

Cálculo del esfuerzo ideal de metales nobles mediante primeros principios en la dirección $\langle 100 \rangle$

A. Bautista-Hernández^a, M. López-Fuentes^a, V. Pacheco-Espejel^a y J.F. Rivas-Silva^{a,b}

^aInstituto de Física, Universidad Autónoma de Puebla,
Apartado Postal J-48, Puebla, Pue. 72570, México

^bINAOE, Coordinación de Óptica,
Apartado Postal 51 y 216, Puebla, México

Recibido el 15 de junio de 2004; aceptado el 26 de enero de 2005

Presentamos el cálculo del esfuerzo ideal en la dirección $\langle 100 \rangle$ para metales nobles (Cu, Ag y Au), mediante primeros principios. Primero se obtienen los parámetros estructurales (parámetros de red y módulos de compresibilidad) para cada metal. Posteriormente, se deforma en la dirección $\langle 100 \rangle$, calculando la energía total y el tensor de esfuerzos con el teorema de Hellman-Feynman mediante la relajación de la celda unitaria en las direcciones perpendiculares a la dirección de deformación. Las constantes de red calculadas difieren a lo máximo 1.3 % de las experimentales. Los esfuerzos máximos ideales calculados son de 29.6, 17 y 19 GPa para el Cu, Ag y Au, respectivamente. Los módulos de elasticidad calculados son de 106 (Cu), 71 (Ag) y 45 GPa (Au), los cuales no están muy alejados de los valores experimentales para muestras policristalinas. El valor de los esfuerzos máximos son explicados a partir de los volúmenes óptimos provocados por el tamaño de los radios atómicos para cada elemento.

Descriptores: Cálculos de primeros principios; esfuerzo ideal; módulo de elasticidad.

We present calculations of the ideal strength on the $\langle 100 \rangle$ direction for noble metals (Cu, Ag and Au), by means of first principles calculations. First, we obtain the structural parameters (cell parameters, bulk modulus) for each studied metal. We deform on the $\langle 100 \rangle$ direction calculating the total energy and the stress tensor through the Hellman-Feynman theorem, by the relaxation of the unit cell in the perpendicular directions to the deformation one. The calculated cell constants differ 1.3 % from experimental data. The maximum ideal strength are 29.6, 17 and 19 GPa for Cu, Ag and Au respectively. Meanwhile, the calculated elastic modulus are 106 (Cu), 71 (Ag), and 45 GPa (Au) and are in agreement with the experimental values for polycrystalline samples. The values of maximum strength are explained by the optimum volume values due to the atomic radius size for each element.

Keywords: First principles calculations; ideal strength; elasticity modulus.

PACS: 62.20.Fe; 62.20.Dc

1. Introducción

En los últimos años ha habido un incremento significativo en el estudio del esfuerzo mecánico ideal de los materiales, tanto por investigadores teóricos, experimentales y metalurgistas. En el caso de los primeros, se ha retornado a este problema debido a que parece que ahora sí se tienen las condiciones de trabajo necesarias para resolverlo. Avances importantes en teorías físicas y desarrollo de computadoras cada vez más veloces, ha hecho posible calcular los límites de estabilidad con cierta precisión. Por otro lado, los investigadores experimentales han retornado a este problema debido a que el esfuerzo real puede aproximarse al ideal medido localmente mediante experimentos de nanoindentación. Además, la comunidad de metalurgia está interesada en el problema porque materiales ultraduros, importantes en dispositivos ingenieriles, son crecidos con volúmenes microscópicos y donde el esfuerzo ideal es relevante [1].

El esfuerzo ideal -en un cristal libre de defectos (a $T=0$ K)- es el esfuerzo calculado en el punto de inflexión en la curva de energía vs deformación, que corresponde al máximo del diagrama esfuerzo-deformación. En este sentido, el esfuerzo ideal marca el inicio de la inestabilidad de la red cristalina ante una deformación aplicada [2]. Por lo tanto,

el entendimiento de las causas y características del esfuerzo ideal pueden ayudar a identificar aspectos del comportamiento mecánico que son consecuencias fundamentales de la estructura cristalina y del enlace químico.

El cálculo teórico del esfuerzo ideal en tensión ha sido realizado por métodos semiempíricos por Milstein y Chantasiwan [3], los cuales calcularon la respuesta mecánica de 12 metales cúbicos en varios modos de deformación. Sus estudios incluyeron varios metales fcc: Al, Ni, Cu, Ag, Au y Na. En cristales fcc, Milstein predice que el esfuerzo es mínimo en la dirección $\langle 110 \rangle$, una predicción que debe de ser corroborada por métodos más precisos tales como los métodos de primeros principios. En el caso del Cu, Milstein obtiene un esfuerzo ideal de 23.7 GPa, 12.7 GPa para Ag y 22.5 GPa para Au.

Uno de los primeros cálculos del esfuerzo ideal a tensión, utilizando un método de primeros principios, fue realizado en los 80's por Espósito *et al.* [4] y fue realizado en Cu. Ellos obtienen un esfuerzo ideal de 55 GPa y una deformación máxima de 0.55, en donde no toman en cuenta el efecto de la relajación perpendicular y por lo tanto sobreestiman el valor del esfuerzo. Roundy *et al.* [2] ha demostrado que no tomar en cuenta la relajación sobreestima el esfuerzo ideal [2]. Después, Sob *et al.* [5] obtuvo un valor para el

esfuerzo ideal del Cu de 33 GPa, también mediante cálculos de primeros principios (LAPW), pero tomando en cuenta la relajación. En el caso de la Ag y el Au, hasta donde tienen conocimiento los autores de este trabajo, no existen reportes de cálculos del valor del esfuerzo ideal en la dirección $\langle 100 \rangle$ para estos metales, obtenidos con métodos de primeros principios.

En este trabajo se presenta un cálculo teórico del esfuerzo ideal para los metales nobles Cu, Ag y Au mediante un método de primeros principios. Se escogieron estos metales por tres razones principalmente:

- Existe un reporte teórico del valor del esfuerzo ideal por primeros principios para Cu, lo cual nos sirve para comparar la precisión de nuestros cálculos;
- estos metales forman parte de una gran familia de aleaciones que se han estudiado por mucho tiempo; y
- no existen cálculos previos de primeros principios del esfuerzo ideal para Ag y Au.

Este trabajo está dividido en las siguientes secciones: en la Sec. 2 se expone la metodología del cálculo y los métodos teóricos utilizados en este trabajo, en la Sec. 3 se presentan los resultados y la discusión de los mismos, y finalmente en la última sección exponemos nuestras conclusiones.

2. Métodos de cálculo

La metodología del cálculo del esfuerzo ideal es la misma que la reportada en la Ref. 2. Se realiza cierta deformación a tensión (ε) en la celda unitaria en la dirección $\langle 100 \rangle$ y se relajan las componentes perpendiculares a dicha dirección. Esta nueva configuración es utilizada como entrada para la siguiente deformación. Existen tres formas para calcular el esfuerzo para cada deformación. En la primera el esfuerzo puede ser encontrado a partir del cambio en la energía total U con respecto a los incrementos de la deformación:

$$\sigma(n) = \frac{1}{V(n)} \left[\frac{\Delta U(n)}{\Delta \varepsilon(n)} \right], \quad (1)$$

donde $V(n)$ es el volumen actual del cristal para la n -ésima deformación. Sin embargo, esta definición es muy sensible a errores de precisión en U . Como en la mayoría de los casos U varía suave y continuamente con la deformación, diferenciando la U con respecto a la deformación, uno puede reducir errores en el esfuerzo calculado en cada punto:

$$\sigma = \frac{1}{V} \left[\frac{\partial U}{\partial \varepsilon} \right]. \quad (2)$$

En el límite de pequeñas deformaciones (gran número de pasos para una deformación finita), esta definición converge a la definición termodinámica del esfuerzo de Cauchy [1]. La ecuación anterior ofrece una de las formas más precisas para calcular el esfuerzo con la condición de que los incrementos en la deformación sean pequeñas (0.1 de deformación).

La tercera forma de calcular el esfuerzo es a partir del teorema de Hellman-Feynman [6]. La principal ventaja de este teorema es que el valor del esfuerzo calculado no depende del tamaño de deformación aplicada y por ello decidimos utilizar este último método. En este caso se minimizan las fuerzas de Hellman-Feynman en las componentes perpendiculares a la aplicación de la deformación.

En este trabajo el esfuerzo es calculado mediante el teorema de Hellman-Feynman usando la aproximación local de densidad (LDA) de Perdew y Zunger [7] en el marco de la teoría del funcional de la densidad (TFD) [8]. Para la interacción electrón-ion usamos la aproximación de pseudopotenciales [9]. Los pseudopotenciales usados en este trabajo son los generados en el esquema de Troullier-Martins [10] y la configuración electrónica para cada uno de ellos es: [Ar] $3d^{10}4s^1$ para el Cu, [Kr] $4d^{10}5s^1$ para la Ag y [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^1$ para el Au. En esta notación los corchetes representan a los electrones de capas cerradas y los restantes a los electrones de valencia. La energía de corte para la pseudofunción de onda fue 1200 eV, 800 eV y 800 eV para el Cu, Ag y Au, respectivamente. El muestreo de la zona de Brillouin fue de $8 \times 8 \times 8$ para el Cu y Ag y de $10 \times 10 \times 10$ para el Au en el esquema de Monkhorst-Pack [11]. Para disminuir los altos requerimientos en la convergencia de puntos k en el cálculo de propiedades elásticas [12,13], usamos un valor de 0.9 eV para la ocupación parcial gaussiana en metales (parámetro *smear*) tal y como se propone en la Ref. 14. Estas energías de corte y los valores de las mallas de puntos k permiten que los cambios en la energía total sean menores a 5 meV/átomo, garantizando con esto una buena convergencia [15]. La energía y el esfuerzo fueron calculados como función de la deformación. En este caso, los otros 5 componentes del tensor de esfuerzos fueron fijados a cero para permitir deformación uniaxial. En todos nuestros cálculos usamos el programa de cálculos electrónicos Abinit (URL: <http://www.abinit.org>), un proyecto común de Université Catholique de Louvain, Corning Incorporated y otros colaboradores, basado en pseudopotenciales y en la expansión de la función de onda en ondas planas para los electrones de valencia [16]. En este trabajo hemos despreciado los efectos del acoplamiento espín-órbita y relativistas, mismos que serán tomados en cuenta en un trabajo futuro.

3. Resultados y discusión

Una primera prueba para comparar la precisión de nuestros cálculos es la habilidad para poder predecir las propiedades estructurales de los metales estudiados. Para la obtención de los parámetros estructurales (constante de red y módulo de compresibilidad) ajustamos nuestros datos de energía vs volumen a la ecuación de estado de Birch-Murnaghan de tercer orden [17]. En la Tabla I se muestra una comparación de las constantes de red de equilibrio y de los módulos de compresibilidad calculados con datos experimentales reportados

en la literatura [18]. Podemos observar que en general existe un buen acuerdo para las constantes de red con un error máximo de 1.3% para el caso del Cu. En el caso del módulo de compresibilidad, los errores con respecto al experimento están entre el 20 y 31%, acorde a la metodología utilizada (LDA) [19]. Adicionalmente, en la Tabla I, presentamos el volumen óptimo a cero deformación, el volumen obtenido al máximo esfuerzo y el radio atómico (en el sólido) teórico y experimental. Teóricamente los valores de los radios atómico son calculados tomando la diagonal de una de las caras de la celda suponiendo que los átomos son esferas duras, obteniendo la relación $r_a = \sqrt{2}/4 a$, donde r_a es el radio atómico y a es el valor de la constante de red. Los valores de los radios atómicos nos servirán para explicar los valores obtenidos para los esfuerzos ideales de cada uno de los metales.

En las Figs. 1, 2 y 3 se muestran los resultados de la energía y el esfuerzo vs deformación para el Cu, Ag y Au, respectivamente. El mínimo de la curva energía vs deformación corresponde a la energía del metal en su estado de base. El máximo de la curva esfuerzo-deformación corresponde al punto de inflexión de la curva de energía. En el caso del Cu y de Ag (Figs. 1 y 2) podemos notar una región elástica bien definida. Para el Cu ésta se extiende hasta $\epsilon = 0.2$, mientras que para la Ag hasta 0.25 aproximadamente. El Au muestra un comportamiento más dúctil en acuerdo cualitativo con la información experimental que se tiene del Au. En la Tabla II se muestran los valores para el esfuerzo ideal máximo (σ) y para la deformación (ϵ) correspondiente a este punto. Podemos notar que el valor que nosotros obtenemos para el caso del Cu (29.6 GPa) es muy similar al valor de 33 GPa obtenido por Sob *et al.* [5], mostrando la precisión de nuestros cálculos. El valor del cálculo semiempírico de Milstein está

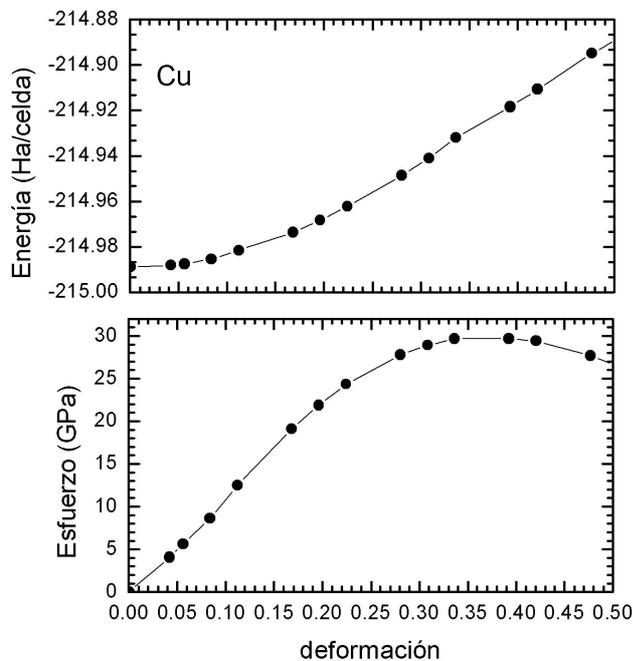


FIGURA 1. a) Energía total vs deformación y b) esfuerzo ideal vs deformación para Cu.

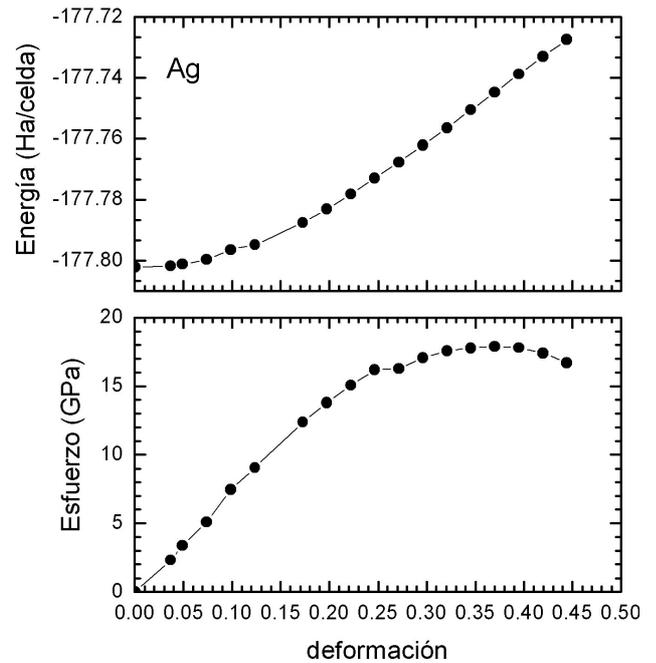


FIGURA 2. a) Energía total vs deformación y b) esfuerzo ideal vs deformación para Ag.

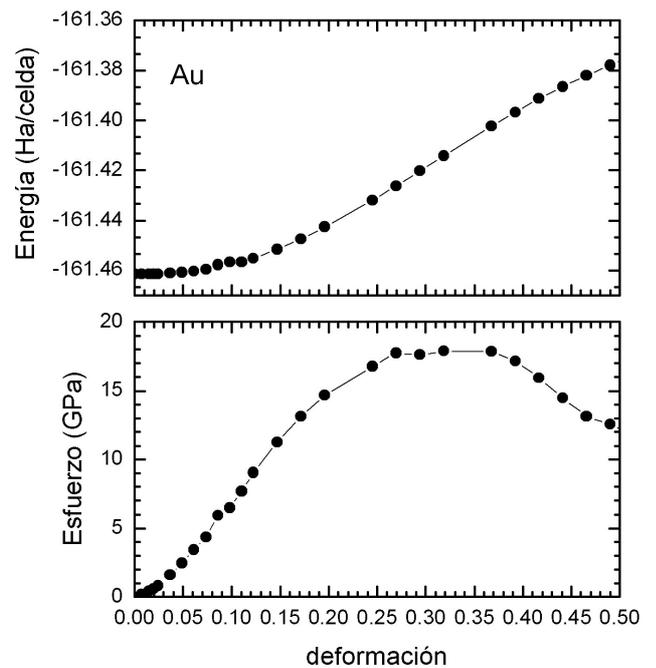


FIGURA 3. a) Energía total vs deformación y b) esfuerzo ideal vs deformación para Au.

más alejado de nuestros cálculos. En general, podemos observar que reproducimos la tendencia obtenida por Milstein, en donde $\sigma_{Cu} > \sigma_{Au} > \sigma_{Ag}$.

En la Fig. 4 se muestra el resultado del cálculo del módulo de elasticidad (E) para los tres metales bajo estudio. Por definición, el módulo de elasticidad es la pendiente del esfuerzo en la región elástica. Por lo tanto, para obtener E se ajustó entonces una recta a los valores calculados del esfuer-

TABLA I. Parámetros estructurales calculados y experimentales para Cu, Ag y Au.

| Elemento | a_0 (Å) | B (GPa) | B' | V ($\epsilon=0$) $\times 10^2$ Bohr ³ | V (σ_{max}) $\times 10^2$ Bohr ³ | $r_{at\acute{o}mico}$ |
|----------|--------------------|------------------|------|--|--|-----------------------|
| Cu (LDA) | 3.566 | 172.68 | 5.10 | 3.060 | 3.178 | 1.26 |
| Exp. | 3.615 ¹ | 140 ² | | | | 1.28 ² |
| Ag (LDA) | 4.051 | 130.56 | 5.66 | 4.487 | 5.373 | 1.42 |
| Exp. | 4.086 ¹ | 100 ² | | | | 1.44 ² |
| Au (LDA) | 4.080 | 179.77 | 5.75 | 4.585 | 5.227 | 1.44 |
| Exp. | 4.078 ¹ | 220 ² | | | | 1.46 ² |

¹Referencia [18]

² Referencia [20]

TABLA II. Esfuerzo ideal máximo (σ) y módulo de elasticidad (E) calculados y valores experimentales reportados en la literatura para Cu, Ag y Au (ver texto).

| Elemento | ϵ | σ (GPa) | E (GPa) |
|-------------------------------------|------------|----------------|------------|
| Cu | 0.392 | 29.6 | 106 |
| Sob <i>et al.</i> ¹ | - | 33 | - |
| Milstein <i>et al.</i> ² | - | 23.7 | 72.5 |
| Exp. ³ | - | - | 130, 124 |
| Ag | 0.370 | 17 | 71 |
| Milstein <i>et al.</i> ² | - | 12.7 | 44.9 |
| Exp. ³ | - | - | 83, 71, 80 |
| Au | 0.318 | 19 | 45 |
| Milstein <i>et al.</i> ² | - | 22.5 | 42.5 |
| Exp. ³ | - | - | 78 |

¹ Referencia [5]

² Referencia [3]

³ Referencia [20]

zo (ver Fig. 4), de donde obtuvimos la pendiente y la cual corresponde a E. En el caso del Cu y de la Ag, dicho ajuste arroja una desviación de ± 1.25 GPa y de ± 1.45 GPa del valor central de E, debido a que se presenta una región elástica bien definida. En la Tabla II se muestran los valores obtenidos y los valores experimentales en la literatura para el módulo de elasticidad, donde podemos observar que el mejor acuerdo lo tenemos para la Ag. En menor acuerdo tenemos el caso del Cu con un error del 14 % y finalmente tenemos al Au con un error de aproximadamente del 42 %. Es importante mencionar que los datos experimentales son para muestras policristalinas y por lo tanto pueden diferir de nuestros resultados. Además, en un material real existen defectos e impurezas, las cuales actúan como obstáculos para el movimiento de dislocaciones haciendo que la fractura se produzca a mayores deformaciones. En nuestros cálculos no tomamos en cuenta el efecto de este tipo de variables y por esto nuestro resultado para E puede diferir del valor experimental. Otro aspecto

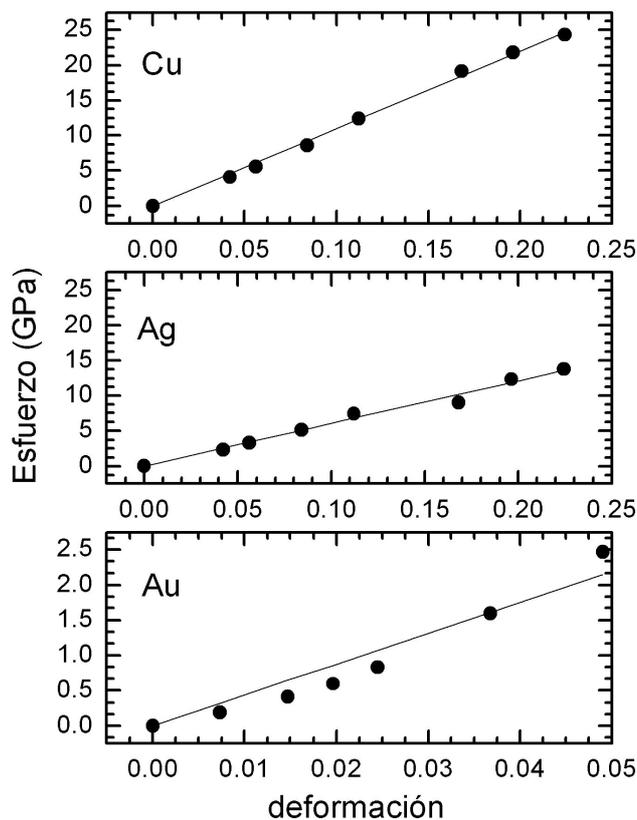


FIGURA 4. Módulo de elasticidad calculado en la región elástica para Cu, Ag y Au (ver texto).

que contribuye a esta discrepancia es la que tiene que ver con la metodología de cálculo y en el caso del Cu tenemos el mayor error (1.35 %) en la constante de red afectando el cálculo de E. En el caso del Au, el comportamiento dúctil del material impide una determinación precisa de E, debido a la dificultad para ajustar los datos obtenidos a una línea recta. Sin embargo, la tendencia general experimental de la disminución de E con el aumento del número atómico es bien reproducida por nuestros cálculos. Esta tendencia también es obtenida por Milstein aunque los valores de E están más alejados del experimento.

Para explicar los valores obtenidos del esfuerzo ideal, calculamos el radio atómico y presentamos los volúmenes ópti-

mos con y sin deformación para cada metal estudiado. Sabemos que el esfuerzo es inversamente proporcional al volumen y directamente proporcional a la derivada de la energía con respecto a la deformación [ver Ec. (2)]. En el caso de los metales estudiados encontramos que el valor de las derivadas para cada metal no varía mucho, por lo tanto, el volumen es el principal responsable del valor del esfuerzo ideal. En la Tabla I podemos observar que el Cu tiene el menor volumen de equilibrio de los tres metales, debido a que tiene un radio atómico menor. El valor de los volúmenes para la Ag y Au son aproximadamente 1.4 veces del valor del Cu. Esta tendencia en los volúmenes se observa también para la deformación a la cual el esfuerzo es máximo. Por lo tanto, el alto valor de σ para el Cu (29.6 GPa) se debe principalmente al volumen que origina el valor del radio atómico de Cu. Este mismo razonamiento explica por qué los esfuerzos máximos para la Ag y Au casi son iguales. Un estudio futuro en estos metales se realizará para las direcciones $\langle 111 \rangle$ y $\langle 110 \rangle$ importantes en cristales fcc.

4. Conclusiones

En este trabajo se presentó el cálculo del esfuerzo ideal para los metales Cu, Ag y Au mediante primeros principios. El esfuerzo calculado para el Cu está en buen acuerdo con lo reportado en la literatura y en el caso de Ag y Au nuestros resultados son una predicción. Los módulos de elasticidad calculados están en razonable acuerdo con los reportados en la literatura. El valor de los esfuerzos ideales se explican de acuerdo al valor de los volúmenes óptimos provocados por el tamaño de los radios atómicos de los elementos.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido apoyado por CONACyT, México y por la BUAP (Proyecto VIEP II 169-04/Exc/I). A. Bautista-Hernández agradece a E. Yareth Bivián Castro su asistencia técnica.

-
1. J.W. Morris, Jr., C.R. Krenn, D. Roundy, and M.L. Cohen, *Phase Transformations and Evolution in Materials*, eds. P. E.A. Turchi and A. Gonis (TMS, 2000) p. 187.
 2. D. Roundy, C.R. Krenn, M.L. Cohen, and J.W. Morris, *Phil. Mag. A* **81** (2001) 1725.
 3. F. Milstein and S. Chantasiriwan, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 6006.
 4. E. Esposito, A.E. Carlsson, D.D. Ling, H. Ehrenreich, and C. D. Gelatt, *Phil. Mag. A* **41** (1980) 251.
 5. M. Sob, L.G. Wang, and V. Vitek, *Kovové Materiály* (Metallic Materials) **36** (1998) 145.
 6. O.H. Nielsen and R.M. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **28** (1983) 697; *Phys. Rev. B* **32** (1985) 3780; *Phys. Rev. B* **32** (1985) 3792.
 7. J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23** (1981) 5048.
 8. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136** (1964) B864; W. Kohn and L. Sham, *Phys. Rev.* **140** (1965) A1133.
 9. M.L. Cohen, *Phys. Scr.* **T1** (1982) 5.
 10. N. Troullier and J.L. Martins, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 1993.
 11. H.J. Monkhorst and J.D. Pack, *Phys. Rev. B* **8** (1973) 5747.
 12. A. Aguayo, G. Murrieta, and R. de Coss, *Phys. Rev. B* **65** (2001) 092106.
 13. M.J. Mehl, A. Aguayo, L.L. Boyer, and R. de Coss, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 014105.
 14. R.J. Needs, R.M. Martin, and O.H. Nielsen, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 3778.
 15. A. Bautista-Hernández, L. Pérez-Arrieta, U. Pal, and J.F. Rivas-Silva, *Rev. Mex. Fís.* **49** (2003) 9.
 16. X. Gonze, *et al.*, *Comput. Mater. Sci.* **25** (2002) 478.
 17. F. Birch, *Phys. Rev.* **71** (1947) 809.
 18. R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures* (John Wiley & Sons, Inc, 1963).
 19. M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, and J.D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64** (1992) 1045.
 20. <http://www.webelements.com>