

Estudio de la estabilidad de fase de aleaciones CuX (X=Pt,Au) y AlNi por primeros principios y campos de fuerza

A. Bautista-Hernández, J. F. Rivas-Silva
*Instituto de Física, Universidad Autónoma de Puebla
Apdo. Postal J-48, Puebla, Pue., 72570, México.

M. López-Fuentes*
Facultad de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Puebla

En este trabajo se estudia la estabilidad de fase ($T=0$) de aleaciones metálicas binarias tales como CuPd, CuPt, CuAu y AlNi mediante métodos de primeros principios y campos de fuerza empíricos. Para cada aleación se obtienen los estados base en función de la concentración, mediante el cálculo de su entalpía de formación. La idea central de este trabajo es poder comparar dos métodos de cálculo, cada uno con sus ventajas y desventajas. En el caso de los métodos de primeros principios, usamos la aproximación de pseudopotenciales con el funcional de Perdew, Burke y Ernzerhof [1] para tomar en cuenta el intercambio y la correlación electrónica. Para la interacción electrón-ión usamos pseudopotenciales "ultrasuaves" generados con el esquema propuesto por Vanderbilt. En el caso de campos de fuerza, usamos los de segunda clase o generación [2]. Estos campos de fuerza simplifican el problema expandiendo la expresión analítica completa, para incluir términos necesarios en un modelo aproximado de la energía potencial. Entre los resultados obtenidos tenemos que los cálculos de primeros principios se acercan más a los valores experimentales, mientras que los cálculos con campos de fuerza se obtiene un acuerdo cualitativo, no muy lejanos a los de primeros principios.

Descriptor: Cálculos de primeros principios; estabilidad de fase; campos de fuerza; aleaciones binarias.

In this work the phase stability ($T=0$) of binary metallic alloys such as CuPd, CuPt, CuAu and AlNi is studied through first principles and force fields methods. For each alloy the ground states in function of the concentration is obtained, calculating its formation enthalpy. The central idea of this work is compare two calculation methods, with their own advantages and disadvantages. In one of them the first principles method, we use the pseudopotential total energy approximation with the functional of Perdew, Burke and Ernzerhof [1] to take into account the exchange and the electronic correlation. For the core-electron interaction we use the "ultrasoft" pseudopotentials generated with the framework proposed by Vanderbilt. In the case of the second force fields method, we use one belonging to the so called second class or generation [2]. These force fields simplify the problem of energy minimization expanding its complete analytical expression, to include the necessary terms to build an approximate model of potential energy. The first principles calculations approach better to the experimental values, while the calculations using force fields are in qualitative agreement with them, not very distant to those of first principles.

Keywords: First principles calculations; phase stability; force fields; alloys.

1. Introducción

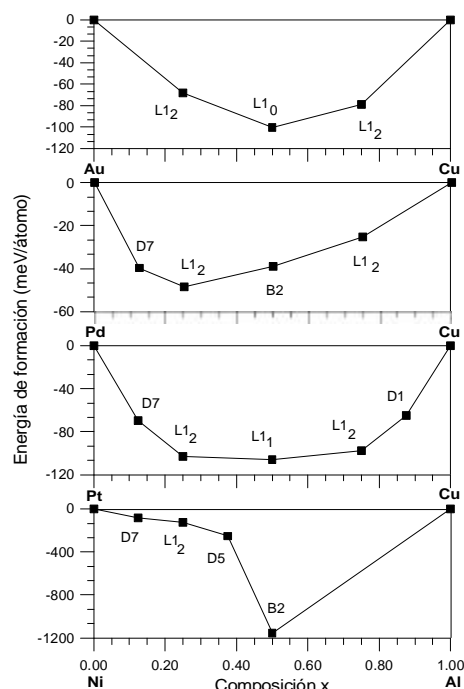
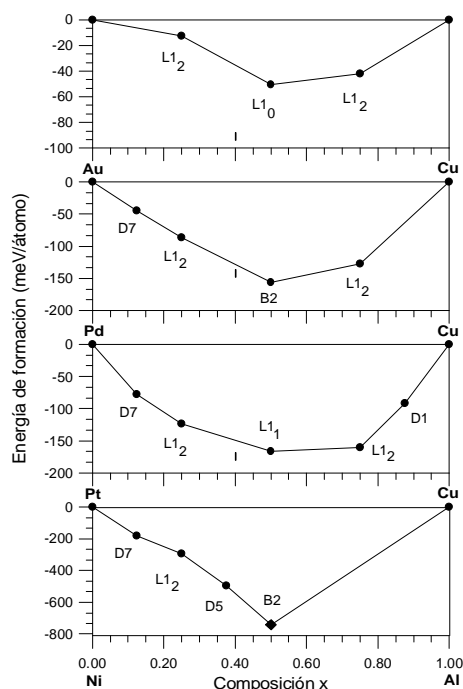
Para entender las propiedades físicas de una aleación es necesario conocer sus fases termodinámicamente estables y sus límites con respecto a parámetros experimentales controlables, tales como presión, temperatura (T), volumen, concentración (x), etc. En particular, el conocimiento del diagrama de fases x - T es de crucial importancia para aplicaciones tecnológicas. Por lo tanto, el estudio teórico y experimental de la estabilidad de fase en aleaciones ha cobrado mucha importancia actualmente.

En una aleación binaria ordenada, los dos átomos presentes pueden ocupar los sitios cristalográficos de la red. Un arreglo particular de esos átomos especifica una configuración (σ) que puede exhibir diferentes grados de orden de corto o largo alcance. Las configuraciones atómicas de un sistema macroscópico en equilibrio puede ser predicha a partir del conocimiento de su energía libre. En este sentido, el estudio teórico de la estabilidad de fase de una aleación binaria consiste en intentar describir la dependencia configuracional de la energía y de la entropía.

A $T=0$, la energía de formación se puede aproximar como la entalpía de formación [3],

$$\Delta H_{\sigma} = E_{\sigma}(\mathbf{a}_{eq}^{\sigma}) - [(1-x)E_A(\mathbf{a}_{eq}^A) + xE_B(\mathbf{a}_{eq}^B)]$$

donde $E_{\sigma}(\mathbf{a}_{eq}^{\sigma})$ es la energía necesaria para crear la aleación, $E_A(\mathbf{a}_{eq}^A)$ es la energía del elemento puro A y $E_B(\mathbf{a}_{eq}^B)$ es la energía del elemento puro B. Cuando ΔH es negativa la formación de una aleación es estable y cuando ΔH es positiva indica una separación de fases. El subíndice eq indica que se ha optimizado la geometría (relajación) tanto de la aleación como la de sus componentes puros. La relajación de la aleación es de vital importancia debido a que afectan directamente las predicciones del estado base para algunas aleaciones, los dominios de un diagrama de fases, etc [4,5,6]. Adicionalmente, las aleaciones que poseen una gran diferencia en las constantes de red de sus elementos ($\sim 10\%$), constituyen una referencia obligada para probar las teorías actuales de estabilidad de fase. Para una red cristalina con N sitios con 2 átomos distintos, existen 2^N configuraciones posibles lo que hace imposible



calcular la energía para cada una de dichas configuraciones.

Lo que se hace entonces es calcular solamente unas cuantas configuraciones de estructuras ordenadas (del orden de 20 a 30 para una aleación binaria) a composición fija y variable, según el trabajo desarrollado por Zunger et al. [7], donde se demuestra que ese número reducido necesario proviene de las propiedades de simetría del cristal, principalmente. Por lo tanto, se hacen dos búsquedas simultáneas para encontrar los estados base (la configuración más estable termodinámicamente) para una aleación, una a composición fija y otra a composición variable. Esta búsqueda de los estados base se complementa después con métodos estadísticos (Método de Variación de Clusters, Monte Carlo) para estudiar los efectos a temperaturas diferentes de cero. Existen varias metodologías para el cálculo de la energía de una aleación binaria, a partir de aproximaciones semiempíricas o de primeros principios. Las ventajas de las metodologías de primeros principios están basadas principalmente en el hecho de no necesitar casi ninguna información experimental (mas que las constantes universales y de algunos parámetros de trabajo) mientras que las aproximaciones semiempíricas necesitan de parámetros experimentales de ajuste en su metodología. La principal desventaja de las metodologías de primeros principios se centra en los requerimientos de cómputo que estas necesitan como resultado del cálculo numérico que es necesario realizar. Por otro lado, dentro de las ventajas de la aproximación de un campo de fuerza tenemos que permiten simulaciones y cálculos de sistemas grandes, se utilizan para estudiar moléculas en fase condensada, macromoléculas, morfología cristalina, interfases orgánicas e inorgánicas, se pueden analizar las contribuciones de

energía a nivel de interacciones individuales o clases de estas. En las metodologías de física clásica como dinámica molecular, los requerimientos de cómputo se minimizan considerablemente. En las desventajas que se tienen con campos de fuerza se incluyen las transiciones electrónicas (absorción de fotones), fenómenos de transporte electrónico, transferencia de protones (reacciones ácido/base).

En este trabajo se comparan dos metodologías de cálculo (energía total y optimización de geometrías) con el fin de explotar sus principales ventajas. Dichas metodologías se aplican a la búsqueda de los estados base de las aleaciones CuPd, CuPt, CuAu y AuNi, a partir de su entalpía de formación. En la sección 2 se presentan los detalles de cálculo, en la sección 3 se discuten los principales resultados y finalmente en la sección 4 se presentan nuestras principales conclusiones.

2. Metodología de cálculo

2.1. Primeros principios

Cálculos de entalpías de formación (ΔH) para cada una de las aleaciones mencionadas y los metales puros relacionados se realizaron usando métodos de primeros principios, basados en la Teoría de Funcionales de la Densidad [8] (DFT), en la aproximación local (LDA) y con gradiente (GGA). En esta metodología, la interacción $core^l$ -electrón es representada usando pseudopotenciales “ultrasuaves” (que no conservan la norma) de Vanderbilt [9], en la representación de Kleinman- Bylander [10]. Se utilizaron las parametrizaciones de Perdew-Zunger [11] y

¹ Núcleo mas electrones ligados a éste (capas internas).

Tabla 1. Comparación del cálculo de las constantes de red (primeros principios: LDA y GGA, campos de fuerza: C.F.).

Elemento	Aproximación	a_0 (Å)	Error (%) ^b
Cu (fcc)	LDA	3.5227	2.55
	GGA	3.6118	0.08
	C.F.	3.610	0.13
	Exp. ^a	3.615	-
Pt (fcc)	LDA	3.9235	0.01
	GGA	3.9631	1.01
	C.F.	3.9150	0.52
	Exp. ^a	3.9251	-
Ni (fcc)	LDA	3.4291	2.68
	GGA	3.4930	0.87
	C.F.	3.5193	0.12
	Exp. ^a	3.5238	-
Au (fcc)	LDA	4.0823	0.10
	GGA	4.1582	1.96
	C.F.	4.070	0.20
	Exp. ^a	4.0782	-
Al (fcc)	LDA	3.9627	2.14
	GGA	3.9539	2.36
	C.F.	4.0412	0.20
	Exp. ^a	4.0495	-
Pd (fcc)	LDA	3.8413	1.24
	GGA	3.8998	0.25
	C.F.	3.8850	0.12
	Exp. ^a	3.8898	-

Perdew-Burke- Ernzerhof [1] para la energía de intercambio y correlación. Los orbitales de los electrones de valencia son expandidos en ondas planas. El método de gradiente conjugado es empleado para buscar la configuración de mínima energía dependiente de las posiciones nucleares. El muestreo de la zona de Brillouin para los metales puros y aleaciones fue de $8 \times 8 \times 8$ a $14 \times 14 \times 14$ dependiendo del metal/aleación, usando el esquema de Monkhorst-Pack [12]. La energía de corte para el conjunto base de ondas planas fue en promedio de 200 eV aproximadamente. La autoconsistencia de los cálculos fue realizada buscando que los cambios en la energía total fueran menores a 5 meV, garantizando con esto una buena convergencia.

2.2. Campos de fuerza

Se utilizó el paquete Cerius2 (MSI), con sus subrutinas de construcción de modelo, optimizadores y bases de datos que contienen los campos de fuerza de la familia CFF (Consistent Force Field), en nuestro caso optamos por el pccff_300_1.01 ya que es aplicable a polímeros, materiales orgánicos y a metales inorgánicos. El PCFF (polymers

consistent forcefields) se basa en el CFF91 desarrollado y validado por Maple; Hwang; Hagler & Swing [13-17]. El siguiente paso es minimizar la estructura para obtener la energía de formación de las aleaciones (se utiliza un minimizador inteligente, *Smart minimizer*). Partimos de celdas conocidas de 32 átomos a las cuales variamos los volúmenes de estas para así encontrar los parámetros de red y distancias entre átomos en los cuales la energía total es mínima.

3. Resultados y discusión

La Tabla 1 muestra las constantes de red optimizadas para cada uno de los metales estudiados, mediante las aproximaciones usadas LDA, GGA y campos de fuerza (C.F.). De los resultados de primeros principios podemos ver que con la aproximación GGA se obtiene un mejor acuerdo con los resultados experimentales para los metales Cu, Ni y Pd, con errores menores a menos de 0.5 %. En cambio, para los metales Pt, Au y Al se obtiene un mejor acuerdo con la aproximación LDA, con errores menores al 1 % excepto en el caso del Al (2.55 %). Se realizaron entonces cálculos de la entalpía de formación para cada una

de las aleaciones y se observó en general un mejor acuerdo con la aproximación GGA, debido a que el Cu esta presente en la mayoría de ellas y en el caso del Cu, GGA resultó mejor aproximación. En el caso de Campos de Fuerza (C. F., Tabla I), podemos ver que en general obtenemos un excelente acuerdo con los datos experimentales, con errores menores a 0.5 %, para los metales estudiados, por lo cual podemos decir que el potencial utilizado representa muy bien el enlace en un metal puro.

En la Figura 1 se muestran los estados base para cada una de las aleaciones estudiadas, por medio de un gráfico de energía de formación (que en este caso resulta ser igual a la entalpía de formación) en función de la composición. En el caso de la aleación CuPd (cálculos de primeros principios, Fig. 1) tenemos que las estructuras con entalpía menor que cero son: D7 (CuPd₇), L1₂ (CuPd₃), B2 (CuPd) y L1₂ (Cu₃Pd). La más estable de todas ellas es la estructura ordenada B2. Como nuestros cálculos son a temperatura igual a cero, entonces estas fases se comparan con las que se observan experimentalmente a bajas temperaturas. En el caso del diagrama de fases experimental de la aleación CuPd [18] las fases observadas son la B2 (CuPd) y L1₂ (CuPd₃ y Cu₃Pd), lo que concuerda con lo obtenido teóricamente. La aleación D7 (CuPd₇) es una predicción teórica hecha por Zunger y colaboradores. En el caso de la estructura D7 de la aleación CuPt (fase nueva) ya fue descubierta experimentalmente, reforzando la validez de la teoría. Para las aleaciones CuPd y CuPt observamos que las entalpías de formación son más grandes comparadas con las de Zunger [7]. También se muestra en cada gráfica la entalpía experimental (en diamante) y podemos notar que nuestros cálculos se acercan muy bien al valor experimental (CuPd y CuPt).

Para la aleación CuPt las estructuras predichas por la teoría son (primeros principios): D7 (CuPt₇), L1₂ (CuPt₃), L1₁ (CuPt), L1₂ (Cu₃Pt) y "D1" (Cu₇Pt). Las estructuras observadas experimentalmente son [18]: L1₁ (CuPt) y L1₂ (Cu₃Pt), lo que concuerda con nuestros resultados. Por otro lado, se predice también que a bajas temperaturas aparecerán las estructuras L1₂ (CuPt₃), "D1" (Cu₇Pt) y D7 (CuPt₇), siendo las dos últimas fases nuevas.

En el caso de la aleación CuAu, tenemos que las estructuras predichas son: L1₂ (CuAu₃), L1₂ (Cu₃Au) y L1₀ (CuAu), lo que concuerda con lo observado en el diagrama de fases experimental [18]. Finalmente, en el caso de primeros principios, las fases más estables de la aleación AlNi son: B2, D5, L1₂ y D7, lo que concuerda con lo observado experimentalmente [18] a bajas temperaturas para las tres primeras fases.

En la Figura 2 mostramos los estados base por medio de campos de fuerza. Observamos en general que las entalpías de formación no difieren mucho de las obtenidas por primeros principios. Pero al estudiar los estados base a diferente composición campos de fuerza no predice lo observado experimentalmente con la aleación CuPd, en las demás aleaciones el acuerdo cualitativo con primeros principios (y experimental) es bueno. El que campos de

fuerza no logre describir adecuadamente los estados base se debe a que los potenciales utilizados no logran describir bien las interacciones entre dos átomos de diferente metal, a diferencia del caso en metales puros, en donde el acuerdo con el experimento es excelente. El acuerdo cualitativo obtenido con campos de fuerza nos posibilita poder ajustar algunos parámetros del potencial (a partir de primeros principios) y poder utilizar este potencial "ajustado" para cálculos más extensos como es el caso de segregación, para un trabajo futuro.

4. Conclusiones

En este trabajo se realizó un estudio de la estabilidad de fase de las aleaciones CuX (X=Pt,Au) y AlNi por primeros principios y campos de fuerza. En el caso de primeros principios se obtuvieron los estados base de las estructuras ordenadas para cada aleación, en buen acuerdo con lo observado experimentalmente en los diagramas de fases. Los valores de las entalpías de formación calculadas están en razonable acuerdo con las reportadas experimentalmente. Por otro lado, el cálculo realizado por campos de fuerza en metales resultó excelente, y en aleaciones obtenemos un acuerdo cualitativo con respecto a los cálculos de primeros principios. Esto nos abre la posibilidad de poder ajustar el potencial utilizado (con respecto a primeros principios) para utilizarlos en cálculos más extensos como es el caso de segregación.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido apoyado por CONACyT, Proyecto No. 32213-E y VIEP-BUAP (II-101102).

Referencias

- [1] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3868.
- [2] Tutorial's Guide Cerius, MSI, Inc., (1999).
- [3] Z. W. Lu and A. Zunger, Phys. Rev. B **50** (1994) 6626.
- [4] Z. W. Lu, S. -H. Wei, and A. Zunger, Europhys. Lett. **21** (1993) 221.
- [5] P. P. Singh, A. Gonis, and P. E. A. Turchi, Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 1605.
- [6] L. G. Ferreira, A. A. Mbaye, and A. Zunger, Phys. Rev. B **37** (1988) 10547.
- [7] Z. W. Lu, S. -H. Wei, and Alex Zunger, Phys. Rev. B **44** (1991) 521.
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136** (1964) B864; W. Kohn and L. Sham, Phys. Rev. **140** (1965) A1133.
- [9] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41** (1990) 7892.
- [10] L. Kleinman and D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48** (1980) 1425.
- [11] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23** (1981) 5048.
- [12] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **8** (1973) 5747.
- [13] U. Sun, S. J. Mumby, J. R. Maple, and A. T. Hagle, J. Am. Chem. Soc. **116** (1994) 2978.
- [14] H. Sun, S. J. Mumby, J. R. Maple, and A. T. Hagler, J. Phys. Chem. **99** (1995) 5873.
- [15] H. Sun, Macromolecules **28** (1995) 701.

- [16] H. Sun, *Macromolecules* **26** (1994) 5924.
- [17] H. Sun, *J. Comp. Chem.* **15** (1994) 752.
- [18] *Binary Alloys Phase Diagrams*, edited by J. L. Murray, L. H. Bennett, and H. Barker (American Society)
- [19] R. W. Wyckoff, *Crystal Structures* (Interscience, Florida, 1982), Vol. 1.