

# SIMULACIONES ATOMÍSTICAS EN EL SISTEMA Cu-Sn

## ATOMISTIC SIMULATIONS IN THE Cu-Sn SYSTEM

C. Deluque Toro<sup>1</sup>, J. R. Fernández<sup>2,3\*</sup>, S. Ramos de Debiaggi<sup>1,3</sup>

(1) Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue  
Buenos Aires 1400 – (8300) Neuquén, Argentina

(2) Gcia. Materiales, Dpto. Estruct. y Comportamiento, CAC, CNEA/Inst. Sabato, UNSAM  
Av. Gral. Paz 1499 – (1650) Buenos Aires, Argentina

(3) CONICET

e-mail: julrfern@cnea.gov.ar

Recibido: 17/12/12 – Aprobado: 02/08/13

Se presenta el procedimiento de ajuste y algunas aplicaciones de una interacción atómica para el sistema Cu-Sn bajo el esquema del Átomo Embebido Modificado (MEAM). Los potenciales para los elementos puros se extraen de la literatura. La interacción cruzada entre el Cu y el Sn reproduce aceptablemente los parámetros de red, las energías de formación y el módulo de volumen de los compuestos intermetálicos de bajas temperaturas Cu<sub>3</sub>Sn y Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>. También se asegura su estabilidad frente a otras estructuras metaestables que compiten en energía. Las simulaciones muestran mayor movilidad del Cu al estudiar la difusividad por mecanismo de vacancias en Cu<sub>3</sub>Sn, en acuerdo a la evidencia experimental.

Palabras Claves: simulación, potenciales interatómicos, cobre, estaño, dinámica molecular

We present the fitting procedure and some applications of the atomic interaction for the Cu-Sn system under the Modified Embedded Atom Method (MEAM) framework. The potentials for the pure elements are extracted from the literature. The cross interaction between Cu and Sn acceptably reproduce the lattice parameters, the formation energies and bulk moduli of the low temperature intermetallic compounds Cu<sub>3</sub>Sn and Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>. The stability against other competing metastable structures is also assured. The simulations show a greater mobility of Cu under the vacancy mechanism in Cu<sub>3</sub>Sn, in agreement with the experimental evidence.

Key Word: simulation, interatomic potentials, copper, tin, molecular dynamics

### I. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones del sistema Cu-In-Sn han recibido un interés creciente por su aplicación a uniones metálicas libres de Pb.<sup>(1)</sup> En particular, las aleaciones de In-Sn son atractivas en relación al proceso de soldadura por difusión, por sus buenas propiedades de mojado, fatiga térmica y adecuado punto de fusión. En la zona de contacto entre esta aleación y el Cu tiene lugar la formación de varios intermetálicos cuya estabilidad y propiedades deben caracterizarse. En el caso del sistema Cu-Sn, el diagrama de fases muestra dos intermetálicos a bajas temperaturas.<sup>(2)</sup> El Cu<sub>3</sub>Sn posee una estructura ortorrómbica que puede describirse como un apilamiento del tipo hcp de planos atómicos mixtos. Por otro lado, la estructura Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> es mucho más compleja, de simetría monoclinica con una celda de 44 átomos. El primero de estos intermetálicos es frágil y su formación puede comprometer severamente la estabilidad de la unión.

El propósito del presente trabajo es obtener una interacción atómica adecuada para la aleación Cu-Sn y estudiar propiedades de defectos en uno de los intermetálicos de dicho sistema. El esquema elegido para la descripción de la interacción es el del método

de átomo embebido modificado (MEAM)<sup>(3)</sup> que contempla el carácter de muchos cuerpos de la unión interatómica. Las simulaciones se realizaron con el código LAMMPS.<sup>(4)</sup> A pesar de la existencia de potenciales para este sistema en la literatura,<sup>(5)</sup> se ha abordado un nuevo ajuste que asegure la estabilidad de los intermetálicos y que sea compatible con los detalles de la interacción implementados en dicho código. La sección siguiente describe el modelo de interacción, los parámetros a ajustar y algunos detalles de su optimización. A continuación, se muestran aplicaciones del potencial obtenido al cálculo de propiedades de defectos puntuales y movilidad de las especies químicas en el intermetálico Cu<sub>3</sub>Sn. Finalmente, se presentan algunas conclusiones.

### II. MÉTODO DE CÁLCULO

#### Modelo de interacción

En el marco del MEAM, la energía total del sistema está dada por:<sup>(3)</sup>

$$E = \sum_i \left[ F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{ij}(r_{ij}) \right], \quad (1)$$

\* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.

donde  $r_{ij}$  es la distancia entre los átomos  $i$  y  $j$ . La función de embebido es:

$$F_i(\bar{\rho}_i) = A_i E_i^0 \bar{\rho}_i \ln \bar{\rho}_i, \quad (2)$$

donde la energía de cohesión  $E_i^0$  y el parámetro  $A_i$  dependen de la especie atómica  $i$ . La densidad electrónica es:

$$\bar{\rho}_i = \frac{\bar{\rho}_i^{(0)}}{\rho_i^0} G_i(\Gamma_i), \quad (3)$$

donde

$$\Gamma_i = \sum_{k=1}^3 t_i^{(k)} \left( \bar{\rho}_i^{(k)} / \bar{\rho}_i^{(0)} \right)^2 \quad (4)$$

y  $G_i(\Gamma_i)$  una función que varía de acuerdo a la especie  $i$ . Las cantidades  $t_i^{(k)}$  son parámetros ajustables que dependen del componente  $i$ . La densidad  $\rho_i^0$  depende de la estructura cristalina que se elija como referencia. La densidad electrónica  $\bar{\rho}_i$  se compone de densidades electrónicas parciales

$$(\bar{\rho}_i^{(0)})^2 = \left[ \sum_{j \neq i} S_{ij} \rho_j^{\alpha(0)}(r_{ij}) \right]^2 \quad (5a)$$

$$(\bar{\rho}_i^{(1)})^2 = \sum_{\alpha} \left[ \sum_{j \neq i} \frac{r_{ij}^{\alpha}}{r_{ij}} S_{ij} \rho_j^{\alpha(1)}(r_{ij}) \right]^2 \quad (5b)$$

$$(\bar{\rho}_i^{(2)})^2 = \sum_{\alpha, \beta} \left[ \sum_{j \neq i} \frac{r_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\beta}}{r_{ij}^2} S_{ij} \rho_j^{\alpha(2)}(r_{ij}) \right]^2 \quad (5c)$$

$$- \frac{1}{3} \left[ \sum_{j \neq i} S_{ij} \rho_j^{\alpha(2)}(r_{ij}) \right]^2$$

$$(\bar{\rho}_i^{(3)})^2 = \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \left[ \sum_{j \neq i} \frac{r_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\beta} r_{ij}^{\gamma}}{r_{ij}^3} S_{ij} \rho_j^{\alpha(3)}(r_{ij}) \right]^2 \quad (5d)$$

$$- \frac{3}{5} \sum_{\alpha} \left[ \sum_{j \neq i} \frac{r_{ij}^{\alpha}}{r_{ij}} S_{ij} \rho_j^{\alpha(3)}(r_{ij}) \right]^2$$

donde

$$\rho_i^{\alpha(h)}(r) = \exp[-\beta^{(h)}(r/r_e - 1)], \quad (6)$$

$\beta^{(h)}$  son parámetros ajustables y  $r_e$  la distancia de equilibrio en la estructura de referencia. Por otro lado, el potencial de pares  $\phi_{ij}(r_{ij})$  se obtiene invirtiendo la ec. (1), usando la ecuación de estado universal de Rose y col.<sup>(6)</sup>

$$E^a(R) = -E^0(1 + a^* + da^*3)e^{-a^*}, \quad (7)$$

donde  $E^0$  es la energía de cohesión,  $a^* = \alpha(r/r_e - 1)$ ,  $d$  es un parámetro ajustable,  $\alpha = (9B\Omega/E_c)^{1/2}$ ,  $B$  el módulo de volumen y  $\Omega$  el volumen atómico.

Tanto las densidades electrónicas parciales  $\bar{\rho}_i^{(k)}$  ( $k=0, \dots, 3$ ) como el potencial de pares  $\phi_{ij}(r_{ij})$  incluyen un factor de apantallamiento  $S_{ij}$ . Dicho factor representa la influencia de los átomos vecinos  $k$  en la interacción entre  $i$  y  $j$ . Para cada átomo vecino  $k$  se calcula un factor  $C$  dado por:

$$x^2 + \frac{1}{C} y^2 = \frac{r_{ij}^2}{4}, \quad (8)$$

donde  $x, y$  son las coordenadas de  $k$  con respecto al centro de la elipse definida por las posiciones de  $i, j, k$  (figura 1). El apantallamiento del átomo  $k$  varía gradualmente en el rango  $C_{min} < C < C_{max}$ . Si  $C < C_{min}$  el apantallamiento es total y no hay interacción directa entre  $i$  y  $j$ , mientras que los átomos  $i$  y  $j$  interactúan independientemente de  $k$  si  $C > C_{max}$ . Más detalles del modelo pueden encontrarse en los trabajos de Baskes y col.<sup>(3)</sup>

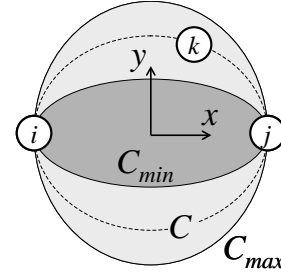


Figura 1: Ilustración esquemática del efecto de apantallamiento en el MEAM.<sup>(3)</sup>

### Ajuste de los parámetros

Los potenciales puros para Cu<sup>(7)</sup> y Sn<sup>(8)</sup> se extraen de la literatura. Estos reproducen aceptablemente parámetros de red, energías de cohesión, constantes elásticas, energías de formación y migración de vacancia y la estabilidad de la fase de bajas temperaturas frente a otras estructuras sencillas (fcc, bcc, hcp). Una vez fijados los parámetros correspondientes a los elementos puros, se procede a ajustar la interacción entre especies químicas diferentes. El ajuste se realiza a través de la minimización de una función objetivo

$$Q = \sum_i w_i \frac{(q_i^{ref} - q_i^{calc})^2}{(q_i^{ref})^2}, \quad (9)$$

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 cada uno de los parámetros de red, energías de formación y módulos de volumen de los intermetálicos observados experimentalmente, Cu<sub>3</sub>Sn y Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>. En el ajuste, también se tuvo en cuenta la estabilidad de dichos compuestos frente a otras estructuras competitivas: las cúbicas B1, B2, L1<sub>2</sub>, fases de alta temperatura B8<sub>1</sub> y B8<sub>2</sub> del diagrama Cu-Sn, fases de Laves C14, C15 y C36, y D0<sub>3</sub> y D0<sub>19</sub> (figura 2). Todas estas condiciones totalizan 21 términos en la ec. (9). La función  $Q$  depende, a través de  $q_i^{calc}$ , de los 11 parámetros libres del potencial: la energía de cohesión promedio  $E^0 = E_c$ , el parámetro  $\alpha$ , la distancia interatómica de equilibrio  $r_e$  de la estructura de referencia (tomada como cúbica ordenada de tipo L1<sub>2</sub>) y 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. Los pesos se tomaron arbitrariamente como  $w_i = 1$  para el ajuste de los parámetros de red, energías de cohesión promedio y módulos de volumen de ambos intermetálicos, Cu<sub>3</sub>Sn y Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, y  $w_i = 100$  para asegurar la estabilidad de

dichos intermetálicos frente a las estructuras ordenadas arriba mencionadas. La minimización se llevó a cabo mediante el método numérico *downhill simplex*<sup>(9)</sup> 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.

La tabla 1 muestra los valores de los parámetros correspondientes a los potenciales puros y los

TABLA 1: Valores de los parámetros de los potenciales utilizados. ER es la estructura cristalina de referencia,  $E^0$  la energía de cohesión (en eV),  $r_e$  la distancia de equilibrio a primeros vecinos (en Å),  $B$  el módulo de volumen (en GPa),  $A$  la constante en la función de embebido (ec. 2) y  $d$  un parámetro ajustable en la ecuación universal de estado.<sup>(6)</sup> El significado de las constantes  $C_{min}$  y  $C_{max}$  se da en el texto.

elementos puros																
	ER	$E^0$	$r_e$	$B$	$A$	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	$\beta^{(3)}$	$t^{(1)}$	$t^{(2)}$	$t^{(3)}$	$C_{min}(111)$	$C_{max}(222)$	$d$	$G(\Gamma)$
Cu <sup>(7)</sup>	fcc	3.54	2.555	142.0	0.94	3.83	2.20	6.00	2.20	2.72	3.04	1.95	1.21	2.80	0.05	$\sqrt{1+\Gamma}$
Sn <sup>(8)</sup>	dia	3.14	2.807	42.6	0.93	4.88	2.15	1.40	6.00	6.00	1.15	-0.30	1.41	2.80	0.0	$2/[1+\exp(-\Gamma)]$

interespecie												
	ER	$E_c$	$r_e$	$B$	$C_{min}(112)$	$C_{min}(121)$	$C_{min}(122)$	$C_{min}(221)$	$C_{max}(112)$	$C_{max}(121)$	$C_{max}(122)$	$C_{max}(221)$
Cu <sub>3</sub> Sn	L1 <sub>2</sub>	3.494	2.837	136.3	1.985	1.501	0.116	0.101	2.788	2.716	1.624	2.023

TABLA 2: Parámetros estructurales y módulo de volumen calculados con el potencial obtenido. La cantidad  $E/\Delta E$  corresponde a la energía de cohesión en el caso de los metales puros y a la energía de formación respecto de los elementos puros en el caso de los intermetálicos. En *itálica* se muestran resultados de primeros principios y entre paréntesis valores experimentales.<sup>(10)</sup>

	estruct.	$a,b,c$ (Å)	$E/\Delta E$ (eV/át.)	$B$ (GPa)
Cu	fcc, A1	3.61	3.54	142
		<i>3.525</i>	<i>3.50</i>	<i>182.8</i>
Sn	tetra., A5	5.81,3.14	3.121	66
		<i>5.947,3.206</i>	<i>3.19</i>	<i>48.7</i>
Cu <sub>3</sub> Sn	ort., D0 <sub>a</sub>	5.799,4.611,4.838	-0.041	141
		<i>5.559,4.329,4.887</i>	<i>-0.001</i>	<i>104.2</i>
Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	monocl.	11.330,7.552,10.297	-0.096	105
		<i>11.134,7.375,9.989</i>	<i>-0.035</i>	<i>80.9</i>
		(11.036,7.288,9.841)	(-0.073)	(90)

## II. RESULTADOS

### Formación de defectos puntuales en Cu<sub>3</sub>Sn

El potencial obtenido se utilizó para calcular concentraciones de defectos puntuales en el intermetálico Cu<sub>3</sub>Sn. En la red perfecta de dicho intermetálico existen tres subredes atómicas que designaremos por  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , y que corresponden a cada una de las posiciones Wyckoff 2a, 2b, 4f (figura 3). En la red perfectamente ordenada, la subred  $\alpha$  está ocupada por átomos de Sn y las subredes  $\beta$  y  $\gamma$  por átomos de Cu. Por efecto de la temperatura, pueden generarse defectos puntuales como vacancias y antisitios. Una vacancia es la ausencia de un átomo de

obtenidos para la interacción entre especies diferentes. La tabla 2 muestra el ajuste logrado para distintas propiedades de los intermetálicos Cu<sub>3</sub>Sn y Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> y la figura 2 la estabilidad relativa de los intermetálicos con respecto a las fases metaestables consideradas. En Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> también se ajustó el ángulo  $\beta$  de la estructura monoclinica, logrando un valor de 97.86°, en acuerdo con el valor experimental, 98.84°.<sup>(10)</sup>

la red y un antisitio es un error en la ubicación de la

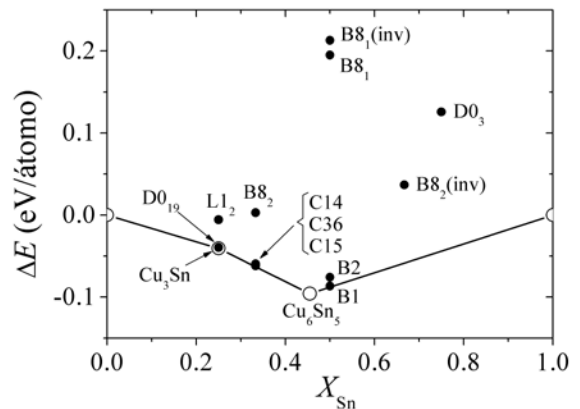


Figura 2: Estabilidad relativa de los intermetálicos Cu<sub>3</sub>Sn y Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> (círculos vacíos) frente a otras fases metaestables (círculos llenos). Se indican las estructuras por su correspondiente símbolo *strukturbericht*.

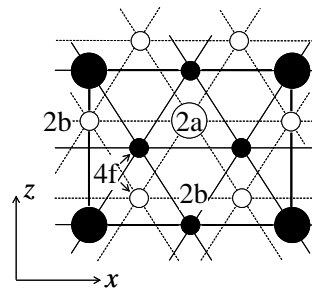


Figura 3: Proyección en el plano  $xz$  de la estructura Cu<sub>3</sub>Sn (D0<sub>a</sub>). El texto muestra las tres posiciones Wyckoff existentes en la estructura. Los círculos grandes (pequeños) corresponden a átomos de Sn (Cu) y los llenos (vacíos) a los planos atómicos  $y=0$  ( $y=b/2$ ). El rectángulo en líneas negras y gruesas indica la celda elemental.

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<sub>3</sub>Sn son V<sub>α</sub>, V<sub>β</sub>, V<sub>γ</sub>, Cu<sub>α</sub>, Sn<sub>β</sub> y Sn<sub>γ</sub>, mientras que sus correspondientes concentraciones de equilibrio se designarán por C<sub>P</sub><sup>η</sup>, 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<sub>i</sub> para cada componente i son las variables independientes. Dichas concentraciones minimizan el gran potencial (por sitio de red):

$$\Omega = E - TS - \mu_{\text{Cu}} X_{\text{Cu}} - \mu_{\text{Sn}} X_{\text{Sn}}, \quad (10)$$

donde E es la energía interna y S la entropía configuracional (ambas expresadas por sitio de red), y X<sub>i</sub> 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:

$$E = \varepsilon_0 + \sum_{P,\eta} C_P^\eta \varepsilon_P^\eta, \quad (11)$$

donde ε<sub>0</sub> es la energía de la red perfecta por átomo y la suma se extiende a todos los defectos P y subredes η. Las cantidades ε<sub>P</sub><sup>η</sup> se calculan como la diferencia de energía entre la red con el defecto P en la subred η y la red ordenada libre de defectos. Notar que en este último cálculo el número de átomos y la especie química no se conservan al generar el defecto. Cabe aclarar que ε<sub>P</sub><sup>η</sup> no es la energía de formación del defecto P.

La entropía configuracional está dada por:

$$S = \frac{k}{N} \ln \left( \frac{\prod_{\eta} N^{\eta!}}{\prod_{P,\eta} N_P^{\eta!}} \right) \approx -k \sum C_P^\eta \ln(n^\eta C_P^\eta) \quad (12)$$

donde k es la constante de Boltzmann, N es el número total de sitios de red, N<sup>η</sup> es el número de sitios de la subred η y N<sub>P</sub><sup>η</sup> el número de defectos del tipo P en la subred η. Los números N<sup>η</sup> y N se vinculan mediante N = n<sup>η</sup>N<sup>η</sup>, con valores 4, 4 y 2 para las subredes α, β y γ, respectivamente. En la última ecuación se ha utilizado la aproximación de Stirling, ln(N!) ≈ N ln(N) - N, las definiciones C<sub>P</sub><sup>η</sup> = N<sub>P</sub><sup>η</sup> / N y las relaciones:

$$N^\eta = N_V^\eta + N_{\text{Cu}}^\eta + N_{\text{Sn}}^\eta \quad (13)$$

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

$$X_{\text{Sn}} = \left( \frac{1}{4} - C_V^\alpha - C_{\text{Cu}}^\alpha + C_{\text{Sn}}^\beta + C_{\text{Sn}}^\gamma \right) / \left( 1 - C_V^\alpha - C_V^\beta - C_V^\gamma \right) \quad (11)$$

con una expresión similar para X<sub>Cu</sub> = 1 - X<sub>Sn</sub>. Por otro lado, los potenciales químicos se vinculan a través de la ecuación:

$$\mu_{\text{Cu}} X_{\text{Cu}} + \mu_{\text{Sn}} X_{\text{Sn}} = E - TS \quad (14)$$

válida a presión nula. Las seis derivadas de Ω con respecto a C<sub>P</sub><sup>η</sup>, y las ec. (13) y (14) forman un sistema de ocho ecuaciones no lineales en las ocho incógnitas C<sub>P</sub><sup>η</sup> y μ<sub>i</sub> que se resuelve numéricamente para cada valor de T y X<sub>Sn</sub>. La energía ε<sub>0</sub> y las ε<sub>P</sub><sup>η</sup> para cada tipo de defecto se calcularon utilizando el potencial interatómico ajustado en un bloque de 9×4×5 celdas unidad (720 átomos), bajo condiciones periódicas y permitiendo la relajación del volumen del sistema. Las mismas cantidades se calcularon utilizando el código VASP,<sup>(11)</sup> utilizando una supercelda de 2×2×2 celdas unidad y un mallado de 15×19×17 en el espacio k, utilizando la misma metodología seguida en la Ref. (10), que asegura una buena convergencia en el cálculo de las energías. Los valores que se obtienen para ε<sub>0</sub> mediante el potencial MEAM y el cálculo ab-initio son -3.476 eV y -3.421 eV, respectivamente, mientras que el resto de las energías ε<sub>P</sub><sup>η</sup> se dan en la tabla 3. Las concentraciones C<sub>P</sub><sup>η</sup> obtenidas siguen una ley de Arrhenius exp(-E<sub>P</sub><sup>f</sup> / kT) para X<sub>Sn</sub>=0.25 y 500K<T<1000K, a partir de la cual se obtienen las energías de formación E<sub>P</sub><sup>f</sup> que se reportan en la tabla 3.

TABLA 3: Diferencias de energías ε<sub>P</sub><sup>η</sup> y energías de formación E<sub>P</sub><sup>f</sup> obtenidas para cada defecto P en Cu<sub>3</sub>Sn para X<sub>Sn</sub>=0.25 y 500K<T<1000K. La segunda línea (en itálica) muestra los valores correspondientes al cálculo ab-initio.

defecto	ε <sub>P</sub> <sup>η</sup> (eV)	E <sub>P</sub> <sup>f</sup> (eV)	defecto	ε <sub>P</sub> <sup>η</sup> (eV)	E <sub>P</sub> <sup>f</sup> (eV)
V <sub>α</sub>	5.255	1.776	Cu <sub>α</sub>	0.382	0.663
	<i>5.453</i>	<i>2.032</i>		<i>0.546</i>	<i>0.877</i>
V <sub>β</sub>	4.117	2.413	Sn <sub>β</sub>	0.928	0.646
	<i>4.187</i>	<i>2.517</i>		<i>1.240</i>	<i>0.909</i>
V <sub>γ</sub>	4.393	2.689	Sn <sub>γ</sub>	0.958	0.676
	<i>4.168</i>	<i>2.282</i>		<i>1.198</i>	<i>0.867</i>

Como resultado general, se observa que existe una mayor abundancia de antisitios que de vacancias en todo el rango de temperaturas estudiado.

### Movilidad de especies químicas en Cu<sub>3</sub>Sn

Como siguiente aplicación del potencial, se estudió la movilidad de cada especie química en el intermetálico Cu<sub>3</sub>Sn por mecanismo de vacancias. Las distintas simetrías de salto analizadas se muestran en la figura 4. 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)<sup>(12)</sup> implementado en el código LAMMPS. 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 4.

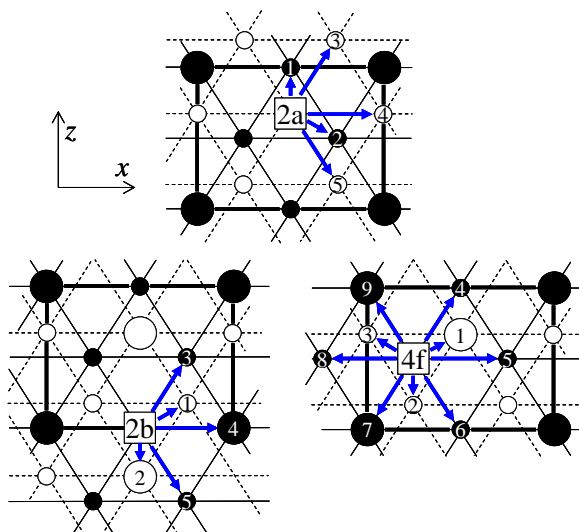


Figura 4: Saltos analizados en la red perfecta del intermetálico  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Los círculos y líneas poseen el mismo significado que en la fig. 3.

TABLA 4: Energías de migración  $E^m$  (en eV) para las configuraciones de salto mostradas en la figura 4.

2a	$E^m$	2b	$E^m$	4f	$E^m$
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

Todos los saltos que involucran el movimiento de un átomo de Sn hacia un sitio 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 las 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  $2 \times 10^6$  pasos de 1 fs y luego se continúa 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  $T > 1000\text{K}$ , lo cual estaría en buen acuerdo con el límite superior experimental de  $949\text{K}$  para este intermetálico.<sup>(2)</sup> La figura 5 muestra la evolución del camino 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.<sup>(13)</sup> que hallan una relación entre coeficientes de difusión  $D_{\text{Cu}}^*/D_{\text{Sn}}^*$  entre 20 y 40 para este intermetálico.

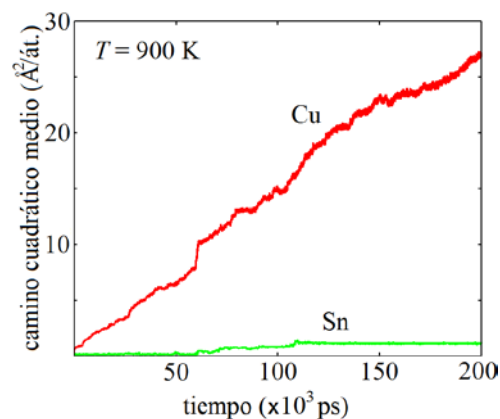


Figura 5: Camino cuadrático medio calculado en función del tiempo para Cu y Sn en  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  a  $T = 900\text{K}$ .

### III. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se obtiene un potencial interatómico para el sistema Cu-Sn que reproduce los parámetros de red de las dos fases intermetálicas de bajas temperatura,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  y  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , y su estabilidad frente a otras estructuras competitivas en energía. El cálculo termodinámico de población de defectos en  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  indica que los antisitios son más abundantes que las vacancias en el rango de temperaturas estudiado y poseen menor energía de formación. En cuanto a la movilidad de especies por mecanismo de vacancias en la misma estructura, se obtiene que el Cu migra más rápidamente que el Sn, en acuerdo con resultados experimentales.

### Referencias

- 1 - K. Suganuma, Current Opinion in Sol. State and Mater. Sci. **5**, 55-64 (2001).
- 2 - N. Saunders y A. P. Miodownik, Bull. Alloy Phase Diag. **11**, 278-287 (1990).
- 3 - M. I. Baskes, Phys. Rev. B **46**, 2727-2742 (1992); Byeong-Joo Lee y M. I. Baskes, Phys. Rev. B **62**, 8564-8567 (2000).
- 4 - S. J. Plimpton, J. Comp. Phys. **117**, 1-19 (1995).
- 5 - J. F. Aguilar, R. Ravelo y M. I. Baskes, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. **8**, 335-344 (2000).
- 6 - J. H. Rose, J. R. Smith, F. Guinea y J. Ferrante, Phys. Rev. B **29**, 2963-2969 (1984).
- 7 - Byeong-Joo Lee, Jae-Hyeok Shim y M. I. Baskes, Phys. Rev. B **68**, 144112 (2003).
- 8 - Byeong-Joo Lee, comunicación personal.
- 9 - "Numerical Recipes in Fortran 77: The Art of Scientific Computing", W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, Ed., Cambridge Univ. Press, Nueva York, (1997).
- 10 - S. Ramos de Debiaggi, C. Deluque Toro, G. F. Cabeza y A. Fernández Guillermet, J. Alloys Compds. **542**, 280-

- 292 (2012).
- 11 - G. Kresse y J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6** (1996) 15–50.
- 12 - G. Henkelman, B. P. Uberaga y H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* **113**, 9901-9904 (2000); G. Henkelman y H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* **113**, 9978-9985 (2000).
- 13 - A. Paul, C. Ghosh y W. J. Boettinger, *Met. Mater. Trans. A* **42**, 952-963 (2011).