



Efecto de impurezas de plata en las propiedades mecánicas del cobre: simulación computacional a nivel atómico

Tesis
entregada a la
Universidad de Chile
en cumplimiento parcial de los requisitos
para optar al grado de
Magíster en Ciencias Físicas
Facultad de Ciencias

por

Nicolás Rafael Amigo Ahumada

Enero, 2014

Director de Tesis: **Dr. Gonzalo Gutiérrez Gallardo**

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACIÓN
TESIS DE MAGÍSTER

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Magíster presentada por el candidato

Nicolás Rafael Amigo Ahumada

ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la Tesis como requisito para optar al grado de Magíster en Ciencias Físicas, en el examen de Defensa de Tesis rendido el día 9 de Enero de 2014.

Director de Tesis

Dr. Gonzalo Gutiérrez

Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr. Fernando Lund (Presidente)

Dr. Ricardo Ramírez



BIOGRAFÍA

Nacido en Viña del Mar, pero de infancia y adolescencia osornina, desde el inicio de su época escolar tuvo afinidad por las matemáticas, los computadores y posteriormente, la música. En la enseñanza media desarrolló un gusto por la batería y conoció las ciencias físicas y la astronomía. Dado el entusiasmo por encontrar respuestas a las interrogantes que plantean estas áreas respecto al universo, se decidió por estudiar física en la universidad.

Durante los inicios de sus estudios superiores tuvo interés en distintos temas de la física. Sin embargo, se decantó por el área de la ciencia de materiales, puesto que encontró la oportunidad de conectar dos campos de interés, el estudio de materiales a nivel atómico y el uso de los computadores. Es aquí donde despertó su pasión por la investigación, decidiéndose a iniciar el largo camino que se requiere para ser un investigador. Esta tesis, la cual representa el primer paso de este camino, es simplemente el reflejo de varios años de esfuerzo y dedicación a la física.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible llevarlo a cabo gracias al apoyo de un sinnúmero de personas. Primero quiero agradecer a mi familia, la cual ha estado presente entregándome todo su apoyo en las diversas decisiones que he tomado y en las distintas situaciones a las que me he enfrentado durante mi vida. De ella quiero destacar a mis padres, quienes, sin lugar a dudas, han sido un pilar fundamental en todo este recorrido. Por otra parte, mi polola, Gabriela, ha sido una persona clave durante mis estudios en la universidad. Ella me ha escuchado, aconsejado y entregado ánimos en múltiples ocasiones, siempre ayudándome a salir adelante. En el ámbito académico quiero agradecer a mi tutor de tesis, el profesor Gonzalo Gutiérrez, quien me orientó durante este largo trabajo y depositó gran confianza en mí para el desarrollo de esta tesis. Al profesor Miguel Ignat, por haberme permitido participar en el proyecto entre la Universidad de Chile y Codelco en el que se enmarca esta tesis. Al profesor Eduardo Bringa, quien me recibió en su grupo en Mendoza durante una semana y me mostró las herramientas fundamentales para el desarrollo de este trabajo. También a la comisión de esta tesis, por las productivas discusiones generadas. Finalmente, quiero agradecer nuevamente a los profesores Gonzalo Gutiérrez y Miguel Ignat, junto a CODELCO-IM2 36-11 y CONICYT beca de magíster, por el financiamiento brindado durante el transcurso de este trabajo.

Índice

1. Introducción	1
1.1. Materiales nanoestructurados y nanohilos de cobre	3
1.2. Estructura de la tesis	5
2. Propiedades mecánicas y su relación con impurezas	7
2.1. Régimen elástico	8
2.2. Defectos cristalinos	11
2.2.1. Impurezas como defectos puntuales	12
2.3. Difusión de defectos puntuales	14
2.4. Régimen plástico y dislocaciones	15
2.4.1. Dislocaciones perfectas	16
2.4.2. Dislocaciones parciales y fallas de apilamientos	16
2.5. Diagrama de fase del sistema Cobre-Plata	22
2.6. Cristales monocristalinos y policristalinos	23
3. Simulación computacional de propiedades mecánicas de materiales	27
3.1. Estática molecular	28
3.2. Dinámica molecular clásica	28
3.2.1. Integración numérica	29

3.3.	Potenciales interatómicos	30
3.4.	Termostatos	31
3.5.	Cálculo de propiedades macroscópicas	33
3.6.	Desplazamiento cuadrático medio	34
3.7.	Detección de defectos a nivel atómico	35
3.8.	Ensayo de tracción computacional	36
4.	Nanohilos de cobre monocristalino	39
4.1.	Cálculo de constantes elásticas	40
4.2.	Difusión de plata en cobre	41
4.3.	Ensayo de esfuerzo y deformación	45
4.4.	Energía de falla de apilamiento	52
5.	Nanohilos de cobre policristalino	56
5.1.	Creación del policristal	56
5.2.	Ensayo de esfuerzo y deformación	58
5.3.	Deslizamiento y rotación de granos	66
5.4.	Nucleación y propagación de dislocaciones	69
6.	Discusión y conclusiones	72
6.1.	Conclusiones	75
6.2.	Trabajo a futuro	77
A.	Uso del parámetro de centrosimetría	79
B.	Propagación de dislocaciones parciales	83
C.	Cálculo de la energía de falla de apilamiento	86

Índice de figuras

2.1. Regímenes elástico y plástico en ensayo de esfuerzo y deformación . . .	8
2.2. Estructuras atómicas	9
2.3. Ejemplos de defectos cristalinos	13
2.4. Dislocaciones de borde y de tornillo	13
2.5. Campos de tensión y compresión de una impureza sustitucional . . .	14
2.6. Difusión de vacancias	15
2.7. Difusión de intersticiales	15
2.8. Movimiento de una dislocación perfecta	17
2.9. Vector de traslación \vec{b}_1 para un átomo en el plano (111)	17
2.10. Vectores de traslación \vec{b}_2 y \vec{b}_3 para un átomo en el plano (111)	18
2.11. Conjunto de átomos en posiciones C	18
2.12. Movimiento de una dislocación parcial	19
2.13. Dos dislocaciones parciales separadas por una falla de apilamiento . .	20
2.14. Curva de energía de falla de apilamiento generalizada	21
2.15. Diagrama de fase del sistema Cu-Ag	23
2.16. Repulsión entre dislocaciones	25
2.17. Difusión de dislocaciones en bordes de granos	26
3.1. Curvas de esfuerzo y deformación experimental y computacional . . .	38

4.1. Nanohilo de Cu monocristalino para el cálculo de constantes elásticas	40
4.2. Deformaciones aplicadas para el cálculo de C_{11} , C_{12} y C_{44}	41
4.3. Ajustes lineales para C_{11} , C_{12} y C_{44}	42
4.4. Nanohilo de Cu monocristalino e impurezas de plata para difusión	43
4.5. Desplazamiento cuadrático medio de átomos de Ag	44
4.6. Desplazamiento cuadrático medio de átomos de Ag del interior	45
4.7. Diferentes instantes de la difusión de los átomos de Ag en Cu	46
4.8. Nanohilo de Cu monocristalino para ensayo de esfuerzo y deformación	47
4.9. Esfuerzo y deformación de Cu monocristalino con impurezas de Ag	48
4.10. Distribución de esfuerzo de Von Mises de átomos de Ag	49
4.11. Primera dislocación parcial en el sistema Cu 0.2 at % Ag	51
4.12. Segunda dislocación parcial en el sistema Cu 0.2 at % Ag	52
4.13. Primera dislocación parcial en el sistema Cu 0.5 at % Ag	53
4.14. Configuración inicial de Cu para el cálculo de la curva de energía de falla de apilamiento generalizada	54
4.15. Curva de energía de falla de apilamiento generalizada para cero, uno, cuatro y ocho átomos de Ag en la zona de deslizamiento	55
5.1. Teselación de Voronoi	57
5.2. Cuatro monocristales de cobre diferentes	59
5.3. Teselación de Voronoi en cada monocristal	60
5.4. Selección al azar de polígonos	61
5.5. Sistema inicial nanohilo de Cu policristalino	62
5.6. Distribución del diámetro de los granos	62
5.7. Nanohilo de Cu policristalino después del tratamiento térmico	63

5.8. Esfuerzo y deformación de Cu policristalino con impurezas de Ag . . .	64
5.9. Módulo de Young de nanohilos de Cu policristalino	65
5.10. Esfuerzo de fluencia, esfuerzo máximo a la tensión y esfuerzo promedio	67
5.11. Deslizamiento y rotación de granos	68
5.12. Propagación de una dislocación parcial en un grano	70
5.13. Propagación de otra dislocación parcial en un grano	71
A.1. Distribución del parámetro de centrosimetría en Cu monocristalino con deformación elástica	80
A.2. Distribución del parámetro de centrosimetría en Cu monocristalino con deformación plástica	80
A.3. Distribución del parámetro de centrosimetría en Cu policristalino con deformación elástica	82
A.4. Distribución del parámetro de centrosimetría en Cu policristalino con deformación plástica	82
B.1. Propagación de dislocación parcial y generación de falla de apilamiento	84
B.2. Propagación de segunda dislocación parcial y eliminación de falla de apilamiento	85
C.1. Curva de energía de falla de apilamiento y sus parámetros asociados .	87
C.2. Cu monocristalino compuesto por una apilación vertical de planos (111)	88
C.3. Configuración de los bloques en el cálculo de la energía de falla de apilamiento inestable	89
C.4. Configuración de los bloques en el cálculo de la energía de falla de apilamiento estable	90

Índice de tablas

3.1. Índices asociados a estructuras en el análisis de vecinos comunes . . .	36
4.1. Constantes elásticas calculadas y de literatura	41
4.2. Esfuerzo y deformación del límite elástico de cada sistema	49
4.3. Energías de falla de apilamiento inestable y estable para diferentes contenidos de Ag en la zona de deslizamiento	55
5.1. Módulos de Young y parámetros de esfuerzo	65

Nomenclatura

BCC	Estructura cúbica centrada en el cuerpo
CNA	Análisis de vecinos comunes
CSP	Parámetro de centrosimetría
E	Módulo de Young
EAM	Potencial del átomo embebido
FCC	Estructura cúbica centrada en las caras
HCP	Estructura hexagonal compacta
MSD	Desplazamiento cuadrático medio
NVE	Colectividad microcanónica
NVT	Colectividad canónica
SF	Falla de apilamiento
γ_{usf}	Energía de falla de apilamiento inestable
γ_{sf}	Energía de falla de apilamiento estable
σ_f	Esfuerzo de fluencia
σ_{max}	Esfuerzo máximo a la tensión
σ_p	Esfuerzo promedio

RESUMEN

Estudiamos el efecto de impurezas de plata, a bajas concentraciones (<0.6 at %), en las propiedades mecánicas de cobre mono y policristalino, mediante simulaciones de dinámica molecular. Para ello, realizamos ensayos de esfuerzo y deformación sobre la muestra, enfocándonos en la elasticidad e inicio de la plasticidad. En el estudio del monocristal consideramos sistemas compuestos por ~ 18 mil átomos, con impurezas sustitucionales ubicadas aleatoriamente sobre la superficie. Las simulaciones indican que el régimen elástico del material es independiente de la concentración de impurezas. Respecto al comienzo del régimen plástico, observamos que a mayor concentración, menor es el límite elástico. Análisis energéticos detallados permiten concluir que esto se debe a que los átomos de plata disminuyen levemente la energía de falla de apilamiento inestable del cobre, haciéndolos actuar como fuentes de dislocaciones parciales, promoviendo así el inicio de la plasticidad. En el estudio del policristal consideramos sistemas compuestos por ~ 600 mil átomos, donde las impurezas las colocamos aleatoriamente en los bordes de grano. De acuerdo a los resultados, los regímenes elástico y plástico no son sensibles respecto a la concentración de impurezas en el rango considerado. Un estudio cualitativo del fenómeno indica que la razón de esto sería que los mecanismos de plasticidad involucrados, en este caso, a saber: nucleación y propagación de dislocaciones, rotación y deslizamiento de granos, compiten de tal manera que anulan los efectos de la plata.

Capítulo 1

Introducción

La importancia del cobre en la economía de Chile es indudable. Su principal productor es Codelco, quien se dedica principalmente a la exportación de cobre catódico de alta pureza. En esta materia, Codelco tiene como norma la producción de cátodos de un 99.99% de pureza, donde el restante corresponde a impurezas tales como azufre (6 ppm), plomo (1 ppm) y plata (0.3 ppm) principalmente, y en cantidades menores bismuto, antimonio, arsénico, entre otros. El cobre catódico es exportado al extranjero, principalmente Europa y Asia, donde es transformado en alambrón. Sin embargo, a pesar de la gran cantidad de estudios que existen en cobre, aún no hay claridad sobre las propiedades mecánicas de los alambrones y en relación con los cátodos de origen. Estudios preliminares desarrollados en Codelco indican que no es posible extraer conclusiones de las propiedades de los cátodos haciendo pruebas mecánicas en los alambrones. En este marco surge el proyecto “Determinación de propiedades mecánicas para productos de Cobre” dirigido por el Dr. Miguel Ignat bajo el alero de IM2-Codelco y la Universidad de Chile. El objetivo general es realizar una caracterización micro estructural y mecánica rigurosa del cobre anódico, catódico y alambrón. Se trata de una investigación multidisciplinaria de carácter experimental y teórico. Un aspecto importante en este sentido es conocer

la influencia que tienen las impurezas en las propiedades mecánicas del cobre. Esta tesis es parte de ese esfuerzo.

En este trabajo se estudian los efectos de impurezas de plata en las propiedades mecánicas del cobre. Nos concentramos en el régimen elástico y en el inicio del régimen plástico. Para ello utilizamos herramientas teóricas, en particular la técnica de dinámica molecular. A semejanza de los estudios experimentales, aquí, mediante simulación computacional, construimos una muestra y se realiza el ensayo de esfuerzo y deformación. Como primer paso se analiza el caso de cobre monocristalino, que es el constituyente del policristal, lo que permite analizar directamente la relación entre los átomos de plata y la nucleación de dislocaciones. Para evitar considerar los efectos térmicos que pueden incidir en el proceso, la simulación se realiza a temperatura 0.1 K.

El modelo adoptado es el siguiente. Para el caso de cobre monocristalino consideramos un nanohilo, es decir, un alambre de diámetro muy pequeño, que se tracciona a lo largo de su eje axial. Como segundo caso de estudio, consideramos un nanohilo, pero esta vez policristalino, a temperatura ambiente, para incluir el efecto de los granos en las propiedades mecánicas, tal como están presentes en el cobre catódico.

La técnica de dinámica molecular tiene un costo computacional asociado. El máximo tiempo de simulación y tamaño del sistema a estudiar dependen del poder de cómputo disponible. En la actualidad es prácticamente imposible estudiar materiales policristalinos en las escalas ingenieriles, es decir, con tamaño de grano en el orden de los micrómetros y tiempos en la escala de segundos. Las investigaciones se concentran más bien en la escala de los nanómetros y picosegundos [1–3]. No obstante, la ventaja de estas simulaciones se encuentran en la posibilidad de entender las propiedades macroscópicas de los materiales a partir de sus constituyentes últi-

mos, moléculas y átomos. Así, los resultados que se puedan obtener con esta técnica sirven sólo como aproximación a lo que se pueda encontrar en experimentos ingenieriles, debido a la diferencia de escala. Sin embargo, en conjunto con las teorías de ciencia de materiales y las evidencias experimentales, permiten entender los procesos y racionalizar conocimientos, lo cual finalmente redunda en conclusiones aplicables también a materiales macroscópicos

1.1. Materiales nanoestructurados y nanohilos de cobre

Ya que nuestros modelos son de tamaño nanoscópico, es decir, del orden de 10^{-9} m, se hace necesario decir unas palabras entre la diferencia en el comportamiento de un material en el nivel macroscópico y nanoscópico.

Durante las últimas décadas la importancia de la nanociencia y nanotecnología ha ido incrementándose. La nanociencia trata del estudio de objetos del tamaño de nanómetros, es decir, aproximadamente de 10^{-9} m. Por su parte, la nanotecnología es la manipulación de los átomos y moléculas. La unión de estas dos áreas permiten la creación y el desarrollo de materiales nanoestructurados, los cuales dado su tamaño, poseen propiedades físicas únicas. Los nanotubos de carbono y el grafeno son ejemplos actuales de materiales nanoestructurados. Ellos destacan por su buena conductividad térmica y eléctrica, elevada rigidez, dureza, entre otras [4, 5].

Realizar investigación a escala atómica tiene gran importancia, pues permite entender las propiedades macroscópicas de un material a partir de sus constituyentes últimos. Ejemplos de ello son la conductividad eléctrica, la conductividad térmica, la fractura mecánica, entre otros. Sin embargo, la investigación experimental en esta área no es simple: requiere de instrumentos e instalaciones sofisticadas, generalmente

de un alto costo. Es así que la simulación computacional se convierte en una herramienta fundamental de investigación. Hoy día es posible, debido a los avances de la teoría física y computacional, simular materiales con una precisión asombrosa. Un ejemplo es el estudio del plegamiento de proteínas a nivel atómico [6]. Más aún, se ha galardonado con el premio Nobel de química (año 2013) a los científicos Martin Karplus, Michael Levitt y Arieh Warshel por sus contribuciones al desarrollo de modelos multiescala para sistemas químicos complejos [7].

Un área de gran importancia dentro de la nanociencia es el estudio y desarrollo de los metales nanoestructurados. Estos pueden tener estructura mono o policristalina. Ellos poseen propiedades de gran interés. Por ejemplo, los metales nanoestructurados, al tener un tamaño de grano más pequeño que los metales estándar, presentan inusuales propiedades físicas, tales como baja conductividad eléctrica y alta resistencia mecánica, entre otras [8, 9]. Estos metales nanoestructurados han sido objeto de estudios experimentales y teóricos desde inicios de los años noventa y dado el progresivo avance tecnológico se espera poder emplearlos en la vida cotidiana en un futuro no muy lejano. Un caso más específico de estos metales son los nanohilos, es decir, alambres muy finos y de diámetro nanoscópico, los cuales poseen buena conductividad eléctrica. Esto ha provocado que sean de gran interés en la industria tecnológica debido a la progresiva miniaturización de los dispositivos electrónicos empleados [10–15]. De forma evidente, se hace indispensable estudiar las propiedades mecánicas de los nanohilos para entender su desempeño en las distintas aplicaciones a las cuales se someten.

Como ya se ha dicho anteriormente, en esta tesis nos concentramos en el efecto de impurezas de plata en las propiedades mecánicas de los nanohilos de cobre mediante simulaciones atomísticas. En la literatura existe una vasta cantidad de in-

vestigaciones llevadas a cabo en relación a la elasticidad y mecanismos de plasticidad de cobre puro. Por ejemplo, se tienen estudios sobre las constantes elásticas de cobre monocristalino [16, 17], la nucleación de dislocaciones [18, 19], efectos de tamaño de grano [1, 2], crecimiento de huecos y su incidencia en la fractura [3, 16, 20–22], defectos de superficie [23], entre muchos otros. Sin embargo, existe limitada información referente a los efectos de impurezas en las propiedades mecánicas. Dentro de ella, es posible destacar algunos estudios, como la fragilización del cobre producida por impurezas de bismuto [24], la influencia de distintos tamaños de dopantes en el deslizamiento de granos del cobre [25] y el efecto de impurezas de antimonio en la elasticidad y plasticidad del cobre [26, 27]. Por lo tanto, investigar los efectos de impurezas de plata en la elasticidad y plasticidad del cobre permitirá ampliar los conocimientos en el campo de las propiedades mecánicas del cobre con impurezas.

1.2. Estructura de la tesis

Esta tesis está compuesta de 6 capítulos y 3 apéndices. En el capítulo 2 describimos el ensayo de esfuerzo y deformación, los principales defectos en las estructuras cristalinas, la difusión de plata en cobre, como también las diferencias entre materiales monocristalinos y policristalinos. En el capítulo 3 detallamos las herramientas computacionales utilizadas, tales como las técnicas de estática molecular y dinámica molecular, los algoritmos empleados en la detección de defectos y el método utilizado para la creación de policristales. En el capítulo 4 y capítulo 5 presentamos los resultados principales de nuestra tesis. En el capítulo 4 estudiamos, brevemente, las propiedades elásticas de cobre monocristalino y la difusión de la plata en cobre. Posteriormente presentamos los efectos de la plata, como impureza, en las propiedades elásticas y plásticas del cobre, mediante el ensayo de esfuerzo y deformación. En el

capítulo 5 realizamos un estudio de los efectos de impurezas de plata en la elasticidad y plasticidad de cobre policristalino, nuevamente mediante el ensayo de esfuerzo y deformación. También presentamos un análisis cualitativo acerca de la nucleación de dislocaciones y el deslizamiento de los granos del material. Finalizamos con el capítulo 6, realizando una discusión sobre los principales resultados y sus consecuencias para el cobre macroscópico, así como se señalan las conclusiones más importantes del trabajo.

Capítulo 2

Propiedades mecánicas y su relación con impurezas

En la ciencia e ingeniería de materiales es de gran importancia conocer hasta que punto un objeto puede deformarse elásticamente frente a un esfuerzo y cuándo puede cambiar este comportamiento. Para caracterizar los posibles estados del material se definen los regímenes elástico y plástico. El primero consiste en que al deformar un objeto mediante un esfuerzo, éste recupera su forma original al ser retirada la carga. El segundo régimen corresponde al caso en que luego de retirar el esfuerzo, la deformación del material perdura. El experimento clásico para estudiar estos regímenes es el llamado ensayo de esfuerzo-deformación que se muestra en la figura 2.1.

El paso del primer régimen al segundo recibe el nombre de límite elástico o de fluencia. Luego de someter al material a un determinado esfuerzo comienzan a producirse cuellos en éste, lo cual es denominado resistencia a la tensión máxima. Ello desemboca eventualmente en la fractura del material. El régimen elástico se caracteriza generalmente por medio de sus constantes elásticas. Por su parte, el régimen plástico tiene relación con la generación de dislocaciones. Por supuesto, en todo esto influye la estructura atómica de la muestra: si es mono o policristalino, si tiene o no defectos, cual es el tamaño de los granos, qué disposición tienen los

átomos, entre muchos otros. A continuación revisamos algunas de estas propiedades con el fin de fijar el lenguaje y la notación.

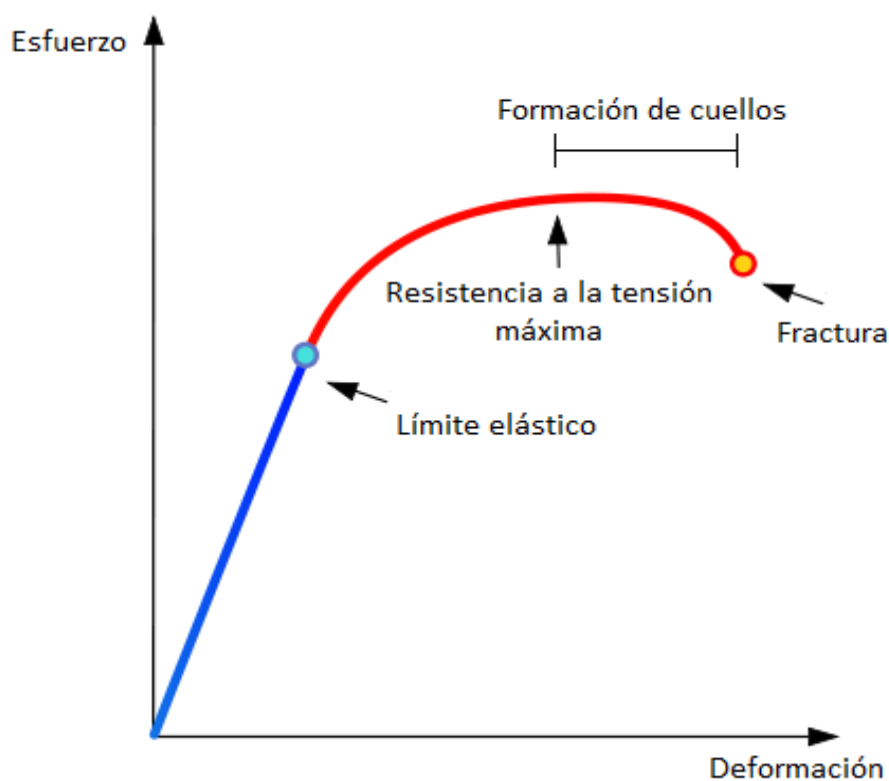


Figura 2.1: Ensayo de esfuerzo y deformación. La región azul indica el régimen elástico del material y la región roja el régimen plástico. Además, se muestra el límite elástico, resistencia a la tensión máxima, el inicio de cuellos y la fractura del material.

2.1. Régimen elástico

El régimen elástico de un material se puede caracterizar mediante las constantes elásticas, las cuales son una medida de su rigidez. Su valor depende del tipo de fuerza interatómica del cristal, así como su simetría. Como es sabido, la disposición de los átomos es un patrón repetitivo, que puede tener diversas simetrías. En el caso

del cobre, éste sigue una estructura atómica cúbica centrada en las caras, o face centered cubic (FCC), que se muestra en la figura 2.2. En ésta también se presentan las estructuras cúbica centrada en el cuerpo (body centered cubic, BCC) y hexagonal compacta (hexagonal close packed, HCP). Estas tres estructuras son comunes en los metales.

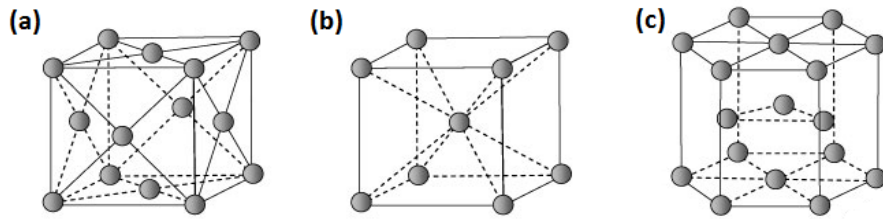


Figura 2.2: Estructuras cristalinas (a) cúbica centrada en las caras, (b) cúbica centrada en el cuerpo y (c) hexagonal compacta.

El número de las constantes está determinado por la simetría del cristal. Éstas se obtienen a través de una relación lineal entre los esfuerzos $\vec{\sigma}$ y las deformaciones $\vec{\epsilon}$, que en general son vectores, dada por

$$\vec{\sigma} = \bar{c}\vec{\epsilon}, \quad (2.1)$$

donde en general \bar{c} es un tensor, llamado tensor de elasticidad. La forma más simple de esta ecuación surge al considerar una deformación a lo largo de una sola dirección del material, activando un único esfuerzo y aplicado a lo largo de la misma. En este caso, los valores de ϵ y σ son

$$\epsilon = \frac{l - l_0}{l_0}, \quad (2.2)$$

$$\sigma = \frac{F}{A}, \quad (2.3)$$

donde l_0 es la longitud inicial, l la longitud al ser deformado, y F la fuerza ejercida sobre la sección transversal de área A del objeto. Así, la ecuación (2.1) se reduce a

una relación de proporcionalidad. El valor $\dot{\epsilon}$ corresponde a la tasa de deformación. En general, al aplicar una deformación arbitraria a un material, éste comenzará a deformarse en todas las direcciones, activándose esfuerzos de tensión y de cizalle. Las constantes elásticas entregan la relación entre estas cantidades.

En un sistema de estructura cúbica centrada en las caras hay solo tres constantes independientes, llamadas c_{11} , c_{12} y c_{44} . La relación entre las componentes de esfuerzo y deformación se encuentra dada por

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \tau_{yz} \\ \tau_{xz} \\ \tau_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{xz} \\ \gamma_{xy} \end{pmatrix}. \quad (2.4)$$

En el caso de aplicarse una deformación al material sólo en la dirección x , de la expresión 2.4 se obtiene

$$\sigma_{xx} = C_{11}\epsilon_{xx}, \quad (2.5)$$

$$\sigma_{yy} = C_{12}\epsilon_{xx}, \quad (2.6)$$

$$\sigma_{zz} = C_{12}\epsilon_{xx}. \quad (2.7)$$

Por otro lado, si se aplica una deformación en γ_{xy} , es decir, una deformación de cizalle, sólo se activará el esfuerzo τ_{xy} , cumpliéndose

$$\tau_{xy} = C_{44}\gamma_{xy}. \quad (2.8)$$

Utilizando las expresiones (2.5), (2.6) y (2.8) es posible calcular las constantes C_{11} , C_{12} y C_{44} [28].

El módulo de Young E , al igual que las constantes elásticas, es una medida de la rigidez del material. Su valor se encuentra relacionado con las constantes C_{ij} . En el caso de una estructura FCC, la relación es

$$E = \frac{C_{11}^2 + C_{11}C_{12} - 2C_{12}^2}{C_{11} + C_{12}} \quad (2.9)$$

2.2. Defectos cristalinos

Un sólido cristalino está formado por un patrón repetitivo de átomos, en un orden determinado. En la práctica, sin embargo, no existe un orden perfecto. Siempre hay defectos que rompen la simetría de traslación, en mayor o menor grado. Estos defectos pueden ser de distinto tipo: puntuales, lineales, planares o volumétricos.

Los defectos puntuales son aquellos que se encuentran en o alrededor de un sitio de la red. En la figura 2.3 (a) se muestra un esquema de ellos. En un material puro se clasifican como vacancias o intersticiales. Las vacancias son sitios desocupados de la red y los intersticiales corresponden a átomos posicionados en lugares de la estructura cristalina donde no debiera haber uno. Usualmente los materiales contienen impurezas, es decir, átomos ajenos a la composición química pura del material. Las impurezas también son un tipo de defecto puntual y se pueden clasificar como intersticial o sustitucional. Esto último significa la sustitución de un átomo de la matriz.

Los defectos lineales más comunes son las dislocaciones. Éstas consisten en una discontinuidad de línea en la estructura cristalina. Se pueden clasificar en dislocaciones de borde, tornillo o mixtas, las cuales serán tratadas en detalle en la sección 2.4. La magnitud y dirección de la distorsión de la red provocada por las dislocaciones pueden ser caracterizadas por el vector de Burgers \vec{b} . Éste se define como aquel vector de la red necesario para cerrar un circuito de una estructura cristalina

perfecta (ver figura 2.4 (a)) cuando es practicado alrededor de una dislocación [29]. En las figuras 2.4 (b) y (c) se muestran una dislocación de borde y una de tornillo respectivamente, como también la aplicación del circuito de la figura 2.4 (a) sobre ellas y los vectores de Burgers asociados.

Los defectos planares son interfaces entre regiones homogéneas de un material. Ejemplos son los bordes de grano y las fallas de apilamiento. En la figura 2.3 (b) se muestran los bordes de grano. Estos consisten en regiones donde ocurre un cambio abrupto de la orientación cristalina de la red, es decir, los límites entre granos. Las fallas de apilamiento por su parte corresponden a regiones locales del cristal donde la secuencia regular de apilamiento que lo constituyen es interrumpida. En particular, en estructuras FCC corresponden a planos de estructura hexagonal compacta (HCP) en medio de la red. En la sección 2.4 se discutirá este aspecto.

Los defectos volumétricos son regiones del material donde se tienen cavidades (ausencia de un grupo de átomos) u existencia de otras fases, tales como estado amorfo o precipitados.

2.2.1. Impurezas como defectos puntuales

Las impurezas poseen, en general, un radio atómico distinto al radio de los átomos que componen al material. Esto provoca una deformación y un esfuerzo local en la red, tal como se muestra en la figura 2.5. Si el radio atómico de la impureza es menor que el del átomo del material, se tiene un campo de tensión (figura 2.5 (a)). Por el contrario, si el radio es mayor, se tiene un campo de compresión (figura 2.5 (b)).

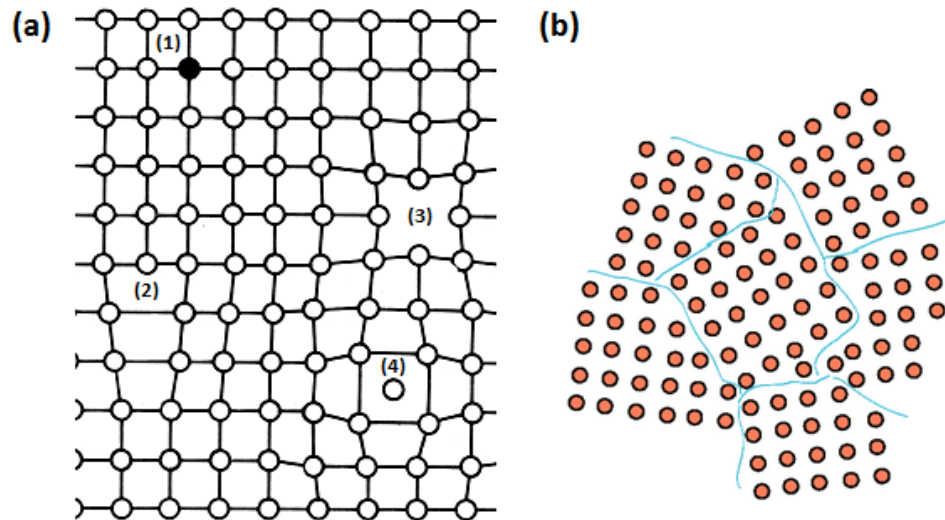


Figura 2.3: Visualización de diversos defectos. (a) Se muestra un defecto sustitucional (1), una dislocación (2), una vacancia (3) y un intersticial (4) en una estructura cristalina. (b) Las líneas celestes indican los bordes de grano.

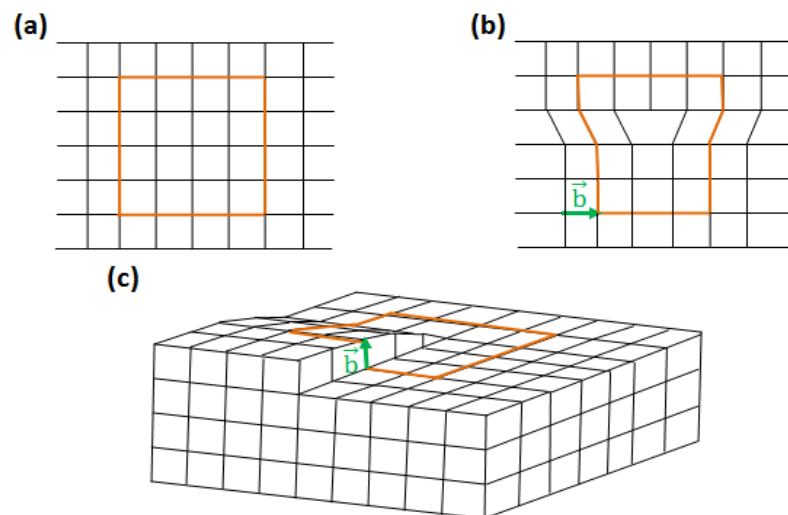


Figura 2.4: (a) Un ejemplo de circuito. (b) Una dislocación de borde y (c) una de tornillo. Se indican sus respectivos vectores de Burgers \vec{b} .

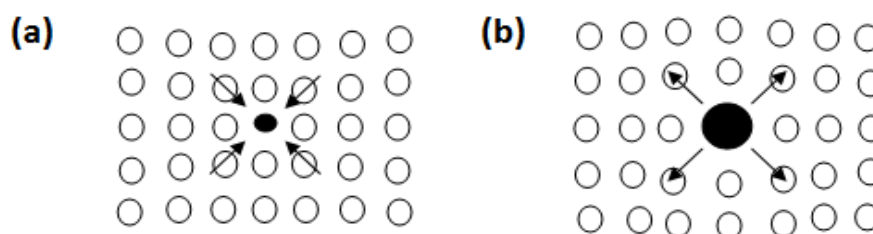


Figura 2.5: (a) Campo de tensión y (b) compresión generado por una impureza en una estructura cristalina.

2.3. Difusión de defectos puntuales

En general, se tiene que tanto las impurezas como otros defectos puntuales migran de un lugar a otro en el material, ya sea provocado por la temperatura, afinidad química u otro mecanismo. Este proceso se conoce como difusión. En los sólidos la difusión es más difícil que en los gases y líquidos, debido a la alta cantidad de enlaces existentes entre los átomos. No obstante, ésta puede facilitarse con la propia existencia de defectos puntuales, tales como vacancias e intersticiales y con el aumento de temperatura [29].

Las vacancias permiten la difusión mediante el mecanismo llamado migración de vacancias. Éste consiste en el movimiento de un cierto átomo hacia el sitio donde se encuentra el defecto como se ilustra en la figura 2.6. Los intersticiales generalmente poseen un tamaño menor que los átomos del material. Esto les permite difundir con mayor facilidad a través de la estructura cristalina como se muestra en la figura 2.7. La temperatura también favorece la difusión debido a que la energía disponible para el movimiento de los átomos es mayor. Cabe destacar que la difusión de impurezas sustitucionales en un sólido es compleja en la ausencia de vacancias y a temperaturas relativamente bajas. Además si éstas poseen un radio atómico similar o mayor al de

los átomos de la matriz, se dificulta más aún su movimiento [29].

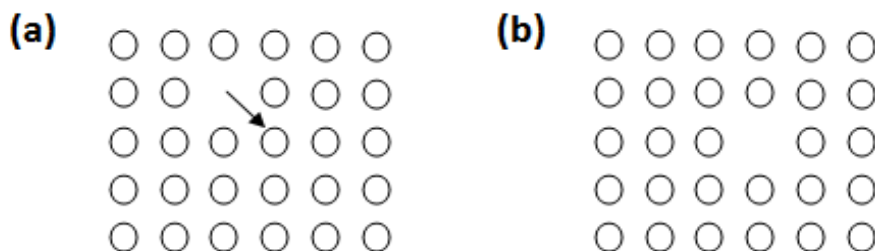


Figura 2.6: Difusión mediante migración de vacancias. (a) Antes y (b) después de la migración.

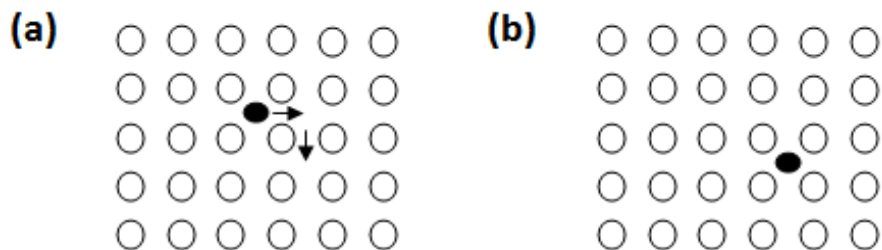


Figura 2.7: Difusión de intersticiales. (a) Antes y (b) después del movimiento de un intersticial.

2.4. Régimen plástico y dislocaciones

La deformación plástica de un material se lleva a cabo fundamentalmente por la distorsión y reconstrucción de enlaces atómicos. Usualmente la plasticidad en metales es una consecuencia del movimiento de dislocaciones. Existe una extensa literatura sobre el estudio de este tipo de defecto [30–32]. En lo que sigue se resumen los aspectos esenciales de dislocaciones en la red FCC.

2.4.1. Dislocaciones perfectas

En la red FCC, las dislocaciones más comunes son aquellas con vector de Burgers $\vec{b} = \frac{1}{2}\langle 110 \rangle$. Estas dislocaciones reciben el nombre de dislocaciones perfectas, ya que su propagación deja atrás un cristal perfecto como se muestra en la figura 2.8. Su movimiento se encuentra en la familia de planos de máximo empaquetamiento $\{111\}$ con dirección de propagación $\{110\}$. El detalle del mecanismo se explica a continuación.

En la figura 2.8 (a) se muestra un plano $\{111\}$ representado por átomos negros y una zona roja que indica el movimiento de un átomo blanco. En la figura 2.9 los átomos negros corresponden a los círculos A. El traslado del átomo blanco indicado, corresponde a pasar de una posición B a otra posición B, mediante un vector \vec{b}_1 perteneciente a la familia $\langle 110 \rangle$. Al completarse el movimiento, se obtiene la configuración mostrada en la figura 2.8 (b). Esto corresponde a la propagación de una dislocación perfecta.

2.4.2. Dislocaciones parciales y fallas de apilamientos

Consideremos ahora la figura 2.10. Supongamos que el átomo se mueve desde el sitio B al sitio C. Ahora el vector de traslación asociado \vec{b}_2 pertenece a la familia $\langle 112 \rangle$. En la figura 2.11 se muestra esta traslación para un conjunto de átomos en rojo. Si posteriormente el átomo de la figura 2.10 se desplaza desde C a B mediante el vector \vec{b}_3 , se tiene la traslación total \vec{b}_1 de la figura 2.8 (b), es decir, la traslación de la dislocación perfecta. Cabe destacar que por simetría, el vector \vec{b}_3 también pertenece a la familia $\langle 112 \rangle$.

En general, la propagación de dislocaciones en las redes FCC no se da por un movimiento de átomos desde un sitio B a otro sitio B. Más bien se da por un

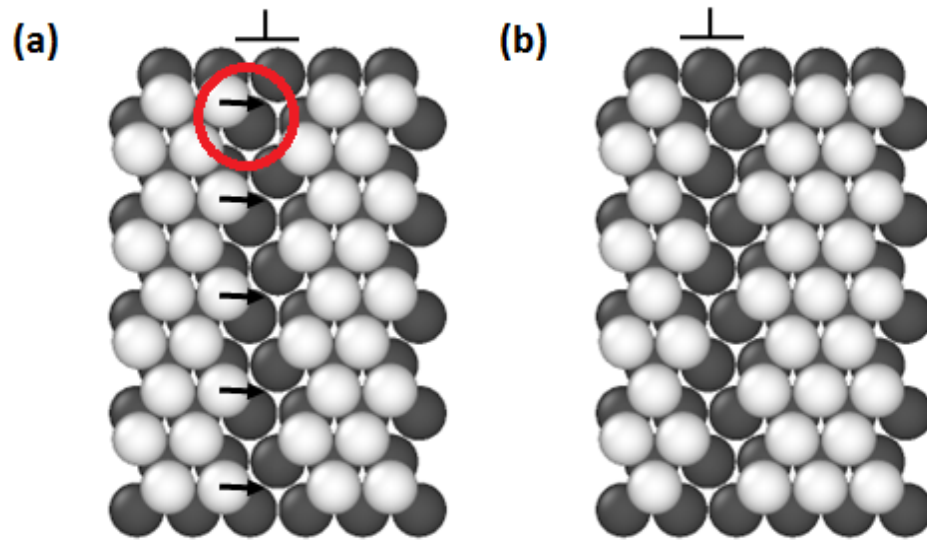


Figura 2.8: Movimiento de una dislocación perfecta.

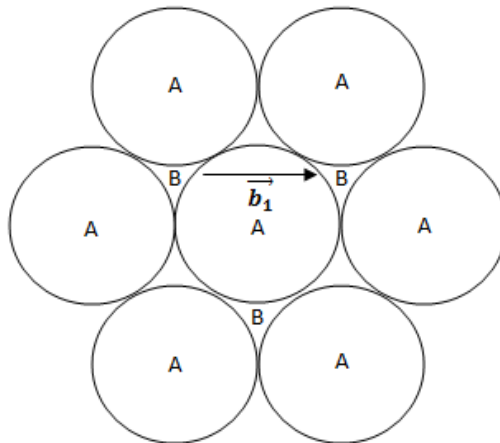


Figura 2.9: Traslación de un átomo desde una posición B a otra posición B, mediante el vector \vec{b}_1 .

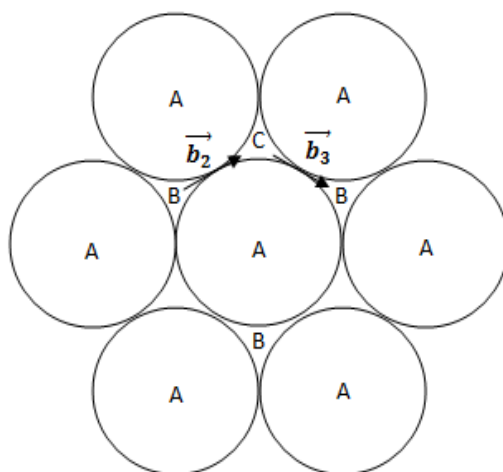


Figura 2.10: Traslación de un átomo desde un sitio B a un sitio C y posteriormente a otro sitio B mediante los vectores \vec{b}_2 y \vec{b}_3 .

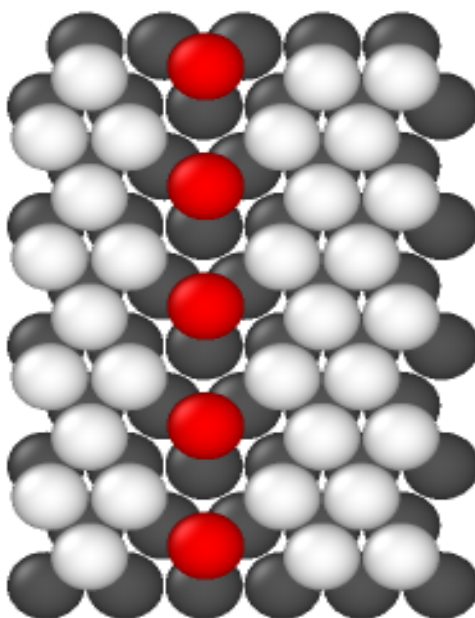


Figura 2.11: Un conjunto de átomos en posiciones C.

movimiento desde un sitio B hasta un sitio C, como se indica en la figura 2.12. A esto se le llama una dislocación parcial de Shockley y su vector de Burgers es del tipo $\vec{b} = \frac{1}{6}\langle 112 \rangle$. Una característica típica de estas dislocaciones es que no conservan la geometría de la red al propagarse. El defecto planar que dejan a su paso recibe el nombre de falla de apilamiento, el cual puede ser eliminado por el paso de otra dislocación parcial. Al conjunto compuesto por dos dislocaciones parciales y una falla de apilamiento se le denomina dislocación extendida. Ella se muestra en la figura 2.13.

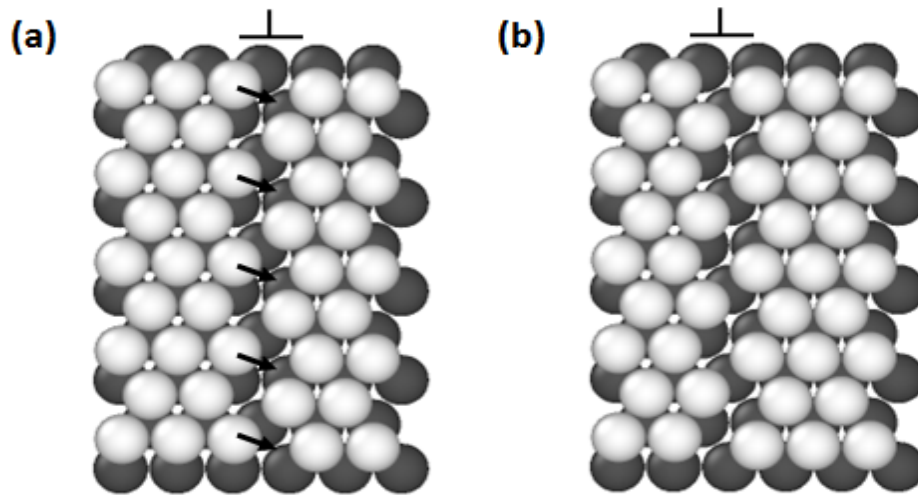


Figura 2.12: (a), (b) Movimiento de una dislocación parcial.

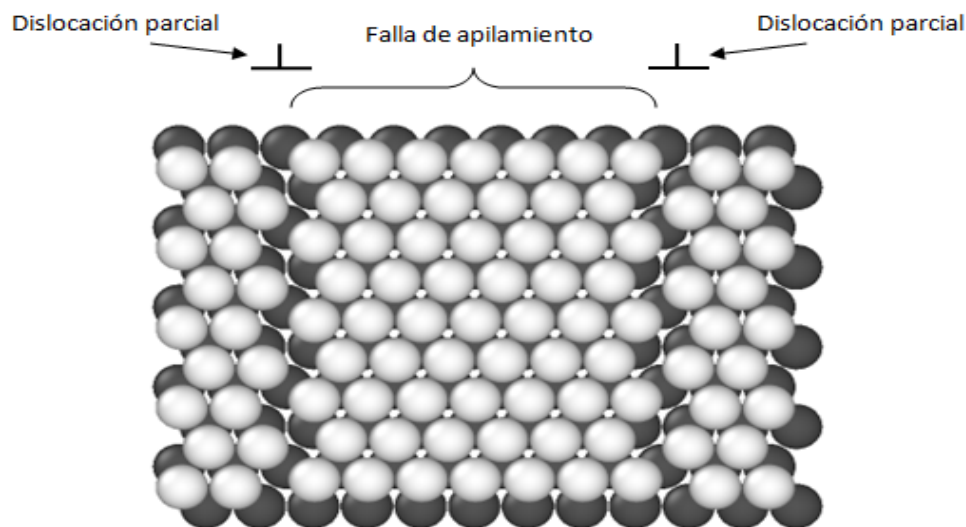


Figura 2.13: Dos dislocaciones parciales separadas por una falla de apilamiento. A este conjunto se le llama dislocación extendida.

Es un hecho experimental que en una red FCC se encuentran principalmente dislocaciones parciales. Toda dislocación tiene asociada una energía de deformación proporcional al cuadrado del módulo de su vector de Burgers, es decir, b^2 . Luego, las energías de deformación de una dislocación perfecta y una parcial son proporcionales a $a^2/2$ y $a^2/6$ respectivamente, donde a es el parámetro de red del cristal. Como es evidente, la dislocación parcial posee menor energía de deformación haciendo más fácil su nucleación respecto a la dislocación perfecta.

Para la nucleación de una dislocación parcial es necesario superar una barrera energética cuyo nombre es energía de falla de apilamiento inestable, γ_{usf} . Esta barrera se puede entender como la dificultad que tiene un átomo en atravesar el punto medio de los sitios B y C de la figura 2.10, el cual se encuentra sobre el enlace de dos átomos A. El valor γ_{usf} corresponde a la diferencia de energía potencial del sistema cuando el átomo se encuentra en el punto medio y del sistema original, normalizada

por el área de la región. Posteriormente cuando el átomo se encuentra en C, la diferencia de energía del sistema entre este nuevo estado y el original, normalizada por el área, recibe el nombre de energía de falla de apilamiento estable, γ_{sf} [33].

De forma más general, la variación de energía potencial del sistema desde una configuración que no posee una dislocación parcial hasta que ésta se forma recibe el nombre de curva de energía de falla de apilamiento generalizada [33]. En la figura 2.14 mostramos el cálculo resultante para el caso del cobre, según el procedimiento descrito en el apéndice C. En ella se indican los valores γ_{usf} y γ_{sf} . Cabe destacar que el aumento de energía luego de γ_{sf} se debe al desplazamiento de los átomos más allá de la posición C, lo cual no es de nuestro interés.

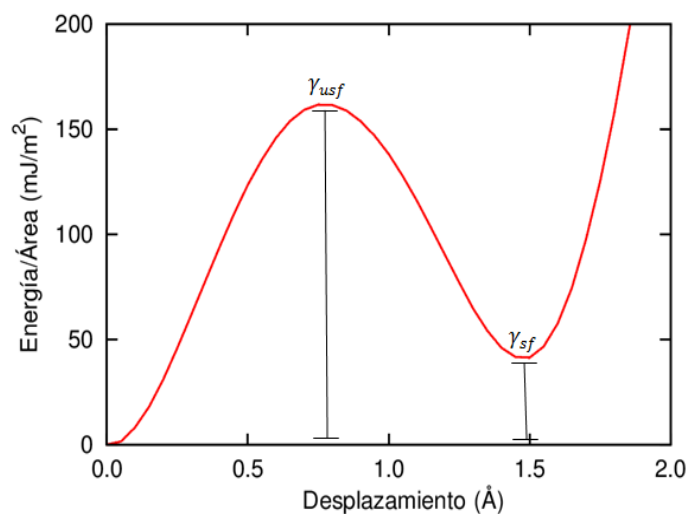


Figura 2.14: Curva de energía de falla de apilamiento generalizada, donde se muestra la energía de falla de apilamiento inestable, γ_{usf} y la energía de falla de apilamiento estable, γ_{sf} .

2.5. Diagrama de fase del sistema Cobre-Plata

En este trabajo estudiaremos el efecto que tienen las impurezas de plata en las propiedades mecánicas del cobre. Un aspecto esencial es saber dónde éstas se alojan, y como cambia la estructura atómica del cobre en dependencia de la concentración de plata, así como la temperatura. El análisis del diagrama de fases Cu-Ag (figura 2.15) nos entrega respuesta a esto [34]. En el eje horizontal se encuentra la variación de la concentración de los elementos, mientras que en el eje vertical se encuentra la temperatura. Se puede apreciar que para todo el rango de concentraciones posible, a temperaturas elevadas el sistema se encuentra en fase líquida (indicada con letra L). Ello significa que ambos componentes son completamente solubles entre sí. En el lado izquierdo del diagrama se tiene la región denotada por α y en el lado derecho otra denotada por β , las cuales corresponden a la fase sólida del cobre y la plata respectivamente, donde hay solubilidad limitada de un elemento en el otro dependiendo del caso. También existen fases más complejas como la $\alpha + L$, la cual indica una estructura de cobre sólida más plata líquida. El caso inverso es representado por $\beta + L$. Finalmente, en la parte baja del diagrama se tiene la fase $\alpha + \beta$, la cual es una combinación compleja de cobre y plata sólidos. Ella consiste esencialmente en granos donde el cobre puro y la plata pura se disponen en capas alternadas. Una descripción más detallada se encuentra fuera del propósito de esta tesis. Aquí, sólo la fase α es relevante por consistir en cobre sólido con impurezas de plata.

En la fase α la estructura cristalina del material es un policristal formado por átomos de cobre dispuestos en una red FCC. En ella es posible tener impurezas sustitucionales de plata a concentraciones muy bajas, de hasta 4 at% Ag aproximadamente a una temperatura de 780 °C. Según lo reportado en la literatura, éstas

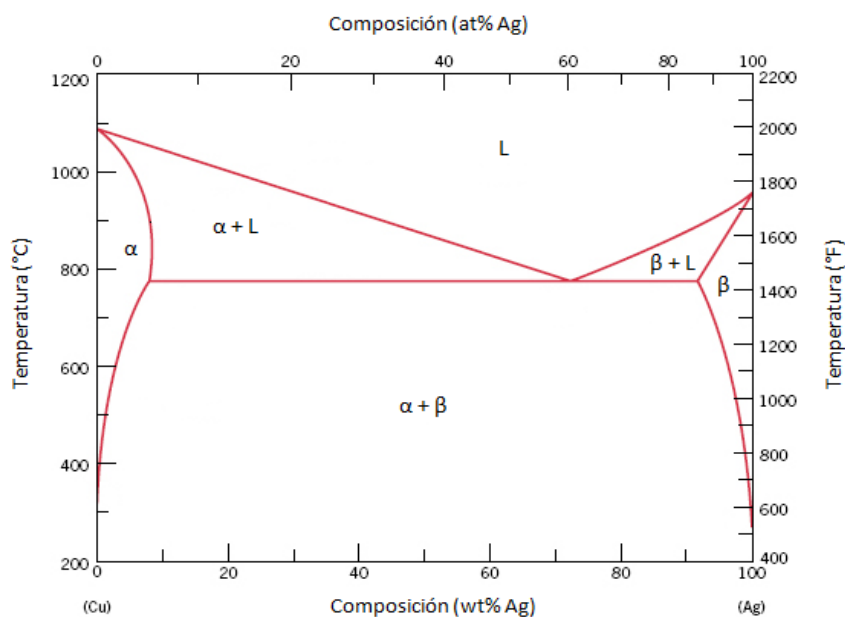


Figura 2.15: Diagrama de fase del sistema cobre-plata.

segregan a la superficie y a los bordes de grano del material [35–38]. Concentraciones desde 0.0 hasta 0.6 at % Ag son de nuestro interés y éstas se pueden considerar como solubles en el material, es decir, insuficientes como para formar precipitados. Nótese que la concentración presente en Cu catódico es de 0.3 ppm, lo cual corresponde a un 0.00003 at %.

2.6. Cristales monocristalinos y policristalinos

Hasta ahora hemos hablado solamente de la estructura atómica de un metal, sin hacer referencia a su micro-estructura. Como es sabido, los metales se encuentran en la naturaleza en forma policristalina, es decir, se encuentran compuestos por granos. Cada grano tiene una cierta orientación cristalográfica definida. Ellos delimitan en los bordes de grano. De ello, los monocristales se pueden entender como un grano

aislado.

En un monocristal la plasticidad se lleva a cabo por la nucleación y propagación de dislocaciones. En los policristales, el deslizamiento de granos y la interacción de los bordes de granos con las dislocaciones también contribuyen a la plasticidad, haciendo más complejo el entendimiento de sus propiedades mecánicas. Sin embargo, el estudio de la estructura monocristalina es clave para entender el comportamiento mecánico de los policristales, porque un análisis detallado y enfocado únicamente en las dislocaciones entrega una visión de la plasticidad en el interior de los granos.

Es interesante notar que en el caso de nuestra simulación, los granos son muy pequeños. Es un hecho experimental que al disminuir el tamaño de grano el límite elástico del material aumenta. Esto se conoce como efecto Hall Petch. La explicación se encuentra en los bordes de grano. Debido a la distinta orientación cristalográfica de los granos, las dislocaciones quedan generalmente atrapadas en sus interfaces. Ya que estos defectos lineales ejercen fuerzas repulsivas entre sí producto de los campos de deformación asociados (ver figura 2.16), un eventual aumento en el número de dislocaciones atrapadas provocará su difusión a través de los bordes de grano (ver figura 2.17 (a) y (b)). De este mecanismo se desprende que un menor tamaño de grano implica menor espacio para dislocaciones atrapadas y por ende una menor fuerza repulsiva para generar su difusión. Por ello se requerirá un mayor esfuerzo aplicado al material para permitir la propagación, lo cual lleva a un aumento del límite elástico.

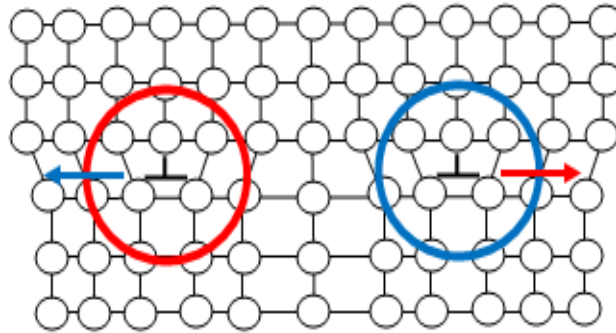


Figura 2.16: Efecto repulsivo entre dos dislocaciones.

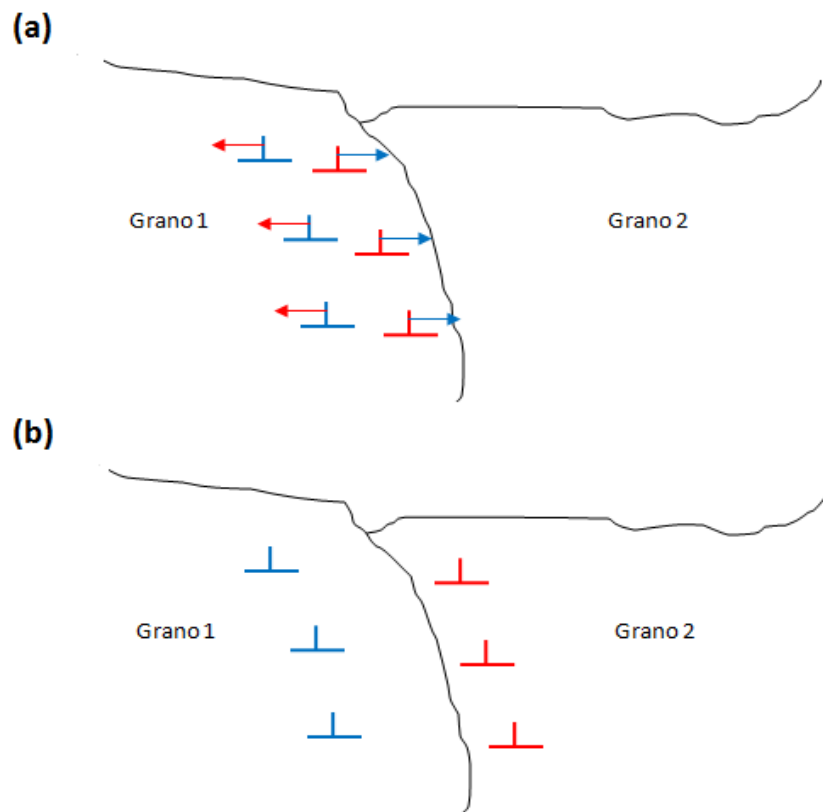


Figura 2.17: (a) Acumulación de dislocaciones en el interior de un grano. (b) Difusión de dislocaciones a través de un borde de grano.

Capítulo 3

Simulación computacional de propiedades mecánicas de materiales

Las simulaciones computacionales permiten reproducir el comportamiento de un sistema basándose en un modelo que se resuelve por medio de un computador. Su utilidad e importancia se debe a que permiten investigar sistemas muy complejos de estudiar de forma analítica. En el campo de las ciencias de materiales existen diferentes tipos de simulaciones computacionales, cada una con distinto fin. Por ejemplo, el método del elemento finito permite estudiar propiedades térmicas y mecánicas de materiales a nivel macroscópico [39]. Por su parte, la técnica de dinámica molecular *Ab-Initio* se encuentra orientada principalmente al estudio de propiedades electrónicas de materiales a nivel atómico, dentro de la escala de los angstroms [40, 41].

En esta tesis nos enfocamos en el estudio de propiedades mecánicas de materiales a nivel atómico. Se utilizan las técnicas de estática molecular y dinámica molecular clásica, que permiten estudiar en detalle los regímenes elástico y plástico basándonos en el comportamiento de los átomos [42–45]. Las simulaciones son llevadas a cabo usando el software LAMMPS desarrollado por Plimpton et al en Sandia National

Laboratories [46] y la visualización de los sistemas fue realizada usando el software OVITO desarrollado por Stukowski en la Technische Universität Darmstadt [47].

3.1. Estática molecular

La técnica de estática molecular consiste en calcular propiedades de un material basadas sólo en la energía configuracional, es decir, sin considerar los efectos de la temperatura. Así, la energía se puede considerar independiente del tiempo y dependiente únicamente de las posiciones de los átomos. En estática molecular se utilizan esquemas de optimización para determinar las posiciones de los átomos que minimizan la energía potencial del sistema.

Existen diversos algoritmos para minimizar la energía del sistema. Ejemplos son el método de Monte Carlo, el gradiente conjugado, descenso por la pendiente máxima, entre otros [44, 45, 48]. Básicamente, cada uno consiste en calcular el mínimo local o global de la función, dependiendo del propósito en cuestión. En este trabajo utilizamos el método del gradiente conjugado, de amplio uso en sistemas atómicos [20, 23, 26, 49, 50].

3.2. Dinámica molecular clásica

La técnica de dinámica molecular clásica permite incluir los efectos de temperatura y estudiar el movimiento de los átomos, tratándolos como partículas puntuales y resolviendo sus ecuaciones de movimiento. Es una técnica ampliamente usada hoy y muy bien dominada [44, 45, 51]. Éstas se obtienen a partir de la segunda ley de Newton

$$m_j \frac{d^2 \vec{r}_j}{dt^2} = - \sum_{i \neq j}^N \nabla U_{i,j}, \quad (3.1)$$

donde $U_{i,j}$ representa un potencial de interacción entre los átomos i , j y m_j , r_j representan la masa y posición del átomo j . El valor N corresponde al número total de átomos. La forma de esta ecuación mantiene el número de átomos, volumen del sistema y energía constantes, lo cual recibe el nombre de colectividad microcanónica (NVE).

Se debe notar que el número total de ecuaciones diferenciales de segundo orden acopladas es $3N$, las cuales pueden ser reescritas en ecuaciones de primer orden (para las posiciones y otras para las velocidades) obteniéndose $6N$ ecuaciones diferenciales de primer orden acopladas.

3.2.1. Integración numérica

La solución de las ecuaciones diferenciales acopladas se obtienen mediante integración numérica, utilizando computadores. Las ecuaciones diferenciales se discretizan, lo cual genera un error de truncación, provocando que la trayectoria y velocidades de las partículas no sean exactas. Por lo tanto, la elección del integrador dependerá de su rapidez de resolución de las ecuaciones y el error asociado.

En dinámica molecular clásica, un algoritmo ampliamente utilizado es el de Velocity-Verlet [52, 53], ya que permite obtener la posición y velocidad de cada átomo de forma directa, entregando una precisión adecuada y sin tener un gran costo computacional [45]. La posición y la velocidad dada por el algoritmo son

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \Delta t \vec{v}(t) + \frac{1}{2}(\Delta t)^2 \vec{a}(t), \quad (3.2)$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2}\Delta t[\vec{a}(t) + \vec{a}(t + \Delta t)], \quad (3.3)$$

donde $\vec{r}(t)$, $\vec{v}(t)$ y $\vec{a}(t)$ indican la posición, velocidad y aceleración del átomo en cuestión respectivamente. El error de truncación asociado es $\mathcal{O}(\Delta t^4)$.

3.3. Potenciales interatómicos

Un aspecto crucial para realizar estática y dinámica molecular es la elección del potencial interatómico $U(r)$. De él depende la fuerza entre los átomos ($\vec{F} = -\nabla U$), y mientras mejor represente la interacción entre átomos, mejor será el modelo y sus consecuencias. Su forma depende, en principio, del tipo de enlace de los átomos que constituyen el sistema. En el caso de metales, como cobre y plata, existen varios potenciales en la literatura que representan bien sus propiedades.

En general, los potenciales interatómicos para metales tienen un término de pares y otro de varios cuerpos, con el fin de modelar la interacción entre los núcleos atómicos y la deslocalización de sus electrones. Un ejemplo común es el potencial del átomo embebido (EAM), desarrollado por Daw y Baskes [54], cuya expresión es

$$U(r_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F_i(\bar{\rho}_i). \quad (3.4)$$

Aquí, V_{ij} es el potencial de pares entre los átomos i y j separados por una distancia r_{ij} , F_i es la función de embebimiento del átomo i en una densidad electrónica $\bar{\rho}_i$. Ésta última está dada por

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j \neq i} \rho_j(r_{ij}), \quad (3.5)$$

donde la cantidad $\rho_j(r_{ij})$ representa la densidad electrónica en el átomo j como función de la distancia r_{ij} .

Si bien los potenciales basados en EAM tienen un costo computacional mayor respecto a los potenciales de pares tradicionales, tales como Lennard-Jones y Morse, estos últimos tienen la desventaja de ser incapaces de modelar la anisotropía elástica de los cristales cúbicos como también de sobrestimar la nucleación de dislocaciones [55, 56].

En este estudio se emplea el potencial de tipo EAM de Williams et al [57] para modelar cobre puro y la interacción cobre-plata. Éste se encuentra basado en el potencial desarrollado anteriormente por Mishin et al para cobre puro [58], el cual ha sido ampliamente utilizado [22, 59–62]. A modo de ejemplo, en este trabajo se incluye el cálculo de constantes elásticas de un nanohilo de cobre y se compara con los ya reportados en la literatura como forma de validar el potencial empleado.

3.4. Termostatos

En dinámica molecular se necesita, en general, mantener el sistema a una cierta temperatura para estudiar sus propiedades en determinadas condiciones. Para ello se han creado diferentes algoritmos, llamados termostatos. Algunos ejemplos son el reescalado de velocidades [63], el algoritmo de Langevin [64], el termostato de berendsen [65], como también el de Nosé-Hoover [66, 67]. En esta tesis usamos tres termostatos: reescalado de velocidades, algoritmo de langevin y el de Nosé-Hoover.

La forma más sencilla de mantener la temperatura constante en un sistema es mediante el reescalado de las velocidades de los átomos. El procedimiento consiste en multiplicar cada velocidad atómica por un factor λ que crea la temperatura deseada

$$v'_i = \lambda v_i, \quad (3.6)$$

donde λ se encuentra dado por

$$\lambda = \sqrt{\frac{T}{T_j}}. \quad (3.7)$$

En la ecuación (3.7) T representa la temperatura deseada y T_j es la temperatura del sistema en un determinado paso de tiempo.

Otra forma de mantener la temperatura es modelar la interacción del sistema

con un baño térmico, donde éste modifica la velocidad de cada átomo del sistema mediante un pequeño ruido aleatorio y una fuerza de fricción. Este se conoce como algoritmo de Langevin. La forma de implementar este algoritmo consiste en calcular la fuerza sobre cada átomo como

$$F = F_c + F_f + F_r, \quad (3.8)$$

donde F_c es la fuerza obtenida a partir del potencial interatómico, F_f es la fuerza de fricción y F_r es la fuerza debida a los átomos del baño a temperatura T que sacuden levemente a los átomos del sistema. Las fuerzas F_f y F_r se encuentran dadas por

$$F_f = -\frac{m}{\gamma}v, \quad (3.9)$$

$$F_r = C_0 \sqrt{\frac{K_b T m}{\gamma dt}}, \quad (3.10)$$

donde m es la masa del átomo, γ es el coeficiente de amortiguamiento, v es la velocidad del átomo, K_b es la constante de Boltzmann, T es la temperatura deseada, dt es el paso de tiempo y C_0 una constante de proporcionalidad.

Si bien hasta ahora hemos mantenido la temperatura constante, las trayectorias no siguen una distribución canónica. Para hacer ello se ideó el termostato de Nosé-Hoover. Éste reformula las ecuaciones de movimiento como [68]

$$m_j \frac{d^2 \vec{r}_j}{dt^2} = - \sum_{i \neq j}^N \nabla U_{i,j} - \gamma m_j \frac{d \vec{r}_j}{dt}, \quad (3.11)$$

donde γ se obtiene a partir de la siguiente ecuación

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{M} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i \vec{p}_i}{m_i} - 3N K_B T \right). \quad (3.12)$$

Aquí M representa la masa del sistema y \vec{p}_i es el momento lineal del átomo i .

En la ecuación (3.11) el segundo término del lado derecho corresponde al baño térmico, el cual permite mantener la temperatura del sistema constante. Así, las

ecuaciones de movimiento se encuentran la colectividad canónica, donde el número de átomos, volumen del sistema y temperatura son constantes (NVT).

3.5. Cálculo de propiedades macroscópicas

La dinámica molecular realiza cálculos a nivel microscópico. Para obtener las propiedades termodinámicas del sistema se realizan promedios temporales, utilizando las herramientas de la mecánica estadística. Ya que en las simulaciones computacionales la resolución del problema se lleva a cabo numéricamente, el promedio se realiza en pasos discretos. Por lo tanto, para conocer el promedio temporal de una propiedad A sobre un tiempo N , se calcula la siguiente sumatoria

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N} \sum_{t=1}^N A(t). \quad (3.13)$$

Los promedios obtenidos son razonables sólo si se consideran tiempos lo suficientemente largos y un gran número de partículas, a modo de cubrir ampliamente el espacio de fase del sistema.

Al tenerse sollicitaciones en un material se generan esfuerzos en éste. En sistemas a escala atómica, el tensor de esfuerzo virial permite cuantificar el efecto que tiene una sollicitación en cada átomo. La expresión del tensor está dada por [68]

$$\sigma^{\alpha\beta} = -\frac{1}{V} \sum_i \left(m_i v_i^\alpha v_i^\beta + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} r_{i,j}^\alpha F_{i,j}^\beta \right), \quad (3.14)$$

donde V es el volumen del sistema, m_i es la masa del átomo i , v_i^α y v_i^β son las componentes α , β de la velocidad respectivamente, $r_{i,j}^\alpha$ es la componente α de la distancia entre los átomos i y j y $F_{i,j}^\beta$ es la componente β de la fuerza entre los átomos i y j . El primer término está asociado a la energía cinética debido a las vibraciones térmicas y el segundo término a la energía potencial producto de la deformación del sistema.

Las solicitaciones presentes activan esfuerzos de cizalle, los cuales a su vez activan el movimiento de dislocaciones. El esfuerzo de Von Mises permite medir la magnitud de los esfuerzos. Su definición está dada en función del tensor de esfuerzo

$$\sigma_{VM} = \sqrt{\frac{(\sigma_{xx} - \sigma_{yy})^2 + (\sigma_{yy} - \sigma_{zz})^2 + (\sigma_{zz} - \sigma_{xx})^2 + 6(\sigma_{xy}^2 + \sigma_{yz}^2 + \sigma_{zx}^2)}{2}}, \quad (3.15)$$

donde α y β se han sustituidos por los índices cartesianos x, y, z y se han denotado como subíndices para simplificar la notación.

3.6. Desplazamiento cuadrático medio

Con el fin de cuantificar la difusión de átomos en una matriz, es común usar como diagnóstico en dinámica molecular el desplazamiento cuadrático medio (MSD). Este se define por [45]

$$\langle r^2(t) \rangle = \langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \rangle, \quad (3.16)$$

donde $\vec{r}_i(t)$ es la posición del átomo i en el instante t y $\langle \rangle$ representa el promedio en el tiempo.

El coeficiente de difusión es un parámetro que indica la facilidad con la que se mueve un cierto átomo en una matriz, y se puede calcular en función del MSD como

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2(t) \rangle}{6t}. \quad (3.17)$$

Los átomos se desplazan constante y aleatoriamente en la materia producto de la temperatura, a veces con poca y otras con gran facilidad. En general, el valor de D es casi nulo en sólidos. En el caso de líquidos, el valor es una constante.

3.7. Detección de defectos a nivel atómico

En el estudio del régimen plástico a nivel atómico es necesario utilizar herramientas adecuadas para la detección de los defectos presentes en la red. Las dos principales que usamos son el parámetro de centrosimetría (CSP) y el análisis de vecinos comunes (CNA)

El parámetro de centrosimetría (CSP) es una medida de la desviación local de una red con centrosimetría perfecta. El CSP se encuentra definido para un átomo j como [49]

$$c_j = \sum_{i=1}^{N/2} \left| \vec{R}_i + \vec{R}_{i+\frac{N}{2}} \right|^2, \quad (3.18)$$

donde N es el número de primeros vecinos del átomo i , \vec{R}_i y $\vec{R}_{i+\frac{N}{2}}$ son los vectores desde el átomo a un par opuesto de primeros vecinos. Se debe notar que para una estructura cúbica centrada en las caras se tiene $N = 12$. El valor del CSP es cero para átomos en una red perfecta y éste aumenta para cualquier defecto y átomos cercanos a una superficie libre.

El análisis de vecinos comunes (CNA) permite determinar el orden local de una estructura [69]. Más precisamente, éste entrega el número de vecinos de un átomo como también la localización de ellos con respecto a otros vecinos comunes.

En el CNA, cada par de átomos es etiquetado de acuerdo a cuatro índices (i,j,k,l): el primer índice, i , es 1 para pares de primeros vecinos y otro número en caso contrario. El segundo índice, j , corresponde al número de vecinos compartidos por los átomos en el par. El tercer índice, k , corresponde al número de enlaces que pueden ser conectados entre los vecinos comunes de j (tomando el largo del enlace como la distancia de primeros vecinos). Finalmente, el cuarto índice, l , corresponde al largo de la cadena más larga que conecta todos los enlaces k . Las estructuras de interés

en este trabajo identificadas por el CNA son las estructuras cúbica centrada en las caras (FCC) y hexagonal compacta (HCP). En la tabla 3.1 se resumen sus índices asociados. El estado amorfo corresponde a cualquier combinación de índices que no tenga una estructura cristalina asociada. La descripción del CNA y la asignación de índices se encuentran en los trabajos de Faken et al [70], Tsuzuki et al [71] y tesis de C. Loyola [72].

Tabla 3.1: Índices de CNA asociados a algunas estructuras cristalinas.

Estructura	Índices
FCC	1421
HCP	1422
Amorfa	—

3.8. Ensayo de tracción computacional

El ensayo de tracción se lleva a cabo aplicando una tensión al material con una cierta tasa de deformación $\dot{\epsilon}$. A nivel experimental, $\dot{\epsilon}$ se encuentra usualmente en el rango de 10^{-4} a 10^{-2} s^{-1} [73], las cuales son imposibles de emplear a escala atómica dada su lentitud y por ende, elevado costo computacional asociado. En vez de ello, se emplean tasas de varios ordenes de magnitud mayor, en el rango de 10^7 a 10^9 s^{-1} [1, 74–76]. Se ha visto en simulaciones que esto provoca un aumento del límite elástico y del esfuerzo máximo a la tensión, muy probablemente debido a que se retarda la nucleación de dislocaciones [73, 77]. Como consecuencia, a partir de las simulaciones computacionales atomísticas no es posible obtener datos cuantitativos referentes al límite elástico o la fractura del material, entre otros, comparables directamente a situaciones ingenieriles. Más bien, el objetivo de este tipo de simulaciones es dar un entendimiento general acerca del comportamiento elástico y el origen de la plasticidad

del material a partir de los átomos.

Para ganar un entendimiento de las semejanzas y diferencias entre experimento y simulación, presentamos aquí una breve comparación para el caso de ensayos de tracción en policristales de cobre. En la figura 3.1 (a) se muestran las curvas de esfuerzo y deformación experimentales [78]. Dos de ellas provienen de muestras con espesor de 11 y 14 μm y con granos cuyo diámetro promedio es de 30 nm. La tercera curva corresponde a una muestra con granos de diámetro promedio igual a 200 nm. En los tres casos la tasa de deformación empleada es de $5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$. En la figura 3.1 (b) se muestra una curva obtenida mediante dinámica molecular [74]. El sistema posee granos de diámetro entre 6 y 18 nm. La tasa de deformación es $4 \times 10^8 \text{s}^{-1}$. Comparando los resultados se puede ver claramente como en el caso computacional los esfuerzos alcanzados son hasta tres veces más grandes en magnitud que en el experimento, producto del elevado valor del $\dot{\epsilon}$ utilizado.

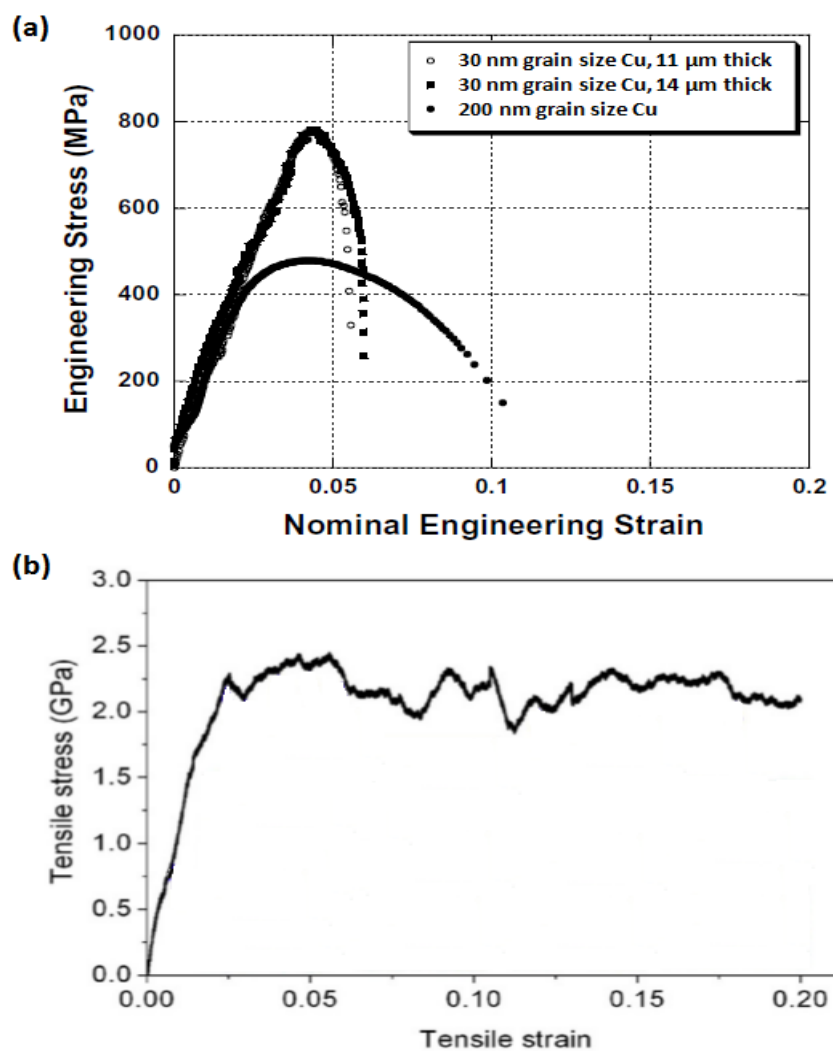


Figura 3.1: Curvas de esfuerzo y deformación obtenidas (a) de forma experimental [78] y (b) mediante simulaciones de dinámica molecular [74].

Capítulo 4

Nanohilos de cobre monocristalino

El proyecto en el cual se enmarca este trabajo consiste en estudios experimentales y teóricos acerca de la incidencia de impurezas en las propiedades mecánicas del cobre. Aquí nos enfocamos a una parte del estudio teórico, analizando en detalle el efecto de la plata en nanohilos de cobre utilizando dinámica molecular. Sin embargo, es indispensable investigar primero el caso de cobre monocristalino, ya que al carecer de granos, permite entender de forma más sencilla la incidencia de la plata en la elasticidad y plasticidad.

El estudio de nanohilos de cobre monocristalino se lleva a cabo en cuatro partes. La primera trata del cálculo de las constantes elásticas del material, para luego comparar los resultados con la literatura y con ello verificar el funcionamiento del potencial interatómico. La segunda estudia, de forma breve, la difusión de plata en un monocristal de cobre para así esclarecer cómo incluir esta impureza en el sistema. La tercera parte se centra en el ensayo de esfuerzo y deformación, para estudiar el efecto de las impurezas de plata en la elasticidad e inicio de plasticidad del sistema. En la cuarta parte se calcula la curva de energía de falla de apilamiento generalizada, la cual permite dilucidar el efecto de la plata en la nucleación de dislocaciones parciales.

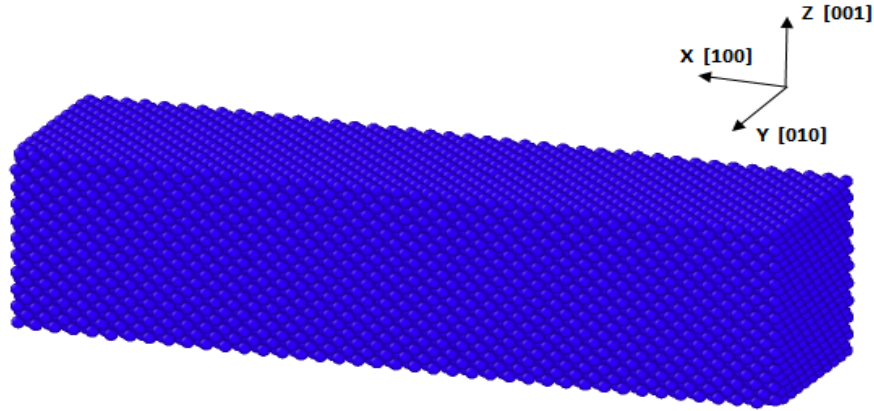


Figura 4.1: Nanohilo de cobre monocristalino utilizado para calcular las constantes elásticas del cobre.

4.1. Cálculo de constantes elásticas

El cálculo de constantes elásticas en el nanohilo de cobre monocristalino se realiza considerando las ecuaciones (2.5), (2.6) y (2.8). El material posee dimensiones $40 \times 10 \times 10$ en términos del parámetro de red, el cual es 3.61 \AA para el cobre (ver figura 4.1). Su eje axial se encuentra dispuesto a lo largo de la dirección $[100]$ y posee seis superficies laterales $\{100\}$.

Para obtener las constantes C_{11} y C_{12} , aplicamos una deformación en ϵ_{xx} tal como se muestra en la figura 4.2 (a), generando los esfuerzos σ_{xx} y σ_{yy} . En el caso de C_{44} el sistema es deformado en γ_{xy} , figura 4.2 (b), teniéndose un esfuerzo τ_{xy} . Con ello se obtienen las relaciones mostradas en la figura 4.3 y a las cuales se les practica los ajustes lineales de las ecuaciones (4.1), (4.2) y (4.3).

$$y = 179.71x - 0.11, \quad (4.1)$$

$$y = 132.33x - 0.08, \quad (4.2)$$

$$y = 84.5x - 0.02. \quad (4.3)$$

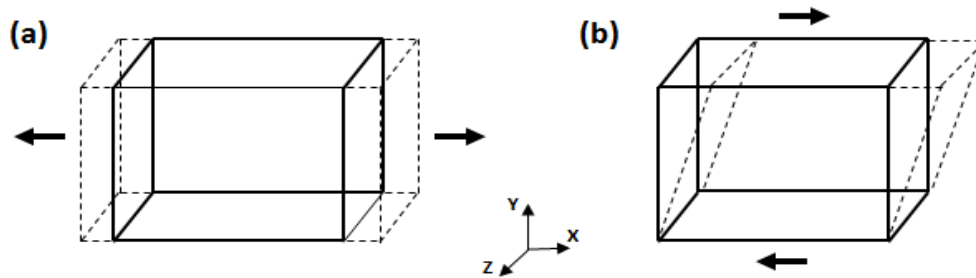


Figura 4.2: (a) Deformación aplicada al material para calcular C_{11} y C_{12} . (b) Deformación aplicada para calcular C_{44} .

Las pendientes corresponden a los valores de las constantes, las cuales se muestran en la tabla 4.1. Como se puede apreciar, cada constante calculada posee un valor cercano a los encontrados experimentalmente en la literatura [28].

Tabla 4.1: Constantes elásticas calculadas y de literatura.

Constante	Literatura (GPa)	Simulación (GPa)	Diferencia porcentual %
C_{11}	176.2	179.7	1.99
C_{12}	124.9	132.3	5.92
C_{44}	81.8	84.5	3.30

4.2. Difusión de plata en cobre

Para entender los efectos de las impurezas de plata en las propiedades mecánicas del cobre, primero es fundamental determinar el movimiento y posicionamiento de ésta en el material. Según estudios reportados en la literatura, a bajos niveles (menores a 4 at% Ag, con temperatura de 780 °C) la plata segrega a los bordes de grano y a la superficie del cobre [35–38]. Para comprobar si estas observaciones son aplicables a nivel atómico, procedemos a estudiar la difusión de plata en cobre directamente mediante dinámica molecular. Para ello, se crea un nanohilo de cobre

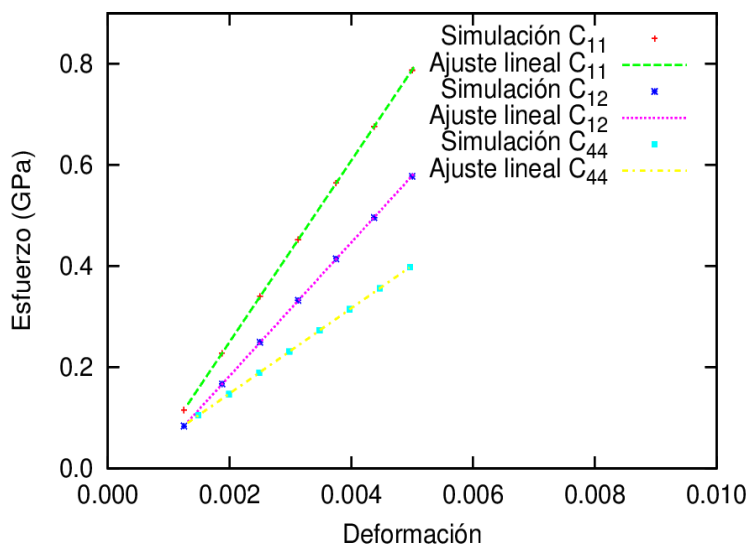


Figura 4.3: Relaciones esfuerzo-deformación en cobre monocristalino puro y sus respectivos ajustes lineales para el cálculo de las constantes C_{11} , C_{12} y C_{44} .

monocristalino en el cual se reemplazan determinados átomos de cobre por átomos plata y se realiza una simulación de dinámica molecular para ver si las impurezas difunden.

El nanohilo de cobre posee dimensiones $40 \times 10 \times 10$ en términos de su parámetro de red, 3.61 \AA , con orientación axial en la dirección $[100]$, y seis superficies laterales $\{100\}$. Cuatro átomos de Cu son reemplazados sustitucionalmente por cuatro átomos de Ag: uno sobre la superficie (Ag superficie), uno en el interior (Ag 1 interior) y dos en el interior de forma adyacente (Ag 2 interior y Ag 3 interior). En la figura 4.4 (a) y (b) se muestra el nanohilo de cobre y las impurezas de plata en éste respectivamente.

El estudio de la difusión lo realizamos mediante dinámica molecular en la colectividad NVE , a una temperatura de 1000 K , equivalente a $0.8T_m$, donde T_m corresponde a la temperatura de fusión del cobre (1357 K aprox.). Esto provoca que

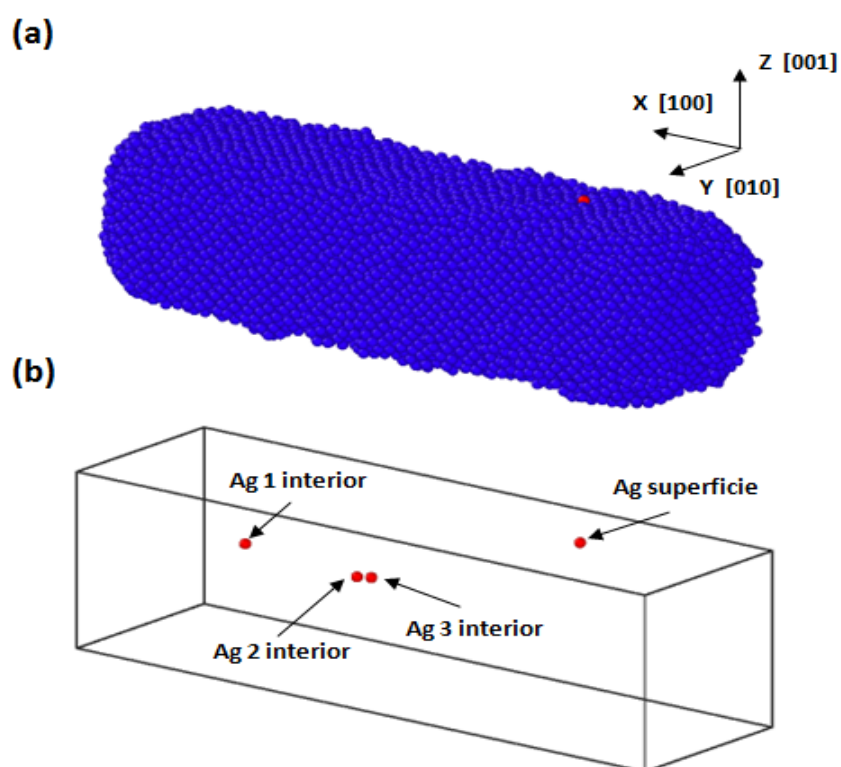


Figura 4.4: (a) Nanohilo de cobre monocristalino. (b) Átomos de plata en el nanohilo. Los átomos de Cu y Ag se encuentran representados por los colores azul y rojo respectivamente. La celda negra representa los bordes del material.

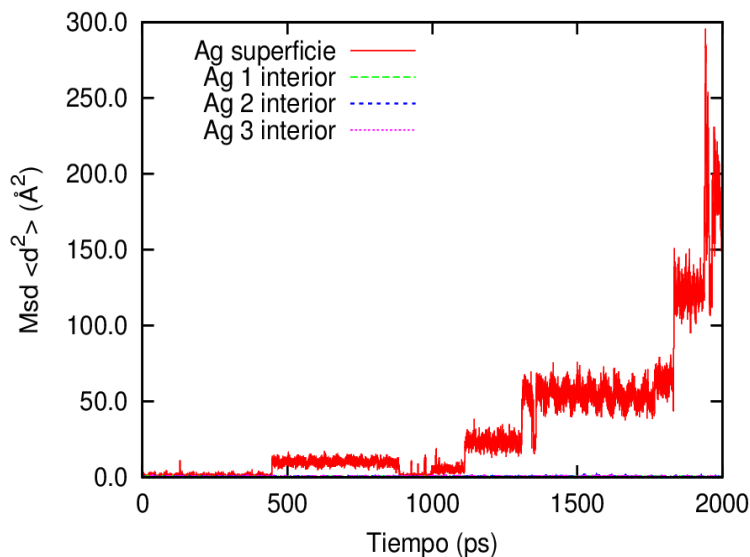


Figura 4.5: Desplazamiento cuadrático medio de los átomos de plata en el nanohilo de cobre.

el nanohilo se encuentre cercano al estado líquido. Recordemos que, como se mencionó en la sección 2.3, la difusión es difícil de observar en un sólido a baja temperatura o con ausencia de vacancias o intersticiales [29]. La simulación se lleva a cabo durante 2000 ps, con 1 fs como paso de integración.

Los resultados del MSD de cada átomo de plata se muestran en la figura 4.5. Se observa que el valor del MSD de los átomos de Ag en el interior es cercano a cero, es decir, despreciable. El detalle de las curvas se observa en la figura 4.6. Por el contrario, el átomo de Ag sobre la superficie posee un MSD de hasta casi 300 \AA^2 cerca del final de la simulación, lo cual se debe al desplazamiento de éste sobre la superficie del nanohilo. En la figura 4.7 se muestra el movimiento. Del estudio de la difusión se puede ver que los átomos de plata en el interior de un nanohilo de cobre monocristalino no difunden. Sin embargo, un átomo de plata en la superficie se traslada sobre ésta cuando se tiene una temperatura cercana al punto de fusión

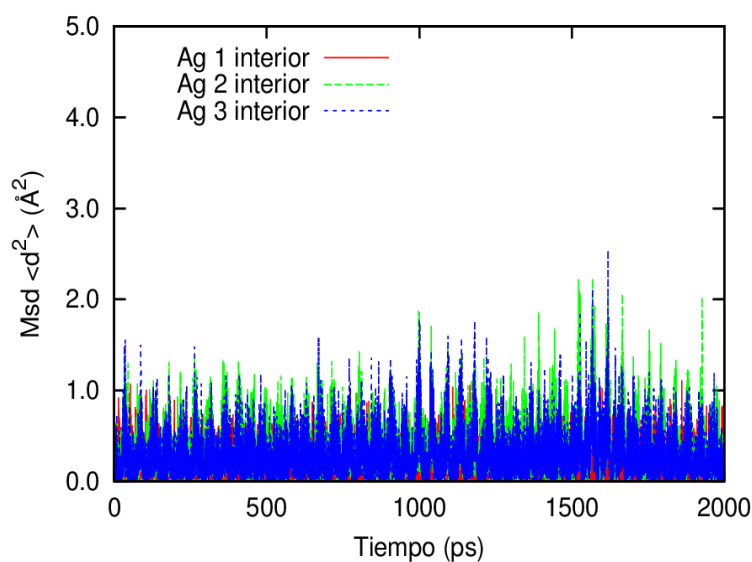


Figura 4.6: Desplazamiento cuadrático medio de los átomos de plata pertenecientes al interior.

del cobre. Concluimos que no se observa migración de las impurezas del interior pero sí de la impureza en la superficie.

4.3. Ensayo de esfuerzo y deformación

En esta sección presentamos el estudio del efecto de la plata, como impureza sustitucional y concentraciones menores a 0.5 at %, en la elasticidad e inicio de la plasticidad de cobre monocristalino, mediante el ensayo de esfuerzo y deformación. Realizamos un análisis detallado sobre la nucleación de dislocaciones. Destacamos que el material considerado carece de defectos previos, a excepción de las impurezas de plata y sus superficies libres.

El sistema consiste en un nanohilo de cobre con sección transversal cuadrada, similar a la mayoría de los nanohilos creados en estudios previos [75, 79–81]. La orientación dada al material simulado es tal que el eje axial se encuentra a lo largo

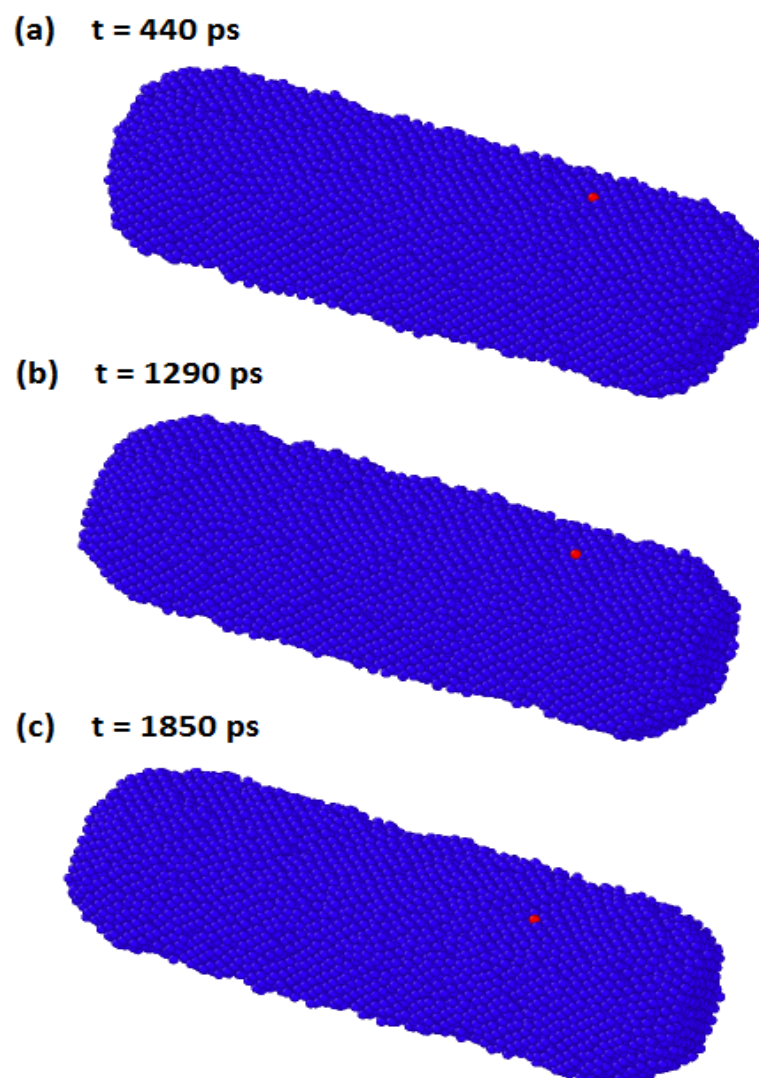


Figura 4.7: Diferentes instantes de la difusión de los átomos de Ag en Cu. Se observa la migración del átomo de Ag inicialmente en una cara del nanohilo sobre la superficie de éste.

de la dirección $[100]$ y las seis superficies laterales corresponden a planos $\{100\}$. Cinco diferentes concentraciones de impurezas de plata (0.0 - 0.5 at % Ag) se ponen en la superficie como defectos sustitucionales. Nos interesa observar el papel que juegan estas impurezas en la nucleación de dislocaciones. Cabe mencionar que en monocristales sin defectos, la nucleación de dislocaciones se produce en las superficie, pues energéticamente es preferible [32]. Una visualización del sistema es mostrado en la figura 4.8. Los átomos azules representan cobre y los rojos plata. Las dimensiones son $40 \times 10 \times 10$ en términos del parámetro de red (3.61 \AA).

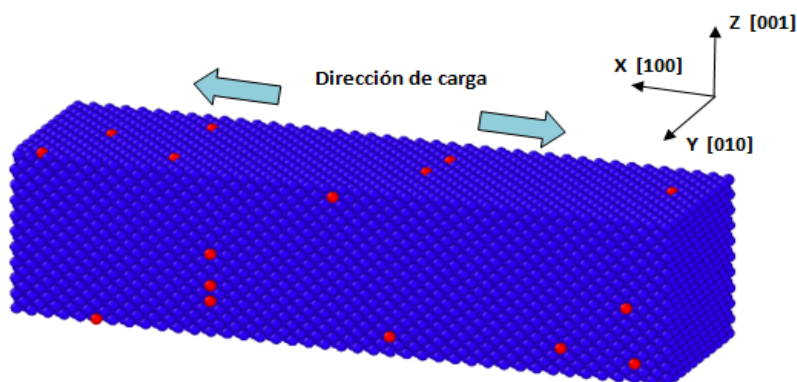


Figura 4.8: Configuración inicial del nanohilo de cobre. Los átomos de cobre y plata se encuentran representados por los colores azul y rojo respectivamente. La carga del sistema es a lo largo de la dirección axial dada por $[100]$.

El procedimiento de la simulación es el siguiente. Primero, se minimiza la energía del sistema utilizando el método del gradiente conjugado. Luego se lleva a cabo una termalización a 0.1 K mediante el reescalado de velocidades por 10 ps , usando 1 fs como el paso de tiempo de integración. Posteriormente se aplica una carga al sistema a lo largo de la dirección axial a una tasa de deformación de 10^8 s^{-1} , lo cual se logra con un reescalamiento de las posiciones de los átomos en cada paso de tiempo. La temperatura se mantiene constante a $T = 0.1 \text{ K}$ durante el proceso para evitar efectos

térmicos en la nucleación de dislocaciones, como también la difusión de plata sobre la superficie observada en la sección 4.2.

Las curvas de esfuerzo y deformación para los seis casos estudiados (0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 at% Ag) se muestran en la figura 4.9. Como se puede ver, el régimen elástico de los sistemas es esencialmente el mismo. Luego, la rigidez prácticamente no se ve afectada por las impurezas de plata a los niveles de concentración considerados. Sin embargo, el límite elástico disminuye con el aumento de la concentración de impurezas. En la tabla 4.2 se resumen los esfuerzos y deformaciones asociados al límite elástico de cada sistema.

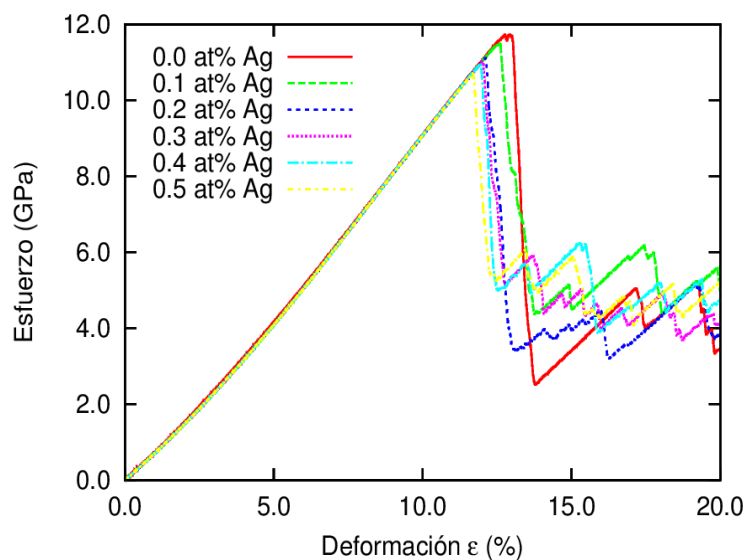


Figura 4.9: Relaciones de esfuerzo y deformación para nanohilos de cobre monocristalino a lo largo de la dirección $[100]$ a diferentes niveles de concentración de plata.

La disminución del límite elástico puede ser entendido observando el efecto de las impurezas sobre la generación de dislocaciones. La plata produce un campo de deformación local en la estructura cristalina del cobre, debido principalmente a la

diferencia de radio atómico (11.5% aproximadamente). La figura 4.10 muestra la distribución de esfuerzo de Von Mises de una porción de la superficie del sistema, donde los átomos púrpuras representan a la plata. Como esta es una porción de la superficie, todos los átomos presentan cierto esfuerzo. Sin embargo, se observa que el esfuerzo es mayor alrededor de las impurezas, lo cual, como veremos, les permite actuar como fuentes de nucleación de dislocaciones parciales. Para lograr

Tabla 4.2: Esfuerzo y deformación asociados al límite elástico de cada sistema.

Contenido de Ag (at %)	Deformación (%)	Esfuerzo (GPa)
0.0	12.9	11.7
0.1	12.6	11.5
0.2	12.0	11.1
0.3	11.9	11.0
0.4	11.8	10.9
0.5	11.6	10.7

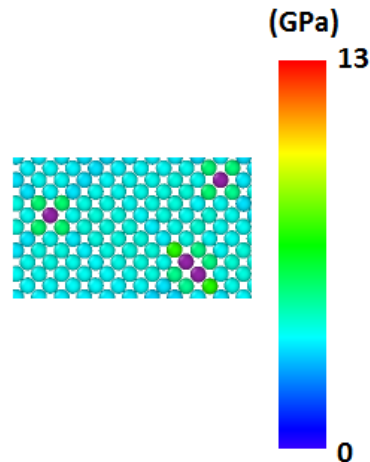


Figura 4.10: Distribución de esfuerzo de Von Mises para una porción de la superficie del estado inicial del sistema a 0.1K. Los átomos púrpura representan las impurezas de plata, las cuales crean un campo de esfuerzo local.

una mayor comprensión del paso de la región elástica a la plástica, y cómo se produce

la generación de dislocaciones, nos concentramos en la parte de la simulación que corresponde al límite elástico. Entonces identificamos las dislocaciones mediante la herramienta CSP. Así, de acuerdo a los diferentes valores del índice c_j , que entrega el CSP, removemos todos los átomos de la superficie y de las regiones libres de defectos, dejando sólo las dislocaciones parciales, fallas de apilamiento e impurezas. Esto permite detectar el sitio donde se emite la primera dislocación parcial (ver Apéndice A). En este estudio, $3.7 < c_j < 4.5$ representa una dislocación parcial, $4.5 < c_j < 6.5$ corresponde a una falla de apilamiento y $c_j > 6.5$ a superficie libre. A continuación se presenta el detalle de este análisis para los sistemas Cu 0.2 at % Ag y Cu 0.5 at % Ag.

La figura 4.11 (a) muestra el sistema Cu 0.2 at % Ag justo antes del inicio de la plasticidad, a una deformación de $\epsilon = 11.9\%$. Inmediatamente después, la primera dislocación parcial se nuclea a partir de un átomo de plata (color púrpura), la cual atraviesa la sección transversal del sistema en el plano (111), creando una falla de apilamiento (ver Apéndice B), como se muestra en la figura 4.11 (b), a $\epsilon = 12.1\%$. En la figura 4.11 (c) se puede distinguir el átomo de plata donde se originó la primera dislocación parcial. La segunda dislocación parcial, sin embargo, no se nuclea en una impureza, sino que se genera desde el escalón provocado por el deslizamiento de planos de la primera parcial, como se aprecia en la figura 4.12 (a), a $\epsilon = 12.3\%$. Así se inicia una competencia entre la superficie y las impurezas como fuentes de nucleación. Luego, a medida que la carga continúa, se nuclean varias dislocaciones parciales desde estas dos fuentes. Además, van quedando en el sistema múltiples fallas de apilamiento, contenidas en la familia de planos $\{111\}$, como se observa en la figura 4.12 (b) para $\epsilon = 12.9\%$. Los átomos de cobre en cada figura se encuentran coloreados de acuerdo al CSP en un rango desde 4 a 7.

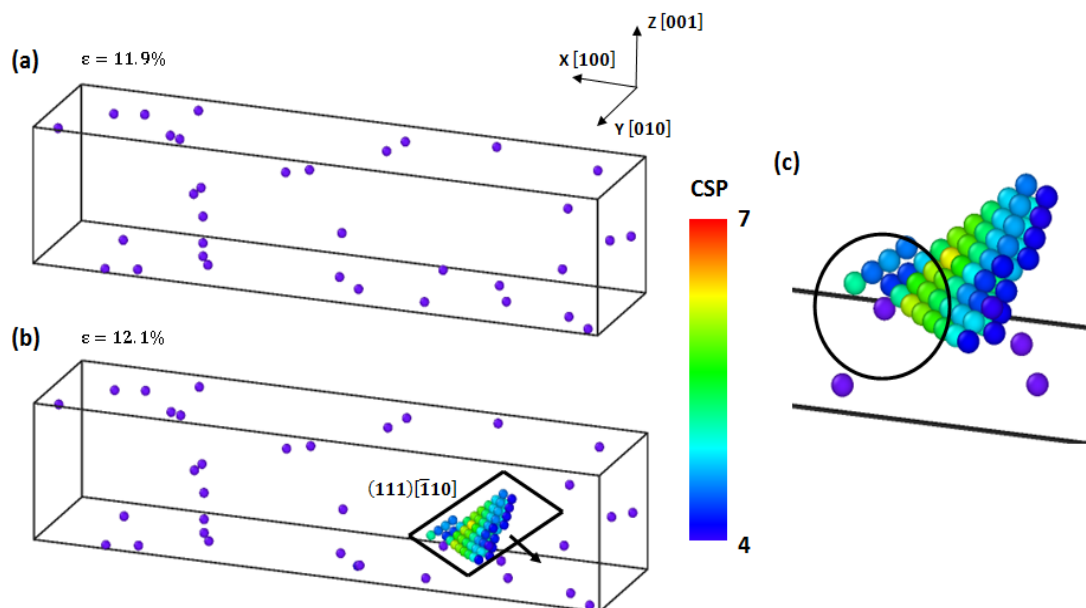


Figura 4.11: (a) Sistema Cu 0.2 at% Ag antes de iniciarse la plasticidad. El color púrpura representa átomos de plata y la celda negra los bordes del material. (b) Primera dislocación parcial emitida en $(111)[\bar{1}10]$ seguida por la creación de una falla de apilamiento. (c) Recuadro del átomo de plata, encerrado por el círculo negro, donde la primera dislocación es nucleada. Los átomos se encuentran coloreados de acuerdo al CSP.

Para sistemas con mayor concentración de impurezas la situación no es diferente. Por ejemplo, en el caso de 0.5 at% Ag, en la figura 4.13 (a) se observa que nuevamente la primera dislocación parcial se origina en una impureza, pero esta vez a una deformación menor, $\epsilon = 11.7\%$ y desde dos átomos de Ag. Como antes, la segunda parcial se emite desde un escalón producido en la superficie, como se observa en la figura 4.13 (b). La cercanía de las dos impurezas genera un mayor campo de deformación, lo que facilita aún más la nucleación. Para los otros sistemas (es decir, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 at% Ag) el mecanismo es esencialmente el mismo.

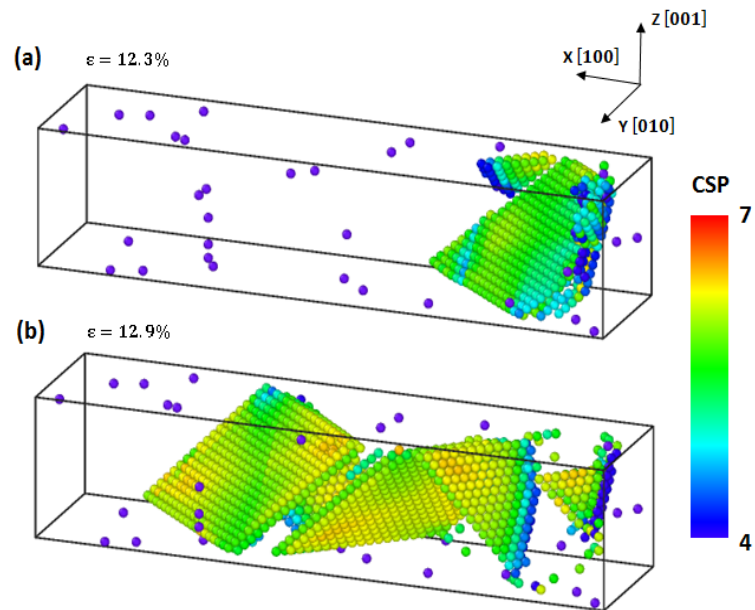


Figura 4.12: (a) Segunda dislocación parcial emitida desde el escalón previamente generado en el sistema Cu 0.2 at % Ag. (b) Múltiples fallas de apilamiento generadas en el sistema durante la carga. Los átomos se encuentran coloreados de acuerdo al CSP.

4.4. Energía de falla de apilamiento

Hasta ahora hemos encontrado que el aumento de la concentración de impurezas de plata provoca una disminución del límite elástico del material. En otras palabras, el aumento de concentración acelera la nucleación de la primera dislocación parcial. Con el fin de profundizar en la relación entre impurezas y nucleación de dislocaciones, estudiamos las condiciones necesarias para la generación de una dislocación. Ello se estima por medio del cálculo de la energía de falla de apilamiento generalizada. Esto nos permitirá cuantificar la relación entre la concentración de plata y el inicio de la plasticidad [33].

Para calcular la energía de falla de apilamiento generalizada, se deslizan dos blo-

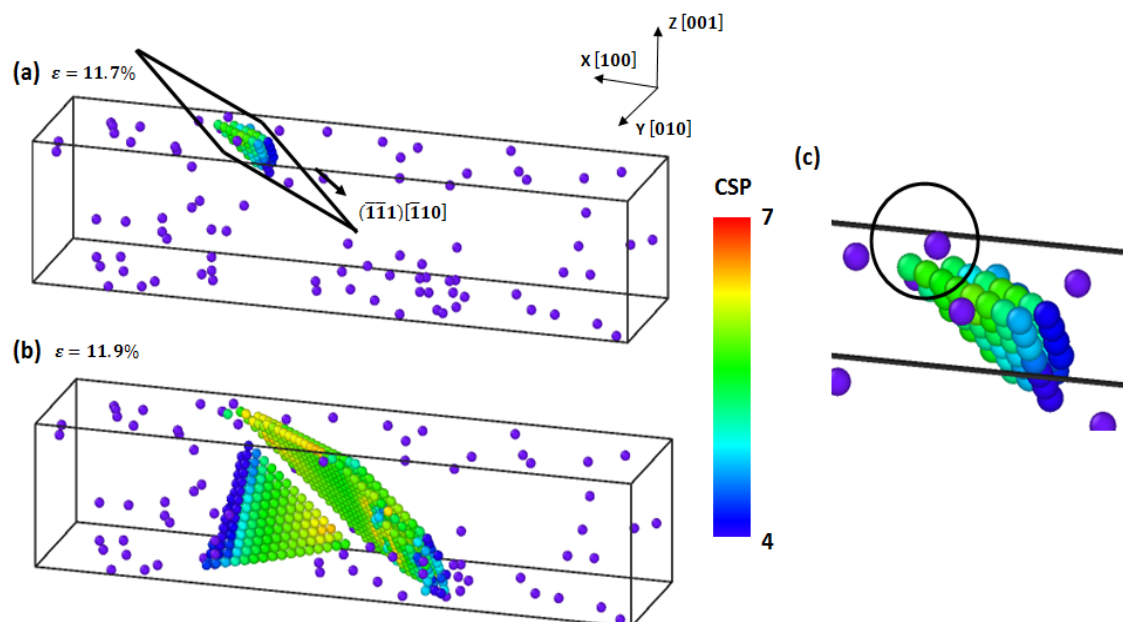


Figura 4.13: (a) Primera dislocación parcial emitida en $(\bar{1}\bar{1}1)[\bar{1}10]$ en el sistema Cu 0.5 at% Ag. (b) La segunda dislocación parcial es nucleada desde el escalón ya generado en el sistema. (c) Recuadro de los dos átomos de plata, encerrados por el círculo negro, donde la primera dislocación es nucleada. Los átomos se encuentran coloreados de acuerdo al CSP.

ques semi-infinitos en un plano (111) a lo largo de la dirección [112] mediante estática molecular. En la figura 4.14 se muestra el sistema, donde la zona de deslizamiento se encuentra en rojo y está compuesta por 400 átomos. Al sistema se le deja relajar sólo en la dirección normal al plano (111), aplicando condiciones periódicas de bordes en las direcciones $[\bar{1}10]$ y [112]. Los átomos de la mitad inferior se mantienen fijos durante el procedimiento y los átomos de la mitad superior se desplazan en pequeños incrementos. Después de cada desplazamiento se realiza una minimización de energía. Además, se calcula la diferencia entre la energía total actual del sistema y la energía total inicial del sistema. Este valor, dividido por el área de deslizamiento, se grafica en función del desplazamiento, obteniéndose la curva de energía de falla de

apilamiento generalizada (ver Apéndice C para un mayor detalle). El procedimiento completo se realiza para diferentes cantidades de átomos de plata, como impurezas sustitucionales, en el plano de deslizamiento. Las cantidades utilizadas de plata son 0, 1, 4 y 8 átomos.

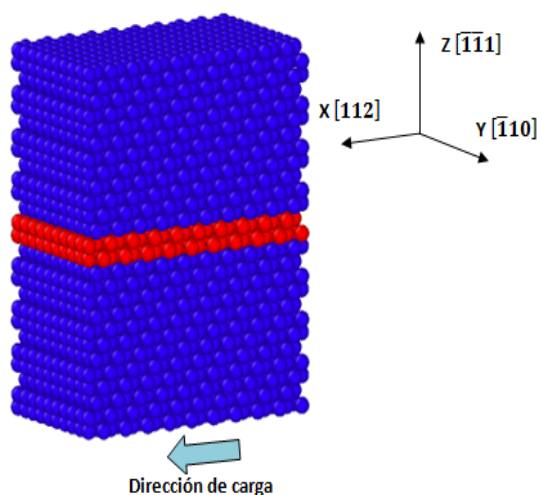


Figura 4.14: Configuración inicial de cobre para el cálculo de la curva de energía de falla de apilamiento generalizada. Los átomos rojos representan la zona de deslizamiento.

Las curvas calculadas de energía de falla de apilamiento generalizada se presentan en la figura 4.15. Las energías γ_{usf} y γ_{sf} de cada sistema se resumen en la tabla 4.3. Se puede ver que las impurezas de plata reducen la energía de falla de apilamiento inestable γ_{usf} , promoviendo la nucleación de dislocaciones parciales. No obstante, este efecto es casi despreciable para un átomo de plata en el plano de deslizamiento (la disminución es tan sólo de 0.5 mJ/m^2). Más aún, la energía de falla de apilamiento estable, γ_{sf} , casi no se ve afectada al aumentar la cantidad de impurezas.

Como vimos en la sección 4.3, la primera dislocación parcial en el sistema Cu 0.2 at % Ag es nucleada desde una impureza de plata, pero posteriormente las disloca-

ciones son nucleadas de la superficie. Ahora podemos explicar esto: las impurezas prácticamente no cambian la energía de falla de apilamiento inestable del cobre, siendo importantes sólo en la primera nucleación. Pareciera que por la baja concentración, éstas no influyen mayormente. Por lo tanto, los dos mecanismos (superficie e impurezas de plata) compiten por la nucleación de dislocaciones.

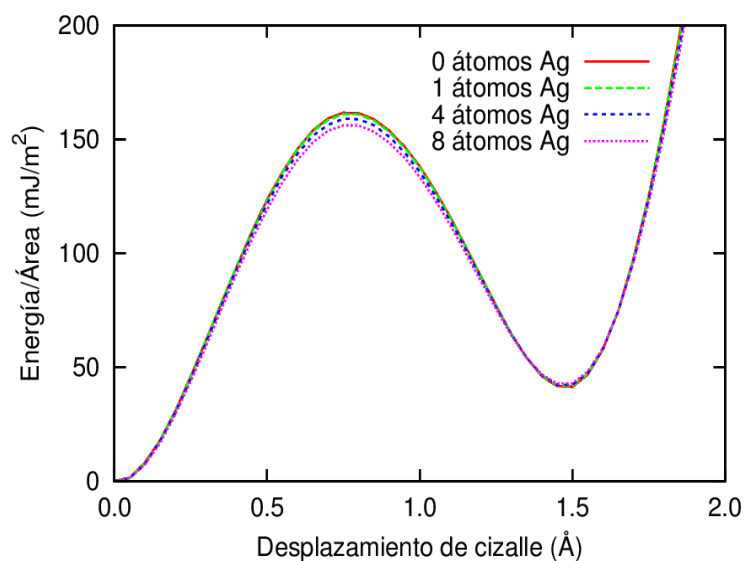


Figura 4.15: Curva de energía de falla de apilamiento generalizada para cero, uno, cuatro y ocho átomos de plata en la zona de deslizamiento (curva roja, verde, azul y púrpura respectivamente).

Tabla 4.3: Energías de falla de apilamiento inestable (γ_{usf}) y estable (γ_{sf}) en la dirección $\langle 112 \rangle$ para diferentes contenido de plata en la zona de deslizamiento.

Contenido Ag (número de átomos)	γ_{usf} (mJ/m ²)	γ_{sf} (mJ/m ²)
0	161.7	41.4
1	161.2	41.8
4	159.0	42.2
8	156.2	42.8

Capítulo 5

Nanohilos de cobre policristalino

Habiendo estudiado y descrito los efectos de las impurezas de plata en monocristales, abordamos ahora el estudio del policristal. Como sabemos, en general, los materiales presentes en ingeniería son policristalinos, es decir, se encuentran compuestos por granos. Al ser solicitados, se activan diferentes mecanismos de plasticidad. Entre los mecanismos se encuentran la nucleación y propagación de dislocaciones, rotación de granos y deslizamiento de granos. El siguiente estudio se centra en los efectos de impurezas de plata, a concentraciones menores a 0.6 at %, en la elasticidad e inicio de la plasticidad de nanohilos de cobre policristalino a temperatura ambiente. Para ello, nuevamente hacemos uso del ensayo de esfuerzo y deformación. Caracterizamos el régimen elástico de los sistemas mediante el módulo de Young y el régimen plástico calculando el límite elástico y algunos esfuerzos de interés. Además, realizamos una descripción cualitativa de la plasticidad generada, mostrando la nucleación y propagación de dislocaciones, como también la rotación y deslizamiento de granos.

5.1. Creación del policristal

La primera tarea que se debe realizar es crear policristales a partir de monocristales. Para esto hay diversos métodos, la mayoría basados en el algoritmo de teselación de

Voronoi [82], que es ampliamente utilizado [2, 22, 74, 76, 83], pues proporciona una buena aproximación a la disposición en la que se encuentran los granos en los materiales de ingeniería [84]. En la figura 5.1 (a) se muestra un ejemplo de teselación en 2-D y en la figura 5.1 (b) la teselación aplicada en la creación de un policristal.

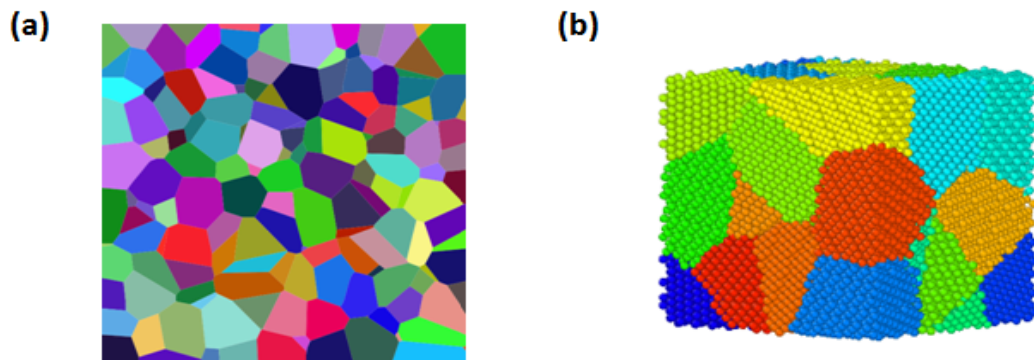


Figura 5.1: Teselación de Voronoi en (a) un plano y en (b) un sistema policristalino. En este último, cada color representa un grano.

En este trabajo diseñamos un algoritmo propio para generar materiales policristalinos. El procedimiento es el siguiente:

1. Se crean múltiples monocristales de cobre de mismas dimensiones, cada uno con diferente orientación cristalográfica (ver figura 5.2 para el caso de cuatro monocristales creados).
2. Un conjunto de puntos son creados al azar dentro de un monocristal. En éste se realiza la teselación de Voronoi considerando cada punto como el centro de un polígono (ver figura 5.3 (a)). Se repite la misma teselación en los otros monocristales (ver figura 5.3 (b)-(d)). Así, los monocristales poseen polígonos equivalentes (representados por el mismo color en la figura 5.3).

3. Se selecciona aleatoriamente un polígono entre sus pares equivalentes (ver figura 5.4 (a)-(d)).
4. Se unen los distintos polígonos seleccionados (como si se tratase de un puzzle) para construir el policristal, donde cada uno de estos representa un grano (ver figura 5.4 (e)).

Luego de emplear el procedimiento indicado, se debe someter el material a un tratamiento de minimización de energía y equilibrado térmico, con el objetivo de relajar los bordes de grano. Existen diversas técnicas posibles. Este punto se tratará en próxima sección.

5.2. Ensayo de esfuerzo y deformación

Ahora presentamos la metodología empleada en este estudio. Primero se describe el sistema a utilizar y luego el tratamiento térmico que se le practica. Posteriormente se muestran los resultados del ensayo de esfuerzo y deformación con los respectivos análisis.

El sistema, que se muestra en la figura 5.5, consiste en un nanohilo de cobre policristalino compuesto por 40 granos, aproximadamente 600 mil átomos en total, el cual fue creado utilizando el algoritmo presentado en la sección 5.1. Se consideran cuatro concentraciones de impurezas de plata, 0.0, 0.2, 0.4 y 0.6 at % Ag, que son colocadas de forma sustitucional en los bordes de grano. El sistema posee un largo de 433.2 Å y un alto-ancho de 126.35 Å. Los granos tienen diferentes diámetros, cuya distribución se muestra en el histograma de la figura 5.6. Se puede apreciar que ésta no es una distribución normal, con una moda en 70 Å y un promedio entre 60 y 70 Å.

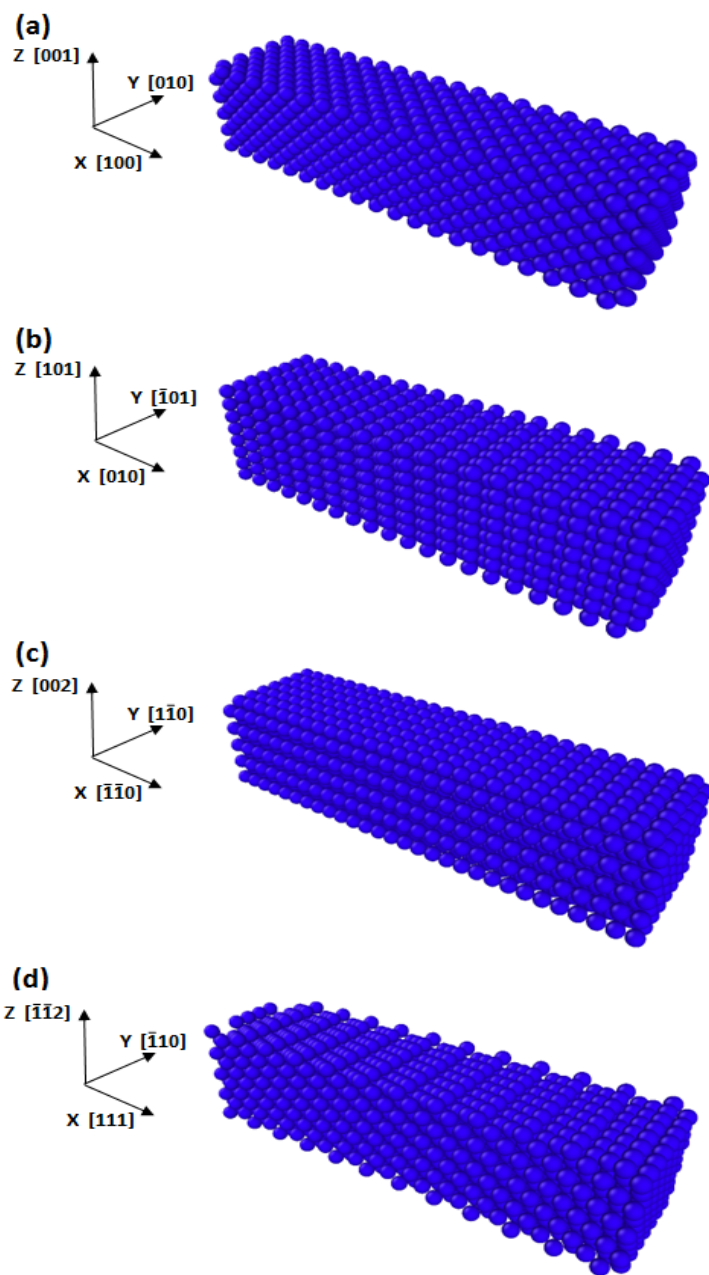


Figura 5.2: (a)-(d) Cuatro monocristales de cobre, cada uno con diferente orientación cristalina.

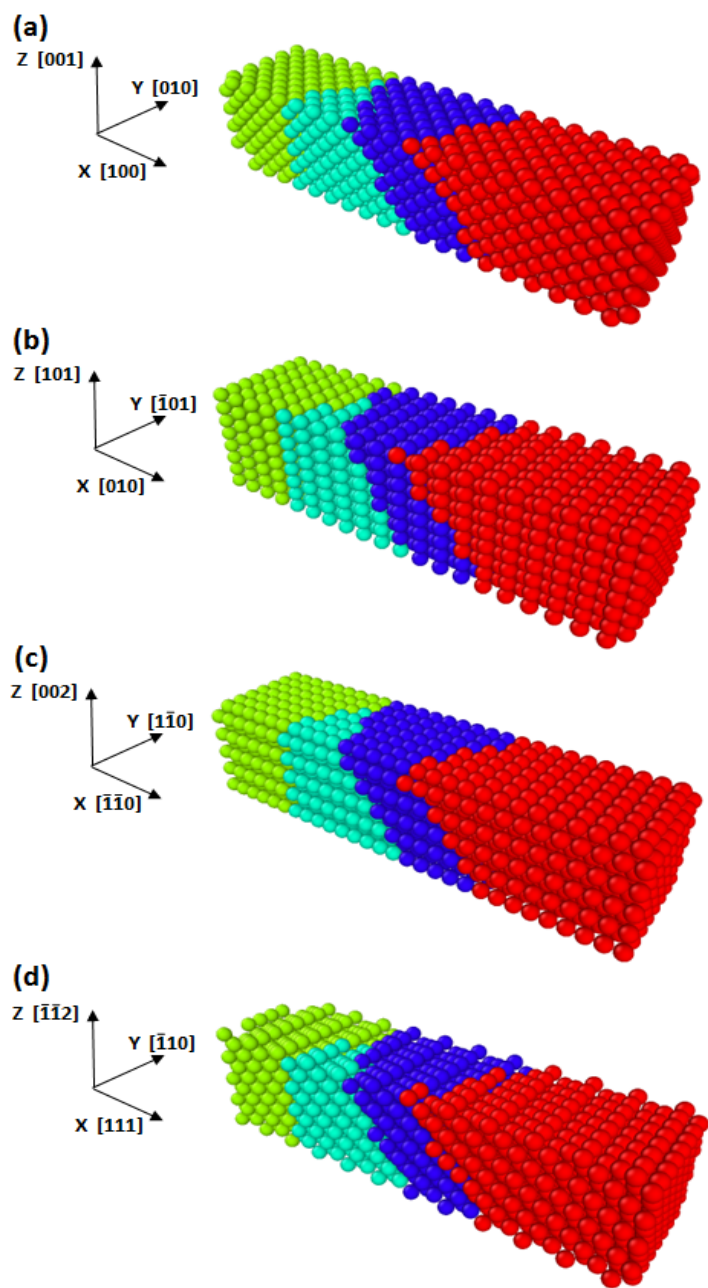


Figura 5.3: (a)-(d) Teselación de Voronoi en cada monocristal utilizando el mismo conjunto de puntos. Los polígonos equivalentes de los cuatro sistemas se encuentran representados por el mismo color.

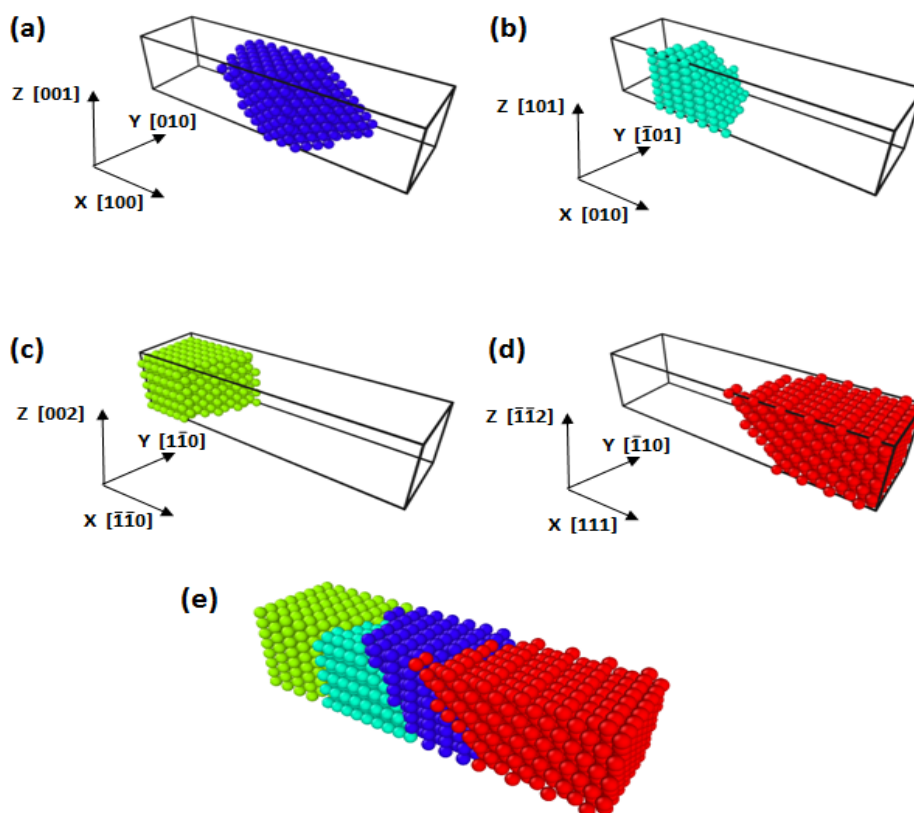


Figura 5.4: (a)-(d) Selección al azar de un polígono entre sus pares equivalentes. (e) Al unirlos se forma el policristal.

Una vez incorporadas las impurezas de plata, se procede a equilibrar el sistema, con el fin de que los bordes de grano no tengan exceso de energía que los hagan muy artificial, siguiendo un procedimiento similar al propuesto por Vo et al [85]. Así llevamos al nanohilo de cobre a una temperatura de 1000 K utilizando el algoritmo de Langevin [86] durante 10 ps; posteriormente, se equilibra durante 100 ps utilizando la colectividad NVT , para luego enfriarlo hasta 300 K durante 10 ps nuevamente con el algoritmo de Langevin. Finalmente, el sistema se equilibra a esta temperatura durante 200 ps en la colectividad NVT . La forma final del nanohilo se muestra en la figura 5.7, donde se puede ver el nuevo estado de los bordes de grano y la

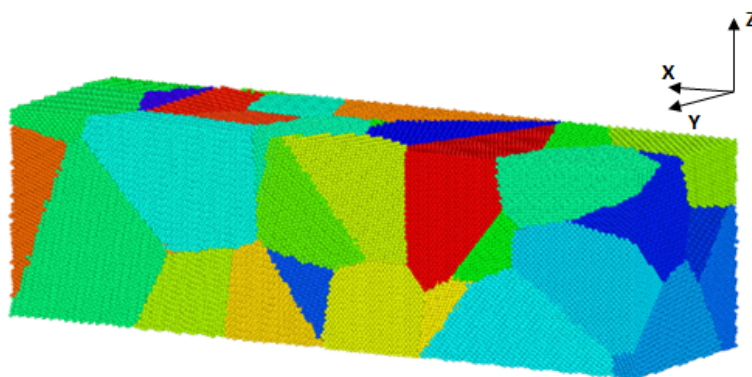


Figura 5.5: Nanohilo de cobre policristalino compuesto por 40 granos y creado mediante la teselación de Voronoi. Cada grano se encuentra representado por un determinado color.

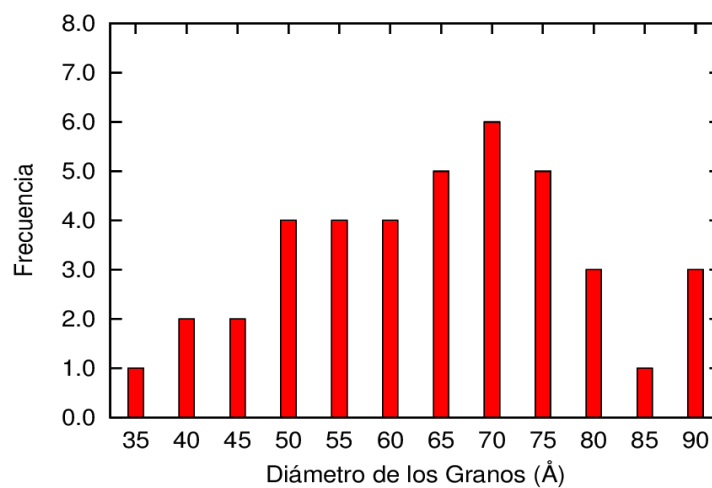


Figura 5.6: Distribución del diámetro de los granos del sistema cobre policristalino.

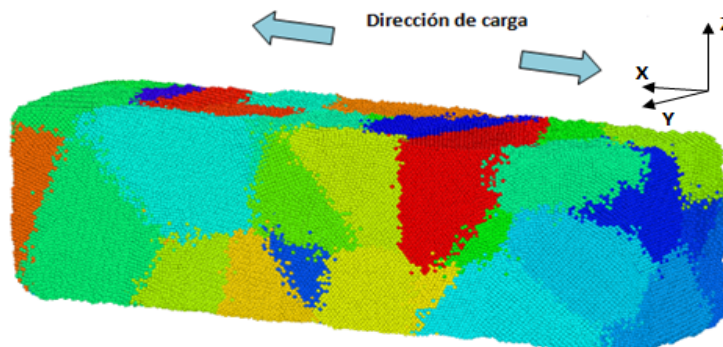


Figura 5.7: Nanohilo de cobre policristalino después de someterlo al procedimiento de termalizado. La carga del sistema es a lo largo de éste.

inter-difusión de átomos a través de estos, dada la alta temperatura utilizada en el proceso ¹. Cabe mencionar que durante el termalizado a 1000 K se generan algunas fallas de apilamiento en el sistema acorde a lo reportado por la literatura [83], por lo que la configuración inicial para realizar el ensayo de esfuerzo y deformación posee ya defectos planares previos.

El ensayo de esfuerzo y deformación se obtiene aplicando una carga uniaxial al sistema a lo largo de éste, como se muestra en la figura 5.7. Para ello, se reescalan las posiciones de los átomos en cada paso de tiempo. La temperatura se mantiene constante a 300 K usando la colectividad NVT durante el proceso para evitar un aumento de ésta producido por la nucleación de dislocaciones. La tasa de deformación y el paso de tiempo de integración son $5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ y 1 fs respectivamente.

Las curvas de esfuerzo uniaxial y deformación para los cuatro nanohilos de cobre

¹La elección de utilizar el algoritmo de Langevin durante el calentado y enfriado rápido se debe a que su costo computacional es menor respecto a la colectividad NVT y además no desestabiliza el sistema al inyectar o sacar grandes cantidades de energía en intervalos de tiempo relativamente pequeños debido a la viscosidad incluida en el algoritmo.

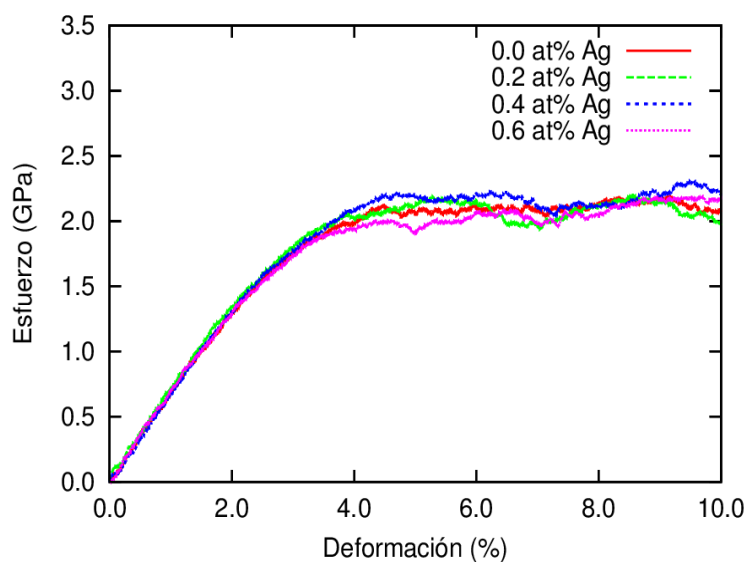


Figura 5.8: Relación de esfuerzo-deformación en policristales de cobre a diferentes concentraciones de impurezas de plata.

policristalino (0.0, 0.2, 0.4, 0.6 at % Ag) se muestran en la figura 5.8. Como se observa, el régimen elástico de los sistemas prácticamente coincide. Por su parte, el límite elástico no presenta diferencias claras respecto a la concentración de impurezas. A partir de esto se puede decir que, en principio, en el caso policristalino, las curvas de esfuerzo y deformación no se ven afectadas por los niveles de impurezas considerados.

Para determinar en forma más precisa la conclusión que se obtuvo observando la figura 5.8, calculamos el módulo de Young (E), el esfuerzo de fluencia (σ_f), el esfuerzo máximo a la tensión (σ_{max}) y esfuerzo promedio (σ_p) de cada sistema en forma precisa. Estos valores nos permitirán realizar una comparación más directa entre los nanohilos.

El módulo de Young, calculado como la pendiente de la región lineal de cada curva, se presenta en la figura 5.9, como también en la tabla 5.1. Se puede observar que el módulo de Young es prácticamente el mismo. Sólo el sistema Cu 0.6 at %

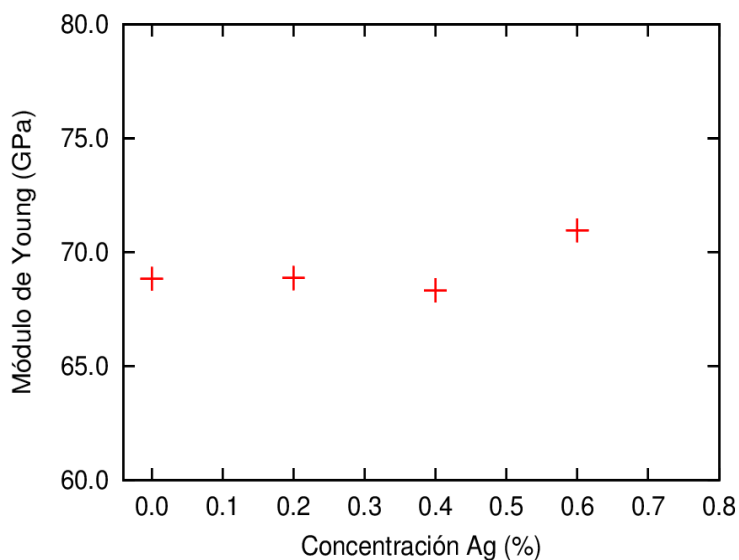


Figura 5.9: Módulo de Young de cada sistema policristalino.

Ag presenta una leve diferencia. Osea, no es aventurado decir que las propiedades elásticas en el policristal, a semejanza del monocristal, no se ven influenciadas por la presencia de impurezas. Por otro lado, debemos destacar que el valor módulo de Young obtenido es menor que el calculado experimentalmente (110 GPa [34]). Este hecho ha sido observado por otros investigadores y se ha determinado que esto ocurre al tenerse granos cuyo diámetro es menor a 25 nm aproximadamente [87–89]. Sin embargo, aún no existe una explicación clara al respecto.

Tabla 5.1: Módulos de Young y algunos parámetros de esfuerzo de cada sistema.

Sistema	E [GPa]	σ_f [GPa]	σ_{max} [GPa]	σ_p [GPa]
0.0 at % Ag	68.84	1.45	2.12	2.14
0.2 at % Ag	68.86	1.56	2.19	2.09
0.4 at % Ag	68.33	1.58	2.22	2.17
0.6 at % Ag	70.96	1.38	2.01	2.10

El esfuerzo de fluencia se calcula trazando una línea paralela a la del régimen elástico y que contenga el par de puntos $\epsilon = 0.1\%$ y $\sigma = 0$. Su intersección con la curva del ensayo indica un valor aproximado al esfuerzo de fluencia [90]. El esfuerzo máximo a la tensión lo definimos como el esfuerzo más grande detectado entre el 3.5 y 4.5% de deformación. Finalmente, el esfuerzo promedio lo definimos como el promedio de esfuerzo entre el 7 y 10% de deformación.

La figura 5.10 y la tabla 5.1 muestran los σ_f , σ_{max} y σ_p calculados. Se observa que no existe una variación apreciable de estos valores al variar la concentración de impurezas. Por lo tanto, no existe una relación entre la concentración y los esfuerzos considerados.

Si bien el módulo de Young y los esfuerzos σ_f , σ_{max} y σ_p no muestran una relación con la concentración de impurezas de plata, es necesario aclarar que los resultados no son concluyentes. Un estudio más detallado debería involucrar diferentes nanohilos de cobre considerando dos variables; el tamaño de diámetro promedio de los granos y sus posibles orientaciones. Es evidente que ello requiere un enorme costo computacional lo cual se aleja de los objetivos de este trabajo.

5.3. Deslizamiento y rotación de granos

Para entender cualitativamente los mecanismos de plasticidad en un sistema policristalino, se procede a analizar los granos y bordes de granos de los sistemas considerados. Se hace uso del CNA para diferenciar de forma clara la estructura cristalina FCC del sistema y sus bordes de grano.

En la figura 5.11 (a), (b) y (c) se presentan tres estados del sistema Cu 0.0 at% Ag, con deformación de 2.4, 4.0 y 8.0% respectivamente. El color azul representa átomos de los granos y el rojo átomos de los bordes de grano (amorfo). Comparando

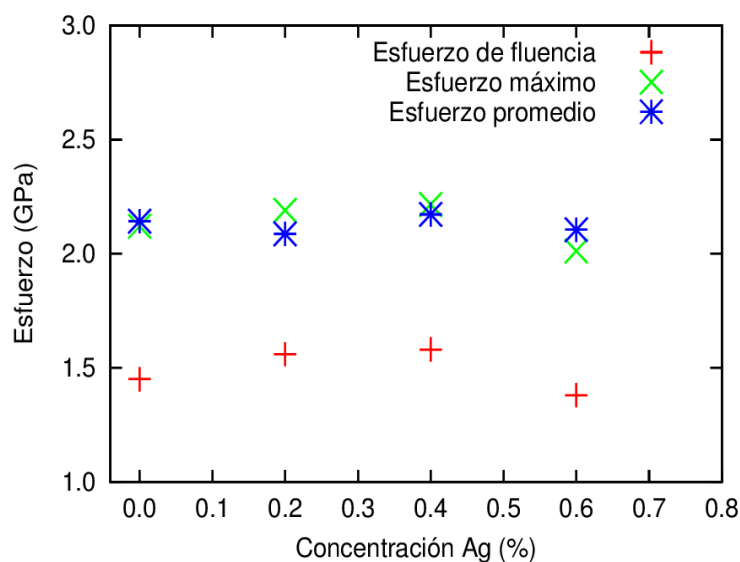


Figura 5.10: Esfuerzo de fluencia, esfuerzo máximo a la tensión y esfuerzo promedio de cada sistema policristalino.

la figura 5.11 (a) con la 5.11 (b), se puede ver que el grano marcado con el número 2 desliza (flecha blanca) generando un pequeño cuello mostrado por el punto 1. Además, el punto 3 muestra una pequeña rotación de un grano. Por otro lado, si se compara la figura 5.11 (b) con 5.11 (c), se puede ver un mayor cuello en 1 producto del continuo deslizamiento del grano marcado con 2, mientras la rotación de 3 persiste. Más aún, el punto 4 muestra el deslizamiento de otro grano que comienza a generar un cuello en 5, similar al del punto 1 en la figura 5.11 (b). Los sistemas Cu 0.2, 0.4 y 0.6 at % Ag no son mostrados ya que cualitativamente presentan los mismos mecanismos de plasticidad.

La rotación y deslizamiento de granos son mecanismos de deformación característicos de materiales policristalinos. Dada sus complejidades son objeto actual de estudio [74,91,92]. Sin embargo, el principal efecto que tienen la rotación y el deslizamiento es la disminución del límite elástico del material con respecto al monocristal.

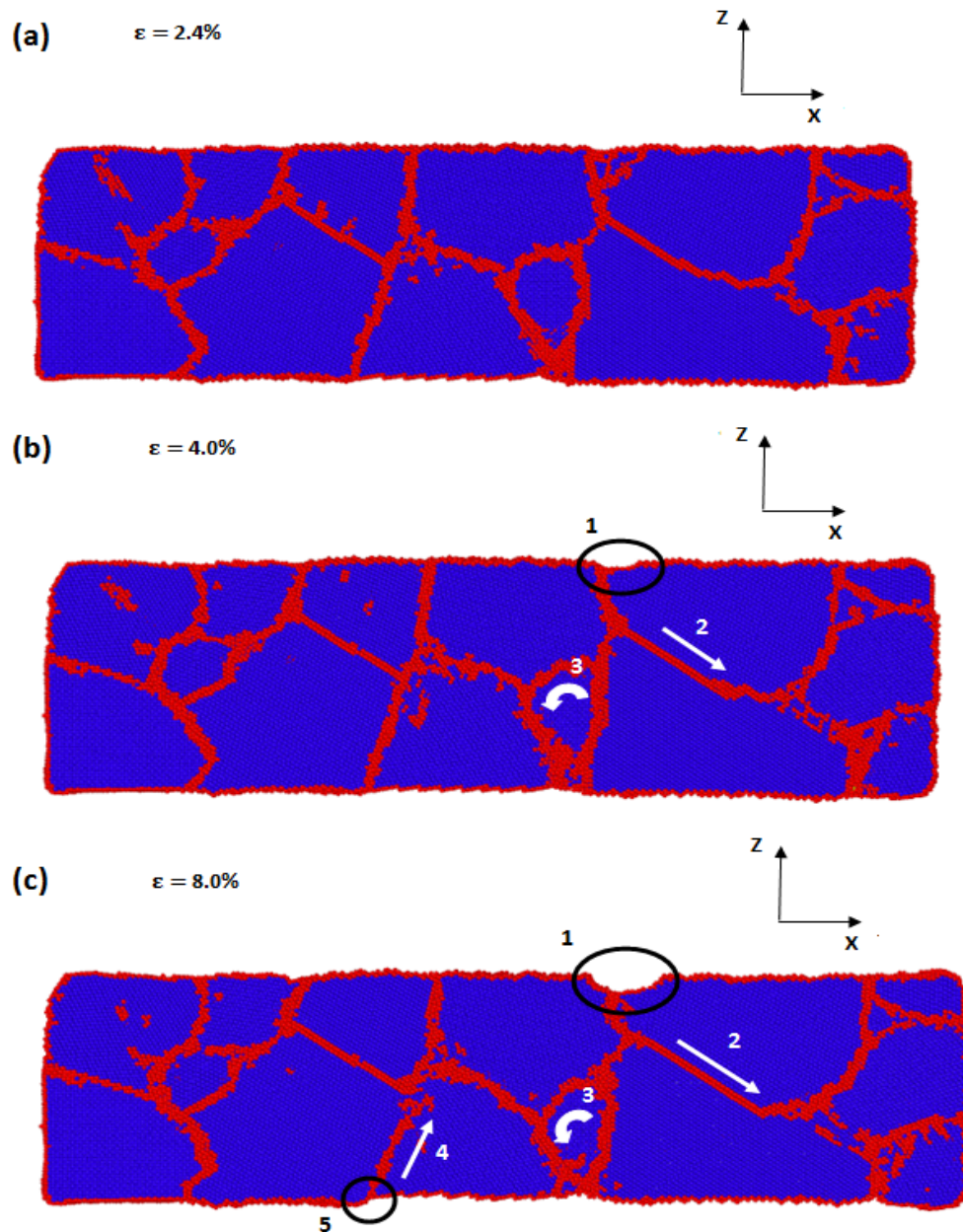


Figura 5.11: Corte transversal de tres estados del sistema con deformación (a) 2.4, (b) 4.0 y (c) 8.0%. Se puede ver el deslizamiento entre granos, rotación de granos y generación de cuellos.

5.4. Nucleación y propagación de dislocaciones

Haciendo uso del CSP es posible encontrar las dislocaciones que se generan durante la plasticidad del policristal. Para ello, se eliminan los átomos con $0 < c_j < 2.5$, es decir, los que están asociados a una red FCC. Los átomos en el rango $4.0 < c_j < 6.5$ representan dislocaciones parciales y fallas de apilamiento y los que poseen un c_j mayor a 6.5 representan las superficies y los bordes de grano. Para un mayor detalle ver el Apéndice A.

En la figura 5.12 (a), (b) y (c) se muestra únicamente un grano del sistema Cu 0.0 at % Ag, a deformaciones de 2.4, 2.6 y 2.8% respectivamente, donde los átomos se encuentran coloreados de acuerdo al CSP. Los círculos en celeste indican los bordes de grano. En la figura 5.12 (a) el triángulo muestra una falla de apilamiento, delimitada por una dislocación parcial la cual se encuentra indicada por la línea roja. Al continuar la deformación del sistema (figura 5.12 (b)), la dislocación se propaga hasta eventualmente llegar al borde del grano opuesto (ver figura 5.12 (c)), donde es absorbida quedando sólo la falla de apilamiento.

En la figura 5.13 (a), (b) y (c) se muestra otro grano del mismo sistema anterior pero a deformaciones de 5.0, 5.2 y 5.4% respectivamente. En la figura 5.13 (a) se visualizan únicamente los bordes de grano. En la figura 5.13 (b) se tiene un paralelepípedo el cual indica la propagación de una dislocación parcial (lado rojo) y la generación de una falla de apilamiento. Posteriormente, la dislocación parcial llega al borde de grano opuesto donde es absorbida quedando una falla de apilamiento, de forma análoga a la descripción de la figura 5.12. La nucleación de dislocaciones desde los bordes de grano y su absorción en el borde opuesto, es un mecanismo que se repite sucesivas veces en el régimen plástico de los diferentes nanohilos aquí estudiados.

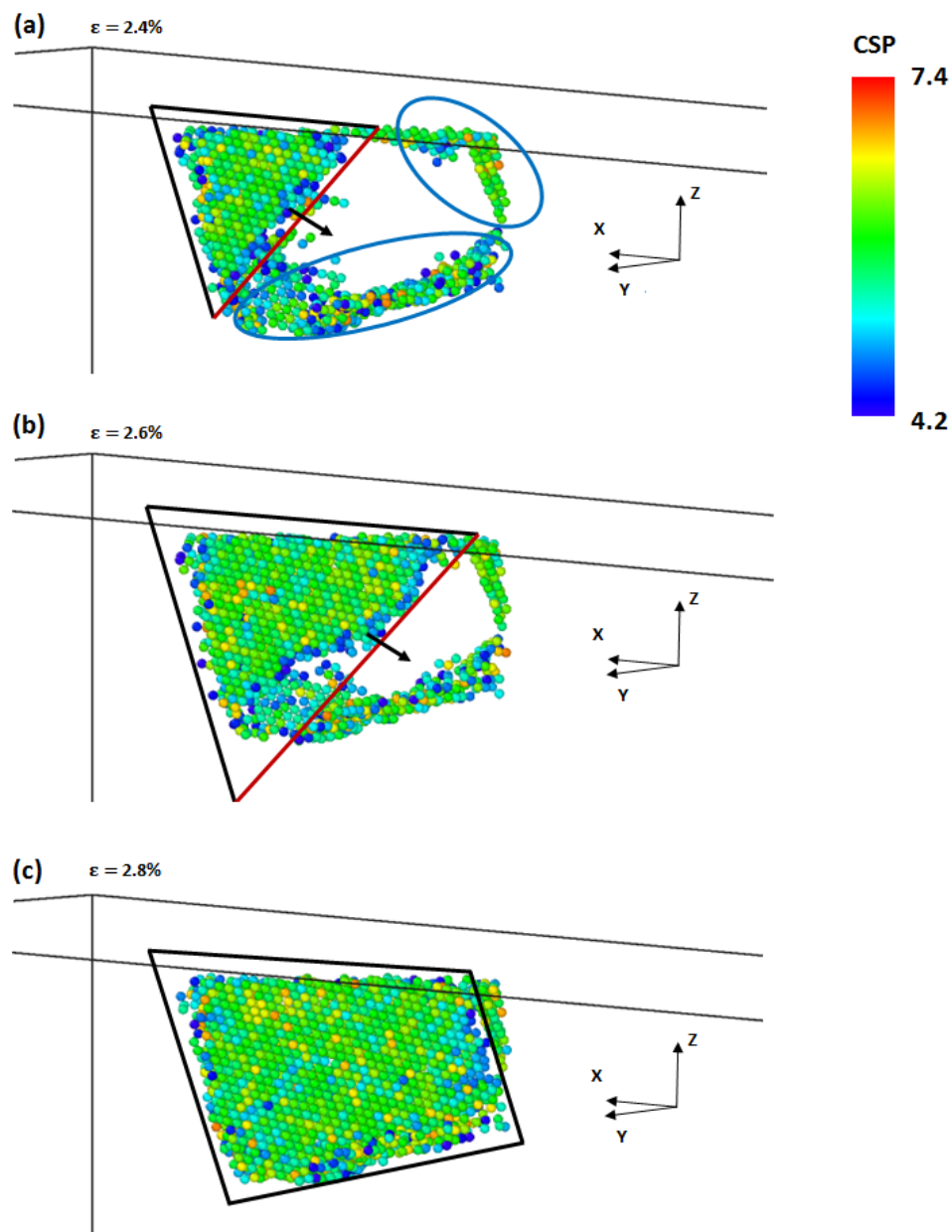


Figura 5.12: Propagación de una dislocación parcial y la subsecuente creación de una falla de apilamiento en el interior de un grano en el sistema Cu 0.0 at% Ag. Los bordes de grano se encuentran contenidos por círculos celestes. (a), (b) Falla de apilamiento y dislocación parcial contenidas en el triángulo (esta última mostrada por el lado rojo). (c) Falla de apilamiento contenida en el paralelepípedo negro. Los átomos se encuentran coloreados según el CSP.

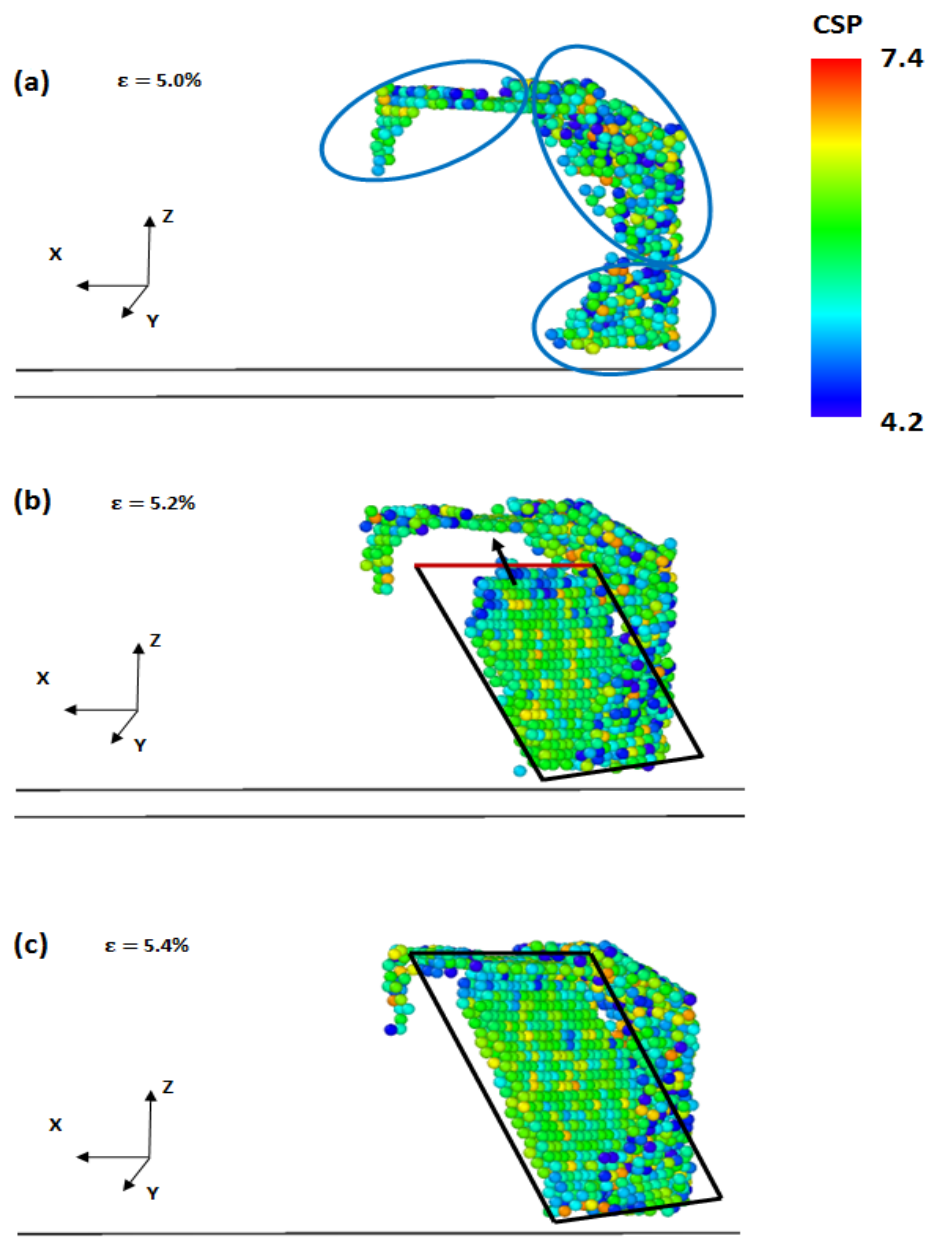


Figura 5.13: Otro ejemplo de propagación de una dislocación parcial y la creación de una falla de apilamiento en el interior de un grano en el sistema Cu 0.0 at % Ag. (a) Bordes de grano. (b) Propagación de dislocación parcial y creación de falla de apilamiento. (c) Absorción de dislocación parcial. Los átomos se encuentran coloreados según el CSP.

Capítulo 6

Discusión y conclusiones

El ensayo de esfuerzo y deformación en el cobre monocristalino, nos ha permitido observar la variación del límite elástico en función de la concentración de impurezas de plata, como también entender cualitativamente la nucleación de dislocaciones. Para entender la variación del límite elástico, calculamos la energía de falla de apilamiento de los diferentes sistemas, cuantificando el cambio que producen las impurezas en su valor. En el análisis encontramos que el efecto de la plata es casi despreciable en la nucleación de dislocaciones. Esto puede deberse a varias causas. Una de ellas es que la diferencia de tamaño entre los átomos de Cu-Ag ($\sim 11.5\%$) no es suficiente para provocar una distorsión importante en la red. Otra causa puede ser la estructura electrónica similar: ambos elementos pertenecen al grupo IB, y por lo tanto tal vez los enlaces Cu-Cu y Cu-Ag no difieren lo suficiente como para que la plata afecte la plasticidad. Lamentablemente la literatura es escasa en este ámbito y falta hacer más investigación para entender a cabalidad el fenómeno. No obstante, un estudio reciente realizado por R. Rajgarhia et al el 2009 [26], puede ayudar a dilucidar nuestras hipótesis. La investigación se centra en la disminución del límite elástico de cobre monocristalino, sin superficies libres, provocado por impurezas de antimonio. Los autores muestran que las dislocaciones son nucleadas desde un átomo

de Sb y que éste disminuye en 6.1 mJ/m^2 la energía de falla de apilamiento inestable, valor claramente mayor respecto al obtenido aquí para la plata (0.5 mJ/m^2). Así, la mayor energía encontrada puede deberse a la diferencia de tamaño entre los átomos de Cu y Sb, la cual es aproximadamente 24 %. Esto sustentaría nuestra hipótesis que plantea que el factor relevante para determinar el efecto de impurezas en la plasticidad es la diferencia de tamaño atómico entre éstas y los átomos de la matriz. Otra posible causa puede ser la mayor diferencia de estructura electrónica entre los elementos Cu y Sb con respecto a los elementos Cu y Ag, puesto que el antimonio pertenece al grupo VA con periodo 5. Si esto implicara que el enlace Cu-Sb es más débil que el enlace Cu-Ag, se explicaría la mayor disminución de la energía de falla de apilamiento inestable producida por el antimonio en cobre respecto al caso de la plata. Sin embargo, requerimos de más estudios para poder aclarar nuestras hipótesis. Por último, cabe mencionar que la plata y el antimonio son impurezas sustitucionales en el cobre, por lo que no sería extraño encontrar que otras impurezas del mismo tipo también modifiquen la energía de falla de apilamiento inestable del cobre.

Otra consecuencia que emerge de nuestro estudio es la siguiente: como los monocristales considerados no tenían dislocaciones previas, un aumento en la cantidad de impurezas lleva a una disminución del límite elástico del material. Es importante destacar que si se consideraran monocristales con dislocaciones previas, las impurezas migrarían hacia éstas de modo de disminuir la deformación en la red, inhibiendo de esta forma el movimiento de las dislocaciones. Por lo tanto se tendría el efecto inverso: un aumento de concentración de impurezas implicaría un aumento en el límite elástico. Sin embargo, en nuestro caso las impurezas de plata no aumentarían de forma considerable el límite elástico del cobre, puesto que la interacción cobre-plata no es relevante en la generación de dislocaciones (como se vió en este trabajo)

y por lo tanto, tampoco lo sería para inhibir su movimiento.

Al estudiar nanohilos de cobre policristalino con impurezas de plata en los bordes de grano, no encontramos una correlación entre la concentración de plata y el límite elástico del material. Creemos que esto se debe a los otros mecanismos que participan en la generación de plasticidad, a saber, el deslizamiento y la rotación de granos. Las explicaciones que proponemos son las siguientes:

1. El deslizamiento y la rotación de granos tienen igual o mayor relevancia en el inicio de la plasticidad respecto a las dislocaciones, haciendo menos evidente el efecto de la plata en la nucleación de éstas.
2. Los bordes de grano son regiones de alto desorden, lo cual permite que los átomos de plata se acomoden, disminuyendo la deformación local que producen.

Una combinación de ambos efectos nos permitiría entender la casi nula consecuencia que tiene la plata en el inicio de la plasticidad del cobre. En el primer punto se debe considerar que al disminuir el diámetro promedio de los granos, estos ocupan una fracción menor del volumen del material respecto a la fracción ocupada por los bordes de granos. Así, el deslizamiento y la rotación de granos toma mayor importancia en la plasticidad del material comparado con la nucleación y propagación de dislocaciones en el interior de los granos. Aquí hemos considerado granos con diámetros entre los 50 y 80 Å principalmente, lo cual, dado la escala, podría indicar que el efecto de la plata en la nucleación de dislocaciones para iniciar la plasticidad pierde protagonismo respecto a los otros dos mecanismos mencionados.

El segundo punto puede ser entendido a partir de un efecto de tamaño y solubilidad. La diferencia de radio atómico entre los átomos de Cu y Ag es $\sim 11.5\%$. Por otro lado, recordemos que las concentraciones de plata aquí estudiadas se consideran

solubles en cobre, por lo que no precipitan. Luego, es posible que la diferencia de radio atómico y la solubilidad permitan que la plata pueda acomodarse en los bordes de grano sin generar campos de deformación apreciables, lo que haría que dejen de actuar como fuentes generadoras de dislocaciones.

Por el momento nos hemos concentrado sólo en el caso en que los diámetros de los granos se encuentran en la escala de los angstroms. Sin embargo, en los materiales de ingeniería los diámetros se encuentran en la escala de los micrómetros. Así, la fracción del volumen del material que ocupan los bordes de granos es mucho menor respecto a la fracción ocupada por los granos. En este caso, esperamos que el efecto de las impurezas de plata en el inicio de la plasticidad del cobre sea imperceptible, tal como lo observado en esta tesis. Si bien en este caso el deslizamiento y la rotación de granos poseen una importancia menor, la solubilidad y la leve diferencia de radio atómico seguirían permitiendo que la plata se acomode en los bordes de granos sin generar un campo de deformación apreciable.

6.1. Conclusiones

En este trabajo ha sido posible dar un entendimiento cualitativo, a nivel atómico, del efecto de impurezas de plata en el régimen elástico e inicio del régimen plástico de nanohilos de cobre monocristalino y policristalino mediante el ensayo de esfuerzo y deformación.

Se ha encontrado que en el primer caso el régimen elástico no sufre variaciones dentro de los niveles de concentración considerados. Por otro lado, la nucleación de dislocaciones es promovida por la presencia de impurezas de platas, producto de la deformación local que generan en la estructura cristalina. Luego, el inicio de la plasticidad se facilita al aumentar la concentración de impurezas, ya que la nucleación

de dislocaciones inicia en los lugares donde existe mayor número de átomos de plata agrupados. Esta observación es respaldada por el cálculo de la curva generalizada de energía de falla de apilamiento, en la cual se obtuvo que una mayor concentración de átomos de plata provoca una mayor disminución de la energía inestable de falla de apilamiento del cobre.

En el caso de cobre policristalino se encontró que las concentraciones de impurezas de plata aquí consideradas, no provocan cambios en el régimen elástico ni plástico del material. Sin embargo, dado los diferentes tamaños y orientaciones posibles de los granos, se requiere realizar una estadística sobre estas dos variables, para posteriormente determinar una correcta relación entre los regímenes elástico y plástico con los niveles de concentración de plata. Por último, se encontró que la plasticidad se da por nucleación de dislocaciones como también por el deslizamiento y rotación de granos, siendo estos los agentes que disminuyen el límite elástico del material con respecto a los monocristales.

De nuestro trabajo concluimos que las impurezas de plata no son un agente determinante en las propiedades mecánicas del cobre anódico, catódico y en los alambres. Como se vió, niveles de impurezas inferiores a 0.5 at % Ag afectan levemente la nucleación de dislocaciones en cobre monocristalino y niveles inferiores a 0.6 at % Ag son imperceptibles en la plasticidad del policristal. Si bien nuestros análisis se realizaron a escala nanoscópica, creemos que los resultados son aplicables a nivel macroscópico por los motivos comentados en la discusión.

En líneas más generales, el uso de simulaciones computacionales, la técnica de dinámica molecular y herramientas modernas dentro de ésta área, han permitido realizar descripciones atomísticas detalladas que hoy en día a nivel experimental son imposibles. Un ejemplo de ello es el estudio de la nucleación de la primera dislocación

en torno a un átomo de plata en un nanohilo de cobre monocristalino. Se espera que con los continuos avances computacionales y técnicas de análisis se puedan estudiar sistemas más complejos, donde se tengan granos de mayores tamaños, distintos tipos de impurezas, entre otros, para así poder entender y predecir el comportamiento tanto de los materiales nanoestructurados como ingenieriles.

6.2. Trabajo a futuro

Al estudiar el efecto de impurezas de plata en las propiedades mecánicas de nanohilos de cobre monocristalino y policristalino, nos hemos concentrado en el régimen elástico e inicio del régimen plástico. Como trabajo a futuro se espera analizar el efecto de otras impurezas en la nucleación de dislocaciones y estudiar con mayor detalle la plasticidad de los sistemas como también su fractura.

Analizar el efecto de otras impurezas en la nucleación de dislocaciones en cobre consiste en repetir el cálculo de la curva de energía de falla de apilamiento generalizada. Notemos que el método para llevar a cabo el cálculo requiere sólo de un pequeño monocristal, donde la única variable es la cantidad de impurezas en la red. Así, el método puede ser utilizado como herramienta para pronosticar el efecto de cualquier impureza en el inicio de la plasticidad de cualquier material monocristalino. La factibilidad de concretar este pronóstico depende de la disponibilidad de potenciales interatómicos que describan correctamente la interacción entre la impureza y el átomo de la matriz. Sin embargo, es posible sortear esta dificultad utilizando cálculos *Ab-Initio*.

Para estudiar en detalle el régimen plástico, se deben aplicar herramientas que den cuenta de la densidad de dislocaciones y que cuantifiquen la plasticidad generada por dislocaciones y por el deslizamiento y la rotación de granos. Stukowski [93] ha creado

una herramienta que permite identificar las dislocaciones y obtener su densidad en un material. Por su parte, Vo et al [61] ha explicado un procedimiento para cuantificar la plasticidad generada por los diferentes mecanismos en policristales. La aplicación de ambos trabajos en nuestros estudios permitiría verificar las hipótesis aquí planteadas respecto al efecto de las impurezas de plata en las propiedades mecánicas de cobre policristalino.

El estudio de la fractura del material es complejo. La temperatura afecta los mecanismos que generan la plasticidad. Puesto que la temperatura está dada por el promedio sobre las velocidades de los átomos, una variación leve de la distribución de éstas provocará un cambio en el lugar donde se inicia la plasticidad. Esto a su vez modificará la región donde ocurre la fractura. Por ende, es necesario un análisis estadístico sobre sistemas idénticos en equilibrio para estudiar la fractura del material [94]. Si bien el análisis es posible de llevar a cabo, éste posee un enorme costo computacional ya que requiere realizar el ensayo de esfuerzo y deformación, de forma completa, para múltiples sistemas.

Apéndice A

Uso del parámetro de centrosimetría

En la sección 4.3 se estudia un nanohilo de cobre monocristalino a diferentes concentraciones de impurezas de plata a temperatura 0.1 K. Para identificar las fallas de apilamiento y las dislocaciones parciales se calcula el parámetro de centrosimetría para cada átomo del sistema. Por ejemplo, en la figura A.1 se muestra la distribución del CSP del sistema Cu 0.2 at % Ag a una deformación de $\epsilon = 12\%$, es decir justo antes de la emisión de la primera dislocación parcial. En la figura, N representa el número de átomos con un cierto valor de CSP y N_T el número total de átomos del sistema. En ella, aquellos átomos con valor de CSP cercano a cero se identifican como átomos del interior del material con estructura cristalina perfecta. Los átomos cuyo valor de CSP asociado es mayor a 6.5 se identifican como átomos de la superficie del sistema.

En la figura A.2 se tiene el mismo sistema pero a una deformación de $\epsilon = 20\%$, lo cual corresponde al régimen plástico. Por ello, la fracción de átomos con estructura perfecta (CSP cercano a cero) es menor y para $3.7 \leq \text{CSP} \leq 6.5$ aproximadamente, se tiene la fracción de átomos que constituyen las dislocaciones parciales y fallas de apilamiento generadas.

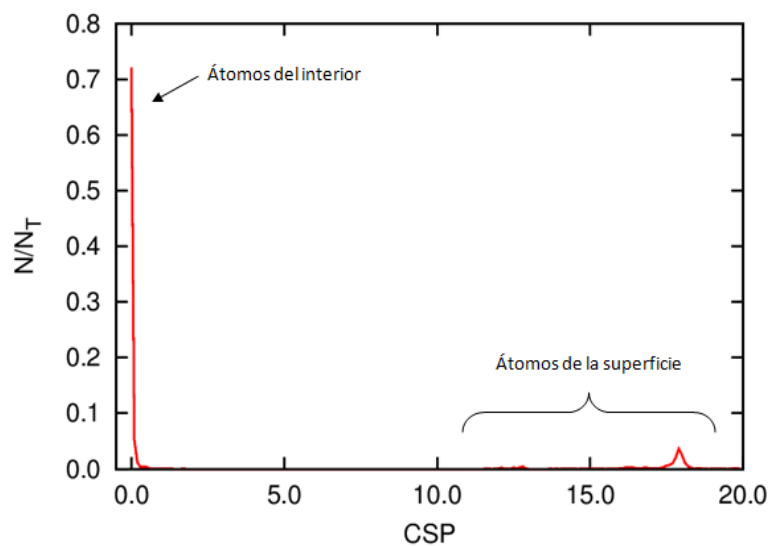


Figura A.1: Distribución del parámetro de centrosimetría en un nanohilo de cobre monocristalino con 0.2 at % Ag y $\epsilon = 12\%$. Se identifican las fracciones de átomos del interior y de la superficie.

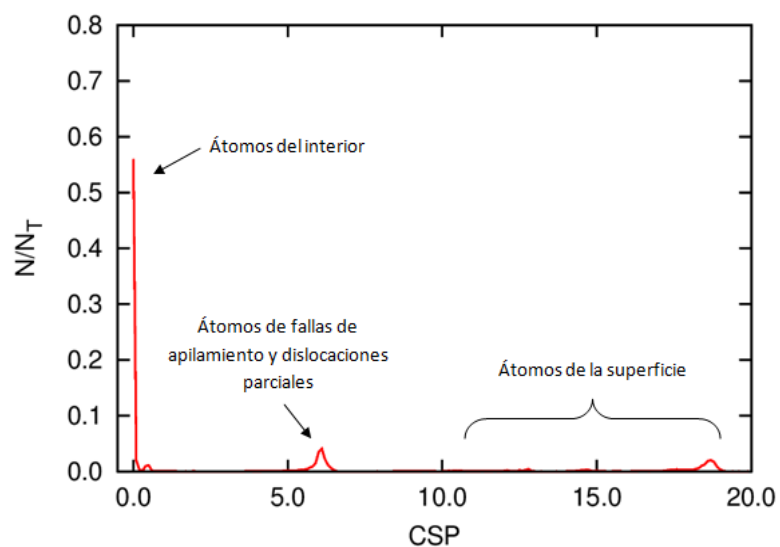


Figura A.2: Distribución del parámetro de centrosimetría en un nanohilo de cobre monocristalino con 0.2 at % Ag y $\epsilon = 20\%$. También se identifican las fracciones de átomos correspondientes a dislocaciones parciales y fallas de apilamiento.

Por su parte, en la sección 5.2 se estudian nanohilos de cobre policristalino a temperatura de 300 K. En la figura A.3 se muestra la distribución del CSP del sistema Cu 0.0 at % Ag a una deformación de $\epsilon = 0.6\%$, es decir, antes de llegar al límite elástico. En el rango de valores del CSP desde 0 a 2.5 se identifica la fracción de átomos del interior de los granos con estructura cristalina perfecta. Entre 4.0 y 6.5 se encuentra la fracción de átomos pertenecientes a fallas de apilamiento y dislocaciones parciales. Cabe destacar que apesar de estar aún en el régimen elástico el sistema, se tiene este tipo de defectos debido a la preparación del sistema, como es mencionado en la sección 5.2. Finalmente, para valores del CSP mayores a 6.5 se tienen las fracciones de átomos correspondientes a la superficie y bordes de grano.

En la figura A.4 se muestra el caso en que la deformación es $\epsilon = 10\%$, es decir, el nanohilo se encuentra en el régimen plástico. La distribución es esencialmente la misma que la presentada anteriormente, con la diferencia de que la fracción de átomos pertenecientes a dislocaciones parciales y fallas de apilamiento es mayor y la correspondiente a átomos en estructura perfecta es menor.

Se destaca que la temperatura produce vibraciones térmicas en los átomos. Esto provoca una desviación del valor del CSP con respecto al caso en que la temperatura es casi cero, como se vió en las distribuciones del CSP en los nanohilos monocristalinos.

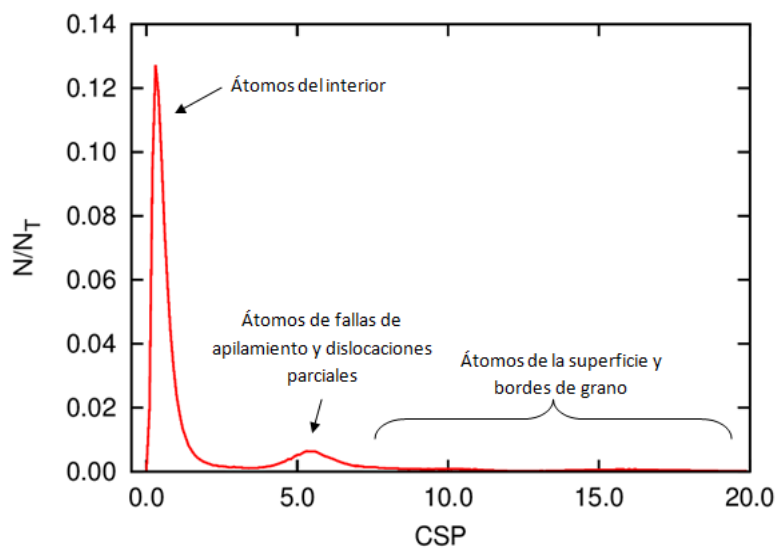


Figura A.3: Distribución del parámetro de centrosimetría en un nanohilo de cobre policristalino con 0.0 at % Ag y $\epsilon = 0.6\%$. Se identifican las fracciones de átomos del interior, superficie, bordes de grano, dislocaciones parciales y fallas de apilamiento generadas al preparar el sistema.

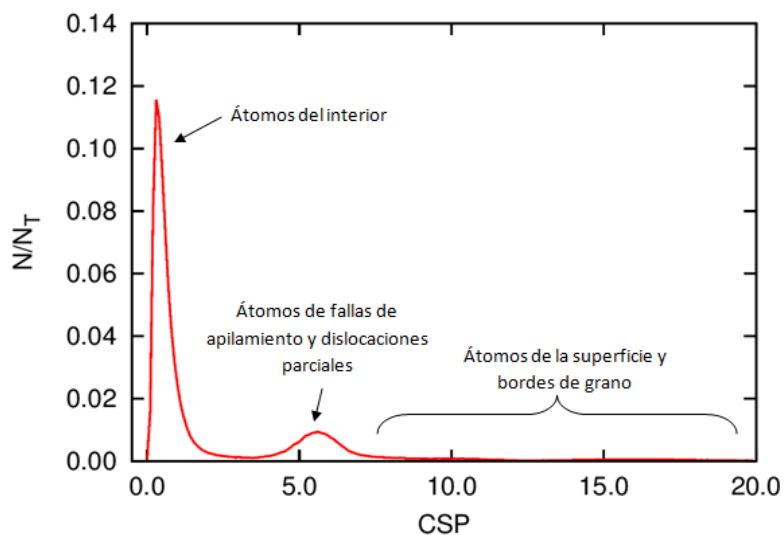


Figura A.4: Distribución del parámetro de centrosimetría en un nanohilo de cobre policristalino con 0.0 at % Ag y $\epsilon = 10\%$. La fracción de átomos pertenecientes a dislocaciones parciales y fallas de apilamiento es mayor.

Apéndice B

Propagación de dislocaciones parciales

Durante el régimen plástico del cobre se tiene la nucleación de dislocaciones parciales. A continuación se presenta la propagación de éstas de forma esquemática.

En la figura B.1 (a) se tienen dos planos (111) de cobre monocristalino. Al nuclearse la primera dislocación parcial, figura B.1 (b), se genera una falla de apilamiento (denotada como SF). Ésta se extiende al propagarse la dislocación, figura B.1 (c)-(q).

Ahora consideremos el caso en que la primera dislocación parcial queda atrapada en un cierto lugar. Si se emite una segunda dislocación parcial, figura B.2 (a), al propagarse eliminará la falla de apilamiento, figura B.2 (b)-(o). Eventualmente en un determinado momento ambas dislocaciones parciales se juntarán formando una dislocación perfecta, figura B.2 (p).

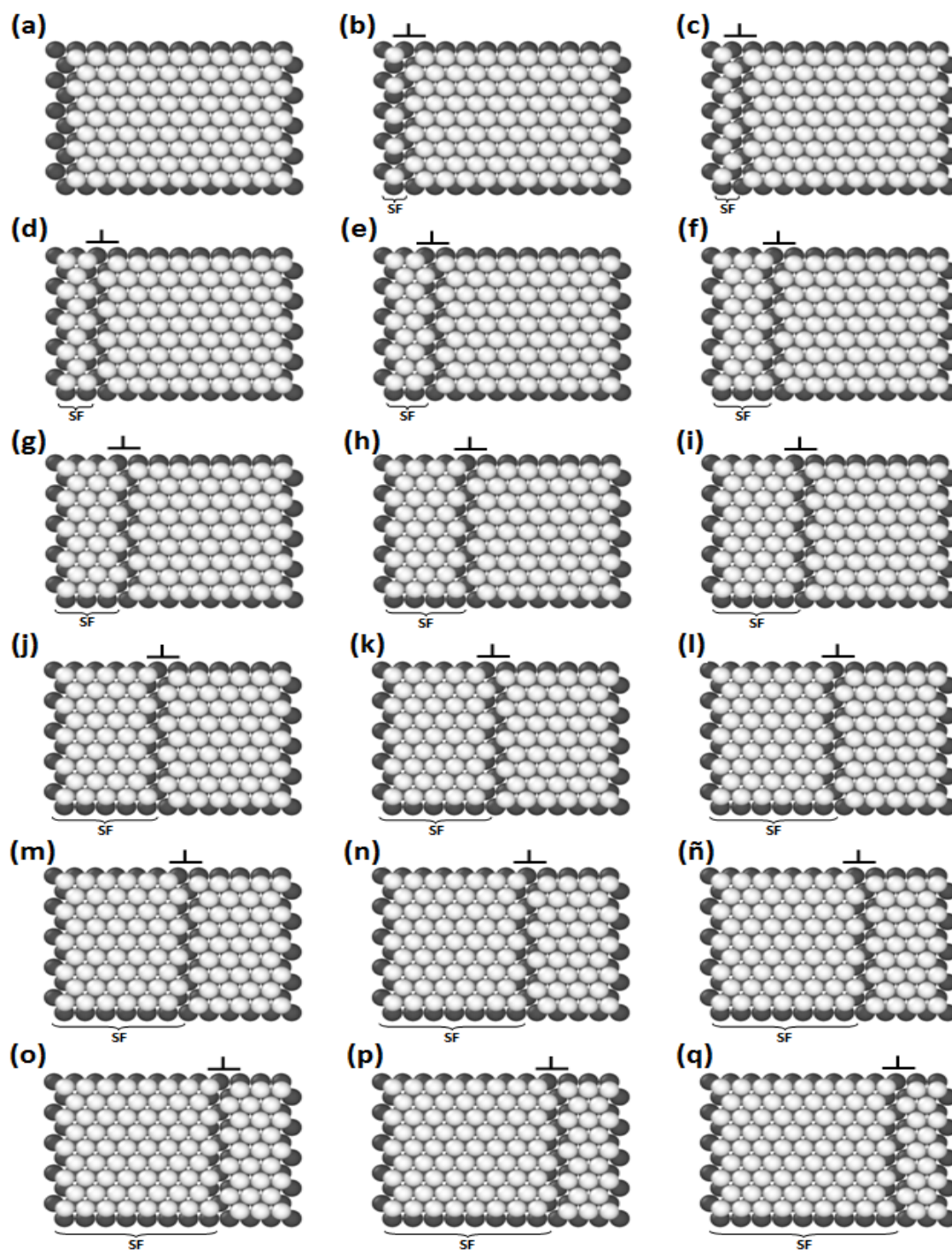


Figura B.1: (a) Dos planos (111) de cobre monocristalino. (b) Nucleación de la primera dislocación parcial. (c)-(q) Su propagación crea a su paso una falla de apilamiento.

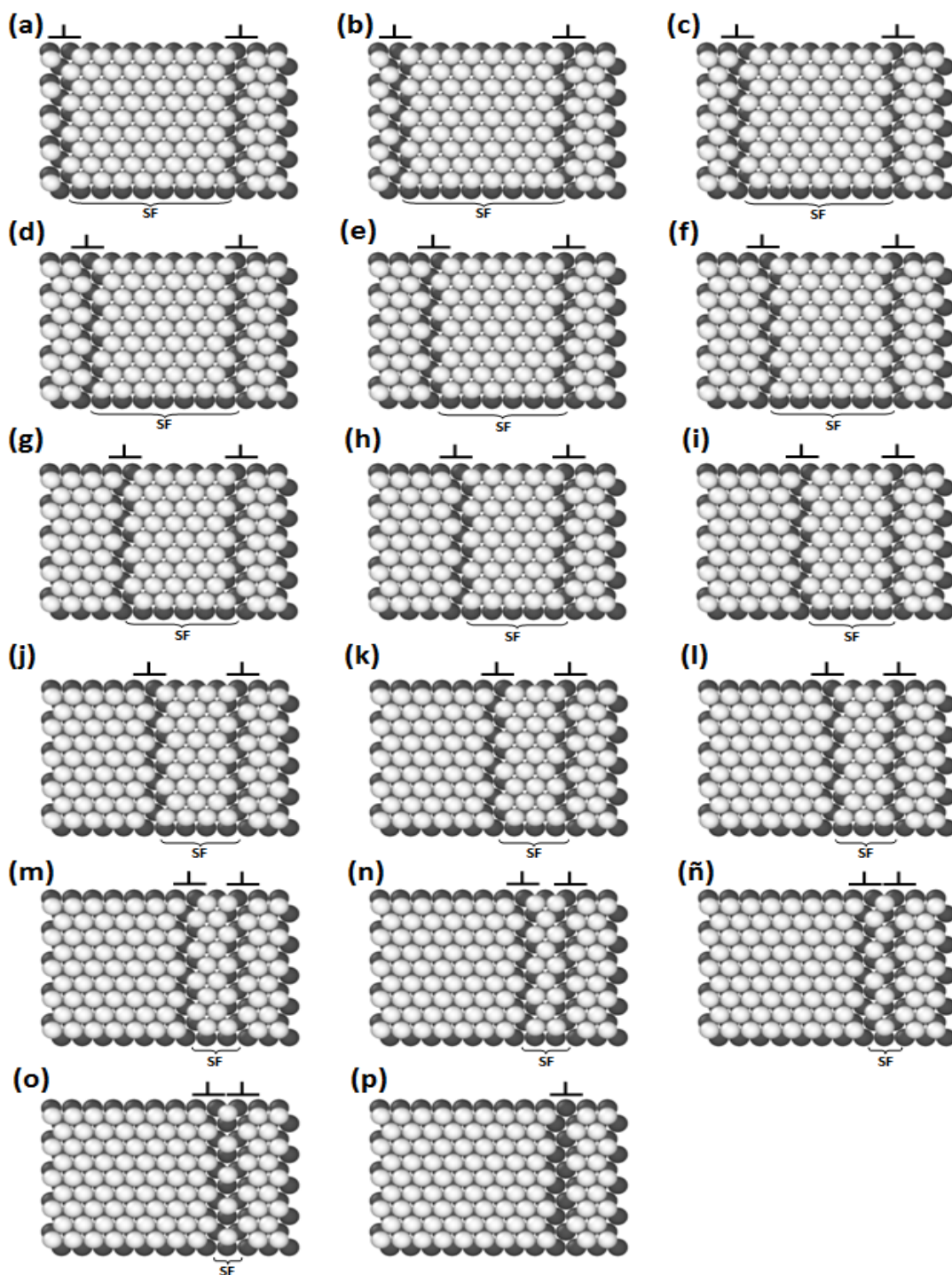


Figura B.2: (a) Nucleación de la segunda dislocación parcial. (b)-(o) Su propagación elimina la falla de apilamiento. (p) Al juntarse ambas dislocaciones se forma una dislocación perfecta.

Apéndice C

Cálculo de la curva de energía de falla de apilamiento

En la sección 4.4 se presenta el cálculo de la curva de energía de falla de apilamiento generalizada, cuya forma general se muestra en la figura C.1. A continuación se explica en detalle el método utilizado para calcularla.

Se considera un bloque de cobre monocristalino conformado por múltiples planos (111) apilados en la dirección $[\bar{1}\bar{1}1]$. Se aplican condiciones periódicas de borde en las direcciones $[\bar{1}10]$ y $[112]$. Al sistema se le deja relajar sólo en la dirección $[\bar{1}\bar{1}1]$. El sistema se muestra en la figura C.2 (a). Su energía total es guardada como E_0 . El valor $(E_0 - E_0)/A$, con A el área de la sección transversal $x - y$ del bloque, entrega el primer punto de la curva de la figura C.1, el cual evidentemente coincide con el origen. En la figura C.2 (b) se puede ver la zona de contacto entre ambos bloques.

Como segundo paso, el bloque inferior (azul) se desliza en la dirección $[112]$ con respecto al bloque superior (rojo) en una pequeña distancia utilizando estática molecular. La energía del sistema es minimizada, calculada y almacenada como E_1 . La diferencia $(E_1 - E_0)/A$ entrega el siguiente punto de la curva de la figura C.1. Este paso se repite sucesivas veces hasta completar la curva.

La importancia de este método se encuentra en que el deslizamiento entre los

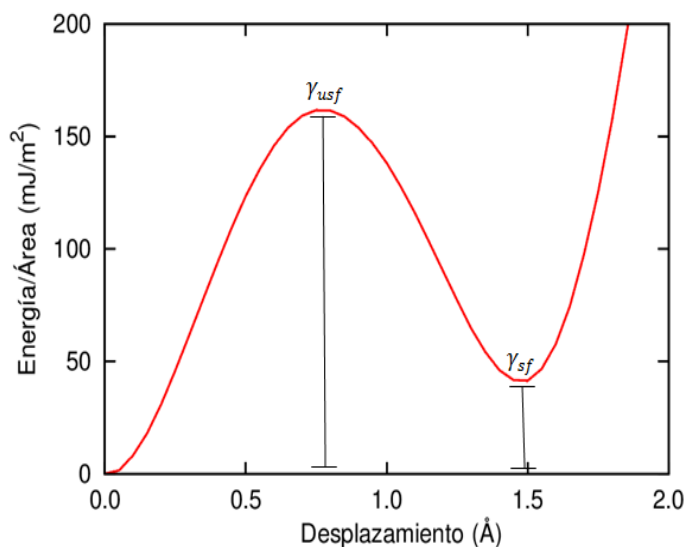


Figura C.1: Curva generalizada de energía de falla de apilamiento.

bloques azul y rojo replica la generación de una falla de apilamiento en su zona de contacto, la cual debe ser formada por el paso de una dislocación parcial durante la plasticidad de un material. Para que el defecto planar se genere, los átomos deben pasar primero la barrera energética dada por γ_{usf} , mostrada en la figura C.1. En esta simulación, ella corresponde al apilamiento de los átomos de la zona de contacto del bloque azul sobre los enlaces de los átomos del bloque rojo, como se visualiza en la figura C.3 (a). En la figura C.3 (b) se ve la zona de contacto entre ambos bloques con mayor detalle. Se destaca que la fila extra de átomos rojos en la parte superior de la figura corresponde a la fila ausente de la parte inferior, debido a las condiciones periódicas de borde.

Luego de pasar la barrera de la energía γ_{usf} , los átomos de la zona de contacto del bloque azul caen a un estado energético menor correspondiente al punto γ_{sf} de la figura C.1, cuyas disposiciones se muestran en la figura C.4 (a) y (b). Este estado corresponde a una falla de apilamiento.

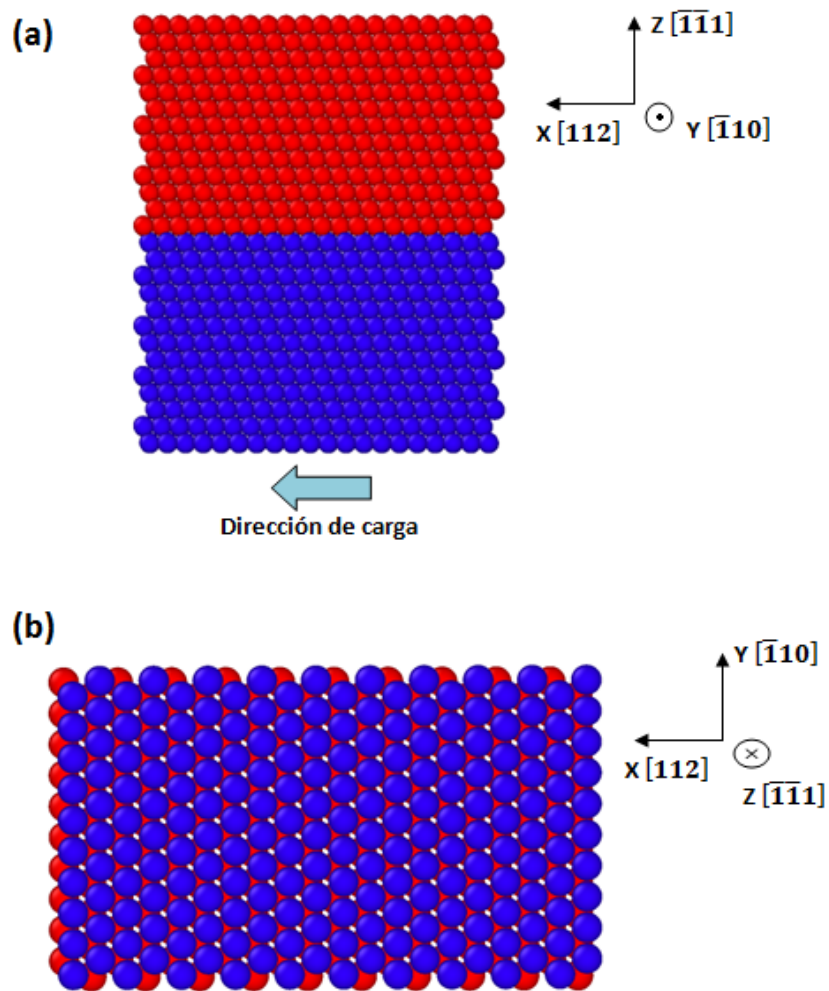


Figura C.2: (a) Sistema inicial de cobre monocristalino compuesto por la apilación de planos (111) en la dirección $[\bar{1}\bar{1}1]$. (b) Zona de contacto de los bloques azul y rojo.

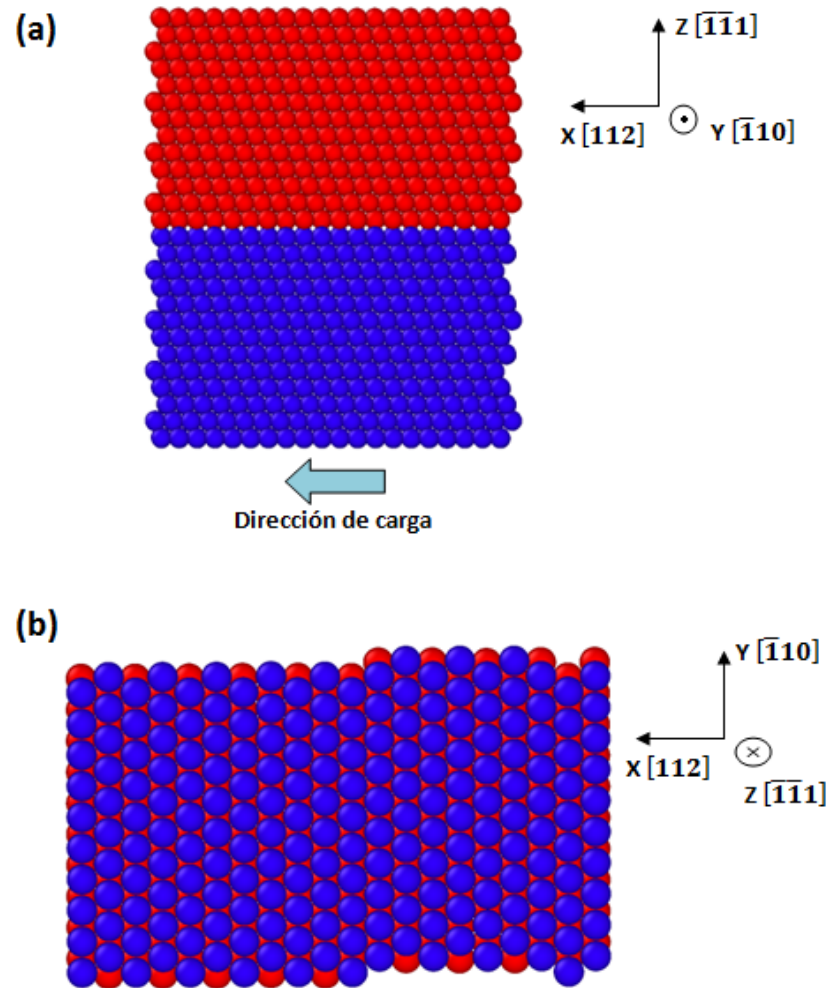


Figura C.3: (a) Disposición de los bloques azul y rojo para γ_{usf} . (b) Los átomos azules de la zona de contacto se encuentran por sobre los enlaces de los átomos rojos.

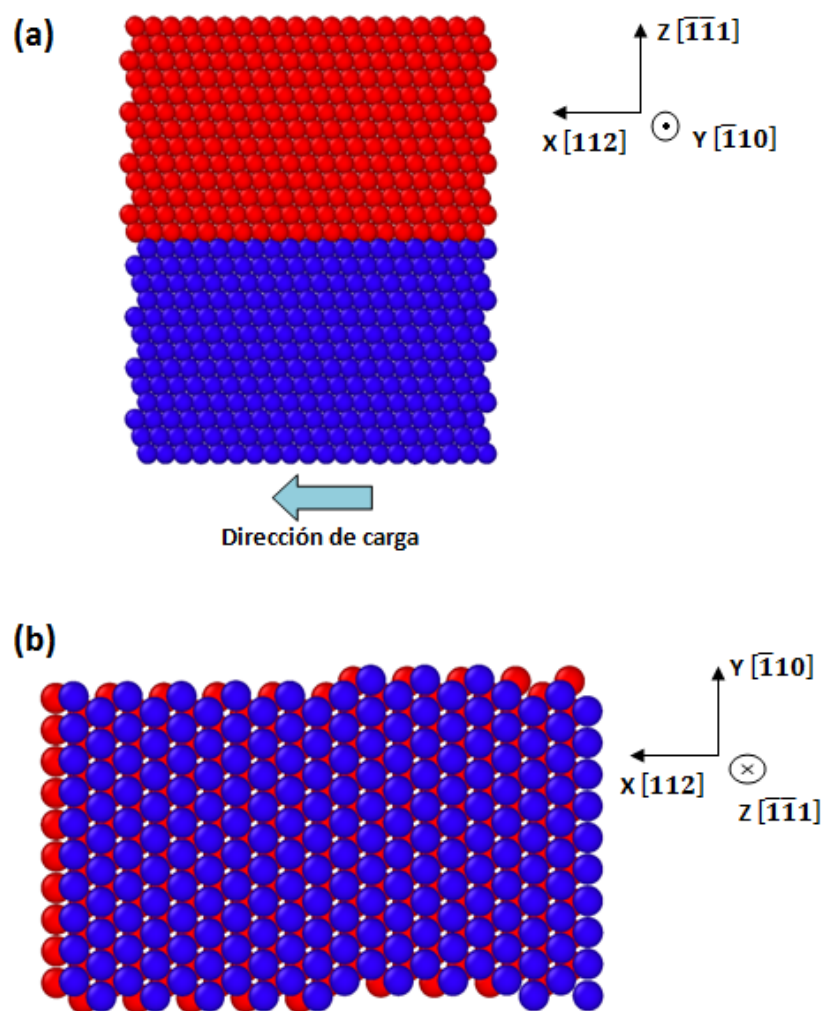


Figura C.4: (a), (b) Los átomos de la zona de contacto del bloque azul se encuentran en un estado de menor energía llamado γ_{sf} , correspondiente a una falla de apilamiento.

Referencias

- [1] J. Schiøtz y K. W. Jacobsen. 2003. *A maximum in the strength of nanocrystalline copper*. Science, 301(5638): 1357-1359.
- [2] H. Van Swygenhoven y J. R. Weertman. 2006. *Deformation in nanocrystalline metals*. Materials Today, 9(5): 24-31.
- [3] S. Traiviratana, E. M. Bringa, D. J. Benson y M. A. Meyers. 2008. *Void growth in metals: Atomistic calculations*. Acta Materialia, 56(15): 3874-3886.
- [4] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J. C. Charlier y E. Hernández. 2004. *Electronic, thermal and mechanical properties of carbon nanotubes*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 362(1823): 2065-2098.
- [5] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. Won Suk, J. R. Potts y R. S. Ruoff. 2010. *Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications*. Advanced Materials, 22(35): 3906-3924.
- [6] M. Karplus y J. A. McCammon. 2002. *Molecular dynamics simulations of biomolecules*. Nature Structural Biology 9: 646-652.
- [7] Página web. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2013/

- [8] H. Gleiter. 1989. *Nanocrystalline materials*. Progress in Materials Science, 33(4): 223-315.
- [9] M.A. Meyers, A. Mishra y D.J. Benson. 2006. *Mechanical properties of nanocrystalline materials*. Progress in Materials Science, 51(4):427-556.
- [10] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo y P. Yang. 2001. *Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers*. Science, 292(5523): 1897-1899.
- [11] V. Rodrigues y D. Ugarte. 2001. *Real-time imaging of atomistic process in one-atom-thick metal junctions*. Phys. Rev. B, 63: 073405.
- [12] X. Duan, Y. Huang, R. Agarwal y C. M. Lieber. 2003. *Single-nanowire electrically driven lasers*. Nature, 421(6920): 241-245.
- [13] A. Husain, J. Hone, H. W. Ch. Postma, X. M. H. Huang, T. Drake, M. Barbic, A. Scherer y M. L. Roukes. 2003. *Nanowire-based very-high-frequency electromechanical resonator*. Applied Physics Letters, 83(6): 1240-1242.
- [14] H. W. Ch. Postma, I. Kozinsky, A. Husain y M. L. Roukes. 2005. *Dynamic range of nanotube- and nanowire-based electromechanical systems*. Applied Physics Letters, 86(22): 223105.
- [15] H. Liu, J. Kameoka, D. A. Czaplewski y H. G. Craighead. 2004. *Polymeric nanowire chemical sensor*. Nano Letters, 4(4): 671-675.
- [16] P. Heino, H. Häkkinen y K. Kaski. 1998. *Molecular-dynamics study of copper with defects under strain*. Phys. Rev. B, 58: 641-652.

- [17] P. Heino, H. Häkkinen y K. Kaski. 1998. *Molecular-dynamics study of mechanical properties of copper*. EPL (Europhysics Letters), 41(3): 273.
- [18] T. Zhu, J. Li, K. J. Van Vliet, S. Ogata, S. Yip y S. Suresh. 2004. *Predictive modeling of nanoindentation-induced homogeneous dislocation nucleation in copper*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 52(3): 691-724.
- [19] M.A. Tschopp, D. E. Spearot y D. L. McDowell. 2007. *Atomistic simulations of homogeneous dislocation nucleation in single crystal copper*. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 15(7): 693.
- [20] K. Zhao, L. Fan y C. Chen. 2009. *Multiaxial behavior of nanoporous single crystal copper: a molecular dynamics study*. Acta Mechanica Solida Sinica, 22(6): 650-656.
- [21] K. J. Zhao, C. Q. Chen, Y. P. Shen y T.J. Lu. 2009. *Molecular dynamics study on the nano-void growth in face-centered cubic single crystal copper*. Computational Materials Science, 46(3): 749-754.
- [22] E. M. Bringa, S. Traiviratana y M. A. Meyers. 2010. *Void initiation in fcc metals: Effect of loading orientation and nanocrystalline effects*. Acta Materialia, 58(13): 4458-4477.
- [23] Y. T. Gu y H. F. Zhan. 2012. *Md investigations for mechanical properties of copper nanowires with and without surface defects*. International Journal of Computational Methods, 09(01): 1240003.
- [24] R. Schweinfest, A. Paxton y M.W. Finnis. 2004. *Bismuth embrittlement of copper is an atomic size effect*. Nature, 432: 1008-1011.

- [25] P. C. Millett, R. P. Selvam y A. Saxena. 2006. *Improving grain boundary sliding resistance with segregated dopants*. Materials Science and Engineering: A, 431(12): 92-99.
- [26] R. K Rajgarhia, D. E. Spearot y A. Saxena. 2009. *Heterogeneous dislocation nucleation in single crystal copperantimony solid-solution alloys*. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 17(5): 055001.
- [27] R. K. Rajgarhia, D. E. Spearot y A. Saxena. 2010. *Plastic deformation of nanocrystalline copper-antimony alloys*. Journal of Materials Research, 25: 411-421.
- [28] C. Kittel. 2005. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, Inc, University of California, Berkeley, eighth edition.
- [29] J. F. Shackelford. 2008. *Introduction to materials science for engineers*. Prentice Hall, seventh edition.
- [30] J. Weertman y J. R. Weertman. 1992. *Elementary dislocation theory*. Oxford University Press, first edition.
- [31] J. P. Hirth y J. Lothe. 1992. *Theory of dislocations*. Krieger Pub Co, second edition.
- [32] D. Hull y D. J. Bacon. 2011. *Introduction to dislocations*. Butterworth-Heinemann, fifth edition.
- [33] J. A Zimmerman, H. Gao y F. F. Abraham. 2000. *Generalized stacking fault energies for embedded atom fcc metals*. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 8(2): 103.

- [34] W. D. Callister y W. D. Callister Jr. 2000. *Fundamentals of materials science and engineering*. Wiley, fifth edition.
- [35] G. Tréglia, B. Legrand, J. Eugène, B. Aufray y F. Cabané. 1991. *Surface segregation near the temperature of bulk phase separation: Incomplete wetting in cu(ag) alloys*. Phys. Rev. B, 44: 5842-5854.
- [36] M. Menyhard, M. Yan y V. Vitek. 1994. *Atomistic vs phenomenological approaches to grain boundary segregation: Computer modeling of cu-ag alloys*. Acta Metallurgica et Materialia, 42(8): 2783-2796.
- [37] J. Creuze, F. Berthier, R. Tétot y B. Legrand. 2000. *Intergranular segregation and ordering effect: A mixed monte carlo mean-field approach*. Phys. Rev. B, 62: 2813-2824.
- [38] P. R. Subramanian y J. H. Perepezko. 1993. *The ag-cu (silver-copper) system*. Journal of Phase Equilibria, 14(1): 62-75.
- [39] T. J. R. Hughes. 1987. *The finite element method*. Prentice-Hall, first edition.
- [40] W. J. Hehre. 1976. *Ab initio molecular orbital theory*. Accounts of Chemical Research, 9(11): 399-406.
- [41] D. Marx y J. Hutter. 2009. *Ab initio molecular dynamics: Basic theory and advanced methods*. Cambridge University Press, first edition.
- [42] B. J. Alder y T. E. Wainwright. 1959. *Studies in molecular dynamics. i. general method*. The Journal of Chemical Physics, 31(2): 459-466.
- [43] A. Rahman. 1964. *Correlations in the motion of atoms in liquid argon*. Phys. Rev., 136: A405-A411.

- [44] D. E. Rappaport. 1996. *The art of molecular dynamics simulation*. Cambridge Univ. Press, Cambridge.
- [45] A. Leach. 2001. *Molecular modelling: Principles and applications*. Prentice Hall, second edition.
- [46] S. Plimpton. 1995. *Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics*. Journal of Computational Physics, 117(1): 1-19.
- [47] A. Stukowski. 2010. *Visualization and analysis of atomistic simulation data with ovito the open visualization tool*. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 18(1): 015012.
- [48] K. Binder. 1986. *Montecarlo method in statistical physics*. Springer, Berlin.
- [49] C. L. Kelchner, S. J. Plimpton y J. C. Hamilton. 1998. *Dislocation nucleation and defect structure during surface indentation*. Phys. Rev. B, 58: 11085-11088.
- [50] A. Latapie y D. Farkas. 2003. *Effect of grain size on the elastic properties of nanocrystalline -iron*. Scripta Materialia, 48(5): 611-615.
- [51] G. Gutiérrez. 2001. *Elementos de simulación computacional*. Ver página web <http://www.gnm.cl/gonzalo/?n=Docencia.Material>.
- [52] L. Verlet. 1967. *Computer 'experiments' on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules*. Physical Review, 165: 201-214.
- [53] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens y K. R. Wilson. 1982. *A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters*. The Journal of Chemical Physics, 76(1): 637-649.

- [54] M. S. Daw y M. I. Baskes. 1984. *Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals*. Phys. Rev. B, 29: 6443-6453.
- [55] V. Vitek. 1996. *Pair potentials in atomistic computer simulations*. MRS Bulletin, 21: 20.
- [56] G. Ziegenhain, A. Hartmaier y H. M. Urbassek. 2009. *Pair vs many-body potentials: Influence on elastic and plastic behavior in nanoindentation of fcc metals*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 57(9): 1514-1526.
- [57] P. L. Williams, Y. Mishin y J. C. Hamilton. 2006. *An embedded-atom potential for the CuAg system*. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 14(5): 817.
- [58] Y. Mishin, M. J. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos, A. F. Voter y J. D. Kress. 2001. *Structural stability and lattice defects in copper: Ab initio, tight-binding, and embedded-atom calculations*. Phys. Rev. B, 63: 224106.
- [59] H. Liang, M. Upmanyu y H. Huang. 2005. *Size-dependent elasticity of nanowires: Nonlinear effects*. Phys. Rev. B, 71: 241403.
- [60] S. Traiviratana, E. M. Bringa, D. J. Benson y M. A. Meyers. 2007. *Void growth in single and bicrystalline metals: Atomistic calculations*. AIP Conference Proceedings, 955(1): 343-346.
- [61] N. Q. Vo, R. S. Averback, P. Bellon, S. Odunuga y A. Caro. 2008. *Quantitative description of plastic deformation in nanocrystalline cu: Dislocation glide versus grain boundary sliding*. Physical Review B, 77(13): 134108.

- [62] A. Higginbotham, E. M. Bringa, J. Marian, N. Park, M. Suggit y J. S. Wark. 2011. *Simulations of copper single crystals subjected to rapid shear*. Journal of Applied Physics, 109(6): 063530.
- [63] L. V. Woodcock. 1971. *Isothermal molecular dynamics calculations for liquid salts*. Chemical Physics Letters, 10(3): 257-261.
- [64] P. Langevin. 1908. *Sur la thorie du mouvement brownien*. Comptes-Rendus de l'Academie des Sciences, 146: 530-532.
- [65] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. Van Gunsteren, A. DiNola y J. R. Haak. 1984. *Molecular dynamics with coupling to an external bath*. The Journal of Chemical Physics, 81(8): 3684-3690.
- [66] S. Nosé. 1984. *A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble*. Molecular Physics, 52(2): 255-268.
- [67] W. G. Hoover. 1985. *Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions*. Phys. Rev. A, 31: 1695-1697.
- [68] E. B. Tadmor y R. E. Miller. 2012. *Modeling materials: Continuum, atomistic and multiscale techniques*. Cambridge University Press, first edition.
- [69] J. D. Honeycutt y H. C. Andersen. 1987. *Molecular dynamics study of melting and freezing of small lennard-jones clusters*. The Journal of Physical Chemistry, 91(19): 4950-4963.
- [70] D. Faken y H. Jónsson. 1994. *Systematic analysis of local atomic structure combined with 3d computer graphics*. Computational Materials Science, 2(2): 279-286.

- [71] H. Tsuzuki, P. S. Branicio y J. P. Rino. 2007. *Structural characterization of deformed crystals by analysis of common atomic neighborhood*. Computer Physics Communications, 177(6): 518-523.
- [72] C. Loyola. 2010. *Estudio atómico de materiales nanoestructurados mediante Simulación Computacional*. Tesis Doctoral. Universidad de Chile.
- [73] D. R. Askeland, P. P. Fulay y W. J. Wright. 2010. *The science and engineering of materials*. Cengage Learning, sixth edition.
- [74] Y. G. Zheng, H. W. Zhang, Z. Chen, C. Lu y Y.-W. Mai. 2009. *Roles of grain boundary and dislocations at different deformation stages of nanocrystalline copper under tension*. Physics Letters A, 373(5): 570-574.
- [75] Y. Gao, H. Wang, J. Zhao, C. Sun y F. Wang. 2011. *Anisotropic and temperature effects on mechanical properties of copper nanowires under tensile loading*. Computational Materials Science, 50(10): 3032-3037.
- [76] L. M. Shen. 2012. *Combined grain size, strain rate and loading condition effects on mechanical behavior of nanocrystalline cu under high strain rates*. Acta Mechanica Sinica, 28(4): 1125-1132.
- [77] T. Z. Blazynski. 1987. *Materials at high strain rates*. Springer, first edition.
- [78] Y. M. Wang, K. Wang, D. Pan, K. Lu, K. J. Hemker y E. Ma. 2003. *Microsample tensile testing of nanocrystalline copper*. Scripta Materialia, 48(12): 1581-1586.
- [79] H. Ikeda, Y. Qi, T. Çagin, K. Samwer, W. L. Johnson y W. A. Goddard. 1999. *Strain rate induced amorphization in metallic nanowires*. Phys. Rev. Lett., 82: 2900-2903.

- [80] H. S. Park y J. A. Zimmerman. 2005. *Modeling inelasticity and failure in gold nanowires*. Phys. Rev. B, 72: 054106.
- [81] H. F. Zhan, Y. T. Gu, C. Yan, X. Q. Feng y P. K. D. V. Yarlagadda. 2011. *Numerical exploration of plastic deformation mechanisms of copper nanowires with surface defects*. Computational Materials Science, 50(12): 3425-3430.
- [82] G. Z. Voronoi. 1908. *Nouvelles applications des paramtres continus la thorie des formes quadratiques*. Journal fr die reine und angewandte Mathematik, 134: 198-287.
- [83] D. Farkas, E. Bringa y A. Caro. 2007. *Annealing twins in nanocrystalline fcc metals: A molecular dynamics simulation*. Phys. Rev. B, 75: 184111.
- [84] S. Kumar, S. Kurtz, J. Banavar y M. G. Sharma. 1992. *Properties of a three-dimensional poisson-voronoi tessellation: A monte carlo study*. Journal of Statistical Physics, 67(3-4): 523-551.
- [85] N. Q. Vo, R. S. Averback, P. Bellon y A. Caro. 2009. *Yield strength in nanocrystalline cu during high strain rate deformation*. Scripta Materialia, 61(1): 76-79.
- [86] T. Schneider y E. Stoll. 1978. *Molecular-dynamics study of a three-dimensional one-component model for distortive phase transitions*. Phys. Rev. B, 17: 1302-1322.
- [87] H. S. Kim y M. B. Bush. 1999. *The effects of grain size and porosity on the elastic modulus of nanocrystalline materials*. Nanostructured Materials, 11(3): 361-367.

- [88] G. F. Wang, X. Q. Feng, S. W. Yu y C. W. Nan. 2003. *Interface effects on effective elastic moduli of nanocrystalline materials*. Materials Science and Engineering: A, 363(12): 1-8.
- [89] G. J. J. Gao, Y. J. Wang y S. Ogata. 2013. *Studying the elastic properties of nanocrystalline copper using a model of randomly packed uniform grains*. Computational Materials Science, 79(0): 56-62.
- [90] M. F. Ashby y D. R. H. Jones. 2005. *Engineering Materials 1..* Elsevier Butterworth-Heinemann, third edition.
- [91] M. Y. Gutkin y I. A. Ovid'ko. 2005. *Grain boundary migration as rotational deformation mode in nanocrystalline materials*. Applied Physics Letters, 87(25): 251916.
- [92] Y. Qi y P. E. Krajewski. 2007. *Molecular dynamics simulations of grain boundary sliding: The effect of stress and boundary misorientation*. Acta Materialia, 55(5): 1555-1563.
- [93] A. Stukowski y K. Albe. 2010. *Extracting dislocations and non-dislocation crystal defects from atomistic simulation data*. Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., 18: 085001.
- [94] F. Wang, W. Sun, Y. Gao, Y. Liu, J. Zhao y C. Sun. 2013. *Investigation on the most probable breaking behaviors of copper nanowires with the dependence of temperature*. Computational Materials Science, 67: 182-187.