

CÁLCULOS AB-INITIO DE PARÁMETROS ENERGÉTICOS INVOLUCRADOS EN EL MODELADO TERMODINÁMICO DEL SISTEMA CU-IN-SN UTILIZANDO MODELOS TERMODINÁMICOS CON SUBREDES

S. Ramos de Debiaggi^(1,2), G. F. Cabeza^(2,3) y A. Fernández Guillermet^(2,4)

(1) Dpto. de Física, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, ARGENTINA.

(2) CONICET, ARGENTINA

(3) Dpto. de Física, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, ARGENTINA.

(4) Unidad de Actividad de Física, Física de Metales, Centro Atómico Bariloche, S. C. de Bariloche, ARGENTINA

E-mail (autor de contacto): ramos@uncoma.edu.ar

RESUMEN

La aleación eutéctica In48%-Sn es de interés como material de soldadura en uniones por difusión libres de Pb. Al combinarse con Cu, material de contacto en dispositivos electrónicos, se forman en la zona de unión varias fases intermetálicas (FIs) con altos puntos de fusión, que otorgan estabilidad térmica a la soldadura. En principio, la estabilidad de las FIs que aparecen en la soldadura podría describirse usando modelos para la energía de Gibbs. Con ese objetivo, algunas de las FIs de dicho sistema se han tratado previamente en el marco del denominado "compound energy formalism" (CEF). Esto implica que ciertas FIs del sistema Cu-In-Sn se tratan con modelos del tipo $(Cu)_a(In,Sn)_b$, mientras que otras FIs que exhiben no-estequiometría en los binarios Cu-In y Cu-Sn se tratan con modelos del tipo $(Cu)_a(In,Sn)_b(In)_c$ o $(Cu)_a(In,Sn)_b(Sn)_c$, respectivamente. El objetivo de este trabajo es aplicar cálculos ab-initio para determinar los parámetros energéticos involucrados en la aplicación del CEF a varias FIs del sistema Cu-In-Sn. Una metodología de cálculo basada en la teoría de la funcional densidad y ondas planas, e implementada en el código Vasp, se utiliza para obtener energías de formación de las FIs. Así se estudian en forma ab-initio los compuestos extremos ("end-members") involucrados en el tratamiento CEF de las FIs ternarias generadas al agregar Sn a las binarias δ -Cu₇In₃ (aP40), η -Cu₂In (hP6), y al agregar In a la η -Cu₆Sn₅ (mC44). Con excepción de los compuestos CuSn (hp4) y η -Cu₆Sn₅, los resultados obtenidos indican que las FIs δ -Cu₇In₃ e ideales η -Cu₂In y η -Cu₂Sn son termodinámicamente inestables a 0°K respecto de los elementos. Para las fases estables los parámetros de celda teóricos concuerdan muy bien con los datos experimentales. El estudio incluye una comparación crítica de las energías de formación ab-initio para los compuestos del CEF con las obtenidas previamente en análisis fenomenológicos del tipo CALPHAD en este sistema. Finalmente se discute la posibilidad de combinar las aproximaciones CALPHAD y ab-initio para establecer la energética de compuestos que por ser en muchos casos metaestables o hipotéticos no son conocidos a partir de experimentos.

Tópico 2: Materiales Metálicos

Palabras clave: Aleaciones de Cu-In y Cu-Sn, cálculos ab-initio, soldaduras por difusión libres de Pb.

1. INTRODUCCIÓN

Las nuevas regulaciones que exigen la eliminación del uso de Pb en las tecnologías de unión para dispositivos electrónicos, como, por ejemplo, en la unión por transición líquida de fases, han despertado un considerable interés en la estabilidad de fases en aleaciones con bajo punto de fusión e intermetálicos muy estables. En particular, se ha prestado atención a la formación de fases intermetálicas (FIs) del sistema Cu-In-Sn que se forman en la zona de unión entre la aleación eutéctica In 48%-Sn y el Cu (ver Ref. [1] y bibliografía citada allí) Frente a la carencia de información experimental detallada sobre la estabilidad de las FIs en dicho sistema, se ha planteado la posibilidad de combinar las mediciones disponibles con modelos termodinámicos para la energía de

Gibbs (G_m) de las fases binarias y ternarias, y utilizar los métodos de extrapolación desarrollados en la práctica del cálculo de diagramas de fases, o “método CALPHAD” (por “Calculation of Phase Diagrams”) [2] para predecir los equilibrios de fases en el sistema ternario, partiendo de las funciones G_m de los subsistemas binarios. En los sistemas Cu-In y Cu-Sn existen FIs estables en intervalos más o menos amplios de composición y temperatura, las cuales pueden extenderse al campo ternario incorporando sustitucionalmente cantidades variables del tercer elemento [3]. Este tipo de problema se ha tratado previamente adoptando el denominado Compound Energy Formalism (CEF) [4], que se basa en distinguir en cada fase los sitios cristalográficamente equivalentes donde ocurre la mezcla de los diversos átomos involucrados, y definir sobre esta base las denominadas “subredes” que permiten calcular la entropía configuracional de la fase. En particular, para una fase ternaria constituida, por ejemplo, por dos subredes en una de las cuales se ubican los átomos de Cu y en la otra se mezclan los de In y Sn, el CEF partiría de un esquema de la forma $(Cu)_a(In,Sn)_b$ donde los paréntesis agrupan los elementos en cada subred y los subíndices a y b indican el número de sitios cristalográficamente equivalentes de cada una. En la formulación del CEF de la función G_m para dicha fase ternaria aparecerían como referencia las ${}^{\circ}G_m$ de los compuestos cuya fórmula se genera al suponer sucesivamente a cada una de las subredes totalmente ocupada por cada uno de los elementos que la componen. Así, continuando con el ejemplo planteado, el modelo para G_m involucraría los denominados “compuestos extremos” (“end-members”) $(Cu)_a(In)_b$ y $(Cu)_a(Sn)_b$, cuyas energías de Gibbs suelen representarse en la forma ${}^{\circ}G_{Cu:In}$ y ${}^{\circ}G_{Cu:Sn}$, respectivamente. El desafío que plantea la aplicación sistemática del CEF a las FIs del sistema Cu-In-Sn es, en consecuencia, determinar los parámetros del tipo ${}^{\circ}G_{i,j}$, donde ($i,j = Cu, In, Sn$). Usualmente, los parámetros ${}^{\circ}G_{i,j}$ suelen evaluarse como parte de un proceso iterativo de análisis y síntesis de la información experimental [5]. En tales procesos, las cantidades a determinar son tratadas como parámetros ajustables, que se evalúan minimizando iterativamente la suma de los cuadrados de las diferencias entre el valor experimental de cada propiedad medida y el valor calculado utilizando el CEF. Sin embargo, cuando la información experimental disponible no alcanza para evaluar con precisión estos parámetros – como ocurre en el caso de las FIs del sistema Cu-In-Sn - se plantea la necesidad de recurrir a métodos predictivos aplicables a propiedades termodinámicas de compuestos del tipo $(i)_a(j)_b$ (con $i,j = Cu, In, Sn$) que son estables, metaestables o hipotéticos. El propósito general del presente estudio es explorar la posibilidad de utilizar métodos *ab-initio* para determinar la energía de formación ($\Delta^{\circ}E_{i,j}$) de algunas de las FIs involucradas en el proceso de soldadura de Cu mediante la aleación eutéctica In48% at.-Sn. A tal fin, se estudian *ab-initio* los “compuestos extremos” involucrados en una aplicación básica del CEF a las FIs del sistema Cu-In-Sn.

2. FASES, ESTRUCTURAS Y MODELOS DE SUBREDES

En la Fig.1 se presentan las estructuras de las FIs estudiadas en este trabajo, a saber: i) δ -Cu₇In₃ (aP40) y η -Cu₂In (hP6), la primera fase es estable y la segunda es una estructura ideal emparentada a la superestructura de equilibrio detectada en el campo de estabilidad de las fases η del subsistema Cu-In; y, ii) LT- η (Cu₆Sn₅) (mC44), que corresponde a una fase estable a bajas temperaturas (LT) en el subsistema Cu-Sn. A continuación se motiva la elección de estas estructuras y se describen los “compuestos extremos” involucrados en un tratamiento con el CEF del sistema ternario Cu-In-Sn basado en adoptar: a) dichas estructuras y estequiometrías; y, b) como primera aproximación, un esquema básico con dos subredes de la forma general $(Cu)_a(In,Sn)_b$.



Figura 1. Estructuras cristalinas de las FIs estudiadas: a) δ -Cu₇In₃, b) η -Cu₂In y c) η -Cu₆Sn₅.
En negro átomos de Cu, en gris átomos de In o Sn.

2.1 Las estructuras ideales del tipo B8

Los diagramas de fases de los subsistemas binarios Cu-In y Cu-Sn presentan una fase común η ($\text{Cu}_2\text{In}/\text{Cu}_6\text{Sn}_5$) basada en estructuras B8 del tipo InNi_2 (hP6)/NiAs (hP4). Tales estructuras son comunes a un gran número de compuestos intermetálicos formados entre metales de transición (T) y elementos (B) de los grupos III-VI de la tabla periódica. La estructura básica B8 (P63/mmc) consiste en una red hexagonal compacta [posición de Wyckoff 2(c)] del grupo del elemento principal (B) comprimido a lo largo de c , con los intersticios octaédricos [2(a)] ocupados por el metal de transición (T). Existen dos subclases de estructuras tipo B8: B81 y B82. En la subclase B81 (NiAs) los intersticios 2(d) están vacíos, mientras que en la B82 (Ni_2In) están completamente ocupados. En la variante con la máxima proporción disponible de átomos (T) se llenan también los intersticios trigonales bipiramidales [sitios 2(d)]. Las estructuras de equilibrio correspondientes al campo η del sistema Cu-In no se conocen en detalle, aunque se acepta que dicho campo está integrado por al menos dos fases: una de altas temperaturas (HT- η) y otra de bajas temperaturas (LT- η), con una temperatura de transición que se encuentra entre 310° y 389°C, según la composición de la muestra [6]. La estructura HT- η corresponde a una red tipo hP6 con una ocupación parcial aleatoria de los sitios de Cu con simetría (2d). La estructura HT- η involucraría superestructuras moduladas basadas en la red Ni_2In con distribución ordenada de vacancias en sitios (2d) [7,8]. En el sistema Cu-In las fases η se detectan en una región del diagrama de fases que varía entre 33 y 38 %at. de In, y se extiende hasta 667 °C. En el diagrama de fases ternario Cu-In-Sn, la fase η presentaría una región continua de estabilidad a temperaturas por debajo de los 400 °C. Como primer paso hacia el modelado de la fase η en el sistema Cu-In-Sn, en este trabajo se calculan *ab-initio* las propiedades estructurales y termodinámicas de los “compuestos extremos” involucrados en una aplicación del CEF en la cual la fase η ternaria se modelaría: i) partiendo de las estructuras ideales binarias B81 (NiAs) y B82 (Ni_2In); y, ii) describiendo la incorporación del tercer elemento mediante los esquemas de subredes $(\text{Cu})_1(\text{In},\text{Sn})_1$ y $(\text{Cu})_2(\text{In},\text{Sn})_1$, respectivamente. Como ya se indicó, la aplicación del CEF a estos esquemas de subredes involucra, respectivamente, dos “compuestos extremos” con la estructura B81: $(\text{Cu})_1(\text{In})_1$ y $(\text{Cu})_1(\text{Sn})_1$ y otros dos con la estructura B82: $(\text{Cu})_2(\text{In})_1$ y $(\text{Cu})_2(\text{Sn})_1$.

2.2 Las fases η en el sistema Cu-Sn

En el sistema Cu-Sn las fases HT- η , estable a temperaturas superiores a 227 °C, y la LT- η , presentan simetría monoclinica, con superestructuras nuevas asociadas al grupo de estructuras NiAs- Ni_2In [9]. Comparando el diagrama de equilibrio T vs. at.%Sn con el diagrama T vs. at.%In, se nota que el intervalo de composiciones en el que se ubica el campo η en el primero se encuentra desplazado hacia mayores contenidos del aleante. Dichas fases suelen describirse mediante las estructuras HT- η (Cu_5Sn_4) y LT- η (Cu_6Sn_5). Como una primera aproximación al modelado de las fases η basadas en tales estructuras del sistema Cu-Sn, en este trabajo: i) se adaptará LT- η (Cu_6Sn_5)(mC44) como estructura binaria básica; y, ii) se estudiarán los “compuestos extremos” involucrados en un tratamiento CEF de la fase η ternaria basado en el esquema de subredes $(\text{Cu})_6(\text{In},\text{Sn})_5$. Específicamente, se estudiarán *ab-initio* los compuestos (mC44) con fórmulas $(\text{Cu})_6(\text{In})_5$ y $(\text{Cu})_6(\text{Sn})_5$, utilizando como valores iniciales en el cálculo los parámetros de celda experimentales [10] $a = 11.036 \text{ \AA}$, $b = 7.288 \text{ \AA}$, $c = 9.841 \text{ \AA}$, y $\beta = 82.82^\circ$.

2.3 La fase δ

Finalmente, en este trabajo se estudia la fase δ - Cu_7In_3 (aP40) estable en el sistema Cu-In, que posee estructura triclinica con simetría espacial $\text{P}\bar{1}$, y una celda compuesta por 40 átomos (28 de Cu y 12 de In). El modelado de esta fase en el sistema Cu-In-Sn basado en el esquema básico de subredes $(\text{Cu})_7(\text{In},\text{Sn})_3$ involucraría los “compuestos extremos” (aP40) con fórmulas $(\text{Cu})_7(\text{In})_3$ y $(\text{Cu})_7(\text{Sn})_3$. En este trabajo se estudian *ab-initio* las propiedades de los mismos, adoptando como valores iniciales en el cálculo los parámetros de celda experimentales [10] $a = 10.071 \text{ \AA}$, $b = 9.126 \text{ \AA}$, $c = 6.724 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.22^\circ$, $\beta = 82.82^\circ$ y $\gamma = 106.81^\circ$.

3. CÁLCULOS AB-INITIO

Los cálculos de energía total fueron realizados utilizando el método de ondas planas proyectadas aumentadas (PAW) [11] implementado en el código Vasp [12]. Adoptamos la aproximación de gradientes conjugados para la

energía de correlación e intercambio debida a Perdew y Wang (GGA-PW91) [13]. La energía cinética de corte para la expansión de ondas planas fue de 314 eV. Para los PAWs consideramos 11 electrones de valencia para el Cu ($3d^{10}4s^1$), 3 para In ($5s^2p^1$) y 4 para Sn ($5s^2p^2$). Para la representación de los puntos k utilizamos las mallas de Monkhorst-Pack [14] y la técnica de Methfessel-Paxton [15] con un factor de mezcla para los estados electrónicos de 0.1. La dimensión de las mallas de puntos k consideradas fue verificada de tal manera que la precisión en el cálculo de la energía fuera superior a 1 meV/átomo. Específicamente se consideraron mallas de $5 \times 5 \times 7$ para Cu_7X_3 , $5 \times 7 \times 5$ para Cu_6X_5 , $17 \times 17 \times 13$ para las fases ideales $\text{B8}_2\text{-Cu}_2\text{X}$ y $\text{B8}_1\text{-CuX}$ y $19 \times 19 \times 11$ para la fase $\text{B8}_2\text{-CuX}_2$. Dependiendo de la estructura esto implicó hasta 286 puntos k en la zona irreducible de Brillouin. El criterio de autoconsistencia para la energía total fue de 0.1 meV. Las estructuras fueron optimizadas con respecto a los parámetros de celda y los grados de libertad internos, compatibles con la simetría de la estructura cristalina, hasta que las fuerzas fueran inferiores a 5 meV/átomo y las variaciones de energía con respecto a los grados de libertad estructurales inferiores a 1 meV/átomo. A partir de las energías totales de los compuestos y de los elementos Cu, In y Sn se obtuvieron los valores de $\Delta^{\circ}E_{i;j}$ por átomo de cada fase.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Elementos

En la Tabla 1 se resumen los resultados *ab-initio* obtenidos en la aproximación GGA para los elementos Cu, In y Sn en sus estructuras de equilibrio. Se presentan los parámetros de celda y volúmenes de equilibrio. Para Cu e In los parámetros de celda calculados concuerdan muy bien con los resultados experimentales (una diferencia inferior al 2%) y también con los resultados de cálculos *ab-initio* con el método FP-LAPW (código Wien2k) [16] y con los de Ghosh *et al.* [17] para Cu utilizando pseudopotenciales ultra blandos (US-PP) (código Vasp). En el caso del Sn se calcularon *ab-initio* dos fases, la estructura cF8 (diamante) y la tI4, correspondientes a las dos estructuras de menor energía y con energías muy próximas entre sí. Los presentes resultados PAW-GGA predicen que la fase de equilibrio es la cF8, en acuerdo con lo observado. La fase cF8 resulta ser 4.32 kJ/mol más estable que la tI4. El parámetro de celda calculado difiere del experimental en un 2.6%.

Tabla 1. Parámetros de celda (en Å) y volúmenes de equilibrio (V_0) (en Å³/átomo) calculados *ab-initio* para Cu, In y Sn a 0 K.

Elemento	Grupo espacial	V_0	Parámetros de celda	
			Calculados	Experimentales
Cu-fcc	Fm3m	12.020	3.636	3.596^c
		(12.093)	3.644) ^a	
		(11.932)	3.627) ^b	
In-tI2		27.512	a= 3.305, c= 5.036	$(3.245, 4.942)^e$
		(27.553)	3.259, 5.190) ^b	
		(27.395)	3.301, 5.028) ^d	
Sn-cF8	Fd3m	36.689	a= 6.646	6.489^{14}
		(36.738)	6.649) ^a	
			6.4804	
Sn-tI4	I4 ₁ /amd	28.378	a=5.939, c=3.218	$(3.181, 5.831)^{14}$
		(28.295)	5.934, 3.214) ^a	

^a *Ab-initio* US-PP, GGA-PW91, considerando cuatro electrones de valencia ($5s^2p^2$) para Sn [17].

^b *Ab-initio* Wien2k FP-LAPW, GGA-PBE96 [16].

^c Datos experimentales extrapolados a 0 K [18]

^d *Ab-initio* FP-LMTO, GGA-PW91 [19].

^e Dato experimental, medido a 291 K [20]

4.2 Compuestos intermetálicos

En la Tabla 2 se presentan los volúmenes de equilibrio, parámetros de celda y $\Delta^{\circ}E_{i,j}$ calculados *ab-initio* para los compuestos estudiados, y se comparan con resultados provenientes de otros cálculos *ab-initio* y con valores experimentales. Los valores de $\Delta^{\circ}E_{i,j}$ se comparan también con los obtenidos en un análisis CALPHAD del sistema Cu-In-Sn [21].

Tabla 2. Volúmenes de equilibrio (en Å³/átomo), parámetros de celda (en Å) y energías de formación (en kJ/mol) calculados *ab-initio* para los compuestos extremos η -Cu₂X (hP6), η -Cu₆Sn₅ (mC44) y δ -Cu₇X₃ (aP40), X = In, Sn.

Fase	Grupo espacial	V _o	Parámetros celda		$\Delta^{\circ}E$	
			Calculados	Experimentales	Calculada	Exp/CALPHAD
Cu ₂ In-B8 ₂	P6 ₃	15.534 (15.513)	a=4.471, c=5.384 4.476, 5.364) ¹⁶	(4.269, 5.239) ^a (4.292, 5.276) ^b	7.631 8.720 ¹⁶	-6.301 ²¹
Cu ₂ Sn-B8 ₂	P6 ₃	16.366 (16.352)	a=4.516, c=5.558 4.5230, 5.5434		15.412 13.923, 14.472) ^c	3.200 ²¹
CuIn-B8 ₁	P6 ₃	19.415 (19.442)	a=4.250, c=4.965 4.260, 4.949		2.420 4.387) ¹⁶	
CuSn-B8 ₁	P6 ₃	19.223 (19.350)	a=4.182, c=5.076 4.190, 5.092	(4.192, 5.037) ^d	-2.455 -5.126, -4.485) ^c	
CuIn ₂ -B8 ₂	P6 ₃ /mmc	22.131 (22.116)	a=4.606, c=7.228 4.605, 7.226		15.150 16.772) ¹⁶	
CuSn ₂ -B8 ₂	P6 ₃	23.411 (23.406)	a=4.481, c=8.076 4.479, 8.089		17.918 15.070, 15.455) ^c	
Cu ₆ In ₅	C 2/c	18.070	a = 11.162 b = 7.354 c = 9.813 $\beta = ??^{\circ}$		-0.453	-0.157 ²¹
Cu ₆ Sn ₅	C 2/c	18.293 18.512	a = 11.151 b = 7.388 c = 9.886 $\beta = 98.79^{\circ}$ (11.138, 7.403, 9.995 $\beta = 98.65^{\circ}$	<i>a = 11.036</i> ¹⁵ <i>b = 7.288</i> <i>c = 9.841</i> <i>$\beta = 98.81^{\circ}$</i>	-0.938 -3.205) ^c	-7.037 ^d -7.130 (LT) ²¹ -6869.5 (HT) ²¹
Cu ₇ In ₃	P $\bar{1}$	15.469	a=10.250 b=9.358 c=6.780 $\alpha = 92.47^{\circ}$ $\beta = 83.86^{\circ}$ $\gamma = 106.87^{\circ}$	10.071 9.126 6.724 $\alpha = 90.22^{\circ}$ $\beta = 82.84^{\circ}$ $\gamma = 106.81^{\circ}$ ¹⁴	3.820	-7.991 ²¹
Cu ₇ Sn ₃	P $\bar{1}$	15.998	a=10.482 b= 9.528 c= 6.899 $\alpha = 95.55^{\circ}$, $\beta = 81.64^{\circ}$, $\gamma = 109.74^{\circ}$		6.740	-5.200 ²¹

^a Datos experimentales para muestras recocidas a 875 K [10]; ^b Datos obtenidos por difracción de rayos X en una muestra con 36 %at In recocida a 773 °K durante 30 días [24]; ^c *Ab-initio* US-PP, GGA-PW91 [17]. En las energías de formación cuando se citan 2 valores: el primero corresponde a la descripción del Sn: 5s²5p², el segundo a la configuración 4d¹⁰5s²5p²; ^d Resultado experimental [25]

Los parámetros de celda calculados para los compuestos estables η -Cu₆Sn₅ y δ -Cu₇In₃ difieren de los experimentales en menos del 3%. El compuesto δ -Cu₇In₃, considerado como una fase estable en el diagrama de equilibrio Cu-In resulta ser termodinámicamente inestable respecto de los elementos a 0 K. El compuesto η -Cu₆Sn₅ y la fase ideal CuSn-B8₁ son termodinámicamente estables respecto de los elementos a 0 K, siendo la fase ideal más estable que la η -Cu₆Sn₅, con una diferencia de 2 kJ/mol. Además, el “compuesto extremo” hipotético Cu₆In₅ es también termodinámicamente estable respecto de los elementos. Con excepción del compuesto CuSn, tanto en el sistema Cu-In como en el Cu-Sn, las fases B8 ideales son termodinámicamente inestables respecto de los elementos a 0 K. En ambos sistemas binarios, el compuesto ideal con fórmula CuX es relativamente más estable que los de fórmula Cu₂X y CuX₂ (con X = Sn, In). Similares tendencias surgen de los resultados obtenidos mediante cálculos US-PP-GGA de la Ref. [17] para Cu-Sn y nuestros resultados previos con el método FP-LAPW [16]. En general las $\Delta^{\circ}E_{ij}$ obtenidas *ab-initio* suelen discrepar sistemáticamente de las experimentales u obtenidas en análisis CALPHAD, tal como se ha reportado, por ejemplo, para los intermetálicos formados por Cu con Ti, Zr o Hf [22]. Las comparaciones en Tabla 2 indican que los presentes valores de $\Delta^{\circ}E_{ij}$ tienden a ser más positivos que los experimentales u obtenidos en análisis CALPHAD.

En la Fig. 2 se grafican los valores de $\Delta^{\circ}E$ calculados *ab-initio* para los compuestos de Cu-In y Cu-Sn aquí estudiados, en función del contenido de In y Sn respectivamente. Con el fin de estudiar tendencias en las propiedades termodinámicas se incluyen en la Fig.2 los valores de $\Delta^{\circ}E$ calculados *ab-initio* para los compuestos Cu₁₀In₇ y Cu₁₁In₉ [23] y para otras fases [16,17]. Estas figuras sugieren que en el intervalo de composición comprendido entre 40 y 45 %at. In del sistema Cu-In es posible esperar compuestos termodinámicamente estables con respecto a los elementos a 0 K. Una tendencia similar se observa en el sistema Cu-Sn aunque la región de estabilidad correspondiente se ubica entre 43-50 %at. Sn. Esta tendencia en la estabilidad se observa también en los resultados de Ghosh *et al.* [17], aunque los presentes valores de $\Delta^{\circ}E$ son más positivos que los obtenidos por dichos autores.

En la Fig. 3 se comparan las diferencias $\Delta^{\circ}E_{Cu-Sn} - \Delta^{\circ}E_{Cu-In}$ entre las energías de formación *ab-initio* para los compuestos extremos aquí estudiados con las correspondientes diferencias entre valores obtenidos en un análisis CALPHAD del sistema Cu-In-Sn [21]. Esta figura indica que para los “compuestos extremos” con fórmulas Cu₇X₃ y Cu₂X (X = In,Sn) existe un razonable acuerdo entre los valores *ab-initio* y los obtenidos por optimización [21]. Por el contrario, para el compuesto Cu₆X₅ (X = In,Sn) los presentes cálculos *ab-initio* predicen una diferencia de energías negativa que difiere significativamente del reportado en [21].

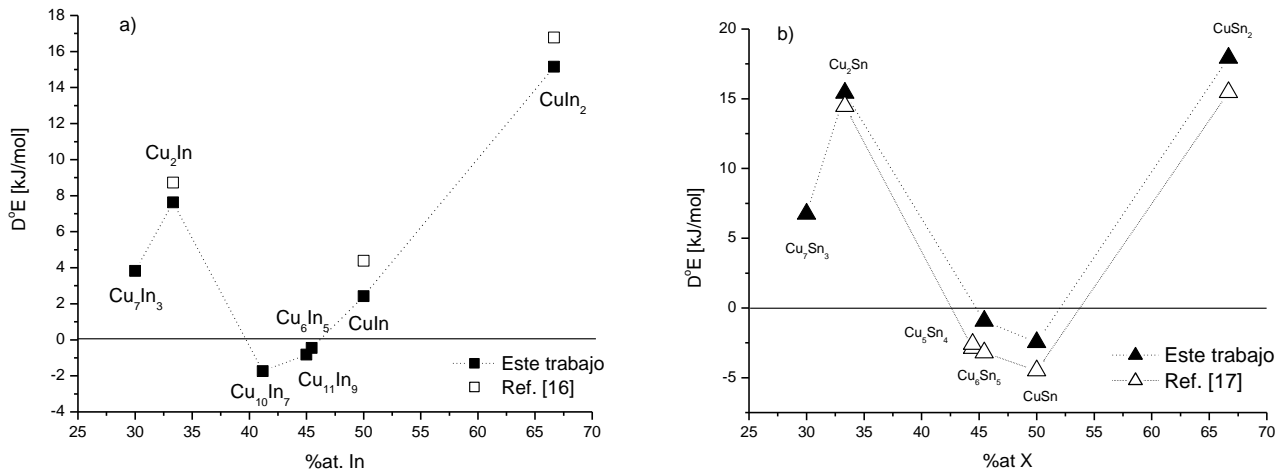


Figura 2. Energías de formación calculadas *ab-initio* de los compuestos intermetálicos estudiados en función del contenido de a) In; y, b) Sn.

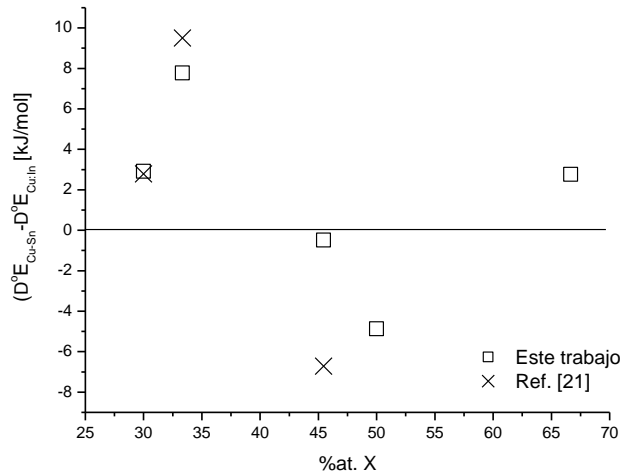


Figura 3 Diferencias $\Delta^{\circ}E_{\text{Cu-Sn}} - \Delta^{\circ}E_{\text{Cu-In}}$ entre los presentes valores de $\Delta^{\circ}E$ para “compuestos extremos” de Sn e In, comparadas con los resultados obtenidos en un análisis CALPHAD del sistema Cu-In-Sn [21].

5. CONCLUSIONES

Basándose en la teoría de la funcional densidad y ondas planas, implementada en el código Vasp, se calcularon *ab-initio* las propiedades de los denominados “compuestos extremos” que están involucrados en la aplicación del CEF a varias FIs ternarias generadas al agregar Sn a las binarias $\delta\text{-Cu}_7\text{In}_3$ (aP40) y $\eta\text{-Cu}_2\text{In}$ (hP6), y al agregar In a la $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ (mC44). Se establecieron tendencias en las propiedades termodinámicas y estabilidad relativa de FIs en los subsistemas Cu-In y Cu-Sn. En los intervalos de composición 40-45 %at.In del sistema Cu-In y 43-50 %at. Sn del Cu-Sn pueden esperarse compuestos termodinámicamente estables con respecto a los elementos a 0 K. En particular, el “compuesto extremo” Cu_6In_5 (mC44) es estable, en tanto la fase $\delta\text{-Cu}_7\text{In}_3$ (aP40) – que aparece en el diagrama de equilibrio – es inestable con respecto a los elementos a 0°K. Se detectan diferencias entre los valores *ab-initio* de $\Delta^{\circ}E$ y los evaluados en un análisis CALPHAD del sistema Cu-In-Sn, pero el acuerdo es mayor cuando se comparan las diferencias $\Delta^{\circ}E_{\text{Cu-Sn}} - \Delta^{\circ}E_{\text{Cu-In}}$.

REFERENCIAS

1. S.A. Sommadossi, “Investigation on diffusion soldering in Cu/In/Cu and Cu/In48Sn/Cu systems”; Dissertation an der Universität Stuttgart, Bericht Nr. 125, 2002.
2. L. Kaufman and H. Bernstein; “Computer Calculation of Phase Diagrams”; 1970, Academic Press, New York.
3. M. Ruda, S. Ramos de Debiaggi, A. Fernández Guillermet, “Modelado de fases de importancia tecnológica en sistemas Cu-In y Cu-Sn”; Anales SAM-CONAMET V. I, 2009, pp. 1169-1174, disponible en <http://www.cnea.gov.ar/samconamet2009>
4. M. Hillert, “The compound energy formalism”; Journal of Alloys and Compounds, Vol. 320 (2001), pp.161-176.
5. A. Fernández Guillermet, “Assessment of Phase Stability and Thermochemistry of High-Melting Alloys and Compounds: A Systematic Approach Based on Gibbs Energy Modelling”L; in Proceedings of the Ninth International Conference on High Temperature Materials Chemistry. Edited by K.E.Spear. The Electrochemical Society Proceedings Volume 97-39, Pennington, N.J., 1997, pp. 135-144.
6. H. Okamoto, “Comment on Cu-In (Copper-Indium)”; Journal of Phase Equilibria, Vol. 15 (1994) pp. 226-227.
7. S. Lidin, “Superstructure Ordering of Intermetallics: B8 Structures in the Pseudo-Cubic Regime”; Acta Crystallographica B, Vol. 54 (1998), pp. 97-108.
8. M.Elding-Pontén, L.Stenberg and S.Lidin, “The η -phase field of the Cu-In system”; Journal of Alloys and Compounds, Vol. 261 (1997) pp. 162-171.

9. A. Larsson, L. Stenberg and S. Lidin, "The superstructure of domain-twinned η -Cu₆Sn₅"; *Acta Crystallographica B*, Vol. 50 (1994), pp. 631-636.
10. P. Villars, *Pearson's Handbook Desk Edition*, ASM International, Materials Park, Ohio, 1997.
11. G. Kresse, J. Furthmüller, "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set"; *Comput. Mater. Sci.*, Vol. 6 (1996), pp. 15-50.
12. G. Kresse, J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set"; *Phys. Rev. B*, Vol. 54 (1996), pp. 11169-11186.
13. J.P. Perdew, Y. Wang, "Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling"; *Phys. Rev. B*, Vol. 44 (1991), pp. 13298-13307.
14. H.J. Monkhorst, J.D. Pack, "Special points for Brillouin-zones integrations"; *Phys. Rev. B*, Vol. 13 (1976), pp. 5188-5192.
15. M. Methfessel, A.T. Paxton, "High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals"; *Phys. Rev. B*, Vol. 40 (1986), pp. 3616-3621.
16. S. Ramos de Debiaggi, A.M. Monti, C. Deluque Toro, S.A. Sommadossi, A. Fernández Guillermet, "Estudio ab-initio de propiedades estructurales y termodinámicas de compuestos intermetálicos con estructuras B8: casos Cu-In y Cu-Sn"; *Anales SAM-CONAMET V. II* (2009), pp. 1181-1186 (en prensa). <http://www.cnea.gov.ar/samconamet2009>
17. G. Ghosh, M. Asta, "Phase stability, phase transformations, and elastic properties of Cu₆Sn₅"; *J. Mater. Res.*, Vol. 20 (2005), pp. 3102-3117.
18. M.E. Straumanis, L.S. Yu, "Lattice parameters, densities, expansion coefficients and perfection of structure of Cu and Cu-In alpha phase"; *Acta Crystall. A*, Vol. 25A (1969), pp. 676-682; M. Kantola, E. Tokola, "X-ray studies on the thermal expansion of copper-nickel alloys"; *Phys.*, Vol. 223A (1967), pp. 1-10.
19. G.V. Sin'ko, N.A. Smirnov, "Structural transitions in indium under high pressure: Ab initio electronic structure calculations"; *Phys. Rev. B*, Vol. 74 (2006), pp. 134113-134121.
20. M.E. Straumanis, L.S. Yu, "Lattice parameters, densities, expansion coefficients and perfection of structure of Cu and Cu-In alpha phase"; *Acta Crystall. A*, Vol. 25A (1969), pp. 676-682.
21. X.J.Liu, H.S.Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida, S. Itabashi, K. Kameda and K. Yamaguchi, "Experimental determination and Thermodynamic Calculation of the Phase Equilibria in the Cu-In-Sn System"; *Journal of Electronic Materials*, Vol.30 (2001) pp.1093-1103.
22. G. Ghosh; *Acta Materialia*, Vol. 55 (2007), pp. 3347-3374.
23. S. Ramos de Debiaggi, G. F. Cabeza, C. Deluque Toro, A. M. Monti, S. Sommadossi, A. Fernández Guillermet, "Ab initio study of the structural, thermodynamic and electronic properties of the Cu₁₀In₇ intermetallic phase"; trabajo enviado para su publicación al *Journal of Alloys and Compounds*, Septiembre de 2010.
24. C. Ararat-Ibargüen, S.A. Sommadossi, S. Ramos de Debiaggi, A.M. Monti, M. Esquivel, A. Fernández Guillermet, "Estudio experimental de la influencia de la composición sobre la transición de fases en la región 33-37% at. In del sistema Cu-In"; *Anales SAM-CONAMET*, Vol. V. I (2009), pp. 715-720 (en prensa). <http://www.cnea.gov.ar/samconamet2009>
25. A. Gandulee, G.C. Das and M.B. Bever, "An x-ray diffraction and calorimetric investigation of the compound Cu₆Sn₅"; *Metall. Trans.* Vol. 4 (1973) pp. 2063-2066.