010. First principles based predictions of the toughness of a metal/oxide interface. *International Journal of Materials Research (formerly Zeitschrift fuer Metallkunde)*, 101(1), pp.8–15. Available at: <http://www.ijmr.de/directlink.asp?MK110254>.
- Kelly, S.W. & Sholl, C.A., 1987. Theory and Monte Carlo calculation of the tracer correlation factor. *Journal of Physics C*, 20, pp.5293–5304.
- Koch, W. & Holthausen, M.C., 2001. *A chemist guide to density functional theory* 2nd ed., Weinheim, Germany: Wiley VCH Verlag GmbH.
- Kohn, W. & Sham, L.J., 1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A), pp.A1133–A1138. Available at: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>.

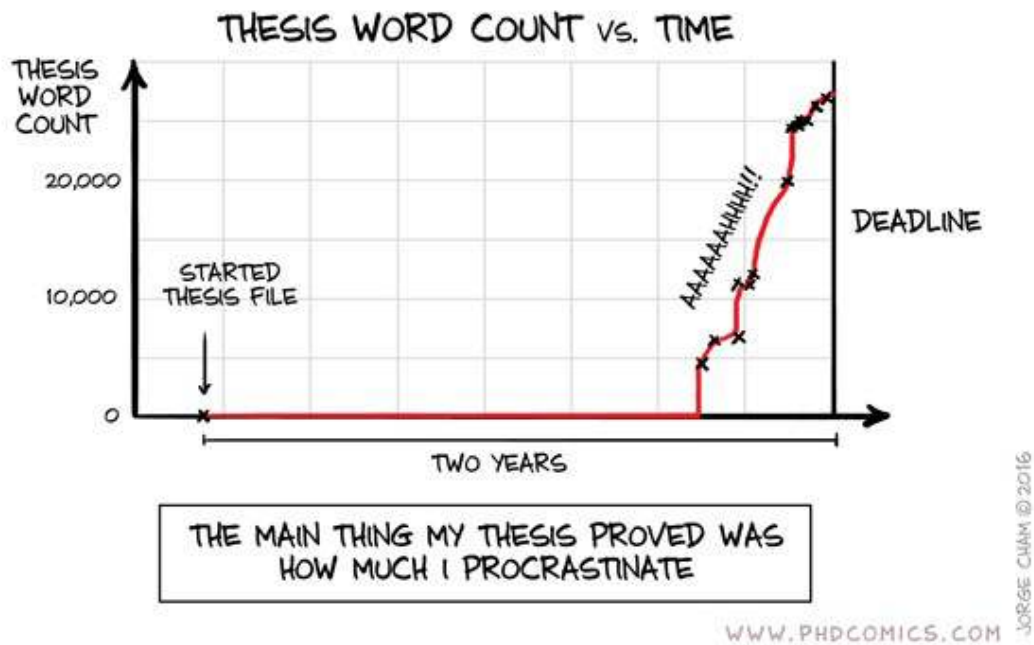


- Kresse, G., 2003. Ionic optimisation. In *Hands-on tutorial course on VASP*. Wien, pp. 1–27. Available at: <https://cms.mpi.univie.ac.at/vasp-workshop/slides/optionic.pdf>.
- Kresse, G. & Furthmüller, J., 2012. VASP the Guide. *Computational Physics, Faculty of Physics, Universität Wien*. Available at: <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:VASP+the+GUIDE#0>.
- Kresse, G. & Joubert, D., 1999. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59(3), pp.1758–1775. Available at: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.1758>.
- Krzyzanowski, M. et al., 2003. Analysis of mechanical descaling: Experimental and modelling approach. *Materials Science and Technology*, 19(1), pp.109–116. Available at: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0037276985&partnerID=40&md5=dd6491ecef27b61479e0ed2b686ccd9>.
- Kubaschewski, O., 1982. *Iron-Binary Phase Diagrams*, Springer Berlin Heidelberg.
- Kumar, M.K. et al., 2010. Optimisation of the hot conditioning of carbon steel surfaces of primary heat transport system of Pressurized Heavy Water Reactors using electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Nuclear Materials*, 401, pp.46–54. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311510002461>.
- L.J.a, O. et al., 1997. In situ x-ray absorption near edge structure study of the potential dependence of the formation of the passive film on iron in borate buffer. *Journal of the Electrochemical Society*, 144(7), pp.2398–2404. Available at: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0031186973&partnerID=40&md5=ed8ffd22af19e00549db7114dc7114efa>.
- Liao, P. & Carter, E., 2010a. Ab initio density functional theory+U predictions of the shear response of iron oxides. *Acta Materialia*, 58(18), pp.5912–5925. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645410004313> [Accessed February 21, 2011].
- Liao, P. & Carter, E., 2010b. Ab initio DFT + U predictions of tensile properties of iron oxides. *Journal of Materials Chemistry*, 20(32), p.6703. Available at: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c0jm01199a> [Accessed February 14, 2011].
- Liao, P. & Carter, E., 2011. Testing variations of the GW approximation on strongly correlated transition metal oxides: hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) as a benchmark. *Physical chemistry chemical physics: PCCP*, pp.15189–15199. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21761032> [Accessed July 17, 2011].
- Marder, M.P., 2010. *Condensed Matter Physics*, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21455170>.
- Marsman, M., 2011. Basics PAW Optimization VASP : Plane waves , the PAW method , and the Selfconsistency cycle. In *DFT and beyond*. Berlin.
- Methfessel, M. & Paxton, A., 1989. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Physical Review B*, 40(6), pp.3616–3621. Available at: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.40.3616>.
- Miyoshi, K. et al., 1998. *Properties Data for Adhesion and Surface Chemistry of Aluminum* NASA Techn.,
- Momma, K. & Izumi, F., 2008. VESTA : a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 41(3), pp.653–658. Available at: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889808012016> [Accessed July 9, 2013].
- Monkhorst, H.H.J. & Pack, J.J.D., 1976. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12), pp.5188–5192. Available at: [http://193.146.160.29/gtb/sod/usu/\\$UBUG/repositorio/10300141\\_Monkhorst.pdf](http://193.146.160.29/gtb/sod/usu/$UBUG/repositorio/10300141_Monkhorst.pdf) [Accessed July 31, 2012].
- Moroni, E. et al., 1997. Ultrasoft pseudopotentials applied to magnetic Fe, Co, and Ni: From atoms to solids. *Physical Review B*, 56(24), pp.15629–15646.
- Mosey, N.J.N.J., Liao, P. & Carter, E., 2008. Rotationally invariant ab initio evaluation of Coulomb and exchange parameters for DFT+U calculations. *The Journal of chemical physics*, 129(1), p.14103. Available at: <http://link.aip.org/link/?JCPSA6/129/014103/1> [Accessed September 6, 2010].
- Mougin, J. et al., 2002. Inverted blister test to measure adhesion energy of thermal oxide scales on metals or alloys. *Materials Science and Technology*, 18(10), pp.1217–1220. Available at: <http://www.ingentaconnect.com/content/maney/mst/2002/00000018/00000010/art00024?token=0068153f42d256b64277b6876275045416762492673655d375c6b687b76504c48663c256a3a446c53314459318165f7fdd3202df> [Accessed June 27, 2013].
- Needleman, A., 1987. A continuum model for void nucleation by inclusion debonding. *Journal of Applied Mechanics*, 54(3), p.525. Available at: <http://appliedmechanics.asmedigitalcollection.asme.org/article.aspx?articleid=1408962>.
- Nilsonthi, T. et al., 2013. Adhesion of thermal oxide scales on hot-rolled conventional and recycled steels. *Oxidation of Metals*, 79(3–4), pp.325–335. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s11085-012-9356-9> [Accessed June 24, 2013].
- Olsson, C.O. a & Landolt, D., 2003. Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth. *Electrochimica Acta*, 48(9), pp.1093–1104. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468602008411> [Accessed May 29, 2011].

- Ooi, N. et al., 2006. First Principles Study of the Aluminum–Cubic Boron Nitride Interface. *The Journal of Adhesion*, 82(8), pp.779–803. Available at: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00218460600822716> [Accessed December 10, 2013].
- Pack, J.D. & Monkhorst, H.J., 1977. “special points for Brillouin-zone integrations”-a reply. *Physical Review B*, 16(4), pp.1748–1749.
- Pentcheva, R. et al., 2005. Jahn-Teller stabilization of a “Polar” metal oxide surface: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(001). *Physical Review Letters*, 94(12), pp.3–6. Available at: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.94.126101>.
- Perdew, J., Burke, K. & Ernzerhof, M., 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical review letters*, 77(18), pp.3865–3868.
- Porter, D. & Easterling, K., 1992. *Phase transformations in metals and alloys*.
- Qi, Y. & Hector, L.G., 2004. Adhesion and adhesive transfer at aluminum/diamond interfaces: A first-principles study. *Physical Review B*, 69(23), p.235401. Available at: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.235401>.
- Qi, Y. & Hector, L.G., 2003. Hydrogen effect on adhesion and adhesive transfer at aluminum/diamond interfaces. *Physical Review B*, 68(20), p.201403. Available at: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.68.201403>.
- Regazzoni, A.E. et al., 1981. Some observations on the composition and morphology of synthetic magnetites obtained by different routes. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 43(7), pp.1489–1493.
- Reuter, K. & Scheffler, M., 2001. Composition, structure and stability of RuO<sub>2</sub>(110) as a function of oxygen pressure. , 65(July), p.12. Available at: <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0107229>.
- Reuter, K. & Scheffler, M., 2007. Erratum: Composition, structure, and stability of RuO<sub>2</sub>(110) as a function of oxygen pressure [Phys. Rev. B 65, 035406 (2001)]. *Physical Review B*, 75(4), p.49901.
- Robertson, J., 1989. The mechanism of high temperature aqueous corrosion of steel. *Corrosion Science*, 29(11), pp.1275–1291. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010938X89901200>.
- Rödl, C. et al., 2009. Quasiparticle band structures of the antiferromagnetic transition-metal oxides MnO, FeO, CoO, and NiO. *Physical Review B*, 79(23), pp.1–8. Available at: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.235114> [Accessed March 20, 2011].
- Rogal, J., 2006. *Stability , Composition and Function of Palladium Surfaces in Oxidizing Environments : A First-Principles Statistical Mechanics Approach*. Freien Universitat Berlin.
- Rose, J.H. et al., 1984. Universal features of the equation of state of metals. *Physical Review B*, 29(6), p.2963. Available at: [http://prb.aps.org/abstract/PRB/v29/i6/p2963\\_1](http://prb.aps.org/abstract/PRB/v29/i6/p2963_1) [Accessed September 23, 2011].
- Rose, J.H., Ferrante, J. & Smith, J.R., 1981. Universal binding energy curves for metals and bimetallic interfaces. *Physical Review Letters*, 47(9), pp.675–678. Available at: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.47.675> [Accessed September 23, 2011].
- Rose, J.H.J., Smith, J.R.J.R.J.R. & Ferrante, J., 1983. Universal features of bonding in metals. *Physical Review B*, 28(4), p.1835. Available at: [http://prb.aps.org/abstract/PRB/v28/i4/p1835\\_1](http://prb.aps.org/abstract/PRB/v28/i4/p1835_1) [Accessed October 27, 2011].
- Sakai, H., Tsuji, T. & Naito, K., 1985. Oxidation of iron in air between 523 and 673 K. *Journal of nuclear Science and Technology*, 22(2), pp.158–161.
- De Santis, L. & Resta, R., 2000. Electron localization at metal surfaces. *Surface Science*, 450(1), pp.126–132.
- Sanville, E. et al., 2007. Improved Grid-Based Algorithm for Bader Charge Allocation. *Journal of Computational Chemistry*, 28(5).
- Sato, N., 1990. On the passivity of metals. *Corrosion Science*, 31, pp.1–19.
- Savin, A. et al., 1997. ELF : The Electron Localization Function. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*
- Savin, A., Jepsen, O. & Flad, J., 1992. Electron Localization in Solid-State Structures of the Elements: the Diamond Structure. ... Edition in English, 31(2), pp.187–188. Available at: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.199201871/full> [Accessed January 16, 2014].
- Schultze, J.W. & Lohrengel, M.M., 2000. Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research. *Electrochimica Acta*, 45(15–16), pp.2499–2513.
- Schütze, M., Tortorelli, P.F. & Wright, I.G., 2009. Development of a Comprehensive Oxide Scale Failure Diagram. *Oxidation of Metals*, 73(3–4), pp.389–418. Available at: <http://www.springerlink.com/content/9602h781n77675m6/> [Accessed May 23, 2011].
- Schweinsberg, M., Reier, T. & Schultze, J.W., 1996. Systematic investigation on the corrosion of iron under conditions relevant to storage. , 475485.
- Sholl, D.S. & Steckel, J.A., 2009. *Density Functional Theory, a practical introduction* 1st ed., Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons.
- Shreir, L.L., Jarman, R.A. & Burstein, G.T., 1994. *Corrosion Vol I : Metal/Environment Reactions* L.L. Shreir, R. A. Jarman, & G. T. Burstein, eds., Oxford: Butterworth Heinemann. Available at: <http://www.csa.com/partners/viewrecord.php?requester=gs&collection=TRD&recid=199305720281MD>.
- Siegel, D., Hector, L. & Adams, J., 2002. Adhesion, atomic structure, and bonding at the Al(111)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)

- interface: A first principles study. *Physical Review B*, 65(8), p.85415. Available at: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.085415> [Accessed June 7, 2013].
- Siegel, D., Jr, L.H. & Adams, J., 2002. First-principles study of metal-carbide/nitride adhesion: Al/VC vs. Al/VN. *Acta materialia*, 50, pp.619–631. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645401003615> [Accessed July 27, 2014].
- Siegel, D.J. et al., 2002. Adhesion, stability, and bonding at metal/metal-carbide interfaces: Al/WC. *Surface Science*, 498(3), pp.321–336. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602801018118>.
- Silvi, B. & Savin, A., 1994. Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions. *Nature*, 371, p.383. Available at: <http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/savin/papers/nature/SilSav-94.pdf> [Accessed December 9, 2013].
- Soler, J.M. et al., 2001. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. , 2745, p.22. Available at: <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0111138>.
- Stanka, B. et al., 2000. Surface reconstruction of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(001). *Surface Science*, 448(1), pp.49–63. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039602899011826>.
- Sutton, A.P. & Balluffi, R.W., 1995. *Interfaces in crystalline materials*, Clarendon Press. Available at: <https://books.google.kz/books?id=oKLvAAAAAAAJ>.
- Tang, W., Sanville, E. & Henkelman, G., 2009. A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(8), p.84204. Available at: <http://stacks.iop.org/0953-8984/21/i=8/a=084204?key=crossref.84a8e56b7ca1da94922dada58295eda5> [Accessed August 5, 2010].
- Tapping, R.L., 2008. Materials performance in CANDU reactors: The first 30 years and the prognosis for life extension and new designs. *Journal of Nuclear Materials*, 383(1–2), pp.1–8. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311508004698> [Accessed February 21, 2011].
- Tomlinson, L., 1981. Mechanism of Corrosion of Carbon and Low Alloy Ferritic Steels by High Temperature Water \*. , 37(4), pp.591–596.
- Toney, M. et al., 1997. Atomic Structure of the Passive Oxide Film Formed on Iron. *Physical Review Letters*, 79(21), pp.4282–4285. Available at: [http://prl.aps.org/abstract/PRL/v79/i21/p4282\\_1](http://prl.aps.org/abstract/PRL/v79/i21/p4282_1) [Accessed May 28, 2011].
- Toscan, F. et al., 2004. Spalling and Mechanical Aspects-Oxidation Kinetics and Scale Spallation of Iron-Chromium Alloys with Different Titanium Contents. *Materials Science Forum*, 461, pp.705–712.
- Tvergaard, V. & Hutchinson, J.W., 1993. The influence of plasticity on mixed mode interface toughness. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 41(6), pp.1119–1135. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/002250969390057M> [Accessed February 22, 2011].
- Vanderbilt, D., 1990. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41(11), pp.7892–7895. Available at: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.41.7892>.
- Vitek, V., 1968. Intrinsic stacking faults in body-centred cubic crystals. *Philosophical Magazine*, (770846360), pp.773–786.
- Vitek, V., 1966. Thermally activated motion of screw dislocations in B.C.C. metals. *Physica Status Solidi (B)*, 18(2), pp.687–701.
- Voges, K. et al., 2007. Eco Pickled Surface : an Environmentally Advantageous Alternative To Conventional Acid Pickling. In *The Iron & Steel Technology Conference and Exposition, AISTech 2007*. Indianapolis.
- Wang, X.C., Mao, Z.W. & Yang, Q., 2012. Research on High Pressure Abrasive Water Jet for Cold Rolling Descaling. *Advanced Materials Research*, 572, pp.31–36. Available at: <http://www.scientific.net/AMR.572.31>.
- Wang, Z.Q. et al., 1987. Atomic and electronic structure of a surface alloy - comparison with the bulk alloy. *Solid State Communications*, 62(3), pp.181–185.
- Wei, Y. & Hutchinson, J.W., 2008. Toughness of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interfaces as dependent on micron-scale plasticity and atomistic-scale separation. *Philosophical Magazine*, 88(30), pp.3841–3859. Available at: <http://www.informaworld.com/openurl?genre=article&doi=10.1080/14786430802311092&magic=crossref%7C%7CD404A21C5BB053405B1A640AFFD44AE3> [Accessed September 3, 2010].
- Wilburn, D.R. & Bassett, W. a, 1978. Hydrostatic compression of iron and related compounds: an overview. *American Mineralogist*, 63, pp.591–596.
- Wright, J.P. & Radaelli, P.G., 2002. Charge ordered structure of magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> below the Verwey transition. *Physical Review B*, 66(21), pp.1–15. Available at: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.66.214422> [Accessed May 12, 2011].
- Yi, W. et al., 2004. Characterization of spinel iron-oxide nanocrystals grown on Fe whiskers. *Journal of Applied Physics*, 95(11), p.7136. Available at: <http://link.aip.org/link/?JAP/95/7136/1&Agg=doi> [Accessed February 21, 2011].
- Zhang, W., Smith, J.R. & Evans, A.G., 2002. The connection between ab initio calculations and interface adhesion measurements on metal/oxide systems: Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Acta Materialia*, 50(15), pp.3803–3816. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645402001775>.

Zhang, Z. & Satpathy, S., 1991. Electron states, magnetism, and the Verwey transition in magnetite. *Physical Review B*, 44(24), pp.13319–13331.



### Landing on the Moon:



Small Step → One Man  
Giant Leap → Humankind

### Getting a Ph.D.:



Giant Leap → One Person  
Tiny, Insignificant Step → Humankind

WWW.PHDCOMICS.COM

JORGE CHAM © 2014