

Evaluación de caminos de difusión de Al en UAl₄

Evaluation of Al diffusion paths in UAl₄

Laura Kniznik¹, Paula Regina Alonso¹, Pablo Hugo Gargano¹,
Gerardo Héctor Rubiolo^{1,2}

¹ Gerencia Materiales – CNEA / Instituto Sábató – UNSAM/CNEA - Av. General Paz 1499 (B1650KNA), San Martín, Buenos Aires, Argentina.

e-mail: kniznik@cnea.gov.ar; pralonso@cnea.gov.ar; gargano@cnea.gov.ar

² CONICET, Av. Rivadavia 1917 (C1033AAJ), Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.

e-mail: rubiolo@cnea.gov.ar

RESUMEN

Obtenida la estructura de defectos puntuales estables y las concentraciones de defectos en equilibrio térmico para cada composición de Al del compuesto UAl₄ previamente, identificamos en este trabajo los mecanismos más probables de difusión de Al en UAl₄, y analizamos los estados de transición en la difusión de Al en UAl₄ mediante el método Nudged Elastic Band (NEB) implementado en el código VASP. Calculamos utilizando métodos de primeros principios la variación de la energía total del compuesto en función del camino de difusión del aluminio, con el objetivo de encontrar los puntos de ensilladura para pasar entre dos posiciones de equilibrio y así obtener el camino de mínima energía para la difusión. Esto nos permitió proponer dos mecanismos más probables para la difusión de átomos de Al en el lado rico en Al del intermetálico: mecanismo de puente anties-structural (ASB) y mecanismo de vacancia entre sitios primeros vecinos de aluminio AlI (NN). Al calcular la energía de migración para ambos mecanismos conseguimos estimar ambas energías de activación. La energía de activación del mecanismo ASB resultó menor que la del mecanismo NN pero el primer mecanismo fue desestimado por dos motivos: por un lado la energía de activación es la mitad de la observada experimentalmente y por otro lado, siguiendo la literatura, el mecanismo ASB necesita una concentración umbral de antisitios relativamente alta para que el camino de difusión resulte de largo alcance.

En base a todos los resultados y discusiones realizados, proponemos que el mecanismo de difusión de aluminio en UAl₄ ocurre por el mecanismo NN con una energía de activación de 1.90 eV que compara relativamente bien con el valor 2.06 eV observado experimentalmente, o con el valor 2.17 eV obtenido previamente utilizando un modelo semi-empírico.

Palabras clave: cálculos DFT, difusión de Al, energía de activación, defectos puntuales, compuestos actínidos.

ABSTRACT

Once the stable structure of point defects and concentrations of defects in thermal equilibrium were obtained for each composition of Al of the compound UAl₄, we identified, in this work, the more likely mechanisms for Al mobility in UAl₄, and we analyzed transition states in the diffusion of Al in UAl₄ by the Nudged Elastic Band (NEB) method implemented in VASP code. Using first principles methods, we have calculated the compound total energy variation according to the migration path of aluminum, in order to find the saddle points between two equilibrium positions and to obtain the minimum migration energy path. This allowed us to propose two most likely mechanisms for the diffusion of Al atoms in the Al-rich side of the intermetallic: antistructural bridge mechanism (ASB) and vacancy mechanism between first neighbors aluminum AlI sites (NN). When calculating the energy of migration for both mechanisms we estimated both activation energies. The activation energy of ASB mechanism was lower than the NN mechanism but the first mechanism was dismissed for two reasons: on one hand, the activation energy is half the experimentally observed and on the other hand, according to literature, the ASB mechanism needs a threshold antisite concentration relatively high so that the diffusion path results a long-range one.

Based on all results and discussions we propose that the aluminum diffusion mechanism occurs in UAl_4 by means of NN mechanism with an activation energy of 1.90 eV which compares relatively well with the experimentally observed value of 2.06 eV, or the value of 2.17 eV previously obtained using a semi-empirical model.

Keywords: DFT calculations, Al diffusion, activation energy, point defects, actinide compounds.

1. INTRODUCCIÓN

El compuesto intermetálico UAl_4 ha despertado interés debido a su posible formación en los elementos combustibles dispersos, en los reactores de investigación, en la zona de interacción entre una matriz base aluminio y aleaciones base uranio [1,2]. En un trabajo previo [1] simulamos satisfactoriamente el crecimiento de la fase UAl_4 en un par de difusión UAl_3/Al utilizando el método CALPHAD para modelar las propiedades termodinámicas y las movibilidades atómicas. Para ello, construimos una base de datos termodinámica basándonos en datos de la literatura y una base de datos cinética ajustando parámetros a partir de reportes experimentales del crecimiento de la fase UAl_4 a diferentes temperaturas.

Con el objetivo de profundizar nuestra investigación, analizamos la controversia existente alrededor de la estructura del compuesto UAl_4 . El rango de solubilidad del compuesto UAl_4 (αI_4) [1] ha sido estudiado a partir de resultados experimentales con conclusiones contradictorias. BORIE [1] determinó su cristalografía como ortorrómbica centrada en el cuerpo, grupo espacial $I2ma$ o $Imma$, y obtuvo por análisis químico los valores de composición entre 81.8 y 83.1 % at. de Al. Sobre esta base, postuló la existencia de defectos constitucionales, vacancias de U o sustitucionales de Al en sitios de U. Más adelante, mientras ZENOU *et al.* [1] confirmaban un rango de solubilidad debido a una ocupación aleatoria de sitios de U por vacancias, TOUGAIT y NOËL [1] sugerían, con las mismas técnicas, que el compuesto era estequiométrico. Por lo tanto, es aún necesario un estudio profundo de los defectos constitucionales presentes en UAl_4 .

Anteriormente hemos presentado cálculos de energías de formación de los intermetálicos del sistema a $T=0$ K, con polarización de espín y acoplamiento espín-órbita [1] en el marco de la Teoría de la Funcional Densidad (DFT) y calculamos la energía total de todas las estructuras existentes en el sistema U-Al, obteniendo una descripción correcta del estado fundamental. También hemos estudiado [1] por primeros principios la configuración atómica, electrónica y magnética de UAl_4 , junto con un análisis de la estabilidad y el reacomodamiento electrónico de antisitios y vacancias de U y Al, teniendo en cuenta los tres sitios posibles de Al según el grupo $Imma$. Luego, en [1] utilizamos esos resultados para estimar mediante cálculos *ab-initio* la energía de formación de los defectos puntuales, vacancias y antisitios, en el compuesto UAl_4 , que insertamos en un formalismo de termodinámica estadística para predecir concentraciones de defectos en equilibrio como función de la composición de la aleación y de la temperatura.

En este trabajo, una vez obtenida la estructura de defectos puntuales estables en equilibrio térmico para cada composición de Al del compuesto UAl_4 , identificamos los mecanismos más probables de difusión de Al. Estudiamos dichos mecanismos en el compuesto UAl_4 y sus correspondientes energías de migración. Para ello calculamos, utilizando métodos de primeros principios, la variación de la energía total del compuesto en función del camino de difusión de Al, con el objetivo de encontrar los puntos de ensilladura entre dos posiciones de equilibrio y obtener el camino de mínima energía. Calculamos entonces la energía de migración y finalmente estimamos la energía de activación para la difusión de Al en el compuesto UAl_4 .

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Los cálculos de este trabajo se realizaron dentro del marco de la Teoría de la Funcional Densidad (DFT) [1, 2] y utilizando el método de pseudopotenciales implementado en el código Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [1,2]. Para la interacción de correlación-intercambio se utilizó la aproximación GGA de PERDEW, BURKE y ERNZERHOF (PBE) [1]. La interacción ion-electrón se describió mediante pseudopotenciales PAW [1] con configuraciones electrónicas de valencia de U y Al $6s26p65f36d17s2$ y $3s23p1$ respectivamente. La energía de corte para la expansión en ondas planas fue de 600 eV. Para el cálculo de la energía total, la integración de la Zona de Brillouin se realizó mediante el método del tetraedro con correcciones de BLÖCHL [1]. Para la relajación de las estructuras, se utilizó el método de METHFESSEL-PAXTON de orden 2 [1] y las fuerzas se minimizaron usando el método del gradiente conjugado. Las geometrías se optimizaron hasta obtener fuerzas sobre los átomos menores que $0,01$ eV/Å. El criterio de convergencia para el ciclo autoconsistente se fijó en 10^{-4} eV en la energía total de cada sistema [1].

Para calcular las energías de migración se utilizó el método NEB [1] implementado en VASP para superceldas $3 \times 2 \times 1$ (120 átomos, 24 de U y 96 de Al) y una grilla de *k-points* de MONKHORST-PACK [1] de $3 \times 3 \times 3$ para la integración de la zona de Brillouin. Se permitió relajar las posiciones de los iones, pero no la

forma ni el volumen de las celdas.

Se utilizó el programa VESTA (Visualization for Electronic and STructural Analysis, versión 3.1.8) para la visualización de los modelos estructurales [1].

3. RESULTADOS

3.1 La difusión en UAl_4

Abordamos en esta sección el análisis de los posibles mecanismos de difusión de vacancias en el compuesto UAl_4 a partir de nuestros resultados previos [10], y con el criterio de minimizar las distancias de salto y maximizar la probabilidad de encontrar el complejo de defectos creado durante el salto [1].

En [10] estudiamos los defectos puntuales en UAl_4 , en el marco de la DFT-GGA y encontramos la entalpía de formación H_D de los 8 posibles defectos puntuales considerando las cuatro subredes del compuesto correspondientes a las cuatro posiciones de Wyckoff [7]: vacancias (v^U , v^{Al1} , v^{Al2} , y v^{Al3}) y antisitios (Al^U , U^{Al1} , U^{Al2} , U^{Al3}). Mediante un modelo estadístico-termodinámico obtuvimos las concentraciones de defectos como función de la temperatura y de la desviación de la estequiometría. Nuestros resultados mostraron que los defectos puntuales antisitios de aluminio (Al^U) y de uranio en las posiciones de Wyckoff 4e del Al (U^{Al2}), son los defectos puntuales constitucionales en el lado rico en Al y rico en U de UAl_4 , respectivamente. También obtuvimos resultados para los defectos térmicos. En el caso del compuesto estequiométrico, los defectos térmicos dominantes son U^{Al2} y Al^U . Mientras que, en la zona rica en uranio el defecto térmico es un defecto del tipo inter-ramas en el cual un átomo antisitio de uranio (U^{Al2}) es reemplazado por otro átomo antisitio de uranio (U^{Al1}) y en la zona rica en aluminio el defecto térmico es también un defecto inter-ramas en el cual cuatro átomos antisitios de Al (Al^U) son reemplazados por cinco vacancias de U (v^U).

Esto quiere decir que el compuesto UAl_4 observado experimentalmente rico en Al, está desordenado con antisitios de Al en sitios de U a bajas temperaturas. A temperaturas mayores, la aparición de vacancias térmicas permitiría la existencia de difusión por vacancias. Éstas serían las vacancias v^U y v^{Al1} , ya que junto con los antisitios Al^U son los más abundantes. En la Figura 1 mostramos la estructura del UAl_4 que permite identificar las subredes de U y Al1. Si identificamos los hexágonos que aparecen formando túneles, podemos encontrar dos tipos de planos que se resaltan en la Figura 1: uno con átomos de la subred Al1 (primeros vecinos o NN) y otro con las subredes Al1 y U (camino ASB). [10]

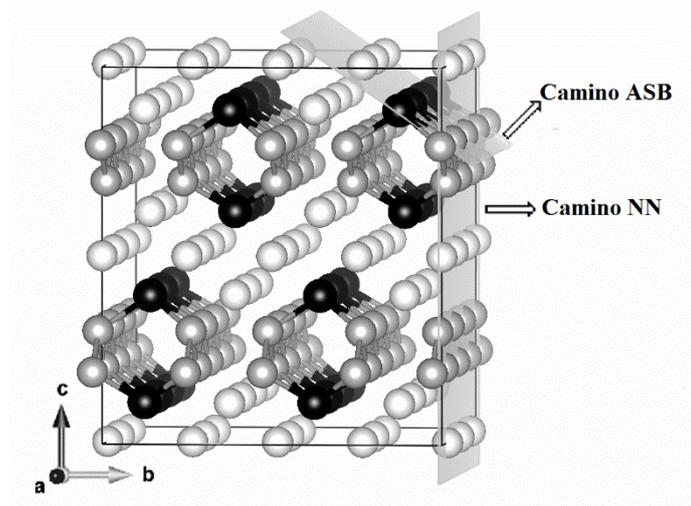


Figura 1: Estructura cristalina de UAl_4 . Los círculos negros indican las posiciones de los átomos de U y los círculos gris oscuro los sitios Al1. Los sitios de Al restantes están sombreados con tonos de gris claro. Se detalla además un plano que contiene los átomos primeros vecinos Al1 (Camino NN, con uniones grises), y uno que contiene primeros y segundos vecinos U y Al1 (Camino ASB, con uniones negras y grises).

Consideramos el movimiento de átomos de Al o vacancias en la dirección contraria [1]. El coeficiente de difusión puede expresarse como:

$$D = \alpha f a^2 v \exp[(\Delta S_{VA}^f + \Delta S_{VA}^m)/k] \exp[-(\Delta H_{VA}^f - \Delta H_{VA}^m)/kT] = D_0 \exp[-(Q_A)/kT] \quad (1)$$

Por lo tanto, para la estimación de la energía de activación para la difusión, Q_A , es necesario considerar tanto la energía de migración como la de formación. Es decir, cada mecanismo aporta al coeficiente de difusión en virtud de la facilidad que tenga para formar los defectos correspondientes, además de la migración en sí. En la Figura 2 mostramos dos mecanismos posibles, el NN y el ASB. [10]

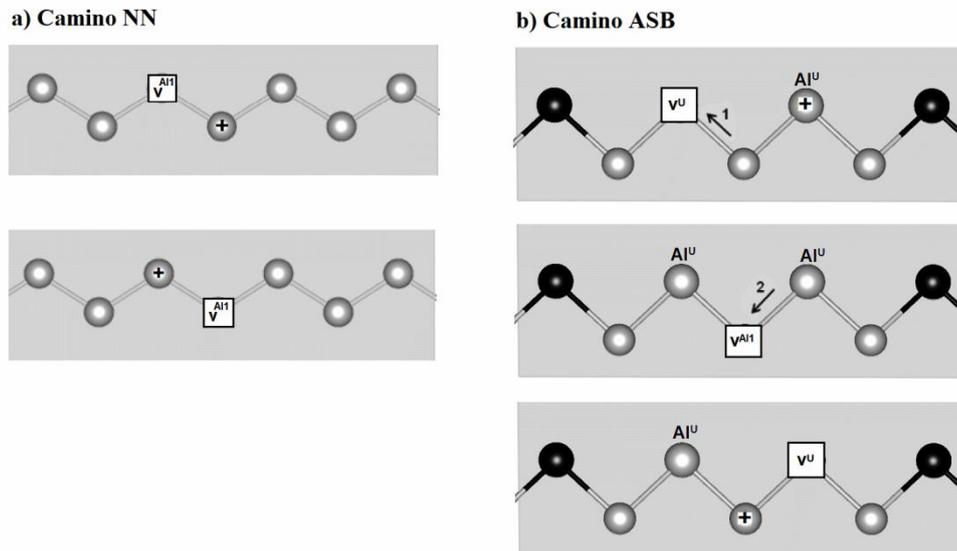


Figura 2: Esquema de dos mecanismos de difusión propuestos para la difusión de Al en el compuesto UAl_4 fuera de la estequiometría en la zona rica en Al.

En [10] obtuvimos que que la mayor contribución al coeficiente de difusión de Al en UAl_4 de los mecanismos estudiados es la del mecanismo ASB, seguida de la del mecanismo NN. La energía de activación para la difusión incluirá la energía de formación del o los defectos que correspondan. El cálculo de las energías de migración involucradas en los mecanismos ASB y NN se desarrolla en la próxima sección.

La probabilidad de encontrar los defectos requeridos para estos mecanismos es proporcional al producto de las concentraciones de los defectos requeridos. Así, la contribución al coeficiente de difusión de los átomos de Al a partir de los mecanismos mencionados será:

$$D_{Al}(NN) \propto x_v^{AlI} \quad D_{Al}(ASB) \propto x_{Al}^U \times x_v^U \quad (2)$$

3.2 Cálculo de energías de migración

Realizamos cálculos de energías de migración en la difusión por vacancias en UAl_4 para los dos mecanismos más probables presentados en la sección pasada. Utilizamos para ello el método NEB en VASP para superceldas de 120 átomos, 24 de Uranio y 96 de Aluminio.

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

Para el camino NN, simulamos dos sitios primeros vecinos en la subred AlI que intercambian una vacancia. Podemos considerar un átomo de Al que se desplaza hacia un sitio AlI vacante, o una vacancia que lo hace en sentido opuesto. Los estados inicial y final que utilizamos son equivalentes, en ambos tenemos una supercelda de UAl_4 con una vacancia en la subred de AlI, v^{AlI} , es decir 24 átomos de U y 95 átomos de Al. La Figura 3 muestra la barrera de energía en función de este camino recorrido. El desplazamiento de la vacancia está normalizado a la longitud del vector de salto.

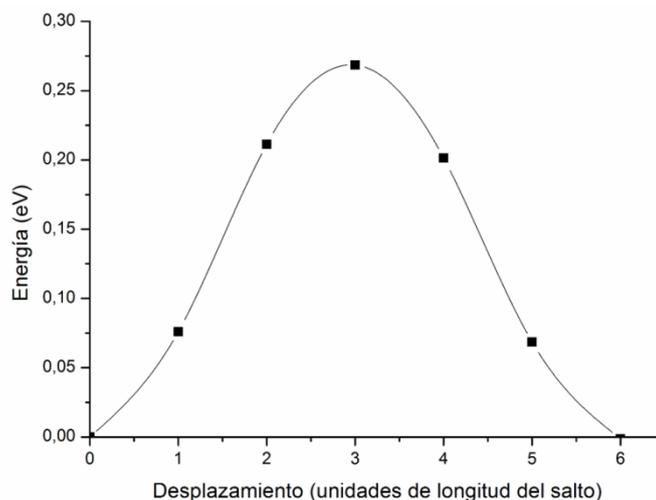


Figura 3: Variación de la energía a lo largo del camino NN.

En el caso del mecanismo ASB, en el estado inicial y final tenemos una supercelda con una vacancia en la subred de U, v^U , y un antisitio de Al en la misma subred, Al^U , es decir 22 átomos de U y 97 átomos de Al. Este proceso de difusión involucra un estado intermedio en el que se produce una vacancia en la subred de AlI (*ver* Figura 2), en el cual siguen existiendo 22 átomos de U y 97 de Al, pero ahora el cristal tiene dos antisitios Al^U y una v^{AlI} . Por lo tanto, dividimos la simulación en dos partes. En primer lugar, consideramos el camino que recorre un átomo de Al de un sitio AlI al sitio de U vacante (o equivalentemente una vacancia en sentido contrario). Esto produce el estado intermedio que mencionamos, con dos antisitios y una vacancia v^{AlI} . En segundo lugar, el camino que sigue un átomo antisitio de Al desde un sitio U a la vacancia de AlI generada. Cabe destacar que no hay otra manera de que se produzca un puente antiestructural: este recorrido sólo tiene una configuración posible. La Figura 4 muestra ambos recorridos y las barreras de energía correspondientes. El desplazamiento de la vacancia está normalizado a la longitud del vector de salto. La barrera de mayor energía del camino completo es la que controla el salto, por lo que la energía de migración para este mecanismo se tomó según ese máximo. Como era de esperar, la Figura 4 muestra valores de energía simétricos para los dos caminos involucrados, y el estado intermedio resulta más inestable (mayor energía) que los estados inicial y final.

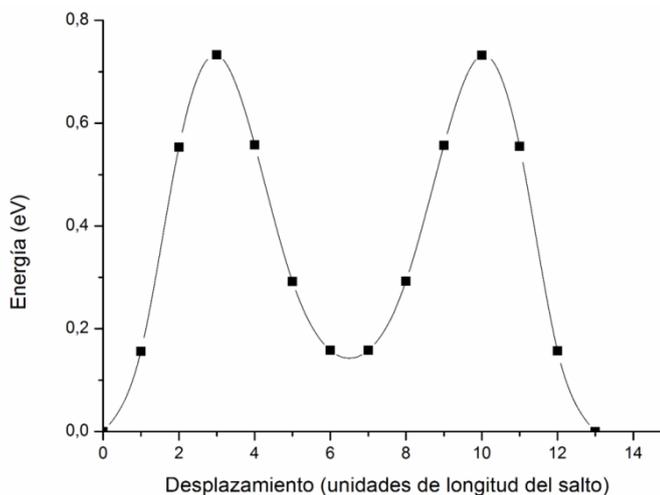


Figura 4: Variación de la energía a lo largo del camino ASB.

4. DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se resumen los resultados obtenidos de energías de migración de ambos mecanismos. Podemos comparar con resultados de PASCUET y FERNÁNDEZ [1], quienes calculan la energía de migración de Al en aluminuros de uranio. Estos autores utilizan potenciales MEAM ajustados de modo de reproducir datos de la literatura (parámetros de red, energías de formación y estabilidades relativas de los compuestos). Obtienen un

valor de 0.90 eV para la energía de migración en dirección del vector x (a en este trabajo) por dinámica molecular y un valor de 0.65 eV para la energía de migración por un camino NN entre sitios 8h de la estructura UAl_4 utilizando una técnica CI-NEB. Estos valores resultan comparables aunque algo mayores que el obtenido en este trabajo, de 0.27 eV.

En general, las mediciones experimentales en los fenómenos de difusión dan como resultado la energía de activación $Q_A = \Delta H^f + \Delta H^m$ (ver ecuación 1), por lo tanto nuestro interés se centró en estimar esa energía con resultados obtenidos por cálculos *ab initio*. Para ello, a la energía de migración de cada mecanismo le adicionamos las energías de formación de defectos efectivas correspondientes de [10]. En el caso del mecanismo ASB que incluye dos tipos de defectos puntuales, Al^U y v^U , supusimos que los defectos no interactúan, aproximación válida si dicha interacción es pequeña en comparación con las demás energías involucradas en el cálculo.

Tabla 1: Energías de migración y de activación para los caminos estudiados, utilizando las energías de formación de defectos efectivas presentadas en [10].

	ASB	NN
ΔH^m (eV)	0.73	0.27
ΔH^f (eV) [10]	0.45	1.63
Q_A (eV)	1.18	1.90

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

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

Sin embargo, en [3] presentamos una estimación del coeficiente de heterodifusión a dilución infinita de Al en la fase UAl_4 , con una energía de activación:

$$Q_A = 209500 \text{ J/mol} = 2.17 \text{ eV} \quad (3)$$

Esa estimación ajusta datos experimentales de espesores de UAl_4 en la zona interacción entre la fases UAl_3 y Al ($Q_A = 198575 \text{ J/mol} = 2.06 \text{ eV}$) [1]. Por lo tanto, los resultados *ab initio* para los mecanismos ASB y NN deben ser confrontados contra el resultado experimental. La energía de activación del mecanismo NN muestra mejor acuerdo con la energía de activación experimental pero es mayor que el resultado para el mecanismo ASB. Por lo tanto, necesitamos revisar las hipótesis de este último mecanismo para saber si no debe ser rechazado como el mecanismo más probable. En la literatura se ha discutido ampliamente el concepto de camino de percolación para el mecanismo ASB [1,23,1,2,3] ese concepto implica la existencia de una subestructura de antisitios y vacancias que asegure la difusión de largo alcance [27,23,30] La conclusión de esos trabajos es que para cada estructura cristalina existe una concentración umbral de antisitios a partir del cual el camino de percolación existe y el mecanismo ASB puede ser operativo para la difusión de largo alcance [28,29,30] Lamentablemente, no existe en la literatura un cálculo de la concentración umbral para la estructura de UAl_4 y su cálculo excede los objetivos de este trabajo pero, de la confrontación de la energía de activación predicha por el modelo ASB con aquella del resultado experimental, sospechamos que el mecanismo ASB no es operativo en UAl_4 . En base a todos los resultados y discusiones presentados, proponemos que el mecanismo de difusión de aluminio en UAl_4 ocurre por el mecanismo NN con una energía de activación de 1.90 eV.

5. CONCLUSIONES

Identificamos los mecanismos más probables de difusión de Al en UAl_4 . Calculamos la energía de migración para ambos mecanismos utilizando el método NEB y estimamos las energías de activación.

Los resultados obtenidos al investigar la estructura de defectos del compuesto UAl_4 nos permitieron estudiar la difusión de Al en esta aleación. Así, proponemos dos mecanismos más probables para la difusión de átomos de Al en el lado rico en Al del intermetálico: a) mecanismo de puente antiestructural (ASB) y b) mecanismo de vacancia entre sitios primeros vecinos de aluminio AlI (NN). Al calcular la energía de migración para ambos mecanismos utilizando el método *Nudged Elastic Band* implementado en el código VASP conseguimos

estimar ambas energías de activación. La energía de activación del mecanismo ASB resultó menor que la del mecanismo NN pero el primer mecanismo fue desestimado por dos motivos: a) la energía de activación es la mitad de la observada experimentalmente y b) siguiendo la literatura, el mecanismo ASB necesita una concentración umbral de antisitios relativamente alta para que el camino de difusión resulte de largo alcance.

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

6. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado con los aportes parciales de la Gerencia Materiales de la Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina y ANPCyT a través del subsidio PICT-2011-1861.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] DIENST, W., NAZARE, S., THUMMLER, F., “Irradiation behaviour of UAl_x -Al dispersion fuels for thermal high flux reactors”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 64, n. 1-2, pp.1-13, Enero 1977.
- [2] HOFMAN, G.L., REST, J., SNELGROVE, J.L., *et al.*, “Aluminum- U_3Si_2 interdiffusion and its implications for the performance of highly loaded fuel operating at higher temperatures and fission rates”, En: RERTR-1996 International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, GLHOF296, Seúl, Corea, 7-10 Octubre 1996.
- [3] KNIZNIK, L., ALONSO, P.R., GARGANO, P.H., *et al.*, “Simulation of UAl_4 growth in an UAl_3 /Al diffusion couple”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 414, n. 2, pp. 309-315, Jul. 2011.
- [4] KASSNER, M.E., ADLER, P.H., ADAMSON, M.G., *et al.*, “Evaluation and thermodynamic analysis of phase equilibria in the U-Al system”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 167 pp. 160-168, Sept, 1989.
- [5] BORIE, B.S., “Crystal structure of UAl_4 ”, *Transactions AIME*, v. 191, pp. 800-802, Sept. 1951.
- [6] ZENOU, V.Y., KIMMEL, G., COTLER, C., *et al.*, “Structure of UAl_4 prepared by solid state reaction”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 329, n. 1-2, pp. 189-194, Nov. 2001.
- [7] TOUGAIT, O., NOËL, H., “Stoichiometry of UAl_4 ”, *Intermetallics*, v. 12, n. 2, 219-223, Feb. 2004.
- [8] KNIZNIK, L., ALONSO, P.R., GARGANO, P.H., *et al.*, “First principles study of U-Al system ground state”, *Procedia Materials Science*, v. 1, pp. 514-519, 2012.
- [9] KNIZNIK, L., ALONSO, P.R., GARGANO, P.H., *et al.*, “Energetics and electronic structure of UAl_4 with point defects”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 466, pp. 539-550. Nov. 2015.
- [10] GARGANO, P.H., KNIZNIK, L., ALONSO, P.R., *et al.*, “Concentration of constitutional and thermal defects in UAl_4 ”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 478, pp. 74-82, Sept. 2016.
- [11] HOHENBERG, P., KOHN, W., “Inhomogeneous electron gas”, *Physics Review*, v. 136, n. 3B, pp. B864-B871, Nov. 1964.
- [12] KOHN, W., SHAM, L.J., “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”, *Physics Review*, v. 140, n. 4A, pp. A1133-A1138, Nov. 1965.
- [13] KRESSE, G., FURTHMÜLLER, J., “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semi-conductors using a plane-wave basis set”, *Computational Materials Science*, v. 6, n. 1-3, pp. 15-50, Nov. 1996.
- [14] KRESSE, G., FURTHMÜLLER, J., “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set”, *Physical Review B*, v. 54, n. 16, pp. 11169-11186, Oct. 1996.
- [15] PERDEW, J.P., BURKE, K., ERNZERHOF, M., “Generalized gradient approximation made simple”, *Physical Review Letters*, v. 77, n. 18, pp. 3865-3868, Oct. 1996.
- [16] BLÖCHL, P.E., JEPSEN, O., ANDERSEN, O.K., “Projector augmented-wave method”, *Physical Review B*, v. 50, n. 24, pp. 17953-17979, Dic. 1994.
- [17] BLÖCHL, P.E., JEPSEN, O., ANDERSEN, O.K., “Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations”, *Physical Review B*, v. 49, n. 23, pp. 16223-16233, Junio 1994.
- [18] METHFESSEL, M., PAXTON, A., “High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals”, *Physical Review B*, v. 40, n. 6, pp. 3616-3621, Agosto 1989.
- [19] KRESSE, G., MARSMAN, M., FURTHMÜLLER, J., *VASP the GUIDE*, *Computational Physics*, Faculty of Physics, Universität Wien, Wien, Austria, 2009.

- [20] JONSSON, H., MILLS, G., JACOBSEN, K.W., “Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths of Transitions”, En: Berne, B.J., Ciccotti, G., Coker, D.F. (eds.), *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, Singapore, World Scientific, 1998.
- [21] MONKHORST, H.J., PACK, J.D., “Special points for Brillouin-zone integrations”, *Physical Review B*, v. 13, n.12, pp. 5188–5192, Jun. 1976.
- [22] MOMMA, K., IZUMI, F., “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”, *Journal of Applied Crystallography*, v. 44, n.6, pp. 1272-1276, Dic. 2011.
- [23] KAO, C.R., KIM, S., CHANG, Y.A., “Diffusional behavior in B2 intermetallic compounds”, *Materials Science and Engineering A*, v. 192/193, pp. 965-974, Feb. 1995.
- [24] MEHER, H., “Diffusion in intermetallics”, *Material Transactions JIM*, v. 37, n. 6, pp. 1259-1280, 1996.
- [25] PASCUET, M.I., FERNÁNDEZ, J.R., “Atomic interaction of the MEAM type for the study of intermetallics in the Al-U alloy”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 467, p.1, pp. 229-239, Dic. 2015.
- [26] ALVARES DA CUNHA, C., *Etudo da cinética da transformação de fase no estado sólido UA13 + AlUA14*, Master of Science Thesis, Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares, Universidade de Sao Paulo, Brasil, 1986.
- [27] KAO, C.R., Y.A. CHANG, “On the composition dependencies of self-diffusion coefficients in B2 intermetallic compounds”, *Intermetallics*, v. 1, n. 4, pp. 237-250, 1993.
- [28] BELOVA, I.V., MURCH, G.E., “The anti-structure bridge mechanism for diffusion in ordered alloys of the B2 type”, *Intermetallics*, v. 6, n. 2, pp. 115-119, 1998.
- [29] BELOVA, I.V., MURCH, G.E., “Percolation and the Anti-Structural Bridge Mechanism for Diffusion in Ordered Alloys of the L12 Type”, *Intermetallics*, v. 6, n. 5, pp. 403-411, 1998.
- [30] ALOKE, P., LAURILA, T., VUORINEN, V., *et al.*, *Thermodynamics, Diffusion and the Kirkendall Effect in Solids*, Switzerland, Springer International Publishing, 2014.