

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

Modelado computacional de intermetálicos binarios de
los sistemas Cu-In-Sn y Ni-In-Sn para aplicaciones
en tecnologías de unión libres de Pb^(*)

Crispulo Enrique Deluque Toro, MSc.

Directores:

Dra. Susana Ramos

Dr. Julián Fernández

^(*) Tesis para optar al título de Doctor en Ciencia y tecnología, mención
Materiales

República Argentina

2014

"La verdadera ignorancia no es la ausencia de conocimientos, sino el hecho de rehusarse a adquirirlos" (Karl Popper).

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por estar siempre en mis caminos y permitirme alcanzar este nuevo logro en mi vida.

A mis asesores, Dra. Susana Ramos y el Dr. Julián R. Fernández, por el tiempo, el conocimiento, dirección y el entusiasmo compartido durante el desarrollo de la tesis.

Al Dr. Armando Fernández Guillermet, por sus valiosos aportes y discusiones brindadas, sus buenos consejos y los cafés compartidos durante el curso de esta tesis.

A mis padres y hermanos por su característico apoyo.

A mis amigos, profesores y compañeros con quienes tuve la oportunidad de compartir mi estancia en el Instituto Sabato y la Universidad Nacional del Comahue Neuquén, Argentina.

GRACIAS y Mil GRACIAS.

DEDICATORIA

A mi Hijo: Ricardo Enrique Deluque Wilches

RESUMEN

Los actuales requerimientos ambientales para el desarrollo de soldaduras libres de Pb han motivado la búsqueda sistemática de reemplazos de las tradicionales aleaciones de Pb-Sn. En particular, las aleaciones de In-Sn son atractivas para tales fines por su baja temperatura de fusión, buena mojabilidad y porque hacen posible la formación de varias fases intermetálicas (FIs) en la zona de interconexión. Las propiedades de estas FIs, que se forman entre el material de contacto y la aleación de soldadura, son importantes pues determinan la respuesta final de la unión. Aunque el Cu es el material de contacto más común en dispositivos electrónicos, el Ni también suele usarse como sustrato. Si bien se han desarrollado diversos estudios caracterizando las FIs que se forman en aleaciones de (Cu,Ni)-In-Sn, existen razones de carácter teórico y práctico para la búsqueda de información adicional sobre estos sistemas. En primer lugar, la información experimental disponible de las fases estables de estos sistemas es muy escasa. En segundo lugar, también se necesita mayor información sobre el diagrama de fases y sobre aquellas propiedades termodinámicas utilizadas para describir la estabilidad relativa de las FIs. La descripción termodinámica de aleaciones ternarias y de orden superior suele abordarse mediante técnicas de modelado termodinámico conocidas, tales como el "método CALPHAD" (Calculation of Phase Diagrams). En este tipo de modelado la descripción de las fases se obtiene a partir de un proceso de "optimización" en el que los parámetros de los modelos involucrados se determinan por ajuste a los datos termodinámicos disponibles. En general esta metodología requiere de información no sólo de las FIs estables del sistema, sino de fases metaestables e hipotéticas, de las cuales se carece en general de información experimental. En este sentido, los cálculos *ab initio* juegan un papel muy importante en la determinación de los datos termodinámicos que son necesarios en la metodología CALPHAD. En tercer lugar, resulta de interés, y es escasa la información teórica disponible, sobre propiedades de defectos cristalinos y procesos de difusión y transporte de masa, los cuales juegan un papel crucial en la formación de compuestos intermetálicos al producirse la reacción entre el material de contacto y la aleación soldadura. Para el estudio de este tipo de propiedades es usual utilizar otro tipo de metodologías de modelado, desarrolladas en base a potenciales de interacción empíricos, ya que las metodologías *ab initio* resultan muy costosas desde el punto de vista computacional.

El propósito general de esta tesis fue realizar una caracterización exhaustiva de las propiedades estructurales, cohesivas y electrónicas de FIs de los subsistemas

binarios: (Cu,Ni)-In y (Cu,Ni)-Sn vinculados a los sistemas ternarios Cu-In-Sn y Ni-In-Sn, utilizando métodos de cálculo *ab initio*. Se desarrolló una base de datos termofísicos que aporta nueva información teórica y permite establecer tendencias en las propiedades estudiadas y en la estabilidad de las diferentes FIs estequiométricas estables y metaestables de los mencionados binarios. Se caracterizaron también diversos compuestos hipotéticos involucrados en modelados termodinámicos de los diagramas de fases reportados en la literatura para el sistema ternario Cu-In-Sn y los sistemas binarios Ni-In y Ni-Sn.

El estudio fue realizado utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT: density functional theory) para determinar los valores a 0 K de propiedades tales como volumen molar, módulo de compresión y su derivada con respecto a la presión, densidad de estados electrónicos, momentos magnéticos y energía de formación a partir de los elementos de diversos compuestos estables de (Cu,Ni)-In y (Cu,Ni)-Sn. Los cálculos se efectuaron mediante los códigos VASP y WIEN2k, utilizando el método del proyector de ondas aumentadas (PAW) y el método de ondas planas aumentadas y linealizadas, en su versión de potencial total (FP-LAPW: full potential linearized augmented plane waves), respectivamente. Se utilizaron las aproximaciones de gradiente generalizado (GGA) y de densidad local (LDA) para evaluar las energías de correlación e intercambio.

Se realizó además un estudio sobre la difusión y propiedades de defectos para ciertos materiales selectos vinculados a los sistemas de interés en esta tesis, a través del desarrollo y aplicación de potenciales de interacción empíricos y técnicas de dinámica y estática molecular. Específicamente, se utilizaron potenciales interatómicos del tipo MEAM (MEAM: Modified Embedded Atom Method) que contemplan el carácter de muchos cuerpos de la unión interatómica. Se desarrolló un nuevo ajuste MEAM para el sistema Cu-Sn, el cual involucra además información *ab initio* sobre propiedades de defectos puntuales en dicho compuesto. Este modelo se aplicó al estudio de las propiedades de vacancias y antisitios en equilibrio, y los posibles mecanismos de migración de estos defectos, determinándose los coeficientes de difusión de Cu y Sn para el compuesto Cu_3Sn .

Palabras clave: Cálculos *ab initio*, aleaciones de metales de transición y compuestos, intermetálicos de Cu-In y Cu-Sn, intermetálicos de Ni-In y Ni-Sn, aleaciones para soldaduras libres de plomo, modelado termodinámico, simulaciones atomísticas, potenciales interatómicos, propiedades de defectos y difusión.

ABSTRACT

Current environmental requirements for the development of Pb-free solders have led to the systematic search for replacements of the traditional Pb-Sn alloys. In particular, the In-Sn alloys are attractive for this purpose because of its low melting temperature, good wettability and because they make possible the formation of several intermetallic phases (IFs) in the interface region. The properties of these IFs, which are formed between the contact material and the solder alloy, are important as they determine the joint final response. Although Cu is the most common contact material in electronic devices, Ni is also usually employed as substrate. While several studies have been developed to characterize the IFs that form on (Cu,Ni)-In-Sn alloys, there are theoretical and practical reasons to search for additional information on these systems. First, the experimental data available for the stable phases of such systems is very limited. Second, more information on both the phase diagram and those thermodynamic properties used to describe the relative stability of the IFs are also needed. The thermodynamic description of ternary and higher order alloys are usually addressed by known thermodynamic modeling techniques, such as the "CALPHAD method" (Calculation of Phase Diagrams). In this type of modeling the description of the phases is obtained from an "optimization" process in which the involved model parameters are determined by fitting to the available thermodynamic data. In general this approach requires information not only from the stable IFs of the system, but also from the metastable and hypothetical phases, which are generally not available from experiments. In this sense, *ab initio* calculations play an important role in determining the necessary thermodynamic data for the CALPHAD methodology. Thirdly, it is interesting, and there are few theoretical studies available, to investigate the properties of crystalline point defects and diffusion and mass transport processes, which play a crucial role in the formation of intermetallic compounds when the reaction between the contact material and solder alloy is produced. To study this type of properties it is common to use other modeling methodologies, developed on the base of empirical interaction potentials, as *ab initio* methodologies are very expensive from the computational point of view.

The overall aim of this thesis was to conduct a comprehensive characterization of structural, cohesive and electronic properties of IFs of the binary subsystems: (Cu,Ni)-In and (Cu,Ni)-Sn in connection to the ternaries Cu-In-Sn and Ni-In-Sn systems, by using *ab initio* calculation methods. A database that provides new information and allows establishing theoretical trends in the studied properties and the stability of the different stable and metastable stoichiometric IFs of the

mentioned binary systems, was developed. Several hypothetical compounds involved in thermodynamic modeling of the phase diagrams reported in the literature for the ternary system Cu-In-Sn and the binaries Ni-In and Ni-Sn systems were also characterized.

The study was conducted using the density functional Theory (DFT: Density Functional Theory) to determine the values at 0 K of properties such as molar volume, bulk modulus and its pressure derivative, the electronic density of states, magnetic moments and the formation energy from the elements of several stable compounds of (Cu,Ni)-In and (Cu,Ni)-Sn. The calculations were performed using the VASP code which uses the Projector Augmented Waves (PAW) method; and the WIEN2k code based on the Full Potential Linearized Augmented Plane Wave method (FP-LAPW). The generalized gradient (GGA) and the local density (LDA) approximations were used to evaluate exchange and correlation energies.

A study on the diffusion properties of defects for certain selected compounds of the Cu-Sn system was performed, through the development of an empirical interaction potential and the application of molecular static and dynamic techniques. Specifically, to model the interatomic interactions the Modified Embedded Atom (MEAM) type potential was used, which take into account the many-body nature and angular dependence of the interatomic bonding. A new MEAM setting for the Cu-Sn system was developed in this thesis, in which *ab initio* information produced in this work was also considered in the fitting process. This model was applied to study the equilibrium properties of vacancies and antisites, and possible migration mechanism of these defects, determining the diffusion coefficients of Cu and Sn for the compound Cu_3Sn .

Keywords: *ab initio* calculations, transition metal alloys and compounds, Cu-In and Cu-Sn intermetallics, Ni-In and Ni-Sn intermetallics, lead free soldering alloys, thermodynamic modeling, atomistic simulations, interatomic potentials, defect and diffusion properties

GLOSARIO

Fases intermetálicas	(FIs)
Calculo de Diagrama de Fases	(CALPHAD)
Formalismo Energía de Compuesto	(CEF)
Pseudopotenciales Ultra-blandos	(USSP)
Aproximación de Densidad Local	(LDA)
Aproximación de Gradiente Genalizado	(GGA)
Energía de Formación	(EF)
Compuestos Extremos	(CE)
Modelo de Átomo Embebido	(EAM)
Modelo de Átomo Embebido Modificado	(MEAM)
Teoria del Funcional de la Densidad	(DFT)
Ondas Planas Aumentadas Linealizadas en un Potencial Total	(FP-LAPW)
Proyector de Ondas Aumentadas	(PAW)
Hartree-Fock	(HF)
Kohn y Hohenberg	(HK)
Kohn y Sham	(KS)
Potencial de Perdew-Wang	(PW91)
Potencial de Perdew-Burke-Ernzerhof	(PBE)
Método de la Banda Elástica	(NEB)
Camino de Mínima Energía	(MEP)
Densidad de Estados	(DOS)

Tabla de contenidos

Capítulo 1.....	1
Introducción y antecedentes de los sistemas (Cu,Ni)-In-Sn.....	1
1.1 Introducción	1
1.2 Antecedentes del sistema Cu-In-Sn y subsistemas binarios Cu-In y Cu-Sn.....	2
1.3 Antecedentes del sistema Ni-In-Sn	11
Capítulo 2.....	18
Teoría del Funcional de la Densidad	18
2.1 Ecuación de Schrödinger para un sistema multielectrónico.....	18
2.2 Método de Hartree-Fock	21
2.3 La Teoría del Funcional de la Densidad.....	25
2.4 Funcional de correlación e intercambio.....	28
2.5 Método de Ondas Planas Aumentadas Linealizadas en un Potencial Total y Proyector de Ondas Aumentadas	30
Capítulo 3:.....	42
Modelo de Átomo Embebido Modificado y Metodología de Simulación.....	42
3.1 Potenciales del tipo MEAM.....	42
3.2 Técnicas de Simulación.....	49
3.4 Método de la banda elástica	53
3.5 Downhill Simplex	55
Capítulo 4:.....	57
Caracterización <i>ab initio</i> de propiedades de fases intermetálicas binarias vinculadas a los sistemas (Cu,Ni)-In-Sn.....	57
4.1 Fases y estructuras estudiadas.....	57
4.2 Metodología de cálculo.	61
4.3 Resultados y Discusión.	64
4.3.1 Propiedades estructurales y cohesivas de los elementos.....	64
4.3.2 Propiedades estructurales y cohesivas de compuestos intermetálicos de los sistemas Cu-In y Cu-Sn.	66
4.3.3 Propiedades estructurales y cohesivas de compuestos intermetálicos de los sistemas Ni-In y Ni-Sn.....	72
4.4 Propiedades electrónicas.....	78

4.5	Energía de formación de fases intermetálicas de (Cu,Ni)-(In,Sn).....	84
4.6	Estabilidad termodinámica relativa de los compuestos (Cu,Ni)-(In,Sn) implicados en modelados CALPHAD.	94
Capítulo 5:.....		114
Defectos microestructurales en Cu, In y Sn, y sus aleaciones. Simulaciones atomísticas basadas en el modelo MEAM.....		114
5.2	Elementos puros.	117
5.2.1	Propiedades estructurales y cohesivas.....	117
5.2.2	Propiedades de la vacancia.....	119
5.3	Aleaciones de Cu-Sn.....	126
5.3.1	Propiedades estructurales y cohesivas.....	126
5.3.2	Formación de defectos puntuales en Cu ₃ Sn.	128
5.3.3	Migración en el compuesto Cu ₃ Sn.	132
Capítulo 6:.....		135
Conclusiones		135
PUBLICACIONES Y PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN		142

Capítulo 1

Introducción y antecedentes de los sistemas (Cu,Ni)-In-Sn

1.1 Introducción

Los sistemas ternarios Cu-In-Sn y Ni-In-Sn han recibido creciente atención en los últimos años en razón de su aplicación en tecnologías de unión basadas en aleaciones libres de Pb [1-4]. Las aleaciones de Sn-In son particularmente atractivas en relación al proceso de unión soldadura por difusión, por sus buenas propiedades de mojado, fatiga térmica y adecuado punto de fusión. La soldadura por difusión es un proceso de unión por transición líquida de fases (TLPB: Transient Liquid Phase Bonding) en donde se produce una fase líquida durante el calentamiento y una solidificación o transformación de fases isotérmica en la zona de unión. Este método de unión es muy atractivo ya que requiere bajas temperaturas de fabricación pero a la vez permite altas temperaturas de servicio y ofrece buenas propiedades mecánicas que son función de las propiedades de las fases intermetálicas (FIs) que se forman en la unión. En este sentido la aleación eutéctica In-48%Sn es muy adecuada para su aplicación como material base de microsoldaduras por su bajo punto de fusión (120 °C) y porque su diagrama de fases indica la formación de varias FIs con Cu o Ni, que son los materiales usuales de contacto en dispositivos electrónicos. Aunque el Cu es el material más comúnmente utilizado para este propósito, el Ni se utiliza también como sustrato, ya que en comparación con Cu presenta una cinética más lenta de la reacción interfacial con la soldadura. Así, por lo tanto el estudio de las fases de equilibrio de los sistemas (Cu,Ni)-Sn-In resulta de interés práctico y es fundamental para la comprensión de las fuerzas termodinámicas que gobiernan la formación de fases entre los sustratos de (Cu,Ni) y el material base In-Sn de la soldadura [5,6].

A pesar de que se han desarrollado diversos estudios sobre el proceso de reacción entre Cu o Ni y la aleación de soldadura de In-Sn, los sistemas ternarios Cu-In-Sn y Ni-In-Sn involucrados en este proceso están lejos de ser comprendidos totalmente. Desde un punto de vista más básico poco se sabe acerca de las propiedades estructurales de sus fases de equilibrio en función de las variables termodinámicas (temperatura, composición), y su relación con características del enlace químico y propiedades electrónicas. La escasa y en ciertos casos contradictoria información reportada sobre estos sistemas, propicia un amplio campo de acción en esta línea. En esta tesis se desarrollará un estudio teórico exhaustivo de las FIs estables, metaestables e hipotéticas en los subsistemas

binarios (Cu,Ni)-In y (Cu,Ni)-Sn, como paso previo para una mejor comprensión de las propiedades de los ternarios Cu-In-Sn y Ni-In-Sn. En particular se considerarán aquellas fases vinculadas a las que se gestan durante el proceso de unión soldadura por difusión, así como aquellas vinculadas a modelados CALPHAD del diagrama de fases de los subsistemas binarios y los ternarios. El objetivo es realizar una contribución original que permita avanzar en el camino hacia una mayor comprensión y correlación entre las propiedades estructurales, electrónicas, magnéticas y termodinámicas de los sistemas binarios (Cu/Ni-In) y (Cu/Ni-Sn), abordando también propiedades de los correspondientes elementos puros. Se investigarán además, las propiedades de los defectos puntuales y de la difusión en los elementos puros Cu, In, Sn y del compuesto Cu_3Sn .

1.2 Antecedentes del sistema Cu-In-Sn y subsistemas binarios Cu-In y Cu-Sn

1.2.1 Sistema Cu-In-Sn: La constitución del sistema ternario Cu-In-Sn (ver figura 1.1) fue investigada por primera vez en 1972 por Köster *et al.* [7] utilizando metalografía y calorimetría diferencial DTA (DTA: Differential Thermal Analysis). El diagrama de fases fue estudiado en la región rica en Cu para composiciones de Cu superiores a 50% at., y un rango de temperaturas desde 400 a 1000 °C. Ellos reportan la fase ternaria paramagnética $\text{Cu}_{11}\text{SnIn}_2$ generada a partir de una transición peritectoide a 585 °C. También encuentran que las fases η , α y β , existentes en los binarios, forman soluciones sólidas continuas entre los sistemas binarios Cu-In y Cu-Sn. Además, establecieron que las fases γ - Cu_4Sn , ζ - $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$, ε - Cu_3Sn , γ - Cu_9In_4 y δ - Cu_7In_3 presentan un amplio rango de solubilidad del tercer elemento, mientras que δ - $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ solubiliza muy poco In. Por otro lado encuentran que las fases β , γ - Cu_4Sn , γ - Cu_9In_4 y δ - $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ se descomponen mediante una transición eutectoide y que la fase binaria de alta temperatura ζ - $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ se estabiliza a temperatura ambiente mediante la adición de In a su estructura.

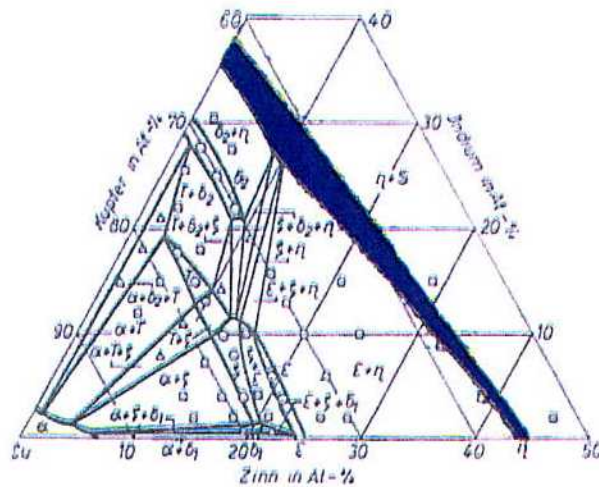


Figura 1.1: Diagrama de fases del sistema ternario Cu-In-Sn a 400 °C [7].

Más recientemente, en 2001, se publicó un estudio de Liu *et al.* [8] donde se investiga este sistema ternario utilizando el método de cuplas de difusión, calorimetría diferencial de barrido (DSC: Differential Scanning Calorimetry) y metalografía. Determinaron secciones isotérmicas en el rango de 110 a 900 °C y realizaron cálculos termodinámicos utilizando la metodología CALPHAD para el modelado del diagrama de fases. Encontraron un amplio rango de solubilidad de In en las fases δ -Cu₄₁Sn₁₁, η -Cu₆Sn₅ y ε -Cu₃Sn; y de Sn en las fases del sistema Cu-In, γ -Cu₉In₄, δ -Cu₇In₃ y η -Cu₂In. A su vez reportan que la fase η presenta una región continua de estabilidad que conecta los sistemas binarios de Cu-Sn y Cu-In, a temperaturas por debajo de los 400 °C. La aparición de una nueva fase ternaria Cu₂In₃Sn a 110°C es reportada en este trabajo.

Los trabajos antes mencionados si bien presentan algunos resultados en común discrepan en algunos puntos importantes. Considerando sólo cortes isotérmicos a 400°C en el diagrama de Liu *et al.* [8] se observa que la fase ζ -Cu₁₀Sn₃ no aparece, mientras que Köster *et al.* [7] reportan su existencia en un amplio rango de solubilidades. También hay diferencias en la fase ε -Cu₃Sn que según la Ref. [8] tiene un amplio rango de solubilidades mientras que para Köster *et al.* [7] sólo aparece con un pequeño rango de existencia. Por último en el diagrama de Liu *et al.* [8] se reporta la fase ternaria Cu₂In₃Sn mientras que la Ref. [7] plantea la fase Cu₁₁SnIn₂.

Recientemente, Lin *et al.* en 2008 [9] exploran el equilibrio sólido-líquido del sistema Cu-In-Sn en la zona rica en In-Sn para un rango de temperaturas que va de 100 a 1000 °C. Mediante metalografía, calorimetría diferencial (DTA), microanálisis por sonda de electrones (EPMA: Electron Probe MicroAnalysis) y difracción de Rayos X (XRD: X-ray Diffraction) analizan las primeras fases en

solidificar desde el líquido. Refutan la presencia de la fase ternaria $\text{Cu}_2\text{In}_3\text{Sn}$ a 110 °C en base a la secuencia o camino de solidificación propuesto de las aleaciones en el rango de composiciones correspondiente.

Un hallazgo clave de un estudio reciente [10] es que las FIs del ternario que se producen entre 473 y 673 K en la zona de la interconexión Cu/In-Sn/Cu son las formadas mediante la incorporación de In o Sn de los compuestos binarios estables en los subsistemas de Cu-Sn y Cu-In, respectivamente. De allí la importancia de llevar a cabo una caracterización de los compuestos estables presentes en los diagramas de fases de los sistemas Cu-In y Cu-Sn, tanto a bajas como altas temperaturas. El primer objetivo general del presente trabajo es realizar un estudio teórico sistemático basado en métodos de cálculo *ab initio* para caracterizar las FIs: $\delta\text{-Cu}_7\text{In}_3$, $\gamma\text{-Cu}_9\text{In}_4$, $\eta\text{-Cu}_2\text{In}$, $\text{Cu}_{10}\text{In}_7$, $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$, CuIn y CuIn_2 del sistema Cu-In; y $\gamma\text{-Cu}_4\text{Sn}$, $\xi\text{-Cu}_{10}\text{Sn}_3$, $\varepsilon\text{-Cu}_3\text{Sn}$, $\eta_1\text{-Cu}_5\text{Sn}_4$, $\eta_2\text{-Cu}_5\text{Sn}_4$ y $\eta'\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ del sistema binario Cu-Sn. Se establecen tendencias fiables para la dependencia de la composición de las propiedades estructurales, cohesivas y electrónicas en estos subsistemas clave del sistema ternario Cu-In-Sn. Se consideran además FIs hipotéticas vinculadas al modelado termodinámico del diagrama de fases del sistema Cu-In-Sn, con el objeto de evaluar parámetros energéticos vinculados al modelado CEF (CEF: Compound Energy Formalism) de sus fases según lo reportado en la Ref. [8]. Por otro lado, se estudian propiedades estáticas y dinámicas de defectos y mediante técnicas de simulación clásicas y potenciales interatómicos del tipo MEAM. Se estudian las vacancias en equilibrio y su difusión en los elementos puros Cu, In y Sn. Utilizando un nuevo potencial MEAM que se diseña en esta tesis, se investigan las propiedades estructurales y cohesivas para los compuestos Cu_3Sn y Cu_6Sn_5 , y las propiedades de vacancias y antisitios en equilibrio, así como sus correspondientes movilidades para el compuesto intermetálico Cu_3Sn . A continuación presentamos una revisión acerca de la información experimental y teórica disponible acerca de los sistemas Cu-In y Cu-Sn.

1.2.2 Descripción y antecedentes de los sistemas Cu-In y Cu-Sn: El diagrama de fases del sistema Cu-In [11] mostrado en la figura 1.2 presenta varias FIs, a saber: $\beta\text{-Cu}_4\text{In}$ (cúbica cI2), $\gamma\text{-Cu}_9\text{In}_4$ (cúbica cP52), $\delta\text{-Cu}_7\text{In}_3$ (triclínica aP40), $\eta\text{-Cu}_2\text{In}$ (superestructura basada en la estructura hP6) y el compuesto $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ (monoclínica mC20). Notar que el campo de fases η se subdivide en dos: el de altas (η') y el de bajas temperaturas (η), según se describe con más detalle más adelante en esta misma sección. Aunque, no está incluida como una fase estable en el diagrama de fases aceptado del sistema Cu-In, el compuesto CuIn_2

(tetragonal tI12) fue observado a bajas temperaturas en películas delgadas [12], así como en aleaciones de Cu-In masivas [13]. Una investigación muy reciente llevada a cabo mientras se investigaba el campo η del sistema Cu-In reveló la existencia de una nueva fase $\text{Cu}_{10}\text{In}_7$, la cual es monoclinica C2/m con 68 átomos en la celda unitaria y cuya estructura es muy próxima a la de $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ [14].

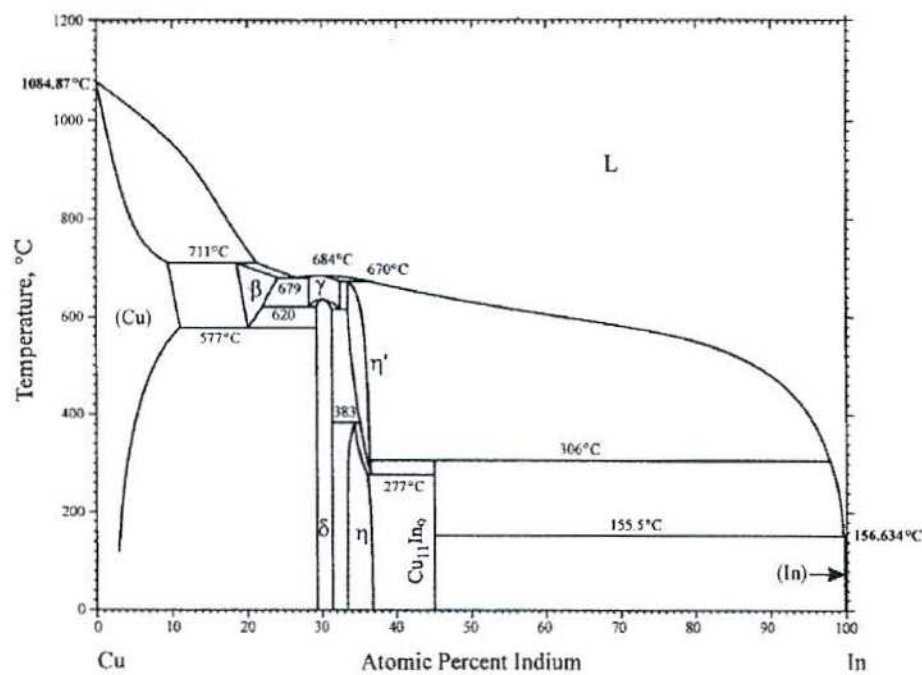


Figura 1.2: Diagrama de fases del sistema binario Cu-In [11].

En el diagrama de fases del sistema binario Cu-Sn (ver figura 1.3) se han detectado los siguientes intermetálicos: β - $\text{Cu}_{17}\text{Sn}_3$ (cúbica cI2), γ - Cu_4Sn (cúbica cF16), δ - $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ (cúbica cF416), ξ - $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ (hexagonal hP26), ϵ - Cu_3Sn (ortorrómbica oP8 u oC80), η - Cu_5Sn_4 (monoclinica mP36 y mC54) y η' - Cu_6Sn_5 (monoclinica mC44) [15]. Es de interés particular la fase η -(Cu_6Sn_5 , Cu_2In), que presenta una región continua de estabilidad en el diagrama de fases ternario Cu-In-Sn a temperaturas por debajo de los 400 °C [7]. Esta fase η , común en ambos binarios ($\text{Cu}_2\text{In}/\text{Cu}_6\text{Sn}_5$), está constituida por estructuras B8 del tipo B8₁ ó hP4 (prototipo NiAs), y B8₂ ó hP6 (prototipo Ni₂In), aunque se desconoce la manera en que tiene lugar la extensión ternaria de ambas estructuras binarias a través del diagrama de fases del sistema Cu-In-Sn.

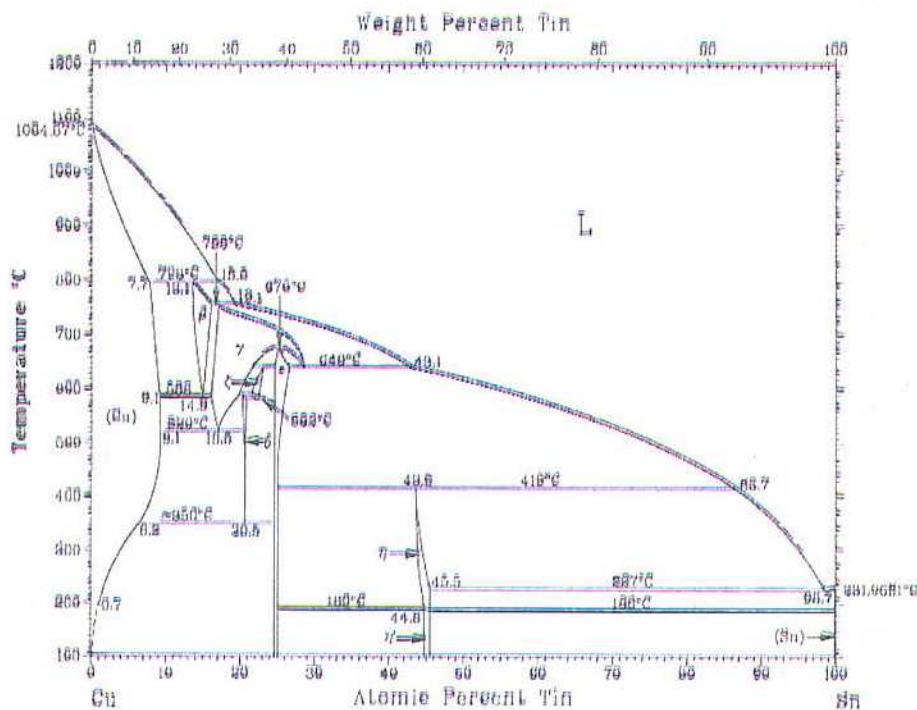


Figura 1.3: Diagrama de fases del sistema binario Cu-Sn [15].

En Cu-In las superestructuras del campo η no han sido resueltas aún; se acepta que dicho campo está compuesto por al menos dos fases: una de altas temperaturas (η') y otra de bajas temperaturas (η), con una temperatura de transición que se encuentra entre 310-389 °C y varía con la composición de la muestra [11,13]. A altas temperaturas la estructura cristalina corresponde a una red tipo hP6 con ocupación parcial aleatoria de los sitios de Cu con simetría (2d). A bajas temperaturas la estructura cristalina correspondería a superestructuras moduladas basadas en la estructura hP6 ideal con distribución ordenada de vacancias en los sitios (2d) [16-18] (ver figura 1.4).

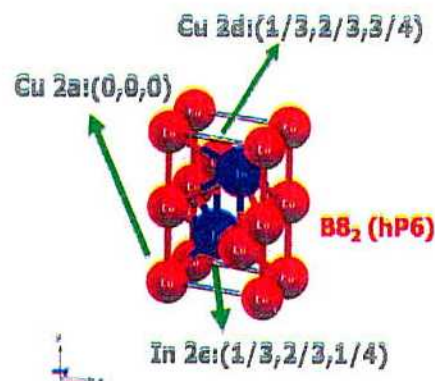


Figura 1.4: Estructura del compuesto intermetálico η' -Cu₂In en su fase ideal hP6.

En el sistema Cu-In estas fases tienen una región de estabilidad extendida tanto en composición (entre 33 y 38 % at. In) como en temperatura (hasta $T = 667\text{ }^{\circ}\text{C}$). El número y descripción estructural de las fases que componen el campo η de Cu-In es aún motivo de controversia ya que algunos autores reportan haber detectado un mayor número de fases en este campo [18]. A diferencia, las fases η de Cu-Sn son bien conocidas: η de altas temperaturas $T > 227\text{ }^{\circ}\text{C}$ [19], y η' de bajas temperaturas (notar que la designación de estas fases se encuentra invertida con respecto a las correspondientes en el sistema Cu-In). Ambas poseen simetría monoclinica, con superestructuras nuevas asociadas al grupo de estructuras NiAs-Ni₂In [20]. En comparación con la fase η de Cu-In, el intervalo de composiciones en el que se presenta el dominio $\eta - \eta'$ del sistema Cu-Sn se encuentra desplazado hacia composiciones más ricas en Sn: 45 % at. Sn.

Cuando se carece de datos experimentales fiables, los métodos *ab initio* se convierten en una herramienta muy útil para obtener información que caracterice el comportamiento de fases estables, metaestables o hipotéticas de interés en sistemas complejos. En particular, los métodos *ab initio* pueden contribuir a establecer tendencias fiables en cuanto a propiedades de estabilidad estructural y de fases de los diversos tipos de compuestos estudiados.

Algunas de las FIs que se observan en el diagrama de fases del sistema Cu-Sn han sido ya estudiadas por otros autores utilizando cálculos *ab initio* basados en DFT y mediciones experimentales. Ghosh y Asta [21] estudiaron las propiedades cohesivas, la estabilidad y transformaciones de fases, de los compuestos η' -Cu₆Sn₅ y η -Cu₅Sn₄. Utilizaron ondas planas, pseudopotenciales ultra-blandos (USPP: UltraSoft PseudoPotentials), la aproximación de densidad local (LDA: Local Density Approximation) y la aproximación de gradiente generalizado (GGA: Generalized Gradient Approximation) para evaluar la energía de correlación e intercambio. Estos autores encuentran que las constantes de red calculadas para las fases η y η' son próximas a las determinadas experimentalmente, aunque las correspondientes energías de formación difieren en 3-4 kJ/mol respecto al valor experimental obtenido por solución calorimétrica. Los módulos de compresión de las fases η y η' , y el calor de transformación entre las fases $\eta' \rightarrow \eta$, fueron también determinados experimentalmente por estos autores y están en buen acuerdo con los obtenidos mediante cálculos de energías totales en la aproximación GGA. Un cálculo *ab initio* posterior realizado por Lee *et al.* [22] reprodujo las constantes de red experimentales de la fase η' , con un error inferior al 2%. Ellos calculan también las constantes elásticas sobre las cuales no existe información experimental previa permitiendo aportar así información para la evaluación de la

confiabilidad mecánica de estas nuevas interconexiones libres de Pb. Más recientemente, Zhou *et al.* [23] estudiaron las propiedades estructurales, electrónicas y termoelásticas de la fase η -Cu₆Sn₅ mediante cálculos DFT y la aproximación cuasiarmónica. An *et al.* [24] utilizando cálculos DFT, USPP y ambas aproximaciones GGA y LDA, estudiaron las constantes elásticas del compuesto Cu₃Sn considerando una subestructura de la estructura cristalina (oC80).

1.2.3 Modelado termodinámico del sistema Cu-In-Sn: Gran parte de la información termodinámica de un sistema es a menudo representada a través de su diagrama de fases; disponible generalmente para sistemas binarios y ternarios, siendo más bien limitada su disponibilidad para sistemas multicomponentes. Con el arribo de la termodinámica computacional desarrollada en las últimas décadas, fundamentalmente a partir del consorcio CALPHAD (CALPHAD: Calculation of Phase Diagrams) [25], es posible modelar los diagramas de fases así como estudiar la estabilidad relativa de fases de sistemas multicomponentes complejos de interés práctico. Esto ha permitido extender la potencialidad de estos métodos para ser utilizados tanto en el ámbito científico académico como en el entorno de aplicaciones prácticas.

El método CALPHAD consiste en el modelado matemático de la energía libre de Gibbs de las fases intervinientes en el sistema a estudiar en función de la temperatura, composición, presión y propiedades magnéticas. Los modelos para las funciones de energías libres de Gibbs son ajustados para reproducir propiedades termodinámicas tales como entalpías, entropías, calores específicos, etc., que se utilizan para el cálculo de diagramas de fases de equilibrio. Al esquema tradicional de ajuste a datos experimentales se ha agregado últimamente el uso de información obtenida a través de cálculos *ab initio* que permite incorporar a la descripción detalles de las estructuras a nivel atómico, a través de la teoría DFT que ha demostrado alcanzar los límites de la determinación experimental.

Esta combinación permite desarrollar cálculos en diversas escalas, ampliando las posibilidades del método CALPHAD original. La técnica CALPHAD permite calcular los límites de las regiones de estabilidad utilizando modelos fenomenológicos de la función de Gibbs (G_m) de las fases en estudio, los cuales involucran, en general, información sobre las G_m de los subsistemas binarios. Usualmente las G_m de sistemas multicomponentes se establecen mediante un proceso de "optimización" en el que los parámetros ajustables del modelo se evalúan por ajuste a los datos termodinámicos disponibles [26]. El tratamiento de las FIs binarias y ternarias que se forman, es usualmente llevado a cabo utilizando el formalismo CEF [27], el cual

involucra parámetros que representan las propiedades de ciertas FIs que no son estables (fases metaestables o hipotéticas) en los subsistemas binarios y de las cuales se carece en general de información experimental.

A los efectos de contar con una base de datos termofísicos completa que permita realizar a futuro una descripción consistente del diagrama de fases del sistema Cu-In-Sn, en este trabajo se realizan cálculos *ab initio* para las FIs binarias que son relevantes para el modelado del diagrama de fases del sistema Cu-In-Sn. En particular se consideran aquellas fases que en el ternario se originan por la incorporación de átomos de Sn o In en los compuestos intermetálicos que ocurren en los subsistemas Cu-In y Cu-Sn, respectivamente. En el modelado CALPHAD propuesto por Liu *et al.* [8] para el sistema Cu-In-Sn varias de sus fases ternarias intermetálicas son representadas mediante el formalismo CEF a través de un modelo simple de dos subredes representado por la fórmula $\text{Cu}_a(\text{In},\text{Sn})_b$, donde el paréntesis indica que el In y el Sn se sustituyen mutuamente en la subred de mezcla. Este modelo requiere determinar las propiedades termodinámicas de los compuestos Cu_aIn_b o Cu_aSn_b , a menudo llamados "end-members" ó compuestos extremos (CE), que son generados cuando la subred entre paréntesis, está totalmente ocupada por In o por Sn, respectivamente. Estos CE pueden involucrar compuestos que no existen como fases estables del diagrama de fases, dando lugar así a fases hipotéticas, de las cuales generalmente no se posee información experimental.

En general en CALPHAD se optimizan los parámetros utilizados para expresar las energías de Gibbs de los compuestos en juego, ajustando estas expresiones para reproducir datos termodinámicos experimentales disponibles. En los casos de compuestos hipotéticos para los cuales se carece de información experimental, como es el caso de los involucrados en el modelado de Liu *et al.* [8], la selección de dichos parámetros puede resultar un tanto arbitraria. En esta tesis se muestra que los cálculos *ab initio* pueden contribuir en la selección de algunos de estos parámetros involucrados al permitir seleccionarlos sobre la base de una mayor fundamentación teórica.

1.2.4 Propiedades de defectos puntuales y difusión en FIs de Cu-Sn: Las propiedades de defectos puntuales y los procesos de difusión juegan un papel crucial en la formación de compuestos intermetálicos al producirse la reacción entre el material de contacto y la aleación de soldadura, influyendo esto en el comportamiento de servicio de la unión. Para lograr una mejor comprensión de estos procesos es importante investigar acerca de los mecanismos de difusión y las propiedades de diferentes tipos de defectos puntuales. Por el momento nos

limitamos a considerar estos aspectos en algunas FIs relevantes del sistema Cu-Sn. Una investigación experimental muy reciente, referente a los parámetros de difusión y crecimiento de fases en el sistema Cu-Sn fue realizada por Paul *et al.* [28]. Ellos utilizaron cuplas de difusión y mediciones de desplazamiento Kirkendall, para estudiar los coeficientes de difusión e interdifusión, el crecimiento y formación de fases, determinando la energía de activación para la formación de los intermetálicos Cu_3Sn y $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$. Los autores informan que la fase Cu_3Sn se observa por encima de los 200 °C, mientras que el compuesto $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ se forma a temperaturas inferiores a los 200 °C. Respecto a la difusión, en el compuesto Cu_3Sn el Cu es el que presenta mucha mayor movilidad, a diferencia de la fase intermetálica $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ donde el Sn es el mayor difusor.

A nivel teórico, se han realizado estudios acerca de la difusión en Cu_3Sn mediante simulaciones atomísticas basadas en potenciales interatómicos del tipo Modelo de Átomo Embebido Modificado (MEAM) [29], existiendo en la actualidad diversos potenciales MEAM para elementos puros y aleaciones. Si bien es cierto que existen varios potenciales MEAM para el Cu puro [30-32] ninguno de ellos logra ser un potencial generalizado en el sentido de reproducir bien propiedades tales como parámetro de red, energía de formación de la vacancia, energía de migración, energía de cohesión, constantes elásticas, etc. En el caso del In puro, solamente existe un potencial reportado en la literatura [33]. Este reproduce bien las propiedades cohesivas y la energía de la vacancia. Sin embargo, los autores no recomiendan utilizar este potencial con temperatura porque origina una desestabilización artificial del sistema. Referente al Sn puro, el potencial que ha tenido mayor aceptación es el Ravelo *et al.* [34]. Los autores estudiaron las propiedades estructurales, elásticas y termodinámicas de las fases Sn- α y Sn- β , aunque no dan ninguna información sobre las propiedades de la vacancia y mucho menos de la difusión. Ravelo *et al.* [35], construyeron el primer potencial para la aleación Cu-Sn utilizando nuevos potenciales para los elementos puros. Ellos investigaron las energías libres en exceso en Cu (sólido)-Sn (sólido) y Cu (sólido)-Sn (líquido). Cabe resaltar que este potencial fue construido para la fase Cu_3Sn en una estructura hexagonal A3, la cual es una fase que no aparece en el diagrama de fases Cu-Sn. En un trabajo posterior realizado por Aguilar *et al.* [36] estos autores modificaron el potencial de Ravelo *et al.* [35]. La innovación fue el cambio del potencial de Sn puro por el de Ravelo *et al.* [34]. A partir de estos nuevos potenciales estudiaron las energías de segregación del Sn sobre la superficie del Cu en los planos de orientación (111) y (100) [36]. Recientemente Gao *et al.* [37] investigaron las propiedades estructurales, elásticas y la difusión, en el intermetálico Cu_3Sn -oC80, utilizando el potencial Aguilar *et al.* [36]. Utilizaron la

técnica de dinámica molecular para calcular las constantes elásticas y analizaron el comportamiento difusivo en un rango de temperaturas entre 1000 y 1500 K. Se observa que el potencial utilizado origina inestabilidades mecánicas a 0 K que se reflejan en las constantes elásticas calculadas. Por otro lado, los autores también realizan el estudio de la difusión en estado líquido sobrecalentando la muestra de Cu_3Sn -oC80, por encima de su temperatura de fusión (950 K); determinan los coeficientes de difusión a partir de las gráficas de desplazamiento cuadrático medio vs. tiempo [37]. Los autores no reportan información acerca del estudio de estabilidad de fases del potencial. Una investigación posterior fue realizada por Chen *et al.* [38] quienes estudian las propiedades elásticas y electrónicas del sistema Cu_3Sn -oP8. El comportamiento elástico fue analizado a través de cálculos basados en el potencial de Aguilar *et al.* [36] equilibrando previamente la estructura mediante la técnica de dinámica molecular. Los autores investigan además las propiedades electrónicas mediante cálculos *ab initio* basados en el método DFT.

Considerando las limitaciones observadas en los potenciales antes mencionados para la fase Cu_3Sn , en el presente trabajo consideramos el diseño de un nuevo potencial interatómico adecuado para modelar aleaciones de Cu-Sn para el estudio de propiedades estructurales y cohesivas de los compuestos Cu_3Sn y Cu_6Sn_5 , y de defectos puntuales de la FI Cu_3Sn (energías de formación y mecanismos de migración). El esquema elegido para la descripción de la interacción es el MEAM [29] que contempla el carácter de muchos cuerpos de la unión interatómica. Las simulaciones se realizaron con el código LAMMPS [39]. A pesar de la existencia de potenciales para este sistema en la literatura [35,36] abordamos un nuevo ajuste que asegure la correcta estabilidad relativa de las FIs intermetálicas del sistema Cu-Sn, y reproduzca tendencias predichas para las energías de formación de vacancias y antisitios que sean compatibles con predicciones efectuadas mediante cálculos DFT, también efectuados en el marco de este trabajo de tesis.

1.3 Antecedentes del sistema Ni-In-Sn

Burkhardt *et al.* [40], Bhargava *et al.* [41] y Shadangi *et al.* [42] fueron los primeros en estudiar el diagrama de fases del sistema ternario Ni-In-Sn, a altas temperaturas y en la esquina rica de Ni. Burkhardt *et al.* [40] informaron de una solución sólida continua formada por Ni_3Sn y Ni_3In . En la Ref. [41] los autores reportan la existencia del compuesto ternario Ni_6InSn_5 a 973 K, y una solución sólida formada por Ni_3In_2 y Ni_3Sn_2 a 973 K. Un estudio posterior del diagrama de

fases del sistema Ni-In [43] muestra la inexistencia de la fase Ni_3In_2 a más bajas temperaturas. Además, informan sobre la posibilidad de que la fase de Ni_3In_2 sea la fase $\zeta\text{-Ni}_2\text{In}$ (hexagonal hP4) que sólo es estable a temperaturas superiores a 755 K. En una investigación más reciente del sistema ternario Ni-In-Sn (ver figura 1.5), realizada por Huang *et al.* [44] los autores confirmaron la región sólida continua entre Ni_3In y Ni_3Sn para temperaturas inferiores a 513 K. También encontraron que la mayor parte de los compuestos binarios tienen solubilidades importantes del tercer elemento, pero no detectaron el compuesto ternario Ni_6InSn_5 de la Ref. [41]. Además, examinaron las reacciones interfaciales Sn-In/Ni a 433 y 513 K, y encontraron una región con alta solubilidad entre las fases Ni_3Sn_4 y $\text{Ni}_{28}\text{In}_{72}$.

Considerando la alta solubilidad del tercer elemento (Sn ó In) en los compuestos de los respectivos sistemas binarios Ni-In y Ni-Sn, la caracterización previa de las FIs en estos binarios es necesaria para abordar luego el estudio del ternario Ni-In-Sn. El propósito de esta tesis es caracterizar mediante métodos de cálculo *ab initio* las propiedades estructurales, cohesivas y electrónicas de FIs de los sistemas Ni-In y Ni-Sn, con el objeto de contribuir al desarrollo de una base de datos termofísicos para las fases relevantes de estos sistemas binarios. La información teórica generada se utiliza para establecer tendencias en las propiedades de cohesión, estabilidad de fases, propiedades electrónicas y magnéticas de FIs estequiométricas estables y metaestables. Se consideran además las propiedades de compuestos hipotéticos involucrados en el modelado termodinámico de FIs no estequiométricas de los sistemas Ni-In y Ni-Sn.

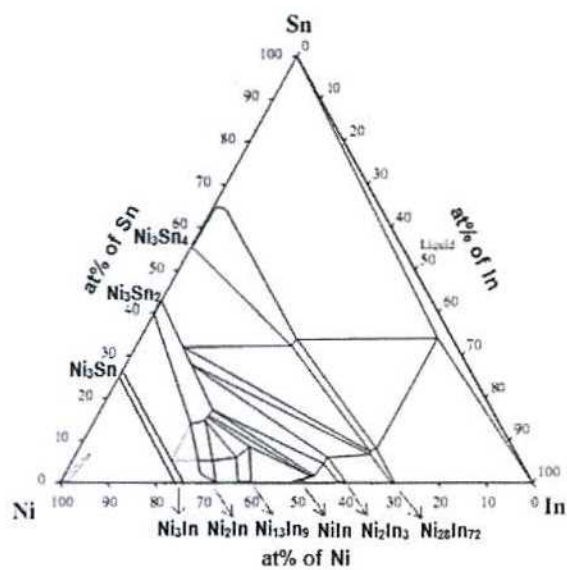


Figura 1.5: Diagrama de fases del sistema ternario Ni-In-Sn a 240 °C.

1.3.1 Sistema Ni-In: El diagrama de fases del sistema binario Ni-In [43] (ver figura 1.6) presenta ocho fases sólidas estables: Ni_3In (hexagonal hP8), Ni_2In (hexagonal hP6), $\text{Ni}_{13}\text{In}_9$ (monoclínico mC44), NiIn (hP6 hexagonal con estructura prototipo CoSn), Ni_2In_3 (hexagonal hP5) y $\text{Ni}_{28}\text{In}_{72}$ (cúbica cI52 o cI40) que son estables a bajas temperaturas, mientras que $\zeta\text{-Ni}_2\text{In}$ (hexagonal hP4) y $\delta\text{-NiIn}$ (cúbica cP2) son fases no estequiométricas que sólo son estables a altas temperaturas. En películas delgadas y altas presiones se ha observado el compuesto Ni_3In con estructura cúbica cP4 prototipo AuCu_3 [45]. En una revisión posterior de este diagrama de fases [46], realizado en base a un estudio de difracción de rayos X (DRX), sólo la estructura Ni_3In -hP8 pudo ser confirmada. Para las otras fases, como la NiIn y Ni_2In_3 de bajas temperaturas, el espectro DRX no ajusta exactamente con los espectros esperados. Para el rango de composiciones en torno a la fase Ni_2In -hP6, recientes investigaciones experimentales [47] indican que la estructura ideal hP6 no existe como una fase estable a temperatura ambiente, sino que se disocia completamente en los compuestos estequiométricos Ni_7In_3 y Ni_5In_3 no reportados previamente. El compuesto Ni_7In_3 (triclínica aP40) posee una estructura muy similar a la del intermetálico Cu_7In_3 , consistente en una superestructura B8 con presencia de vacancias ordenadas de In. La fase Ni_5In_3 (monoclínica mC32) es isoestructural a la del Ni_5Ge_3 , que a su vez es una superestructura B8 con deficiencia de Ni en relación a la estructura ideal Ni_2In -hP6. En un trabajo posterior se informó que el compuesto Ni_5In_3 no es estable a la temperatura de recocido de 400 °C, que es 80 °C por debajo de la temperatura de transición aceptada del Ni_5In_3 a la fase de altas temperaturas Ni_{2-x}In [48]. En su lugar se forma una mezcla de dos fases de Ni_7In_3 y $\text{Ni}_{13}\text{In}_9$. Aunque es posible que la fase Ni_5In_3 exista en el sistema Ni-In, podría ser un compuesto metaestable o una fase estable a temperaturas distintas de la estudiada por Norén *et al.* [48]. A pesar de estos nuevos hallazgos no fueron reportados cambios en el diagrama de fases, respecto de las versiones establecidas previamente por Singleton *et al.* [43] y Durussel *et al.* [46].

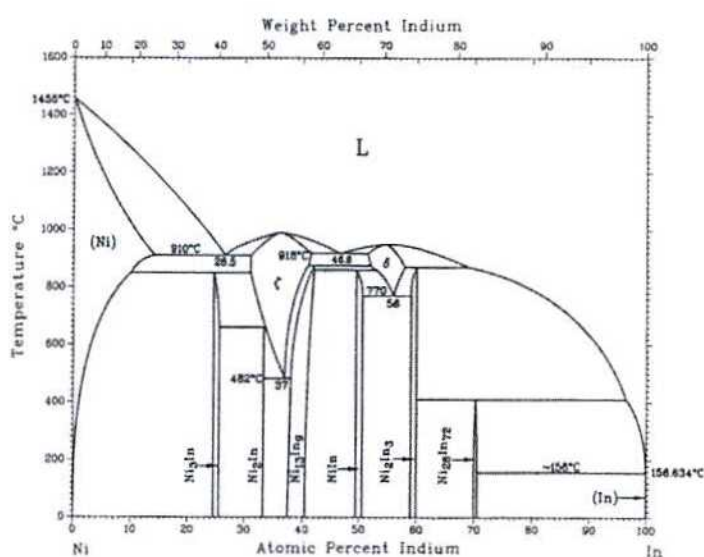


Figura 1.6: Diagrama de fases del sistema binario Ni-In [43].

Desde el punto de vista teórico, existen antecedentes previos de estudios *ab initio* realizados para algunas fases seleccionadas del sistema Ni-In. Las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de Ni_3In fueron estudiadas por Guo *et al.* [49,50] usando el método FP-LAPW [51] y la aproximación GGA de Purdew, Burke y Ernzerhof [52]. Los autores [49,50] reportan que la fase cP4 es la que presenta mayor estabilidad en energía y mayor momento magnético, por encima de la hP8 que es la fase estable reportada experimentalmente a bajas temperaturas. Los parámetros de red calculados están en buen acuerdo con los experimentos, y tanto las fases cP4 y hP8 presentan propiedades ferromagnéticas con momentos magnéticos de 0.5 y 0.7 $\mu_B/\text{f.u.}$, respectivamente. La densidad de estados (DOS) electrónica está dominada principalmente por los orbitales 3d del Ni, localizados en un rango de 3 eV por debajo del nivel de Fermi. En un trabajo posterior Hsu *et al.* [53] midieron el espectro de absorción de rayos X (XANES: X-ray Absorption Near Edge Spectrum) de Ni_3In y $\text{Ni}_{13}\text{In}_9$ en los bordes Ni-K, In-L₃ e In-K, comparando los espectros obtenidos con los teóricos calculados *ab initio*. Estudiaron además las propiedades electrónicas de los intermetálicos Ni_3In y $\text{Ni}_{13}\text{In}_9$ mediante el análisis de sus DOS. Los resultados teórico-experimentales XANES que presentan mejor acuerdo son los de la fase Ni_3In -hP8. Es de notar sin embargo que los espectros XANES calculados para la fase de $\text{Ni}_{13}\text{In}_9$, fueron modelados considerando una estructura ortorrómbica con 22 átomos en la celda unidad y no en su verdadera estructura de equilibrio (monoclínica mC44). También a destacar es que en estos trabajos no fueron tenidas en cuenta las relajaciones de las coordenadas internas en la celda unidad, lo cual puede influir en la estabilidad relativa de las fases encontradas. El intermetálico NiIn (hexagonal hP6 con estructura prototipo CoSn) ha sido estudiado experimentalmente y también utilizando cálculos de primeros

principios por Mikhaylushkin *et al.* [54]. Ellos usaron el método PAW [55] y la aproximación del GGA [56] para la energía de intercambio y correlación. Los parámetros estructurales obtenidos mediante la técnica DFT presentan un buen acuerdo con los datos experimentales. Además, se informa que la fase NiIn-hP6 presenta comportamiento paramagnético. A altas temperaturas y altas presiones, los autores reportan que el compuesto NiIn sufre una transformación de hP6 a una estructura cúbica cP2 del tipo CsCl.

1.3.2 Sistema Ni-Sn: Tres FIs se incluyen en el diagrama de fases aceptado del sistema Ni-Sn (ver figura 1.7): Ni_3Sn , Ni_3Sn_2 y Ni_3Sn_4 [57]. El compuesto Ni_3Sn presenta una transformación de fase, de una estructura hexagonal hP8 a bajas temperaturas a una fase cúbica cF16 a altas temperaturas. También se han observado dos estructuras más del intermetálico Ni_3Sn : la cúbica cP4, estable a altas presiones, y la ortorrómbica tipo oP8, que se forma por una transformación martensítica de la fase Ni_3Sn de altas temperaturas [58]. En el diagrama de fases el compuesto Ni_3Sn_2 se presenta en dos formas, a saber, la de altas temperaturas, con una estructura tipo $\text{Ni}_2\text{In}/\text{NiAs}$, estable entre 873 y 1540 K; y la de bajas temperaturas con una estructura ortorrómbica oP20 por debajo de 873 K [58,59]. El compuesto Ni_3Sn_4 posee una simetría monoclinica mC16, con estructura del tipo CoGe, pero con una ocupación parcial de Ni en los sitios 2c que ajusta la estequiometría del compuesto [57]. Trabajos previos reportaron una estructura monoclinica mC14 con ocupación completa [45]. Fases cristalinas metaestables también se han informado para este sistema. En estudios de reacciones interfaciales en Ni/Sn utilizando cuplas de difusión, Boettinger *et al.* [60] detectaron la fase NiSn_4 en una unión de soldadura sometida a ciclos térmicos. Esta fase, es ortorrómbica oC20 con estructura prototipo AuSn_4 . A igual composición, Watanabe *et al.* [61,62] identificaron una fase tetragonal en películas delgadas obtenidas por electrodeposición.

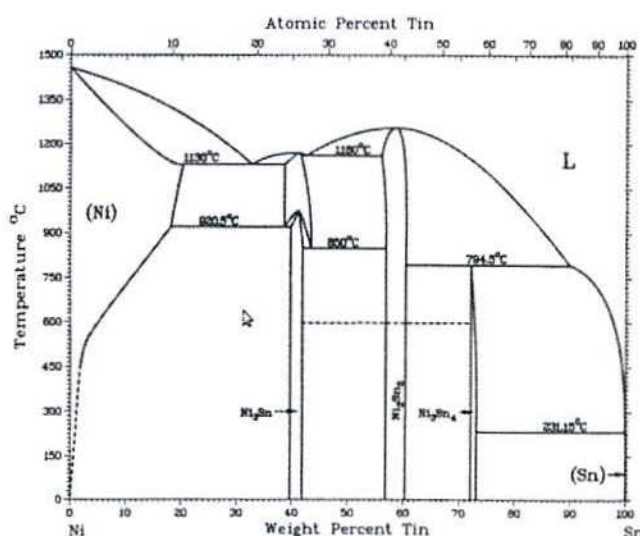


Figura 1.6: Diagrama de fases del sistema binario Ni-Sn [57].

Las propiedades cohesivas de un gran número de fases estables, metaestables e hipotéticas (ó "virtuales") del sistema intermetálico Ni-Sn han sido estudiadas en forma teórica por Ghosh [63], mediante el método DFT, pseudopotenciales USPP y la aproximación LDA y GGA para la energía de correlación e intercambio. Las propiedades cohesivas y de estabilidad de fases en el estado fundamental se encuentran en buen acuerdo con los datos de mediciones experimentales. Se predice que el compuesto $\text{NiSn}_4\text{-oC20}$, observado en cuplas Ni/Sn, es termodinámicamente estable y su estabilidad mecánica se corroboró mediante el cálculo de las constantes elásticas. Además, Ghosh [63] estudió la fase de estructura tetragonal $\text{NiSn}_4\text{-tP10}$ observada en películas delgadas [61,62]. El autor predice que la estabilidad termodinámica de este compuesto es similar a la de $\text{NiSn}_4\text{-oC20}$. Para los compuestos estudiados, las energías de formación evaluadas en los correspondientes estados fundamentales y calculadas mediante la aproximación LDA presentan mejor acuerdo con los datos calorimétricos que el uso de la aproximación GGA. Los parámetros de red, sin embargo, presentan mejor acuerdo cuando se calculan en la aproximación GGA.

1.3.3 Modelado termodinámico de los sistemas Ni-In y Ni-Sn: Un objetivo clave del presente trabajo es la producción de información de interés directo para el modelado termodinámico de FIs binarias y ternarias utilizando el modelo CEF, esquema general de modelado para fases no estequiométricas que involucra la identificación de las subredes donde tiene lugar la mezcla de los elementos de la aleación [27]. Aquí adoptamos como modelados CALPHAD de referencia el de Liu *et al.* [64] para el sistema Ni-Sn y el de Waldner e Ipsen [65] para el sistema Ni-In. Para modelar la fase $\text{Ni}_3\text{Sn-cF16}$, Lui *et al.* [64] utilizaron el modelo de tres subredes: $(\text{Ni},\text{Sn})_1(\text{Ni},\text{Sn})_1(\text{Ni})_2$, mientras que para la fase Ni_3Sn_2 de bajas y altas

temperaturas adoptaron los esquemas de tres subredes: $(\text{Sn})_1(\text{Ni},\text{Sn})_2(\text{Ni})_2$ y $(\text{Ni})_1(\text{Ni},\text{Sn})_1(\text{Sn})_2$ respectivamente. En la fase Ni_3Sn_4 implementaron un modelo más simple de dos subredes: $(\text{Ni})_1(\text{Ni},\text{Sn})_1$.

Para el sistema Ni-In, Waldner e Ipser [65] trataron la fase δ -NiIn utilizando el modelo de dos subredes: $(\text{Ni},\text{Va})_1(\text{In},\text{Ni})_1$, mientras que las fases ξ - Ni_2In y ξ' - $\text{Ni}_{13}\text{In}_9$ son descritas usando los esquemas de tres subredes: $(\text{Ni})_1(\text{Ni},\text{Va})_1(\text{In},\text{Ni})_1$ y $(\text{Ni})_1(\text{Ni},\text{Va})_1(\text{In})_1$, respectivamente. En estas fórmulas, los elementos entre paréntesis se sustituyen mutuamente en la subred determinada y "Va" representa sitios vacantes cristalinos. Al aplicar el CEF [27] con estos esquemas de subredes es necesario contar con información termodinámica sobre las fases hipotéticas de los CE que se generan cuando cada subred está totalmente ocupada por uno de los elementos de mezcla (Ni, In y Sn) o por Va. Los compuestos extremos de Waldner e Ipser para ξ' - $\text{Ni}_{13}\text{In}_9$ corresponden a $(\text{Ni})_1(\text{Ni})_1(\text{In})_1$ (usualmente representado como "Ni:Ni:In", que se interpreta como un compuesto cuya fórmula es " Ni_2In "), y $(\text{Ni})_1(\text{Va})_1(\text{In})_1$ (es decir, Ni:Va:In, que representa al compuesto "NiIn"). En CALPHAD las contribuciones de la energía y la entropía a la energía de Gibbs de formación del CE se determinan generalmente mediante el ajuste de las ecuaciones del CEF para varios tipos de datos experimentales. Como una alternativa en el presente estudio se propone predecir la energía de formación de estos compuestos hipotéticos mediante cálculos *ab initio*, comparando en forma crítica con los valores CALPHAD obtenidos por Waldner e Ipser [65] para el sistema Ni-In, y por Liu *et al.* [64] para el sistema Ni-Sn. Sobre esta base, se presenta una discusión sobre la posible utilización de métodos teóricos *ab initio* en la producción de los parámetros de energía apropiados para el modelado termodinámico de las FIs de los sistemas Ni-In y Ni-Sn.

Capítulo 2

Teoría del Funcional de la Densidad

En este capítulo desarrollamos algunas de las ideas fundamentales de la teoría del funcional de la densidad (DFT) y sus fundamentos cuánticos. Nuestro objetivo no es presentar una derivación completa de la metodología involucrada en la DFT, sino presentar clara y brevemente, las ecuaciones y consideraciones básicas más importantes de esta teoría.

2.1 Ecuación de Schrödinger para un sistema multielectrónico.

Imaginemos una situación en la que se desea describir las propiedades de alguna colección bien definida de átomos que se podría pensar como una molécula aislada o como los átomos que definen el cristal de un mineral interesante. Uno de los aspectos fundamentales que nos gustaría saber acerca de este aglomerado atómico es su energía y, más importante aún, cómo ésta cambia si los átomos se mueven alrededor de sus posiciones de equilibrio. Para definir dónde se ubica un átomo, tenemos que definir tanto la posición de su núcleo como la de los electrones del átomo. Una observación clave en la aplicación de la mecánica cuántica a los átomos es que los núcleos atómicos son mucho más pesados que los electrones individuales, cada protón o neutrón en un núcleo cuenta con más de 1.800 veces la masa de un electrón. Esto significa, en términos generales, que los electrones responden mucho más rápidamente a los cambios en su entorno que lo que lo hacen los núcleos. Como resultado, podemos dividir nuestra pregunta física en dos partes. En primer lugar, se resuelven las ecuaciones que describen el movimiento de los electrones, para las posiciones fijas de los núcleos atómicos. Para un conjunto dado de electrones que se mueven en el campo de fuerzas de un conjunto de núcleos, determinamos la configuración de más baja energía de los electrones. El estado de menor energía se conoce como el estado fundamental de los electrones, y el problema matemático de la separación de los núcleos y los electrones es la aproximación de Born-Oppenheimer [66]. Si hay M núcleos en las posiciones $R_1, \dots, R_M$ entonces podemos expresar la energía del estado fundamental, E , en función de las posiciones de estos núcleos, $E(R_1, \dots, R_M)$. Esta función define la superficie de energía potencial adiabática de los átomos, y una vez conocida esta función podemos abordar la cuestión original de cómo se modifica la energía del material ante el movimiento de los átomos.

La ecuación de Schrödinger no relativista e independiente del tiempo, con la cual estamos más familiarizados está dada por la expresión $H\psi = E\psi$. En esta ecuación, H es el operador Hamiltoniano y ψ es un conjunto de soluciones, o estados propios, de este Hamiltoniano. Cada una de estas soluciones, ψ_n , tiene asociado un autovalor, E_n , número real que satisface la ecuación de autovalores. La definición detallada del Hamiltoniano depende del sistema físico que se va a describir por la ecuación de Schrödinger. Hay varios ejemplos muy conocidos, como el de la partícula en una caja o en un oscilador armónico, donde el Hamiltoniano tiene una forma simple y la ecuación de Schrödinger puede resolverse exactamente. La situación en la cual estamos interesados, en la que múltiples electrones interactúan con múltiples núcleos, es más complicada. En este caso, una descripción más completa de la ecuación de Schrödinger es:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \psi = E\psi \quad \text{Ecu. (2.1)}$$

donde m es la masa del electrón. Los tres términos dentro del corchete de la ecuación 2.1, se definen en el siguiente orden: la energía cinética de los electrones, la energía potencial de interacción entre los electrones y la colección de los núcleos atómicos (potencial externo), y la energía potencial de interacción entre diferentes electrones. Para el Hamiltoniano que hemos elegido, ψ es la función de onda electrónica, que es función de cada una de las coordenadas espaciales de cada uno de los N electrones, o sea $\psi = \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$; y E es la energía del estado fundamental de los electrones. La energía del estado fundamental es independiente del tiempo, por lo que esta es la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

Aunque la función de onda de los electrones es una función de cada una de las coordenadas de todos los N electrones, es posible aproximar ψ como un producto de funciones de onda de electrones individuales, $\psi = \psi_1(\mathbf{r})\psi_2(\mathbf{r}), \dots, \psi_N(\mathbf{r})$. A esta expresión de la función de onda se la conoce como el producto de Hartree o aproximación de electrón independiente, y existen buenas motivaciones para la aproximación de la función de onda completa como producto de funciones de onda individuales de un electrón. Recordemos que N , el número de electrones, es considerablemente mayor que el número de núcleos " M ", simplemente debido a que cada átomo tiene un núcleo y en general varios electrones. Si consideramos la molécula de CO_2 , la función de onda completa es una función de 66 variables (3 dimensiones para cada uno de los 22 electrones). Y si estuviéramos interesados en un nanocluster de 100 átomos de Pt, la función de onda completa requiere más de

23.000 variables. Estos números nos dan una idea acerca de por qué la búsqueda de soluciones de la ecuación de Schrödinger para materiales ha sido un tema de gran interés práctico en los últimos tiempos.

Retomando el Hamiltoniano H de la ecuación (2.1), el término que representa las interacciones electrón-electrón es el más crítico desde el punto de vista de la resolución de la ecuación. La forma de esta contribución significa que la función de onda del electrón individual que se ha definido anteriormente, $\psi_i(\mathbf{r})$, no se puede determinar sin tener en cuenta al mismo tiempo las funciones de onda de los electrones individuales asociados con todos los demás electrones. En otras palabras, la ecuación de Schrödinger es un problema de muchos cuerpos y su resolución constituye el problema fundamental de la mecánica cuántica. Sabemos que la función de onda para cualquier conjunto particular de coordenadas no se puede observar directamente. La cantidad que se puede (en principio) medir es la densidad de probabilidad de que los N electrones se encuentren en un conjunto particular de coordenadas, $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$. Esta probabilidad es igual a $\psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, donde el asterisco indica el complejo conjugado. Otro punto a tener en cuenta es que en los experimentos normalmente no nos importa identificar a los electrones del material etiquetándolos como electrón 1, electrón 2, y así sucesivamente. Incluso si nos interesara hacerlo, no podemos asignar fácilmente estas etiquetas. Esto significa que la cantidad de interés físico es realmente la probabilidad de que un conjunto de N electrones en cualquier orden tenga coordenadas $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$. Una cantidad estrechamente relacionada a esta densidad de probabilidad es la densidad de electrones en una posición particular en el espacio, $n(\mathbf{r})$. Esto se puede escribir en términos de las funciones de onda de electrones individuales:

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) \quad \text{Ecu. (2.2)}$$

donde la suma se extiende a todas las funciones de onda de electrones individuales que están ocupadas por electrones, por lo que el término dentro de la suma es la probabilidad de que un electrón de la función de onda individual ψ_i se encuentre en la posición $\mathbf{r}$. El factor 2 aparece porque los electrones tienen espín y el principio de exclusión de Pauli establece que cada función de onda del electrón individual puede ser ocupada por dos electrones, siempre que tengan diferentes espines. El punto de esta discusión es que la densidad electrónica, $n(\mathbf{r})$, función de sólo tres coordenadas, contiene gran cantidad de la información físicamente observable desde la solución de la función de onda completa de la ecuación de Schrödinger, que es una función de $3N$ coordenadas.

2.2 Método de Hartree-Fock

Antes avanzar hacia la descripción de la DFT es útil revisar algunos conceptos involucrados en los métodos de resolución de la ecuación de Schrödinger más comúnmente utilizados dentro de la química cuántica, pues nos serán útiles para poder discernir más claramente los alcances y limitaciones de la DFT. Supongamos que queremos aproximar la función de onda de N electrones. Imaginemos por un momento que los electrones son independientes, esto es, el estado de cada electrón no es afectado por los demás electrones. Si esto es cierto, el Hamiltoniano para los electrones se puede escribir como:

$$H = \sum_{i=1}^N h_i \quad \text{Ecu. (2.3)}$$

donde h_i describe la energía cinética y potencial de los electrones i . El Hamiltoniano electrónico completo de la ecuación (2.1) toma esta forma si nosotros simplemente ignoramos las interacciones electrón-electrón. Si escribimos la ecuación de Schrödinger para un solo electrón en base a este Hamiltoniano, las soluciones satisfacen:

$$h\chi = E\chi \quad \text{Ecu. (2.4)}$$

Las funciones propias definidas por esta ecuación, incluyen la dependencia espacial y de espín, y se llaman funciones espín-orbital. Para cada ecuación de un solo electrón hay múltiples funciones propias, por lo que ésta define un conjunto de espín-orbitales $\chi_j(\mathbf{x}_i)$ ($j = 1, 2, \dots$), donde $(\mathbf{x}_i)$ es un vector de coordenadas que define la posición del electrón i y su estado de espín (arriba o abajo). Vamos a denotar la energía de los espín-orbitales $\chi_j(\mathbf{x}_i)$ por E_j . Es útil etiquetar espín-orbitales de modo que el orbital con $j = 1$ tiene la energía más baja, el orbital con $j = 2$ tiene la siguiente energía más alta, y así sucesivamente. Cuando el Hamiltoniano total es simplemente la suma de los operadores de un electrón, h_i , se deduce que las funciones propias de H son producto de los espín-orbitales de un electrón:

$$\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi_{j1}(\mathbf{x}_1)\chi_{j2}(\mathbf{x}_2) \dots \chi_{jN}(\mathbf{x}_N) \quad \text{Ecu. (2.5)}$$

La energía de esta función de onda es la suma de las energías de los espín-orbitales, $E = E_{j1} + \dots + E_{jN}$. Esta es la aproximación que mencionáramos antes de la función de onda de N -electrones, el producto de Hartree, en la Sección 2.1. Lamentablemente el producto de Hartree no satisface todos los requerimientos

que debe satisfacer la función de onda total. Debido a que los electrones son fermiones, la función de onda debe cambiar de signo si se intercambian las posiciones de dos electrones entre sí. Esto se conoce como principio de antisimetría. El intercambio de dos electrones no cambia el signo del producto de Hartree, lo cual es un serio inconveniente. Podemos obtener una mejor aproximación a la función de onda mediante el uso de un determinante de Slater. En un determinante de Slater, la función de onda de N -electrones se forma mediante la combinación de funciones de onda de un electrón de una manera que satisface el principio antisimetría. Esto se hace mediante la expresión general de la función de onda como el determinante de una matriz de funciones de onda de un solo electrón. Veamos por ejemplo el caso de dos electrones; el determinante de Slater es:

$$\psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \det \begin{bmatrix} \chi_j(x_1) & \chi_j(x_2) \\ \chi_k(x_1) & \chi_k(x_2) \end{bmatrix}$$

$$\psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_j(x_1)\chi_k(x_2) - \chi_j(x_2)\chi_k(x_1)] \quad \text{Ecu. (2.6)}$$

El coeficiente $(1/\sqrt{2})$ es tal que la función resultante está normalizada. En esta expresión se produce un cambio de signo al intercambiar las etiquetas de dos electrones. Esta expresión tiene además otras ventajas. Por ejemplo, no distingue entre electrones y desaparece si dos electrones tienen las mismas coordenadas, o si dos de las funciones de onda de un electrón son idénticas. Esto significa que el determinante de Slater satisface las condiciones del principio de exclusión de Pauli. El determinante de Slater puede ser generalizado a un sistema de N electrones fácilmente; es el determinante de una matriz $N \times N$ de los espín-orbitales de un solo electrón. Mediante el uso de un determinante de Slater, estamos asegurando que nuestro método para resolver la ecuación de Schrödinger incluirá el intercambio. Desafortunadamente, este no es el único tipo de correlación electrónica que necesitamos incluir para lograr una buena solución del problema.

La descripción anterior puede parecer un poco inútil, ya que sabemos que en cualquier sistema interesante los electrones interactúan entre sí, es decir no son independientes. Los distintos enfoques basados en la función de onda para resolver la ecuación de Schrödinger difieren en cómo se aproximan estas interacciones. Para comprender los tipos de aproximaciones que se pueden utilizar, vale la pena mirar con cierto detalle, el enfoque más simple, el método de Hartree-Fock. También hay muchas similitudes entre los cálculos Hartree-Fock y los cálculos DFT que vamos a describir en la próxima sección, por lo que la

comprensión de este método es una manera útil de ver estas ideas desde una perspectiva ligeramente diferente. En un cálculo Hartree-Fock (HF), fijamos las posiciones de los núcleos atómicos y su objetivo es determinar la función de onda de los N-electrones interactuantes. La primera parte de la descripción de un cálculo de HF es definir qué ecuaciones deben resolverse. La ecuación de Schrödinger para cada electrón se escribe como

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \chi_j(\mathbf{x}) = E_i \chi_j(\mathbf{x}) \quad \text{Ecu. (2.7)}$$

El tercer término en el lado izquierdo es el llamado potencial de Hartree:

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad \text{Ecu. (2.8)}$$

Esto significa que un solo electrón "siente" el efecto de otros electrones sólo en promedio, en lugar de sentir las fuerzas de repulsión instantáneas generadas por los demás electrones.

Para completar nuestra descripción del método HF, tenemos que definir cómo se expresan las soluciones de las ecuaciones de un solo electrón dadas anteriormente y cómo se combinan estas soluciones para dar la función de onda N-electrón. El enfoque de HF supone que la función de onda completa se puede aproximar mediante un único determinante de Slater. Esto significa que se determinan los N espín-orbitales de más baja energía de la ecuación de un solo electrón, $\chi_j(\mathbf{x})$ para $j = 1, \dots, N$, y la función de onda total se forma a partir del determinante de Slater de estos espín-orbitales.

En la práctica, para poder resolver la ecuación de un solo electrón, tenemos que definir los espín-orbitales usando una cantidad limitada de información, ya que no podemos describir cualquier función arbitraria continua en un ordenador. Para ello, expresaremos nuestra función de onda individual como combinación lineal de un conjunto finito de funciones de onda conocidas. Si nuestro conjunto finito de funciones se escribe como $\phi_1(\mathbf{x}), \phi_2(\mathbf{x}), \dots, \phi_K(\mathbf{x})$, entonces podemos aproximar los espín-orbitales como

$$\chi_j(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^K \alpha_{j,i} \phi_i(\mathbf{x}) \quad \text{Ecu. (2.9)}$$

Cuando se utiliza esta expresión, sólo tenemos que determinar los coeficientes de la expansión, $\alpha_{j,i}$ para $i = 1, \dots, K$ y $j = 1, \dots, N$ para poder definir completamente

todos los espín-orbitales que se utilizan en el método HF. El conjunto de funciones $\phi_1(x), \phi_2(x), \dots, \phi_K(x)$ se denomina el conjunto de base para el cálculo. Intuitivamente se puede ver que el uso de un conjunto mayor de la base (es decir, el aumento de K) aumenta la precisión del cálculo, pero también aumenta la cantidad de esfuerzo que se necesita para encontrar una solución. Del mismo modo, la elección más adecuada de funciones de base según el tipo de material a modelar mejorará la precisión del cálculo HF. Así por ejemplo para modelar un material cristalino con simetría translacional convendrá utilizar una base de ondas planas, mientras que en el caso de una molécula discreta será más conveniente considerar una base de espín-orbitales localizada.

Existe una complicación importante a considerar, al resolver las ecuaciones de Schrödinger. Para encontrar los espín-orbitales debemos resolver las ecuaciones de un solo electrón. Para definir el potencial de Hartree en las ecuaciones de un solo electrón, debemos conocer la densidad electrónica. Pero para conocer la densidad electrónica, debemos definir la función de onda electrónica, que se encuentra a través de los espín-orbitales individuales. O sea el planteo de las ecuaciones a resolver depende de sus soluciones. Esto requiere la resolución de las ecuaciones de HF a través de un procedimiento iterativo "autoconsistente" que puede describirse del siguiente modo:

1. Se hace una estimación inicial de los espín-orbitales $\chi_j(x) = \sum_{i=1}^K \alpha_{j,i} \phi_i(x)$, mediante la especificación de los coeficientes $\alpha_{j,i}$ de la expansión lineal.
2. A partir de esta estimación de los espín-orbitales, se define la densidad de electrónica, $n(\mathbf{r})$.
3. Utilizando la densidad electrónica del paso 2, se resuelven las ecuaciones de un solo electrón para los espín-orbitales.
4. Si los espín-orbitales que se encuentran en el paso 3 son consistentes con los orbitales utilizados en el paso 2, entonces éstas son las soluciones para el problema de HF que nos propusimos para el cálculo. Si no, debe hacerse una nueva estimación de los espín-orbitales y luego volver al paso 2.

El método de HF proporciona una descripción exacta del intercambio de los electrones. Esto significa que las funciones de onda obtenidas mediante cálculos HF tienen exactamente las mismas propiedades frente al intercambio de coordenadas de dos o más electrones, que las verdaderas soluciones de la ecuación completa de Schrödinger. Si los cálculos HF fueran posibles mediante un conjunto de bases infinitamente grande, a la energía obtenida se la conoce como

el límite de HF. Esta energía no es la misma que la energía para la verdadera función de onda de los electrones porque el método HF no describe correctamente cómo los electrones interactúan mutuamente. En síntesis, el método HF no tiene en cuenta la correlación electrónica.

Como vamos a ver en la siguiente sección, la descripción de las leyes físicas que gobiernan la correlación electrónica es directa; pero encontrar una descripción exacta de la correlación electrónica es un problema intratable por más sencillo que sea el sistema. A los efectos de la física cuántica, la energía debido a la correlación electrónica se define de una manera específica: la energía de correlación electrónica es la diferencia entre el límite de HF y la verdadera energía (no relativista) del estado fundamental.

2.3 La Teoría del Funcional de la Densidad

La base de la teoría del funcional de la densidad (DFT) [66-69] radica en la idea de que la energía del estado fundamental de un sistema multieletrónico dado, puede determinarse a partir de la densidad electrónica en lugar de usar la función de onda que describe al sistema. La idea de expresar la energía de un sistema en términos de la densidad electrónica ha estado presente desde los inicios de la Mecánica Cuántica, principalmente en el estudio de la física del estado sólido, a través del modelo de Thomas-Fermi [68].

La DFT [66-71] es el formalismo en el que se enmarcan numerosos métodos de primeros principios para hacer cálculos de energía en moléculas y sólidos cristalinos. El formalismo matemático de la DFT se basa en dos teoremas matemáticos fundamentales probados por Kohn y Hohenberg (HK) [70], y la derivación de un conjunto de ecuaciones por Kohn y Sham (KS) [71] a mediados de los años 60. El primer teorema, demostrado por Hohenberg y Kohn, dice lo siguiente: la energía del estado fundamental de la ecuación de Schrödinger es un funcional único de la densidad electrónica.

Este teorema indica que existe una correlación uno a uno entre la función de onda del estado fundamental y su correspondiente densidad electrónica. Por lo que, podemos expresar los resultados de HK de la siguiente forma: la energía del estado fundamental E se puede expresar como el funcional $E[n(\mathbf{r})]$, donde $n(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica. Es por ello que esta forma de abordar la solución de la ecuación de Schrödinger se conoce como la teoría del funcional de la densidad.

Otra forma de formular los resultados de HK, es decir que la densidad electrónica del estado fundamental determina de forma unívoca todas las propiedades, incluyendo la energía y la función de onda, del estado fundamental. ¿Por qué es importante este resultado? Porque podemos pensar en la solución de la ecuación de Schrödinger encontrando una función de tres variables espaciales, la densidad electrónica, en lugar de una función de $3N$ variables, la función de onda. Aquí, por "la solución de la ecuación de Schrödinger" queremos decir, más precisamente, la búsqueda de la energía del estado fundamental. Así, para un nanoclusters de 100 átomos de Pd, el teorema reduce el problema de algo con más de 23.000 dimensiones a un problema con sólo 3 dimensiones.

Por desgracia, aunque el primer teorema de HK prueba rigurosamente que un funcional de la densidad electrónica existe, y de que se puede utilizar para resolver la ecuación de Schrödinger, el teorema no dice nada acerca de cómo determinar en realidad el funcional. El segundo teorema de HK define una propiedad importante del funcional: la densidad electrónica que reduce al mínimo la energía del funcional global es la verdadera densidad electrónica correspondiente a la solución completa de la ecuación de Schrödinger. Si la forma "verdadera" del funcional se conociera, entonces podríamos variar la densidad electrónica hasta que se reduzca al mínimo la energía del funcional, lo cual nos da una receta para encontrar la densidad electrónica correspondiente. Este principio variacional se utiliza en la práctica considerando formas aproximadas del funcional.

Una manera útil de escribir el funcional descrito por el teorema de HK, es en términos de la función de onda de un solo electrón, $\psi_i(\mathbf{r})$. Recordemos de la ecu. (2.2) que estas funciones definen colectivamente la densidad electrónica, $n(\mathbf{r})$. El funcional energía se puede escribir como:

$$E[\{\psi_i\}] = E_{conoc.}[\{\psi_i\}] + E_{XC}[\{\psi_i\}] \quad Ecu. (2.10)$$

Donde hemos dividido el funcional en una colección de términos que se pueden escribir en una forma analítica simple, $E_{conoc.}[\{\psi_i\}]$, y las demás contribuciones como E_{XC} . El término " $E_{conoc.}[\{\psi_i\}]$ " se refiere a energía conocida e incluye cuatro contribuciones:

$$E_{conoc.}[\{\psi_i\}] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r + \int V(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{ion} \quad Ecu. (2.11)$$

Los términos de la derecha son, por orden, la energía cinética electrónica, las interacciones de Coulomb entre los electrones y los núcleos, las interacciones de

Coulomb entre los pares de electrones y las interacciones de Coulomb entre pares de iones. El otro término del funcional energía completo, $E_{xc}[\{\psi_i\}]$, es el funcional de correlación e intercambio, y se define para incluir a todos los efectos mecánico-cuánticos que no están incluidos en los términos "conocidos". Imaginemos por ahora que podemos expresar la energía de correlación e intercambio aún no definida, de alguna manera útil.

Kohn y Sham mostraron que la tarea de encontrar la densidad de electrones adecuada puede ser expresada de una manera que implica la resolución de un conjunto de ecuaciones en las que cada ecuación implica un solo electrón. Las ecuaciones de KS tienen la forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad \text{Ecu. (2.12)}$$

Estas ecuaciones son superficialmente similares a la ecuación (2.1). La principal diferencia es que a las ecuaciones de KS les faltan las sumas que aparecen dentro de la ecuación de Schrödinger completa Ecu. (2.1). Esto se debe a que la solución de las ecuaciones de KS son funciones de onda de un solo electrón que dependen de sólo tres variables espaciales, $\psi_i(\mathbf{r})$. En el lado izquierdo de la ecuación de KS excluyendo el término de la energía cinética de los electrones, hay tres términos más, V , V_H y V_{xc} . El primero de ellos también aparece en la ecuación completa de Schrödinger (Ecu. (2.1)) y en la parte "conocida" de la energía total del funcional dado anteriormente (Ecu. (2.11)). Este potencial define la interacción entre un electrón y la colección de los núcleos atómicos. El segundo, es el potencial de Hartree y aparece también en la ecuación completa de Schrödinger (Ecu. (2.1)) y en la parte "conocida" del funcional energía total dado anteriormente (Ecu. (2.11)). Este potencial describe la repulsión Coulombiana entre los electrones considerados en una de las ecuaciones de Kohn y Sham, y la densidad electrónica total definida por todos los electrones del sistema. El potencial de Hartree está definido por:

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad \text{Ecu. (2.13)}$$

El potencial de Hartree incluye una llamada contribución de auto-interacción porque el electrón que estamos describiendo en la ecuación de KS es también parte de la densidad total electrónica, por lo que parte de V_H implica una interacción de Coulomb entre el electrón consigo mismo. Esta autointeracción no tiene sentido físico, y su corrección es uno de los varios efectos que se agrupan en

el potencial final, V_{xc} , el cual define las contribuciones de correlación e intercambio a las ecuaciones de KS de un solo electrón. Formalmente V_{xc} se puede definir como una "derivada funcional" del funcional energía de correlación e intercambio:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} \text{ Ecu. (2.14)}$$

La estricta definición matemática de una derivada funcional es un poco más sutil que la definición más conocida de la derivada de una función, pero conceptualmente se puede pensar en esto sólo como una derivada regular. Esta derivada se escribe con " δ " en lugar de " d " para hacer hincapié en que esta derivada no es del todo idéntica a una derivada normal.

Para resolver las ecuaciones de KS, tenemos que definir el potencial de Hartree, y para definir este potencial necesitamos la densidad electrónica; para ello debemos conocer las funciones de onda de un solo electrón, lo cual requiere resolver las ecuaciones de KS. Para romper este círculo, el problema se trata por lo general de forma iterativa como se indica en el siguiente algoritmo:

1. Se define una densidad electrónica de prueba inicial, $n(\mathbf{r})$.
2. Se resuelven las ecuaciones de KS definidas en la ecu. (2.12), usando la densidad electrónica de prueba para encontrar las funciones de onda de un solo electrón, $\psi_i(\mathbf{r})$.
3. Se calcula la densidad electrónica, definida por las funciones de onda de un solo electrón obtenidas de las ecuaciones de KS del paso 2, $n_{KS}(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r})$.
4. Se compara la densidad electrónica calculada en el paso 3, $n_{KS}(\mathbf{r})$, con la densidad electrónica utilizada en la solución de las ecuaciones de KS, $n(\mathbf{r})$. Si las dos densidades son iguales, entonces esta es la densidad electrónica del estado fundamental, y que puede ser utilizada para calcular la energía total. Si las dos densidades son diferentes, entonces la densidad de electrones de prueba debe ser actualizada en alguna manera. Una vez hecho esto, el proceso se repite de nuevo desde el paso 2.

2.4 Funcional de correlación e intercambio.

Según lo visto hasta ahora el problema de encontrar la energía del estado fundamental de la ecuación de Schrödinger es muy difícil porque se trata de un problema de muchos cuerpos. Los excelentes resultados de Hohenberg, Kohn y Sham demuestran que el estado fundamental que buscamos se encuentra

minimizando la energía de un funcional de energía, y que esto se puede lograr mediante la búsqueda de una solución auto-consistente de un conjunto de ecuaciones de un solo electrón. Sólo hay una complicación importante en esta formulación; dicho de otra manera: para resolver las ecuaciones de KS debemos especificar el funcional de correlación e intercambio, $E_{xc}[\{\psi_i\}]$. Como se puede observar en las ecu. (2.10) y (2.14), que definen $E_{xc}[\{\psi_i\}]$, esto es muy difícil.

De hecho, la verdadera forma del funcional de correlación e intercambio, cuya existencia está garantizada por el teorema de HK, es desconocida. Afortunadamente, hay un caso en el que este funcional se puede derivar exactamente: el gas de electrones uniforme. En esta situación, la densidad de electrones es constante en todos los puntos del espacio; $n(\mathbf{r}) = \text{constante}$. Esta situación puede parecer de aplicación limitada en materiales reales, que presentan variaciones en la densidad electrónica por la presencia de enlaces químicos y que justamente hacen que estos materiales sean interesantes. Pero el gas de electrones uniforme proporciona un caso práctico para poder aplicar las ecuaciones de KS. Para ello, en el material real de estudio, se considera que la densidad electrónica varía lentamente y se establece como potencial de correlación e intercambio en cada posición al potencial de correlación e intercambio conocido del gas de electrones uniforme para la densidad electrónica local observada en esa posición:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = V_{xc}^{gas\ elect.}[n(\mathbf{r})] \quad Ecu. (2.15)$$

Esta aproximación utiliza sólo la densidad local para definir la aproximación del funcional de correlación e intercambio, por lo que se llama aproximación de densidad local ("LDA" de Local Density Approximation). La LDA nos da una manera de definir completamente las ecuaciones de KS, pero es importante recordar que los resultados de estas ecuaciones no resuelven exactamente la verdadera ecuación de Schrödinger porque no estamos usando el verdadero funcional de correlación e intercambio.

La LDA no es el único funcional que ha sido aplicado dentro de los cálculos DFT. El desarrollo de funcionales que representen más fielmente la naturaleza del problema sigue siendo una de las áreas más importantes y activas de la investigación en química cuántica.

Hay una serie de funcionales aproximados desarrollados que dan buenos resultados en una gran variedad de problemas físicos y que han sido ampliamente adoptados. La clase más conocida de funcionales que van más allá de la LDA,

utilizan información del gradiente local además de la densidad electrónica local; este enfoque define la aproximación del gradiente generalizado ("GGA": de Generalized Gradient Approximation). Si bien la GGA incluye más información física que la LDA, no siempre la GGA es más precisa.

Debido a que hay muchas maneras en que la información a partir del gradiente de la densidad electrónica puede ser incluida en un funcional GGA, hay un gran número de funcionales GGA distintos. Dos de los funcionales más utilizados en cálculos que implican sólidos son los funcionales de Perdew-Wang (PW91) [56] y el de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [52]. Cada uno de estos funcionales son funcionales GGA, y docenas de otros funcionales GGA se han desarrollado y utilizados, en particular para los cálculos con moléculas aisladas. Diferentes funcionales darán en general resultados algo diferentes para cualquier configuración particular de los átomos.

2.5 Método de Ondas Planas Aumentadas Linealizadas en un Potencial Total y Proyector de Ondas Aumentadas

Los distintos métodos de cálculo de estructura electrónica basados en la DFT se clasifican de acuerdo a la elección de la base de funciones utilizadas para expresar las densidades electrónicas y los potenciales de interacción; y si consideran todos los electrones ó sólo los electrones de valencia. En particular, en este trabajo se utilizaron los métodos PAW (PAW: Projector Augmented Wave) [55] implementado en el código VASP (Viena *Ab initio* Simulation Package) [72] y el FP-LAPW (FP-LAPW: Full Potencial Linear Augmented Plane Wave method) [51], implementado en el código WIEN2k [73]. El término "full potencial" se refiere a que se consideran todos los electrones del sistema, y no sólo los electrones más externos o de valencia como en la aproximación de pseudopotenciales y PAW.

2.5.1 Método de Ondas Planas Aumentadas Linealizadas en un Potencial Total (FP-LAPW)

El método FP-LAPW es fundamentalmente una modificación del método de ondas planas aumentadas (APW) desarrollado por Slater [74,75]. La esencia del método APW consiste en suponer que cerca del núcleo el potencial y las auto-funciones no son muy distintas de cuando los átomos están aislados, variando fuertemente con r y conservando una simetría casi esférica. Por otro lado, en las regiones

intersticiales el potencial y las funciones de onda son más “suaves”. Por lo tanto, para un sistema cristalino, se divide a la celda unidad en distintas regiones usando diferentes bases de funciones en cada una de ellas. Se asigna una zona esférica centrada en cada átomo, llamada región de *muffin-tin* (M-T), en la que se utiliza como base a las soluciones radiales de la ecuación de Schrödinger de los átomos aislados. En la región intersticial se usa una base de ondas planas suponiendo que en esta región el potencial no difiere apreciablemente de ser uniforme. Ver figura 2.1.



Figura 2.1: Esquema de una onda plana aumentada y de la celda unidad de un cristal dividida en la región intersticial y las esferas de *muffin-tin* (M-T) de cada átomo en la celda.

Por lo tanto, una función base APW consiste en una dada combinación de ondas planas en la zona intersticial que es aumentada dentro de cada esfera con otra dada combinación lineal de las soluciones radiales $u_l(r, E_l)$ de la ecuación de Schrödinger:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V_{at}(r) - E_l \right] r u_l = 0 \quad \text{Ecu. (2.16)}$$

donde E_l es un parámetro que representa el nivel de energía correspondiente a la función u_l y V_{at} la componente esférica del potencial dentro de la esfera. Es importante remarcar que V_{at} es el potencial con el que se calculan las u_l que conforman la base APW.

$$\varphi^{APW}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{K_n} C_{K_n} e^{i(K_n + k) \cdot \mathbf{r}} & \mathbf{r} \in \text{intersticio} \\ \sum_{lm} A_{lm, K_n + k} u_l(r) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) & \mathbf{r} \in \text{esfera} - MT \end{cases} \quad \text{Ecu. (2.17)}$$

donde, Ω es el volumen de la celda, C_{K_n} y A_{lm,K_n+k} son los coeficientes de la expansión, K_n los vectores de la red recíproca y k el vector de ondas perteneciente a la primera zona de Brillouin.

El problema es que la función APW es solución de la ecuación de Schrödinger sólo para el valor de energía E_l . Con las APW así definidas no hay libertad para permitir variaciones en la función de onda cuando la energía de la banda se aleja de la referencia E_l . Entonces E_l debe ser igual a la energía de banda, lo que implica que esta última no puede ser obtenida (para un dado punto k) en una sola diagonalización. Es decir, hallar la solución del problema implica encontrar el determinante de la ecuación de KS en función de la energía de banda y calcular las raíces del polinomio característico del sistema, altamente no lineal en la energía, tarea que demanda mucho tiempo de cálculo, si además se desea resolver la ecuación para cada valor de k de la zona de Brillouin.

El método LAPW surgió para solucionar este problema. Sus siglas significan ondas planas aumentadas linealizadas y este método considera dentro de la esfera de *muffin-tin* una base cuyos elementos son una combinación lineal de, no sólo las soluciones radiales $u_l(r, E_l)$, si no también de su derivada respecto de la energía $\dot{u}_l(r, E_l)$. Por lo tanto, las funciones de base para resolver las ecuaciones de KS con el método LAPW resultan,

$$\varphi^{LAPW}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{K_n} C_{K_n} e^{i(K_n+k)r} & r \in \text{intersticio} \\ \sum_{lm} [A_{lm,K_n+k} u_l(\mathbf{r}, E_l) + B_{lm,K_n+k} \dot{u}_l(\mathbf{r}, E_l)] Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) & r \in MT \end{cases} \quad \text{Ecu. (2.18)}$$

donde, u_l se define exactamente como en el método APW, A_{lm,K_n+k} y B_{lm,K_n+k} son los coeficientes de la expansión y se determinan requiriendo que la función φ^{LAPW} sea continua en valor y derivable sobre la superficie de la esfera de M-T; por eso se recalca con un subíndice que estos coeficientes dependen de $K_n + k$. $\dot{u}_l$ se obtiene resolviendo la siguiente expresión:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V_{at}(r) - E_l \right] r \dot{u}_l = r u_l \quad \text{Ecu. (2.19)}$$

En este sentido se dice que la onda plana intersticial es aumentada a la región de M-T con otra función. Por otro lado, E_l es ahora un parámetro fijo, que se espera no difiera mucho de la energía del centro de cada banda para optimizar la eficacia de la base.

Las funciones LAPW se dicen linealizadas porque, al asumir que la E_l no difiere mucho de la energía de banda, se piensa al término de la función radial u_l como el de primer orden de una expansión de Taylor en E_l de la siguiente manera:

$$u_l(\mathbf{r}, \varepsilon) = u_l(\mathbf{r}, E_l) + (\varepsilon - E_l) \dot{u}_l(\mathbf{r}, E_l) + \mathcal{O}((\varepsilon - E_l)^2) \quad \text{Ecu. (2.20)}$$

Se puede observar de esta última ecuación que el error que se introduce es cuadrático en $(\varepsilon - E_l)$ para las autofunciones y de cuarto orden para las energías. Debido a esto, se considera que las funciones LAPW son una buena base en un rango relativamente amplio de energías, permitiendo, por ejemplo, tratar a todas las bandas de valencia con un sólo conjunto E_l .

La ventaja de las ondas planas es que son una base completa y de fácil implementación. El control del número de ondas planas en la base permite controlar la precisión en la energía total. Esto se logra ajustando el valor del parámetro de corte $R_{MT}K_{max}$, donde R_{MT} es el radio de la esfera atómica considerado para los átomos en la celda unidad y K_{max} es la mayor magnitud que alcanza K_n en la expresión (2.18). Este parámetro de corte determina el tamaño de la matriz correspondiente a la zona intersticial. Y la energía de corte está dada por $E_{Corte} = \hbar^2 K_{max}^2 / 2m_e$.

En el método LAPW las distintas esferas asociadas a los diferentes átomos de la celda unidad no pueden solaparse a diferencia del método LMTO (LMTO: Linearized Muffin-Tin Orbital), en el cual para lograr un cálculo más preciso suelen considerarse esferas de M-T con radios grandes con la idea de llenar lo más posible el espacio intersticial.

Finalmente, se expande el potencial de la siguiente manera:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{K_n} V_{K_n} e^{iK_n \mathbf{r}}, & \mathbf{r} \in \text{intersticio} \\ \sum_{lm} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}), & \mathbf{r} \in MT \end{cases} \quad \text{Ecu. (2.21)}$$

y análogamente la densidad electrónica. El potencial de la ecuación 2.21, es el potencial del sólido y no debe confundirse con el potencial V_{at} que se utiliza para encontrar las funciones base dentro de cada esfera de M-T [51].

Representar a todos los electrones de un sistema dado es sinónimo de un costo computacional muy elevado. Una propuesta para subsanar esta dificultad es mediante el uso de pseudopotenciales, que se basan en la idea de que no todos los electrones tienen igual comportamiento. Los electrones más internos, o del

core, experimentan una fuerte atracción hacia el núcleo atómico, por lo que no participan en enlaces químicos. Al contrario, la fuerza que ejerce el núcleo sobre los electrones de valencia es menor, y al ser los más externos son los directamente responsables de los fenómenos químicos. De esta manera, se puede sustituir el fuerte potencial nuclear y los electrones del core por un pseudopotencial más suave que actúa sobre pseudofunciones de onda. El resultado final es que se consigue ahorrar considerablemente la extensión del grupo de funciones base, porque sólo se describen los electrones de valencia y no los electrones del core.

2.5.2 Método de Proyector de Ondas Aumentadas.

Los dos métodos tratados hasta ahora (pseudopotenciales y LAPW) se han establecido como métodos de uso habitual en la física cuántica del estado sólido. Sin embargo, durante la última década se han desarrollado nuevas aproximaciones que mejoran la precisión e incluso la velocidad de cálculo. Una de estas aproximaciones que nos permite describir la física de sistemas grandes y complejos es el método de ondas aumentadas por proyectores (PAW) desarrollado por Blöchl [55]. En este método se combinan ideas de los métodos de ondas planas aumentadas (APW) y de pseudopotenciales. El resultado es un formalismo exacto *all-electron* que en su aplicación práctica aproximada ofrece resultados muy similares a los del esquema ultrasuave y a los de otros métodos *all-electron*. Gracias a estos métodos ultrasuave y PAW pueden abordarse problemas que eran antes computacionalmente prohibitivos con los métodos *all-electron* y pseudopotenciales conservadores de la norma. A primera vista, la aproximación de pseudopotenciales y los diferentes métodos basados en ondas parciales no parecen tener mucho en común. En la primera aproximación, las funciones internas cuasi-atómicas son desechadas completamente y sustituidas por un potencial mucho más suave. En el segundo grupo, la función más externa aumenta exactamente estas ondas parciales cuasi-atómicas. El método PAW combina las dos ideas en un método unificado para el cálculo de la estructura electrónica. Sin entrar en detalle, el método PAW se puede considerar como un método de pseudopotenciales en el que el pseudopotencial se adapta instantáneamente al entorno electrónico. Esto se debe a que el método PAW es, de hecho, un método que incluye todos los electrones (TE), y su pseudopotencial interno sólo aparece en el cálculo como una cantidad auxiliar sin un significado físico especial. De este modo, el pseudopotencial se genera durante el proceso de cálculo en el ámbito de un esquema de onda aumentada con todos los electrones. Se evita de ese modo el molesto problema de la transferibilidad de la teoría de pseudopotenciales, y por

ello es superior en precisión al método de pseudopotenciales. Numéricamente, PAW utiliza una transformación de las verdaderas funciones de onda (con sus estructuras nodales completas) en funciones de onda auxiliares (que son numéricamente convenientes) estando sujetas a una expansión en ondas planas rápidamente convergente [55].

2.5.3 Procedimiento computacional

2.5.3.1 Implementación de los cálculos mediante WIEN2k.

El código para cálculo de estructura electrónica de sólidos WIEN2k fue desarrollado en la Universidad tecnológica de Viena, éste implementa el formalismo de la DFT junto con el método LAPW, el cual se encuentra entre los métodos más exactos para el cálculo de estructura electrónica. En esta subsección se presenta un resumen de los pasos que se realizan dentro del software WIEN2k al resolver las ecuaciones de KS y los parámetros que se deben tener en cuenta al realizar los cálculos.

Para iniciar el cálculo DFT inicialmente se debe crear un archivo de estructura. En este archivo se informa el grupo espacial al cual pertenece el sistema que se va a estudiar, el tipo red cristalina (hcp, fcc, bcc, etc), los parámetros de red, los elementos de la base con sus correspondientes posiciones y el radio para las esferas de M-T (R_{MT}). Luego de haber planteado la estructura para el sistema a estudiar se deben realizar dos procesos básicos, estos son el ciclo de inicialización y el ciclo de autoconsistencia (SCF: Self Consistent Field), los cuales se describirán a continuación.

Ciclo de Inicialización: Este ciclo se encarga de calcular la densidad electrónica de la configuración de átomos, como una superposición de las densidades de los átomos aislados. Ésta se toma como la densidad de partida para posteriormente iniciar un ciclo de autoconsistencia. Basado en el archivo de estructura se puede ejecutar el ciclo de inicialización, el cual está constituido por la colección de programas que se muestran en la figura 2.2 y cuya descripción se hace posteriormente.

- **NN** (nearest neighbor distances): Usa la información del archivo de estructura para calcular la distancia a primeros vecinos de todos los átomos y verifica que las diferentes esferas atómicas no se traslapen.
- **SGROUP:** Determina el grupo espacial así como todos los grupos puntuales de cada átomo. También permite encontrar posibles celdas

unitarias más pequeñas, cambia el origen de la celda y puede algunas veces producir nuevos archivos de estructura basados en el archivo inicial. Esto es muy útil particularmente para estructuras construidas manualmente.

- **SYMMETRY:** Basado en el archivo de estructura, este programa genera las operaciones de simetría del grupo espacial. Además determina el grupo puntual de cada sitio atómico y los valores (l, m) que se tomarán en la expresión de los armónicos esféricos para la expresión de los potenciales y distribución de carga.
- **LSTART:** Genera las densidades electrónicas de cada uno de los átomos de la base y determina como manejar los diferentes orbitales y sus números de ocupación.

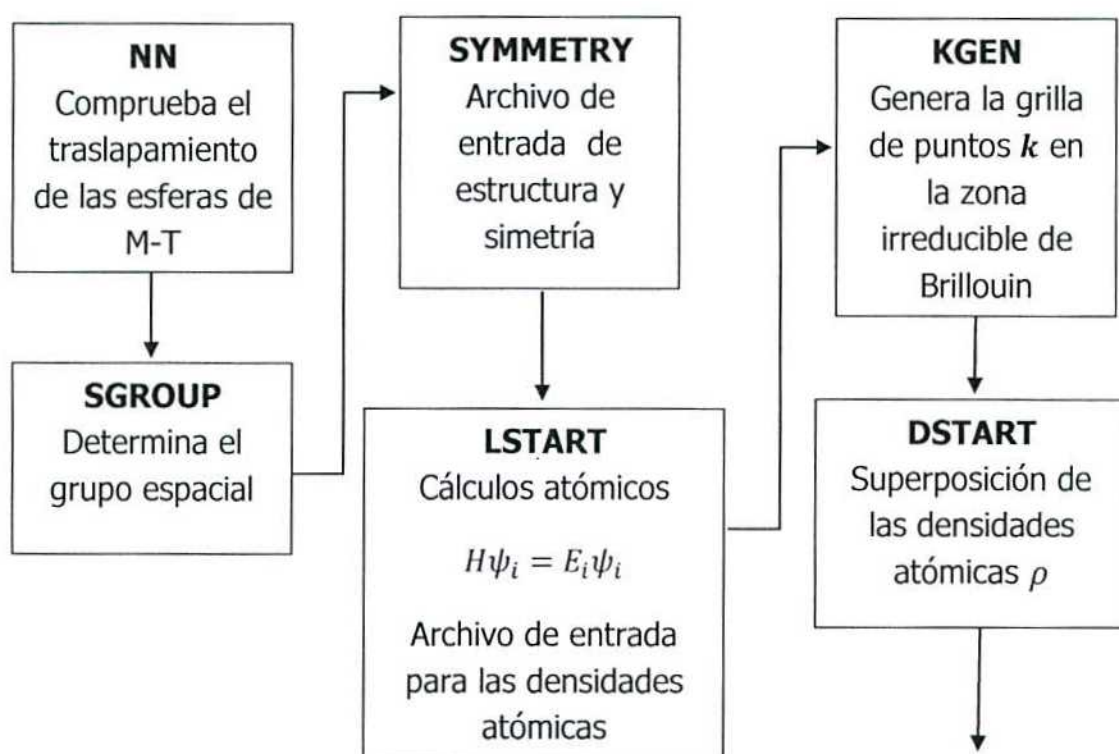


Figura 2.2: Diagrama de flujo del ciclo de inicialización del WIEN2k.

Aquí se distinguen tres tipos de estados electrónicos: estados de coraza (core), semi-coraza (semi-core) y de valencia. Los estados de coraza se caracterizan por tener prácticamente todas sus cargas confinadas en el interior de la esfera atómica, teniendo una energía que se encuentra en el rango de 6 a 10 Ry por debajo del nivel de Fermi. Los estados de semi-coraza tienen su carga parcialmente fuera de la esfera atómica, sin embargo la mayor parte se encuentra en su interior, las energías de estos tienen valores en el rango de 6 a 1 Ry por debajo del nivel de Fermi. Los estados de valencia, por otro lado, tienen gran

porcentaje de su carga en el exterior de la esfera atómica y son los estados con mayor energía, pero mantienen su energía por debajo del nivel de Fermi, pues son estados ocupados. La energía que separa los estados de valencia y de coraza es un parámetro controlable en el programa, así como el tipo de aproximación que se usará para el potencial de correlación e intercambio (LDA, LSDA o GGA).

- **KGEN:** Usando el método del tetraedro modificado, el programa KGEN genera una grilla de puntos k en la zona irreducible de Brillouin (IBZ), de esta manera se obtienen los valores de k que se usarán en la expansión de las funciones base LAPW para la región intersticial. El número de puntos k es seleccionado por el usuario. Al aumentar el número de puntos, la precisión y el tiempo de cálculo son mayores.
- **DSTART:** Genera una densidad de carga inicial superponiendo las densidades de carga atómicas calculadas con LSTART.

Una vez generada la densidad electrónica inicial, se da lugar al ciclo de autoconsistencia (SCF Cycle) ver figura 2.3

Ciclo de autoconsistencia (SCF Cycle): Este ciclo evalúa la convergencia de la energía, carga y fuerzas internas en cada iteración. La precisión sobre cualquiera de estas variables es criterio del usuario, y el programa se detiene cuando se alcanza este criterio.

La precisión y la velocidad del cálculo dependen de algunos parámetros iniciales. Uno de ellos es el factor $R_{Kmax} = R_{rmt} K_{max}$ donde R_{rmt} es el menor radio de M-T considerado en la base y K_{max} es la magnitud del mayor vector K_n de la red recíproca que se asigna para las ondas planas de la región intersticial. R_{Kmax} suele tomar valores entre cero y nueve, cuanto mayor sea este número mayor será el tamaño de la base, aumentando la precisión y el tiempo de cálculo.

Este ciclo también es realizado por una serie de sub-programas que desarrollan tareas consecutivas. Su ejecución se realiza de acuerdo con el diagrama de flujo mostrado en la figura 2.3.

- **LAPW0:** Calcula el potencial total como la suma del potencial de Hartree V_H (debido a la densidad electrónica) y el potencial de intercambio y correlación V_{xc} , usando la densidad electrónica total. El potencial de Coulomb es calculado mediante la solución de la ecuación de Poisson, mientras que el segundo es calculado bajo la aproximación escogida para su solución, en este caso la LDA ó GGA.

- **ORB:** Calcula el potencial dependiente de los números de estados orbitales (l,m) . Este potencial es diferente de cero en las esferas atómicas. Introduce un campo orbital en el cálculo.
- **LAPW1:** Mediante diagonalización calcula los autovalores y autovectores a partir del Hamiltoniano. Esta diagonalización se lleva a cabo con el uso de las rutinas BLAS y LAPACK incluidas por defecto en la distribución Linux.
- **LAPWSO:** Incluye el acoplamiento espín-órbita (SO) en un procedimiento variacional secundario y calcula los autovalores y los autoestados usando la función de onda relativista escalar.
- **LAPW2:** Usando los autovectores obtenidos en LAPW1, esta rutina calcula la densidad electrónica de los estados de valencia. Además, calcula la energía de Fermi integrando sobre la densidad de estados, hasta completar el número de electrones de valencia en todos los átomos de la base. También calcula las densidades parciales de estados para cada orbital, mediante la dependencia de los números (l,m) en la base LAPW, correspondientes a los orbitales de valencia de cada átomo.
- **LAPWDM:** Calcula la matriz densidad.
- **LCORE:** Calcula los autovalores para los estados de coraza y las correspondientes densidades electrónicas.
- **MIXER:** Suma las densidades de carga de los estados de coraza, semi-coraza y de valencia. En este punto el programa mezcla la densidad electrónica total antes y después de cada ciclo para producir la nueva densidad, la cual se utilizará en el ciclo posterior. Esto se realiza con el fin de facilitar el proceso de convergencia.

Referente al análisis de resultados, cálculos de propiedades y optimización de la geometría de las estructuras, existen 19 paquetes adicionales que pueden usarse, los cuales hacen del WIEN2k una herramienta muy útil en el estudio de materiales. Estos paquetes permiten realizar cálculos de constantes elásticas, espectros de difracción de rayos X, propiedades ópticas, superficies de Fermi, entre otros.

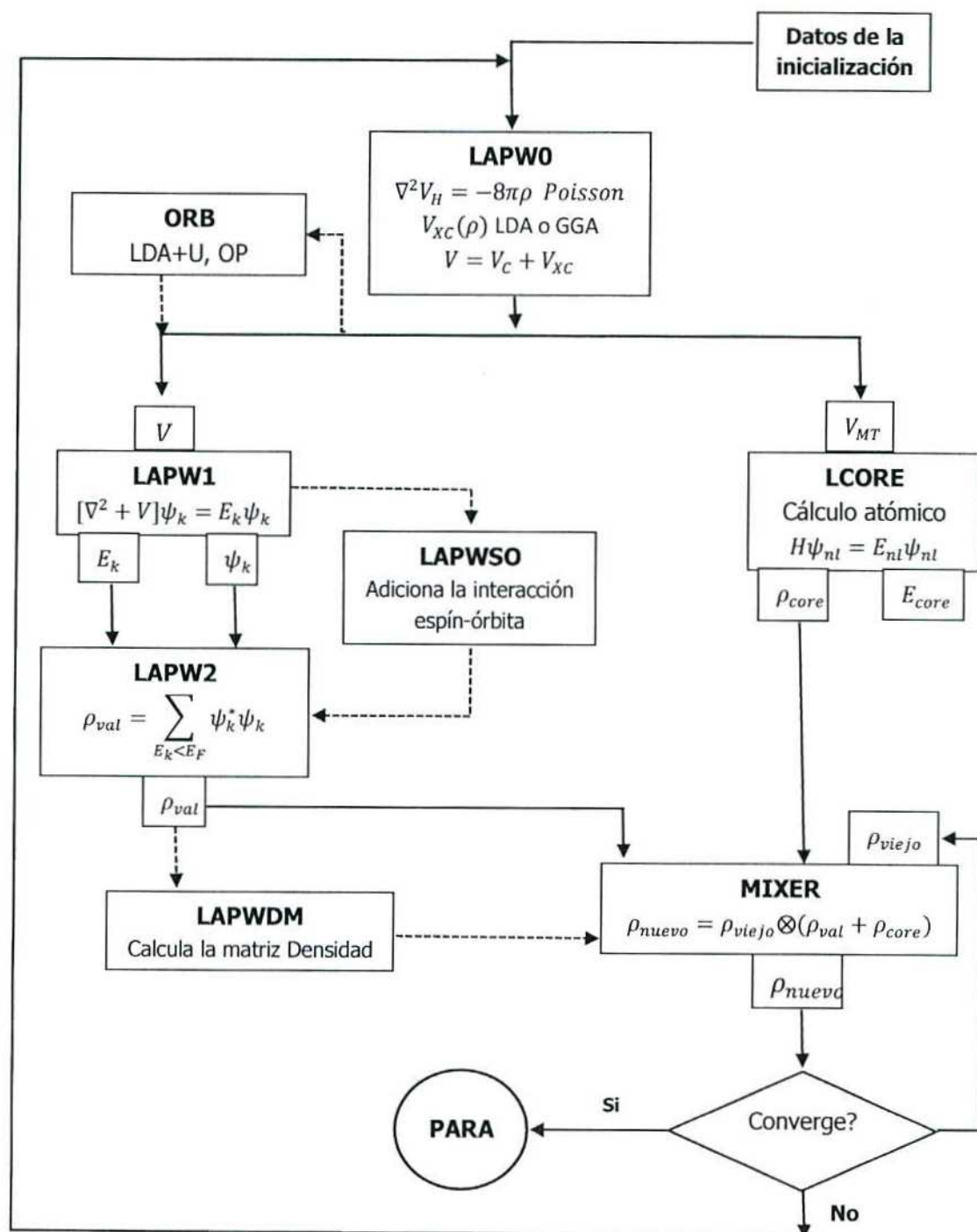


Figura 2.3: Diagrama de flujo del ciclo autoconsistente del código WIEN2k

2.3.5.2 Implementación de los cálculos mediante VASP

El software VASP que se utiliza para el cálculo de la estructura electrónica de sólidos, fue desarrollado en la Universidad de Viena. Éste implementa el formalismo de la DFT considerando una base de ondas planas y permite utilizar el método de pseudopotenciales o el método PAW. En esta subsección se presenta un resumen de los pasos que se realizan dentro del código VASP para resolver las ecuaciones de KS y los parámetros que se deben tener en cuenta al desarrollar los cálculos.

Para iniciar el cálculo DFT con el programa Vasp se necesita de cuatro archivos de entrada, los cuales son INCAR, POSCAR, POTCAR y KPOINTS. Éstos se describen a continuación.

- **INCAR:** En él asignamos valores a una serie de parámetros, que nos determinarán el tipo de cálculo que se desea realizar. Existen numerosos parámetros y gran diversidad de opciones. Sin embargo destacamos aquí algunos de estos parámetros como son: la cantidad máxima de ciclos de autoconsistencia, los criterios de convergencia de los cálculos, los criterios de extrapolación, el número de optimizaciones necesarias, tipo de optimización deseada, cálculo con o sin espín polarizado, energía cinética de corte para las ondas planas.
- **POSCAR:** Es el que establece el tipo de celda y las coordenadas de los distintos elementos que conforman el sistema a estudiar.
- **POTCAR:** Involucra a los potenciales atómicos de los distintos elementos que intervienen en la simulación, así como el tipo de aproximación que se utiliza para el funcional de correlación e intercambio.
- **KPOINTS:** Establece la conformación de grilla de puntos k que forman parte del espacio recíproco de la celda que se está simulando.

Luego de haber creado los archivos antes mencionados, se procede a ejecutar el ciclo de autoconsistencia (SCF: Self Consistent Field), el cual se describe a continuación.

Ciclo de autoconsistencia (SCF Cycle): este ciclo comienza con un ciclo externo (loop externo) donde la densidad de carga es optimizada, luego se ingresa en el ciclo interno (loop interno) donde las funciones de onda son optimizadas. Se cuenta como datos de entrada independientes a la densidad de carga y a las funciones de onda de prueba iniciales (existen diversas opciones para ello que se definen en el archivo INCAR). Con cada *loop* del ciclo autoconsistente la densidad

de carga es ajustada por el Hamiltoniano, luego las funciones de onda son optimizadas en forma iterativa, de esa manera se aproximan a la función de onda exacta de ese Hamiltoniano. De las funciones de onda optimizadas se calcula una nueva densidad de carga, la cual se mezcla con la anterior densidad de entrada, para producir una nueva función de prueba. En la Figura 2.4, se ilustra el diagrama de flujo de un ciclo autoconsistente característico de VASP

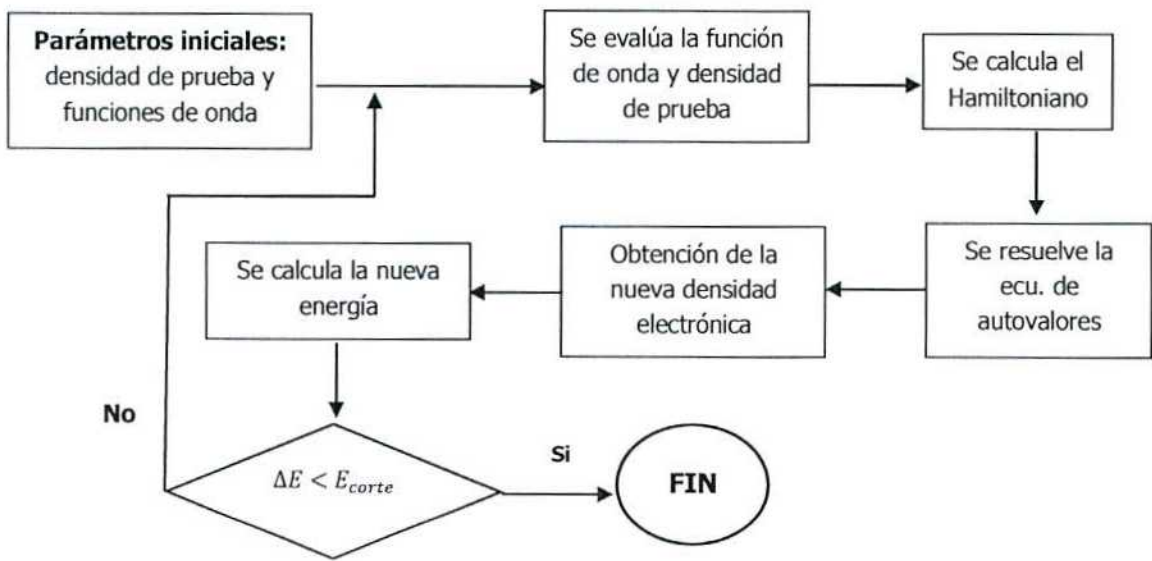


Figura 2.4 Representación esquemática del ciclo de autoconsistencia implementado en el código VASP.

Capítulo 3:

Modelo de Átomo Embebido Modificado y Metodología de Simulación.

Los potenciales binarios o de pares por sí solos no pueden reproducir propiedades tan importantes de la materia condensada como los modos de vibración, constantes elásticas, energías de defectos o energías de sublimación. En estas propiedades el término de más de dos cuerpos juega un papel determinante.

Los potenciales de muchos cuerpos o potenciales "volumétricos" son más sofisticados que los potenciales binarios y proporcionan descripciones más realistas de la interacción entre los átomos de un sólido. Este modelo de interacción parte de la hipótesis de que la energía total del sistema puede ser expresada en términos de la posición de las partículas que forman el sólido, y no simplemente de la distancia entre pares de partículas. Incluyen parámetros que se obtienen de ajustes a valores experimentales como las constantes elásticas o las energías de enlace. A partir de estos potenciales es posible calcular las propiedades termodinámicas del sólido. Se aplican en el desarrollo de simulaciones atomísticas para caracterizar estructuras y propiedades tanto de la red perfecta como de los defectos microestructurales que pueden existir en ella (defectos puntuales, dislocaciones, superficies, bordes de grano e interfases, etc.).

En este capítulo se describen el modelo de interacción de átomo embebido modificado (MEAM) y las técnicas de simulación que serán utilizadas para caracterizar propiedades estáticas y difusivas de defectos puntuales en Cu, In, Sn y compuestos de Cu-Sn.

3.1 Potenciales del tipo MEAM.

En 1992, Baskes [29] propuso una modificación del Método de Átomo de Embebido (EAM), que se conoce en la literatura como MEAM. La formulación del MEAM no cambia sustancialmente con respecto a la del EAM. La única diferencia es que en el MEAM, la densidad electrónica total se encuentra aumentada por términos angulares, en clara relación con la dependencia angular que presentan los orbitales atómicos s , p , d y f [29]. Esta corrección no sólo produce mejores resultados sino que, además, abre la puerta para el tratamiento de compuestos

covalentes, de enlace direccional en celdas anisotrópicas, como es el caso de las estructuras cristalinas del In-tI4 [33], Sn- α (diamante) y Sn- β (tetragonal) [34] que nos interesan en esta tesis. Las bases teóricas de estos modelos se fundamentan en la DFT. Esta teoría presupone que la energía total de un sistema es un único funcional de la densidad electrónica (ver capítulo anterior). Bajo esta idea inicial, Daw y Baskes [77,78] desarrollaron el EAM. Este modelo considera que la energía total de un átomo puede calcularse como la suma de una contribución electrostática repulsiva asociada a la interacción de los núcleos atómicos y un término de muchos cuerpos, que es la contribución energética debida al embebido del átomo en la densidad electrónica del entorno.

La energía total E viene dada por [78,79]:

$$E = \sum_{i>j}^N \varphi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i^N F_i(\bar{\rho}_i) \quad \text{Ecu. (3.1)}$$

donde $\varphi_{ij}(r_{ij})$ es el potencial de pares, N es el número de átomos del cristal y F_i es la energía de “embebido” que representa la energía requerida para embeber el átomo i en un sitio de densidad electrónica $\bar{\rho}_i$, y r_{ij} la distancia entre dos átomos i y j . La densidad electrónica $\bar{\rho}_i$ se evalúa a través de la superposición de las contribuciones a la densidad provenientes de los sitios vecinos j : $\bar{\rho}_i = \sum_j \bar{\rho}_j(r_{ij})$.

La determinación de las funciones $\varphi_{ij}(r_{ij})$ y $F_i(\bar{\rho}_i)$ puede realizarse a partir de cálculos de primeros principios o, empíricamente, parametrizando las funciones y ajustando sus parámetros para reproducir propiedades físicas del sólido tales como parámetros de red, constantes elásticas, energía de formación de la vacancia y energía de cohesión, conocidos a través de los experimentos.

En la literatura existen diferentes formas para expresar y determinar $\varphi_{ij}(r_{ij})$ y $F_i(\bar{\rho}_i)$. Por ejemplo, Finnis y Sinclair [79] propusieron que $F_i(\bar{\rho}_i)$ tenga una dependencia con $\bar{\rho}_i$ del tipo $(\bar{\rho}_i)^{1/2}$, tal como se obtiene de resultados de la teoría de tight-binding. En este caso, las contribuciones $\bar{\rho}_i(r_{ij})$ se interpretan como integrales de solapamiento. En este modelo $\varphi_{ij}(r_{ij})$ y $\bar{\rho}_i(r_{ij})$ son dependientes tanto de la especie i como de la especie j , por lo que este modelo no es directamente transferible desde el material puro a la aleación.

La diferencia entre los modelos MEAM y el EAM se presenta en la función de embebido. En el EAM, la función $\bar{\rho}_i$ es una superposición lineal rígida de las densidades electrónicas de los átomos vecinos. En cambio, en el MEAM dicha densidad se expresa como:

$$\bar{\rho}_i = \frac{\bar{\rho}_i^{(0)} G_i(\Gamma_i)}{\rho_i^0} \quad \text{Ecu. (3.2)}$$

donde ρ_i^0 es una densidad de escala que depende de una estructura de referencia. La expresión matemática de Γ_i viene dada por:

$$\Gamma_i = \sum_{h=1}^3 t_i^{(h)} \left(\frac{\bar{\rho}_i^{(h)}}{\bar{\rho}_i^{(0)}} \right)^2 \quad \text{Ecu. (3.3)}$$

En la ecu. (3.3), los parámetros $t^{(h)}$ son factores de peso que se determinan en el proceso de ajuste. Las cuatro densidades electrónicas "parciales", representadas por los términos $\bar{\rho}^{(h)}$, se definen individualmente como:

$$\bar{\rho}_i^{(0)} = \sum_{j \neq i} S_{ij} d_j^{(0)} \quad \text{Ecu. (3.4a)}$$

$$(\bar{\rho}_i^{(1)})^2 = \sum_{\alpha} \left[\sum_{j \neq i} S_{ij} x_{ij\alpha} d_j^{(1)} \right]^2 \quad \text{Ecu. (3.4b)}$$

$$(\bar{\rho}_i^{(2)})^2 = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \left[\sum_{j \neq i} S_{ij} x_{ij\alpha} x_{ij\beta} d_j^{(2)} \right]^2 - \frac{1}{3} \left[\sum_{j \neq i} S_{ij} d_j^{(2)} \right]^2 \quad \text{Ecu. (3.4c)}$$

$$(\bar{\rho}_i^{(3)})^2 = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\gamma} \left[\sum_{j \neq i} S_{ij} x_{ij\alpha} x_{ij\beta} x_{ij\gamma} d_j^{(3)} \right]^2 - \frac{3}{5} \sum_{\alpha=1}^3 \left[\sum_{j \neq i} S_{ij} x_{ij\alpha} d_j^{(3)} \right]^2 \quad \text{Ecu. (3.4d)}$$

Cada una de las densidades electrónicas parciales contiene una función $d_j^{(h)}$ denominada "densidad electrónica atómica", expresada como:

$$d_j^{(h)}(r) = \exp\left(-\beta_i^{(h)} r_{ij}^*\right) \text{ Ecu. (3.5)}$$

donde r^* es la distancia interatómica reducida:

$$r^* = \frac{r}{r_0} - 1 \quad \text{Ecu. (3.6)}$$

y r_0 es la distancia interatómica de equilibrio en la estructura atómica de referencia. Las densidades electrónicas parciales también contienen los cosenos directores $x_{ij\alpha}$, $x_{ij\beta}$ y $x_{ij\gamma}$ del vector distancia interatómica, y α, β, γ son índices que indican las tres direcciones de coordenadas. En otras palabras, la componente del vector unidad en la dirección α viene dada por:

$$x_\alpha = \frac{r_\alpha}{r} \quad \text{Ecu. (3.7)}$$

La presencia de los cosenos directores x_α en las densidades $\bar{\rho}^{(h)}$ permite diferenciar claramente entre distintas distribuciones atómicas. Un ejemplo clásico lo ofrecen las estructuras fcc y hcp. El apilamiento de planos compactos en el primer caso es de tipo ABCABCABC mientras que en el segundo es ABABAB. Un átomo en un plano A en cualquiera de las dos estructuras estará rodeado por planos diferentes B y C en fcc y por planos equivalentes B en hcp. Las densidades electrónicas parciales serán entonces capaces de distinguir la diferencia entre las dos estructuras, aun cuando el número de coordinación sea el mismo en ambas estructuras. En un estudio de reconstrucción en superficies metálicas cristalinas, Van Beurden y col. [80] han comentado que es más exacto pensar en la densidad electrónica ρ como un "número de coordinación efectivo". En este sentido, el parámetro Γ capturaría las diferencias en la coordinación atómica mediante la combinación de los cuatro términos parciales de densidad electrónica debido a distribuciones atómicas vecinas a diversos ángulos.

Para la función $G(\Gamma)$ (ecu. 3.2) se han propuesto al menos dos formas:

$$G(\Gamma) = \sqrt{1 + \Gamma} \quad \text{Ecu. (3.8a)}$$

$$G(\Gamma) = \frac{2}{1 + \exp(-\Gamma)} \quad \text{Ecu. (3.8b)}$$

Obsérvese que haciendo $G(\Gamma) \equiv 1$ se recupera el modelo EAM.

Por último, la forma de la función de embebido es [29].

$$F_i(\bar{\rho}_i) = A_i E_c \bar{\rho}_i \ln \bar{\rho}_i \quad \text{Ecu. (3.9)}$$

donde A_i es un parámetro ajustable y E_c es la energía de cohesión.

Una característica novedosa del MEAM es la del apantallamiento atómico, representado por la función S_{ij} que interviene en la interacción entre los átomos i y j . El apantallamiento considera cada uno de los átomos k que se encuentran entre el par de átomos de interés i y j . Para cada átomo k , se calcula un parámetro C que deriva de la ecuación de la elipse que pasa por las posiciones i , j y k y cuyo eje mayor es r_{ij} . Si x, y son las coordenadas del átomo k desde el centro de la elipse:

$$x^2 + \frac{1}{C}y^2 = \left(\frac{1}{2}r_{ij}\right)^2 \quad \text{Ecu. (3.10)}$$

Cuando reorganizamos para incluir las distancias interatómicas, la expresión del parámetro C es:

$$C = 1 + 2 \frac{r_{ij}^2 r_{ik}^2 + r_{ij}^2 r_{jk}^2 - r_{ij}^4}{r_{ij}^4 - (r_{ik}^2 - r_{jk}^2)^2} \quad \text{Ecu. (3.11)}$$

Luego, se imponen límites arbitrarios C_{min} y C_{max} al valor de C . Si $C < C_{min}$ el átomo k apantalla completamente la interacción entre i y j , mientras que si $C_{min} < C < C_{max}$ el apantallamiento es parcial. Si $C > C_{max}$ no hay apantallamiento y el átomo k no interviene en la interacción entre i y j . Estos intervalos de C se ilustran esquemáticamente en la figura 3.1.

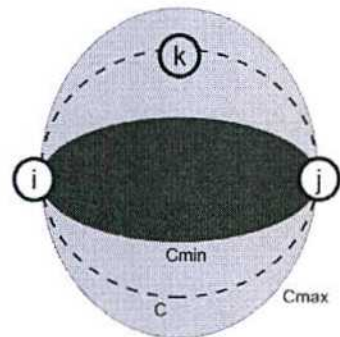


Figura 3.1: Ilustración esquemática del apantallamiento en el MEAM. La región de color gris oscuro, representa apantallamiento total. Si el átomo k se encuentra en esta zona, no hay interacción directa entre los átomos i y j . La zona de color gris claro representa el apantallamiento parcial. Si el átomo k se encuentra en esta zona, la interacción entre los átomos i y j se modula por un factor S_{ijk} ($0 < S < 1$) que depende del valor de C con respecto a C_{min} y C_{max} .

El efecto del apantallamiento se traduce en un factor S_{ijk} que modifica la interacción entre los átomos i y j , y que posee la siguiente forma [81].

$$S_{ijk} = f\left(\frac{C - C_{min}}{C_{max} - C_{min}}\right) \quad \text{Ecu. (3.12a)}$$

donde f está dada por:

$$f(x) = \begin{cases} 1 & x \geq 1 \\ [1 - (1 - x)^4]^2 & 0 < x < 1 \\ 0 & x \leq 0 \end{cases} \quad \text{Ecu. (3.12b)}$$

Finalmente, el efecto acumulativo de todas las proyecciones parciales está representado por el producto de todas las S_{ijk} en un factor S_{ij} . Este factor interviene en todas las funciones (3.4) en el MEAM que resultan de la interacción entre los átomos i y j .

$$S_{ij} = \prod_k S_{ijk} \quad \text{Ecu. (3.13)}$$

Es interesante destacar algunos aspectos que resultan de este modelo de apantallamiento. Una dada interacción $i - j$ puede ser apantallada por más de un átomo vecino k . El valor de C_{min} determina si un par de átomos será totalmente apantallado o no y, por lo tanto, cambiando C_{min} se controla la extensión de las interacciones a los vecinos más cercanos. No habrá apantallamiento cuando todos los valores C de los átomos k sean más grandes que el C_{max} . El alcance del apantallamiento parcial, que está representado por el valor de S_{ijk} , es controlado por la diferencia entre C_{max} y C_{min} . Se produce apantallamiento parcial siempre que el conjunto de todos los átomos vecinos posean $C > C_{min}$. En resumen:

Apantallamiento total: $\min(C) < C_{min}$

Apantallamiento parcial: $C_{min} < \min(C) < C_{max}$ Ecu. (3.14)

No hay apantallamiento: $\min(C) > C_{max}$

Finalmente, la función de pares φ queda definida al exigir que la energía total (ecu. 3.1) reproduzca exactamente la ecuación universal de estado Rose y col. [82]:

$$E_u = -E_c(1 + \alpha r^* + d\alpha r^{*3}) \exp(-\alpha r^*) \quad \text{Ecu. (3.15)}$$

donde r^* se define en la ecuación (3.6). Dado el módulo de volumen B , el volumen de equilibrio por átomo V_o y la energía de cohesión E_c , el parámetro α combina estas propiedades de la siguiente manera:

$$\alpha^2 = \frac{9BV_o}{E_c} \quad \text{Ecu. (3.16)}$$

Para un cristal monoatómico en el que cada átomo tiene Z primeros vecinos a una distancia r_o , para cada átomo hay un total de Z pares de energías $\varphi(r_o)$. Dado que cada energía del par se comparte entre dos átomos, la energía total debida al potencial de pares es $\frac{1}{2}Z\varphi(r_o)$. La adición de la función de embebido da la energía total por átomo. Por lo tanto, existe la siguiente identidad:

$$E_u = \frac{1}{2}Z\varphi(r_o) + F \quad \text{Ecu. (3.17)}$$

La función de pares se obtiene reordenando la identidad anterior:

$$\varphi = \frac{2}{Z}[E_u - F] \quad \text{Ecu. (3.18)}$$

Este procedimiento garantiza que la energía de cohesión E_c siempre se reproduzca exactamente. Para los compuestos, este procedimiento se puede adaptar al considerar los diversos tipos de interacciones en el cristal.

Para mayores detalles del modelo no mencionados en la descripción anterior el lector puede consultar el informe de Gullett y col. [83].

La figura 3.2 resume la relación entre los tres modelos de interacción: pares, EAM y MEAM.

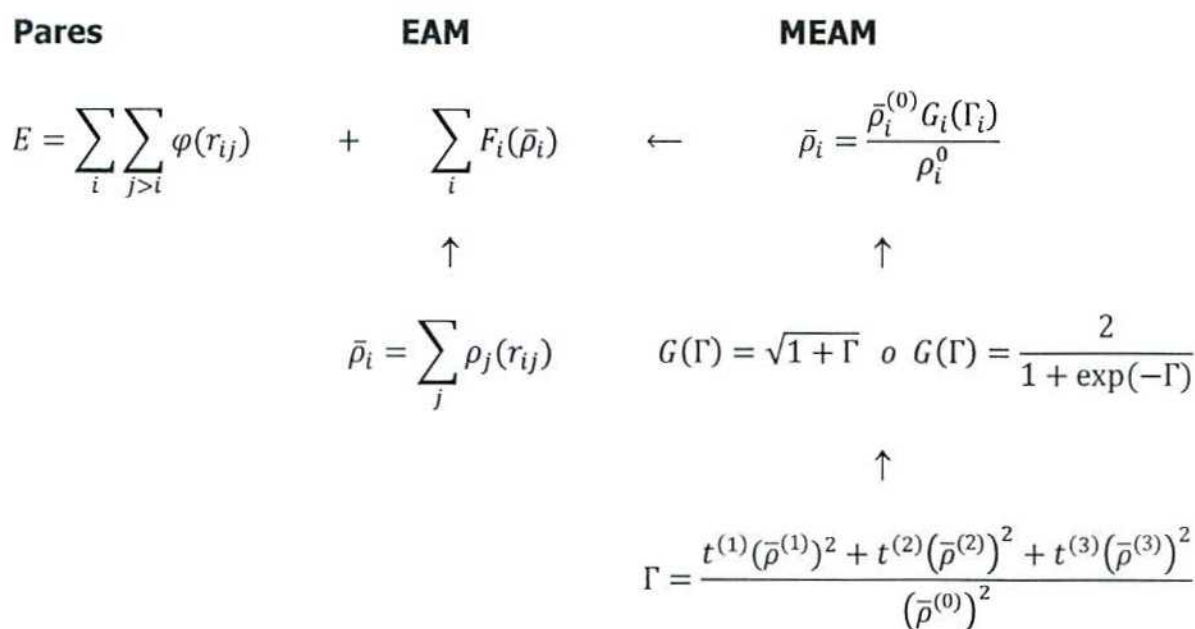


Figura 3.2: Relación entre los modelos de interacción de pares, EAM y MEAM.

3.2 Técnicas de Simulación.

3.2.1 Estática Molecular.

La técnica de Estática Molecular (EM) se basa en una descripción estática de la red, esto es, las partículas tienen velocidad nula y por lo tanto no se consideran vibraciones térmicas. De este modo, se pueden determinar configuraciones de equilibrio de una red cristalina a $T=0K$ así como sus correspondientes energías, e indirectamente entropías vibracionales. Por ejemplo, en el caso de una vacancia, se considera un cristal compuesto por N partículas ubicadas en sus posiciones de red perfecta y se genera el defecto eliminando un átomo de la red. Bajo un potencial interatómico adecuado y condiciones de contorno compatibles con el defecto simulado (condiciones periódicas, cáscara externa rígida, superficie externa, etc.), este sistema evoluciona mediante un procedimiento numérico que minimiza la energía desplazando los átomos, hasta alcanzar una nueva configuración de equilibrio. El eje del cálculo estático es el tratamiento de la relajación de la red, esto es, el desplazamiento de los átomos respecto de sus posiciones de equilibrio en la red perfecta.

3.3 Dinámica Molecular

Otra técnica de simulación utilizada en esta tesis ha sido la Dinámica Molecular (DM). En una simulación de DM, las trayectorias de N partículas interactuantes son calculadas mediante el uso de las ecuaciones de movimiento de la mecánica clásica. Esta técnica permite el cálculo de propiedades dinámicas de un sistema, incluyendo explícitamente los efectos de la temperatura.

En una simulación de DM [84] se genera una configuración inicial, asignándole a todas las partículas simuladas una posición r_i y una velocidad v_i . Para los sólidos, las posiciones son normalmente las correspondientes a la estructura cristalográfica a estudiar, y las velocidades de las partículas son generadas aleatoriamente de modo que la energía cinética del sistema se corresponda con la temperatura requerida en la simulación.

La fuerza F_i actuando sobre la partícula i está dada por:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i E \quad \text{Ecu. (3.19)}$$

donde E es la energía total del sistema. El cálculo de la Ecu. (3.19) puede realizarse numérica o analíticamente. En el esquema de potenciales interatómicos explicado anteriormente, la fuerza actuando sobre la i -ésima partícula debe ser evaluada teniendo en cuenta las interacciones ejercidas por todas las partículas vecinas ubicadas dentro del alcance del potencial (radio de corte r_c). Esto debe realizarse aún si las partículas vecinas se encuentran en las celdas imágenes, en el caso de imponer condiciones de contorno periódicas, de forma de asegurar que todos los átomos tienen completas sus interacciones.

Una vez determinadas las fuerzas, las coordenadas y velocidades son reasignadas luego de un determinado tiempo δt , denominado *paso temporal*. Para ello, se utiliza un simple procedimiento que implica la integración de las ecuaciones de movimiento de la mecánica clásica. Un método muy utilizado es el de velocidad de Verlet (*velocity-Verlet integrator*) que es sencillo y suficientemente preciso para determinar trayectorias de partículas.

La versión de orden-cero de este algoritmo es:

$$r'_i = r_i + v_i \delta t + \frac{1}{2} a_i \delta t^2 \quad \text{Ecu. (3.20)}$$

$$v'_i = v_i + \frac{F_i + F'_i}{2m_i} \delta t \quad \text{Ecu. (3.21)}$$

ecuaciones que indican los valores de coordenadas y velocidades para la partícula "i" luego de un δt . Teniendo en cuenta que el esquema anterior se aplica iterativamente y que se introducen errores debidos al tamaño finito de δt , se han desarrollado algoritmos más sofisticados que permiten minimizar la acumulación de dichos errores. δt debe ser más pequeño que el tiempo característico de un proceso importante en el sólido. Así, δt debe ser por lo menos un orden de magnitud más pequeño que los períodos de vibraciones atómicas. Por esta razón, se utilizan frecuentemente valores que van desde 0.001 a 0.01 ps (10^{-15} a 10^{-14} s).

El procedimiento anteriormente descrito es repetido iterativamente a efectos de estudiar la evolución temporal del sistema. El tiempo total de la simulación (típicamente del orden de ns) dependerá de los tiempos característicos del problema físico a estudiar. La temperatura del sistema, en cada instante de tiempo, es calculada mediante:

$$T(t) = \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2}{3Nk} \quad \text{Ecu. (3.22)}$$

La observación de una temperatura promedio constante puede, en general, ser suficiente como criterio de equilibrio aunque, dependiendo del proceso y las condiciones, puede ser necesario también esperar que otras variables, como por ejemplo la energía y el volumen de la muestra, se estabilicen. Una vez que es alcanzado el equilibrio, se permite que el sistema evolucione el tiempo suficiente para obtener información estadísticamente significativa.

La simulación de DM proporciona entonces un registro de posiciones y velocidad en función del tiempo, para las N partículas del sistema, por lo que puede calcularse toda magnitud que pueda ser expresada en términos de estas cantidades. No obstante, si bien la DM permite acceder a mucha información, no permite el cálculo directo de entropía o energías libres ya que éstas no pueden ser expresadas solamente en función de la posición y la velocidad.

Si el interés de la simulación se basa en propiedades de equilibrio, es necesario fijar algunos parámetros intensivos (presión P , temperatura T o potencial químico μ , que no dependen del tamaño del sistema) o extensivos (energía total E , entalpía H , volumen V , o número de partículas del sistema N , que son proporcionales al tamaño del sistema). En el presente trabajo se empleó una combinación de los ensambles NPT (presión y temperatura constantes) y NVE (volumen y energía constantes) con el método de DM. Los detalles de los ensambles NPT y NVE se encuentran en [85]

Las limitaciones más importantes tanto de la EM como de la DM son:

- *Uso de la Mecánica Clásica para la interacción entre partículas:*

El sistema molecular se describe como un sistema de masas puntuales moviéndose en un potencial efectivo, que se deriva de un campo conservativo dependiente únicamente de las coordenadas instantáneas de las masas puntuales. El movimiento de estas masas puntuales se puede describir, con una determinada precisión, por las leyes de la Mecánica Clásica. Sin embargo, existe una gran variedad de casos en los que la Mecánica Clásica no puede aplicarse, como pueden ser aquellos sistemas que se encuentran a muy baja temperatura (0-10 K) o en sistemas en los que intervienen partículas/átomos muy ligeros (como el hidrógeno). Para el estudio de estos sistemas es necesaria la utilización de la Mecánica Cuántica.

- *Tamaño del sistema. Grados de libertad considerados:*

La cantidad de partículas que pueden simularse en el ordenador viene limitada por la potencia de cálculo del propio ordenador. En general, el número de partículas que pueden incluirse va del orden de 10^3 a 10^6 átomos. Así, las dimensiones de los sistemas estudiados son varios órdenes de magnitud más pequeños que los empleados en el laboratorio, de aproximadamente 10^{23} átomos, el número de Avogadro. De cualquier forma, para modelar un sólido convencional el tamaño del sistema se genera tan grande como sea posible, con el fin de obtener una muestra estadística que abarque suficientemente las distintas conformaciones del sistema.

- *Muestreo de distintas configuraciones. Escala de tiempo:*

La simulación por ordenador genera un muestreo estadístico de las distintas configuraciones del sistema bajo estudio. Este muestreo depende del algoritmo de simulación utilizado. En el caso ideal, la muestra estadística es representativa de todos los estados del sistema, es decir, es posible superar todas las barreras de la superficie energética multidimensional del sistema. En una simulación, la escala de tiempos que se alcanza es bastante limitada, del orden de 10 - 10^3 ns, sobre todo si se compara con los tiempos usados en el laboratorio. Existen multitud de procesos esenciales, plegamientos de proteínas, ciertos procesos de difusión, etc., que se encuentran fuera del alcance de estas escalas de tiempo tan cortas.

- *Precisión del modelo molecular:*

Al asumir un determinado modelo molecular para un sistema dado, se propone un potencial o campo de fuerzas, bajo el cual se realiza la simulación. Existen una gran variedad de campos de fuerzas, en los cuales se modelan diferentes

propiedades físicas. La elección de un campo de fuerzas depende del nivel de precisión requerido y de la potencia de cálculo disponible.

- *Periodicidad, Condiciones de contorno:*

Dada la naturaleza finita de los sistemas estudiados en una simulación, las condiciones de contorno de los mismos son fundamentales. Las condiciones de contorno más básicas serán aquellas en las que se considera al sistema rodeado por vacío. No obstante, estas condiciones de contorno pueden originar situaciones anormales en los límites del sistema.

Por ello, para la mayoría de simulaciones que involucran el modelado de un sólido se establecen las condiciones de contorno periódicas. Mediante la periodicidad se evitan errores de cálculo en la frontera del sistema, haciendo posible un tratamiento consistente de las interacciones de largo alcance. Sin embargo, la periodicidad es una solución computacional y debe evaluarse el efecto de la misma sobre el cálculo de las propiedades de interés. El método más común para establecer condiciones periódicas implica colocar a los átomos del sistema en una celda paralelepípedo, considerando átomos imágenes en celdas vecinas adyacentes. En general, para estudios en sistemas cristalinos, se pretende que una partícula perteneciente a la celda central interactúe tan sólo con otra partícula de la misma celda central, y no con alguna de sus imágenes.

3.4 Método de la banda elástica

El método de la banda elástica (NEB: Nudged Elastic Band Method) [86,87] es un método que permite encontrar el camino de mínima energía (MEP: Minimum Energy Path) en una reacción y su estado de transición, siendo necesarios conocer los estados inicial y final de la correspondiente transición. El método consiste en generar varias imágenes del sistema en posiciones intermedias entre dos configuraciones de equilibrio inicial (I) y final (F), como se muestra en la figura 3.3. Dichas imágenes interactúan entre sí mediante resortes. La relajación simultánea de las fuerzas entre imágenes y las fuerzas atómicas en cada imagen de la cadena permite encontrar el MEP entre las dos configuraciones dadas. Cuanto mayor sea el número de imágenes, mejor se podrá ajustar el estado de transición.

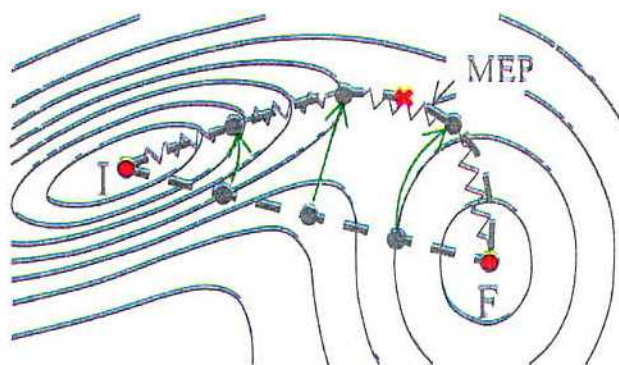


Figura 3.3: Representación esquemática del método NEB utilizado para hallar el camino de mínima energía (MEP) entre dos configuraciones de equilibrio I y F del sistema.

El número típico de imágenes oscila entre 4 y 20, dependiendo de la complejidad del camino de reacción a estudiar. La fuerza total sobre cada imagen (I) está dada por la suma de dos términos: la fuerza tangencial del resorte a lo largo del MEP y la fuerza verdadera perpendicular a la tangente:

$$\vec{F}_i = \vec{F}_i^s|_{\parallel} - \nabla E(\vec{R}_i)|_{\perp} \quad \text{Ecu. (3.23)}$$

Estos términos se calculan como:

$$\nabla E(\vec{R}_i)|_{\perp} = \nabla E(\vec{R}_i) - \nabla E(\vec{R}_i) \cdot \hat{\tau}_i \quad \text{Ecu. (3.24)}$$

$$\vec{F}_i^s|_{\parallel} = k(|\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i| - |\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}|) \cdot \hat{\tau}_i \quad \text{Ecu. (3.25)}$$

donde k es la constante del resorte y $\hat{\tau}_i$ es un vector normalizado tangente al camino de reacción. Para encontrar el camino de mínima energía buscamos las geometrías donde la fuerza de la expresión (3.23) es igual a cero mediante uno de los métodos convencionales para la minimización de la energía. La expresión (3.25), asegura el mismo espaciado entre las distintas imágenes a lo largo del camino de reacción, aun en regiones donde la curvatura del camino es muy grande [87]

Las ventajas del método NEB son las siguientes:

- Converge al camino de mínima energía.
- Sólo necesita la energía de interacción y la primera derivada de la energía respecto las coordenadas (los gradientes).
- El método garantiza la continuidad del camino, incluso cuando existen varios caminos.
- El método es paralelizable por lo cual el cálculo puede acelerarse utilizando clusters de ordenadores.

3.5 Downhill Simplex

El algoritmo de Downhill Simplex introducido por Nelder y Mead [88] es un algoritmo de optimización multidimensional de funciones, utilizado para encontrar los puntos mínimos de funciones que dependen de más de una variable. El método es fundamentalmente geométrico. Un simplex es una figura geométrica de $N + 1$ dimensiones, donde N es el número de variables independientes de la función a optimizar. Por ejemplo en dos dimensiones el simplex es un triángulo, en tres dimensiones es un tetraedro. Es importante que el simplex sea no degenerado, es decir que encierre un volumen finito.

El algoritmo debe ser inicializado con $N + 1$ puntos que definan el simplex inicial, uno de los cuales debe ser el punto inicial P_0 [89]. Los demás puntos P_i se obtienen utilizando la relación:

$$P_i = P_0 + \Delta e_i \quad \text{Ecu. (3.26)}$$

donde e_i son los vectores unitarios definidos desde P_0 hasta los otros puntos P_i , necesarios para formar el simplex. Δ es una constante de escala del problema de optimización.

Una vez definidos los vértices del simplex inicial, el algoritmo evalúa la función multidimensional $Q = Q(P)$ a minimizar en cada punto P_i en busca del valor más bajo. El algoritmo conserva los puntos del simplex con menor valor de Q y busca nuevas aproximaciones para el punto con mayor valor. En esta búsqueda de nuevos puntos el simplex puede deformarse por cambios en los vértices en las formas presentadas en la Figura 3.4.

La optimización inicia ubicando el vértice P_{max} , que corresponde al mayor valor de la función Q , para luego calcular el centroide $\bar{P}$ del simplex utilizando los restantes N vértices con la ecuación

$$\bar{P} = \frac{\sum_{i=0, i \neq max}^N P_i}{N} \quad \text{Ecu. (3.27)}$$

Los cambios en el simplex inicial mostrado en la figura 3.4 se realizan utilizando la ecuación:

$$\zeta = \bar{P} + \alpha(\bar{P} - P_{max}) \quad \text{Ecu. (3.28)}$$

donde ζ es el punto multidimensional resultante y α es la constante que determina el tipo de movimiento a realizar según su magnitud y su signo.

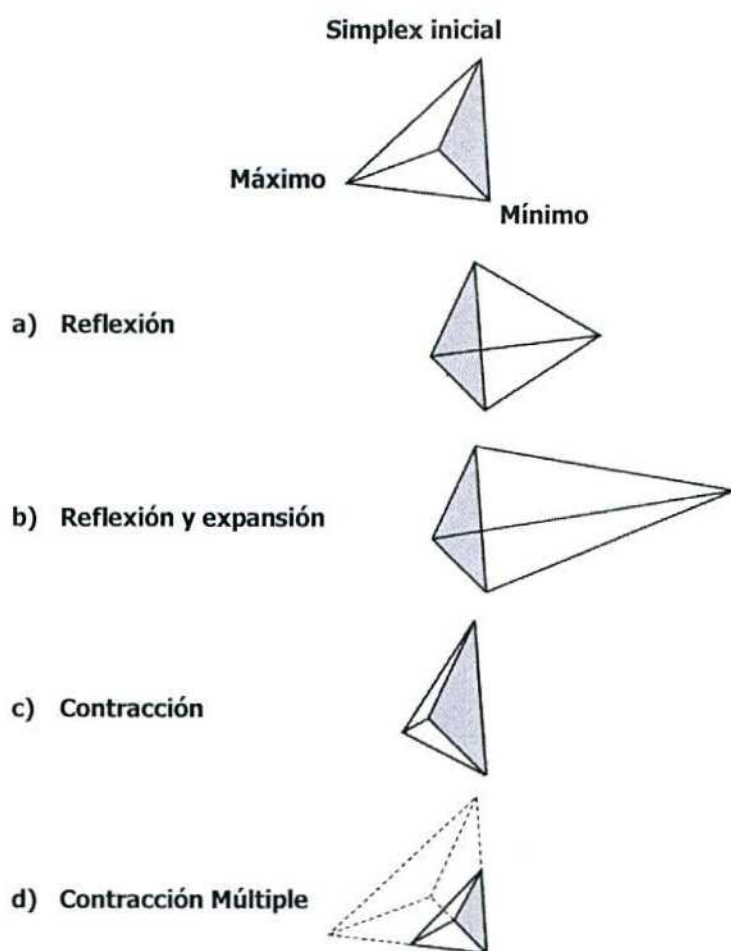


Figura 3.4: Cambios posibles para un simplex inicial (arriba). a) Reflexión alejándose del máximo, b) reflexión y expansión alejándose del máximo, c) contracción en una dimensión desde el máximo y d) una contracción de todas las dimensiones hacia el mínimo [89].

En cada una de las iteraciones el algoritmo realiza una reflexión del punto con mayor valor, pasando a través del centroide, para lo cual se establece $\alpha = +1$ en la Ecu. (3.28). Si el valor de Q es menor que el actual mínimo dentro del simplex, se realiza una nueva expansión ($\alpha = +2$), dando como resultado un nuevo punto ζ . Si $Q_{\zeta} < Q_{\min}$ entonces el punto máximo es sustituido por el punto ζ , sino se utiliza el punto ζ .

En el caso que $Q_{\min} < Q_{\zeta} < Q_{\max}$, donde $Q_{\min}$ y $Q_{\max}$ representan el valor mínimo y máximo del simplex actual, respectivamente, el punto con mayor valor $P_{\max}$ es sustituido por ζ . Si el valor Q_{ζ} es mayor a $Q_{\max}$ se busca un nuevo punto ξ realizando para ello una contracción en una dimensión ($\alpha = -0.5$) hacia $P_{\max}$, y en caso de que $Q_{\xi} < Q_{\max}$ se realiza la sustitución; sino la iteración se considera fallida y se realiza una contracción en todas las dimensiones en dirección al punto $P_{\min}$.

Capítulo 4:

Caracterización *ab initio* de propiedades de fases intermetálicas binarias vinculadas a los sistemas (Cu,Ni)-In-Sn

En este capítulo efectuamos una caracterización exhaustiva de propiedades de FIs de los sistemas binarios (Cu,Ni)-In y (Cu,Ni)-Sn vinculados a las aleaciones ternarias de Cu-In-Sn y Ni-In-Sn, mediante la utilización de métodos de cálculo *ab initio*. Se analizan tendencias y correlaciones entre propiedades cohesivas, estructurales y electrónicas comparando el comportamiento en los distintos sistemas. Además de la información provista acerca de estos sistemas, este estudio pretende generar una base de datos termodinámicos que aporte información útil en relación al modelado termodinámico de diagramas de fase. Se comparan los resultados con datos experimentales y de modelados CALPHAD.

4.1 Fases y estructuras estudiadas.

Las fases y estructuras estudiadas en los sistemas (Cu,Ni)-In y (Cu-Ni)-Sn se representan gráficamente en las figuras 4.1 a 4.4. El estudio realizado se ha concentrado en las fases estables presentes en los diagramas de fases de equilibrio de estos sistemas, y abarca también fases metaestables detectadas experimentalmente, las cuales fueron descriptas en el Capítulo 1. A continuación se describen brevemente los compuestos estudiados y sus respectivas estructuras para cada sistema.

Sistema Cu-In. Las estructuras de los compuestos intermetálicos estudiados fueron las siguientes: δ -Cu₇In₃ (triclínica aP40), γ -Cu₉In₄ (cúbica cP52) estable sólo a altas temperaturas, η -Cu₂In (hexagonal hP6), Cu₁₁In₉ (monoclínica mC20), Cu₁₀In₇ (fase monoclínica mC68 recientemente detectada [14]) y que no figura en el diagrama de fases) y CuIn₂ (tetragonal tI12). Esta última fase no se encuentra presente en el diagrama de fases del sistema pero ha sido observada en aleaciones de Cu-In [13] y films delgados [12]; su tratamiento podría ser considerado como un primer paso para el modelado del compuesto ternario Cu₂In₃Sn recientemente detectado a 383 K por Liu *et al.* [8].

Se estudiaron también las fases ideales hP6 del tipo Ni_2In y la hP4 del tipo NiAs , por constituir éstas las estructuras ideales sobre las cuales se basan las verdaderas superestructuras de equilibrio encontradas en los sistemas Cu-In/Sn [14-20].

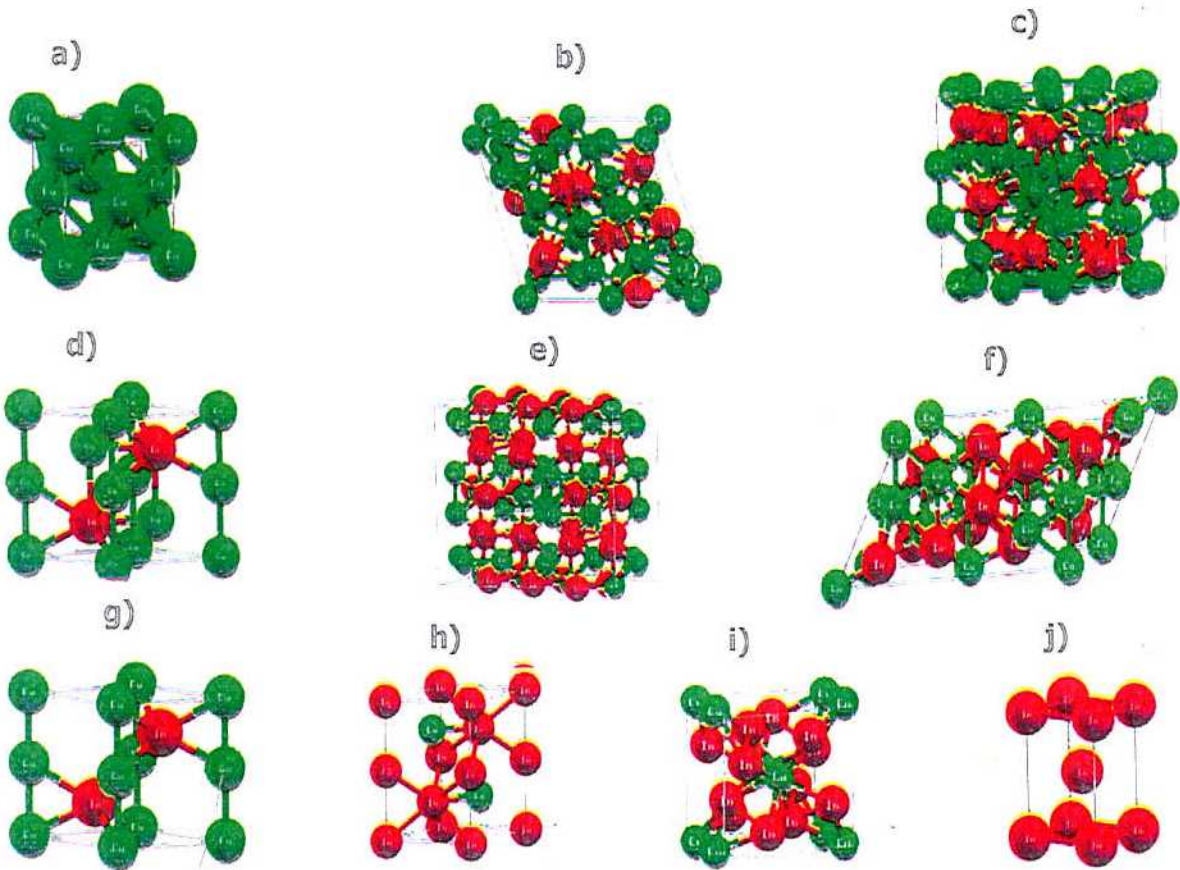


Figura 4.1: Estructuras de los elementos puros Cu, In y de los compuestos de Cu-In estudiados en la presente tesis. a) Cu (cF4), b) $\delta\text{-Cu}_7\text{In}_3$ (aP40), c) $\gamma\text{-Cu}_9\text{In}_4$ (cP52), d) $\eta\text{-Cu}_2\text{In}$ (hP6), e) $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ (mC20), f) $\text{Cu}_{10}\text{In}_7$ (mC68), g) CuIn (hP4), h) CuIn_2 (hP6), i) CuIn_2 (tI12) y In (tI2). En verde se indican los átomos de Cu, y en rojo los de In.

Sistema Cu-Sn. Las estructuras estudiadas del sistema binario Cu-Sn son las siguientes: Cu_4Sn (cúbica cF16), $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ (hexagonal hP26), Cu_3Sn (ortorrómbica oP8), Cu_3Sn (ortorrómbica oP80), las fases η de altas temperaturas $\text{Cu}_5\text{Sn}_4\text{-}\eta_1$ (monoclínica mP36) y $\text{Cu}_5\text{Sn}_4\text{-}\eta_2$ (monoclínica mP54), y la de bajas temperaturas $\text{Cu}_6\text{Sn}_5\text{-}\eta'$ (monoclínica mP44); luego también las fases ideales Cu_2Sn (hexagonal hP6), CuSn (hexagonal hP4) y CuSn_2 (hexagonal hP6).

Las estructuras de los elementos puros tomados como referencia son: Cu cúbica de caras centradas cF4, In fase tetragonal tI2 y para Sn consideramos la fase tetragonal tI4 en vez de la estructura del tipo diamante que es la más estable a bajas temperaturas. Esto último es debido a que la fase tI4 es la considerada como

fase de referencia en los modelados CALPHAD y en otros estudios *ab initio* previos [21].

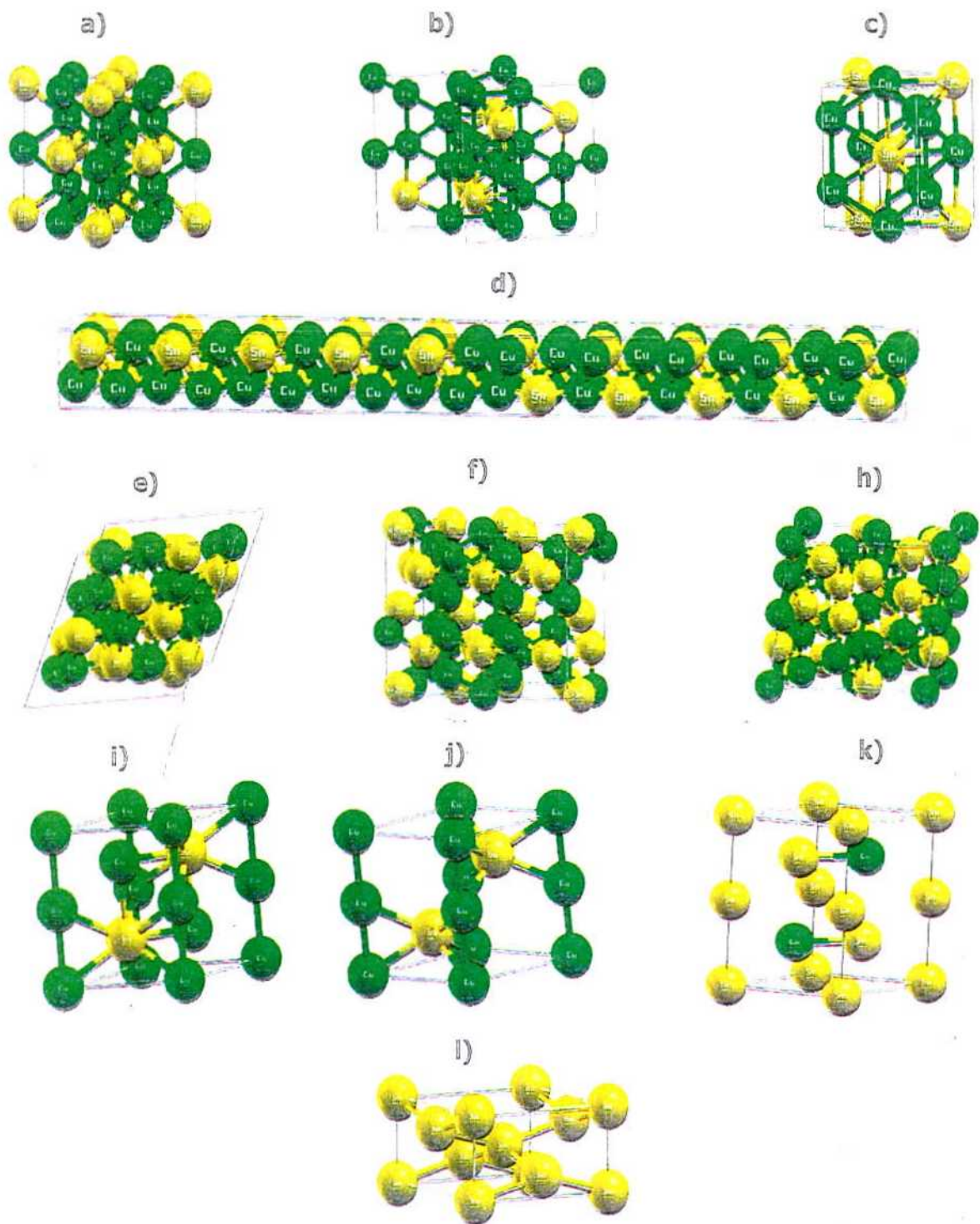


Figura 4.2: Estructuras de las FIs de Cu-Sn estudiadas. a) Cu_4Sn (cF16), b) $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ (hP26), c) Cu_3Sn (oP8), d) Cu_3Sn (oP80), e) $\text{Cu}_5\text{Sn}_4\text{-}\eta_1$ (mP36) f) $\text{Cu}_5\text{Sn}_4\text{-}\eta_2$ (mP54), h) $\text{Cu}_5\text{Sn}_5\text{-}\eta'$ (mP44); i) Cu_2Sn (hP6), j) CuSn (hP4), k) CuSn_2 (hP6) y Sn (tI4). En verde se indican los átomos de Cu, y en amarillo los de Sn.

Sistema Ni-In. Las FIs estudiadas del sistema Ni-In son: Ni_3In en las estructuras cúbica cF4 y hexagonal hP8, Ni_7In_3 triclínica aP40 coincidente con la fase Cu_7In_3 del sistema Cu-In, Ni_2In en la fase ideal hexagonal hP6, Ni_5In_3 con la monoclinica mC32 identificada por Norén *et al.* [47] (aunque esta fase no está incluida en el diagrama de fases aceptado del sistema Ni-In), $\text{Ni}_{13}\text{In}_9$ monoclinica mC44, NiIn hexagonal hP6 del tipo CoSn, NiIn cúbica cP2, Ni_2In_3 hexagonal hP5 y Ni_3In_7 cúbica cI40.

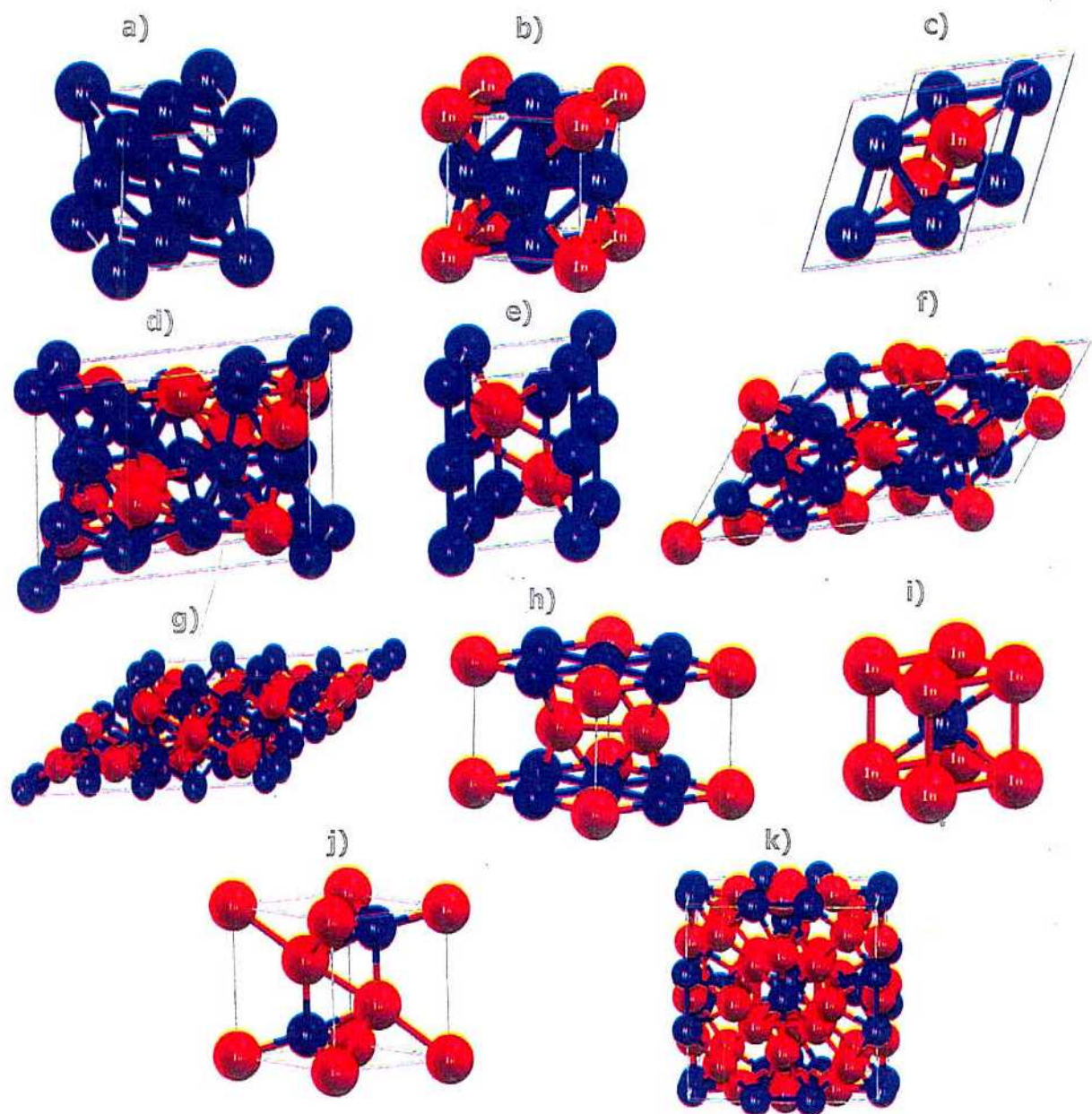


Figura 4.3: Estructuras de las FIs de Ni-In estudiadas, incluyendo también la del elemento puro Ni. a) Ni (cP4), b) Ni_3In (cF4), c) Ni_3In (hP8), d) Ni_7In_3 (aP40), e) Ni_2In (hP6), f) Ni_5In_3 (mC32), g) $\text{Ni}_{13}\text{In}_9$ (mC44), h) NiIn (hP6), i) NiIn (cP2), j) Ni_2In_3 (hP5) y k) Ni_3In_7 (cI40). En azul se indican los átomos de Ni, y en rojo los de In.

Sistema Ni-Sn. Considerando el diagrama de fases de equilibrio del sistema Ni-Sn las FIs aquí estudiadas para este sistema son: Ni_3Sn (hexagonal hP8), Ni_3Sn (cúbica cP4 estructura que compite con la hP8), la fase de altas temperaturas Ni_3Sn (cúbica cF16), Ni_3Sn_2 (ortorrómbica oP20), Ni_3Sn_4 (monoclínica mC14) y la fase NiSn_4 (ortorrómbica oC20) identificada en cuplas de difusión y films delgados [61,62]. Éstas se encuentran representadas en la figura 4.4.

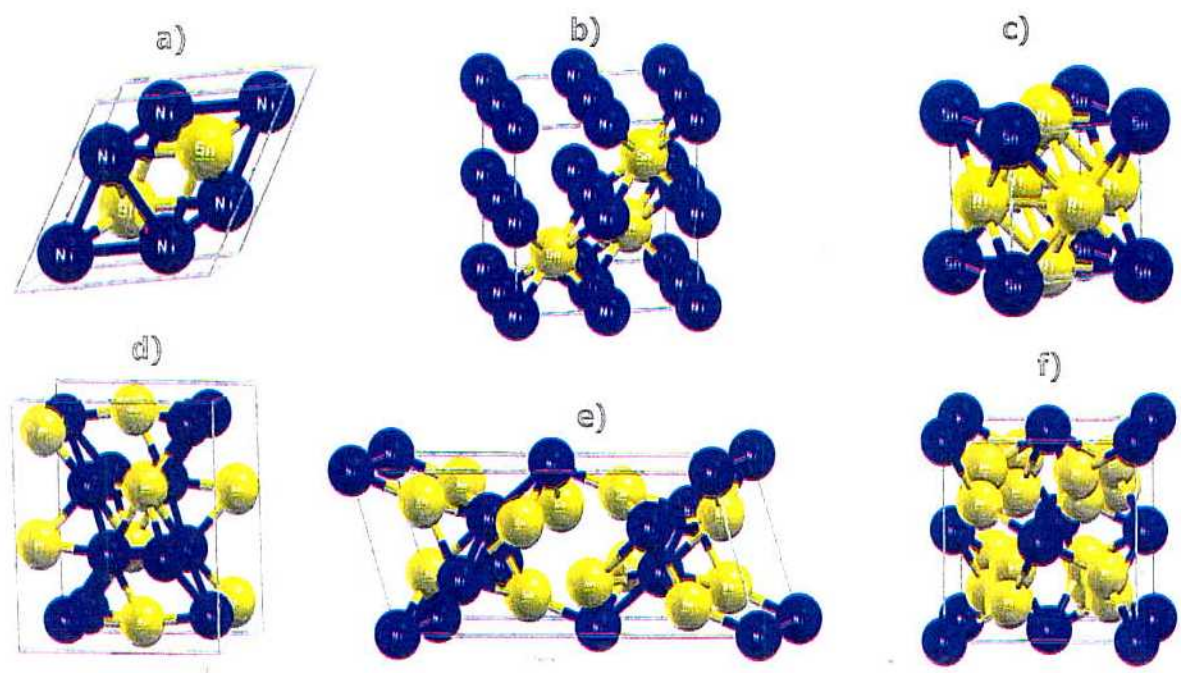


Figura 4.4: Estructuras de las FIs de Ni-Sn estudiadas. a) Ni_3Sn (hP8), b) Ni_3Sn (cF16), c) Ni_3Sn (cP4), d) Ni_3Sn_2 (oP20), e) Ni_3Sn_4 (mC14) y f) NiSn_4 (oC20). En azul se indican los átomos de Ni, y en amarillo los de Sn.

4.2 Metodología de cálculo.

La mayoría de los cálculos aquí presentados fueron realizados utilizando la aproximación no relativista PAW dentro del marco de la teoría DFT implementada el código VASP. A los efectos de comparar las predicciones de distintas metodologías DFT, para las fases más simples del sistema Ni-In consideramos además el método FP-LAPW implementado en el código WIEN2k. Ambos métodos fueron descriptos en el capítulo 2.

En los cálculos FP-LAPW la energía de correlación e intercambio de los electrones se describe en la aproximación GGA de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [52] y la aproximación LDA de Perdew-Wang [56]. El proceso auto-consistente en el

paquete numérico WIEN2k permite el cálculo de la energía total para los elementos puros y aleaciones. Tomando como entrada los datos experimentales de la celda unidad, todas las estructuras estudiadas en esta tesis fueron totalmente relajadas con respecto a sus parámetros de red y los grados de libertad internos compatibles con la simetría del grupo espacial de la estructura cristalina. Los resultados de las energías totales en función del volumen fueron ajustados con la ecuación de estado de Murnaghan [90] con el fin de obtener el valor mínimo de energía, el módulo de compresión, su derivada con respecto a la presión y los parámetros de red de equilibrio y el volumen asociado. Para las aleaciones y los elementos puros se utilizaron las mismas condiciones de cálculo: el valor del radio de M-T fue de 2.0 u.a., el momento angular dentro de la esfera de M-T fue de $l = 10$, el vector máximo en el espacio recíproco fue $G_{\max} = 12.0$. Para calcular la convergencia de la energía total representamos las funciones base hasta un radio de corte de $R_{MT} * K_{\max} = 9.0$, representando esta condición una energía cinética de corte para la expansión de onda planas de aproximadamente 274 eV. Consideramos una malla de hasta 3.000 puntos-k en la primera zona de Brillouin (dependiendo de la estructura esto corresponde hasta un máximo de 285 puntos-k en la zona de Brillouin irreducible). Por último, los criterios de convergencia para el cálculo autoconsistente son de 0.0001 Ry de las energías totales, 0.0005 u.a en la carga y 1.0 mRy/u.a en las fuerzas internas. Los cálculos realizados para las FIs de Ni-In fueron realizados con y sin polarización de espín. Este último tipo de cálculo fue necesario para aplicar el criterio de Stoner que permite predecir el comportamiento magnético de los compuestos.

Referente a los cálculos PAW realizados con el código VASP, para la energía de correlación e intercambio adoptamos las funciones de Perdew-Wang (GGA-PW91) [56], y las de Ceperley y Alder [91] para LDA. Consideramos 10 electrones de valencia para Ni ($3d^8 4s^2$), 11 para Cu ($3d^{10} 4s^1$), 3 para In ($5s^2 p^1$) y 4 para Sn ($5s^2 p^2$). El corte de energía cinética para la expansión de ondas planas de la función de onda electrónica fue de 330 eV para los sistemas Ni-In y Ni-Sn, y de 314 para los sistemas Cu-In y Cu-Sn. Con el fin de verificar la convergencia en cuanto a la elección para la energía de corte en las energías totales y la energía de formación de los compuestos, se realizaron cálculos con una energía de corte de 450 eV para los compuestos Cu_3Sn (oP8), Cu_6Sn_5 (mC44), Cu_7In_3 (aP40), Ni_3In (hP8), y para los elementos puros involucrados. Los cambios en las energías totales son inferiores a 10 meV/átomo (1 kJ/mol), y las energías de formación convergen dentro de los 2 meV/átomo (0.2 kJ/mol).

Utilizamos las mallas de puntos k definidas según el método de Monkhorst-Pack [92] y adoptando la técnica Methfessel-Paxton [93] con un factor de ensanchamiento en la ocupación de los niveles electrónicos de 0.1 eV. Verificamos la convergencia de las mallas de puntos k hasta lograr una convergencia y precisión en la energía superior a 1 meV/átomo. Así por ejemplo, para los compuestos estables de los respectivos diagramas de fases, las mallas de puntos k consideradas fueron: 5×5×7 para Cu₇In₃, 7×7×7 para Cu₉In₄, 17×17×13 para las fases ideales Cu₂In (hP6) y CuIn (hP4), 7×7×11 para Cu₁₀In₇, 3×9×5 para Cu₁₁In₉, 13×13×15 para CuIn₂ (tI12), 19×19×11 para la fase ideal CuIn₂ (hP6), 9×9×9 para Cu₄Sn (cF16), 13×17×15 para Cu₃Sn (oP8), 13×1×17 para Cu₃Sn (oP80), 5×7×5 para Cu₆Sn₅-η' y Cu₅Sn₄-η₁, 5×9×7 para Cu₅Sn₄-η₂, 15×15×19 para Ni₃In y Ni₃Sn, 3×3×5 para Ni₇In₃, 19×19×15 para Ni₂In, 7×13×13 para Ni₅In₃, 5×9×7 para Ni₁₃In₉, 17×17×19 para NiIn, 17×17×15 para Ni₂In₃, 7×7×7 para Ni₃In₇, 11×15×9 para Ni₃Sn₂, 3×9×7 para Ni₃Sn₄ y 7×7×3 para NiSn₄. Estos valores implican hasta 720 puntos k en la zona irreducible de Brillouin (ZIB), dependiendo de la estructura. El criterio de convergencia para el cálculo auto-consistente de la energía total fue de 0.1 meV. Optimizamos las estructuras con respecto a los parámetros de celda y los grados de libertad internos compatibles con la simetría del grupo espacial de la estructura cristalina, hasta lograr fuerzas inferiores a 30 meV/Å y variaciones de energía inferiores a 1 meV/átomo al variar los grados de libertad estructurales.

La energía total (E) y la presión externa (P) se calcularon para valores de volumen (V) que varían ligeramente alrededor del equilibrio (hasta $\pm 5\%$), permitiendo la relajación de las coordenadas internas. El módulo de compresión (B_0) y su derivada con respecto a la presión (B'_0) se obtuvieron mediante el ajuste de las curvas P vs V al modelo de ecuación de estado de Vinet *et al.* [94]. Verificamos, considerando el caso particular de la fase Cu₂In-hP6, que se obtienen resultados similares para las magnitudes B y B' al ajustar los datos de energía versus volumen a la ecuación de estado de Murnaghan obteniéndose resultados similares para las magnitudes B y B' .

Calculamos las energías de formación (EF) de las FIs según:

$$\Delta E^\phi(N_a M_b) = \frac{1}{a+b} E_{N_a M_b}^\phi - \left[\frac{a}{a+b} E_{N_a}^\theta + \frac{b}{a+b} E_{M_b}^\psi \right] \quad \text{Ecu. 4.1}$$

donde ΔE^ϕ es la EF por átomo del compuesto $N_a M_b$ (con N =Cu, Ni y M =In,Sn) en la estructura ϕ , $E_{N_a M_b}^\phi$ es la energía total correspondiente, $E_{N_a}^\theta$ es la energía total por átomo de Cu o Ni en su fase de equilibrio (fcc) θ y $E_{M_b}^\psi$ es la energía total por

átomo de In o Sn en su estructura de equilibrio ψ ($\psi=tI2$ para In y $tI4$ de Sn). Esta elección de los estados de referencia permite una comparación directa de la EF teórica ΔE^{ϕ} con los resultados de los experimentos calorimétricos y con los valores obtenidos en modelados CALPHAD de diagramas de fases. Una EF negativa significa que el compuesto es termodinámicamente estable con respecto a los elementos. Esta es la situación prevista para los compuestos estables a bajas temperaturas en el diagrama de fases.

4.3 Resultados y Discusión.

4.3.1 Propiedades estructurales y cohesivas de los elementos

En la tabla 4.1 se resumen los resultados de los elementos Cu, Ni, In y Sn en sus estructuras de equilibrio conocidas, es decir, fcc para Cu y Ni, $tI2$ para In y $tI4$ para Sn. Presentamos los parámetros de red, el volumen de equilibrio (V_0), el módulo de compresión (B_0) y su derivada con respecto a la presión (B'_0).

Tabla 4.1 Parámetros estructurales y de la ecuación de estado para los elementos puros Cu, Ni, In y Sn a 0 K. Se indica además el momento magnético para los cálculos que incluyen espín (Ni, In y Sn). Los parámetros de red se dan en Å, el volumen de equilibrio (V_0) en Å³/átomo, el módulo de compresión (B_0) en GPa, el momento magnético (M) μ_B /átomo, y el grupo de simetría espacial se indica mediante el símbolo Pearson (S.P.)

Puro	S.P.	V_0	a, c	B_0	B'_0	M	Aprox.
Cu	cF4	10.948	3.525	182.8	6.3	-	LDA
		10.872	3.517	189.8	5.0		
		12.020	3.636	142.3	3.6		GGA
		(12.093	3.644	139.1	2.42) ^a		
		11.932	3.627	141.75	5.17		
			3.596 ^b	142 ^c	(5.48, 5.04) ^d		
Ni	cF4	10.044	3.425	257.9	5.6	0.568	LDA
		(10.141	3.436	251.4	4.5	0.594) ^e	
		10.016	3.422	255.8	5.0	0.56	
		10.912	3.523	186.2	5.9	0.607	GGA
		(11.026	3.533	197.0	6.7	0.651) ^e	

		10.940	3.524	201.4	3.6	0.59	
			3.510 ^f	187.6 ^g	5.3 ^h	0.604 ⁱ	
			3.515 ^j		4.8 ^h	0.615 ^k	
In	tI2	24.769	3.178, 4.905	51.3	5.2	0.0	LDA
		24.513	3.191, 4.813	50.6	5.4		
		27.505	3.305, 5.036	36.5	6.3		GGA
		27.417	3.318, 4.979	35.7	5.3		
		26.020	3.245, 4.942 ^l	41.8 ^m	4.8 ^m		
Sn	tI4	26.193	5.794, 3.121	61.5	5.1	0.0	LDA
		(26.173	5.780, 3.134	59.8	5.0) ^e		
		28.348	5.948, 3.204	48.6	5.9		GGA
		(28.443	5.947, 3.218	46.0	4.3) ^e		
			5.820, 3.175 ^l	57.9 ⁿ	6.01 4.96 ^h		

Nota: En cada aproximación considerada (GGA ó LDA) la primera línea de resultados en negrillas corresponde a resultados obtenidos con el método PAW y la segunda a resultados FP-LAPW, respectivamente.

^a *Ab initio* USPP [21]
^b Datos experimentales extrapolados a 0 K [95,96]
^c Datos experimentales a 0 K [97]
^d Datos experimentales a 298 K [98]
^e *Ab initio* USPP [63]
^f Datos experimentales extrapolados a 0 K [99]
^g Base de datos experimental a 0 K [100]
^h Datos reportados a 298 K [101]
ⁱ Datos experimentales a 0 K [102]
^j Datos experimentales extrapolados a 0 K [103]
^k Datos reportados a 0 K [104]
^l Datos experimentales a 0 K [45]
^m Datos experimentales a 298 K [105]
ⁿ Datos experimentales a 4.2 K [106]

Con el método PAW los parámetros de red son subestimados en menos del 2.4% en LDA, y sobreestimados en menos del 2.2% en los cálculos GGA respecto a los resultados experimentales. A su vez, estos parámetros de red concuerdan muy bien con los predichos por el método FP-LAPW y otros resultados *ab initio* basados en USPP [21,63]. En general, los valores de los módulos de compresión B_0 calculados muestran desviaciones mayores con respecto a los experimentales,

existiendo en general mejor acuerdo en la aproximación GGA que en LDA. En concreto, en la aproximación PAW-GGA se subestima B_0 , las mayores desviaciones se presentan para Sn con -16% y para In con -13%. Por otro lado los resultados LDA están por encima de los experimentales, resultado que se correlaciona con los parámetros de red y volumen por átomo más pequeños que predicen los resultados LDA, los cuales muestran un efecto típico de sobrecohesión. En particular, desviaciones de hasta 38% se obtienen en el caso de Ni. Un acuerdo aceptable con los valores experimentales (dentro del 31%) se obtuvo en B'_0 , magnitud que suele presentar una mayor dispersión tanto a nivel teórico como experimental. Al comparar los resultados PAW y FP-LAPW para B_0 y B'_0 observamos buen acuerdo entre las predicciones de ambos métodos, con desviaciones para B_0 inferiores a 2% en LDA y 8% en GGA. Asimismo existe buen acuerdo con otros valores USPP reportados en la literatura [21,63]; con desviaciones para B_0 inferiores a 3% en LDA y 6% para GGA. El momento magnético del Ni calculado en GGA es inferior en 1.3% respecto al experimental [104]. No existen diferencias apreciables entre los resultados con y sin polarización de espín para los elementos In y Sn.

En el caso de In se encuentra que la diferencia de energía entre las celdas fcc y tI2 es extremadamente pequeña [107]. A fin de favorecer la estructura tI2 con respecto a la fcc consideramos una malla de puntos k suficientemente grande; con una malla de 2.092 puntos k en el ZIB la estructura tI2 se estabilizó con respecto a la fcc en 0.4 meV/átomo. Con referencia al Sn, la fase de menor energía corresponde a la estructura diamante, que es la más estable a bajas temperaturas. La fase tetragonal tI4 es más alta en energía que la fase de diamante por 4.405 kJ/mol, pero es la fase de referencia considerada en los experimentos y modelados CALPHAD, de allí que la hemos adoptado aquí también como referencia para la estimación de las EF. El resultado USPP reportado por Ghosh y Asta [21], a saber, 4.557 kJ/mol, es próximo a la energía aquí calculada.

4.3.2 Propiedades estructurales y cohesivas de compuestos intermetálicos de los sistemas Cu-In y Cu-Sn.

Los parámetros estructurales y propiedades cohesivas calculados para los compuestos de Cu-In y Cu-Sn estudiados en la presente tesis se indican en las tablas 4.2 y 4.3, respectivamente, junto con datos experimentales y otros resultados teóricos de la literatura.

Tabla 4.2. Propiedades estructurales y de la ecuación de estado para las FIs de Cu-In a 0 K. Los parámetros de red se expresan en Å, el volumen de equilibrio (V_0) en Å³/átomo, el módulo de compresión (B_0) en GPa.

Fase	S.P.	V_0	a, b, c α, β, γ	B_0	B'_0	Aprox.	Ref.
Estable							
Cu ₇ In ₃	aP40	15.096	10.183, 9.205, 6.779, 90.17°, 82.92°, 106.62°	99.3	6.0	GGA	
		13.749	9.870, 8.923, 6.569, 90.14°, 82.98°, 106.59°	135.8	5.5	LDA	
		14.695	10.071, 9.126, 6.724, 90.22°, 82.84°, 106.81°			Exp.	
Cu ₉ In ₄	cP52	15.143	9.234	101.1	5.2	GGA	
		13.798	8.952	137.0	4.7	LDA	
		14.477	9.097			Exp.	
Cu ₁₀ In ₇	mC68	16.841	14.000, 12.047, 6.790, 90.00°	86.2	6.5	GGA	
		15.321	13.570, 11.658, 6.586, 91.02°	118.0	5.6	LDA	
		16.251	13.845, 11.846, 6.739, 91.06°			Exp.	
Cu ₁₁ In ₉	mC20	17.369	13.027, 4.406, 7.460, 54.22°	81.5	6.7	GGA	
		15.830	12.606, 4.270, 7.230, 54.43°	110.9	4.4	LDA	
		16.697	12.814, 4.354, 7.353, 54.49°			Exp.	
CuIn ₂	tI12	20.506	6.723, 5.445	62.6	7.2	GGA	[45]
		18.553	6.503, 5.264	84.4	5.9	LDA	
		19.782	6.645, 5.376			Exp.	
Tipo-B8 ideal (no estable)							
Cu ₂ In	hP6	15.534	4.471, 5.384	92.1	4.7	GGA	
		15.513	4.476, 5.368	102.9	3.1		
			4.269, 5.239				
			4.292, 5.276				[108]
CuIn	hP4	19.415	4.250, 4.965	76.3	4.8	GGA	
		19.442	4.260, 4.949	69.5	6.2		
CuIn ₂	hP6	22.131	4.606, 7.228	49.9	3.0	GGA	
		22.116	4.605, 7.226	43.5	2.4		

Nota: En cada aproximación considerada (GGA ó LDA) la primera línea de resultados en negrita de cada compuesto corresponde a resultados obtenidos con el método PAW y la segunda a resultados FP-LAPW, respectivamente.

Tabla 4.3. Propiedades estructurales y cohesivas para las FIs de Cu-Sn a 0 K considerando la aproximación GGA. Los parámetros de red se dan en Å, el volumen de equilibrio (V_0) en Å³/átomo, el módulo de volumen (B_0) en GPa. Se indican además, resultados experimentales [17] y [45], y teóricos reportados por An *et al.* [24] y Chen *et al.* [109] utilizando el método PAW y aproximación GGA, y por Ghosh *et al.* [21] utilizando el método USPP y GGA.

Fase	S.P.	V_0	a, b, c α, β, γ	B_0	B'_0	Ref.
Estable						
Cu₄Sn	cF16	14.726	6.176	99.6	5.7	[45]
		14.312	6.118			
Cu₁₀Sn₃	hP26	14.506	7.386, 7.983	109.4	4.2	[45]
		14.074	7.330, 7.864			
Cu₃Sn	oP8	14.701	5.559, 4.329, 4.887	104.2	5.5	[24] [45]
		13.590	5.464, 4.256, 4.675	132.2		
		14.052	5.490, 4.320, 4.740			
Cu₃Sn	oP80	14.683	5.550, 48.835, 4.334	101.8	5.5	[109] [45]
		14.607	5.516, 48.790, 4.342	133.4		
		14.266	5.529, 47.750, 4.323			
Cu₅Sn_{4-η1}	mP36	18.220	10.044, 7.403, 9.992	81.7	5.4	[21] [17]
			61.99°			
		18.282	10.057, 7.416, 10.001	81.7	5.0	
		17.309	61.89° 9.830, 7.270, 9.830			
Cu₅Sn_{4-η2}	mC54	18.239	12.859, 7.430, 10.309	81.1	5.0	[21] [21] [17]
			89.60°			
		18.323	12.914, 7.420, 10.325	81.5	5.0	
		17.303	89.60° 12.600, 7.270, 10.200	84.6		
Cu₆Sn_{5-η}	mC44	18.428	11.134, 7.375, 9.989	80.9	5.1	[21] [17]
			98.71°			
		18.512	11.138, 7.403, 9.995	79.6	5.0	
		17.777	98.65° 11.036, 7.288, 9.841	84.4 ^b		
Tipo-B8 ideal (no estable)	hP6	16.366	4.516, 5.558	87.9	5.3	[21]
		16.352	4.523, 5.543	88.0	4.9	
	hP4	19.335	4.189, 5.090	75.1	4.6	[21]
		19.350	4.190, 5.092	76.5	5.1	
CuSn₂	hP6	23.413	4.482, 8.076	50.2	3.4	[21]
		23.406	4.479, 8.089	49.4	4.9	

Los parámetros de red calculados en la aproximación PAW-GGA para los compuestos de Cu-In se desvían positivamente de los resultados experimentales en menos de 1.5%. Similar nivel de acuerdo se encuentra al comparar los resultados obtenidos con el método FP-LAPW. Los valores LDA son inferiores a los experimentales en menos de 3%. Con referencia al sistema Cu-Sn, los valores de los parámetros de red obtenidos en la aproximación GGA se encuentran en un margen de error inferior al 3% para los intermetálicos ξ -Cu₁₀Sn₃, ε -Cu₃Sn, η' -Cu₆Sn₅, η_1 -Cu₅Sn₄ y η_2 -Cu₅Sn₄ (tabla 4.3). Los parámetros de red de la superestructura ε -Cu₃Sn (oP80) presentan un margen de error del 1% respecto al calculado por Chen *et al.* [109] utilizando un cálculo *ab initio* similar, pero considerando un funcional GGA diferente. Discrepancias mayores se encontraron al comparar los presentes parámetros de red de la estructura (oP8) con los valores *ab initio* USPP obtenidos por An *et al.* [24], utilizando el mismo funcional de intercambio y correlación PW91 considerado en este trabajo, aunque con una energía corte superior y un menor número de puntos k (hasta 80). Nuestros valores para el módulo de compresión B_0 del compuesto ε -Cu₃Sn tanto en la estructura (oP8) y la (oP80) son aproximadamente de un 30% inferiores al valor correspondiente del compuesto policristalino obtenido a partir de las constantes elásticas individuales de cristal, reportados por An *et al.* [24] y Chen *et al.* [109]. Para las fases η , los presentes parámetros de red, así como valores de B_0 y B'_0 concuerdan muy bien con los correspondientes resultados *ab initio* reportados por Ghosh y Asta [21].

En las tablas A1 y A2 (ver apéndice A) se presentan las coordenadas internas atómicas optimizadas de los sistemas Cu-In y Cu-Sn, respectivamente. En general se puede observar que los resultados obtenidos presentan un buen acuerdo con los resultados experimentales. Explícitamente, en la tabla 4.4 reproducimos la información experimental original del compuesto Cu₁₁In₉; las coordenadas reales aquí reportadas rompen la simetría original como consecuencia de la ocupación de los sitios atómicos M:2d. En el cálculo, dada la imposibilidad de ocuparlas en forma aleatoria con 50% de Cu y 50% de In, como indican los experimentos, estos sitios fueron ocupados uno con átomos de Cu y el otro con átomos de In. La diferencia en las relajaciones que tienen lugar por estas posiciones atómicas así divididas es muy pequeña. Estrictamente hablando, el grupo puntual de simetría del compuesto modelado es P2/m, mientras que el experimental es el C2/m.

En la figura 4.5 representamos gráficamente, utilizando símbolos llenos, los resultados aquí obtenidos para los volúmenes de equilibrio y módulos de compresión en las aproximaciones PAW-GGA y PAW-LDA. Los triángulos vacíos se

utilizan para representar los resultados calculados en la Ref. [21], las cruces representan los valores experimentales y las líneas de puntos son sólo para guiar el ojo.

Tabla 4.4. Coordenadas internas del compuesto Cu₁₁In₉ obtenidos en nuestros cálculos *ab initio* y de datos experimentales [45].

Fase	Coordenadas Internas					
	Calculado			Experimental		
	S.P.	Sitio	(x,y,z)	S.P.	Sitio	(x,y,z)
Cu ₁₁ In ₉ mP20		In1:2m	0.13958, 0.00000, 0.16588	mC20	In1:4i	0.1494, 0.0000, 0.1543
		In2:2n	0.65885, 0.50000, 0.14381			
		In3:2m	0.37533, 0.00000, 0.23792		In2:4i	0.3825, 0.0000, 0.2457
		In4:2n	0.88780, 0.50000, 0.25193			
		Cu1:1a	0.00000, 0.00000, 0.00000		Cu1:2a	0.0000, 0.0000, 0.0000
		Cu2:1e	0.50000, 0.50000, 0.00000			
		Cu3:2m	0.24987, 0.00000, 0.72139		Cu2:4i	0.2553, 0.0000, 0.7138
		Cu4:2n	0.76321, 0.50000, 0.71001			
		Cu5:2m	0.11458, 0.00000, 0.54408		Cu3:4i	0.1138, 0.0000, 0.5477
		Cu6:2n	0.61970, 0.50000, 0.55281			
		Cu7:1f	0.00000, 0.50000, 0.50000		M:2d	0.0000, 0.5000, 0.5000
		In5:1g	0.50000, 0.00000, 0.50000			

Las comparaciones con los resultados experimentales en figura 4.5 señalan que los cálculos actuales GGA sobreestiman sistemáticamente los valores de V_0 para los compuestos estables de Cu-In y Cu-Sn, tal como se encuentra en otros sistemas (véase, por ejemplo, Refs. [110] y [111]). Los valores de V_0 calculados en LDA para las mismas fases son más pequeños que los experimentales con una discrepancia mayor. Un comportamiento similar ha sido ya reportado para FIs en Cu-Sn [21] y también en otros sistemas intermetálicos afines [63]. No se realizaron cálculos LDA en el presente trabajo para los compuestos de Cu-Sn. En este caso comparamos con los resultados obtenidos por Ghosh y Asta [21] para algunas de las FIs incluidas en la figura 4.5b. Estos indican que la relación entre valores GGA y LDA para V_0 de las fases del sistema Cu-Sn es análoga a la encontrada por nosotros para los compuestos de Cu-In.

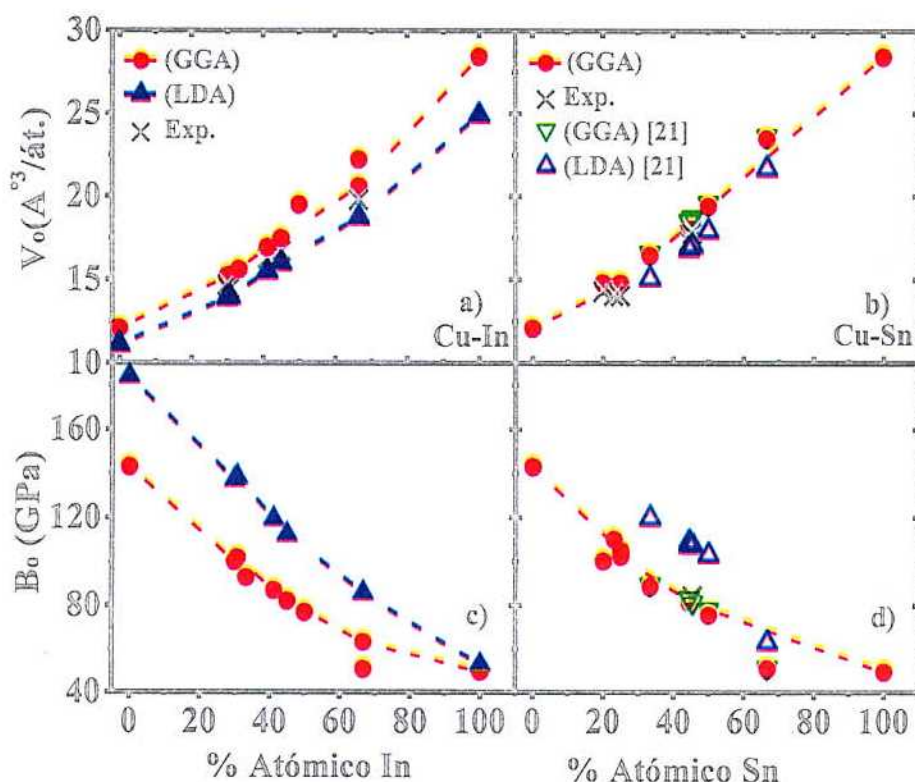


Figura 4.5 Propiedades termofísicas de las FIs de Cu-In y Cu-Sn en función del atómico de In y Sn: a) y b) volumen equilibrio por átomo (V_0); c) y d) módulo de compresión (B_0). Los símbolos llenos corresponden a los valores calculados en este trabajo (método PAW); triángulos vacíos a resultados GGA y LDA de la Ref. [21], las cruces corresponden a valores experimentales [12, 14, 17 y 45].

La mayoría de los valores de B_0 para los compuestos de Cu-In (figura 4.5c) y Cu-Sn (figura 4.5d) indican una variación suave con la composición. Los pocos valores que se desvían negativamente de las tendencias generales corresponden a los intermetálicos del tipo B8 ideales: Cu_2In , CuIn_2 , Cu_2Sn y CuSn_2 estudiados aquí y en [21], y la fase $\gamma\text{-Cu}_4\text{Sn}$ que es estable sólo a altas temperaturas en el diagrama de fases de Cu-Sn. Anticipando los resultados de la sección 4.5, notamos que nuestros cálculos predicen que estos cinco compuestos resultan inestables a 0 K con respecto a los elementos constitutivos.

Por último, los resultados *ab initio* representados en la figura 4.5 indican que tanto V_0 como B_0 se desvían negativamente de los valores que resultan de una interpolación lineal entre los correspondientes valores de los elementos puros. Se ha observado que para V_0 (o B_0) una desviación negativa de la linealidad en la dependencia con la composición no implica necesariamente una desviación positiva en B_0 (o V_0) [63], como se espera en general. Nuestros resultados aquí presentados apoyan esta observación.

4.3.3 Propiedades estructurales y cohesivas de compuestos intermetálicos de los sistemas Ni-In y Ni-Sn.

Los resultados acerca de propiedades estructurales y cohesivas de los compuestos intermetálicos de Ni-In y Ni-Sn estudiados en la presente tesis se resumen en las tablas 4.5 y 4.6, respectivamente. En las Tablas B1 y B2 (ver Apéndice B) se indican los valores obtenidos para las coordenadas internas relajadas de las celdas unidad de los compuestos estudiados.

En la mayoría de los casos encontramos que los valores de los parámetros de red obtenidos mediante la aproximación GGA, se desvían positivamente de los experimentales, con una diferencia inferior al 3%. También se observaron algunas desviaciones negativas que son más pequeñas en magnitud. Los correspondientes valores en LDA son más pequeños que los experimentales en menos de 3.5%. En cuanto a B_0 y B'_0 , sólo es posible comparar con los experimentos en el caso del compuesto NiIn (hP6). En este caso, la aproximación LDA conduce a desviaciones de 14% y 27%, respectivamente, mientras que las diferencias GGA son aproximadamente 3 veces más grandes. Cálculos similares en GGA [54] dan desviaciones comparables para B_0 . Para ciertos compuestos de Ni-In hemos podido considerar además el método FP-LAPW; observamos en general, que las diferencias típicas entre los resultados PAW y FP-LAPW para B_0 , tanto en LDA como GGA, son inferiores al 2%, a excepción de Ni₂In (hP6) donde la diferencia asciende a 6%.

Tabla 4.5 Propiedades estructurales y elásticas para FIs de Ni-In a 0 K. Los parámetros de red se dan en Å, el volumen de equilibrio (V_0) en Å³/átomo, el módulo de compresión (B_0) en GPa.

Fase	S.P.	V_0	a, b, c α, β, γ	B_0	B'_0	Aprox.	Ref.
Estable							
Ni₃In	hP8	13.188	5.367, 4.229	149.6	6.6	GGA	
		13.128	5.357, 4.227	148.9	4.9		
		13.154	5.314, 4.303	156.0			[49]
		12.130	5.216, 4.119	191.4	6.6	LDA	
		12.060	5.207, 4.109	192.7	5.4		
		13.031	5.332, 4.234				[45]

Ni₃In	cP4	13.152	3.747	151.1	6.6	GGA	
		13.107	3.743	152.4	5.0		
		12.075	3.642	193.6	7.2	LDA	
		12.052	3.640	197.1	4.8		
		13.182	3.750				[45]
Ni₇In₃	aP40	13.826	11.147, 11.129, 6.600, 126.37°, 61.35°, 119.47°	138.3	6.6	GGA	
		12.718	10.847, 10.838, 6.415, 126.45°, 61.58°, 118.89°	173.6	5.4	LDA	
			11.098, 11.097, 6.572 126.59°, 61.15°, 119.58°				[47,48]
Ni₂In	hP6	14.158	4.314, 5.271	143.6	6.1	GGA	
		14.18	4.317, 5.273	135.9	2.9		
		13.56	4.265, 5.163				[45]
		12.967	4.193, 5.110	171.9	6.5	LDA	
		12.980	4.196, 5.107	174.4	5.0		
Ni₅In₃	mC32	14.793	12.549, 7.207, 6.658, 51.83°	124.3	7.3	GGA	
		13.63	12.207, 7.015, 6.479 51.80°	162.0	4.8	LDA	
Ni₁₃In₉	mC44	15.081	14.866, 8.463, 9.102 35.58°	131.4	5.0	GGA	
		14.400	14.646, 8.329, 8.977 35.35°				[45]
		13.839	14.448, 8.220, 8.860 35.36°	157.4	5.6	LDA	
NiIn	hP6	17.635	5.282, 4.379	99.5	7.7	GGA	
		17.571	5.274, 4.376	107	4.7		
		17.683	5.287, 4.383	102			[54]
		17.267	5.244, 4.350	153	4.0		[54]

Ni ₂ In ₃	hP5	16.230	5.139, 4.257	131.9	5.1	LDA	
		16.192	5.130, 4.267	132.1	5.1		
		18.278	4.443, 5.345	94.5	5.8	GGA	
		18.721	4.453, 5.321	93.2	5.1		
		17.354	4.390, 5.200				
		16.786	4.314, 5.207	121.2	6.0	LDA	
		16.708	4.306, 5.203	123.1	5.5		
Ni ₃ In ₇	cI40	20.090	9.297	77.1	6.7	GGA	
		19.343	9.180				
		18.377	9.025	102.0	6.1	LDA	

[45]

[45]

Nota: la primera línea de resultados en negrita de cada compuesto y en cada aproximación corresponde a resultados obtenidos con el método PAW, la segunda línea a FP-LAPW.

Tabla 4.6 Propiedades estructurales y elásticas para FIs de Ni-Sn a 0 K. Los parámetros de red se dan en Å, el volumen de equilibrio (V_0) en Å³/átomo, el módulo de compresión (B_0) en GPa.

Fase	S.P.	V_0	a, b, c α, β, γ	B_0	B_0'	Aprox.	Ref.
Estable							
Ni ₃ Sn	hP8	13.021	5.317, 4.255	166.7	6.3	GGA	
		13.106	5.326, 4.268	162.0	5.1		
		12.065	5.181, 4.153	209.4	5.7	LDA	
		12.104	5.207, 4.109	204.8	4.8		
		12.890	5.295, 4.247				
Ni ₃ Sn	cF16	13.082	5.938	162.0	6.0	GGA	
		13.179	5.952	161.2	5.2		
		12.108	5.786	204.1	6.0	LDA	
		12.170	5.7961	203.6	4.7		
		13.379	5.982				

[63]

[63]

[112]

[63]

[63]

[45]

Ni₃Sn₂	oP20	15.381	7.164, 5.228, 8.213	132.1	5.7	GGA	
		15.473	7.185, 5.234, 8.226	128.1	4.9		[63]
		14.217	6.985, 5.094, 7.991	164.2	4.4	LDA	
		14.294	7.002, 5.100, 8.004	161.5	4.9		[63]
		15.091	7.125, 5.195, 8.154				[113]
Ni₃Sn₄	mC14	18.304	12.312, 4.087, 5.266 105.4°	101.8	3.0	GGA	
		18.460	12.324, 4.110, 5.284 105.1°	128.1	5.0		[63]
		18.096	12.214, 4.060, 5.291 105.0°				[45]
		16.971	12.024, 3.988, 5.131 105.1°	127.5	5.7	LDA	
		17.032	12.013, 4.000, 5.145 105.3°	123.0	4.9		[63]
Metastable							
Ni₃Sn	cP4	13.030	3.735	163.6	5.8	GGA	
		13.120	3.744	163.4	4.9		[63]
		12.055	3.640	208.5	6.4	LDA	
		12.116	3.646	204.5	4.7		[63]
		13.057	3.738				[45]
NiSn₄	oC20	23.432	6.341, 6.383, 11.579	57.5	6.4	GGA	
		23.558	6.346, 6.369, 11.660	55.5	4.7		[63]
		23.392	6.397, 6.426, 11.381				[60]
		21.577	6.177, 6.218, 11.236	73.7	6.6	LDA	
		21.623	6.171, 6.199, 11.296	7.3	5.4		[63]

En la figura 4.6 se comparan los resultados GGA (círculos) con los LDA (triángulos) para los valores de V_0 y B_0 de los compuestos de Ni-In (4.6a y c) y Ni-Sn (4.6b y d), y con datos experimentales disponibles para V_0 (cruces). Las líneas de trazos

son sólo para guiar el ojo. Para los compuestos de Ni-Sn se comparan además en la figura 4.7 nuestros valores para V_0 y B_0 con los obtenidos por Ghosh [63] utilizando USPP. Nuestros valores para V_0 se representan en las figuras 4.7a y b; con círculos llenos para GGA y cuadrados llenos para LDA. Los correspondientes resultados para B_0 se indican en las figuras 4.7c y d; en la aproximación GGA (círculos llenos), LDA (cuadrados llenos); y resultados experimentales (cruces) [45].

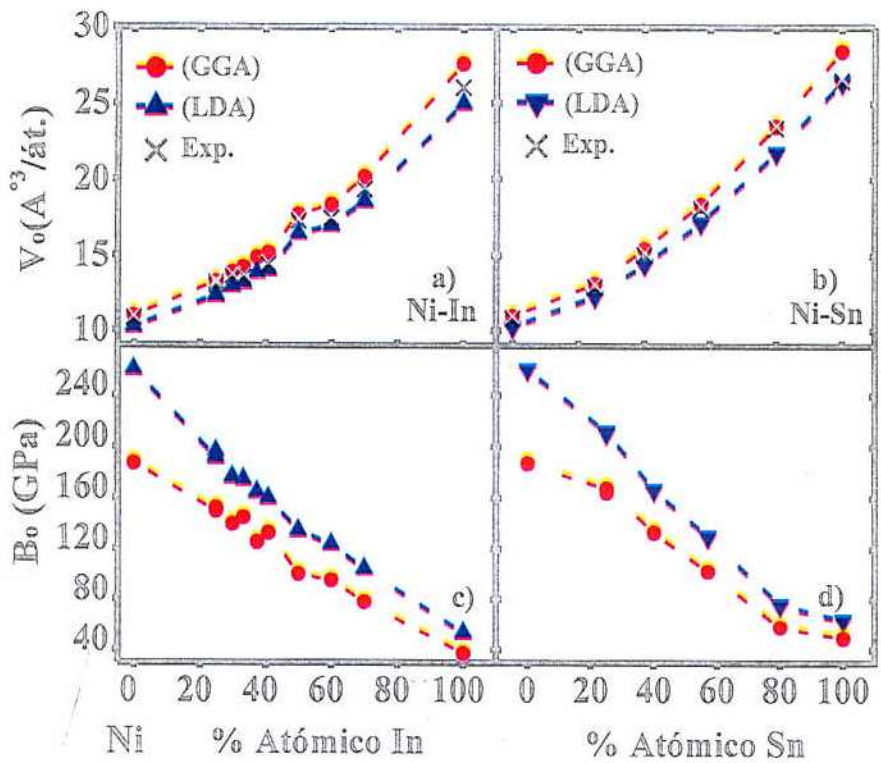


Figura 4.6 Propiedades termofísicas de las FIS Ni-In y Ni-Sn calculadas en el presente trabajo en función del porcentaje atómico de In y Sn: en a y b) se representa el volumen (V_0) por átomo; en c) y d) módulo de compresibilidad (B_0). Símbolos llenos corresponden a los valores calculados en este trabajo usando GGA (círculos rojos) y LDA (triángulos azules). Las cruces corresponden a los valores experimentales [45] y [48]. Las líneas de trazos son sólo para guiar el ojo.

De acuerdo con la figura 4.6, los cálculos GGA sobrestiman ligeramente V_0 para la mayoría de los compuestos estables de Ni-In y Ni-Sn, tal como se encuentra en otros sistemas (véase, *por ejemplo*, Refs. [110] y [111]), mientras que los valores calculados por LDA son sistemáticamente inferiores a los experimentales con una desviación más importante. Un comportamiento similar se observa en nuestros resultados para los sistemas Cu-In y Cu-Sn (ver sección 4.3.2), y los de otros autores para Cu-Sn [21] y Ni-Sn [63]. También de acuerdo con las tendencias esperadas, los valores teóricos para B_0 de los compuestos Ni-In (figura 4.6c) y Ni-Sn (figura 4.6d) son inferiores en GGA con respecto a LDA. Tendencias similares se

obtienen para los resultados de V_0 reportados por Ghosh [63] para Ni-Sn al comparar con los experimentos (ver figura 4.7).

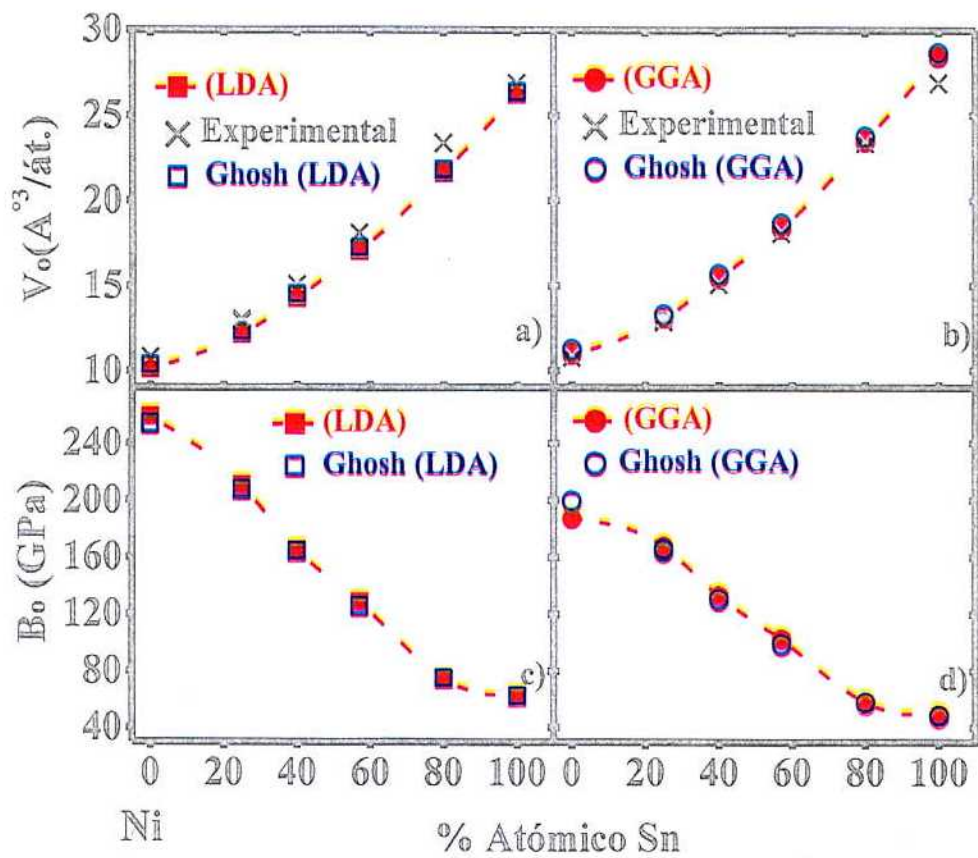


Figura 4.7 Propiedades termofísicas de las FIs de Ni-Sn calculadas en el presente trabajo en función del porcentaje atómico de Sn. Se compara con los resultados *ab initio* USPP de Ghosh [63]: (a y b) volumen por átomo (V_0); (c y d) módulo de compresibilidad (B_0). Los símbolos rojos llenos corresponden a los valores calculados en este trabajo usando GGA (círculos) y LDA (cuadrados). Los símbolos azules vacíos corresponden a los valores USPP calculados en la Ref. [63] y las cruces corresponden a los valores experimentales [45]. Las líneas de trazos son sólo guías para el ojo.

Para los compuestos de Ni-In y Ni-Sn nuestros resultados indican una suave variación de V_0 y B_0 con el porcentaje. En particular, los valores *ab initio* calculados para V_0 se desvían negativamente con respecto a la interpolación lineal entre los resultados correspondientes a los elementos puros. Para B_0 , desviaciones negativas son sugeridas por los resultados LDA, mientras que los valores GGA muestran desviaciones pequeñas de ambos signos. Los presentes resultados apoyan la observación de que una desviación negativa de la linealidad en la dependencia con la composición en V_0 (ó B_0) no implica necesariamente una desviación positiva en B_0 (ó V_0), como es en general esperado [63].

4.4 Propiedades electrónicas.

Sistemas Cu-In y Cu-Sn: En la figura 4.8 graficamos las DOS electrónicas para las fases Cu_7In_3 , $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ y CuIn_2 del sistema Cu-In, y en la figura 4.9 para los compuestos $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$, Cu_3Sn y Cu_6Sn_5 del sistema Cu-Sn. Incluimos las DOS parciales correspondientes a los electrones s, p y d del Cu, y la de los electrones s y p de In y Sn.

Las DOS (dadas en estados $\text{eV}^{-1} \text{ átomo}^{-1}$) adoptan un valor relativamente bajo en el nivel de Fermi pero en todos los casos con estados disponibles por encima de este nivel de energía, lo cual indica un comportamiento metálico. Esta contribución a la DOS aumenta ligeramente con el contenido de In y Sn para los compuestos de Cu-In y Cu-Sn, respectivamente. En todos los casos, las DOS presentan características similares. La contribución más importante a la cohesión está dada por una banda completamente ocupada que se extiende de -5 hasta -2.5 eV aproximadamente por debajo del nivel de Fermi. Se define principalmente por la contribución de los estados d del Cu, con contribuciones adicionales de menor importancia de los estados s y p de In (o Sn) en los compuestos de Cu-In (o Cu-Sn).

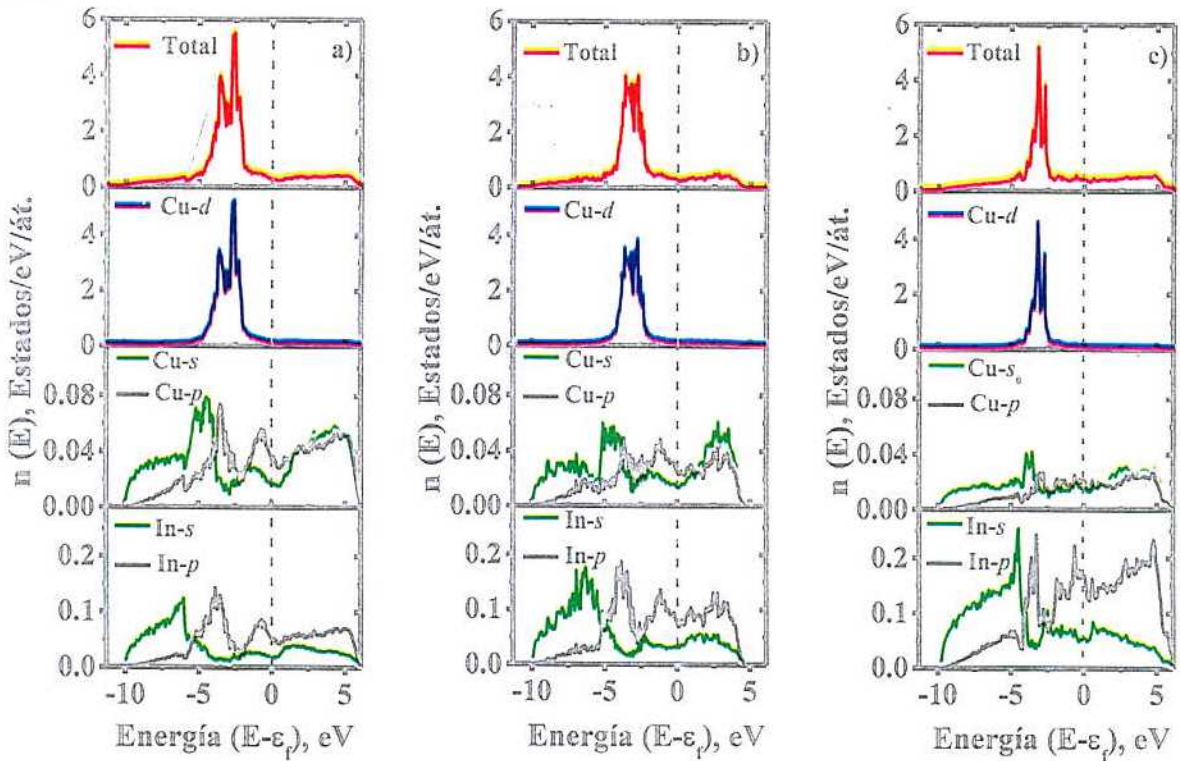


Figura 4.8 Densidades de estado electrónicas totales y parciales para los compuestos de Cu-In: a) $\delta\text{-Cu}_7\text{In}_3$ (aP40), b) $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ (mC20) y c) CuIn_2 (tI12). El origen de la escala de energía corresponde al nivel de Fermi.

El principal mecanismo de unión en estos sistemas proviene de la interacción entre los átomos de los metales de transición vecinos más cercanos; un comportamiento similar ha sido encontrado por Ghosh [63] en Ni-Sn, y en otros sistemas relacionados, como el Cu-Al [114]. Se puede observar también que con el aumento del contenido de In y Sn el ancho de la banda principal se reduce, lo que es un efecto combinado de la reducción en el número de primeros vecinos Cu-Cu (NPV) y los cambios en la distancia de primeros vecinos Cu-Cu (DPV), como se muestra en la tabla 4.7. Estos valores se pueden comparar con dos distancias características en la red fcc de Cu, a saber, la distancia de primeros vecinos: 2.57 Å, y la distancia media entre el primeros y segundos vecinos ($\approx 3\text{Å}$).

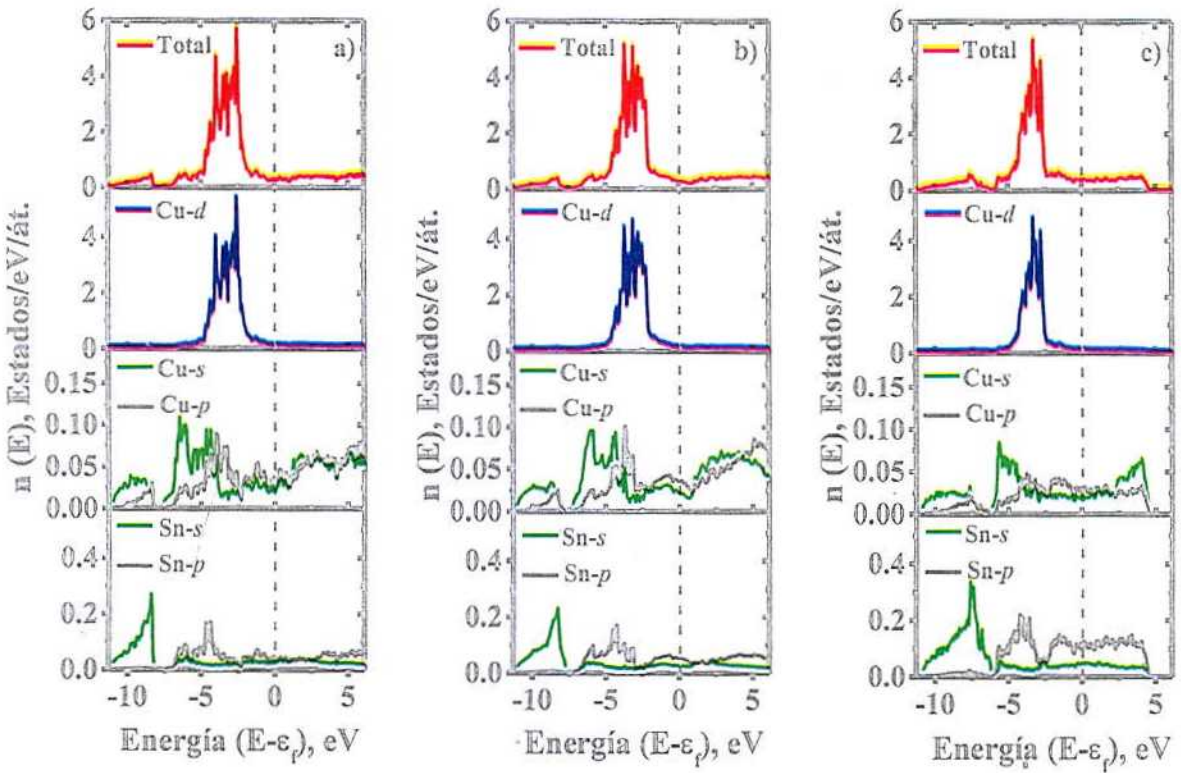


Figura 4.9 Densidades de estado electrónicas totales y parciales para los compuestos de Cu-Sn: a) ξ -Cu₁₀Sn₃ (hP26), b) ϵ -Cu₃Sn (oP8) y c) η' -Cu₆Sn₅ (mC44). El origen de la escala de energía corresponde al nivel de Fermi.

Para el sistema Cu-In, y energías entre -10 y -6 eV aproximadamente, la DOS tiene carácter de electrón libre, determinado principalmente por las contribuciones solapadas de los estados Cu-4s e In-5s, que para las energías más bajas presenta una forma típica proporcional a la raíz cuadrada de la energía. En toda la gama de energías trazadas, hay superposición de los electrones 3d, 4s y 4p del Cu. Sin embargo, la contribución relativa de los electrones 4s y 4p del Cu es menor y se reduce a medida que aumenta el contenido In. La contribución de los estados In-

5p es relevante a altas energías (aproximadamente por encima de los -6 eV para Cu₇In₃, y desplazándose hacia energías más altas al aumentar del contenido In), y tornándose cada vez más importante en la región en la que los estados In-5s reducen su contribución. Existe una superposición entre los estados In-5p y Cu-3d indicando efectos de hibridización entre estos estados electrónicos de los enlaces Cu-In. La banda principal se desplaza ligeramente hacia energías más bajas con el aumento del contenido de In.

Tabla 4.7 Número promedio de primeros vecinos (NPV) Cu-Cu y distancias de primeros vecinos promedio (DPV) (en Å) (Cu-Cu, Cu-X y X-X, X = In, Sn) para compuestos seleccionados de Cu-In y Cu-Sn.

	S.P	NPV (Cu-Cu)	DPV(Cu-Cu)	DPV(Cu-X)	DPV(X-X)
Cu-In					
Cu ₇ In ₃	aP40	7.14	2.68	2.82	3.56
Cu ₁₁ In ₉	mC20	4.91	2.75	2.80	3.16
CuIn ₂	tI12	2	2.72	2.86	3.42
Cu-Sn					
Cu ₁₀ Sn ₃	hP26	7.8	2.67	2.82	
Cu ₃ Sn	oP8	8	2.73	2.78	
Cu ₆ Sn ₅₋₇	mC44	3.2	2.65	2.78	3.38

Características similares se encuentran para las DOS de los compuestos de Cu-Sn (figura 4.9). Sin embargo, las DOS son más estructuradas, presentando más picos de resonancia en la banda principal, en comparación con las DOS de los compuestos de Cu-In. La contribución de los orbitales s y p del Cu, así como la de los estados s y p del Sn se desplazan hacia a energías más bajas. Puesto que los efectos de hibridización entre los estados de Sn-5p y Cu-3d contribuyen al mecanismo de unión, el hecho de que el Sn tiene un electrón p más en su configuración electrónica atómica con respecto al In, podría explicar por qué, en principio, la cohesión es siempre más fuerte para los compuestos de Cu-Sn que para los Cu-In. Esta tendencia también se observa en los compuestos de Ni-Sn con respecto a los de Ni-In, como se verá a continuación.

Sistemas Ni-In y Ni-Sn: En esta sección analizamos también las propiedades electrónicas y magnéticas de algunas FIs seleccionadas de los sistemas Ni-In y Ni-Sn. En particular, nos centramos en los cambios de la DOS electrónica al variar el contenido In (o Sn). En la figura 4.10 trazamos las DOS calculadas en la aproximación GGA para fases Ni_3In (hP8), NiIn (hP6) y Ni_3In_7 (cI40) del sistema Ni-In, y en la figura 4.11 los resultados correspondientes para las fases Ni_3Sn (hP8), Ni_3Sn_2 (oP20) y NiSn_4 (oC20) del sistema de Ni-Sn. Las DOS parciales de los electrones Ni-4s y Ni-3d, así como para los In/Sn-5s y In/Sn-5p también se representan en dicha figura.

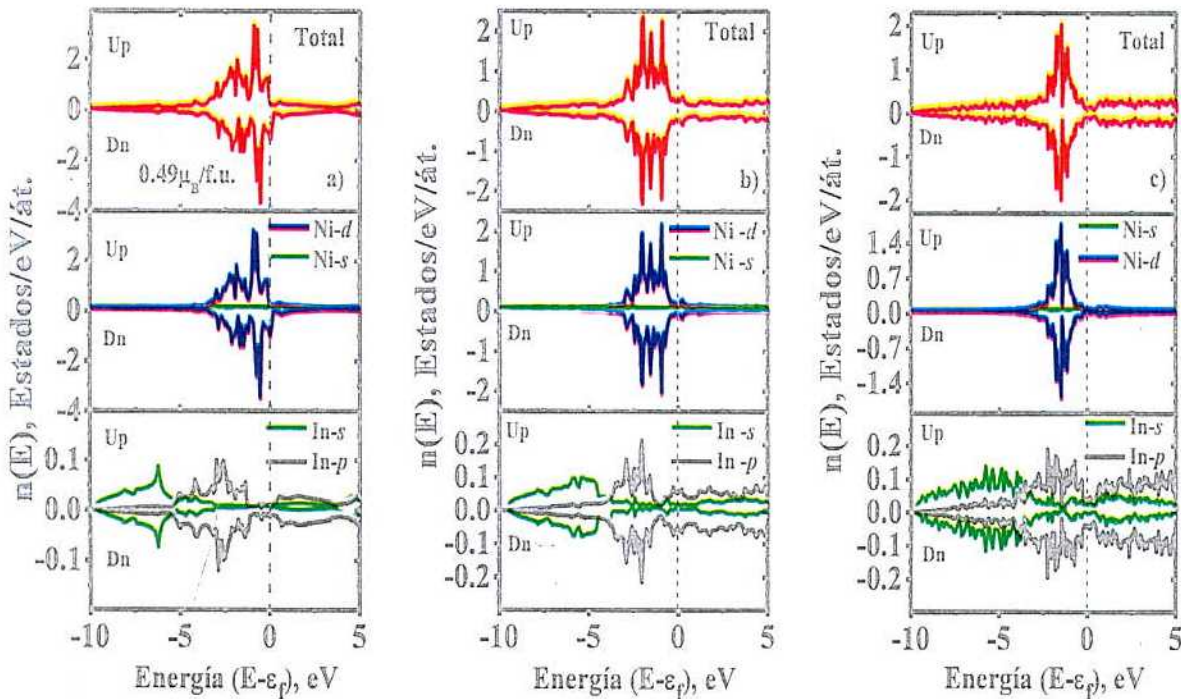


Figura 4.10 DOS electrónicos totales y parciales de los compuestos de Ni-In: a) Ni_3In -hP8, b) NiIn (hP6) y c) Ni_3In_7 (cI40). La DOS parcial de los electrones 4s y 3d del Ni, así como los 5s y 5p del In, también se representan. El origen de la escala de energía corresponde al nivel de Fermi.

En primer lugar, se discuten algunas de las características comunes y las diferencias entre las DOS de las FIs de Ni-In y Ni-Sn tratados aquí, que implican no sólo cambios en la composición de In/Sn, sino también en las estructuras. Por lo tanto, los cambios en la composición y estructurales afectan en el comportamiento de la DOS. La DOS está dominada por la contribución de la banda 3d del Ni que se extiende desde 3 eV por debajo del nivel de Fermi y hasta justamente el nivel de Fermi. Para los compuestos con mayor contenido de In/Sn las bandas Ni-3d son ligeramente más estrechas y se desplazan hacia energías más bajas con respecto al nivel de Fermi, en comparación con los compuestos con menor contenido de In/Sn. Existe mezcla de la banda de Ni-3d con la banda In/Sn-5p, más ancha y del

tipo de electrón libre, y con una menor contribución de los estados In/Sn-5s. A energías bajas dominan los electrones In/Sn-5s, con una contribución del tipo de electrones libres, que incrementa su contribución para los compuestos con mayor contenido de In/Sn. La DOS por átomo (dada en estados $\text{eV}^{-1} \text{ átomo}^{-1}$) en el nivel de Fermi es relativamente baja pero finita en todos los casos, lo que indica el carácter metálico de la cohesión en esta familia de compuestos. Por debajo de -3 eV aproximadamente la principal contribución a la DOS proviene principalmente de los estados dispersivos Ni-s e In/Sn-s/p. Por encima del nivel de Fermi, las bandas son extendidas y son el resultado de la hibridización entre los orbitales Ni-3d y de In/Sn-5p. Las contribuciones de los electrones Ni-4s y In/Sn-5s a la banda de conducción son despreciables.

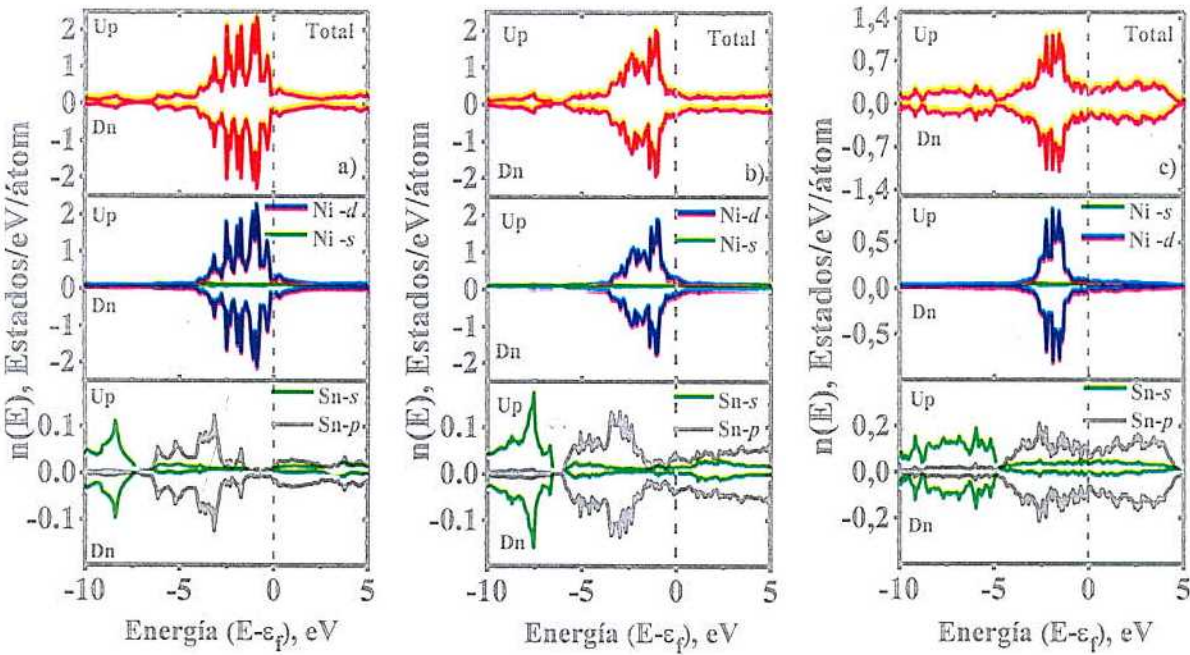


Figura 4.11 DOS electrónicos totales y parciales de los compuestos de Ni-Sn: a) Ni_3Sn -hP8, b) Ni_3Sn_2 -oP20 y c) NiSn_4 -oC20. La DOS parcial de los electrones 4s y 3d del Ni, así como los 5s y 5p del Sn, también se representan. El origen de la escala de energía corresponde al nivel de Fermi.

En segundo lugar, comparamos las propiedades electrónicas de los compuestos Ni_3In y Ni_3Sn que presentan una estructura de equilibrio común, la hP8 (figura 4.10a y 4.11a); *es decir*, dos compuestos con la misma fórmula y estructura (hP8). Se observa que el efecto de la hibridización de los estados Ni-3d y In/Sn-5p es más fuerte para la fase con Sn. Esto se relaciona con el hecho de que el Sn tiene un mayor número de electrones p (2) que In (1). A su vez, este efecto de hibridización más fuerte, y la unión más fuerte que este efecto produce, pueden estar correlacionados con el mayor valor predicho aquí para el módulo de compresión y la estabilidad termodinámica relativamente más alta (medida por la

magnitud de la energía de formación, ver la sección 4.5) del compuesto Ni_3Sn en comparación con Ni_3In . También se observa que la principal banda Ni-3d es más ancha para el compuesto Ni_3Sn que para el Ni_3In , lo que se correlaciona con las mayores distancias de primeros vecinos de este último, tal como se refleja en el volumen atómico más grande, a saber, $13.188 \text{ \AA}^3/\text{átomo}$ para Ni_3In en comparación con $13.021 \text{ \AA}^3/\text{átomo}$ para Ni_3Sn , valores obtenidos en la aproximación GGA. La DOS total en el nivel de Fermi para Ni_3Sn ($0.56 \text{ estados/eV/átomo}$) es inferior a la de Ni_3In ($1.37 \text{ eV/estados/átomo}$), un hecho que se correlaciona con el comportamiento paramagnético pronosticado para este compuesto, como se discute a continuación en términos del criterio Stoner. Hay que notar que el Ni_3In es el único entre todos los compuestos de Ni-In y Ni-Sn estudiados aquí, que muestra un momento magnético permanente de $0.49 \mu_B/\text{f.u.}$. Este resultado puede explicarse aplicando el criterio de Stoner para magnetismo itinerante y su extensión multibanda a compuestos [115] y [116]. Este enfoque ignora los efectos de momentos magnéticos localizados y momentos fluctuantes, que podrían también estar presentes en el sistema. De acuerdo con esta teoría la susceptibilidad magnética presenta una inestabilidad ferromagnética cuando: $N_t(E_F)I > 1$, donde $N_t(E_F)$ está dada por la DOS total en el nivel de Fermi por fórmula unidad del compuesto (f.u.) obtenida mediante un cálculo no-magnético, e I es el parámetro Stoner para el compuesto, dado por:

$$I = \sum_j n_j I_j, I_j = \sum_l [N_l(E_F)/N_t(E_F)]^2 J_l \quad \text{Ecu. 4.2}$$

donde $N_l(E_F)$ es la densidad de estados parcial l por átomo del tipo j en el nivel de Fermi, y J_l es la integral de intercambio para orbitales l , n_j es el número de átomos de tipo j en el compuesto (f.u.). Puesto que el magnetismo en los compuestos de Ni-In/Sn está dominado por los electrones 3d de Ni, sólo estos son considerados para evaluar el parámetro Stoner I . La integral de intercambio J_l para los electrones Ni-3d ha sido estimada en 0.503 eV [115] y como una primera aproximación se considera independiente de la estructura cristalina y del compuesto específico. En la tabla 4.8 se presentan los factores de Stoner calculados para los compuestos Ni_3In y Ni_3Sn en la estructura hP8. El factor de Stoner es mayor que uno para Ni_3In y menor que uno para Ni_3Sn . La inestabilidad ferromagnética predicha para el compuesto Ni_3In está relacionada con su mayor DOS en el nivel de Fermi. Para el resto de las FIs estudiadas aquí la DOS en el nivel de Fermi tiene un valor relativamente más bajo, lo cual es consistente con el hecho de que dichas fases resultan ser paramagnéticas.

Tabla 4.8 Densidad de estados total $N_t(E_F)$ (en unidades de estados/eV/f.u.) y parciales por sitio (en unidades de estados/eV/át.) en el nivel de Fermi para Ni_3In y Ni_3Sn , en las estructuras hP8. El parámetro de Stoner se denota por I (en eV). NM y FM denotan los estados no magnéticos y ferromagnéticos, respectivamente.

Fases	S.P.	$N_t(E_F)$	$N_{In,Sn}(E_F)$	$N_{Ni-d}(E_F)$	I (eV)	$N_t(E_F)I$
Ni_3In - NM	hP8	9.1765	0.1233	2.8513	0.146	1.337
FM-UP		0.6992	0.0605	0.1751		
FM-DN		4.7739	0.0993	1.4711		
Ni_3Sn -NM	hP8	2.2706	0.1520	0.6085	0.1084	0.246
FM-UP		1.1239	0.0722	0.2281		
FM-DN		1.1239	0.0722	0.2281		

4.5 Energía de formación de fases intermetálicas de (Cu,Ni)-(In,Sn)

Sistema Cu-In y Cu-Sn: La energía de formación (EF) calculada de los compuestos de Cu-In y Cu-Sn estudiados en el presente trabajo se comparan en las tablas 4.9 y 4.10 con información experimental y la de otros estudios teóricos. En la figura 4.12 se muestra la dependencia con la composición de los valores de EF para los sistemas Cu-In (figura 4.12a) y Cu-Sn (figura 4.12b). Los símbolos llenos corresponden a fases estables a bajas temperaturas ("BT") en el diagrama de fases; símbolos vacíos a fases estables sólo a altas temperaturas ("AT") y los símbolos semillenos a las estructuras del tipo "ideal" B8.

Tabla 4.9 Energías de formación (en kJ/mol-átomo) para FIs de Cu-In a 0 K obtenidas mediante cálculos *ab initio* (PAW), modelado CALPHAD y experimentos. Los estados de referencia son Cu-fcc y In-tI2.

Fases	S.P.	Energía de Formación			
		Cálculos <i>Ab initio</i>		Cálculo termodinámico tipo-CALPHAD	Experimental
Estable					
Cu ₇ In ₃	aP40	-1.179	GGA	-7.991 ^a	-8.620 ^b
		-3.758	LDA		
Cu ₉ In ₄	cP52	0.271	GGA	-5.542 ^c	-3.874 ^d

		-2.283	LDA	
Cu ₁₀ In ₇	mC68	-1.744	GGA	
		-4.648	LDA	
Cu ₁₁ In ₉	mC20	-0.825	GGA	-7.526 ^a
		-3.881	LDA	
CuIn ₂	tI12	-0.240	GGA	
		-2.701	LDA	

Ideal tipo-B8 (no-estables)

Cu ₂ In	hP6	7.631	GGA
CuIn	hP4	2.420	GGA
CuIn ₂	hP6	15.150	GGA

Hipotética

Cu ₄ In	cF16	3.835	GGA
Cu ₁₀ In ₃	hP26	0.353	GGA
Cu ₃ In	oP8	0.803	GGA
Cu ₃ In	oC80	1.004	GGA
Cu ₅ In ₄ -η ₁	mP36	-1.073	GGA
Cu ₅ In ₄ -η ₂	mC54	-0.921	GGA
Cu ₆ In ₅ -η	mC44	-0.778	GGA

^a Entalpía de formación a 298 K [117]

^b Entalpía de formación a 298 K [118]

^c Entalpía de formación a 941 K [117]

^d Entalpía de formación a 941 K [119]

Los compuestos de Cu-In que son estables a bajas temperaturas en el diagrama de fases del sistema Cu-In se predicen correctamente como termodinámicamente estables con respecto a los elementos de Cu e In (figura 4.12a). La EF calculada en la fase Cu₉In₄ es positiva. Este resultado también es compatible con el diagrama de fases [11], porque el compuesto Cu₉In₄ es estable sólo a altas temperaturas, es decir, se espera que su estabilidad termodinámica dependa de la contribución de la entropía a la energía libre de Gibbs. Los presentes resultados

también predicen que el CuIn₂ en la estructura tI12 es termodinámicamente estable con respecto a los elementos puros. Esta fase no está incluida como una fase estable en el diagrama de fases aceptado del Cu-In, aunque ha sido detectada en la interfaz de películas delgadas de Cu y In, así como en aleaciones de Cu-In a bajas temperaturas.

Tabla 4.10 Energías de formación (en kJ/mol-átomo) para FIs de Cu-Sn a 0 K obtenidas mediante cálculos *ab initio*, modelado CALPHAD y experimentos. Los estados de referencia son Cu-fcc y Sn-tI4.

Energía de Formación					
Fases	S.P.	Cálculo			
		Cálculo <i>Ab initio</i>		termodinámico tipo-CALPHAD	Experimental
Estable					
Cu ₄ Sn	cF16	5.796	GGA		
Cu ₁₀ Sn ₃	hP26	0.664	GGA	-6.655 ^a	
Cu ₃ Sn	oP8	-0.072	GGA	-8.194 ^a	-7.824 ^b
Cu ₃ Sn	oC80	0.073	GGA		
Cu ₅ Sn ₄ -η ₁	mP36	-2.962	GGA		
		-2.884 ^c	GGA		
		-3.666 ^c	LDA		
Cu ₅ Sn ₄ -η ₂	mC54	-2.611	GGA	-6.870 ^a	
		-2.595 ^c	GGA	-7.086 ^d	
		-3.271 ^c	LDA	7.444 ^e	
Cu ₆ Sn ₅ -η	mC44	-3.351	GGA	-7.130 ^a	-7.037 ^f
		-3.205 ^c	GGA	-7.346 ^d	
		-4.020 ^c	LDA	-7.748 ^e	
Ideal tipo-B8 (no estables)					
Cu ₂ Sn	hP6	13.960	GGA		
		14.472 ^c	GGA		

		16.752 ^c	LDA
CuSn	hP4	-4.715	GGA
		-4.485 ^c	GGA
		-5.458 ^c	LDA
CuSn ₂	hP6	15.016	GGA
		15.455 ^c	GGA
		19.804 ^c	LDA

Hipotética

Cu ₇ Sn ₃	aP40	2.426	GGA
Cu ₉ Sn ₄	cP52	5.712	GGA
Cu ₁₀ Sn ₇	mC68	3.853	GGA
Cu ₁₁ Sn ₉	mC20	5.288	GGA
CuSn ₂	tI12	1.895	GGA

^a [120]

^b Datos experimentales a 293 K [121]

^c Valores calculados mediante USPP [21]

^d [122]

^e [123]

^f [124]

Un nivel de acuerdo cualitativo similar con el diagrama de fases se obtiene para los compuestos de Cu-Sn (figura 4.12b): la EF calculada es negativa para las fases presentes a bajas temperaturas y para la fase Cu₅Sn₄, pero positiva para los compuestos de Cu₁₀Sn₃ y Cu₄Sn, que son estables a altas temperaturas. Para las dos formas estructurales de la fase ε-Cu₃Sn consideradas aquí, la estructura oP8 y la superestructura oP80, los presentes cálculos indican que el primero es relativamente más estable que el segundo por sólo 0.14 kJ/mol-átomo. Además, la superestructura oP80, que se espera sea la mejor descripción estructural de la fase, se prevé como termodinámicamente inestable aunque con una EF de 0.07 kJ/mol-átomo. Una posible explicación de este resultado inesperado es el papel que los sitios con ocupación parcial al azar podrían estar jugando en la estabilización de la fase real, un problema que no ha sido estudiado en el presente trabajo. De hecho, en nuestro cálculo *ab initio* se han considerado ocupaciones plenas de los sitios 4c-Sn, mientras que en sentido estricto los datos estructurales

disponibles sugieren ocupaciones parciales de 0.98% para Sn y 0.02% para Cu en los sitios 4c (j) con $j = 1-5$.

En acuerdo con el hecho de que las estructuras "ideales" B8 no son estables en los diagramas de fases de Cu-In y Cu-Sn los presentes cálculos dan valores positivos para la EF, es decir, estos compuestos se predicen como termodinámicamente inestables con respecto a los elementos constitutivos. La única excepción es la fase de CuSn "ideal", que, de hecho, presenta el valor de EF más bajo obtenido para el sistema Cu-Sn (figura 4.12b). Esta predicción se encuentra en muy buen acuerdo con los cálculos previos reportados por Ghosh y Asta [21].

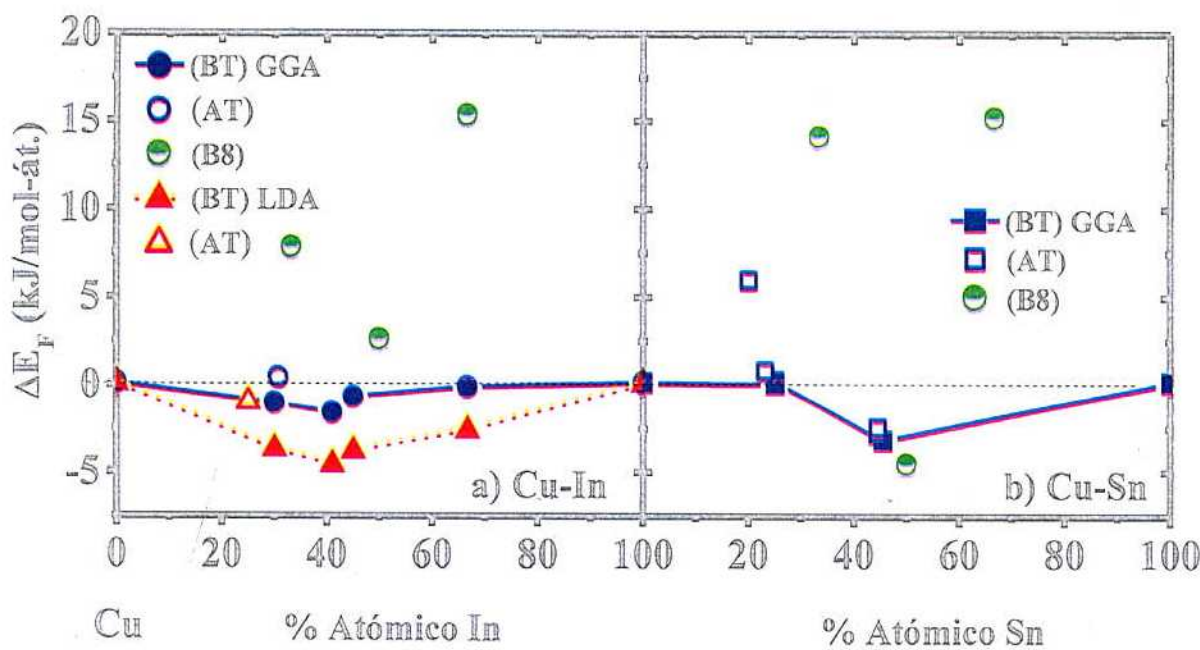


Figura 4.12 Energía de formación de los compuestos de Cu-In (a) y Cu-Sn (b) en función de la composición de In y Sn. Símbolos llenos corresponden a fases estables a bajas temperaturas (BT) en el diagrama de fases; símbolos vacíos a fases estables sólo a altas temperaturas (AT); en azul valores GGA y en rojo valores LDA. Los símbolos semillenos representan valores GGA de estructuras "ideales" tipo B8 en los sistemas Cu-In y Cu-Sn.

Un hallazgo clave de este trabajo es la existencia de diferencias positivas significativas entre las EF de los resultados *ab initio* y los datos experimentales (tablas 4.9 y 4.10). Una diferencia del orden de 4 kJ/mol-átomo entre lo calculado GGA y el dato experimental para la fase η' -Cu₆Sn₅ ha sido previamente informado por Ghosh y Asta [21]. En el presente trabajo tal discrepancia ha sido corroborada y, además, se han encontrado diferencias positivas comparables para las fases estables restantes del diagrama de fases de Cu-Sn. Por otra parte, puesto que los

datos calorimétricos citados se han utilizado como datos de entrada en los modelados CALPHAD, diferencias del mismo orden de magnitud se han establecido entre los valores GGA para los compuestos de Cu-Sn y los producidos por CALPHAD.

Ghosh y Asta [21] también encontraron que el acuerdo entre las EF teóricas y los datos experimentales para algunas FIs de Cu-Sn es mejor cuando se adopta la aproximación LDA, que no suele ser el caso habitual. En vista de este resultado, tanto cálculos GGA y LDA se realizaron para los compuestos de Cu-In, con los siguientes resultados. En GGA, diferencias positivas de hasta 7.4 kJ/mol se encuentran entre la EF calculada y las determinadas por calorimetría. Al adoptar la LDA la diferencia disminuye en aproximadamente 2.6 kJ/mol, lo que representa una reducción de 35-62% en la diferencia con los experimentos.

Se discuten diversos aspectos de los presentes hallazgos. Con respecto a los valores EF experimentales, hay que destacar que la base de datos actual para el sistema Cu-In incluye datos calorimétricos de altas temperaturas de diversas fuentes, principalmente para contenidos de In inferiores a 40%, aproximadamente. En particular, para las aleaciones entre $20 < \%In < 30$ los datos muestran discrepancias considerables, con una banda de dispersión experimental de aproximadamente 2 kJ/mol [125]. Por otra parte, los datos experimentales no permiten una prueba crítica de la ubicación del mínimo en la curva de EF versus composición. De acuerdo con la figura 4.12a, en ausencia de información sobre la EF para la verdadera fase η (es decir, no la "ideal"), el mínimo se coloca en la composición correspondiente a la del compuesto $Cu_{10}In_7$, tanto para los cálculos GGA y LDA.

En cuanto a las implicancias teóricas de los resultados actuales, cabe señalar que en el campo de la modelización CALPHAD de diagramas de fase; véase, por ejemplo, Refs. [126] y [127], se han realizado varios intentos en las últimas décadas para comprender el desacuerdo entre los resultados *ab initio* y las diferencias de energías estructurales entre las energías correspondientes de los elementos en diferentes fases, bcc y fcc (o hcp), problema conocido como estabilidades de redes ("lattice-stabilities") [127]. Por otra parte, se han informado escasas comparaciones entre las EF teóricas y experimentales (o generados CALPHAD) para este tipo de sistemas binarios; ver, por ejemplo, Refs. [21], [63] y [128]. Esta falta de información nos motiva a realizar varios intentos de obtener información adicional acerca de las diferencias observadas en los sistemas Cu-In y

Cu-Sn, mediante el uso de dos enfoques complementarios. El primer enfoque tiene por objeto la obtención y la comparación de los valores de EF *ab initio* y experimentales para compuestos estables en sistemas binarios estrechamente relacionados con el Cu-In y Cu-Sn, y para establecer tendencias a través de la Tabla Periódica. En particular, presentamos a continuación los resultados *ab initio* para las energías de formación de varios compuestos estables en los sistemas afines Ni-In y Ni-Sn. Estas EF también presentan diferencias sistemáticas con las experimentales, aunque son relativamente más pequeñas que las actuales.

Sistema Ni-In y Ni-Sn: A continuación, en las tablas 4.11 y 4.12 se presentan las EF correspondientes a las fases estables y metaestables de Ni-In y Ni-Sn estudiadas en la presente tesis, junto con información experimental y de modelados CALPHAD para su discusión y comparación. En la figura 4.13 se muestra la dependencia con la composición de la EF de los compuestos de Ni-In (figura 4.13a) y Ni-Sn (figura 4.13b), según lo presentes cálculos PAW-GGA (círculos rojos) y -LDA (círculos azules) a 0 K; se compara con datos experimentales disponibles (cruces) y con los valores obtenidos en los modelados CALPHAD (cuadrados llenos) a 298.15 K [65].

Tabla 4.11 Energías de formación (ΔE_f) (en kJ/mol-átomos) de las FIs de Ni-In obtenidas por cálculos *ab initio* a 0 K, modelados CALPHAD [65] y datos experimentales [129] a 298.15 K. Los estados de referencia son Ni (fcc) e In (tI2).

Fase Ni-In	S.P.	<i>Ab Initio</i> ΔE_f LDA	<i>Ab Initio</i> ΔE_f GGA	ΔE_f CALPHAD	ΔE_f Exp.
Estable					
Ni ₃ In	hP8	-11.702	-8.182	-13.116	-11.732
		-10.309	-6.326		
Ni ₃ In	cP4	-9.604	-5.921		
		-7.967	-4.180		
Ni ₇ In ₃	aP40	-14.450	-10.392	-16.381	-17.339
Ni ₂ In	hP6	-9.012	-4.703		
		-5.992	-1.438		
Ni ₅ In ₃	mC32	-17.961	-13.158	-19.157	
Ni ₁₃ In ₉	mC44	-18.816	-13.479		

NiIn	hP6	-25.224	-20.808	-25.531	-23.681
		-23.148	-17.512		
Ni ₂ In ₃	hP5	-24.426	-17.951	-25.603	-20.718
		-14.783	-15.438		
Ni ₃ In ₇	cI40	-20.689	-15.194	-19.751	-17.681

Nota: la primera línea de resultados *ab initio* de cada compuesto y en cada aproximación corresponde a resultados obtenidos con el método PAW, la segunda línea a FP-LAPW. En ambos casos los cálculos incluyen polarización de espín.

Tabla 4.12 Energías de formación (ΔE_f) (en kJ/mol-átomo) para FIs de Ni-Sn obtenidas por cálculos *ab initio* a 0 K, modelados CALPHAD y datos experimentales a 298.15 K. Los estados de referencia son Ni (fcc) y Sn (tI4).

Fase	S.P.	<i>Ab Initio</i> ΔE_F	<i>Ab Initio</i> ΔE_F	ΔE_F	ΔE_F
Ni-Sn		PAW-LDA	PAW-GGA	CALPHAD	Exp.
Estables					
Ni ₃ Sn	hP8	-24.157	-19.627	-26.882 ^b	-23.442 ^f
		-23.452 ^a	-18.052 ^a	-26.400 ^c	-24.400 ^e
Ni ₃ Sn	cF16	-19.119	-15.324	-21.745 ^b	-21.000 ^e
		-17.787 ^a	-13.253 ^a	-26.538 ^c	
Ni ₃ Sn ₂	oP20	-33.139	-27.781	-36.989 ^d	-38.570 ^g
		-31.758 ^a	-25.994 ^a		
Ni ₃ Sn ₄	mC14	-29.427	-24.857	-26.138 ^b	-25.784 ^e
		-28.155 ^a	-23.279 ^a	-25.409 ^c	-24.000 ⁱ
Metastables					
Ni ₃ Sn	cP4	-23.986	-19.679		
		-23.366 ^a	-18.206 ^a		
NiSn ₄	oC20	-13.985	-12.480		
		-13.460 ^a	-11.819 ^a		

^a *Ab initio* USPP Ref. [63]

^b Ref. [64]

^c Ref. [130]

^d Ref. [131]

^e Ref. [132]

^f Ref. [133]

^g Ref. [134]

^h Ref. [135]

ⁱ Ref. [121]

En acuerdo con el hecho de que las fases Ni_3In , Ni_2In , $\text{Ni}_{13}\text{In}_9$, NiIn , Ni_2In_3 y Ni_3In_7 son fases estables a bajas temperaturas en el diagrama de fases de equilibrio, en los cálculos se encuentra que son termodinámicamente estables con respecto a los elementos de Ni e In (figura 4.13a). Con respecto al compuesto Ni_3In y la estabilidad relativa entre las estructuras hP8 y cP4, encontramos que en los cálculos PAW GGA y LDA donde se permite relajar las coordenadas internas, la estructura hP8 es más estable que la cP4 por unos 2 kJ/mol aproximadamente. Este resultado concuerda con los experimentos y con los resultados *ab initio* basados en el método FP-LAPW. Cuando las coordenadas internas se fijan en las posiciones experimentales reportadas [45] encontramos, de acuerdo con la Ref. [50], que la estabilidad relativa se invierte, y la estructura cP4 se predice como más estable frente a la hP8, con una diferencia de energía de 0.8 kJ/mol. El presente estudio también indica que los compuestos Ni_7In_3 y Ni_5In_3 , que no están incluidos en el diagrama de fases aceptado del sistema Ni-In, pero que se han detectado alrededor del intervalo de composición del compuesto Ni_2In , son termodinámicamente estables con respecto a los elementos a 0 K. Nuestros cálculos indican además que las fases Ni_3Sn , Ni_3Sn_2 , Ni_3Sn_4 presentes a bajas temperaturas en el diagrama de fases de Ni-Sn, así como el compuesto metaestable NiSn_4 , resultan ser termodinámicamente estables (figura 4.13b).

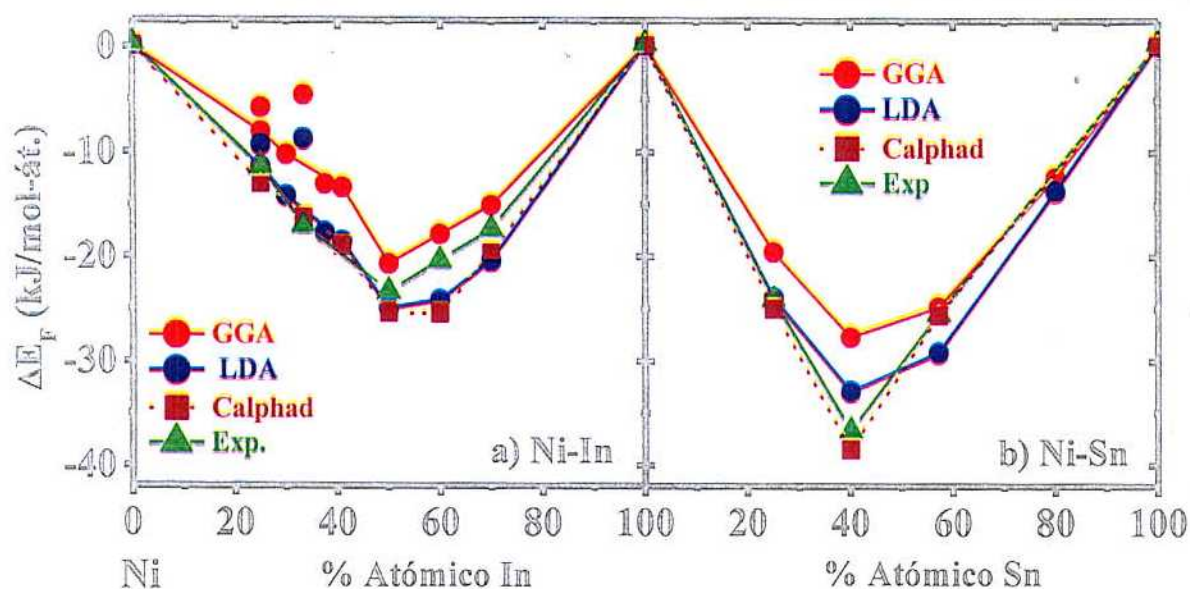


Figura 4.13 Dependencia con la composición de los elementos de la EF de compuestos estables y metaestables de Ni-In (a) y Ni-Sn (b) estudiados en el presente trabajo. Símbolos llenos corresponden a los valores PAW calculados usando GGA (círculos rojos) y LDA (círculos azules). Los cuadrados corresponden a los valores obtenidos en el modelado CALPHAD de Waldner e Ipsen para el sistema Ni-In [65] y el de Liu *et al.* para Ni-Sn [64]. Los triángulos representan los datos experimentales de las referencias enumeradas en la tabla 4.14 y tabla 4.15.

En contraste, con el acuerdo cualitativo satisfactorio sobre la sistemática de la ocurrencia de las fases, se encuentran diferencias cuantitativas entre las EF calculadas *ab initio* a 0 K y los valores experimentales a temperatura finita reportados para los sistemas Ni-In (figura 4.13a) y Ni-Sn (figura 4.13b). En particular, para los compuestos de Ni-In, la aproximación GGA conduce a diferencias positivas entre las EF calculadas y experimentales que varían entre 2.5 y 12.6 kJ/mol. Cuando se adopta LDA, se obtienen desviaciones positivas y negativas, pero disminuyen en magnitud con valores de hasta 8.3 kJ/mol, lo que representa una mejora en cuanto al acuerdo con los experimentos. Para los compuestos de Ni-Sn, las diferencias entre las EF *ab initio* y experimentales son más pequeñas en magnitud, *a saber*, la GGA produce diferencias positivas de hasta 10.8 kJ/mol, que disminuyen en magnitud en alrededor de 5.4 kJ/mol cuando se adopta LDA. Debe hacerse hincapié en que tendencias similares tanto en la comparación entre las EF *ab initio* y las experimentales, como entre los valores de LDA y GGA han sido reportadas para sistemas relacionados. En concreto, para las fases estables del sistema Cu-In informamos en la sección 4.5 discrepancias con los experimentos de aproximadamente 7.4 kJ/mol utilizando GGA, que se reducen a 4.9 kJ/mol cuando se adopta LDA. Por otra parte, y en relación a las comparaciones entre los cálculos GGA y LDA para las EF de compuestos intermetálicos de Ni-Sn y Pd-Sn calculados por Ghosh utilizando la aproximación USPP, éstos indican valores más negativos de hasta un 5.5 kJ/mol y 4 kJ/mol, respectivamente, que los obtenidos con GGA [63].

Para finalizar la comparación entre las EF obtenidas *ab initio* a 0 K, los datos experimentales de alta temperatura y los resultados CALPHAD a 298.15 K, nos gustaría hacer hincapié en que una evaluación más exacta de la discrepancia debe tener en cuenta el efecto de la temperatura sobre los calores medidos de formación. Para este fin, la cantidad ΔC_p dependiente de la temperatura que mide la variación en la capacidad de calorífica (C_p) asociada a la formación de las FIs de los elementos debe ser integrada entre 0 y 298.15 K, para estimar la corrección por efectos térmicos a la EF. Tal corrección puede no ser grande, pero también puede no ser lo suficientemente pequeña para ser desestimada. Lamentablemente,

no existen datos sobre C_p medidos para las FIs que aquí nos interesan, y no hay información experimental que permita una estimación de la relación ΔC_p vs T a bajas temperaturas. De hecho, los modelados termodinámicos más recientes del sistema Ni-In [65] y Ni-Sn [64] incluyen datos de C_p sólo para las fases NiIn y Ni₃Sn en el rango de altas temperaturas. Para las FIs restantes se estimó el valor de C_p de altas temperaturas usando la regla de Neuman-Kopp, que corresponde a asumir $\Delta C_p=0$, es decir, un calor de formación nulo para el compuesto independiente de la temperatura. El uso de métodos *ab initio* para estimar capacidades caloríficas de FIs está más allá del alcance de la presente investigación, pero será asunto de un estudio específico futuro.

4.6 Estabilidad termodinámica relativa de los compuestos (Cu,Ni)-(In,Sn) implicados en modelados CALPHAD.

Sistemas Cu-In y Cu-Sn: Un segundo enfoque complementario que hemos abordado para caracterizar las diferencias entre las energías de formación calculadas *ab initio* y los valores experimentales, implica comparaciones de los presentes resultados con otras cantidades termodinámicas que se definen a continuación, y que representan una medida de la estabilidad termodinámica relativa de compuestos relacionados.

En el modelado CALPHAD propuesto por Liu *et al.* [8] para el sistema Cu-In-Sn varias de sus fases ternarias intermetálicas son representadas mediante el formalismo CEF a través de un modelo simple de dos subredes representado por la fórmula $\text{Cu}_a(\text{In,Sn})_b$, según describimos en el Capítulo 1. Este modelo requiere determinar las propiedades termodinámicas de los compuestos Cu_aIn_b o Cu_aSn_b , a menudo llamados compuestos extremos (CE), que son generados cuando la subred entre paréntesis, está totalmente ocupada por In o por Sn, respectivamente. En la tabla 4.13 se resumen los CE asociados a las distintas fases estables de los sistemas Cu-In y Cu-Sn, adoptando y extendiendo a todas ellas la aplicación de un esquema de dos subredes $\text{Cu}_a(\text{In,Sn})_b$. En el presente trabajo, a partir de cálculos DFT-PAW-GGA se aportan datos para la energía de formación de los CE listados en la tabla 4.13, y se comparan con los correspondientes valores que propone el modelado CALPHAD de Liu *et al.* [8] para el sistema Cu-In-Sn.

En primer lugar, se consideran las diferencias de EF entre las fases η y η' del sistema Cu-Sn, aprovechando que se dispone de los datos experimentales correspondientes. Utilizando los valores de EF obtenidos en el presente trabajo se evalúa la diferencia $\Delta(\Delta E_F(\eta_1/\eta')) = \Delta E_F(\eta_1) - \Delta E_F(\eta')$ entre la EF de la estructura

η_1 y η' del sistema Cu-Sn, que podría considerarse como una aproximación a la diferencia de energía medida sobre la transición de fase real [21] y [124]. De esta manera obtenemos $\Delta(\Delta E_F(\eta_1/\eta')) = 0.389$ kJ/mol. Este valor se encuentra dentro de la banda de dispersión experimental determinada por las mediciones obtenidas por calentamiento (representado como 0.396 kJ/mol $<\Delta(\Delta E_F(\eta_1/\eta'))< 0.450$ kJ/mol), y las obtenidas mediante enfriamiento (representado como 0.276 kJ/mol $<\Delta(\Delta E_F(\eta_1/\eta'))< 0.396$ kJ/mol) [21]. También obtenemos $\Delta(\Delta E_F(\eta_2/\eta')) = 0.740$ kJ/mol. Los presentes valores $\Delta(\Delta E_F(\eta_1/\eta'))$ y $\Delta(\Delta E_F(\eta_2/\eta'))$ concuerdan bien con los reportados por Ghosh y Asta [21], a saber, 0.321 kJ/mol y 0.610 kJ/mol, respectivamente.

Tabla 4.13 Descripción de las fases binarias estables y metaestables de los sistemas Cu-In y Cu-Sn; el esquema de subredes propuesto para modelar sus extensiones al ternario Cu-In-Sn, y sus correspondientes compuestos extremos estudiados en el presente trabajo.

Sistema	Fases binarias estables o ideales	Símbolo Pearson	Fase ternaria en el esquema de "dos subredes"	"Compuestos extremos"	
Cu-In	δ -Cu ₇ In ₃ (30 at.% In)	aP40	Cu ₇ (In,Sn) ₃	Cu ₇ In ₃	Cu ₇ Sn ₃
	γ -Cu ₉ In ₄ (30.8 at.% In)	cP52	Cu ₉ (In,Sn) ₄	Cu ₉ In ₄	Cu ₉ Sn ₄
	η -Cu ₂ In (33.3 at.% In)	hP6	Cu ₂ (In,Sn) ₁	Cu ₂ In	Cu ₂ Sn
	Cu ₁₀ In ₇ (41 at.% In)	mC68	Cu ₁₀ (In,Sn) ₇	Cu ₁₀ In ₇	Cu ₁₀ Sn ₇
	Cu ₁₁ In ₉ (45 at.% In)	mC20	Cu ₁₁ (In,Sn) ₉	Cu ₁₁ In ₉	Cu ₁₁ Sn ₉
	CuIn (50 at.% In)	hP4	Cu(In,Sn) ₁	CuIn	CuSn
	CuIn ₂ (66.7 at.%In)	tI12	Cu ₁ (In,Sn) ₂	CuIn ₂	CuSn ₂
	CuIn ₂ (66.7 at.%In)	hP6	Cu ₁ (In,Sn) ₂	CuIn ₂	CuSn ₂
Cu-Sn	γ -Cu ₄ Sn (20 at.% Sn)	cF16	Cu ₄ (In,Sn) ₁	Cu ₄ In	Cu ₄ Sn
	ξ -Cu ₁₀ Sn ₃ (23 at.% Sn)	hP26	Cu ₁₀ (In,Sn) ₃	Cu ₁₀ In ₃	Cu ₁₀ Sn ₃
	ε -Cu ₃ Sn (25 at.% Sn)	oP8	Cu ₃ (In,Sn) ₁	Cu ₃ In	Cu ₃ Sn
	ε -Cu ₃ Sn (25 at.% Sn)	oC80	Cu ₃ (In,Sn) ₁	Cu ₃ In	Cu ₃ Sn
	η_1 -Cu ₅ Sn ₄ (44.44 at.% Sn)	mP36	Cu ₅ (In,Sn) ₄	Cu ₅ In ₄	Cu ₅ Sn ₄
	η_2 -Cu ₅ Sn ₄ (44.44 at.% Sn)	mC54	Cu ₅ (In,Sn) ₄	Cu ₅ In ₄	Cu ₅ Sn ₄
	η' -Cu ₆ Sn ₅ (45.45 at.% Sn)	mC44	Cu ₆ (In,Sn) ₅	Cu ₆ In ₅	Cu ₆ Sn ₅

En segundo lugar, analizamos otras diferencias de EF correspondientes a otras fases del sistema Cu-In. La diferencia entre las EF entre las fases γ y δ del sistema Cu-In se estima en: $\Delta(\Delta E_F(\gamma/\delta)) = 1.45$ kJ/mol. Este resultado se compara razonablemente bien con el resultado experimental [137]: $\Delta(\Delta E_F(\gamma/\delta)) = 1.95$ kJ/mol. Otra transición de fases informada experimentalmente es la del campo de fases η del sistema Cu-In [13], pero como las estructuras complejas involucradas

aún no han sido determinadas, esta diferencia no ha podido ser tratada en el presente trabajo.

Por último, las predicciones se utilizaron para determinar la diferencia $\Delta(\Delta E_F(Cu_aM_b)) = \Delta E_F(Cu_aSn_b) - \Delta E_F(Cu_aIn_b)$ que expresa la estabilidad relativa de dos compuestos con la misma estequiometría y estructura, uno del sistema de Cu-Sn (en general, Cu_aSn_b) y el otro del sistema de Cu-In (Cu_aIn_b). Los valores teóricos para esta diferencia de EF se compararán con la información obtenida a partir del modelado CALPHAD del diagrama de fases del sistema Cu-In-Sn reportado por Liu *et al.* [8]. En su trabajo, se adoptó este modelo de dos subredes para modelar las fases δ - $Cu_7(In,Sn)_3$ y ϵ - $Cu_3(In,Sn)$, así como otros compuestos no incluidos en el presente estudio, *a saber*, el intermetálico $Cu_{41}(In,Sn)_{11}$ extensión de la correspondiente fase del binario Cu-Sn [15] y el compuesto $Cu_{77}(In,Sn)_{23}$ detectado sólo en aleaciones ternarias [7]. Utilizando los parámetros termodinámicos reportados en la Ref. [8] la diferencia $\Delta(\Delta E_F(Cu_aM_b))$ entre las EFs de los compuestos Cu_aSn_b y Cu_aIn_b , "compuestos extremos" fueron evaluadas por nosotros y comparadas con las diferencias correspondientes obtenidas en el presente trabajo mediante GGA. Los resultados se muestran en la figura 4.14. En esta figura, los círculos (rojos) y los cuadrados (azules) corresponden a fases estables a bajas temperaturas (BT) para los compuestos de los sistemas Cu-In y Cu-Sn, respectivamente. Los círculos y cuadrados vacíos corresponden a fases de altas temperaturas (AT) de los sistemas Cu-In y Cu-Sn, respectivamente.

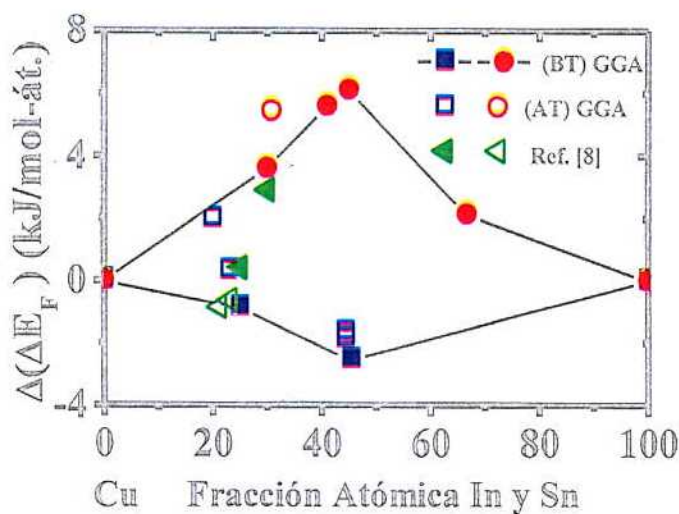


Figura 4.14 Diferencia $\Delta(\Delta E_F(Cu_aM_b)) = \Delta E_F(Cu_aSn_b) - \Delta E_F(Cu_aIn_b)$ entre la EF de varios compuestos de Cu-Sn y Cu-In con la misma estructura y estequiometría, de acuerdo con los presentes cálculos GGA. Círculos (rojos) y cuadrados (azules) corresponden a fases estables a bajas temperaturas (BT) en Cu-In y Cu-Sn, respectivamente. Los círculos vacíos y cuadrados vacíos

corresponden a fases de altas temperaturas (AT) de los sistemas Cu-In y Cu-Sn, respectivamente. Triángulos (verdes) representan las diferencias $\Delta(\Delta E_F(Cu_a M_b))$ obtenidas a partir de los parámetros termodinámicos de los compuestos $\delta\text{-Cu}_7(\text{In},\text{Sn})_3$ y $\varepsilon\text{-Cu}_3(\text{In},\text{Sn})$ reportados en la Ref. [8]. Para las comparaciones con las tendencias teóricas, las diferencias $\Delta(\Delta E_F(Cu_a M_b))$ correspondientes a los compuestos $\text{Cu}_{41}(\text{In},\text{Sn})_{11}$ y $\text{Cu}_{77}(\text{In},\text{Sn})_{23}$ también se incluyen utilizando triángulos (verdes) vacíos. Las líneas continuas son guías para el ojo.

Triángulos (verdes) representan las correspondientes diferencias CALPHAD $\Delta(\Delta E_F(Cu_a M_b))$ obtenidas a partir de los parámetros termodinámicos para los compuestos $\delta\text{-Cu}_7(\text{In},\text{Sn})_3$ y $\varepsilon\text{-Cu}_3(\text{In}, \text{Sn})$ reportados en la Ref. [8]. Para las comparaciones con las tendencias teóricas, la diferencias $\Delta(\Delta E_F(Cu_a M_b))$ correspondientes al compuesto $\text{Cu}_{41}(\text{In},\text{Sn})_{11}$ y $\text{Cu}_{77}(\text{In},\text{Sn})_{23}$ también se incluyen y son indicadas mediante triángulos (verdes) vacíos. Se observa en general un buen acuerdo entre los valores calculados *ab initio* para las diferencias $\Delta(\Delta E_F(Cu_a M_b))$, y los obtenidos a partir de los datos CALPHAD [8]. Este resultado, junto con las comparaciones anteriores de la presente sección, dan soporte a la creencia de que el tratamiento *ab initio* actual permite dar buena cuenta de la información directa e indirecta acerca de la estabilidad relativa de los compuestos de Cu-In y Cu-Sn.

Sistemas Ni-In y Ni-Sn: además de las FIs estequiométricas estables y metaestables antes tratadas para estos sistemas binarios, se consideraron varios compuestos involucrados en el modelado CALPHAD de fases no estequiométricas de Ni-In y Ni-Sn usando el tratamiento CEF [27]. En particular, se realizaron cálculos *ab initio* para los CE involucrados en el tratamiento CEF de las fases $\delta\text{-NiIn}$, $\zeta\text{-Ni}_2\text{In}$ y $\zeta'\text{-Ni}_{13}\text{In}_9$ del sistema Ni-In adoptando los esquemas de subredes propuesto por Waldner e Ipser [65]; y de las fases Ni_3Sn , Ni_3Sn_2 , Ni_3Sn_4 del sistema Ni-Sn según los modelos de subredes propuestos por Liu *et al.* [64]. En la tabla 4.14 se presentan las EF calculadas *ab initio* para los CE involucrados en estos modelos. Dado que en CALPHAD las EF frecuentemente son referidas a los elementos en un estado no magnético hipotético, para los compuestos de Ni además de las EF referidas al Ni puro magnético, reportamos además los valores correspondientes al Ni en el estado paramagnético (indicados en cursiva en la tabla 4.14). Sin embargo, la siguiente discusión se basa en los valores mencionados referidos al Ni magnético. Algunos de los CE incluidos en la tabla 4.14 corresponden a los elementos de Ni, In y Sn en diversas estructuras cristalinas hipotéticas; éstas serán consideradas al final de esta Sección. Los valores restantes que se presentan en esta tabla representan compuestos binarios de Ni-In y Ni-Sn. El tratamiento de los CE involucrados en los modelos de subredes propuestos en la referencia [65] para las fases del sistema de Ni-In, y en la referencia [64] para el sistema de Ni-Sn, se basan en la correlación de los modelos de subredes termodinámicos del CEF con las subredes cristalográficas reales definidas por los sitios que comparten las mismas posiciones Wyckoff

simétricas. En particular, para los modelos de tres subredes utilizados en la Ref. [65] para describir las fases Ni_2In y $\text{Ni}_{13}\text{In}_9$, *a saber*, $(\text{Ni})_1(\text{Ni,Va})_1(\text{In,Ni})_1$ y $(\text{Ni})_1(\text{Ni,Va})_1(\text{In})_1$, respectivamente, se adoptó la estructura básica hP6 y se identificaron las subredes cristalográficas que comprenden los sitios Wyckoff 2a, 2d y 2c con las subredes termodinámicas 1, 2 y 3, respectivamente, de los modelos de energía de Gibbs. Para las otras FIs consideradas en esta sección, los detalles sobre cómo se asignan las posiciones simétricas Wyckoff para cada subred del modelo termodinámico correspondiente se indican en la primera columna de la tabla 4.14. Para el Ni_3Sn_4 consideramos la estructura mC16 alternativa propuesta en la literatura [45], ya que para esta estructura es más directo identificar las subredes cristalográficas. En el sistema Ni-Sn hay fases como Ni_3Sn_2 (BT) (oP20), Ni_3Sn_2 (AT) (hP6) y Ni_3Sn_4 (mC16) para los que hemos probado al menos dos posibilidades para la selección de los sitios de la subred; éstos casos se indican en dos filas diferentes debajo de cada descripción del modelo de subred. La energía de formación correspondiente a estas alternativas se indica a la izquierda y derecha de la misma fila en la tabla 4.14. Hay que reconocer también que podrían existir otras posibilidades para la identificación de los sitios cristalográficos con las subredes termodinámicas. En este estudio nos centramos en los que más se aproximan a la estructura experimentalmente informada. En general, en aquellos casos en los que se probaron diferentes opciones cristalográficas, los que tienen el menor número de enlaces Sn-Sn son los más estables. Sin embargo, sólo para Ni_3Sn_2 (AT) (hP6) se encontró que la diferencia entre las energías de las dos posibles alternativas de ocupación es significativa. En particular, en un caso, los sitios 2a fueron elegidos para la subred termodinámica $(\text{Ni,Sn})_1$; en la otra, esta subred se identifica con los sitios 2d.

Los siguientes resultados teóricos se utilizan para analizar críticamente diversas predicciones y estimaciones para los compuestos no estables involucrados en las técnicas CALPHAD. Una primera cuestión se refiere a la concordancia cuantitativa entre los valores *ab initio* y CALPHAD para las EF de los CE de los modelos citados para Ni-In y Ni-Sn. La comparación presentada en la figura 4.15a indica que para la mayoría de los compuestos la diferencia es menor a ± 15 kJ/mol. Otras dos cuestiones de interés son la dependencia con la estructura de la energía de formación y el efecto de diferentes esquemas de ocupación de subredes sobre la EF para las fases no estables. Estos dos efectos se describen realizando diversas comparaciones sobre la base de los resultados en la tabla 4.14.

Tabla 4.14 Energía de formación *ab initio* de los compuestos extremos (CE) correspondientes a los modelos termodinámicos de subredes propuestos para las fases Ni-In [65] y Ni-Sn [64]. En la primera columna indicamos la fase, el modelo y las posiciones cristalográficas Wyckoff elegidas para cada subred cristalográfica. Cuando existe más de una posibilidad los resultados se indican a la izquierda y derecha de la fila correspondiente. En la última columna indicamos las diferencias entre el resultado *ab initio* a 0 K y CALPHAD (a 298.15 K). Las EF *ab initio* están referidas al Ni (fcc) en el estado magnético. Los valores referidos al Ni (fcc) en el estado paramagnético se indican en cursiva.

Fase (S. P.) Modelo de subredes Sitio Wyckoff	Ocupación de subredes	Fórmula CE	Energía de formación (kJ/mol)		
			Presente Estudio	CALPHAD	Diferencia
ζ -Ni ₂ In (hP6) (Ni) ₁ (Ni,Va) ₁ (In,Ni) ₁ (2a ; 2d ; 2c)	Ni:Ni:In	"Ni ₂ In"	-4.70 <i>-7.92</i>	-16.31	11.61 <i>8.39</i>
	Ni:Va:In	"NiIn"	-7.22 <i>-9.64</i>	-13.30	6.08 <i>3.66</i>
	Ni:Ni:Ni	"Ni ₃ "	11.75 <i>6.91</i>	17.54	-5.79 <i>-10.63</i>
	Ni:Va:Ni	"Ni ₂ "	49.98 <i>45.13</i>	17.56	32.42 <i>27.57</i>
ζ' -Ni ₁₃ In ₉ (hP6) (Ni) ₁ (Ni,Va) ₁ (In,Ni) ₁ (2a ; 2d ; 2c)	Ni:Ni:In	"Ni ₂ In"	-4.70 <i>-7.92</i>	-16.37	11.67 <i>8.45</i>
	Ni:Va:In	"NiIn"	-7.22 <i>-9.64</i>	-22.50	15.28 <i>12.86</i>
	Ni:In	"NiIn"	-10.17 <i>-12.59</i>	-16.74	6.57 <i>4.15</i>
	Ni:Ni	"Ni ₂ "	9.09 <i>4.25</i>	8.71	0.38 <i>-4.46</i>
	Va:In Va:Ni	"In" "Ni"	8.37 64.84 <i>60.00</i>	43.04 +171	-34.67 -106.16 <i>-111</i>
Ni ₃ Sn_HT (cF16) (Ni,Sn) ₁ (Ni,Sn) ₁ (Ni) ₂ (4a ; 4b ; 8c)	Ni:Ni:Ni	"Ni ₄ "	8.38 <i>3.53</i>	0	8.38 <i>3.53</i>
	Ni:Sn:Ni	"Ni ₃ Sn"	-15.12 <i>-18.75</i>	-21.74	6.62 <i>2.99</i>
	Sn:Ni:Ni	"SnNi ₃ "	-15.13	13.56	-28.69

			-18.76		-32.32	
	Sn:Sn:Ni	"SnNi"	-0.70	-24.07	23.37	
			-3.12		20.95	
Ni ₃ Sn ₂ _LT (oP20)	Sn:Sn:Ni	"Sn ₃ Ni ₂ "	-9.01	-12.29	3.28	
			-10.95		1.34	
(Sn) ₁ (Ni,Sn) ₂ (Ni) ₂	Sn:Ni:Ni	"SnNi ₄ "	2.44	2.38	-8.26	10.70
(4c _{Sn1} ; 4c _{Sn2} +4c _{Ni1} ; 8d _{Ni2})			-1.43	-1.50		6.83
(4c _{Sn2} ; 4c _{Sn1} +4c _{Ni1} ; 8d _{Ni2})						6.76
Ni ₃ Sn ₂ _HT (hP6)	Ni:Ni:Sn	"Ni ₂ Sn"	-17.39	-22.45	5.06	
			-20.62		1.83	
(Ni) ₁ (Ni,Sn) ₁ (Sn) ₁	Ni:Sn:Sn	"NiSn ₂ "	49.48	19.40	-4.94	54.42
(2a ; 2d ; 2c)			47.87	17.79		52.81
(2d ; 2a ; 2c)						22.73
Ni ₃ Sn ₄ (mC16)	Ni:Ni:Sn	"NiSn"	-25.61	-26.14	0.53	
			-28.03		-1.89	
(Ni) ₁ (Ni,Sn) ₁ (Sn) ₂	Ni:Sn:Sn	"NiSn ₃ "	-4.61	-2.85	7.61	-12.22
(4i _{Ni3} ; 2a _{Ni1} +2c _{Ni2} ; 4i _{Sn1} +4i _{Sn2})			-5.82	-4.07		-13.43
(2a _{Ni1} +2c _{Ni2} ; 4i _{Ni3} ; 4i _{Sn1} +4i _{Sn2})						-11.68

Teniendo en cuenta en primer lugar los CE con la misma estructura y fórmula, el método CALPHAD produce correctamente casi los mismos valores de la EF para el compuesto "Ni₂In" originados por la ocupación de subredes Ni:Ni:In involucradas en los modelos de CEF para las fases diferentes ζ-Ni₂In (hP6) y ζ'-Ni₁₃In₉ (hP6). Sin embargo, para el compuesto "NiIn" con estructura (hP6), generada por la ocupación de subredes Ni:Va:In en los mismos modelos CEF, la optimización CALPHAD da EF que difieren en aproximadamente 9.2 kJ/mol, *es decir*, una diferencia significativa. Una segunda comparación se refiere a las predicciones *ab initio* y CALPHAD para las EF de compuestos de Ni-In y Ni-Sn con la misma fórmula, pero diferente estructura. De acuerdo con la tabla 4.14, la EF del compuesto "NiIn" en la estructura (hP6) y la B2 difieren en alrededor de 3 kJ/mol, mientras que la diferencia predicha por CALPHAD es de 8 kJ/mol cuando consideramos los datos de la fase ζ'-Ni₁₃In₉ (hP6). Otro caso para analizar implica a los compuestos "SnNi" (cF16) y el "NiSn" (mC16), originados por las ocupaciones de las subredes Sn:Sn:Ni y Ni:Ni:Sn, respectivamente. Las EF *ab initio* de estos dos compuestos difieren en 25 kJ/mol, mientras que la diferencia entre los resultados CALPHAD es sólo 2 kJ/mol. Las siguientes comparaciones se refieren a compuestos con la misma fórmula, pero diferente ocupación de las subredes. El primer caso se refiere a los compuestos extremos "Ni₃Sn" y el "SnNi₃" que se originan por las ocupaciones Ni:Sn:Ni y Sn:Ni:Ni del modelo para la fase Ni₃Sn (AT) (cF16). Las EF *ab initio* calculadas para estos compuestos son casi idénticas,

mientras que los valores CALPHAD dan una diferencia superior a 35 kJ/mol. Un segundo caso se refiere a la fase "NiSn₂" que se origina en el esquema Ni:Sn:Sn de ocupación del modelo de subredes para la fase Ni₃Sn₂ (AT) (hP6). Como se dijo antes, los cálculos se realizaron para dos identificaciones alternativas entre las subredes termodinámicas y las cristalográficas, que producen valores de energía de formación de aproximadamente 20 y 50 kJ/mol, con referencia a Ni en el estado magnético. Por otra parte, la optimización CALPHAD para esta fase da un solo valor, a saber, -5 kJ/mol, que es negativo y considerablemente más pequeño que ambos resultados teóricos.

Por último, motivados por el interés de larga data en la comparación entre las diferencias de energía generadas *ab initio* y por CALPHAD para las estructuras estables y no estables de los elementos (a menudo llamadas "estabilidad de redes" [25]) (véase *por ejemplo*, Wang *et al.* [138] y las referencias allí mencionadas), nos centramos a continuación en la EF para aquellos CE que representan estructuras no estables de los elementos de Ni e In. En primer lugar, una comparación general se presenta en la figura 4.15b entre los valores de la EF *ab initio* para estas estructuras no estables (a 0 K) y CALPHAD (a 298.15 K). La mayor parte de los valores generados por CALPHAD se ubican dentro de una banda de dispersión de ± 35 kJ/mol alrededor de los resultados *ab initio*. Para comenzar a discutir tal diferencia, se comenta, en primer lugar, que la magnitud de la banda de dispersión en la figura 4.15b es comparable a las diferencias encontradas por Wang *et al.* [138] cuando se comparan los resultados PAW-GGA *ab initio* para las estabilidades de las estructuras fcc, bcc y hcp de 78 elementos puros con los valores generados por CALPHAD incluidos en la base de datos SGTE [139]. Ellos encontraron diferencias de hasta 50 kJ/mol para la diferencia de estabilidad entre las redes bcc y fcc [138].

En segundo lugar observamos que en los modelados CALPHAD antes citados, [65] y [64], la EF se determinó mediante dos procedimientos complementarios. La primera de ellas consiste en el tratamiento de estas EF como parámetros libres, que se determinan mediante la búsqueda del mejor ajuste a los datos experimentales en una optimización CALPHAD. El segundo procedimiento implica estimaciones basadas en diversos tipos de comparaciones con estructuras relacionadas. El procedimiento de optimización fue aplicado por Walder e Ipser [65] para el tratamiento de los compuestos extremos "Ni₃" y "Ni₂" en su modelo de tres subredes para ζ -Ni₂In (hP6), exigiendo además que la EF por mol de átomos de Ni sea la misma, así como para "In" en su modelo para la fase δ -NiIn (B2). Alternativamente, se aplicó un proceso de estimación para los

compuestos extremos "Ni₂" y "Ni" del modelo de dos subredes para la fase δ -NiIn (B2), y para el compuesto extremo "Ni₄" del modelo de tres subredes de Liu *et al.* [64] para la fase Ni₃Sn (cF16) de altas temperaturas. De acuerdo con la tabla 4.14, las discrepancias más pequeñas entre los valores CALPHAD y los resultados *ab initio* se encontraron para la EF optimizada de "Ni₃" en el modelo para ζ -Ni₂In (hP6) (5.8 kJ/mol), para la EF estimada de "Ni₂" en el modelo de la fase δ -NiIn (B2) (-0.38 kJ/mol) y de "Ni₄" en el modelo de la fase Ni₃Sn (AT) (cF16) (-8.38 kJ/mol). La mayor desviación, *a saber*, de aproximadamente 100 kJ/mol corresponde a la EF estimada para la estructura B2 no estable de Ni. Es interesante observar que para este último caso, el valor CALPHAD fue tomado por el Waldner e Ipsen [65] a partir de la modelización de la fase B2 del sistema Ni-Al reportado por Ansara *et al.* [140].

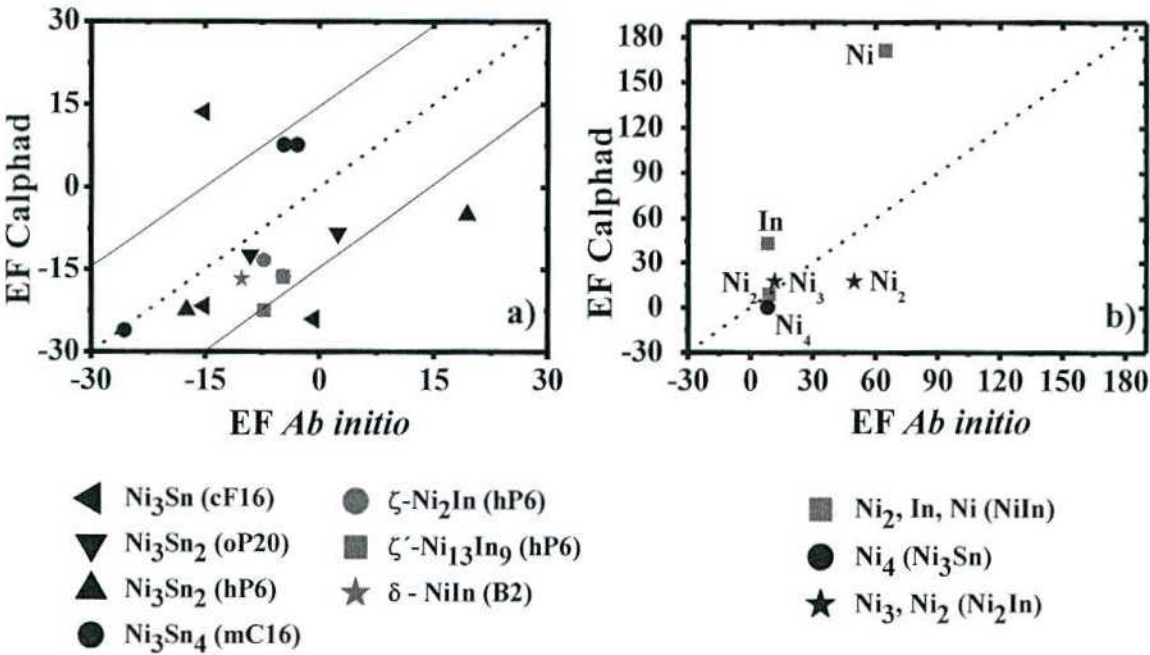


Figura 4.15 Comparación entre los valores de las EF *ab initio* y CALPHAD: (a) CE de Ni-In y Ni-Sn implicados en los modelos termodinámicos presentados en las Ref. [65] y [64], respectivamente; (b) CE Ni-In y Ni-Sn que representan estructuras no estables de los elementos puros: Ni, In y Sn. Los valores de EF se dan en kJ/mol.

APÉNDICE A

Tabla A1. Coordenadas internas de los compuestos Cu₇In₃, Cu₉In₄, Cu₁₀In₇ y CuIn₂ obtenidas en nuestros cálculos PAW *ab initio*. Se comparan con los datos experimentales de las referencias ^a[45], ^b[14].

Fase	S.P.	Coordenadas Internas			
		Átomo	Wyck.	(x, y, z): Calculado	(x, y, z): Exp.
Cu-In					
Cu ₇ In ₃	aP40	Cu1	1a	0.0000, 0.0000, 0.0000	0.000, 0.000, 0.000 ^a
		Cu2	1d	0.5000, 0.0000, 0.0000	0.500, 0.000, 0.000
		Cu3	2i	0.0636, 0.8532, 0.3014	0.061, 0.855, 0.304
		Cu4	2i	0.6961, 0.5406, 0.8452	0.696, 0.541, 0.843
		Cu5	2i	0.7725, 0.4269, 0.1536	0.772, 0.428, 0.153
		Cu6	2i	0.8662, 0.2933, 0.4394	0.866, 0.294, 0.444
		Cu7	2i	0.5864, 0.8503, 0.2739	0.582, 0.850, 0.273
		Cu8	2i	0.8394, 0.9968, 0.3351	0.838, 0.998, 0.339
		Cu9	2i	0.6640, 0.1423, 0.2428	0.664, 0.143, 0.245
		Cu10	2i	0.6514, 0.6901, 0.5427	0.654, 0.694, 0.539
		Cu11	2i	0.7136, 0.2393, 0.8595	0.713, 0.240, 0.856
		Cu12	2i	0.2496, 0.0172, 0.0310	0.251, 0.019, 0.033
		Cu13	2i	0.4350, 0.4500, 0.7722	0.437, 0.450, 0.773
		Cu14	2i	0.8647, 0.5876, 0.4717	0.866, 0.587, 0.471
		Cu15	2i	0.9140, 0.2345, 0.0695	0.915, 0.235, 0.069
		In1	2i	0.9428, 0.4716, 0.7909	0.944, 0.472, 0.793
		In2	2i	0.6350, 0.0068, 0.6186	0.634, 0.006, 0.618
		In3	2i	0.5173, 0.7184, 0.9237	0.518, 0.720, 0.921
		In4	2i	0.8183, 0.7351, 0.1427	0.817, 0.735, 0.142
		In5	2i	0.1050, 0.1614, 0.3272	0.104, 0.164, 0.322

Cu₉In₄	cP52	In6	2i	0.6214, 0.3624, 0.5213	0.621, 0.364, 0.518
		Cu1	4e	0.3313, 0.3313, 0.3313	0.3248, 0.3248, 0.3248 ^a
		Cu2	4e	0.5979, 0.5979, 0.5979	0.6052, 0.6052, 0.6052
		Cu3	4e	0.8343, 0.8343, 0.8343	0.8035, 0.8053, 0.8053
		Cu4	6f	0.3580, 0.0000, 0.0000	0.3561, 0.0000, 0.0000
		Cu5	6g	0.8533, 0.5000, 0.5000	0.8559, 0.5000, 0.5000
Cu₁₀In₇	mC68	Cu6	12i	0.3254, 0.3254, 0.0283	0.3145, 0.3145, 0.0329
		In1	4e	0.1329, 0.1329, 0.1329	0.1151, 0.1151, 0.1151
		In2	12i	0.8085, 0.8085, 0.5353	0.8089, 0.8089, 0.5360
		Cu1	8j	0.8928, 0.1103, 0.1546	0.8930, 0.1116, 0.1530 ^b
		Cu2	4e	0.2500, 0.2500, 0.0000	0.2500, 0.2500, 0.0000
		Cu3	8j	0.4048, 0.1128, 0.0594	0.4058, 0.1133, 0.0611
		Cu4	8j	0.7047, 0.1136, 0.2752	0.7045, 0.1127, 0.2750
		Cu5	4h	0.0000, 0.1111, 0.5000	0.0000, 0.1114, 0.5000
		Cu6	4i	0.3515, 0.0000, 0.3937	0.3513, 0.0000, 0.3924
		Cu7	4i	0.0488, 0.0000, 0.1652	0.0492, 0.0000, 0.1671
		In1	4i	0.1664, 0.0000, 0.4980	0.1666, 0.0000, 0.4971
		In2	4i	0.5348, 0.0000, 0.2823	0.5347, 0.0000, 0.2843
		In3	8j	0.6914, 0.2252, 0.1973	0.0686, 0.2260, 0.1984
		In4	4i	0.2369, 0.0000, 0.0662	0.2368, 0.0000, 0.0668
CuIn₂	tI12	In5	8j	0.3444, 0.2236, 0.3847	0.3444, 0.2242, 0.3872
		Cu	4a	0.0000, 0.0000, 0.5000	
		In	8h	0.1627, 0.6627, 0.0000	

Tabla A2 Coordenadas internas de las celdas unidad de los compuestos Cu₁₀Sn₃, Cu₃Sn, Cu₅Sn₄-η₁, Cu₅Sn₄-η₂ y Cu₆Sn₅-η' obtenidas a partir de nuestros cálculos PAW *ab initio* y de datos experimentales.

Fase	S.P.	Coordenadas Internas			
		Átomo	Wyck.	(x, y, z): Calculado	(x, y, z): Exp.
Cu-Sn					
Cu ₁₀ Sn ₃	hP26	Cu1	2a	0.0000, 0.0000, 0.9944	0.0000, 0.0000, 0.9777 ^a
		Cu2	2b	0.3333, 0.6667, 0.4197	0.3333, 0.6667, 0.4100
		Cu3	2b	0.3333, 0.6667, 0.0736	0.3333, 0.6667, 0.0737
		Cu4	2b	0.3333, 0.6667, 0.7465	0.3333, 0.6667, 0.7450
		Cu5	6c	0.6413, 0.9712, 0.9129	0.6472, 0.9821, 0.9155
		Cu6	6c	0.3583, 0.0287, 0.0800	0.3574, 0.0350, 0.0831
		Sn	6c	0.6844, 0.9768, 0.2500	0.6800, 0.9800, 0.2500
Cu ₃ Sn	oP8	Cu1	2b	0.0000, 0.5000, 0.7050	0.0000, 0.5000, 0.6670 ^a
		Cu2	4f	0.2500, 0.0000, 0.8460	0.2500, 0.0000, 0.8330
		Sn	2a	0.0000, 0,0000, 0.3449	0.0000, 0.0000, 0.3330
Cu ₃ Sn	oP80	Cu1	4c	0.0000, 0.0698, 0.2500	0.0000, 0.0682, 0.2500 ^a
		Cu2	4c	0.0000, 0.1705, 0.2500	0.0000, 0.1690, 0.2500
		Cu3	4c	0.0000, 0.2707, 0.2500	0.0000, 0.2690, 0.2500
		Cu4	4c	0.0000, 0.3710, 0.2500	0.0000, 0.3693, 0.2500
		Cu5	4c	0.0000, 0.4699, 0.2500	0.0000, 0.4688, 0.2500
		Cu6	8g	0.2628, 0.0155, 0.2500	0.2607, 0.0158, 0.2500
		Cu7	8g	0.2517, 0.1153, 0.2500	0.2514, 0.1157, 0.2500
		Cu8	8g	0.2537, 0.2153, 0.2500	0.2508, 0.2159, 0.2500
		Cu9	8g	0.2542, 0.3154, 0.2500	0.2525, 0.3159, 0.2500
		Cu10	8g	0.2566, 0.4156, 0.2500	0.2528, 0.4159, 0.2500
		Sn1	4c	0.0000, 0.9659, 0.2500	0.0000, 0.9663, 0.2500
		Sn2	4c	0.0000, 0.8653, 0.2500	0.0000, 0.8661, 0.2500
		Sn3	4c	0.0000, 0.7653, 0.2500	0.0000, 0.7662, 0.2500

Cu₅Sn₄-η_1	mP36	Sn4	4c	0.0000, 0.6654, 0.2500	0.0000, 0.6663, 0.2500
		Sn5	4c	0.0000, 0.5661, 0.2500	0.0000, 0.5666, 0.2500
		Cu1	4e	0.0560, 0.7749, 0.0575	0.057, 0.779, 0.056 ^b
		Cu2	4e	0.1895, 0.2559, 0.1867	0.189, 0.253, 0.187
		Cu3	4e	0.1916, 0.0874, 0.9378	0.188, 0.090, 0.937
		Cu4	4e	0.3161, 0.7256, 0.3178	0.317, 0.725, 0.321
		Cu5	4e	0.4298, 0.2434, 0.4315	0.427, 0.258, 0.427
		Sn1	4e	0.0711, 0.5986, 0.2853	0.071, 0.597, 0.287
		Sn2	4e	0.1833, 0.0534, 0.4356	0.180, 0.057, 0.440
		Sn3	4e	0.3245, 0.5848, 0.5779	0.313, 0.590, 0.583
Cu₅Sn₄-η_2	mC54	Sn4	4e	0.4561, 0.0941, 0.6686	0.451, 0.087, 0.663
		Cu1	2a	0.0000, 0.6785, 0.0000	0.000, 0.691, 0.000 ^b
		Cu2	4c	0.0084, 0.0122, 0.3767	0.015, 0.030, 0.374
		Cu3	4c	0.0076, 0.9962, 0.1256	0.022, 0.007, 0.127
		Cu4	4c	0.1710, 0.8567, 0.2505	0.173, 0.853, 0.254
		Cu5	4c	0.3263, 0.0131, 0.3771	0.326, 0.000, 0.379
		Cu6	4c	0.3339, 0.0200, 0.1257	0.343, 0.017, 0.129
		Cu7	4c	0.6607, 0.0414, 0.1256	0.653, 0.034, 0.133
		Cu8	4c	0.6686, 0.0361, 0.3765	0.666, 0.036, 0.379
		Sn1	2a	0.0000, 0.3217, 0.0000	0.000, 0.333, 0.000
		Sn2	2b	0.0000, 0.3481, 0.5000	0.000, 0.360, 0.500
		Sn3	4c	0.1635, 0.2141, 0.2496	0.179, 0.210, 0.249
		Sn4	4c	0.3210, 0.3651, 0.0188	0.307, 0.349, 0.009
		Sn5	4c	0.3312, 0.3559, 0.4806	0.339, 0.352, 0.477
		Sn6	4c	0.4911, 0.1700, 0.2686	0.488, 0.190, 0.268
		Sn7	4c	0.8503, 0.1789, 0.2495	0.845, 0.164, 0.240
		Cu1	4a	0.0000, 0.0000, 0.0000	0.000, 0.000, 0.000 ^b

Cu2	4e	0.0000, 0.1610, 0.2500	0.000, 0.160, 0.250
Cu3	8f	0.1015, 0.4731, 0.2036	0.101, 0.473, 0.202
Cu4	8f	0.3068, 0.5052, 0.6092	0.306, 0.504, 0.610
Sn1	4e	0.0000, 0.7998, 0.2500	0.000, 0.799, 0.250
Sn2	8f	0.2865, 0.6546, 0.3573	0.285, 0.655, 0.358
Sn3	8f	0.3917, 0.1624, 0.5288	0.391, 0.162, 0.529

^a Datos experimentales [45]

^b Datos experimentales [17]

APÉNDICE B

Tabla B1 Coordenadas internas de las celdas unidad para las FIs N_3In , Ni_7In_3 , Ni_5In_3 , $Ni_{13}In_9$, Ni_2In_3 , Ni_3In_7 , Ni_3Sn , Ni_3Sn_2 , Ni_3Sn_4 y $NiSn_4$ calculadas *ab initio* en el presente trabajo. A modo de comparación se incluyen además datos experimentales.

Fase	sitio	Coordenadas internas		
		(x, y, z): Calculado	(x, y, z): Calculado	(x, y, z): Exp.
Ni-In		GGA	LDA	
Ni_3In	Ni:6h	0.844, 0.688, 0.250	0.844, 0.687 0.250	0.833, 0.666, 0.250 ^a
	In:2c	0.333, 0.666, 0.250	0.333, 0.666, 0.250	0.333, 0.666, 0.250
Ni_7In_3	Ni:1a	0.000, 0.000, 0.000	0.000, 0.000, 0.000	0.000, 0.000, 0.000 ^b
	Ni:2i	0.303, 0.458, 0.005	0.303, 0.458, 0.005	0.295, 0.454, 0.001
	Ni:2i	0.134, 0.713, 0.017	0.134, 0.713, 0.018	0.134, 0.711, 0.013
	Ni:2i	0.420, 0.147, 0.999	0.420, 0.147, 0.999	0.419, 0.146, 0.996
	Ni:1d	0.500, 0.000, 0.500	0.500, 0.000, 0.500	0.500, 0.000, 0.500
	Ni:2i	0.936, 0.146, 0.506	0.936, 0.146, 0.506	0.932, 0.144, 0.514
	Ni:2i	0.224, 0.576, 0.502	0.224, 0.576, 0.502	0.231, 0.575, 0.495
	Ni:2i	0.352, 0.302, 0.500	0.352, 0.302, 0.500	0.348, 0.301, 0.483
	Ni:2i	0.163, 0.002, 0.162	0.163, 0.002, 0.165	0.162, 0.001, 0.166
	Ni:2i	0.664, 0.144, 0.240	0.664, 0.144, 0.240	0.663, 0.143, 0.239
	Ni:2i	0.750, 0.982, 0.260	0.750, 0.982, 0.260	0.749, 0.982, 0.258
	Ni:2i	0.284, 0.766, 0.343	0.284, 0.765, 0.341	0.283, 0.762, 0.335
	Ni:2i	0.438, 0.455, 0.262	0.438, 0.456, 0.264	0.440, 0.458, 0.266
	Ni:2i	0.864, 0.589, 0.252	0.864, 0.588, 0.252	0.866, 0.584, 0.248
	Ni:2i	0.915, 0.232, 0.248	0.916, 0.233, 0.247	0.918, 0.236, 0.248
	In:2i	0.056, 0.527, 0.256	0.056, 0.527, 0.257	0.056, 0.534, 0.269
	In:2i	0.365, 0.996, 0.251	0.365, 0.997, 0.251	0.370, 0.992, 0.258
	In:2i	0.513, 0.710, 0.261	0.513, 0.710, 0.261	0.520, 0.711, 0.268

	In:2i	0.186, 0.267, 0.234	0.187, 0.267, 0.233	0.170, 0.267, 0.218
	In:2i	0.895, 0.840, 0.273	0.895, 0.839, 0.272	0.895, 0.846, 0.277
	In:2i	0.627, 0.365, 0.215	0.628, 0.365, 0.213	0.633, 0.372, 0.216
Ni ₅ In ₃	Ni:4c	0.089, 0.149, 0.249	0.090, 0.148, 0.249	
	Ni:4c	0.410, 0.186, 0.251	0.410, 0.187, 0.251	
	Ni:4c	0.750, 0.167, 0.250	0.750, 0.167, 0.250	
	Ni:4c	0.172, 0.998, 0.494	0.172, 0.998, 0.494	
	Ni:4c	0.323, 0.333, 0.006	0.328, 0.333, 0.006	
	In:2a	0.000, 0.034, 0.000	0.000, 0.034, 0.000	
	In:2b	0.000, 0.800, 0.500	0.000, 0.800, 0.500	
	In:4c	0.358, 0.982, 0.986	0.359, 0.982, 0.986	
	In:4c	0.142, 0.352, 0.513	0.142, 0.353, 0.514	
Ni ₁₃ In ₉	Ni:2c	0.000, 0.000, 0.500	0.000, 0.000, 0.500	0.000, 0.000, 0.500 ^a
	Ni:4f	0.250, 0.250, 0.500	0.250, 0.250, 0.500	0.250, 0.250, 0.500
	Ni:4g	0.000, 0.264, 0.000	0.000, 0.265, 0.000	0.000, 0.248, 0.000
	Ni:4i	0.260, 0.000, 0.002	0.260, 0.000, 0.001	0.248, 0.000, 0.010
	Ni:4i	0.452, 0.000, 0.271	0.454, 0.000, 0.270	0.445, 0.000, 0.275
	Ni:8j	0.804, 0.259, 0.732	0.804, 0.259, 0.732	0.807, 0.251, 0.731
	In:2d	0.000, 0.500, 0.500	0.000, 0.500, 0.500	0.000, 0.500, 0.500
	In:4i	0.709, 0.000, 0.749	0.710, 0.000, 0.746	0.701, 0.000, 0.762
	In:4i	0.175, 0.000, 0.765	0.175, 0.000, 0.765	0.172, 0.000, 0.760
	In:8j	0.957, 0.227, 0.768	0.957, 0.227, 0.768	0.957, 0.227, 0.768
Ni ₂ In ₃	Ni:2d	0.333, 0.666, 0.141	0.333, 0.666, 0.141	0.333, 0.666, 0.135 ^a
	In:1a	0.000, 0.000, 0.000	0.000, 0.000, 0.000	0.000, 0.000, 0.000
	In:2d	0.333, 0.666, 0.646	0.333, 0.666, 0.646	0.333, 0.666, 0.641
Ni ₃ In ₇	Ni:12e	0.355, 0.000, 0.000	0.355, 0.000, 0.000	0.335, 0.000, 0.000 ^a
	In:12d	0.250, 0.000, 0.500	0.250, 0.000, 0.500	0.250, 0.000, 0.500

	In:16f	0.161, 0.161, 0.161	0.161, 0.161, 0.161	0.159, 0.159, 0.159
Ni-Sn				
Ni ₃ Sn	Ni:6h	0.841, 0.688, 0.250	0.841, 0.681 0.250	0.833, 0.666, 0.250 ^a
	In:2c	0.333, 0.666, 0.250	0.333, 0.666, 0.250	0.333, 0.666, 0.250
Ni ₃ Sn ₂	Ni:4c	0.908, 0.250, 0.128	0.908, 0.250, 0.127	0.909, 0.250, 0.127 ^a
	Ni:8d	0.236, 0.004, 0.876	0.235, 0.004, 0.876	0.240, 0.006, 0.877
	Sn:4c	0.607, 0.250, 0.596	0.607, 0.250, 0.596	0.593, 0.250, 0.647
	Sn:4c	0.560, 0.250, 0.096	0.561, 0.250, 0.096	0.576, 0.250, 0.128
Ni ₃ Sn ₄	Ni:2a	0.000, 0.000, 0.000	0.000, 0.000, 0.000	0.000, 0.000, 0.000 ^a
	Ni:4i	0.215, 0.000, 0.336	0.216, 0.000, 0.336	0.215, 0.000, 0.337
	Sn:4i	0.428, 0.000, 0.688	0.427, 0.000, 0.688	0.429, 0.000, 0.686
	Sn:4i	0.172, 0.000, 0.812	0.171, 0.000, 0.811	0.172, 0.000, 0.812
NiSn ₄	Ni:4a	0.000, 0.000, 0.000	0.000, 0.000, 0.000	0.000, 0.000, 0.000
	Sn:8b	0.177, 0.324, 0.123	0.176, 0.326, 0.123	0.173, 0.327, 0.125
	Sn:8b	0.323, 0.176, 0.877	0.324, 0.174, 0.877	0.327, 0.173, 0.875

^a Datos experimentales [45]

^b Datos experimentales [48].

Tabla B2 Coordenadas internas de las celdas unidad de las FIs N_3In , Ni_7In_3 , Ni_5In_3 , $Ni_{13}In_9$, Ni_2In_3 , Ni_3In_7 , Ni_3Sn , Ni_3Sn_2 , Ni_3Sn_4 y $NiSn_4$ calculadas *ab initio* en el presente trabajo. A modo de comparación se incluyen además datos experimentales.

Fase	sitio	Coordenadas internas		
		(x, y, z): Calculado	(x, y, z): Calculado	(x, y, z): Exp.
Ni-In		GGA	LDA	
Ni_3In	Ni:6h	0.844, 0.688, 0.250	0.844, 0.687 0.250	0.833, 0.666, 0.250 ^a
	In:2c	0.333, 0.666, 0.250	0.333, 0.666, 0.250	0.333, 0.666, 0.250
Ni_7In_3	Ni:1a	0.000, 0.000, 0.000	0.000, 0.000, 0.000	0.000, 0.000, 0.000 ^b
	Ni:2i	0.303, 0.458, 0.005	0.303, 0.458, 0.005	0.295, 0.454, 0.001
	Ni:2i	0.134, 0.713, 0.017	0.134, 0.713, 0.018	0.134, 0.711, 0.013
	Ni:2i	0.420, 0.147, 0.999	0.420, 0.147, 0.999	0.419, 0.146, 0.996
	Ni:1d	0.500, 0.000, 0.500	0.500, 0.000, 0.500	0.500, 0.000, 0.500
	Ni:2i	0.936, 0.146, 0.506	0.936, 0.146, 0.506	0.932, 0.144, 0.514
	Ni:2i	0.224, 0.576, 0.502	0.224, 0.576, 0.502	0.231, 0.575, 0.495
	Ni:2i	0.352, 0.302, 0.500	0.352, 0.302, 0.500	0.348, 0.301, 0.483
	Ni:2i	0.163, 0.002, 0.162	0.163, 0.002, 0.165	0.162, 0.001, 0.166
	Ni:2i	0.664, 0.144, 0.240	0.664, 0.144, 0.240	0.663, 0.143, 0.239
	Ni:2i	0.750, 0.982, 0.260	0.750, 0.982, 0.260	0.749, 0.982, 0.258
	Ni:2i	0.284, 0.766, 0.343	0.284, 0.765, 0.341	0.283, 0.762, 0.335
	Ni:2i	0.438, 0.455, 0.262	0.438, 0.456, 0.264	0.440, 0.458, 0.266
	Ni:2i	0.864, 0.589, 0.252	0.864, 0.588, 0.252	0.866, 0.584, 0.248
	Ni:2i	0.915, 0.232, 0.248	0.916, 0.233, 0.247	0.918, 0.236, 0.248
	In:2i	0.056, 0.527, 0.256	0.056, 0.527, 0.257	0.056, 0.534, 0.269
	In:2i	0.365, 0.996, 0.251	0.365, 0.997, 0.251	0.370, 0.992, 0.258
	In:2i	0.513, 0.710, 0.261	0.513, 0.710, 0.261	0.520, 0.711, 0.268
	In:2i	0.186, 0.267, 0.234	0.187, 0.267, 0.233	0.170, 0.267, 0.218
	In:2i	0.895, 0.840, 0.273	0.895, 0.839, 0.272	0.895, 0.846, 0.277

	In:2i	0.627, 0.365, 0.215	0.628, 0.365, 0.213	0.633, 0.372, 0.216
Ni ₅ In ₃	Ni:4c	0.089, 0.149, 0.249	0.090, 0.148, 0.249	
	Ni:4c	0.410, 0.186, 0.251	0.410, 0.187, 0.251	
	Ni:4c	0.750, 0.167, 0.250	0.750, 0.167, 0.250	
	Ni:4c	0.172, 0.998, 0.494	0.172, 0.998, 0.494	
	Ni:4c	0.323, 0.333, 0.006	0.328, 0.333, 0.006	
	In:2a	0.000, 0.034, 0.000	0.000, 0.034, 0.000	
	In:2b	0.000, 0.800, 0.500	0.000, 0.800, 0.500	
	In:4c	0.358, 0.982, 0.986	0.359, 0.982, 0.986	
	In:4c	0.142, 0.352, 0.513	0.142, 0.353, 0.514	
Ni ₁₃ In ₉	Ni:2c	0.000, 0.000, 0.500	0.000, 0.000, 0.500	0.000, 0.000, 0.500 ^a
	Ni:4f	0.250, 0.250, 0.500	0.250, 0.250, 0.500	0.250, 0.250, 0.500
	Ni:4g	0.000, 0.264, 0.000	0.000, 0.265, 0.000	0.000, 0.248, 0.000
	Ni:4i	0.260, 0.000, 0.002	0.260, 0.000, 0.001	0.248, 0.000, 0.010
	Ni:4i	0.452, 0.000, 0.271	0.454, 0.000, 0.270	0.445, 0.000, 0.275
	Ni:8j	0.804, 0.259, 0.732	0.804, 0.259, 0.732	0.807, 0.251, 0.731
	In:2d	0.000, 0.500, 0.500	0.000, 0.500, 0.500	0.000, 0.500, 0.500
	In:4i	0.709, 0.000, 0.749	0.710, 0.000, 0.746	0.701, 0.000, 0.762
	In:4i	0.175, 0.000, 0.765	0.175, 0.000, 0.765	0.172, 0.000, 0.760
Ni ₂ In ₃	In:8j	0.957, 0.227, 0.768	0.957, 0.227, 0.768	0.957, 0.227, 0.768
	Ni:2d	0.333, 0.666, 0.141	0.333, 0.666, 0.141	0.333, 0.666, 0.135 ^a
	In:1a	0.000, 0.000, 0.000	0.000, 0.000, 0.000	0.000, 0.000, 0.000
	In:2d	0.333, 0.666, 0.646	0.333, 0.666, 0.646	0.333, 0.666, 0.641
Ni ₃ In ₇	Ni:12e	0.355, 0.000, 0.000	0.355, 0.000, 0.000	0.335, 0.000, 0.000 ^a
	In:12d	0.250, 0.000, 0.500	0.250, 0.000, 0.500	0.250, 0.000, 0.500
	In:16f	0.161, 0.161, 0.161	0.161, 0.161, 0.161	0.159, 0.159, 0.159

Ni-Sn

Ni ₃ Sn	Ni:6h	0.841, 0.688, 0.250	0.841, 0.681 0.250	0.833, 0.666, 0.250 ^a
	In:2c	0.333, 0.666, 0.250	0.333, 0.666, 0.250	0.333, 0.666, 0.250
Ni ₃ Sn ₂	Ni:4c	0.908, 0.250, 0.128	0.908, 0.250, 0.127	0.909, 0.250, 0.127 ^a
	Ni:8d	0.236, 0.004, 0.876	0.235, 0.004, 0.876	0.240, 0.006, 0.877
	Sn:4c	0.607, 0.250, 0.596	0.607, 0.250, 0.596	0.593, 0.250, 0.647
	Sn:4c	0.560, 0.250, 0.096	0.561, 0.250, 0.096	0.576, 0.250, 0.128
Ni ₃ Sn ₄	Ni:2a	0.000, 0.000, 0.000	0.000, 0.000, 0.000	0.000, 0.000, 0.000 ^a
	Ni:4i	0.215, 0.000, 0.336	0.216, 0.000, 0.336	0.215, 0.000, 0.337
	Sn:4i	0.428, 0.000, 0.688	0.427, 0.000, 0.688	0.429, 0.000, 0.686
	Sn:4i	0.172, 0.000, 0.812	0.171, 0.000, 0.811	0.172, 0.000, 0.812
NiSn ₄	Ni:4a	0.000, 0.000, 0.000	0.000, 0.000, 0.000	0.000, 0.000, 0.000
	Sn:8b	0.177, 0.324, 0.123	0.176, 0.326, 0.123	0.173, 0.327, 0.125
	Sn:8b	0.323, 0.176, 0.877	0.324, 0.174, 0.877	0.327, 0.173, 0.875

^a Datos experimentales [45]

^b Datos experimentales [48].

Capítulo 5:

Defectos microestructurales en Cu, In y Sn, y sus aleaciones. Simulaciones atomísticas basadas en el modelo MEAM.

El conocimiento de propiedades estructurales y dinámicas de defectos puntuales, como la vacancia, es fundamental en la interpretación del comportamiento difusivo de los materiales en términos de cantidades atómicas. En el caso particular de los compuestos intermetálicos, el comportamiento difusivo no se encuentra totalmente comprendido desde el punto de vista atómico [141]. En este sentido la evaluación de cantidades atómicas tales como contenido de vacancias y velocidad de intercambio vacancia-átomo, combinada con la información experimental puede contribuir a la formulación de un modelo de difusión para estos compuestos.

En el presente capítulo estudiaremos las propiedades estructurales y cohesivas de los elementos puros Cu, In, Sn, y de los compuestos intermetálicos Cu_3Sn y Cu_6Sn_5 ; investigando además, propiedades de defectos puntuales en algunos de estos sistemas. Para estos estudios se utilizaron potenciales del tipo MEAM extraídos de la literatura [30,33,142] para los elementos puros, mientras que para los compuestos Cu_3Sn y Cu_6Sn_5 se desarrolló específicamente un potencial. Todas las simulaciones se realizaron utilizando el código LAMMPS [39].

5.1 Potenciales interatómicos.

En este trabajo, se utilizaron los potenciales tipo MEAM reportados en la literatura para Cu, In y Sn [30,33,142]. En In puro solo se realizaron cálculos correspondientes a 0 K, puesto que los autores desaconsejan el uso del potencial a temperaturas finitas. En el caso del Cu se modificaron levemente algunos parámetros del potencial original sin alterar substancialmente los resultados publicados por los autores [30]. Cabe destacar que para el potencial de Cu se elige la forma funcional correspondiente a la ecu. (3.8a), mientras que para los potenciales de In y Sn se utilizó la ecu. (3.8b).

Para la interacción entre especies diferentes Cu-Sn, se optimizaron los parámetros del potencial minimizando la función objetivo:

$$Q = \sum w_i \frac{(q_i^{ref} - q_i^{calc})^2}{(q_i^{ref})^2} \quad \text{Ecu. 5.1}$$

donde q_i^{ref} son valores de referencia y q_i^{calc} los calculados mediante el potencial MEAM y w_i el peso correspondiente. Los valores de referencia son los parámetros de red, energías de formación y módulo de volumen medidos experimentalmente, para los intermetálicos Cu_3Sn y Cu_6Sn_5 . En el ajuste, también se tuvo en cuenta la estabilidad de dichos compuestos frente a otras estructuras competitivas: las cúbicas B1, B2, L1₂, fases con base B8, fases de Laves C14, C15 y C36, la cúbica D0₃ y la hexagonal D0₁₉. La minimización se llevó a cabo mediante el método numérico "downhill simplex" [88] descrito en la sección 3.5 que, aunque no es tan eficiente, es un método muy robusto y no exige el conocimiento de las derivadas de Q con respecto a los parámetros a optimizar. Los parámetros libres son la energía de cohesión promedio E_c , el parámetro $\alpha = \sqrt{9V_0B/E_c}$ (V_0 : volumen atómico, B : módulo de volumen) y la distancia interatómica de equilibrio r_e de la estructura de referencia que, en este caso, se toma como cúbica ordenada de tipo L1₂. El resto de parámetros a ajustar son las ocho cotas $C_{min}(i, j, k)$ y $C_{max}(i, j, k)$ ($i, j, k = 1, 2; i \leq j$) que definen el alcance del apantallamiento. La tabla 5.1 muestra los valores de los parámetros correspondientes a los potenciales puros y los obtenidos para la interacción entre especies diferentes.

La figura 5.1 muestra la mayor estabilidad de los compuestos Cu_6Sn_5 y Cu_3Sn con respecto a otras estructuras metaestables. Experimentalmente se observa que a bajas temperaturas la primera fase intermetálica en formarse es la Cu_6Sn_5 mientras que a temperaturas superiores a 200 °C se forma el compuesto Cu_3Sn [28]. Esto se ve reflejado en la diferencia entre las energías de formación ΔE_f del Cu_6Sn_5 y Cu_3Sn obtenido en la presente parametrización.

Tabla 5.1: Parámetros de los potenciales tipo MEAM para los elementos puros Cu, In, Sn y para los compuestos Cu₃Sn y Cu₆Sn₅. E_c es la energía de cohesión (eV), r_e es la distancia de equilibrio (Å), α es el factor de decaimiento exponencial para la función de energía universal, A es el factor de escala para la energía de embebido, $\beta^{(h)}$ los factores de decaimiento exponencial para las densidades atómicas, $t^{(h)}$ son los factores de ponderación para las densidades atómicas, $\rho^{(0)}$ es el factor de escala para la densidad electrónica; la estructura de referencia para el compuesto es la Cu₃Sn (L1₂).

	Cu	In	Sn		Cu ₃ Sn
E_c	3.54	2.51	3.14	E_c	3.49364
r_e	2.555	3.328	2.807	r_e	2.83695
α	5.155	5.023	5.095	α	5.94899
A	0.94	1.0	0.93	d	0.05
$\beta^{(0)}$	3.83	5.06	4.88	$augt1$	0
$\beta^{(1)}$	2.2	5.50	2.15	$C_{min}(112)$	1.98542
$\beta^{(2)}$	6.0	5.46	1.40	$C_{min}(121)$	1.50050
$\beta^{(3)}$	2.2	2.0	6.0	$C_{min}(122)$	0.11607
$t^{(0)}$	1.0	1.0	1.0	$C_{min}(221)$	0.10109
$t^{(1)}$	2.72	3.0	6.0	$C_{max}(112)$	2.78764
$t^{(2)}$	3.04	3.1	1.15	$C_{max}(121)$	2.71631
$t^{(3)}$	1.95	2.5	-0.3	$C_{max}(122)$	1.62421
d	0.05	0.05	0	$C_{max}(221)$	2.02340
$\rho^{(0)}$	1.0	1.0	1.0	r_c	5.0
r_c	5.0	5.2	5.0		
$C_{min}(111)$	1.21				
$C_{min}(222)$		1.5	1.41		
$C_{max}(111)$	2.8				
$C_{max}(222)$		2.8	2.8		

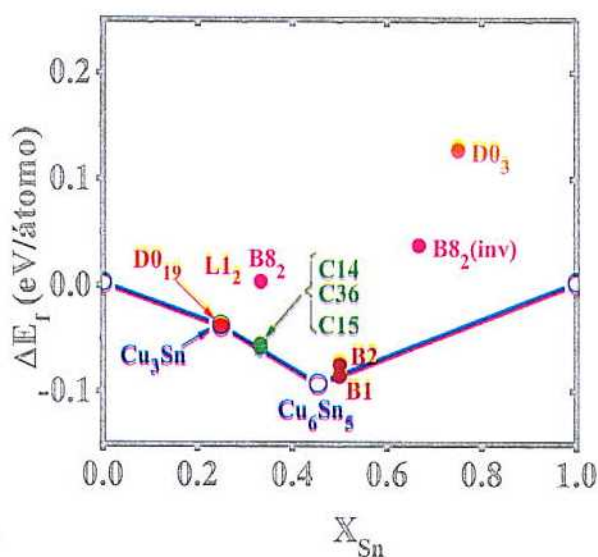


Figura 5.1: Estabilidad relativa de los intermetállicos Cu_3Sn y Cu_6Sn_5 (círculos vacíos) frente a otras fases metaestables (círculos llenos). Se indican las estructuras por su correspondiente símbolo strukturbericht.

5.2 Elementos puros.

5.2.1 Propiedades estructurales y cohesivas.

La tabla 5.2 muestra varias propiedades estructurales y cohesivas calculadas para los elementos puros utilizando los potenciales MEAM descriptos. Se observa una buena correspondencia entre los valores calculados y los experimentales.

A fin de probar la estabilidad de las fases observadas experimentalmente en In y Sn, se sometieron las estructuras bct-In y Sn- β a una compresión libre en la dirección axial de manera de variar la relación axial c/a . En la figura 5.2 se muestra la estabilidad de dichas fases; los mínimos en la curva energía total por átomo vs relación c/a corresponden a las fases estables y metaestables de In y Sn. En el caso del In, se observa estabilidad para la fase bcc ($c/a=1$) y una fase fcc ($c/a=\sqrt{2}$) inestable rodeada de dos estructuras bct estables, para $c/a \cong 1.33$ y $c/a \cong 1.54$; ésta última correspondiente a la estructura observada a bajas temperaturas. Este comportamiento de pozo doble también se observa a partir de cálculos *ab initio* [149,150] y podría explicar la transición de fase observada en este material a altas presiones [151,152]. La barrera de energía que separa a los dos pozos es extremadamente pequeña y podría conducir a rápidas fluctuaciones estructurales aún a bajas temperaturas.

Tabla 5.2: Cálculo de las propiedades estructurales y cohesivas de los elementos puros Cu, In, Sn. Se reportan la energía de cohesión E_c (eV/átomo), los parámetros de red (Å), el módulo de volumen B (GPa) y las constantes elásticas C_{ij} (GPa), la diferencia de energía relativa ΔE (eV/átomo) de otras estructuras metaestables.

	Cu		In		Sn-β	
	MEAM	Exp.	MEAM	Exp.	MEAM	Exp.
E_c	3.54	3.49 ^a	2.51	2.52 ^b	3.12	3.13 ^c
a	3.613	3.596 ^d	3.233	3.253	5.812	5.820 ^e
c			4.987	4.947	3.144	3.175
c/a			1.542	1.521	0.541	0.546
B	142	142 ^f	43.2	41.1	65.9	57.9 ^g
C_{11}	176.2	176.2	58.5	63.2 ^{h,i}	94.0	73.7
C_{12}	124.9	124.9	28.8	29.5	57.2	59.8
C_{13}			42.8	45.1	55.0	39.1
C_{33}			43.4	51.6	71.2	90.7
C_{44}	81.8	81.8	4.2	8.0	22.5	22.8
C_{66}			0.3	7.6	8.9	24.0
ΔE_{bcc}	0.08	0.04 ^j	0.0006	0.0008 ^j	0.0025	
ΔE_{fcc}	0	0	0.0001	0.001	0.0048	
ΔE_{hcp}	0.007	0.006	0.007	0.005	0.004	
ΔE_{cs}	0.41		0.03		0.0066	
ΔE_{Diam}	0.9		0.28		-0.02	-0.022

^a Ref. [143]

^b Ref. [144]

^c Ref. [145]

^d Ref. [95]

^e Ref. [45]

^f Ref. [146]

^g Ref. [106]

^h Ref. [147]

ⁱ Ref. [148]

^j Ref. [139]

En cuanto al Sn, el estudio solamente revela los dos mínimos correspondiente al α -Sn ($c/a=\sqrt{2}$) y Sn- β ($c/a \cong 0.54$). La barrera que separa ambos estados (~ 0.074 eV/átomo) resulta varias veces mayor a las calculadas por primeros principios (~ 0.015 eV/átomo) [153,154].

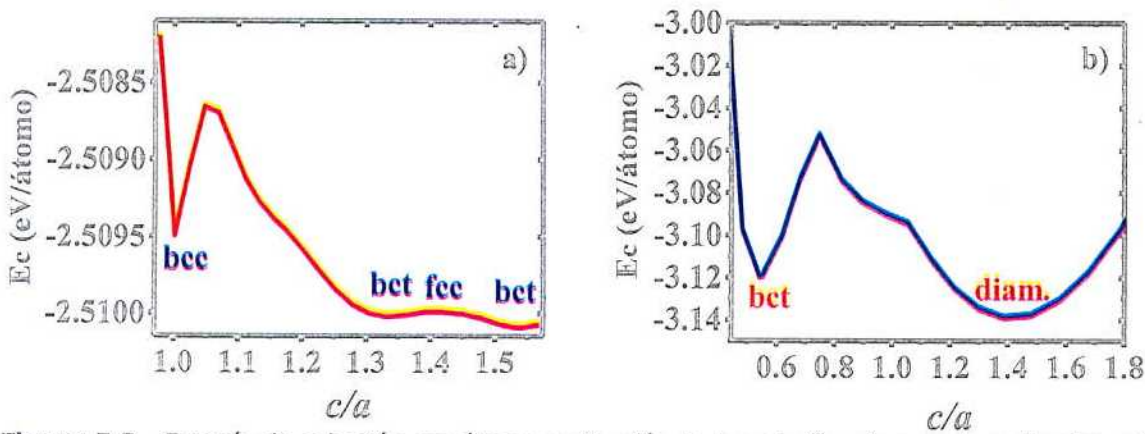


Figura 5.2. Energía de cohesión por átomo en función de la relación c/a para las estructuras bct del In (figura a) y Sn (figura b).

5.2.2 Propiedades de la vacancia.

Propiedades de equilibrio: la vacancia es la ausencia de un átomo de la red perfecta. Para simularla, se genera un bloque cristalino con la estructura del material a estudiar. Luego de eliminar un átomo de dicha red, se relajan las fuerzas generadas de manera de minimizar la energía bajo condiciones de borde periódico. La relajación se lleva a cabo a presión constante, de manera que puedan variarse las dimensiones del bloque. Existirá una diferencia de volumen entre el bloque con el defecto y el bloque en red perfecta que se aproximará al volumen de relajación de la vacancia V_V^r , a medida que se incremente el tamaño del bloque. La energía de formación del defecto se expresa como:

$$E_V^f = E_{N-1}^{rel} - \frac{N-1}{N} E_N \quad \text{Ecu. (5.2)}$$

Donde E_{N-1}^{rel} es la energía del bloque con el defecto luego de la relajación, E_N la energía de la red perfecta con N átomos.

En el caso del Cu e In, en la configuración de menor energía la posición de la vacancia se corresponde con la posición del átomo eliminado. En cambio, en Sn- β la configuración de menor energía corresponde a una vacancia "extendida" que puede describirse como una divacancia con un átomo intersticial ubicado entre las

dos vacancias que la forman. Una configuración similar se propuso en Si como modelo para explicar discrepancias en los valores de la energía de activación medidos a altas y bajas temperaturas [155]. La figura 5.3 muestra el comportamiento de E_V^f en Cu, In y Sn- β en función de la inversa al tamaño N . La extrapolación a $1/N \rightarrow 0$ corresponde al valor de E_V^f para un cristal infinito. Aunque las diferencias de energía son muy pequeñas cabe destacar la diferencia del signo entre la pendiente de la curva correspondiente al Cu y las que corresponden al In y Sn- β . Utilizando el modelo de medio elástico e isotrópico, Mishin y col. [156] pueden explicar el caso del Cu. Los casos del In y Sn- β no siguen el mismo comportamiento del Cu debido a la mayor anisotropía de la estructura bct.

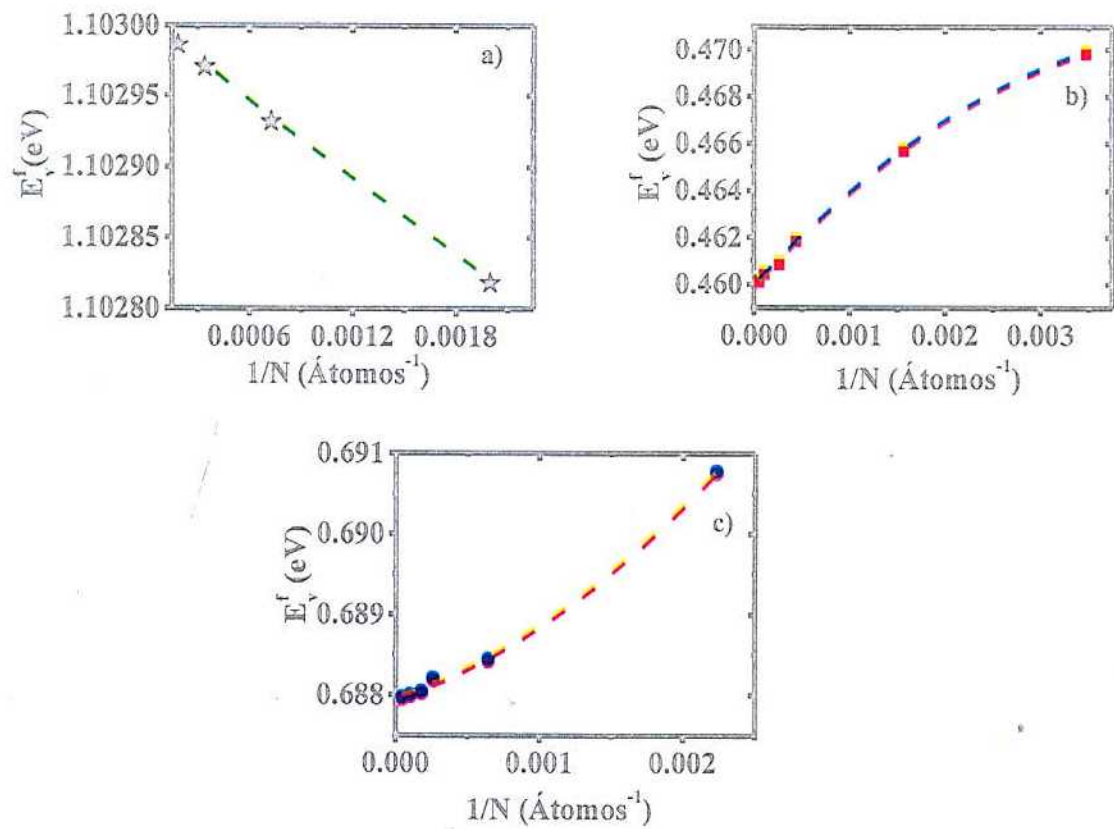


Figura 5.3. Energía de formación de la vacancia en función de la inversa del número de átomos ($1/N$). a) Cu, b) In y c) Sn en la fase bct.

Migración de la vacancia: Microscópicamente, la migración atómica puede ser entendida como saltos de átomos de una posición de equilibrio a otra posición próxima. Los sucesivos saltos de este tipo dan lugar al proceso de difusión. El movimiento de la vacancia implica que uno de sus átomos vecinos, salta al sitio vacío dejando su posición original vacante [157]. Durante este salto los átomos

tienen que moverse a través de regiones intersticiales. Los átomos vecinos deben desplazarse considerablemente de sus posiciones ideales a los efectos de minimizar las interacciones repulsivas con el átomo intersticial, abriendo así paso al átomo que salta. Para que un átomo pueda saltar de una posición de equilibrio a otra, deberá sobrepasar la barrera de energía que se establece en el punto máximo de la barrera. Este exceso de energía es provisto a través de las vibraciones térmicas de los átomos en la red. La magnitud de la barrera se denomina energía migración E_V^m .

En Cu puro sólo existe un tipo de salto a primeros vecinos puesto que los 12 saltos posibles desde un sitio dado en la estructura fcc son totalmente equivalentes entre sí. En el caso del In, existen dos posibles tipos de saltos con simetrías diferentes en la estructura bct: el salto basal que se produce entre dos sitios vecinos en un mismo plano basal (001), y el salto no basal, que une sitios vecinos entre dos planos basales adyacentes. Por último, en la estructura bct del Sn-β, pueden identificarse dos tipos de saltos diferentes (figura 5.4), a partir de la configuración de vacancia extendida hallada para esta estructura. En el salto basal, los átomos A y B se mueven en zigzag a lo largo de una dirección compacta, de manera que el átomo A ocupa una posición intersticial y el B un sitio vacante al final del salto. Este tipo de salto sólo contribuye a un movimiento atómico unidimensional en el plano basal. Por otro lado, en el salto no basal se produce simultáneamente una rotación en el plano basal y un movimiento ascendente en z de los dos átomos involucrados en el salto. Estos dos saltos poseen energías de migración comparables (ver más adelante en la tabla 5.3) y contribuyen a producir una migración tridimensional.

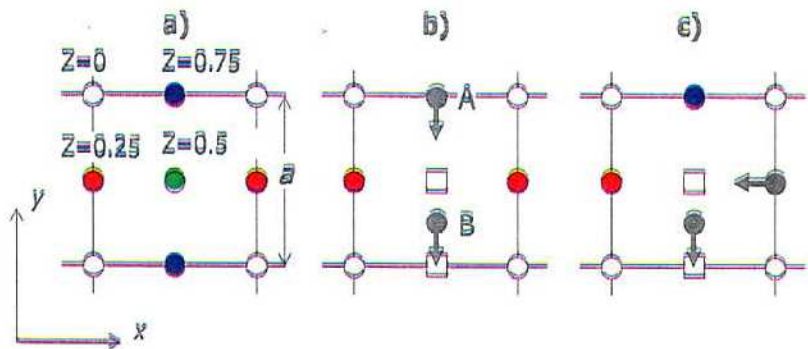


Figura 5.4. Configuraciones de los dos tipos de salto en el sistema del Sn-β puro: a) estructura de la red perfecta donde se indican las coordenadas axiales de los átomos; b) salto basal y c) salto no basal. Los círculos corresponden a átomos y los cuadrados a vacancias.

La figura 5.5 muestra las barreras de energía en función de la coordenada de reacción para los saltos de la vacancia en los elementos puros In y Sn-β, calculadas mediante la técnica NEB (ver sección 3.4).

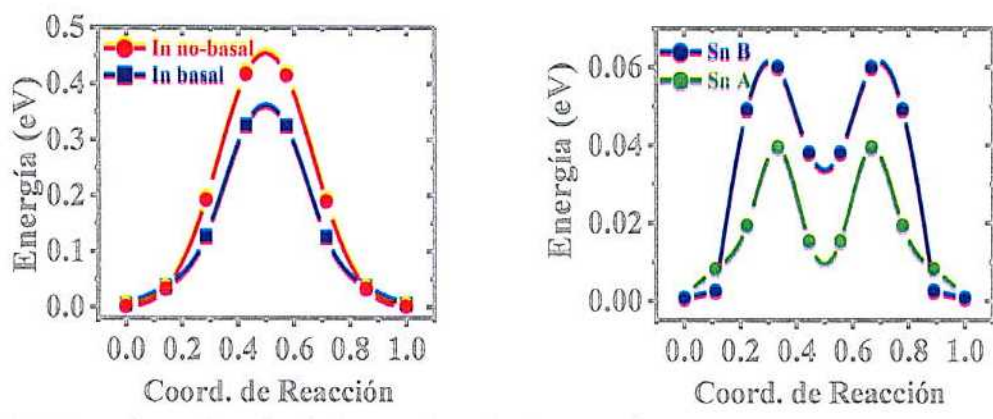


Figura 5.5: Energía en función de la coordenada de reacción para los elementos puros In y Sn calculada mediante la técnica NEB.

Los resultados del volumen de relajación de la vacancia respecto al volumen atómico de equilibrio V_V^r/V_0 y las energías de formación E_V^f , migración E_V^m y activación Q (calculada como $E_V^f+E_V^m$) para cada uno de los metales puros estudiados se resumen en la tabla 5.3. En forma general, podemos decir que los resultados obtenidos presentan gran acuerdo con los resultados experimentales. Los resultados para el In predicen que la energía de activación para el salto de la vacancia fuera del plano basal es algo mayor que la correspondiente al salto basal, lo cual estaría en acuerdo con lo obtenido experimentalmente por Dickey [158]. Los resultados correspondientes a Sn-β muestran un comportamiento inverso. Este comportamiento cambia al considerar las proyecciones de los saltos propuestos y efectos de temperatura, como se verá más adelante.

El transporte de materia que acompaña la difusión de defectos está caracterizado por el coeficiente de difusión D . Este coeficiente puede calcularse a través del desplazamiento cuadrático medio de los átomos que difunden y consecuentemente con la frecuencia y distancias de salto de los átomos. De acuerdo a la teoría de la caminata aleatoria, el coeficiente de difusión de una especie determinada difundiendo a lo largo de la dirección x está dado por la ecuación de Einstein[165]:

$$D_x = \frac{\langle X^2 \rangle}{2\tau} \quad \text{Ecu. (5.3)}$$

donde $\langle X^2 \rangle$ es el desplazamiento cuadrático medio a lo largo de la dirección x luego de un tiempo τ .

Tabla 5.3: Propiedades de la vacancia en los metales puros estudiados. E_V^f es la energía de formación de la vacancia (en eV), V_V^r/V_0 el volumen de relajación de la vacancia con respecto al volumen atómico de equilibrio, E_V^m la energía de migración de la vacancia (en eV) y Q la energía de activación (en eV).

	Cu		In		Sn-β	
	MEAM	Exp.	MEAM	Exp.	MEAM	Exp.
E_V^f	1.103	1.03 ^a	0.461	0.48±0.02 ^c	0.688 ^{***}	0.54 ^d
		1.19 ^b			1.249 ^{****}	
$\Delta V_V^r/\Omega$	-0.25	-0.22 ^e	-0.62	-0.6 ^d	-0.334	
E_V^m	1.064	1.06 ^a	0.356 [*]		0.059 [*]	
			0.451 ^{**}		0.039 ^{**}	
Q	2.167	2.09 ^a	0.817 [*]	0.81 ^f	0.747 [*]	0.687 ^f
			0.912 ^{**}		0.727 ^{**}	0.798 ^f
* Salto basal			^a Ref. [159]			
** Salto no basal			^b Ref. [160]			
*** Vacancia extendida			^c Ref. [161]			
**** Monovacancia			^d Ref. [162]			
			^e Ref. [163]			
			^f Ref. [164]			

Para un medio isotrópico se verifica: $\langle X^2 \rangle = \langle Y^2 \rangle = \langle Z^2 \rangle$ y entonces $D_x = D_y = D_z = D$. Las estructuras cúbicas son precisamente isotrópicas para la difusión. Siendo el desplazamiento cuadrático medio $\langle R^2 \rangle = \langle X^2 \rangle + \langle Y^2 \rangle + \langle Z^2 \rangle$, en ellas se verifica:

$$D = \frac{\langle R^2 \rangle}{6\tau} \quad \text{Ecu. (5.4)}$$

En general, el comportamiento de la difusión responde a la ecuación de Arrhenius, es decir, el coeficiente D muestra una dependencia con la temperatura de la forma:

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{kT}} \quad \text{Ecu. (5.5)}$$

donde D_0 es la constante preexponencial, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y Q es la energía o entalpía de activación que viene dada por:

$$Q = -k \frac{\partial \ln D}{\partial (1/T)} \cong E_V^f + E_V^m \quad \text{Ecu. (5.6)}$$

Donde la última igualdad es válida aproximadamente para un mecanismo de difusión por vacancia. Mediante simulaciones de dinámica molecular DM es posible realizar un registro de las posiciones y velocidades en función del tiempo de todas las partículas del sistema, lo cual permite obtener información sobre detalles del mecanismo de salto involucrado en el proceso de difusión. Para el mecanismo de vacancia, el procedimiento de cálculo consiste en simular un cristal compuesto de N átomos y n sitios vacantes, bajo condiciones periódicas de contorno. Para cada temperatura, primero equilibramos el sistema durante 10^3 ps, a la temperatura y presión (nula) deseadas. Después dejamos evolucionar el sistema a energía y volumen constante durante el tiempo necesario para obtener una estadística razonable de los saltos. Los saltos son observados mediante la evolución de $\langle R^2 \rangle$ en función del tiempo, para tiempos suficiente grandes ($\tau > 10^3$ ps), donde el camino cuadrático es claramente lineal con el tiempo, se evalúan las difusividades para las tres direcciones x, y, z según la ecu. (5.3). De esta forma, simulaciones a diferentes temperaturas, siguiendo el procedimiento anteriormente descrito, permiten determinar la contribución migratoria a la difusión y obtener el gráfico $\ln D$ vs $1/kT$. La pendiente del gráfico de Arrhenius proporciona la energía de migración mientras que la ordenada al origen permite extraer información sobre la contribución entrópica al mecanismo de migración. Debe notarse que no es posible obtener la contribución de la formación del defecto (E_V^f en la ecu (5.6)) a la difusión puesto que la concentración de vacancias n/N es impuesta independientemente de la temperatura de la simulación.

Se realizaron simulaciones de DM a fin de considerar los efectos de la temperatura en el proceso de difusión de la vacancia entre 1125-1331 K para el Cu y 300-450 K para Sn. Experimentalmente las temperaturas de fusión en los sistemas Cu y Sn puro son aproximadamente de 1358 K y 505 K [164] respectivamente. Los cálculos fueron efectuados sobre un cristal de 500 átomos en el caso del Cu y 1584 átomos para el Sn. En todos los casos estudiados en este trabajo, el paso de simulación es de $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$.

En la figura 5.6 se ilustra la evolución temporal del desplazamiento cuadrático medio, calculado a diferentes temperaturas para Cu y Sn. En el caso del Cu solo se graficó $\langle R^2 \rangle$ debido a que la difusión es isotrópica, pero para el Sn- β se grafican las componentes basal $\langle \bar{X}^2 \rangle$ y axial $\langle \bar{Z}^2 \rangle$ por separado puesto que se trata de una estructura anisotrópica.

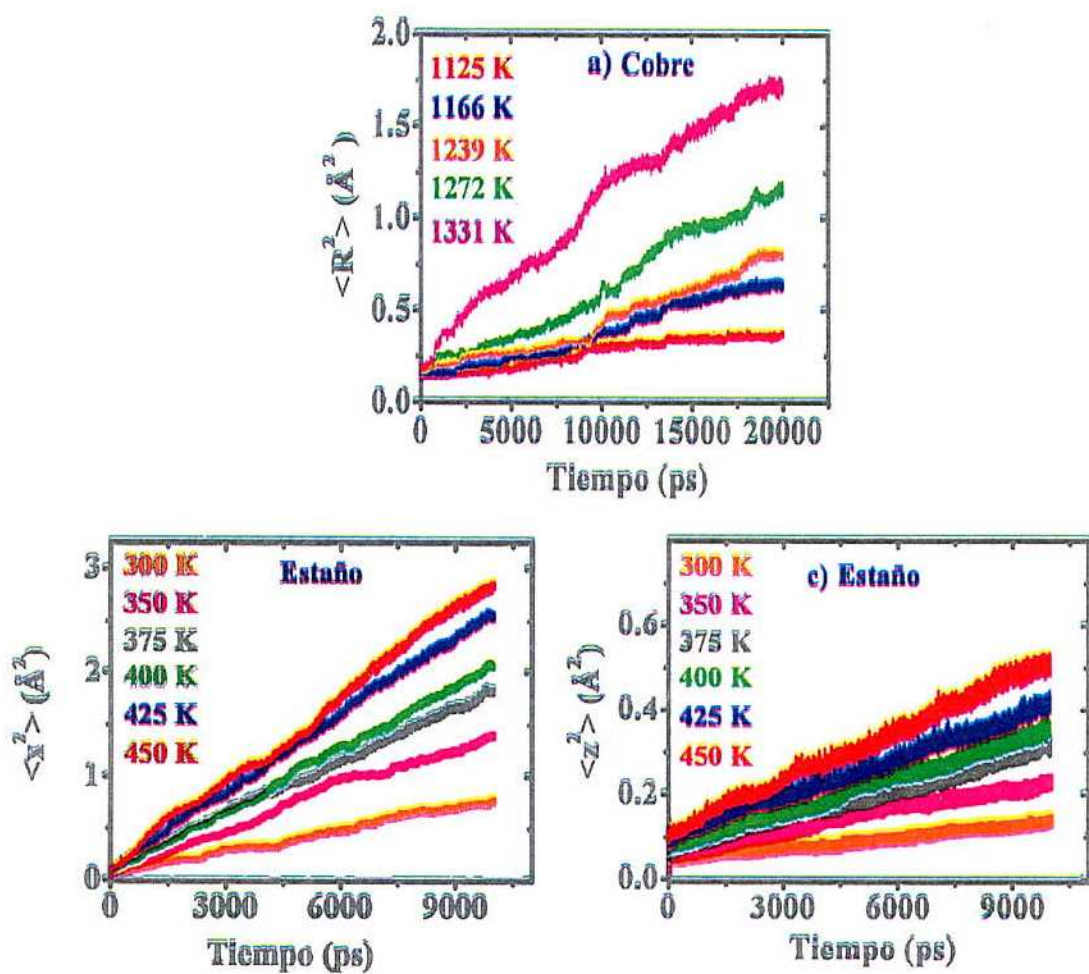


Figura 5.6: Evolución temporal del desplazamiento cuadrático medio, total $\langle R^2 \rangle$ para el Cu (a), y basal $\langle X^2 \rangle$ (b) y axial $\langle Z^2 \rangle$ (c) para Sn- β a diferentes temperaturas por mecanismo de vacancias.

En la figura 5.7 se muestra la dependencia con la temperatura de la contribución migratoria al coeficiente D , calculada para ambos materiales de acuerdo a las ecuaciones 5.3 y 5.4.

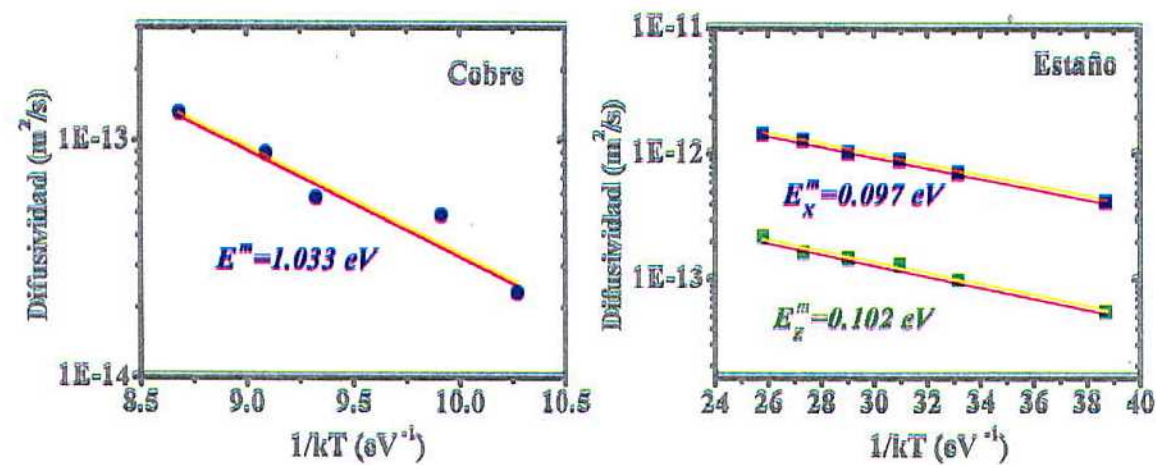


Figura 5.7: Contribución migratoria al coeficiente de difusión por vacancias en Cu y Sn puros.

La energía de migración, obtenida de la pendiente del gráfico de Arrhenius, resulta 1.033 eV para Cu, mientras que para el Sn- β los valores son 0.097 eV y 0.102 eV para la migración en plano basal y dirección axial respectivamente. El valor obtenido para Cu es solo un 3% menor que el valor calculado mediante la técnica NEB (ver tabla 5.3) en cambio, los valores correspondientes al Sn- β son del orden del doble que los reportados en la tabla 5.3. Es evidente aquí la importancia de tener en cuenta los efectos de la temperatura sobre la difusión en este material. Por otro lado, es interesante destacar que considerando los valores de energías de migración obtenidos para Sn- β mediante EM, éstos indicarían mayor frecuencia del salto no basal (tabla 5.3) y en consecuencia mayor difusividad en la dirección axial. En cambio, las simulaciones de DM muestran un resultado contrario. Se estima que tanto la proyección efectiva de los saltos sobre cada dirección, la contribución entrópica (no evaluada mediante EM) así como la contabilidad explícita de los efectos de temperatura propias de este último método de simulación son los responsables de este resultado.

5.3 Aleaciones de Cu-Sn.

5.3.1 Propiedades estructurales y cohesivas.

La tabla 5.4 muestra el ajuste logrado para distintas propiedades de los intermetálicos Cu₃Sn-oP8 y Cu₆Sn₅-mC44 comparados con resultados *ab initio* y experimentales. Se observa que no existe buen acuerdo entre las energías de formación calculadas mediante MEAM y las medidas experimentalmente; aunque mayor desviación existe entre los resultados *ab initio* y los experimentales (ver Cap. 4). Sin embargo el ajuste de los parámetros de red es razonablemente bueno y no excede el 7% en ningún caso. En cuanto a las constantes elásticas, los valores obtenidos comparan sorprendentemente bien con los cálculos *ab initio* aún cuando sólo se exigió el ajuste del módulo de volumen B_0 para cada estructura.

Tabla 5.4: Propiedades cohesivas de los intermetálicos Cu₃Sn-oP8 y Cu₆Sn₅-mC44 obtenidos a partir de los potenciales MEAM desarrollados. ΔE es la energía de formación del compuesto (eV/átomo), a , b y c los parámetros de red (Å), B_o el módulo de volumen y C_{ij} las constantes elásticas (GPa). Se incluyen resultados experimentales y *ab initio* obtenidos en esta tesis, y para las constantes elásticas las obtenidas en las Ref. [48] y [49].

	Cu ₃ Sn-oP8			Cu ₆ Sn ₅ -mC44		
	MEAM	<i>ab initio</i>	Exp.	MEAM	<i>ab initio</i>	Exp.
ΔE	-0.041	-0.001 ^a	-0.081 ^b	-0.096	-0.035 ^a	-0.073 ^c
a	5.799	5.559 ^a	5.49	11.330	11.134 ^a	11.036
b	4.611	4.329 ^a	4.32	7.552	7.375 ^a	7.288
c	4.838	4.887 ^a	4.74	10.297	9.989 ^a	9.841
β				97.86°	98.71°	98.81°
B_o	140.59	104.2 ^a	143.0 ^d	104.85	80.9 ^a	102 ^e
		133.4			95.75	
C_{11}	215.54	202.84		130.9	156.4	
C_{12}	105.19	94.17		88.1	62.2	
C_{13}	110.26	106.43		72.8	69.4	
C_{15}				14.6	-11.3	
C_{22}	219.20	164.50		146.1	165.2	
C_{23}	76.11	106.40		98.1	60.6	
C_{25}				-1.4	16.8	
C_{33}	247.49	218.98		148.8	155.8	
C_{35}				-8.3	5.6	
C_{44}	28.61	60.73		16.8	42.3	
C_{46}				-3.7	7.4	
C_{55}	81.56	64.01		33.0	51.9	
C_{66}	15.27	39.25 ^f		40.5	48.0 ^g	

^a Resultados *ab initio* obtenidos en esta tesis (ver Cap. 4)

^b Ref. [121]

^c Ref. [166]

^d Ref. [167]

^e Ref. [168]

^f Ref. [109]

^g Ref. [169]

5.3.2 Formación de defectos puntuales en Cu_3Sn .

El potencial obtenido se utilizó para calcular concentraciones de defectos puntuales en el intermetálico Cu_3Sn . En la red perfecta de dicho intermetálico existen tres subredes atómicas que designaremos por α , β y γ , y que corresponden a cada una de las posiciones Wyckoff 2a, 2b y 4f respectivamente (figura 5.8). En la red perfectamente ordenada, la subred α está ocupada por átomos de Sn y las subredes β y γ por átomos de Cu.

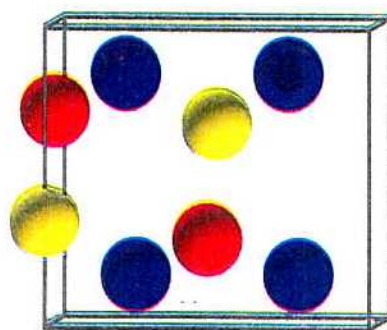


Figura 5.8: Estructura cristalina del intermetálico Cu_3Sn ; los sitios 2b y 4f del Cu corresponden a los átomos de color rojo y azul respectivamente. Los átomos amarillos pertenecen al Sn en la posición Wyckoff 2a.

Por efecto de la temperatura, pueden generarse defectos puntuales como vacancias y antisitios. Una vacancia es la ausencia de un átomo de la red y un antisitio es un error en la ubicación de la especie química con respecto a la subred. Designaremos a las vacancias con la letra V y a los antisitios por el símbolo químico del átomo que constituye el defecto, y señalaremos la subred donde se ubican por un subíndice con la letra griega correspondiente. Así, las especies de defectos que pueden existir en el intermetálico Cu_3Sn son V_α , V_β , V_γ , Cu_α , Sn_β y Sn_γ , mientras que sus correspondientes concentraciones de equilibrio se designarán por C_P^η , donde P indica el defecto (V , Cu o Sn) y η la subred. Las concentraciones de equilibrio de cada uno de los defectos se calculan utilizando el formalismo del ensamble gran canónico, en el que la temperatura T , el volumen V y los potenciales químicos μ_i para cada componente i son las variables

independientes [170]. Dichas concentraciones minimizan el gran potencial (por sitio de red):

$$\Omega = E - TS - \mu_{Cu}X_{Cu} - \mu_{Sn}X_{Sn} \quad \text{Ecu. (5.7)}$$

donde E es la energía interna y S la entropía configuracional (ambas expresadas por sitio de red), y X_i la fracción atómica del componente i .

Si la concentración de defectos es suficientemente baja, puede suponerse que no habrá interacción entre ellos, con lo cual la energía interna se escribirá:

$$E = \varepsilon_0 + \sum_{P,\eta} C_P^\eta \varepsilon_P^\eta \quad \text{Ecu. (5.8)}$$

donde ε_0 es la energía de la red perfecta por átomo, ε_P^η es el cambio de energía al generarse el defecto P en la subred η , y la suma se extiende a todos los defectos P y subredes η .

En la aproximación de defectos puntuales suficientemente aislados, la entropía configuracional está dada por:

$$S = \frac{k}{N} \ln \left(\prod_{\eta} N^{\eta}! / \prod_{P,\eta} N_P^{\eta}! \right) \approx -k \sum C_P^\eta \ln(n^{\eta} C_P^\eta) \quad \text{Ecu. (5.9)}$$

donde k es la constante de Boltzmann, N es el número total de sitios de red, N^{η} es el número de sitios de la subred η y N_P^{η} el número de defectos del tipo P en la subred η . Los números N^{η} y N se vinculan entre sí mediante $N = n^{\eta} N^{\eta}$, con las multiplicidades $n^{\eta} = 4, 4$ y 2 para las subredes α, β y γ , respectivamente. En la ecu. (5.9) se aplicaron la aproximación de Stirling, $\ln(N!) \approx N \ln(N) - N$, las definiciones $C_P^\eta = N_P^{\eta}/N$ y las relaciones: $N^{\eta} = N_V^{\eta} + N_{Cu}^{\eta} + N_{Sn}^{\eta}$.

Las concentraciones de defectos no son independientes sino que se relacionan con las fracciones atómicas mediante:

$$X_{Sn} = \left(\frac{1}{4} - C_V^{\alpha} - C_{Cu}^{\alpha} + C_{Sn}^{\beta} + C_{Sn}^{\gamma} \right) / \left(1 - C_V^{\alpha} - C_V^{\beta} - C_V^{\gamma} \right) \quad \text{Ecu. (5.10)}$$

Con una expresión similar para $X_{Cu} = 1 - X_{Sn}$. Por otro lado, los potenciales químicos se vinculan a través de la ecuación:

$$\mu_{Cu}X_{Cu} + \mu_{Sn}X_{Sn} = E - TS \quad \text{Ecu. (5.11)}$$

válida a presión nula.

Las derivadas de Ω con respecto a las concentraciones C_p^η son:

$$\frac{\partial \Omega}{\partial C_V^\alpha} = \varepsilon_V^\alpha + kT \ln \left(\frac{C_V^\alpha}{\frac{1}{4} - C_V^\alpha - C_{Cu}^\alpha} \right) + \frac{\mu_{Cu} \left(\frac{3}{4} - C_V^\beta - C_V^\gamma - C_{Cu}^\alpha - C_{Sn}^\beta - C_{Sn}^\gamma \right) + \mu_{Sn} \left(\frac{3}{4} - C_V^\beta - C_V^\gamma - C_{Cu}^\alpha - C_{Sn}^\beta - C_{Sn}^\gamma \right)}{(1 - C_V^\alpha - C_V^\beta - C_V^\gamma)^2} \text{Ecu. (5.12)}$$

$$\frac{\partial \Omega}{\partial C_V^\beta} = \varepsilon_V^\beta + kT \ln \left(\frac{C_V^\beta}{\frac{1}{4} - C_V^\beta - C_{Sn}^\beta} \right) + \frac{(\mu_{Cu} + \mu_{Sn}) \left(\frac{1}{4} - C_V^\alpha - C_{Cu}^\alpha - C_{Sn}^\beta - C_{Sn}^\gamma \right)}{(1 - C_V^\alpha - C_V^\beta - C_V^\gamma)^2} \text{Ecu. (5.13)}$$

$$\frac{\partial \Omega}{\partial C_V^\gamma} = \varepsilon_V^\gamma + kT \ln \left(\frac{C_V^\gamma}{\frac{1}{2} - C_V^\gamma - C_{Sn}^\gamma} \right) + \frac{(\mu_{Cu} + \mu_{Sn}) \left(\frac{1}{4} - C_V^\alpha - C_{Cu}^\alpha - C_{Sn}^\beta - C_{Sn}^\gamma \right)}{(1 - C_V^\alpha - C_V^\beta - C_V^\gamma)^2} \text{Ecu. (5.14)}$$

$$\frac{\partial \Omega}{\partial C_{Cu}^\alpha} = \varepsilon_{Cu}^\alpha + kT \ln \left(\frac{C_{Cu}^\alpha}{\frac{1}{4} - C_V^\alpha - C_{Cu}^\alpha} \right) - \frac{(\mu_{Cu} - \mu_{Sn})}{1 - C_V^\alpha - C_V^\beta - C_V^\gamma} \text{Ecu. (5.15)}$$

$$\frac{\partial \Omega}{\partial C_{Sn}^\beta} = \varepsilon_{Sn}^\beta + kT \ln \left(\frac{C_{Sn}^\beta}{\frac{1}{4} - C_V^\beta - C_{Sn}^\beta} \right) + \frac{(\mu_{Cu} - \mu_{Sn})}{1 - C_V^\alpha - C_V^\beta - C_V^\gamma} \text{Ecu. (5.16)}$$

$$\frac{\partial \Omega}{\partial C_{Sn}^\gamma} = \varepsilon_{Sn}^\gamma + kT \ln \left(\frac{C_{Sn}^\gamma}{\frac{1}{2} - C_V^\gamma - C_{Sn}^\gamma} \right) + \frac{(\mu_{Cu} - \mu_{Sn})}{1 - C_V^\alpha - C_V^\beta - C_V^\gamma} \text{Ecu. (5.17)}$$

Las ecuaciones 5.12-17 igualadas a cero, más las dos ecuaciones 5.10 y 5.11, forman un sistema de ocho ecuaciones no lineales en las ocho incógnitas C_p^η y μ_i . Para resolver estas ecuaciones, se calcularon previamente los valores de ε_o y ε_p^η de la ecu. (5.8) para cada tipo de defecto en un bloque de 9x4x5 celdas unidad ($N=720$ átomos), bajo condiciones periódicas y permitiendo la relajación del volumen del sistema. Las mismas cantidades se calcularon *ab initio* mediante el código VASP, utilizando una supercelda de 2x2x2 celdas unidad y un mallado de 15x19x17 en el espacio k , utilizando la misma metodología descrita en la sección 4.1, que asegura una buena convergencia en el cálculo de las energías. Los valores que se obtienen para ε_o mediante el potencial MEAM y el cálculo *ab initio* son, respectivamente, -3.476 y -3.421 eV, mientras que el resto de las energías ε_p^η se indican en la tabla 5.5. Las concentraciones C_p^η (figura 5.9b) obtenidas siguen una ley de Arrhenius para $X_{Sn} = 0.25$ y $500K < T < 1000K$, a partir de la cual se obtienen las energías de formación que se reportan en la tabla 5.5. Los resultados de la

resolución numérica del sistema anterior se muestran en la figura 5.9. Podemos observar que las mayores concentraciones de defectos corresponden a los antisitios en todo el rango de temperatura estudiado. Salvo algunas excepciones, las energías de formación de defectos calculadas con el potencial MEAM reproducen el orden relativo que se obtiene de los cálculos *ab initio*. Así, tanto MEAM como DFT predicen que la vacancia de Sn (V_α) es la que posee menor energía de formación; los antisitios poseen todos energías de formación inferiores y similares en ambas aproximaciones, siendo más favorable el Sn_β para MEAM y Sn_γ según DFT.

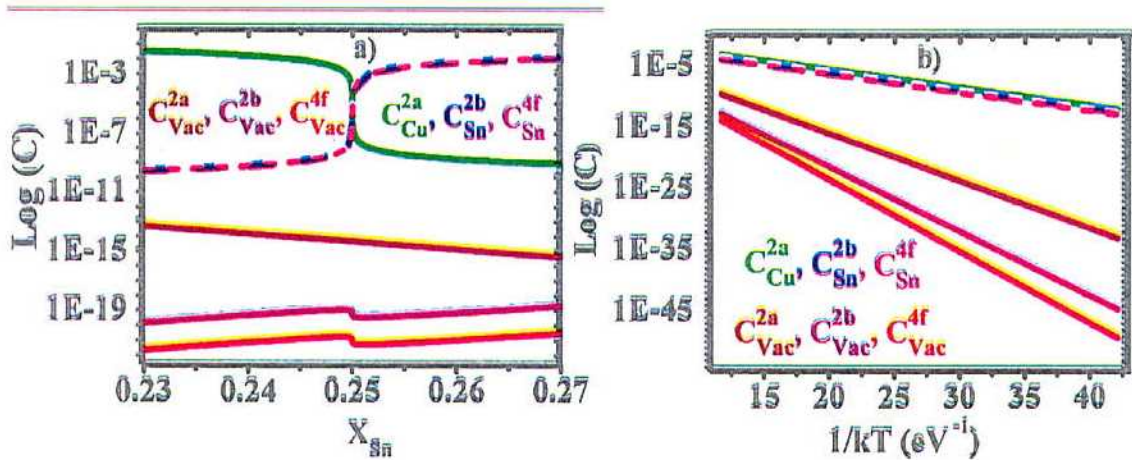


Figura 5.9: Concentraciones de defectos en equilibrio para el intermetálico Cu₃Sn a) en función de la composición para T=650 K y b) en función de la temperatura para X_{Sn}=0.25.

Tabla 5.5: Valores de las diferencias de energía ϵ_p^η (calculadas mediante el potencial MEAM ajustado y *ab initio*) y energías efectivas de formación $E^f(P_\eta)$ (calculadas mediante un ajuste de las curvas $\ln C$ vs. $1/kT$ a $X_{Sn}=0.25$ y entre 300 y 1000K). Las energías se expresan en eV.

Cu ₃ Sn-oP8			
P_η	ϵ_p^η	$E^f(P_\eta)$	
V_α	5.255	1.776	MEAM
	5.453	2.032	DFT
V_β	4.117	2.413	MEAM
	4.187	2.517	DFT
V_γ	4.393	2.689	MEAM
	4.168	2.282	DFT

Cu_{α}	0.382	0.663	MEAM
	0.546	0.877	DFT
Sn_{β}	0.928	0.646	MEAM
	1.240	0.909	DFT
Sn_{γ}	0.958	0.676	MEAM
	1.198	0.867	DFT

5.3.3 Migración en el compuesto Cu_3Sn .

Como siguiente aplicación del potencial, y utilizando las técnicas de estática y dinámica molecular, se estudió la movilidad de cada especie química en el intermetálico Cu_3Sn por mecanismo de vacancias. Las distintas simetrías de salto analizadas se muestran en la figura 5.10. Se observa que, mientras la migración del Cu no requiere desordenar la estructura, la del Sn necesariamente llevará a la formación de antisitios. Para cada uno de los saltos indicados con flechas, se calcula la barrera de energía mediante el método de la banda elástica (NEB). El cálculo se llevó a cabo usando el mismo bloque de 720 átomos descrito en la sección anterior. Los resultados se muestran en la tabla 5.6.

Todos los saltos que involucran el movimiento de un átomo de Sn hacia una vacancia de Cu, creando así un antisitio de Sn, requieren superar energías grandes comparadas con las barreras que unen sólo sitios de Cu. En consecuencia, la migración del Sn, partiendo de la red perfectamente ordenada, será mucho menor que la de Cu. Las simulaciones realizadas con dinámica molecular introduciendo sólo una vacancia no muestran movilidad del Sn, presumiblemente por esta causa. Para acelerar esta etapa, es que se iniciaron nuevas simulaciones con una vacancia de Cu y un antisitio de Sn. A cada temperatura simulada, se efectúa una equilibración inicial del sistema a presión y temperatura constantes (NPT constantes) por unos 2×10^6 pasos de 1 fs y luego se continúa la simulación retirando el termostato (NVE constantes) por varios millones de pasos más. Durante esta última etapa, se registra el camino cuadrático medio de cada especie química para evaluar la movilidad. Las simulaciones con defectos realizadas a distintas temperaturas revelan que la estructura es inestable si $T > 1000$ K, lo cual estaría en buen acuerdo con el límite superior experimental de 949 K por encima del cual esta fase intermetálica deja de ser estable [15]. La figura 5.11 muestra la

evolución del desplazamiento cuadrático medio en función del tiempo para $T = 900\text{ K}$. En estas condiciones, se obtiene que el Cu se mueve un orden de magnitud más rápidamente que el Sn. Este resultado, es consistente con los resultados experimentales de Paul y col. [28] que hallan una relación entre coeficientes de difusión $D_{\text{Cu}}^*/D_{\text{Sn}}^*$ entre 20 y 40 para este intermetálico.

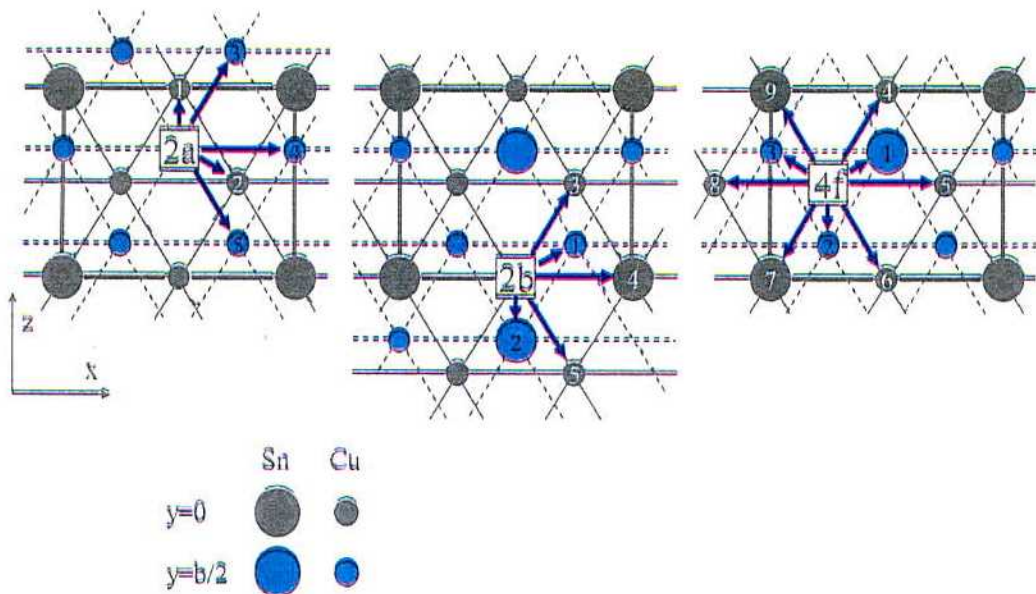


Figura 5.10: Saltos de la vacancia (flechas) analizados en la red perfecta del intermetálico Cu_3Sn . Los círculos grandes (pequeños) corresponden a átomos de Sn (Cu). Los círculos negros (azules) son átomos situados en el plano atómico $y=0$ ($y=b/2$).

Tabla 5.6: Energías de migración E_V^m (en eV) para las configuraciones de salto mostradas en la figura 5.10.

$\text{Cu}_3\text{Sn-}oP8$					
Sn-2a	ΔE	Cu-2b	ΔE	Cu-4f	ΔE
1	0.153	1	0.947	1	1.526
2	0.426	2	1.930	2	1.207
3	0.468	3	0.394	3	0.672
4	0.453	4	1.767	4	1.749
5	0.391	5	2.027	5	0.966
				6	0.119

7	1.421
8	1.150
9	1.667

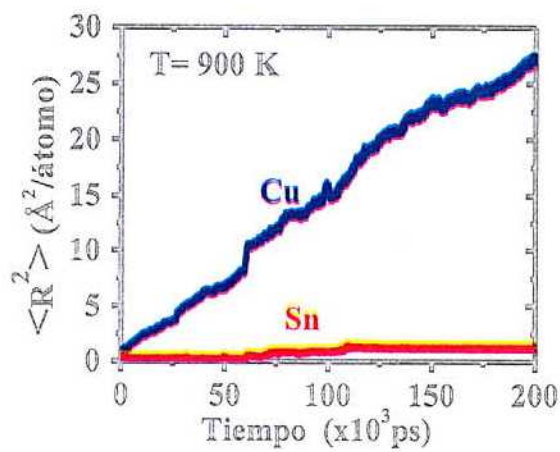


Figura 5.11: Desplazamiento cuadrático medio calculado en función del tiempo para Cu y Sn en Cu₃Sn a $T = 900$ K.

El agregado de varios antisitios de Sn en las simulaciones sugiere un mecanismo de migración de puente antiestructural de esta especie química para este intermetálico, como el propuesto originalmente para compuestos del tipo B2 [171]. Dicho mecanismo consiste en que un antisitio existente de Sn empuja otro átomo Sn de su subred hacia una vacancia vecina, lo cual no modifica el número de antisitios en el sistema luego de ocurrir el salto.

Capítulo 6:

Conclusiones

Las investigaciones experimentales recientes y el interés actual en aleaciones de In-Sn para el desarrollo de soldaduras libre de plomo plantean la necesidad de contar con información acerca del comportamiento termodinámico y cohesivo de las fases intermetálicas que se forman al interaccionar el material de soldadura con el sustrato, usualmente Cu ó Ni. Como un paso previo al abordaje de las FIs en los sistemas ternarios involucrados, Cu-In-Sn y Ni-In-Sn, en este trabajo de tesis se realiza una contribución al conocimiento de las propiedades de equilibrio de las fases intermetálicas estables, metaestables y no-estables de los sistemas binarios vinculados Cu-In, Cu-Sn, Ni-In y Ni-Sn. Se realiza un estudio exhaustivo y comparativo sobre propiedades estructurales y cohesivas de FIs de estos sistemas binarios utilizando para ello métodos de cálculo *ab initio* basados en DFT. Se determinan propiedades tales como parámetros de red, volumen (V_0), módulo de volumen (B_0) y su derivada respecto a la presión, la densidad de estados electrónicos (DOS) y la energía de formación con respecto a los elementos a 0 K de varias FIs relevantes para los sistemas Cu-In, Cu-Sn, Ni-In y Ni-Sn. El estudio de estas propiedades fue realizado en el marco de la teoría del funcional de la densidad utilizando el método del proyector de ondas aumentadas (PAW), implementado en el código VASP; y en ciertos casos también el método de ondas planas aumentadas y linealizadas, en su versión de potencial total (FP-LAPW: full potential linearized augmented plane waves), a través del código WIEN2k. Se consideraron las aproximaciones GGA y LDA para evaluar las energías de correlación e intercambio.

Específicamente, en el sistema Cu-In se estudiaron las fases δ -Cu₇In₃ (aP40), γ -Cu₉In₄ (cP52), η -Cu₂In (hP6), Cu₁₁In₉ (mC20), Cu₁₀In₇ (mC68) y CuIn₂ (tI12), éstas dos últimas fases han sido detectadas pero no están incluidas en el diagrama de fases. Para el sistema Cu-Sn las fases estudiadas fueron γ -Cu₄Sn, ξ -Cu₁₀Sn₃, ε -Cu₃Sn tanto en la estructura (oP8) como en la superestructura (oP80), η' -Cu₆Sn₅ y

η -Cu₅Sn₄ en sus dos formas estructurales η_1 -(mP36) y η_2 -(mC54). En Ni-In se estudiaron las fases estables Ni₃In, Ni₂In, Ni₁₃In₉, NiIn, Ni₂In₃ y Ni₃In₇ y los nuevos compuestos Ni₇In₃ y Ni₅In₃, que fueron detectados alrededor del rango de composiciones del compuesto Ni₂In; mientras que para el sistema Ni-Sn las fases tratadas fueron las fases estables de bajas temperaturas Ni₃Sn, Ni₃Sn₂, Ni₃Sn₄ y la fase metaestable NiSn₄. Este estudio permitió desarrollar una base de datos que aporta nueva información teórica, y establecer tendencias en las propiedades estudiadas y en la estabilidad de las diferentes FIs estequiométricas estables y metaestables de los mencionados binarios. Se caracterizaron también diversos compuestos hipotéticos involucrados en modelados termodinámicos de los diagramas de fases reportados en la literatura para el sistema ternario Cu-In-Sn [8] y los sistemas binarios Ni-In [65] y Ni-Sn [64].

El presente estudio de las propiedades estructurales, termodinámicas, cohesivas y electrónicas de FIs en los sistemas Cu-In/Sn y Ni-In/Sn contribuye al conocimiento y entendimiento de la sistemática en la estabilidad de fases en dichos sistemas binarios, sentando las bases para futuros estudios de los ternarios Cu-In-Sn y Ni-In-Sn.

A continuación se resumen los hallazgos más importantes de esta tesis.

En cuanto a tendencias generales de las propiedades evaluadas en los sistemas analizados comentamos las siguientes observaciones. En la mayoría de los compuestos estables de los sistemas binarios estudiados los cálculos PAW realizados en la aproximación GGA (LDA) sobreestiman (subestiman) los volúmenes V_0 ; obteniéndose un mejor nivel de acuerdo con los datos experimentales para la aproximación GGA con desviaciones inferiores al 3%. Los resultados teóricos para el módulo de compresión B_0 obtenidos con la aproximación GGA son inferiores a los obtenidos en LDA, no existiendo prácticamente para esta magnitud datos experimentales con los cuales comparar. Tanto para V_0 como B_0 los resultados muestran una variación suave con la composición de los compuestos. Para B_0 la aproximación LDA muestra una desviación negativa con respecto al comportamiento lineal que se obtiene de interpolar los datos de los elementos puros; los resultados GGA presentan desviaciones más pequeñas pero de ambos signos. Similares tendencias y nivel de acuerdo fueron observados con los resultados obtenidos mediante el método FP-LAPW en los casos en que este método fue aplicado.

En cuanto a las propiedades electrónicas evaluadas aquí a través de las densidades de estados electrónicos, éstas presentan características similares en los distintos

compuestos considerados de todos los sistemas, e indican un comportamiento metálico. La principal contribución a la DOS proviene de los estados 3d del Cu y Ni, con una contribución menor de los estados s y p de In ó Sn para los compuestos de (Cu,Ni)-In ó (Cu,Ni)-Sn, respectivamente. El mecanismo principal de cohesión en estos sistemas proviene de la interacción entre primeros vecinos Cu-Cu y Ni-Ni. A medida que el contenido de In y Sn se incrementa en estos compuestos, el ancho de la banda principal se reduce, efecto que se correlaciona con la reducción en el número de primeros vecinos Cu-Cu y Ni-Ni, y cambios en las distancias de primeros vecinos. Las DOS indican también superposición apreciable entre los estados 5p de In ó Sn, y los estados 3d de Cu ó Ni, indicando que los efectos de hibridización p-d también contribuyen al mecanismo de cohesión. Además este efecto tiende a ser más importante en los compuestos que contienen Sn respecto de los que contienen In, asociado al hecho de que el Sn posee en el estado 5p un electrón más que el In. Esto a su vez podría correlacionarse con la mayor estabilidad observada (energías de formación más negativas) para los compuestos con Sn con respecto a los compuestos con In.

Los mayoría de los compuestos que son observados a bajas temperaturas en los diagramas de fases de los sistemas (Cu,Ni)-In y (Cu,Ni)-Sn son predichos correctamente como termodinámicamente estables, al evaluar las energías de formación. Con respecto a los sistemas Cu-In y Ni-In, cabe mencionar que esta es la primera vez que se realiza un estudio y caracterización sistemática de sus FIs. Para el sistema Cu-In encontramos que la fase monoclinica $\text{Cu}_{10}\text{In}_7$ recientemente reportada [14], es termodinámicamente estable con respecto a los elementos a 0 K; los parámetros estructurales obtenidos se encuentran en excelente acuerdo con los datos experimentales, indicando además que su estructura es más próxima a una red ortorrómbica que a una monoclinica. La fase CuIn_2 (tI12) observada en películas delgadas [12] y en aleaciones de Cu-In [13], también se predice como termodinámicamente estable. Para Cu_9In_4 , $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ y Cu_4Sn , que son fases presentes a altas temperaturas, la EF obtenida es positiva, lo que sugiere que su estabilidad termodinámica depende de la contribución de la entropía a la energía de Gibbs. Las estructuras B8 "ideales", que no son estables en los diagramas de fase, son termodinámicamente inestables tanto en el Cu-In y en los sistemas Cu-Sn, con la excepción de la fase CuSn .

En Ni-In los compuestos Ni_3In , Ni_2In , $\text{Ni}_{13}\text{In}_9$, NiIn , Ni_2In_3 y Ni_3In_7 que están presentes a bajas temperaturas en el diagrama de fases, y los nuevos compuestos Ni_7In_3 y Ni_5In_3 , resultan termodinámicamente estables con respecto a los elementos Ni e In. En acuerdo con lo observado experimentalmente los cálculos

indican que la fase Ni_3In hP8 es más estable que la cP4 por aproximadamente 2 kJ/mol siempre que se permita la relajación de coordenadas internas. Por otra parte, las fases estables Ni_3Sn , Ni_3Sn_2 , Ni_3Sn_4 que están presentes a bajas temperaturas en el diagrama de fases de Ni-Sn, así como la fase metaestable NiSn_4 , son termodinámicamente inestables.

Una observación importante a destacar es que existen diferencias positivas sistemáticas entre las energías de formación calculadas *ab initio* a 0 K y los datos calorimétricos. En los compuestos estables del sistema Cu-In estas diferencias alcanzan hasta 7.4 kJ/mol, las que decrecen a 4.9 kJ/mol cuando se adopta LDA. Tendencias similares han sido reportadas por Ghosh y Asta para en el sistema Cu-Sn [21], y Ghosh para Ni-Sn [63]. Para los compuestos de Ni-In, estas diferencias varían entre 2.5 y 12.6 kJ/mol cuando se adopta GGA, mientras que cuando se adopta LDA, se obtienen desviaciones positivas y negativas, que decrecen en magnitud a valores de hasta 8.3 kJ/mol, representando una mejora significativa en el acuerdo con los experimentos. Para los compuestos de Ni-Sn, las diferencias entre las energías de formación *ab initio* y las experimentales son menores, siendo positivas y de hasta 10.8 kJ/mol, las que decrecen a 5.4 kJ/mol aproximadamente cuando se adopta LDA. Una comparación más directa entre los resultados de las EF calculadas *ab initio* a 0 K con datos experimentales de altas temperaturas y extrapolaciones CALPHAD a 298.15 K deberían incluir correcciones por efectos de la temperatura, lo cual ha estado fuera del alcance de la presente tesis pero que se piensa abordar en futuros trabajos. Al comparar la estabilidad relativa entre los compuestos de los distintos sistemas evaluados encontramos que los compuestos con Sn son más estables que los que contienen In; mientras que por otro lado los compuestos que contienen Ni son más estables que los que contienen Cu. Las tendencias aquí observadas se encuentran en acuerdo con las de estudios previos reportados por Ghosh y Asta para ciertas fases del sistema Cu-Sn [21], y por Ghosh en el sistema Ni-Sn [63], en ambos casos utilizando DFT y USPP.

En relación al sistema Cu-In-Sn diversas cantidades que implican diferencias entre las EF de compuestos fueron consideradas. En particular, se estudiaron las diferencias de energía entre las estructuras η y η' del sistema de Cu-Sn y las fases γ y δ del sistema Cu-In. Los valores teóricos para estas diferencias concuerdan bien con las correspondientes diferencias evaluadas desde los datos experimentales. Evaluamos también las diferencias de energías de formación entre compuestos con la misma estequiometría y estructura, uno del sistema Cu-Sn y el otro del sistema Cu-In. Estos se corresponden con los llamados compuestos extremos asociados a distintas fases estables de los sistemas Cu-In y Cu-Sn,

aplicando un esquema simple de dos subredes del tipo $\text{Cu}_a(\text{In},\text{Sn})_b$ para el modelado termodinámico de fases ternarias. En el presente trabajo, a partir de cálculos DFT-PAW-GGA estimamos estas diferencias en las energías de formación de los compuestos extremos encontrando un razonable acuerdo con los correspondientes valores obtenidos a partir de los datos involucrados en el modelado CALPHAD propuesto por Liu *et al.* [8] para el sistema Cu-In-Sn.

Este resultado nos permite sugerir que estas diferencias en las energías de formación generadas *ab-initio* pueden utilizarse como información útil complementaria del modelado CALPHAD de diagramas de fases ternarios y de orden superior, en particular, cuando los datos experimentales necesarios son escasos, poco fiables o inexistentes.

En los sistemas Ni-In y Ni-Sn también se realizaron cálculos de las EF para los compuestos extremos (CE) que intervienen en el modelado CALPHAD de las fases $\delta\text{-NiIn}$, $\zeta\text{-Ni}_2\text{In}$ y $\zeta'\text{-Ni}_{13}\text{In}_9$ del sistema Ni-In y las Ni_3Sn , Ni_3Sn_2 , Ni_3Sn_4 del sistema Ni-Sn. Los valores *ab initio* a 0 K se utilizan para comparar con los resultados del trabajo de modelado a 298.15 K y caracterizar varios aspectos clave de las predicciones CALPHAD y estimaciones adoptadas para datos energéticos de compuestos no estables.

Para la mayoría de los compuestos extremos que representan compuestos binarios de Ni-In y Ni-Sn, el método *ab initio* conduce a diferencias de ± 15 kJ/mol con los valores CALPHAD para las EF. En el caso de compuestos extremos que representan estructuras no estables de Ni e In, la diferencia típica puede ser tan alta como ± 35 kJ/mol. Sin embargo, para la estructura B2 de Ni la diferencia asciende a 100 kJ/mol.

La nueva información teórica ha sido utilizada también para estudiar la dependencia estructural de las EF de CE, y el efecto sobre esta cantidad al considerar diferentes esquemas de ocupación de los sitios cristalográficos consistentes con las subredes adoptadas en los modelos termodinámicos propuestos para Ni-In y Ni-Sn. La presente discusión aporta datos útiles para complementar la información requerida en las técnicas de optimización termodinámica con valores *ab initio*, y para obtener mayor conocimiento sobre el efecto de las aproximaciones que participan en los procedimientos de estimación adoptados en trabajos actuales de modelado CALPHAD.

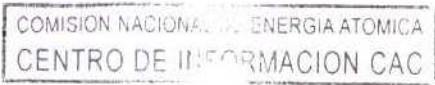
Por último, mediante simulación por computadora a nivel atómico y utilizando potenciales semiempíricos del tipo MEAM se estudian las propiedades de defectos puntuales y difusión en los metales puros Cu, Sn, In, y los compuestos

intermetálicos Cu_3Sn y Cu_6Sn_5 . Dichos potenciales tienen en cuenta la dependencia angular de las interacciones atómicas, no consideradas en modelos como el EAM, el cual es mucho más utilizado en la literatura para tratar metales simples. Esta característica es indispensable cuando se pretende estabilizar estructuras de baja coordinación. Tal es el caso en las fases alotrópicas del Sn y en la estructura monoclinica del intermetálico Cu_6Sn_5 .

En cuanto a los elementos puros, se utilizan potenciales MEAM propuestos en la literatura los cuales describen con buena aproximación varios parámetros estructurales, propiedades elásticas y la estabilidad relativa de distintas fases cristalinas (como se muestra en la tabla 5.2) y, para los casos del In y Sn, aún cuando se aplican tensiones externas no nulas (figura 5.2). En los tres metales puros, los potenciales reproducen las energías de formación de la vacancia con aceptable precisión. Mientras que en Cu e In la posición relajada de la vacancia se corresponde con la del átomo extraído para generar el defecto, el potencial utilizado para Sn predice una configuración extendida en la fase β , en la que un átomo intersticial se ubica entre dos vacancias situadas a una distancia de primeros vecinos. La descripción de los saltos de la vacancia hacia los átomos primeros vecinos muestra que la difusión a consecuencia de este mecanismo será isotrópica en el caso del Cu y anisotrópica para In y Sn- β . Las sumas de la energía de migración extraídas de simulaciones de estática y dinámica molecular y la energía de formación obtenidas acuerdan aceptablemente con las energías de activación experimentales reportadas en la literatura para estos materiales.

Con respecto a la aleación Cu-Sn, se obtuvo una interacción apropiada para simular los intermetálicos de baja temperatura, Cu_3Sn y Cu_6Sn_5 , a partir de los potenciales para Cu y Sn puros. El potencial describe aproximadamente los parámetros estructurales, energías de formación y comportamiento elástico de dichos intermetálicos, así como su mayor estabilidad con respecto a otras estructuras competitivas en energía. El análisis termodinámico de defectos puntuales (vacancias y antisitios) en Cu_3Sn , utilizando los cambios de energía ε_p^η calculados mediante la interacción obtenida (tabla 5.5), predicen que los antisitios son los defectos más abundantes en dicha estructura. En cuanto a la migración, el análisis de los saltos posibles de la vacancia a primeros vecinos en esta aleación ordenada, muestra que el salto de una vacancia desde un sitio de Cu hacia otro de Sn, creando un antisitio, exige superar barreras de energías mucho más altas que las halladas para el movimiento de la vacancia en la subred del Cu. Dicho resultado se confirma mediante las simulaciones por dinámica molecular realizadas,

concluyendo que es el Cu la especie química de mayor movilidad en este intermetálico.



PUBLICACIONES Y PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN

PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN

1. **Estudio de Propiedades Termodinámicas, Estructurales y Electrónicas de Nanoestructuras, Aleaciones e Intermetálicos.** (Co-investigador), Financiador: Universidad Nacional del Comahue y Conicet (2012-actual) PIP 112-20110100814 (Res. 1672/2012). Investigador responsable: S. Ramos, Integrantes del grupo responsable: Dr. F. Pérez Quintián, Dr. A. Fernández Guillermet, Dra. G. Cabeza. Monto total recibido: \$249.000
2. **Propiedades Estructurales, Electrónicas y Termodinámicas de Moléculas Nanoestructuras y Sólidos Cristalinos,** (Co-investigador), Financiador: Universidad Nacional del Comahue (2010-2012), Código 04/I157, Ord. 0017/2010. ". Integrantes locales: Dr. E. Crespo (Dpto. de Física), Lic. C. Soria (Dpto. de Química), Dra. S. Sommadossi (Dpto. de Mecánica), Dr. F. Pérez Quintián, ayudante alumno de Prof. de Física F. Bergero, alumna Ing. Química Florencia Karlau, Prof. Abel Maldonado y Prof. Miguel Napal del Depto. de Física. Colaboradores: Ms. S. Alvaro (Dpto. de Química) y Dr. A. Fernández Guillermet (CAB-CNEA). Integrantes externos: Dra. A.M. Monti (CAC-CNEA).
3. **Modelado computacional y caracterización experimental del sistema Cu-In-Sn para su aplicación en tecnologías de unión.** (Co-investigador), Financiador: (Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica ANPCyT), (2008-2012), PICT 1947, Res. N° 230. Investigador responsable: Susana Ramos. Grupo de investigadores: A.M. Monti (CAC – CNEA), S. Sommadossi (UNCo – CONICET). Monto total recibido: \$ 243335.04

PUBLICACIONES:

1. **Ab initio study of the Compound-Energy modeling of multisublattice structures:the (hP6) Ni₂In-type intermetallics of the Ni-In-Sn system;** S. Ramos de Debiaggi, N. V. González Lemus, C. Deluque Toro, A. Fernández Guillermet; Journal Alloys and Compounds;619 (2015) 464–473 "**Con Referato**".
2. **Ab-initio study of the cohesive properties, electronic structure and thermodynamic stability of the Ni–In and Ni–Sn intermetallics;** S. Ramos de Debiaggi, C. Deluque Toro, G.F. Cabeza, A. Fernández Guillermet; Journal of Alloys and Compounds; 576, 5 (2013), Pages 302–316 "**Con Referato**".

3. **First-Principles calculation of Cohesive, Electronic, and Magnetic Properties of the Ni-In Intermetallic System**, Deluque Toro C. E., Ramos de Debiaggi S. and Monti, (en revisión para ser sometido a evaluación).
4. **Ab initio comparative study of the Cu-In and Cu-Sn intermetallic phases in Cu-In-Sn alloys** S. Ramos de Debiaggi, C. Deluque Toro, G. F. Cabeza, A. Fernández Guillermet, Journal of Alloys and Compounds, 542 (2012) 280–292. "*Con Referato*".
5. **Study of Cohesive, Electronic and Magnetic Properties of the Ni-In Intermetallic System**, Deluque Toro C. E., Ramos de Debiaggi S. and Monti A.M., Physica B, 407 (2012) 3236–3239.
6. **Thermodynamic properties of M-In-Sn (M=Cu, Ni) intermetallics: Ab initio database and systematics**, S. Ramos de Debiaggi, C.E. Deluque Toro, G. F. Cabeza, Armando Fernández Guillermet; Calphad, 39 (2012) 114.
7. **Ab-initio study of thermodynamic, structural and electronic properties of stable and metastable compounds in the Me-X systems (Me = Cu, Ni; X = In, Sn)**, C. E. Deluque Toro, S. Ramos de Debiaggi, G. F. Cabeza, A. Fernández Guillermet; Calphad, 39 (2012) 164.
8. **Ab-initio study of the Structural, Thermodynamic Properties of the Cu₁₀In₇ Intermetallic Phase**. S. Ramos de Debiaggi, G.F. Cabeza, C. Deluque Toro, A.M. Monti, S. Sommadossi, A. Fernandez Guillermet. Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 3238-3245. "*Con Referato*".
9. **Estudio Ab-Initio de Propiedades Estructurales y Termodinámicas de Compuestos Intermetálicos con Estructuras B8: Casos Cu-In y Cu-Sn**, S. Ramos de Debiaggi, A.M. Monti, C. Deluque Toro, S. Sommadossi y A. Fernández Guillermet. SAM-CONAMET 2 (2009) 1181-1186, ISBN 978-978-1323-13-5.
10. **Simulaciones Atomísticas en el Sistema Cu-Sn**, C. Deluque Toro, J. R. Fernández; Anales AFA 24, 37-42 (2012). "*Con Referato*".

Referencia Bibliográfica

- [1] K. Suganuma, Current Opinions in Solid State and Mater. Sci., 5 (2001) 55.
- [2] M. Abtew, G. Selvaduray, Mater. Sci. Eng., 27 (2000) 95.
- [3] J. Glazer, Int. Mater. Rev., 40 2 (1995) 65.
- [4] K. N. Tu, K. Zeng, Mater. Sci. Eng., R34 (2001) 1.
- [5] K.N. Subramanian, "*Lead-free Electronic Solders*", A Special Issue of the Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Springer 2006.
- [6] Ching-Yu Huang and Sinn-Wen Chen, J. of Electronic Materials, 31 (2002) 152.
- [7] W. Köster, T. Gödecke, D. Heine, Z. Metallkd., 72 (1972) 802.
- [8] X.J. Liu, H.S. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida, S. Itabashi, K. Kameda, K. Yamaguchi, J. Elect. Mater., 30 (2001) 1093.
- [9] Shih-Kang Lin, Ching-Feng Yang, Shyr-Harn Wu, Sinn-Wen Chen, Journal of Electronic Materials, 37 (2008) 489.
- [10] S.A. Sommadossi, A. Fernández Guillermet, Intermetallics, 15 (2007) 912.
- [11] H. Okamoto, J. Phase Equilib., 15 (1994) 226.
- [12] W. Keppner, T. Klas, W. Korner, R. Wesche, and G. Schatz, Phys. Rev. Lett., 54 (1985) 2371.
- [13] A. Bolcavage, S.W. Chen, C.R. Kao, Y.A. Chang, J. Phase Equilib., 14 (1993) 14.
- [14] S. Piao, S. Lidin, Z. Anorg. Allg. Chem., 634 (2008) 2589.
- [15] N. Saunders, A.P. Miodownik, J. Phase Equilib., 11 (1990) 278.
- [16] S. Lidin, Acta Cryst., B54, (1998) 97.
- [17] S. Lidin, A.K. Larsson, J. Solid State Chem., 118 (1995) 313.
- [18] M. Elding-Pontén, L. Stenberg and S. Lidin, J. Alloys Compd., 261 (1997) 162.
- [19] A.K. Larsson, L. Stenberg, S. Lidin, Z. Kristallogr., 210 (1995) 832.
- [20] A.K. Larsson, L. Stenberg, S. Lidin, Acta Crystallogr. B, 50 (1994) 636.

- [21] G. Ghosh, M. Asta, J. Mater. Res., 20 (2005) 3102.
- [22] N.T.S. Lee, V.B.C. Tan, K.M. Lim, Applied Physics Letters, 88 (2006) 031913-1.
- [23] W. Zhou, L. Liu, P. Wu, Intermetallics, 18 (2010) 922.
- [24] R. An, Ch. Wang, Y. Tian, H. Wu, J. Elect. Mater., 37 (2008) 477.
- [25] L. Kaufman, H. Bernstein, *"Computer Calculation of Phase Diagrams"*, Academic Press, New York, 1970.
- [26] A. Fernández Guillermet, Assessment of phase stability and thermochemistry of high-melting alloys and compounds: a systematic approach based on Gibbs energy modelling, in: K.E. Spear (Ed.), *"Proc. Ninth International Conference on High Temperature Materials Chemistry"*, vol. 97. Pennington, New York, The Electrochemical Society Proceedings, 1997, pp. 135–144.
- [27] M. Hillert, J. Alloys Comp., 320 (2001) 161.
- [28] A. Paul, C. Ghosh, W.J. Boettinger, Metallurgical and Materials Transactions A, 42A (2011) 952.
- [29] M.I. Baskes, Phys. Rev. B, 46 (1992) 2727.
- [30] Byeong-Joo Lee, Jae-Hyeok Shim, M. I. Baskes, Physical Review B, 68 (2003) 144112-1.
- [31] S.Y. Hu, M.I. Baskes, M. Stan, L.Q. Chen, Acta Materialia, 54 (2006) 4699.
- [32] B. Jelinek, S. Groh, M. F. Horstemeyer, J. Houze, S. G. Kimet, G. J. Wagner, A. Moitra and M. I. Baskes, Phys. Rev. B, 85, (2012) 245102-1.
- [33] Eun Cheol Do, Young-Han Shin, Byeong-Joo Lee, CALPHAD, 32 (2008) 82.
- [34] R. Ravelo, M. Baskes, Phys. Rev. Lett., 79 (1997) 2482.
- [35] R. Ravelo, M. Baskes, MRS Proceedings, 398 (1995) 287.
- [36] J.F. Aguilar, R. Ravelo, M.I. Baskes, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., 8 (2000) 335.
- [37] F. Gao, Jianmin Qu, Materials Letters, 73 (2012) 92.
- [38] Wen-Hwa Chen, Ching-Feng Yu, Hsien-Chie Cheng and Su-Tsai Lu, Microelectronics Reliability, 52 (2012) 1699.

- [39] S.J. Plimpton, J. Comp. Phys., 117 (1995) 1.
- [40] W. Burkhardt, K. Schubert, Z. Metallkd., 50 (1959) 442.
- [41] M.K. Bhargava, K. Schubert, Z. Metallkd., 67 (1976) 318.
- [42] S.K. Shadangi, M. Singh, S.C. Panda, S. Bhan, Indian J. Technol., 24 (1986) 105.
- [43] M.F. Singleton and P. Nash, in *"Binary Alloys Phase Diagrams"*, T. Massalski (Ed.), Vol. 3, ASM, The Materials Information Society, 2nd. Edition, 1990.
- [44] Ching-Yu Huang, Sinn-Wen Chen, J. Elect. Mater., 31 (2002) 152.
- [45] P. Villars, Pearson's, *"Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases"*, Desk Edition, ASM, Materials Park, OH 2 (1997) 2189.
- [46] Ph. Durussel, G. Burri, P. Feschotte, J. of Alloys and Compounds, 257 (1997) 253.
- [47] L. Norén, R.L. Withers, Y. Tabira, J. of Alloys and Compounds, 309 (2000) 179.
- [48] L. Norén, A.-K. Larsson, R.L. Withers, H. Rundlöf, J. of Alloys and Compounds, 424 (2006) 247.
- [49] G.Y. Guo, Y.K. Wang, Li-Shing Hsu, J. of Magnetism and Magnetic Materials, 239 (2002) 91.
- [50] G.Y. Guo, Y.-K. Wang, Li-Shing Hsu, Physical Review B, 66 (2002) 054440.
- [51] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, WIEN97, (Vienna University of Technology, 1997).
- [52] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 77 (1996) 3865.
- [53] Li-Shing Hsu, Y.-K. Wang, Y.-L. Tai, J.-F. Lee, Journal of Alloys and Compounds, 413 (2006) 11-16.
- [54] A.S. Mikhaylushkin, T. Sato, S. Carlson, S.I. Simak, Ulrich Häussermann, Phys. Rev. B, 77 (2008) 014102.
- [55] P.E. Blöchl, Phys. Rev. B, 50 (1994) 17953.
- [56] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B, 45 (1992) 13244.

- [57] T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprak (Eds.), *"Binary Alloy Phase Diagrams"*, 2nd. Edition, ASM, Materials Park, OH (1990) 2863.
- [58] H.R. Pak, T. Saburi, S. Nenno, J. Jpn. Inst. Met., 37 (1973) 1128.
- [59] S. Furuseth, H. Fjellvag, Acta Chem. Scand., 40A (1986) 695.
- [60] W.J. Boettinger, M.D. Vaudin, M.E. Williams, L.A. Bendersky, W.R. Wagner, J. Electron. Mater., 32 (2003) 511.
- [61] T. Watanabe, K. Arai, T.Hirose, M. Chikazawa, J. Jpn. Inst. Met., 63 (1999) 489.
- [62] T. Watanabe, K. Arai, T.Hirose, M. Chikazawa, J. Jpn. Inst. Met., 63 (1999) 496.
- [63] G. Ghosh, Metallurgical and Materials Transactions A, 40 (2009) 4.
- [64] H.S. Liu, J. Wang, Z.P. Jin, CALPHAD, 28 (2004) 363
- [65] P. Waldner, H. Ipser, Z. Metallkd., 93 (2002) 825.
- [66] Wolfram Koch, Max C. Holthausen, *"A Chemist's Guide to Density Functional Theory"*, Second Edition, Wiley-VCH Verlag, Germany, 2001.
- [67] R.G. Parr, W. Yang, *"Density Functional Theory of Atoms and Molecules"*, Oxford, New York, 1989.
- [68] Jorge Kohanoff, *"Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods"*, Cambridge, 2006.
- [69] David S. Sholl and Janice A. Steckel, *"Density Functional Theory: A Practical Introduction"*, Wiley, USA, 2009.
- [70] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev., 136 (1964) B864.
- [71] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev., 140 (1965) A1133.
- [72] G. Kresse, J. Furthmüller, Comput. Mater.Sci., 6 (1996) 15-50.
- [73] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J Luitz, WIEN2k_10, Techn. Universitat Wien, Austria, 2001.
- [74] D. Singh, *"Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Methods"*, Kluwer Academic Publishers 1994.
- [75] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry, 1 (1964) 35.

- [76] S. Cottenier, "*Density Functional Theory and the Family of (L)APW-Methods: a step-by-step Introduction*", (Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K. U. Leuven, Belgium), 2002, ISBN 90-807215-1-4 (to be found at <http://www.wien2k.at/reguser/textbooks>).
- [77] M.S. Daw, M.I. Baskes, Phys. Rev. Lett., 50 (1983) 1285.
- [78] M.S. Daw, M.I. Baskes, Phys. Rev. B, 29 (1984) 6443.
- [79] M.W. Finnis, J.E. Sinclair, Phil. Mag. A, 50 (1984) 45.
- [80] P. Van Beurden, G.J. Kramer, Phys. Rev. B, 63 (2001) 165106.
- [81] M.I. Baskes, Materials Chemistry and Physics, 50 (1997) 152.
- [82] H. Rose, J.R. Smith, F. Guinea, J. Ferrante, Phys. Rev. B, 29 (1984) 2963.
- [83] P.M. Gullett, G. Wagner, A. Slepoy, Informe Sandia, (2004) 2003-8782
- [84] F. Agullo-Lopez, C.R.A. Catlow, P.D. Townsend, "Point Defects in Materials" Ed. Academic Press (1989).
- [85] S. Nosé, "*Computer Simulation in Materials Science*", Ed. por M. Meyer y V. Pontikis, Kluwer Academic Publishers (1991).
- [86] G. Henkelman, B.P. Uberuga, H. Jónsson, J. Chem. Phys., 113, 9901 (2000) 9901.
- [87] G. Henkelman, H. Jónsson, J. Chem. Phys., 113 (2000) 9978.
- [88] J. A. Nelder, R. Mead, Computer Journal, 7 (1965) 308.
- [89] B.P. Flannery, W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, "*Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing*". Cambridge University Press, 2da edición, 1992.
- [90] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. EE.UU., 30 (1944) 244.
- [91] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Phys. Rev. Lett., 45 (1980) 565.
- [92] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B, 13 (1976) 5188.
- [93] M. Methfessel, A.T. Paxton, Phys. Rev. B, 40 (1986) 3616.
- [94] P. Vinet, J.H. Rose, J. Ferrante, J.R. Smith, J. Phys.: Condens. Mater., 1 (1989) 1941.
- [95] M.E. Straumanis, L.S. Yu, Acta Crystall. A, 25A (1969) 676.

- [96] M. Kantola, E. Tokola, Phys., 223A (1967) 1.
- [97] W.C. Jr. Overton, J. Gaffney, Phys. Rev. B, 98 (1955) 969.
- [98] D.J. Steinberg, J. Phys. Chem. Solids, 43 (1982) 1173.
- [99] R. Kolhaas, P. Dünner, N. Schmitz-Pranghe, Z. Angew. Phys., 23 (1967) 245.
- [100] G. Alers, J.R. Neighbours, J. Phys. Chem. Solids, 13 (1960) 40.
- [101] D.J. Steinberg, J. Phys. Chem. Solids, 43 (1982) 1173
- [102] D.H. Martin, Magnetism in Solids, The MIT Press, Cambridge, MA (1967) 10.
- [103] J. Bandopadhyay, K.P. Gupta, Cryogenics, 17 (1977) 345.
- [104] I. Nakai, F. Ono, O. Yamada, J. Phys. Soc. Jpn., 52 (1983) 1791.
- [105] K. Takemura, Phys. Rev. B, 44 (1991) 545.
- [106] J.A. Rayne, B.S. Chandrasekhar, Phys. Rev., 120 (1960) 1658.
- [107] U. Häussermann, S.I. Simak, R. Ahuja, B. Johanson, S. Lidin, Angew. Chem. Int. Engl., 38 (1999) 2017.
- [108] C. Ararat-Ibargüen, S.A. Sommadossi, S. Ramos de Debiaggi, A.M. Monti, M. Esquivel, A. Fernández Guillermet, Estudio Experimental de la Influencia de la Composición Sobre la Transición de Fases en la Región 33-37% át. In del Sistema Cu-In. Proc. 9 ° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, SAM-CONAMET V. I (2009) 715 <http://www.cnea.gov.ar/samconamet2009>.
- [109] J. Chen, Y. Lai, Ch. Ren, D. Huang, Appl. Phys. Lett., 92 (2008) 081901.
- [110] M. Fuchs, J.L.F. Da Silva, C. Stampfl, J. Neugebauer, M. Scheffler, Phys.Rev. B., 65 (2002) 24512.
- [111] J.L.F. Da Silva, C. Stampfl, M. Scheffler, Surf. Science, 600 (2006) 703.
- [112] A.L. Lyubimtsev, A.I. Baranov, A. Fischer, L. Kloo, B.A. Popovkin, J. Alloys Compd., 340 (2002) 167.
- [113] A. Leineweber, E.J. Mittermeijer, M. Knapp, C. Baehtz, Philos. Mag., 87 (2007) 1821.
- [114] W. Zhou, L. Liu, B. Li, Q. Song, P. Wu, J. Elect. Mater., 38 (2008) 356.
- [115] J.F. Janak, Phys. Rev. B, 16 (1977) 255.

- [116] M.S.S. Brooks, O. Eriksson, B. Johansson, J.J.M. Franse, P.H. Frings, J. Phys. F: Met. Phys., 18 (1988) L33.
- [117] H.S. Liu, H.S. Liu, X.J. Liu, Y. Cui, C.P. Wang, I. Ohnuma, R. Kainuma, Z.P. Jin, K. Ishida, J. Phase Equilib., 23 (2002) 409.
- [118] E. Dichi, B. Legendre, Z. Metallkd., 91 (2000) 47.
- [119] T. Kang, H.V. Kehaiain, R. Castanet, J. Calorim. Anal. Therm., 7 (1976) 1.
- [120] J.-H. Shim, Ch.-S. Oh, B.-J. Lee, D.N. Lee, Z. Metallkd., 87 (1996) 205.
- [121] H. Flandorfer, U. Saeed, C. Luef, A. Sabbar, H. Ipser, Thermochim. Acta, 459 (2007) 34.
- [122] K.W. Luna, W.J. Boettinger, U.R. Kattner, F.S. Bianchello, C.A. Handwerker, J. Elect. Mater., 29 (2000) 1122.
- [123] X.J. Liu, CP Wang, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida, Metall. Mater. Trans., 35A (2004) 1641.
- [124] A. Gangulee, G.C. Das, M.B. Bever, Metall. Trans., 4 (1973) 2063.
- [125] C.R. Kao, A. Bolcavage, S.-L. Chen, S.W. Chen, Y.A. Chang, A.D. Romig Jr., J. Phase Equilib., 14 (1993) 22.
- [126] P.E.A Turchi, I.A. Abrikosov, B. Burton, S.G. Fries, G. Grimvall, L. Kaufman, P. Korzhavyi, V. Rao Manga, M. Ohno, A. Pisch, A. Scott, W. Zhang, CALPHAD, 31 (2007) 4.
- [127] Y. Wang, S. Curtarolo, C. Jiang, R. Arroyave, T. Wang, G. Ceder, L.Q. Chen, Z.K. Liu, CALPHAD, 28 (2004) 79.
- [128] G. Ghosh, M. Asta, Acta Mater., 53 (2005) 3225.
- [129] J. Schmid, M. Bienzle, F. Sommer, B. Predel, Z. Metallkd., 86 (1995) 877.
- [130] G. Ghosh, Metall. Mater. Trans. A, 30A (1999) 1481.
- [131] P. Nash, H. Choo, R.B. Schwarz, J. Mater. Sci., 33 (1998) 4929.
- [132] R. Hultgren, P. Desai, P. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelley, Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, ASM, Metals Park, OH, 1973, pp. 1237–1239.
- [133] G.P. Vassilev, K.I. Lilova, J.C. Gachon, J. Alloy. Compd., 447 (2006) 106.
- [134] B. Predel, H. Ruge, Thermochim. Acta, 3 (1972) 411.

- [135] W.B. Pearson, L.T. Thompson Can., J. Phys., 35 (1957) 349.
- [136] G. Kresse, J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci., 6 (1996) 15.
- [137] Z. Bahari, E. Dichi, B. Legendre, Z. Metallkd., 90 (1999) 55.
- [138] Y. Wang, S. Curtarolo, C. Jiang, R. Arroyave, T. Wang, G. Ceder, L.-Q. Chen, Z.-K. Liu, CALPHAD, 78 (2004) 79.
- [139] A.T. Dinsdale, CALPHAD, 15 (1991) 317.
- [140] I. Ansara, N. Dupin, H. Lukas, B. Sundman, J. Alloys Compd., 247 (1997) 20.
- [141] H. Mehrer, Materials Transactions, JIM, 37 (1996) 1259.
- [142] Byeong-Joo Lee, comunicación personal.
- [143] Ch. Kittel, *"Introduction to Solid State Physics"*; 1986, John Wiley and Sons, Inc.
- [144] E.A. Brandes, G.B. Brook, *"Smithell Metals Reference Book"*, 7th edition.
- [145] N.E. Christensen, M. Methfessel, Phys. Rev. B, 48, 5797 (1993).
- [146] G. Simmons, H. Wang, *"Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties: A Handbook"*, 2nd ed. (MIT press, Cambridge MA, 1971).
- [147] B.S. Chandrasekhar, J.A. Rayne, Phys. Rev., 124 (1961) 1011.
- [148] V. Ramamurthy, S.B. Rajendraprasad, J. Phys. F: Met. Phys, 11 (1981) 2275.
- [149] S.I. Simak, U. Häussermann, R. Ahuja, S. Lidin, B. Johansson, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 142.
- [150] A.S. Mikhaylushkin, U. Häussermann, B. Johansson and S. I. Simak, Phys. Rev. Lett., 92 (2004) 195501.
- [151] K. Takemura, Phys. Rev. B, 44 (1991) 545.
- [152] K. Takemura, H. Fujihisa, Phys. Rev. B, 47 (1993) 8465.
- [153] J. Ihm, M.L. Cohen, Phys. Rev. B, 23 (1981) 1576.
- [154] P. Pavone, S. Baroni, S. de Gironcoli, Phys. Rev. B, 57 (1998) 10421.
- [155] B.J. Masters, Solid State Communications, 9 (1971) 283.

- [156] Y. Mishin, M.R. Srensen, A.F. Voter, Philosophical Magazine A, 81 (2001) 259.
- [157] P.H. Dederich, K. Schroeder, R. Zeller, Point Defects in Metals II. Springer-Verlag 1980.
- [158] J.E. Dickey, Acta Met., 7 (1959) 350.
- [159] W. Schüle, Z. Metallkd., 89 (1998) 672.
- [160] Th. Hehenkamp, W. Berger, J.-E. Kluin, Ch. Lüdecke, J. Wolff, Phys. Rev. B, 45 (1992) 1998.
- [161] N. Suzuki, Y. Nagai, Y. Itoh, A. Goto, Y. Yano, T. Hyodo, Phys. Rev. B, 63 (2001) 180101.
- [162] P. Erhart, Landolt-Börnstein, Ed. H. Ullmeier, New Series III/25, 1991.
- [163] P. Ehrhart, J. Nucl. Mater. 69/70 (1978) 200.
- [164] W.F. Gale, T.C. Totemeier, "Smithells Metals Reference Book", Elsevier (2004).
- [165] J. Philibert en "Atom Movements Diffusion and Mass Transport in Solids", Les editions de Physique (1991).
- [166] A. Gangulee, G.C. Das, M.B. Bever, Trans., 4 (1973) 2063.
- [167] I. Tsai, E. Wu, S.F. Yen, T. H. Chuang, Journal of Electronic Materials, 35 (2006) 1059.
- [168] L.M. Ostrovskaya, V.N. Rodin, A.I. Kuznetsov, Soviet Journal of Non-Ferrous Metals (TsvetnyeMetally), 26 (1985) 90.
- [169] N.T.S. Lee, V.B.C. Tan, K.M.Lim, Appl. Phys. Lett., 88 (2006) 031913.
- [170] R. Krachler, H. Ipser, Intermetallics, 7 (1999) 141.
- [171] C. R. Kao, Y. A. Chang, Intermetallics, 1 (1993) 237.