



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**"FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN RADIAL DE
HETEROESTRUCTURAS AUGÉTICAS"**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE
MATERIALES)

PRESENTA
CÉSAR ALFONSO MARTÍNEZ JARDÍN

DIRECTORES DE TESIS
DRA. LILIA MEZA MONTES

No. de CVU: 1007776

ENERO 2022

© - César Alfonso Martínez Jardín

Derechos Reservados

Agradecimientos

Me gustaría expresar mi entera gratitud hacia la Dra. Lilia Meza Montes por su apoyo en todo momento para desarrollar esta tesis. También, al Mtro. Thaison Talles Felix por su apoyo en brindar la información que se utilizó. A la Dra. María del Rayo Chávez Castillo por su orientación en el desarrollo de esta tesis.

Además, agradezco sinceramente a todo el personal y profesores del Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas ”por su apoyo administrativo, mantenimiento y adecuación durante la Pandemia de COVID-19”. Además, agradezco los recursos informáticos, el asesoramiento técnico y apoyo brindado por el Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México (LNS), miembro de los laboratorios nacionales del CONACyT, pues permitió anteriormente generar los datos que permitieron realizar los cálculos de este trabajo. Al propio CONACyT por el apoyo financiero recibido durante el curso de mis estudios de maestría.

Dedicado a todo aquel que aporta un poco de conocimiento al mundo.

Resumen

Los materiales auxéticos tienen la particularidad de que, al ser estirados en una dirección, el material presentará un alargamiento en una dirección transversal. Es esta cualidad la que los hace ideales para una serie de aplicaciones como en la ingeniería de tejidos o en el terreno de las telecomunicaciones. Es por este motivo que resulta de interés entender el comportamiento auxético a nivel microscópico y encontrar figuras de mérito que permitan caracterizar esta propiedad. La función de distribución radial (FDR) ha sido utilizada para describir propiedades estructurales y caracterizar correlaciones de corto y largo alcance en sólidos, por lo que se propone utilizarla para analizar la propiedad auxética. Se desarrolló un código que permite obtener la FDR a partir de datos de posiciones atómicas que han sido previamente calculadas en pruebas de tensión uniaxial usando dinámica molecular. Los sistemas nanoscópicos estudiados son una capa de cobre puro, una cinta de grafeno, la heteroestructura tipo “sandwich” con la cinta de grafeno intercalada simétricamente en la capa de cobre y heteroestructuras en las que se introducen defectos en la capa de grafeno (vacancias y Stone-Wales por separado) a una densidad uniforme dada. La tensión se aplica a lo largo del borde de brazo de silla del grafeno. Primero, se realiza un análisis de la FDR para cada sistema a diversas deformaciones, para luego comparar las funciones entre los diferentes materiales. Los resultados muestran que huellas de cada uno de los materiales individuales pueden ser observadas en la FDR del material heteroestructurado, que la FDR permite obtener información sobre la zona de deformación que se encuentra el material, características particulares de la heteroestructura como la ausencia de interfaces cobre-grafeno perfectamente plano y una formación de dominios estructurales que permite recuperar un orden de corto alcance en el material a altas deformaciones. Sin embargo, no se encontraron características que permitieran relacionarse con el comportamiento auxético. Finalmente, se hacen una serie de sugerencias para extender y complementar este estudio.

Abstract

Auxetic materials have the peculiar behavior of expanding along a transversal direction to the applied load. This property makes these material ideal for applications such as tissue engineering and telecommunications. For this reason, it is important the understanding of this behavior at microscopic level and to find figures of merit which allow us to characterize it. The Radial Distribution Function (RDF) has been used to describe structural properties and to characterize short- and long-range correlations in solids. Thus, it is proposed to use it as a tool to analyze the auxetic property. A code to calculate the RDF was developed, given the atomic positions as generated from previous numerical calculations of uniaxial tensile test using molecular dynamics. Nanoscopic systems such as a pure copper film, a pristine graphene ribbon, sandwich-like heterostructure built up of the graphene ribbon symmetrically intercalated in the copper film, and similar heterostructures with defective graphene (vacancies or Stone-Wales) with a given uniform distribution. The load is applied along the armchair edge of graphene. First, the RDFs are analyzed for a set of deformations for each system. Then, the behavior of the functions for the different material are compared. The results show signatures for each of the materials composing the heterostructure, which can be observed in the RDF, and also distinctive information of the stages of the material deformation was found. Specific features of the heterostructures are observed such as the absence of perfectly flat copper-carbon interfaces and the formation of structural domains which allows restoring short-range order at high deformation values. However, features to distinguish the auxetic property were not distinguished. Finally, suggestions are formulated to extend and complement this work.

Contenido

Introducción	1
1 Materiales augéticos	4
1.1 Características	4
1.2 Aplicaciones potenciales de los materiales augéticos	5
1.3 Materiales bidimensionales	7
1.3.1 Defectos en grafeno	9
1.4 Heteroestructura de cobre-grafeno	9
2 Función de distribución radial	14
2.1 Introducción	14
2.2 Factor de estructura	17
2.3 Aplicaciones de la FDR	18
2.3.1 Aplicaciones de la FDR en grafeno	21
2.4 Cálculo de la FDR	23
2.4.1 Lectura de posiciones atómicas	23
2.4.2 Determinación de la función de distribución radial	24
2.4.3 Validación de Resultados	25
3 Resultados	27
3.1 FDR de cobre y grafeno	27
3.2 Heteroestructura prístina bajo deformación	29
3.2.1 Heteroestructura cobre-grafeno con vacancias	30
3.2.2 Heteroestructura cobre-grafeno con defectos Stone-Wales	31
3.2.3 Comparación de las FDR	32
3.3 Análisis de resultados	36
Conclusiones	44
A Código Utilizado	46
Bibliografía	51

Introducción

Desde la antigüedad, el rol que han jugado los materiales en el progreso de la humanidad ha sido imprescindible. Su impacto ha sido tal que hemos nombrado periodos de la historia humana con el nombre de un material que lo caracteriza. Por ejemplo: Edad de Piedra, Edad del Bronce, Edad del Hierro. En la actualidad, el estudio de los diversos tipos de materiales ha permitido agruparlos de acuerdo a sus características. Entre los cuales, hay un grupo de materiales que al ser estirados en una dirección sufren un alargamiento en la dirección perpendicular, estos son los materiales auxéticos. Es esta cualidad lo que les brinda propiedades como: resistencia a abolladuras, amortiguamiento a la propagación de una onda, etc. Por esto han sido ampliamente estudiados, desde diferentes materiales en bulto hasta materiales bidimensionales. Es en este último grupo donde se ha encontrado que materiales como el grafeno al ser embebido en una matriz metálica, inducen el comportamiento auxético en direcciones del metal donde no se presentaba. Es de interés, para un entendimiento microscópico de esta respuesta, encontrar cantidades que permitan caracterizar los cambios estructurales que se presentan durante el proceso de deformación y que puedan relacionarse además con estudios experimentales.

La función de distribución radial proporciona la probabilidad de encontrar un átomo a una distancia de un átomo de referencia. Pareciera, que en primera instancia, cumple con los requerimientos para encontrar dichas cantidades, ya que es una función que describe la correlación espacial entre las partículas. Como se mencionó antes, un material al ser expuesto a cargas dará lugar a desplazamientos atómicos que serán característicos de ese sistema, en el caso del cobre, que tiene un comportamiento convencional, se esperaría ver picos en la función que aparecieran a menores distancias que los materiales sin deformación debido a la contracción que sucede en el grosor por las cargas aplicadas. Por otro lado, cuando se tiene el comportamiento auxético, no se tiene una contracción sino una expansión

en el grosor. Por lo tanto, aquellos picos que aparecen a menores distancias en la FDR del material convencional, ahora se esperaría que aparecieran a distancias mayores. Además, esta función se relaciona con el factor de estructura estático (por medio de la transformada de Fourier), el cual puede a su vez relacionarse con estudios experimentales de difracción. Aunque en la literatura existe una variedad de artículos que relacionan cambios estructurales con la FDR, no es el caso con materiales compuestos que presentan comportamiento augético. Por lo que surge la hipótesis de que la función de distribución radial permite caracterizar el comportamiento augético de un material, en este caso, el objeto de estudio será una heteroestructura de Grafeno-Cobre. El objetivo de esta tesis es caracterizar los cambios estructurales de heteroestructuras augéticas de cobre y grafeno bajo deformación, mediante funciones de distribución radial y estudiar la posible correlación con el comportamiento augético. Como objetivo particular se tiene determinar cambios de la función de distribución radial debido a imperfecciones como vacancias y defectos Stone-Wales, cuando la carga se aplica a lo largo del borde *armchair* (AC) y a una temperatura de 1 K.

Cálculos numéricos de la FDR se hicieron a partir de las posiciones de las partículas que componen el compuesto sometido a diversas deformaciones, obtenidas en un trabajo previo y generadas mediante simulaciones de dinámica molecular. Como primer paso, se evaluó la FDR para la cinta de grafeno validando los resultados con resultados previos y con otros generados mediante un código de acceso libre. Posteriormente, la FDR se calculó para: una placa de cobre aislado, una heteroestructura tipo *sandwich* formada por la placa de cobre con la cinta de grafeno intercalada y heteroestructuras con defectos puntuales en el grafeno como son las vacancias y tipo Stone-Wales. Por último, se realiza un análisis exhaustivo de carácter cualitativo de la FDR. En primer lugar, analizando los cambios de la FDR para diversos valores de la deformación, ayudados de las curvas de esfuerzo-deformación. Posteriormente, contrastando las distintas funciones de los distintos materiales.

En el primer capítulo se abordará el tema de los materiales augéticos, con una explicación sobre las propiedades que los caracterizan. Se mencionarán algunas aplicaciones potenciales que muestran la versatilidad de estos materiales y por qué son importantes. Además, se incluye la relación que existe entre los materiales augéticos y los materiales bidimensionales, y una breve explicación sobre los defectos vacancias y Stone-Wales. Por último, se presentan también los antecedentes del comportamiento augético en las heteroestructuras de cobre-grafeno.

El segundo capítulo comprende la función de distribución radial incluyendo una breve introducción sobre su definición y cómo se relaciona con el factor de estructura. Se hace mención de algunas aplicaciones de la FDR en diferentes materiales y como se realizó el cálculo numérico de la FDR para esta tesis. El tercer capítulo muestra los resultados encontrados. Se hacen observaciones individuales a las FDR de los materiales de cobre y grafeno separados, la heteroestructura y la heteroestructura con defectos, para finalizar con un análisis exhaustivo que contrasta las diferentes funciones y brinda posibles explicaciones de los cambios detectados.

En el capítulo de Conclusiones se resumen los principales resultados obtenidos. Encontramos que es posible seguir algunas generalidades de la evolución de la FDR a largo de la prueba de tensión. Sin embargo, huellas distintivas del comportamiento augético no fueron detectadas en este análisis cualitativo, por lo que se proponen otras posibles aproximaciones al problema. Finalmente, se brinda la bibliografía consultada y en un apéndice se proporciona el código generado para los cálculos de la FDR.

Capítulo 1

Materiales augéticos

En los últimos años, los materiales augéticos han adquirido gran relevancia por las potenciales aplicaciones que pueden tener en diferentes áreas como la aeroespacial, biomedicina, telecomunicaciones, etc. ¿Qué hace a los materiales augéticos tan fascinantes?

1.1 Características

La mayoría de los materiales, cuando son sometidos a fuerzas de tensión, presentan un comportamiento convencional: tienden a aumentar su longitud en la dirección en que la fuerza es aplicada y a contraerse en la normal a esta. Para describir este fenómeno de una manera matemática, utilizamos un parámetro que recibe el nombre de **Coefficiente de Poisson** y se denota usualmente por la letra griega ν . En el caso de un material de dos dimensiones, si este es elongado en la dirección Y, tendríamos una contracción en la dirección X, ver Figura 1.1a. El coeficiente se puede definir con la fórmula

$$\nu_{xy} = -\frac{\epsilon_y}{\epsilon_x}, \quad (1.1)$$

donde ϵ_i indica la deformación (una deformación es el cambio de longitud, normalizado a la longitud original, que sufre un objeto debido a fuerzas aplicadas) a lo largo de la dirección i . Usualmente, el valor del coeficiente es positivo, para un comportamiento convencional, esto implica que se tenga una ϵ_y positiva y una ϵ_x negativa. Sin embargo, se pueden tener valores negativos para el coeficiente de Poisson, lo que implicaría que ambos valores fueran positivos o negativos dando un coeficiente negativo. Esto podría suceder cuando a un material se le aplicara una fuerza de tensión en una dirección y se expandiera transversalmente, en lugar



Figura 1.1: Representaciones gráficas del comportamiento convencional y augético. a) El objeto sometido uniaxialmente a tensión tiene como respuesta una compresión en la dirección transversal (comportamiento convencional). b) El objeto sometido uniaxialmente a tensión tiene como respuesta una expansión en la dirección transversal (comportamiento augético). [3]

de contraerse, ver Figura 1.1b. Esta es la característica de los materiales augéticos. [1, 2]

Entre las principales propiedades que caracterizan a los materiales augéticos se encuentran: un incremento en las resistencias al corte, a la abolladura y a la fractura; absorción acústica, comportamiento sinclástico (capacidad de un cuerpo para deformarse en forma de cúpula), permeabilidad variable y memoria de forma augética, entre otros. [2, 4]

1.2 Aplicaciones potenciales de los materiales augéticos

Una de las potenciales aplicaciones que tienen estos materiales está en la ingeniería de tejidos, ya que se ha encontrado que varios tejidos biológicos son de naturaleza augética como vasos sanguíneos, tendones, hueso esponjoso, etc. En el caso de los vasos sanguíneos, un material augético ayudaría a que las paredes de estas se expandan cuando la sangre pase por ellas, mejorando la circulación y evitando una posible ruptura de las paredes. [2, 5]

En el terreno de las telecomunicaciones, los cables en el fondo de los océanos se encuentran sometidos a una gran presión hidrostática provocando que con el paso del tiempo lleguen a sufrir daños. Para un material con coeficiente de Poisson casi cero la deformación

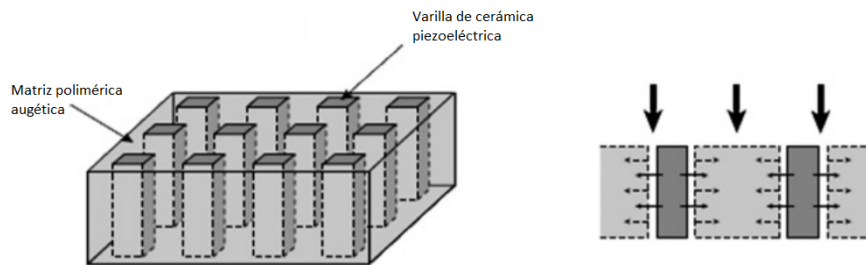


Figura 1.2: Sensor piezoeléctrico augético. Izquierda: rodillos de cerámica piezoeléctrica embebidos en un polímero augético. Derecha: Bosquejo del funcionamiento. [4]

que sufriría sería casi nula y, por lo tanto, esto ayudaría a reducir en gran parte el daño recibido por las altas presiones en el océano profundo. [1]

Por último, un campo de aplicación para los materiales augéticos se encuentra en los sensores piezoeléctricos. Encontrar un material augético con bajo módulo de compresibilidad que se ajuste a la deformación del piezoeléctrico ayudaría a que el dispositivo fuera más sensible a cambios de presión. El funcionamiento de tal sensor se puede ver en la Figura 1.2, donde el sensor se encuentra en una matriz polimérica que bajo compresión tiende a contraerse en la dirección transversal. Este polímero augético, al contraerse contrariamente a un material convencional, permite entonces que haya un mayor volumen para que el piezoeléctrico lo ocupe al deformarse (un piezoeléctrico, *grosso modo*, es un material que genera un voltaje al deformarse). Este tipo de sensores podría ser aplicado por ejemplo, en optimizar el sensor desarrollado por el equipo de Lee y Ko, que inspirado en el funcionamiento de las yemas de los dedos, toma como base un ferroeléctrico flexible, compuesto por láminas de óxido de grafeno en una matriz de fluoruro de polivinilideno. [4,6]

En materiales en bulto, uno de los primeros mecanismos para promover el comportamiento augético fue propuesto por R. S. Lakes, quien desarrolló una estructura en la que, por medio de microestructuras embebidas en otro material, adquiriría esta propiedad. En la Figura 1.3a, se observa la espuma polimérica de celda abierta que utilizó Lakes, la cual presentaba un comportamiento convencional. No obstante, para hacerla augética se modificó cada una de las costillas de cada celda para que sobresaliera permanentemente y, como resultado, obtuvo una estructura reentrante que se puede ver en la Figura 1.3b. Es importante señalar que el comportamiento augético también se manifiesta en ciertos cristales en algunas direcciones particulares. [2, 7]



Figura 1.3: Imagen de la estructura tipo espuma desarrollada por Lakes. a) Espuma polimérica de celda abierta sin alterar. b) Misma espuma pero modificada con celdas reentrantes. [7]

1.3 Materiales bidimensionales

Los materiales bidimensionales son materiales cristalinos que consisten de una sola capa, cuyos átomos se mantienen unidos por enlaces covalentes (enlace fuerte) y forman uno o pocos planos atómicos. Por otra parte, esta capa puede interactuar con otros materiales por medio de interacciones Van der Waals (interacciones débiles). Algunos ejemplos de este tipo de materiales son: el grafeno, el fósforo negro, los dicalcogenuros de metales de transición (MoS_2 , SnS_2 , TiS_2 , $RbSe_2$), entre otros. Estos materiales han adquirido relevancia en las últimas décadas por su grosor atómico, presentan características extraordinarias y porque al introducirse en un material pueden modificar las propiedades como: flexibilidad, transparencia o en dispositivos eléctricos para un mejor desempeño a menor consumo de energía. Esto da pie a potenciales aplicaciones en dispositivos como son sensores, almacenamiento de memoria, fototransistores, LEDs, etc. También, existen materiales en 2D que son capaces de imitar el mecanismo augético desarrollado por Lakes, por ejemplo: fósforo negro, borofeno y algunos monocalcogenuros, como GeSe y SnS. Además, ciertos patrones pueden ser introducidos en estructuras en el bulto o en 2D para obtener ese comportamiento augético. La Figura 1.4a muestra un esquema de una hoja de grafeno con cierto patrón, que al momento de aplicarse una carga en la dirección zig-zag (horizontal, en este caso), la estructura presenta un aumento de longitud en la dirección perpendicular (vertical), ver Figura 1.4b. [2, 8]

Una característica importante de los materiales 2D es la tensión de borde (o tensión

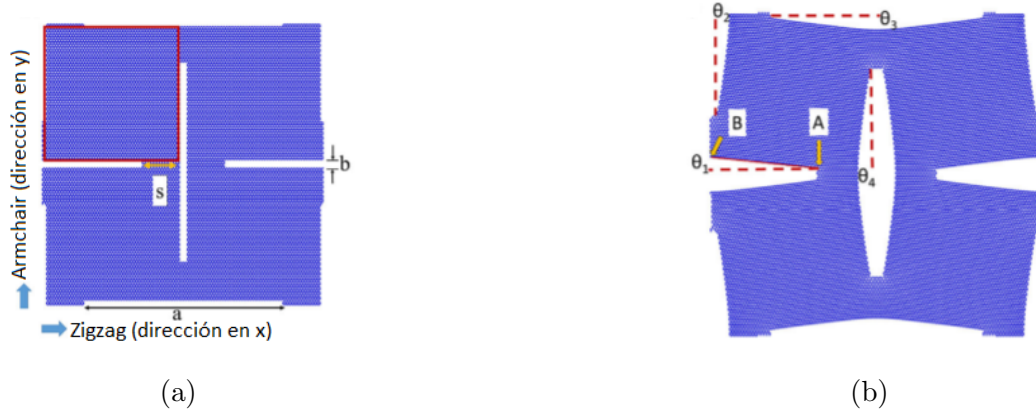


Figura 1.4: Grafeno poroso con patrones. a) Sin carga aplicada. b) Con una deformación igual a 0.1 bajo una carga uniaxial en la dirección zig-zag (horizontal). Se observa un ensanchamiento en la dirección transversal (vertical). [9]

de superficie en 3D), que tiene un impacto importante en las propiedades mecánicas del material y se debe a que los átomos de los bordes tienen menos enlaces que los que se encuentran en el interior. Se ha encontrado que este fenómeno induce transformaciones de fase en nanoestructuras de metal. Por ejemplo, en el caso de nanoalambres de oro con una sección transversal cuadrada, mediante simulaciones numéricas, se ha mostrado que al aplicar una carga en la dirección $\langle 100 \rangle$, el esfuerzo superficial del material provoca esfuerzo de compresión en el núcleo del alambre. Esto provoca un cambio de fase en el núcleo del alambre, pasando de una estructura FCC (*face centered cubic*, que en español significa cúbica centrada en las caras) hacia una estructura BCT (*body centered tetragonal*, que en español significa tetragonal centrada en el cuerpo). Además, en el caso de nanoplacas, se ha encontrado este mismo fenómeno provoca el comportamiento augético en los mismos, ya que la tensión compresiva podría inducir un coeficiente de Poisson negativo en la dirección del espesor, porque da como resultado ramificaciones suaves de los parámetros de red, tal es el caso de nanoplacas de cobre y níquel de un espesor de 2 parámetros de red (a_0). [2, 10, 11]

La llegada del grafeno abrió un nuevo campo, ya que es un material que presenta unas propiedades extraordinarias como son: puede soportar densidades de corriente de hasta seis órdenes de magnitud más altas que las del cobre, una gran conductividad térmica y rigidez, etc. Esto permite la formación de una extensa gama de materiales que mediante su combinación con otros materiales, dan lugar a la creación de dispositivos como son sensores, pantallas táctiles, tinta conductora, etc. Para el objetivo de esta tesis, se describirán algunos

defectos que aparecen en este material, se explicará su rol en la heteroestructura de cobre-grafeno y el efecto que tienen en el comportamiento augético. [12]

1.3.1 Defectos en grafeno

Para analizar el impacto de los defectos en el comportamiento de la heteroestructura, se usaron dos tipos de defectos en el grafeno. En la Figura 1.5a, se ve la estructura del grafeno sin defectos. Las vacancias, que son defectos de tipo puntual, corresponden a la falta de un átomo, en la Figura 1.5c puede observarse la reconstrucción de la estructura debida a una vacancia. Por otra parte, los defectos de Stone-Wales (SW) implican un cambio en la conectividad de los enlaces π del carbono, resultando en una rotación de 90° con respecto al punto medio de su enlace, Figura 1.5b.

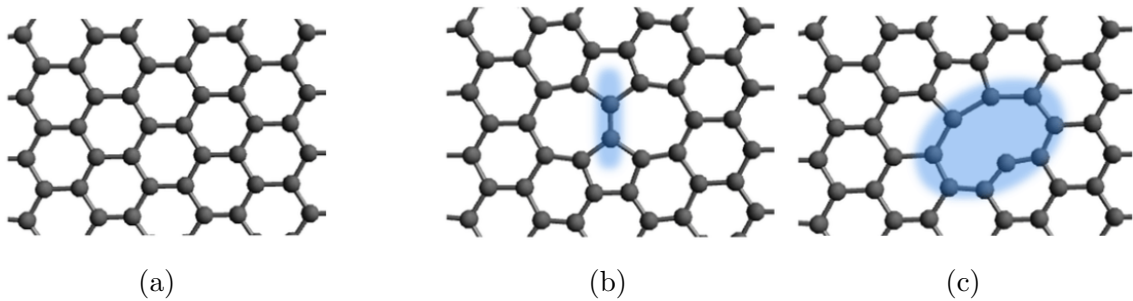


Figura 1.5: Estructura cristalina de grafeno. a) sin defectos, b) con un defecto SW (sombreado en azul), c) con una vacancia (sombreado azul). [29]

1.4 Heteroestructura de cobre-grafeno

Como se ha mencionado, los materiales augéticos pueden mejorar las características mecánicas de un material, incluso de un metal como es el cobre (Cu). Estudios teóricos han mostrado que el grafeno, al ser intercalado en una matriz de una nanocapa de cobre, puede inducir comportamiento augético en direcciones en la que el metal no lo presenta. En la Figura 1.6, a la izquierda en la gráfica superior se observa el coeficiente de Poisson en función de la deformación, para diferentes grosores de la nanocapa de Cu indicados en términos del parámetro de red (a_o), mientras que en la parte inferior se tiene el esquema de una placa de cobre de $20a_o$ con comportamiento convencional. Claramente, el comportamiento augético en Cu solo aparece en las nanocapas más delgadas y a deformaciones

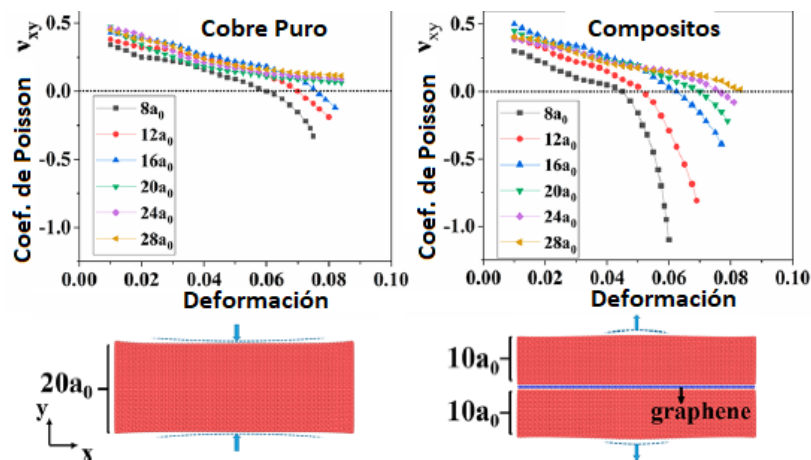
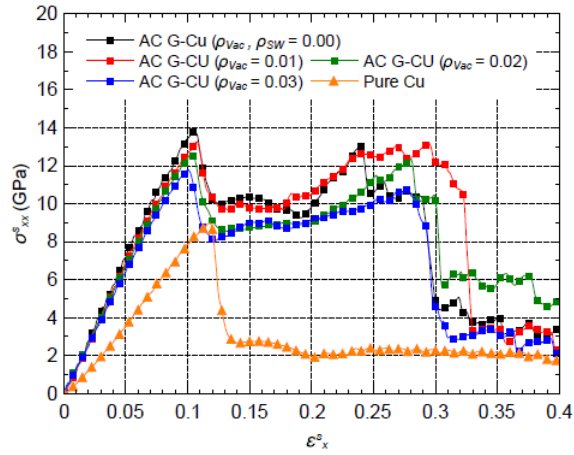


Figura 1.6: Izquierda: Coeficiente de Poisson (arriba) de nanobloques de cobre de diferentes espesores, comportamiento convencional (abajo). Derecha: Coeficiente de Poisson (arriba) de una heteroestructura de grafeno y cobre, comportamiento *augético* (abajo). [1]

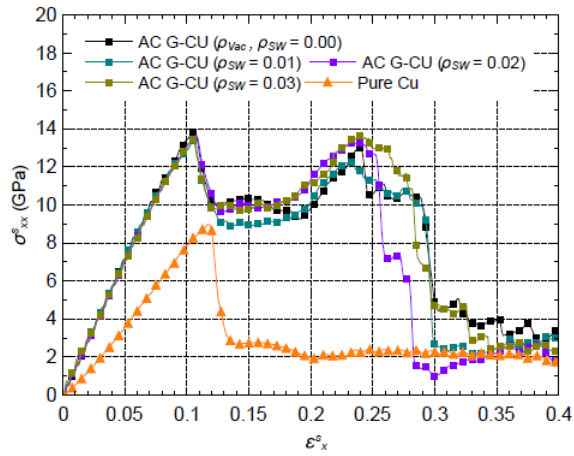
mayores. Sin embargo, a la derecha se observa que al introducir una capa de grafeno, el material es capaz de tener un coeficiente negativo con las mismas cargas en la que antes no aparecía. Este comportamiento se debe al efecto de superficie, que anteriormente se había comentado, donde los átomos de la superficie del cobre van a estar expuestos a un mayor esfuerzo que los átomos al interior del bloque de Cu. Estudios sobre la distribución del esfuerzo, han revelado que la superficie del cobre que está interactuando con las hojas de grafeno también actúa como si fuera un borde. Esto implica que los esfuerzos de tensión pasen a ser esfuerzos de compresión en el eje normal a la fuerza aplicada, dando lugar al comportamiento *augético*. [1]

Para la construcción de una heteroestructura Cobre-Grafeno (CuG), la adhesión entre el grafeno y la matriz de metal es de vital importancia. El grafeno pasa por procesos de reducción y oxidación conocido como óxido de grafeno reducido (en inglés RGO), ya que se ha reportado que mejora la adhesión entre el grafeno con la matriz. El método de depósito químico de vapor o CVD por sus siglas en inglés, es un método bastante estudiado para la construcción de tales composites. [13] Esta interacción entre grafeno y cobre se modela con interacciones tipo Van der Waals. [1]

Por medio de simulaciones de dinámica molecular de ensayos de tensión, Felix y colaboradores hicieron un estudio comprensivo sobre el rol de los defectos citados, vacancias y defectos Stone-Wales (SW), en el comportamiento *augético* de la CuG con nanocapa



(a)

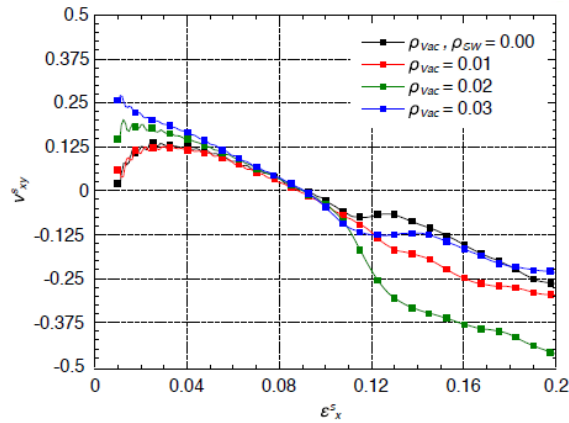


(b)

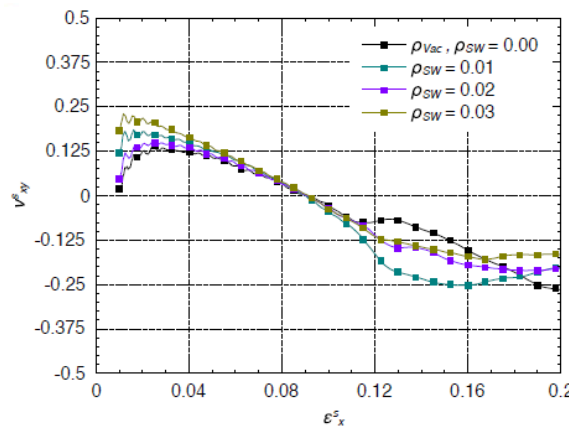
Figura 1.7: Curvas esfuerzo-deformación para la heteroestructura CuG AC correspondientes a diferentes densidades de defectos. a) Vacancias. b) Defectos SW. [14]

de Cu de grosor $8a_o$. En la Figura 1.7, se observan las curvas de esfuerzo-deformación para diferentes densidades de defectos ρ al aplicarse la carga en la dirección paralela al borde armchair (AC), que en este caso coincide con el eje X. La Figura 1.7a muestra el caso para las vacancias, es notorio que a mayor cantidad de vacancias el esfuerzo máximo disminuye. Sin embargo, para la deformación de fractura se observa que a cero y densidades 0.01 y 0.02, el comportamiento es similar no así para la densidad de vacancias $\rho_{Vac}=0.03$, siendo esta última la que presenta un mayor valor. Por otro lado, las curvas de los defectos SW tanto en la zona elástica como plástica, presentan un comportamiento

bastante homogéneo hasta llegar a la zona de fractura donde se observa un límite de fluencia diferente en la densidad $\rho_{Vac}=0.02$. [14] Además, Felix encontró que, independientemente de la quiralidad del grafeno, tipo y densidad de defectos, el comportamiento de las curvas del coeficiente de Poisson fue similar. El coeficiente presenta valores negativos a partir de aproximadamente $\epsilon = 0.09$, ver Figura 1.8. En las curvas esfuerzo-deformación, esta zona se ubica después del límite de proporcionalidad (en vacancias aproximadamente en $\epsilon = 0.04$ y en SW aproximadamente en $\epsilon = 0.06$), pero antes del punto de fluencia, ver Figuras 1.7. Con base a esta información, para el análisis de la función de distribución radial esta se evaluará a distintos valores de la deformación en las diferentes zonas (elástica, plástica



(a)



(b)

Figura 1.8: Gráfica del coeficiente de Poisson para el grafeno AC correspondientes a diferentes densidades de defectos. a) Vacancias. b) Defectos tipo SW. [14]

y fractura) buscando algún patrón que nos permita relacionarla con el comportamiento auxético dado que las distancias interatómicas difieren del caso convencional. [14]

Capítulo 2

Función de distribución radial

2.1 Introducción

La **función de distribución radial** es conocida también como la **función de correlación de pares** y comúnmente se le denota por $g(\mathbf{r})$. La función describe la correlación espacial entre las partículas y permite caracterizar la fase en la que se encuentra la materia. Por ejemplo, para los sólidos existe una correlación de largo alcance mientras que los líquidos tienen una de corto alcance y en el caso del gas, es inexistente. Esto se refleja en forma de la FDR como veremos a continuación.

Para los sólidos, al ser estructuras con una correlación de largo alcance, es posible realizar experimentos que den información sobre la organización molecular promedio. Si los estados de un sistema macroscópico son descritos por un número de partículas, temperatura y volumen constante, la correlación espacial se puede describir a través de un ensamble canónico de modo que la expresión general para la distribución por pares se define como:

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{N_m(N_m - 1) \int e^{-U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_m})/T} d\mathbf{r}_3 \dots \mathbf{r}_{N_m}}{\rho^2 \int e^{-U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_m})/T} d\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_{N_m}} \quad (2.1)$$

\mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 son vectores de posición de dos partículas, N_m es el número de estas y en el denominador se encuentra la función de partición (con la constante de Boltzmann $k_B = 1$), siendo ρ la densidad y U como la energía potencial. La integral es sobre el volumen V del sistema que se encuentra a temperatura T . Al ser un caso general, se toman dos átomos para hacer los cálculos en la función. Sin embargo, como se verá en más adelante, uno puede tomar un átomo de referencia y la función solo dependerá de la posición del segundo átomo. En el caso

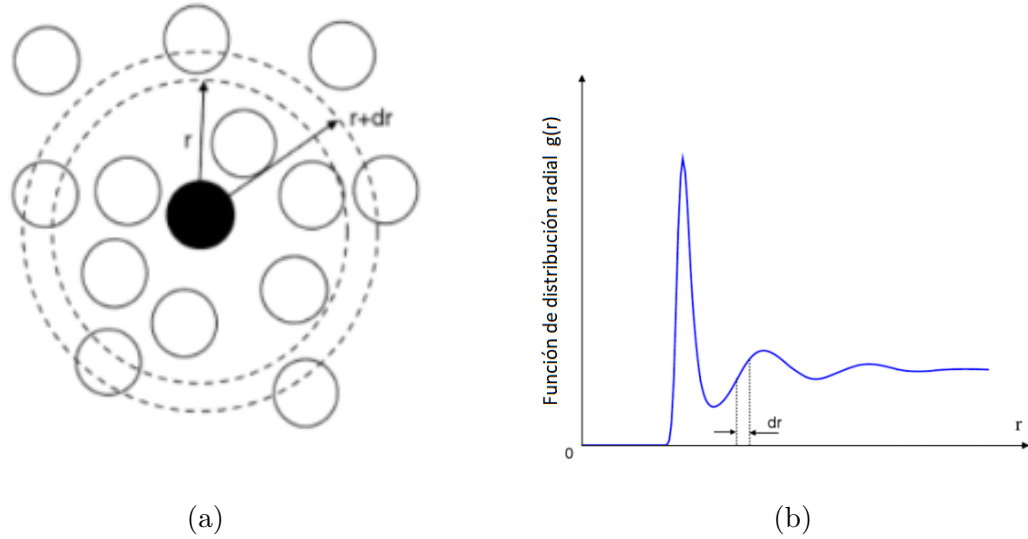


Figura 2.1: Bosquejo característico de la función de distribución radial. a) La partícula de color negro es la partícula de referencia y las partículas que se toman en cuenta para el conteo son aquellas entre r y $r+dr$. b) Gráfica característica de la FDR de un líquido. [15,18]

de sólidos homogéneos, los espacios que existen entre los átomos pueden tener solo ciertos valores por lo que la función se puede expresar como:

$$g(\mathbf{r}) = \frac{2V}{N_m^2} \left\langle \sum_{i < j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle, \quad (2.2)$$

donde los paréntesis angulares se refieren a un promedio de ensamble, esto quiere decir, las posiciones sobre las cuales es más probable encontrar el átomo, y \mathbf{r}_{ij} como la posición vector de un átomo (j) con respecto a un átomo de referencia (i). Además, se puede hacer un promedio sobre los diferentes ángulos, sin pérdida de información, en el caso que el material sea isotrópico, *i.e.*, en el cual sus propiedades son iguales en cualquier dirección. De este modo, la expresión anterior puede simplificarse. [15, 16]

Conceptualmente la FDR, ver Figura 2.1a, se entiende como la probabilidad de encontrar un átomo en el elemento de volumen dV a una distancia r del átomo de referencia (color negro). En el caso de tres dimensiones, si la densidad ρ del sistema es homogénea, la contribución de la región encerrada en un cascarón de radio r y de un grosor dr alrededor del átomo de referencia, indicada esquemáticamente entre las líneas punteadas de la figura citada, es $4\pi\rho g(r)r^2 dr$, de modo que brinda información sobre el número promedio de

átomos en dicha región.

La Figura 2.1b representa de manera esquemática la función de distribución radial. En primera instancia, debido a la fuerte repulsión que existe entre los átomos habrá una región vacía alrededor del origen en la que $g(r)$ se anula. Luego se tiene el primer pico que indica la distancia a la que se encuentran los primeros vecinos. Después, se tiene una sucesión de valles y máximos locales que indican cómo se distribuyen las partículas radialmente alrededor del átomo. La combinación entre las fuerzas atractivas y repulsivas define los valles y picos que aparecen. A largas distancias, para la Figura 2.1b, en particular, se muestra el comportamiento típico para un líquido en el que no hay correlación de largo alcance por lo que, en promedio, se tiene una densidad homogénea y, por lo tanto, la FDR tiende a una constante. [18]

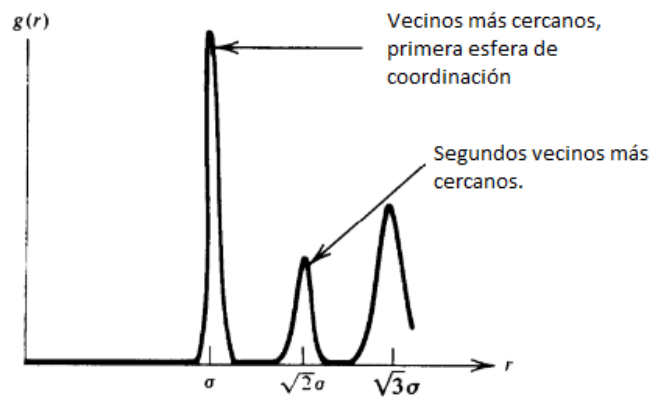


Figura 2.2: Función de distribución radial característica de un sólido de alta cristalinidad. [17]

En el caso de un sistema sólido, la FDR presenta un cambio drástico de la forma que tiene para un líquido o un gas. Los picos son más estrechos y agudos y su posición corresponde a las distancias a los vecinos cercanos. Además, para sólidos de alta cristalinidad, entre cada esfera de coordinación (distancia a la cual es más probable de encontrar un átomo a partir de un átomo de referencia) no se encuentra átomo alguno por lo que la FDR llega a anularse, ver Figura 2.2. Mientras que para sólidos amorfos, puede utilizarse para analizar el orden de corto alcance [26].

De este modo, la FDR proporciona información sobre el orden estructural del sistema en observación. Sin embargo, no es posible medirla experimentalmente. En su lugar, puede obtenerse a través de técnicas experimentales como a continuación se

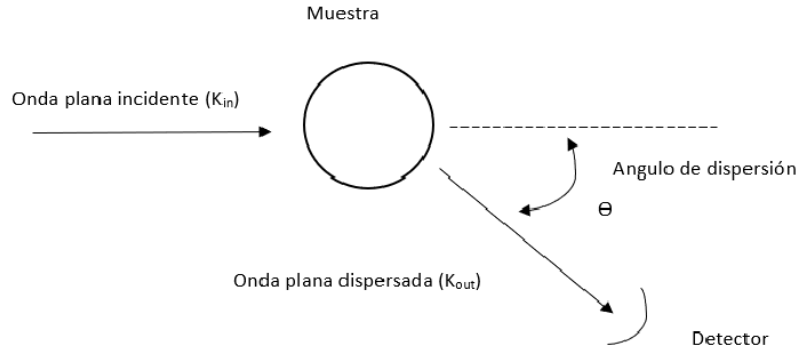


Figura 2.3: Dispersión de rayos X.

ejemplifica.

2.2 Factor de estructura

La FDR se relaciona con el factor de estructura $S(\mathbf{k})$ -función que proporciona información acerca de cómo el material dispersa la luz incidente- por medio de la transformada de Fourier. Este factor puede obtenerse experimentalmente por medio de la difracción de rayos X, ver Figura 2.3. En este experimento, un haz incide sobre la muestra, interactúa con la nube de electrones de los átomos y se dispersa en una dirección dada por el ángulo θ . La longitud de onda debe ser de alrededor de 1 \AA o menor para que pueda interactuar con el átomo. [16,17]

Teniendo en cuenta que, al ser detectada la luz dispersada, la intensidad (I) de un haz es proporcional al cuadrado de la magnitud de la amplitud total $f(k)$ de la onda (esférica), y que la intensidad observada es el promedio sobre el ensamble de ese cuadrado, se introduce el factor de estructura de modo que: [17]

$$I(\theta) = [|f(k)|^2 / |\mathbf{R}_c - \mathbf{R}_D|^2] NS(\mathbf{k}). \quad (2.3)$$

En esta ecuación, $f(k)$ es el factor atómico de dispersión (el cual nos indica el poder de dispersión que ejerce cada átomo sobre los rayos X), \mathbf{R}_c es la posición del centro de la celda de dispersión, \mathbf{R}_D es la posición del detector, N es el número total de partículas y $S(\mathbf{k})$ es el factor de estructura.

La función $S(\mathbf{k})$ tiene entonces la forma:

$$S(\mathbf{k}) = N^{-1} \left\langle \sum_{i,j=1}^N \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] \right\rangle, \quad (2.4)$$

donde \mathbf{k} es un vector en el espacio recíproco, \mathbf{r}_i es la posición del i -ésimo átomo, \mathbf{r}_j es la posición del j -ésimo átomo y los paréntesis angulares en la sumatoria indican un promedio sobre el ensamble. Resolviendo la sumatoria se llega a:

$$S(\mathbf{k}) = 1 + N^{-1}N(N-1)\langle e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \rangle. \quad (2.5)$$

De manera general, para fluidos no isotrópicos, el factor de estructura toma la forma de:

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \rho \int g(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (2.6)$$

donde ρ es la densidad del sistema. En el caso de un material isotrópico, la ecuación se simplifica a la siguiente expresión:

$$S(k) = 1 + 4\pi\rho \int \frac{\sin kr}{kr} g(r) r^2 dr. \quad (2.7)$$

Damos ahora algunos ejemplos del uso de la función de distribución radial en el análisis de estructuras de sólidos.

2.3 Aplicaciones de la FDR

Una vez obtenida la FDR, la posición de los picos puede utilizarse para estimar la longitud de los enlaces. La integral del área bajo los picos de la curva está relacionada con el número de vecinos a una distancia igual al radio de la esfera de coordinación correspondiente (primeros vecinos, segundos vecinos y así sucesivamente). Además, se puede usar la anchura a media altura (o *Full Width at Half Maximum*, FWHM, por sus siglas en inglés) para obtener información acerca de la distribución de las longitudes de enlace pues un pico con un pequeño valor de esta medida correspondería a una distribución estrecha de posiciones y, por lo tanto, a una muestra con alta cristalinidad. De forma contraria, un valor grande indica una mayor distribución relacionada con una muestra más desordenada. El ensanchamiento de los picos puede deberse a la agitación térmica de los átomos, por ejemplo, y puede ser una huella de inestabilidad del sistema. [19]

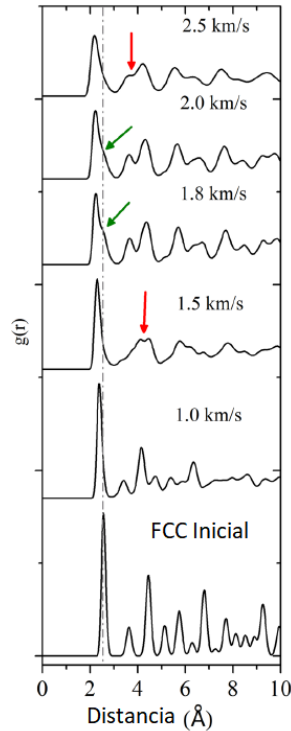


Figura 2.4: FDRs de Cu bajo presión, para diferentes velocidades de pistón en la dirección $\langle 100 \rangle$, obtenidas mediante simulaciones numéricas. Se utilizaron átomos hasta una distancia del pistón de 8 \AA y se promediaron posiciones durante 5 ps. Las flechas verdes muestran la formación del “hombro” y las rojas el comportamiento “ondulatorio”, los cuales son evidencia de una fase centrada en el cuerpo. Adaptada de [20]

Las gráficas FDR han sido utilizadas también como material de apoyo para demostrar cambios de fase en los materiales. En el caso de sólidos cristalinos, típicamente, cada sistema cristalino va a tener una FDR característica. En el trabajo de Neogi y Mitra se estudian las transformaciones de fase estructural (FCC a centrada en el cuerpo) en un monocristal de Cu en diferentes direcciones cristalográficas ($\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$) bajo carga de choque a diferentes intensidades. Para tal estudio se utilizaron simulaciones atómicas de dinámica molecular clásica y basadas en métodos *ab initio*, en las que un pistón incide sobre la muestra a diferentes velocidades. Notaron dos patrones para la dirección $\langle 100 \rangle$ que indican la presencia de la fase centrada en el cuerpo. El primero es la formación de una zona que llamaron “de pliegues” y que consiste en el desplazamiento de

la primera esfera de coordinación a la izquierda y la formación de un “hombro” en la parte descendente de los primeros vecinos. Tal formación de “hombro” se indica con las flechas verdes en la Figura 2.4 para las velocidades de 1.8 Km/s y 2.0 Km/s. El segundo patrón consiste en una “ondulación” en los picos para la segunda y tercera esfera de coordinación. En la Figura 2.4 se ve un pico formado por dos sobrepuestos y señalado por una flecha roja para 1.5 Km/s y 2.5 km/s, mientras que los picos aparecen separados a las velocidades de 1.8 y 2.0 km/s. En la dirección $\langle 110 \rangle$ observaron un comportamiento similar, pero no fue así para la dirección $\langle 111 \rangle$ por lo que la probabilidad de que haya ocurrido una transformación de fase en esta última dirección es poca. Sin embargo, ellos notaron que incluso con los perfiles obtenidos para las direcciones $\langle 100 \rangle$ y $\langle 110 \rangle$, no era posible determinar la naturaleza del sistema cristalino (cúbico, ortorrómbico, tetragonal, etc.). Es posible también que las fracciones volumétricas de la fase centrada en el cuerpo eran muy bajas que no se mostraban en la FDR. [20]

Por otra parte, el equipo de Zhang realizó simulaciones de dinámica molecular de nucleación y crecimiento de HCP / FCC en hierro (Fe) BCC bajo compresión uniaxial. Para analizar los deslizamientos de los átomos se apoyaron de las funciones de distribución radial y el análisis de fases fracción/masa. En la Figura 2.5, se muestran las funciones para las direcciones en las que el sistema BCC fue sometido a la compresión, a varios valores de deformación. En la imagen (a) se indican las distancias en las que se esperarían picos para una FCC y una HCP ideal. En general, se pueden observar los desplazamientos y desapariciones de ciertos picos, lo cual implica cambios atómicos de las fases compactas. Por otra parte, los cambios de temperatura del sistema dan lugar a los ensanchamientos de los picos. El análisis muestra que la presencia de transformaciones depende de la orientación del cristal. [21]

La FDR también ha sido utilizada para observar cambios en la densidad de defectos de una estructura amorfa. Srolovitz y colaboradores desarrollaron un método basado en la FDR, haciendo hincapié en la estructura atómica local. Ellos pudieron determinar, por primera vez, el número de defectos en un sólido amorfo cuando el sistema se encuentra relajado. En este caso, para el sólido $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ que al ser recalentado mostró una recombinación de los defectos de hasta el 10%. [22]

Los materiales bidimensionales también han sido estudiados a través de la FDR. En particular, por ser de interés para este trabajo, ejemplificamos su aplicación en grafeno.

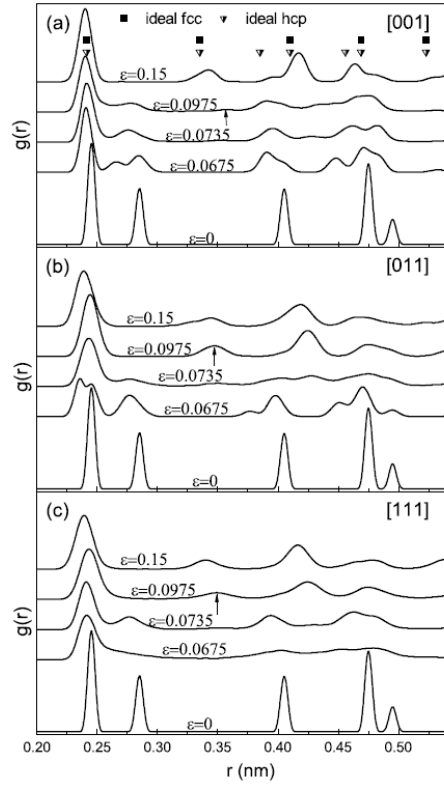


Figura 2.5: Funciones de distribución radial para el sistema BCC de Fe bajo diferentes deformaciones y direcciones cristalográficas. En cada dirección las gráficas se han recorrido hacia arriba para comparación. [21]

2.3.1 Aplicaciones de la FDR en grafeno

El teorema de Mermin-Wagner nos dice es imposible que exista un orden de largo alcance en materiales de dos dimensiones, es decir, que un sistema sea completamente plano por lo que los sistemas bidimensionales se ven afectados por ondulaciones de onda larga (esto tomando como modelo potenciales de Lennard-Jonnes, no siendo conclusivo para un modelo de esferas duras). Incluso, si se tiene un material 2D embebido en uno 3D, de igual manera, no podría mantener su estructura por lo que tendería a corrugarse. La existencia del grafeno entonces despertó gran interés y se han realizado distintos estudios sobre la estabilidad, cristalinidad y orden de largo alcance. [23, 24]

En su trabajo sobre las ondulaciones intrínsecas en grafeno, Fasolino y colaboradores, ver Ref. [23], utilizaron la función de distribución radial para observar los cam-

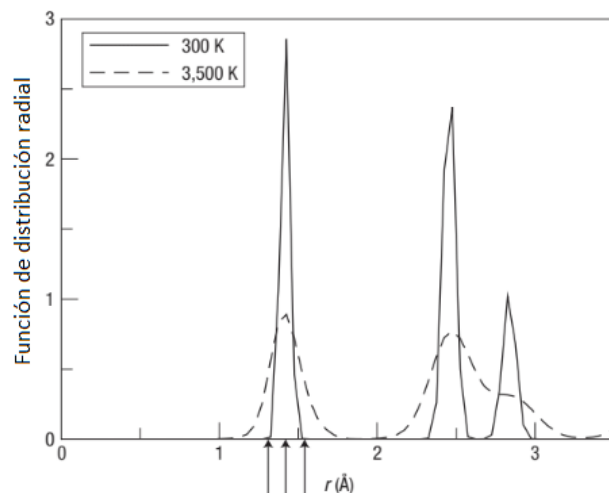


Figura 2.6: Función de distribución radial para grafeno a diferentes temperaturas. [23]

bios que sufren los enlaces de carbono a diferentes temperaturas, mediante simulaciones numéricas. En la Figura 2.6, se observa un ensanchamiento de los picos indicando un cambio en la naturaleza de algunos enlaces de carbono. Tomando en cuenta solo el primer círculo de coordinación, debajo de la curva se encuentran tres flechas que indican la naturaleza del enlace. De izquierda a derecha, la longitud del enlace para uno doble ($r=1.31\text{Å}$), conjugado ($r=1.42\text{Å}$) y simple (1.54Å). Para la temperatura $T=300\text{K}$ hay una mayor cantidad de enlaces conjugados y muy poco de los otros dos. Sin embargo, para $T=3500\text{K}$ la cantidad de enlaces simples y dobles aumenta significativamente. Esta multiplicidad de enlaces del carbono hace que sea un material bidimensional único.

Para analizar la cristalinidad de grafeno, el equipo de Feng Wang realizó simulaciones de dinámica molecular en un rango de temperaturas que empieza en 50K y llega hasta 4000K , considerando alrededor de $600,000$ átomos de carbono. Entre otros resultados, encontró que las alturas de los picos de la FDR muestran un decaimiento de ley de potencias inversa - con exponente dependiente de la temperatura- de la distancia radial, por lo que el grafeno no va a presentar un orden de largo alcance traslacional, tal como predice el teorema de Mermin-Wagner. Pero sí retiene cierto orden de largo alcance orientacional según muestra la función de correlación orientacional, el cual determina la probabilidad de encontrar un átomo con el mismo vector normal al átomo de referencia. Esto se traduce en que el grafeno ya no tendrá una estructura periódica bidimensional, por lo que debiera ser considerado más bien como un sólido no periódico parcialmente ordenado. [25]

Pagnola y colaboradores, ver Ref. [26], estudiaron la FDR para el grafeno amorfo, enfocándose en analizar el orden de corto alcance. Para ello, sintetizaron nanoplaquetas de grafeno por el método de molienda con bolas a partir de grafito sintético y para caracterizar el material emplearon el análisis de rayos X, SEM y espectroscopias Raman, IFTR y XPS. A partir de la transformada de Fourier del factor de estructura obtenido del patrón de difracción experimental, obtuvieron la FDR y mediante técnicas desarrolladas para el estudio de orden de corto alcance, que implican la obtención de la función de distribución total a partir de la FDR, encontraron que hay esferas de coordinación que se encuentran superpuestas y que ello implicaría la localización de un defecto. Utilizando un modelo para defectos estructurales proponen un arreglo laminar de 5 o 6 capas que, para esa muestra, los defectos concordaban con átomos de oxígeno.

Puede notarse que la función de distribución radial tiene aplicaciones diversas, por lo que su utilización en heteroestructuras CuG bajo deformación uniaxial podría brindar información sobre el estado atómico. A continuación se describe la metodología utilizada para la determinación de la FDR en este caso.

2.4 Cálculo de la FDR

Se calculó la FDR para diversos sistemas bajo tensión uniaxial a lo largo del borde AC, a partir de datos para la capa de grafeno sola, la película de Cu sola y las heteroestructuras en el caso prístino y con densidad uniforme de defectos distribuidos aleatoriamente. La metodología es la misma para todos los sistemas y se describe a continuación.

2.4.1 Lectura de posiciones atómicas

Para la determinación de la FDR se requiere conocer la posición de los átomos que forman al sistema, a una deformación dada. Se utilizaron datos generados en un trabajo previo, mediante simulaciones de dinámica molecular clásica con el código LAMMPS (“*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*”). En ese cálculo se usó el potencial de Lennard-Jones para describir las interacciones de los átomos del carbono con los del cobre, en el caso de las interacciones Cu-Cu se usó el modelo de átomo embebido (EAM por sus siglas en inglés *Embedded Atom Model*) y para las interacciones entre carbonos (C-C) se empleó el potencial AIREBO (las siglas de *Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order Potential*). Aunque la carga uniaxial se aplicó en ambos casos de

quiralidad, es decir, a lo largo del borde AC o zigzag del borde del grafeno, en este trabajo nos restringimos al caso AC. Más detalles de las simulaciones de dinámica molecular se encuentran en la Ref. [14]. Para leer los archivos de las simulaciones, se procedió a crear un programa en *python* que realizara la lectura de los archivos generados en LAMMPS y el cálculo de la FDR, el cual se incluye en el Apéndice A.

2.4.2 Determinación de la función de distribución radial

Tomando en cuenta la ec. (2.2), la FDR puede ser calculada utilizando un histograma de separación de pares discretos. Eligiendo un átomo dado como el de referencia, se determina la distancia r a cada uno de los átomos restantes. En el eje de la distancia r se tomarán una cantidad de intervalos (etiquetados por el índice n) hasta una distancia de corte. Se encontrará un cierto número de átomos a la distancia r_n y el número de ellos será el valor del histograma en el eje vertical. De tal forma que la fórmula que se implementó en el código de *Python* es la siguiente:

$$g(r_n) = \frac{V h_n}{2\pi N_m^2 r_n^2 \Delta r}, \quad (2.8)$$

donde V es el volumen de la caja de simulación (como estimación del volumen que ocupa el sistema), h_n es el número promedio de vecinos que se encuentran en el intervalo, N_m es el número total de partículas en la caja de simulación, Δr es el tamaño del intervalo y r_n la posición del intervalo, que en este caso se definirá como: [16]

$$r_n = \left(n - \frac{1}{2}\right)\Delta r. \quad (2.9)$$

De acuerdo con la ec. (2.8), debe realizarse un promedio sobre el ensamble. Cabe hacer notar que la temperatura usada en los cálculos de deformación fue $T=1$ K, por lo que el factor de Boltzmann es casi uno y no se considera en el cálculo. Por otra parte, se ejecuta un promedio sobre partículas, recorriendo cada una de las que componen al sistema como átomo de referencia. Es importante mencionar que, entre los valores que aparecen en la fórmula, el tamaño del intervalo Δr el que puede modificarse para optimizar la visualización de la FDR. Por lo tanto, se probaron una serie de tamaños de intervalos, el que se escogió fue $\Delta r = 0.03$ Å, ya que es un valor que permite observar unos picos claros con un tiempo de ejecución del programa no tan extenso. La visualización de las funciones resultó ser mejor en el programa *ORIGIN*. En la Figura 2.7, que muestra la FDR de la capa de

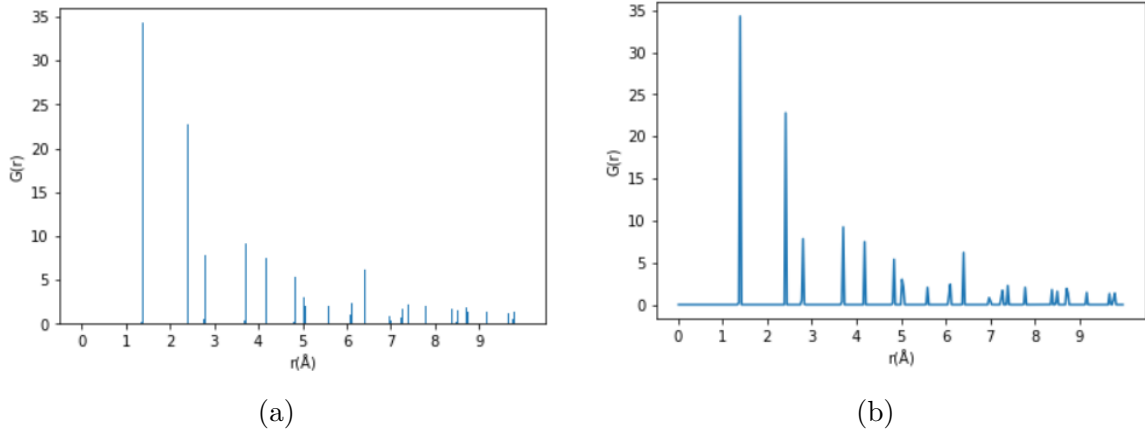


Figura 2.7: Gráficas obtenidas en *Python* para la FDR de grafeno ideal. a) Histograma. b) Gráfica de línea continua.

grafeno ideal a deformación nula, se puede notar cómo las barras son bastante estrechas debido al tamaño escogido para la Δr , por lo que es posible cambiar el tipo de gráfica de histograma a puntos unidos por una línea continua, con la intención de observar con más detalle la información que aparece en la gráfica. La baja temperatura permite obtener una estructura de alta cristalinidad que da como resultado picos muy estrechos.

2.4.3 Validación de Resultados

Para validar los resultados obtenidos, se usó un programa de visualización de acceso abierto (OVITO, por las siglas en inglés de *Open Visualization Tool*) que calcula la FDR de una distribución de átomos, de tal manera, que los picos y las alturas relativas de las funciones generadas con *Python* coincidieran con las de OVITO. Una vez que las funciones coincidieran, se procedió a realizar el análisis de los resultados para los distintos sistemas. Entonces, se calculó la FDR para el grafeno prístino, ver Figura 2.8 en la que se compara con el resultado de OVITO para la misma distribución de átomos.

En ambas figuras las posiciones de los picos coinciden. Por otra parte, hay pequeñas diferencias en cuanto a alturas relativas, como es el caso del séptimo pico, contando de izquierda a derecha, que es un poco más chico en comparación a lo que muestra la gráfica FDR de OVITO. Sin embargo, los demás picos son bastantes consistentes. Además, la posición de los picos se corroboró con otras FDR obtenidas en la literatura como es el caso del trabajo de Fasolino, ver Figura 2.4. [23, 27, 28]

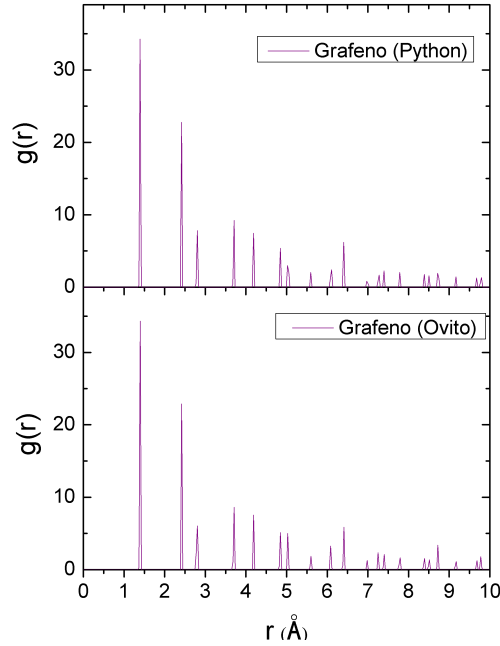


Figura 2.8: Las dos gráficas fueron calculadas para grafeno AC. La gráfica superior fue obtenida con los datos introducidos en *Python*, mientras que la de abajo se obtuvo con OVITO.

Para determinar si se es capaz de observar algún cambio que se pueda relacionar con el cambio de no augético a augético, se procedió a tomar 6 valores de la deformación (ϵ) que son: 0, 0.4, 0.8, 0.12, 0.16 y 0.36, ver Figura 1.8. La razón por la que se tomaron estos puntos fue para cubrir, en un amplio espectro, deformaciones en las que la heteroestructura de grafeno y cobre presentara un coeficiente de Poisson positivo y otras con el coeficiente negativo. Como se mencionó anteriormente, la deformación en la que aparece el cambio de signo es alrededor de 0.09.

Capítulo 3

Resultados

En el caso de la capa de grafeno aislada y de las heteroestructuras, todos los resultados que se analizan corresponden a la carga aplicada a lo largo del borde AC del grafeno. El cobre tiene una espesor de $8a_o$ y la carga aplicada se realiza en la dirección $\langle 100 \rangle$. Se presenta una descripción de las funciones obtenidas para cada material por separado y para las heteroestructuras, posteriormente se hace un análisis cualitativo y correlación con las curvas esfuerzo-deformación.

3.1 FDR de cobre y grafeno

Como referencia y para fines de comparación, se analizó la evolución de la FDR de la película de cobre y de la cinta de grafeno prístino por separado. Esto nos permite identificar el origen de cada pico en la FDR de la heteroestructura y correlacionar los cambios observados en los distintos materiales. A grandes rasgos, se observa que los cambios en las FDR de ambos materiales bajo deformación uniaxial a lo largo del borde AC presentan algunas características semejantes a las descritas anteriormente. En el caso del Cu, Figura 3.1, se puede observar cómo a partir de la deformación $\epsilon = 0$ y hasta $\epsilon = 0.12$, la FDR del material, a medida que aumenta la carga (mayor deformación), los picos disminuyen en intensidad y se forman algunos nuevos en sus alrededores. Esto indica que algunos átomos son desplazados hacia nuevas posiciones por alargamiento de los enlaces, indicando una distribución de posiciones, es decir, mayor desorden en la estructura. Cabe recordar que Cu es un metal de alta ductilidad y que su límite de fluencia se alcanza en $\epsilon \approx 0.12$, ver 1.7. Por otro lado, para el grafeno, en la Figura 3.2, se observa el mismo patrón de

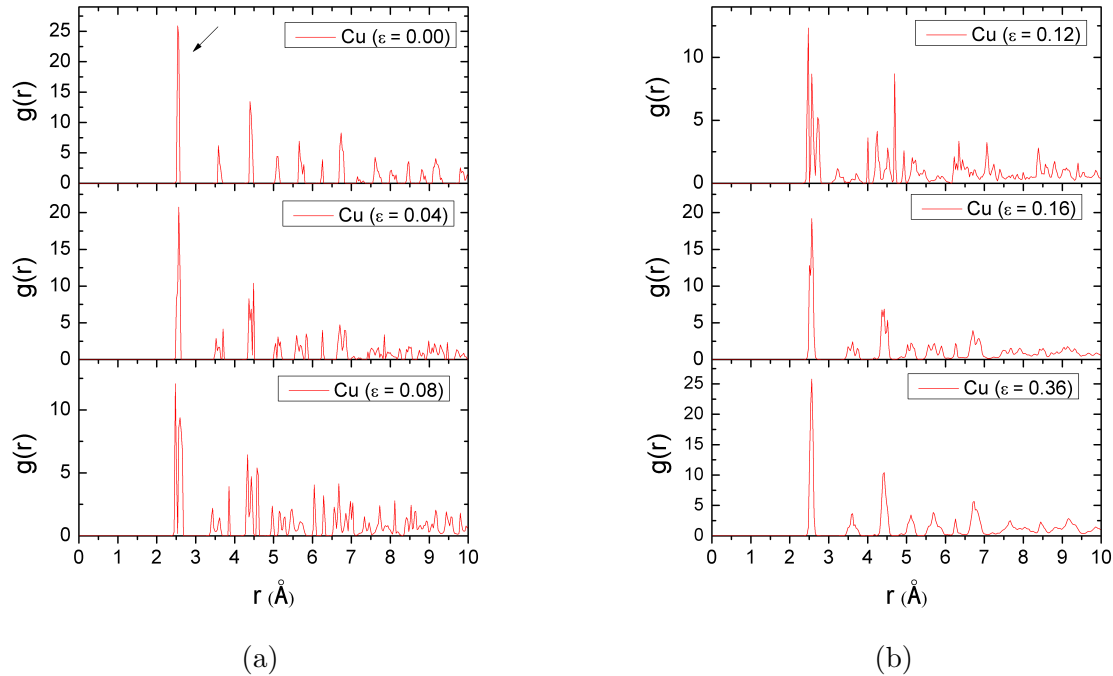


Figura 3.1: Funciones de distribución radial de la película de Cu prístino. a) Para valores de la deformación $\epsilon = 0.0, 0.04, 0.08$. b) Para $\epsilon = 0.12, 0.16, 0.36$. La flecha negra indica el pico para primeros vecinos.

comportamiento que en la primera etapa del Cu pero este comportamiento se extiende por todos los valores de deformación considerados. Esto es consecuencia de que, como se mencionó anteriormente, los enlaces covalentes son “fuertes” y en este caso el límite de fluencia -donde puede considerarse se inicia la zona plástica- está alrededor de $\epsilon = 0.05$. [14]. Los picos para distancias más allá de 6 \AA son casi imperceptibles para $\epsilon = 0.36$. Sin embargo, es notorio un cambio en la huella de la FDR para esta deformación en comparación con el material sin deformación. Los dos picos ubicados en 1.5 \AA y el pico en 1.7 \AA se deben a la contribución de los primeros vecinos de las dos fases existentes en el grafeno, hexagonal y ortorrómbica. Mientras que el pico en 2 \AA es un pico característico de la fase ortorrómbica. La correlación con la estructura de los materiales se verá más adelante, en la sección de análisis de resultados.

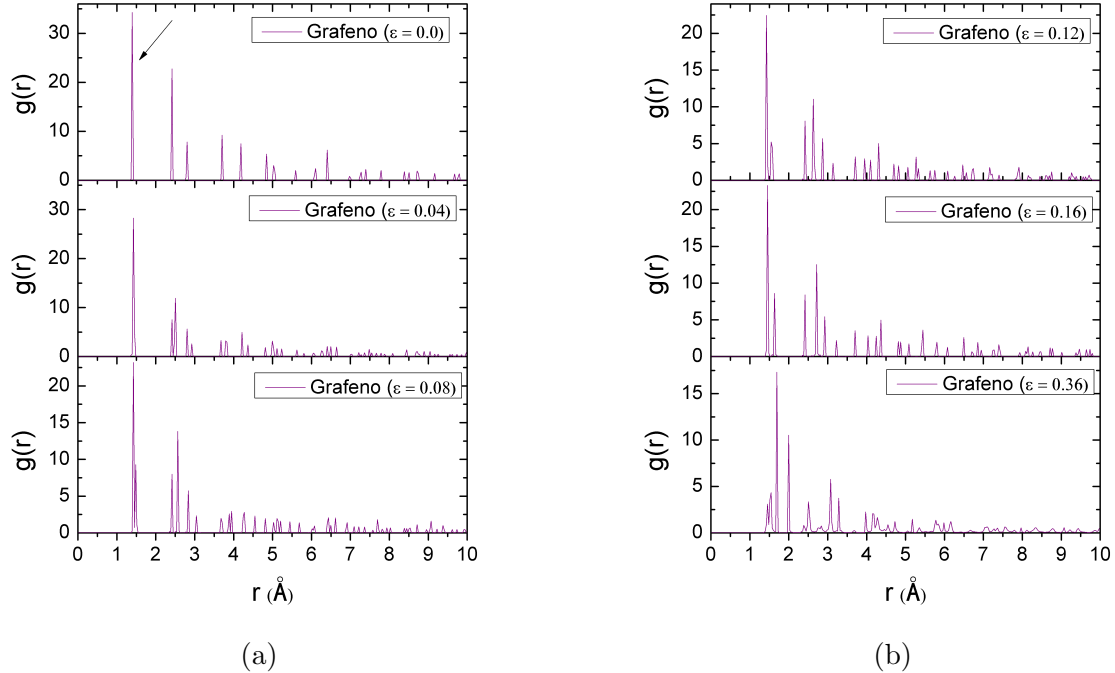


Figura 3.2: Funciones de distribución radial de grafeno prístino. La carga uniaxial se aplica a lo largo del borde AC. a) Para valores de la deformación $\epsilon = 0.0, 0.04, 0.08$. b) Para $\epsilon = 0.12, 0.16, 0.36$. La flecha negra indica el pico para primeros vecinos. Notar la diferencia de escala en el eje vertical.

3.2 Heteroestructura prístina bajo deformación

Los resultados para la heteroestructura prístina se pueden ver en la Figura 3.3. Al observar el cambio que sufre la FDR de la heteroestructura CuG prístina, se advierte un comportamiento similar al de los materiales por separado, desde $\epsilon = 0.0$ hasta la $\epsilon = 0.08$ que se caracteriza por picos que disminuyen en intensidad, a la vez que aparecen nuevos picos y desaparecen según el valor de la deformación, ver Figura 3.3a. Esta dinámica puede ejemplificarse alrededor de 2.5 \AA , en la que a deformación nula aparecen tres picos que pueden identificarse al compararse con las Figuras 3.3a y 3.3b. Pero, para $\epsilon = 0.12$ se observan cambios en las posiciones de los tres picos que llevan a la formación de un único pico con un “hombro” en $\epsilon = 0.16$, debido a desplazamientos atómicos causadas por las cargas aplicadas y el reacomodo de los átomos a través de dislocaciones que ayudan a

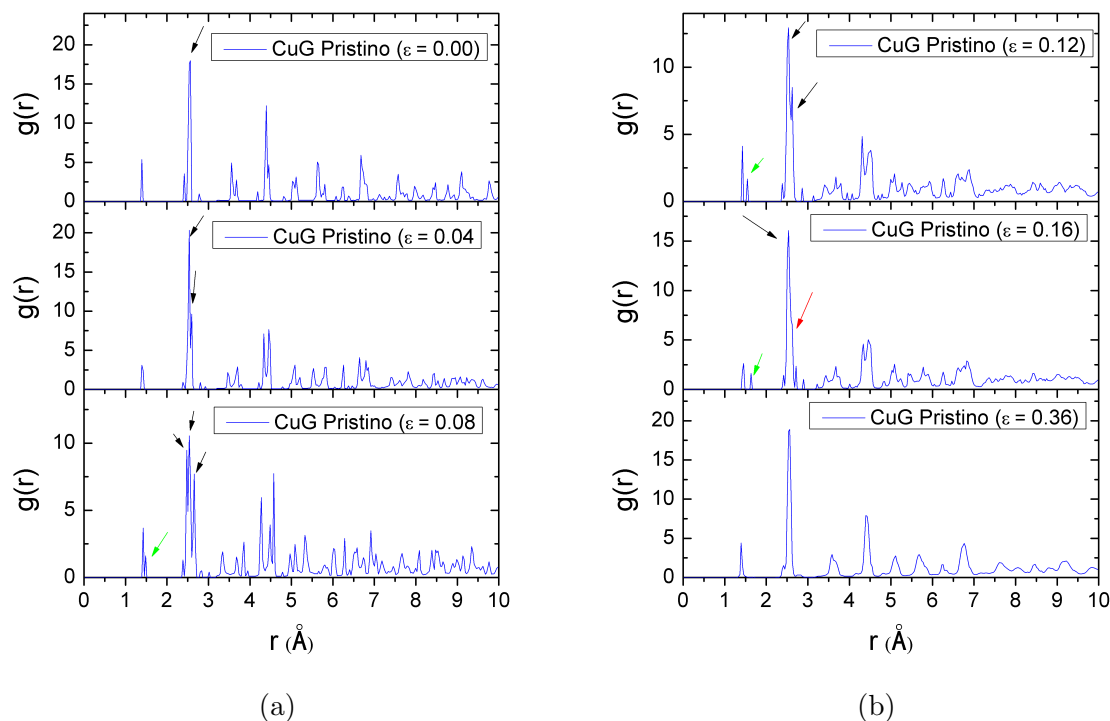


Figura 3.3: Función de distribución radial de la heteroestructura CuG prístina para diferentes deformaciones a lo largo del borde AC. Las flechas de color negro señalan la formación de tres picos en 2.5 \AA para luego colapsar en un pico en $\epsilon = 0.16$. La flecha de color rojo indica la formación del hombro en $\epsilon = 0.16$. La flecha color verde señala la formación de un segundo pico en 1.4 \AA para la deformación $\epsilon = 0.08$.

liberar tensión en el material y permiten una recuperación de la estructura local del cobre. Además, los picos cercanos al radio de corte (alrededor de 10 \AA) han perdido casi la totalidad de su forma. A la deformación $\epsilon = 0.36$ se aprecia cómo la FDR pareciera retomar su huella (patrón de picos) original, pero con picos más anchos, ver Figura 3.3b. En las siguientes secciones se abordarán los resultados para los dos tipos de defectos que se introdujeron en el grafeno, que son vacancias y defectos Stone-Wales.

3.2.1 Heteroestructura cobre-grafeno con vacancias

En el caso de la heteroestructura CuG con una densidad uniforme de vacancias $\rho_{Vac} = 0.03$ (CuGvac), la evolución de los picos es muy similar al caso prístino. Pero hay

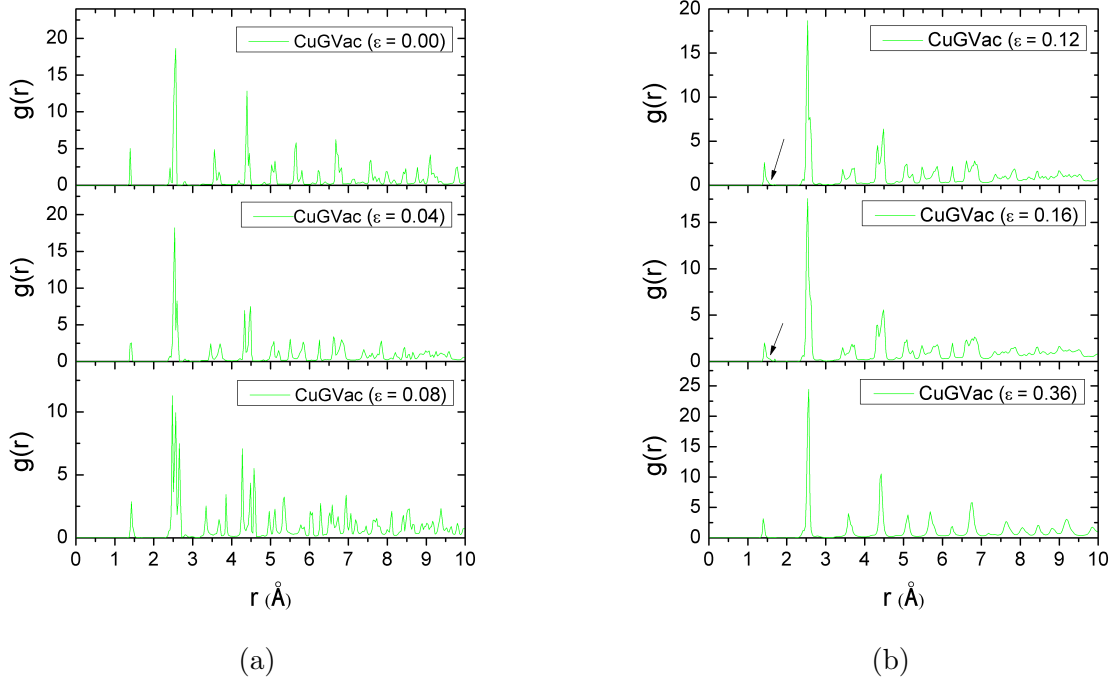


Figura 3.4: a) Función de distribución radial de la heteroestructura CuGVac para las deformaciones $\epsilon = 0.0, 0.04, 0.08$. b) Para $\epsilon = 0.12, 0.16$ y 0.36 . Las flechas negras señalan la formación de un “hombro” para el pico en 1.4 Å.

dos observaciones que vale la pena mencionar. La primera es que no existe la formación de un nuevo pico en la zona de 1.4 Å, que corresponde a los primeros vecinos del grafeno y sí se observa en el caso de la heteroestructura prístina. Concretamente, en el caso prístino Figura 3.3a, para $\epsilon = 0.08$ puede verse la formación del pico y que se desplaza hacia la derecha hasta la deformación $\epsilon = 0.16$. Por otro lado, en la Figura 3.4a esto no se observa, en su lugar aparece un pequeño “hombro”, que indicaría que la presencia del Cu disminuye los desplazamientos de los átomos de C en el grafeno. La segunda observación es que, para $\epsilon = 0.36$, los picos se ven con mayor definición en la heteroestructura CuGVac que en la CuG.

3.2.2 Heteroestructura cobre-grafeno con defectos Stone-Wales

En la Figura 3.5, se encuentran gráficas con las FDR de la heteroestructura con defectos SW a una densidad uniforme $\rho_{SW} = 0.03$ (CuGSW), a diferentes deformaciones.

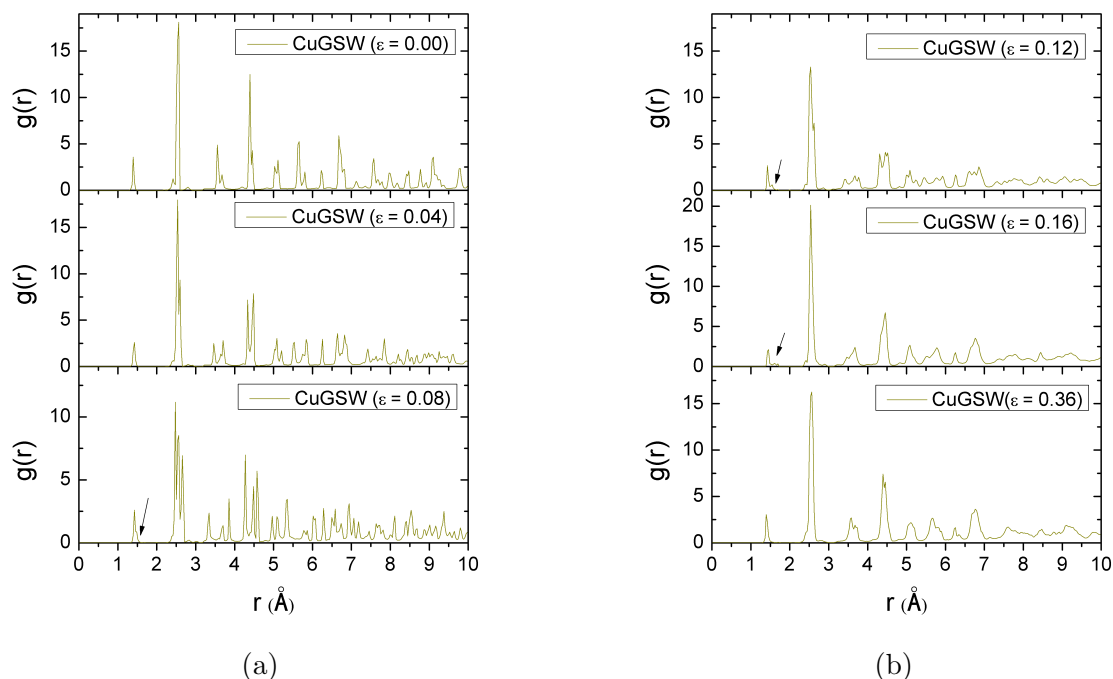


Figura 3.5: Las FDR de la heteroestructura CuGSW. a) Para las deformaciones $\epsilon = 0.0, 0.04$ y 0.08 . b) Para $\epsilon = 0.12, 0.16$ y 0.36 . Las flechas negras indican la formación de un “hombro” en $\epsilon = 0.08$ para dar lugar a una protuberancia en $\epsilon = 0.16$.

Se observa que siguen el mismo comportamiento que las heteroestructuras CuG y CuGvac, solo con ligeros cambios como es el caso del “hombro” observado para el pico en 1.4 \AA , que se ve más acentuado, incluso aparece una ligera protuberancia para $\epsilon = 0.16$. En la Figura 3.5b, para $\epsilon = 0.36$, el pico en 2.5 \AA se ve con un “hombro” comportamiento que no aparece para CuGvac y apenas es notorio en CuG. También para esta deformación, en general la definición de los picos es muy inferior a la heteroestructura CuGvac y similar a la de CuG.

3.2.3 Comparación de las FDR

En la Figura 3.6a se presentan las gráficas de las FDR para los materiales por separado y de la heteroestructura, a deformación nula. Se observa que los picos, tanto del grafeno como del cobre, se pueden identificar en la heteroestructura. También se puede ver cómo los picos relacionados con el grafeno tienen una disminución pronunciada en intensidad con respecto a las del cobre, esto sucede porque la cantidad de átomos de la

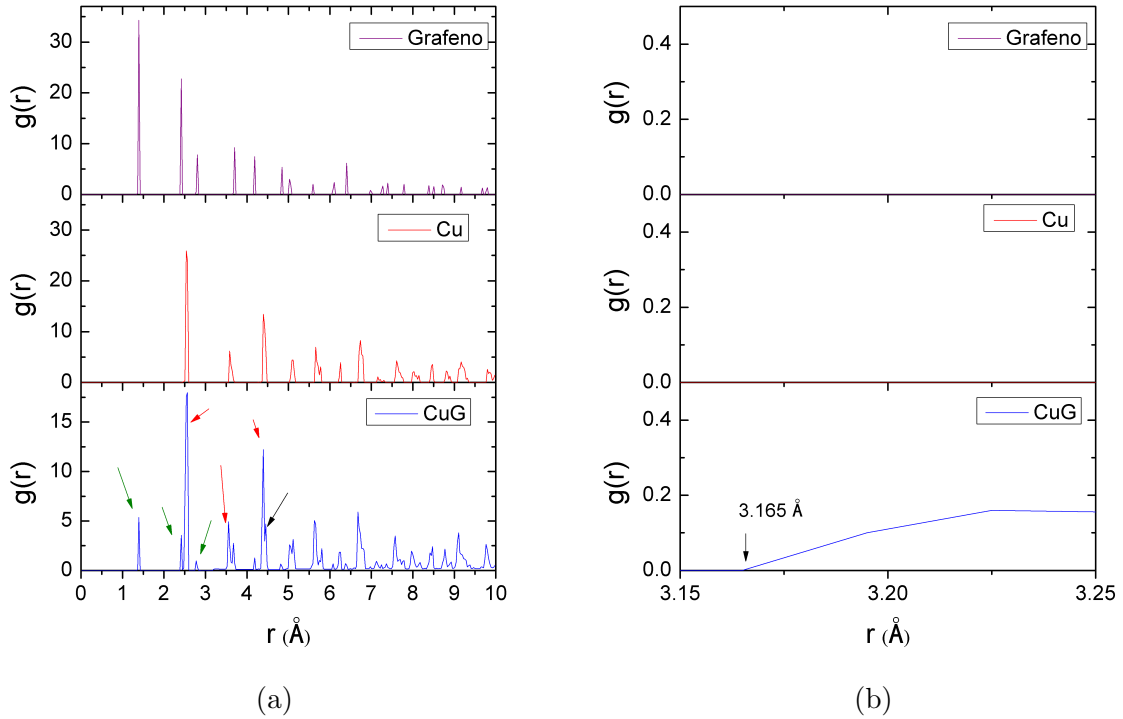


Figura 3.6: a) Funciones de distribución radial para grafeno (morado), cobre (rojo) y la CuG (azul). Todas las estructuras son prístinas y sin deformación ($\epsilon = 0$). b) Un acercamiento a la zona comprendida entre los 3.15 Å y 3.25 Å para apreciar la formación de una meseta en la heteroestructura. Las flechas en la FDR de la heteroestructura, señalan los picos asociados a los elementos individuales, de color verde son los picos asociados a primeros vecinos del grafeno, de color rojo picos asociados a primeros vecinos del cobre. La flecha de color negro no se encuentra asociada al grafeno ni al Cu, es resultado de la interacción de la lámina de grafeno entre las dos placas de cobre.

heteroestructura es más grande que la cantidad de átomos de C del grafeno. Además, aparecen desdoblamientos de ciertos picos como el que se localiza aproximadamente en 4.5 Å donde aparecen dos picos, uno que pertenece al Cu, pero la procedencia del pico a su derecha no es clara y tal vez pueda asociarse a desplazamientos atómicos inducidos por la presencia del grafeno. Otra observación importante es la formación de una meseta a partir de los 3.16 Å aproximadamente, ver Figura 3.6b, donde también se grafica la zona para el grafeno y el cobre aislados, para corroborar que solamente aparece en la heteroestructura

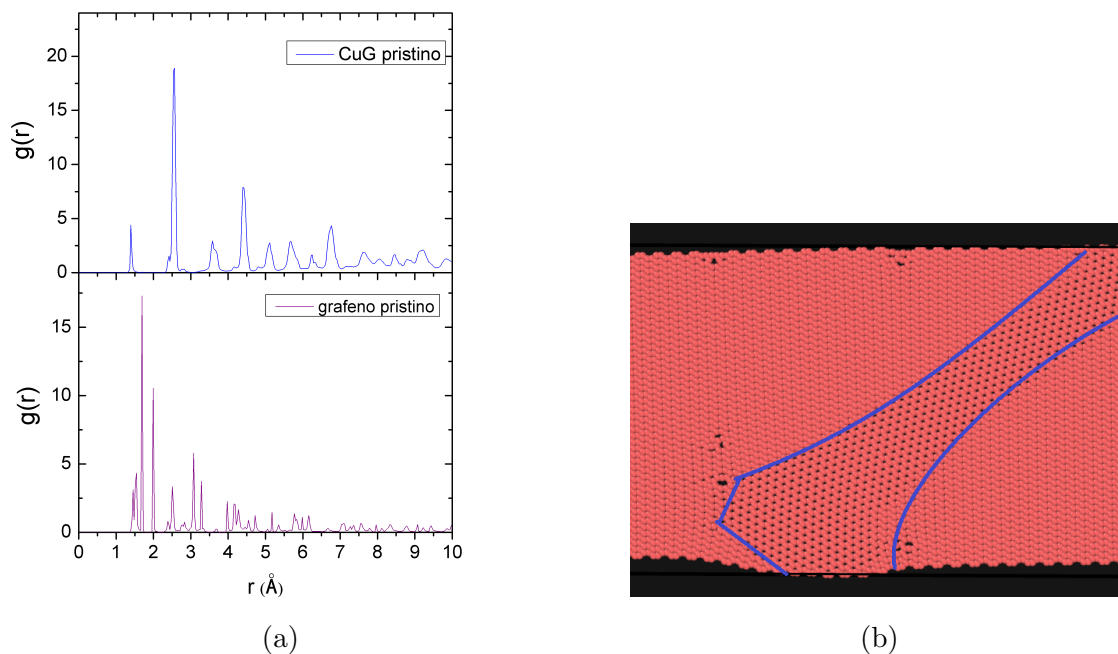


Figura 3.7: a) Comparación de la FDR de la heteroestructura CuG prístina (arriba) con la del grafeno AC prístino (abajo), para una deformación $\epsilon = 0.36$. b) Vista lateral, obtenida por OVITO, del grafeno AC para la misma deformación. La zona encerrada por las líneas azules representan al grafeno en su fase hexagonal, y a su alrededor se encuentra el grafeno en fase ortorrómbica.

CuG. Es evidente que esto indica que las interfaces no son completamente planas, es decir, que el grafeno presenta ondulaciones -lo cual se corroboró con visualizaciones en OVITO y que las distancias Cu-C presentan una distribución de valores.

Por otro lado, comparando los resultados obtenidos de la heteroestructura CuG con las FDR de los materiales individuales se puede observar que la FDR sigue un patrón similar al del Cu puro, con ciertas diferencias que permiten relacionarse con la presencia del grafeno. Si uno observa en la Figura 3.1b, en la gráfica que corresponde a la deformación $\epsilon = 0.12$, para la zona que correspondería a primeros vecinos todavía hay una serie de picos adicionales mientras que, en el caso de la heteroestructura, ver Figura 3.3b, se percibe una reducción de los picos adicionales. Otra observación importante al llegar a la deformación $\epsilon = 0.36$, la FDR del grafeno muestra una serie de picos que ya no aparecen en la de CuG,

Figura 3.7a.

Para el caso de defectos, primero se compararon las FDR de la heteroestructura CuG prístina con las de las heteroestructuras con densidades de defectos del $\rho_{Vac} = \rho_{SW} = 0.03$, sin estar expuestas a alguna deformación, de tal manera que se pudiera observar algún cambio proveniente de los defectos. En la Figura 3.8a se presentan las tres FDR y se observa que no hay modificaciones en la posición de los picos. Sin embargo, sí existe una disminución en la intensidad de los picos relacionados con el grafeno. Si uno observa la primera, segunda y tercera esfera de coordinación de los picos relacionados con el grafeno, su altura disminuye siendo más pronunciada para los defectos SW que las vacancias. Por otra parte, en la Figura 3.8b se observa que el inicio de la meseta se ve desplazada hacia distancias más cortas.

Hasta ahora se ha hecho una descripción de los cambios observados señalando

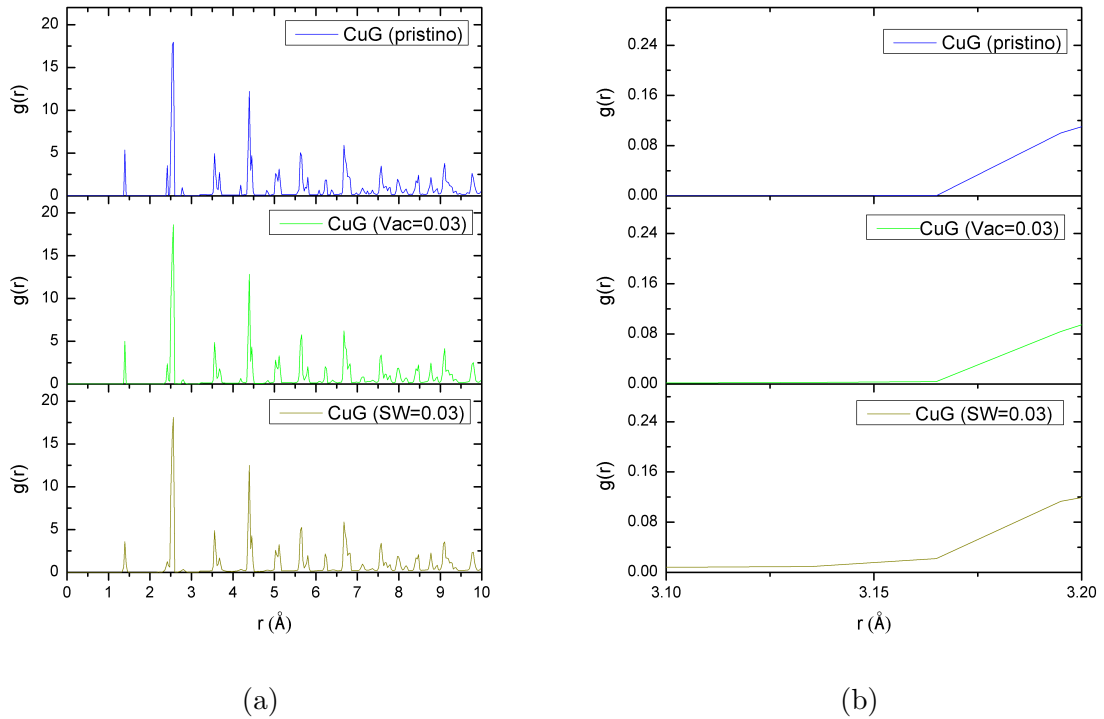


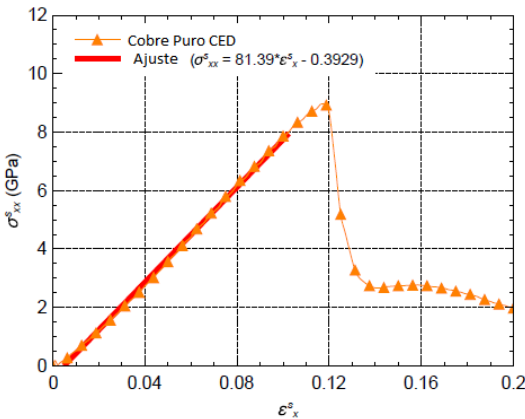
Figura 3.8: a) FDR de la heteroestructura CuG sin defectos (azul), con una densidad de defectos por vacancias $\rho_{Vac} = 0.03$ (verde) y con una densidad de defectos SW $\rho_{SW} = 0.03$ (dorado). b) Acercamiento a la zona comprendida entre 3.10 Å y 3.20 Å .

algunas interpretaciones, en la siguiente sección se ahondará correlacionando con otros resultados como la estructura y las curvas de esfuerzo-deformación.

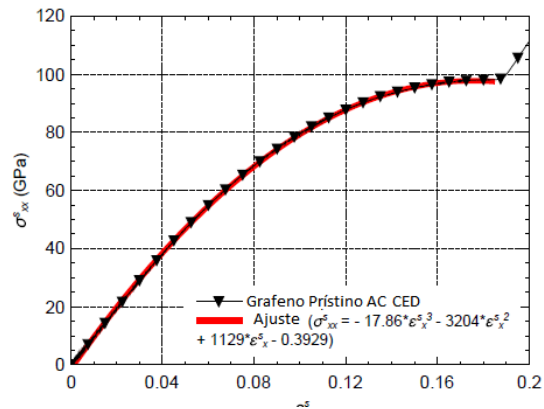
3.3 Análisis de resultados

Para analizar los cambios que sufre la función de distribución en los distintos materiales se utilizaron las curvas esfuerzo-deformación de los materiales, además de hacer alguna comparaciones con ayuda de OVITO.

En el caso del Cu lo que sucede es que, a medida que aumenta la carga en el material, las distancias interatómicas aumentan en una dirección y disminuyen otras; esto provoca que los picos se desdoblén o aumenten su FWHM. En $\epsilon = 0.12$ se encuentra el punto de máximo esfuerzo. A partir de ese punto el material esta en la región elastoplástica y aparecen dislocaciones en la estructura atómica que ayudan a relajar el material de la tensión de carga. En la Figura 3.9a, se puede ver claramente el aumento del esfuerzo con respecto a la deformación hasta $\epsilon = 0.12$, después se observa una caída abrupta del esfuerzo en el material. Al ocurrir la caída en el esfuerzo, junto a la formación de dominios (regiones que se caracterizan en la que los átomos conservan su cristalinidad localmente) se recupera la forma de la FDR en el material, pero como ya no es un material globalmente cristalino,



(a)



(b)

Figura 3.9: Curvas esfuerzo-deformación (CED) de los materiales aislados. Se muestra la región utilizada para la determinación del módulo de Young (curva roja). a) Nanolámina de Cu puro, b) Grafeno prístino AC. Adaptada de [14]

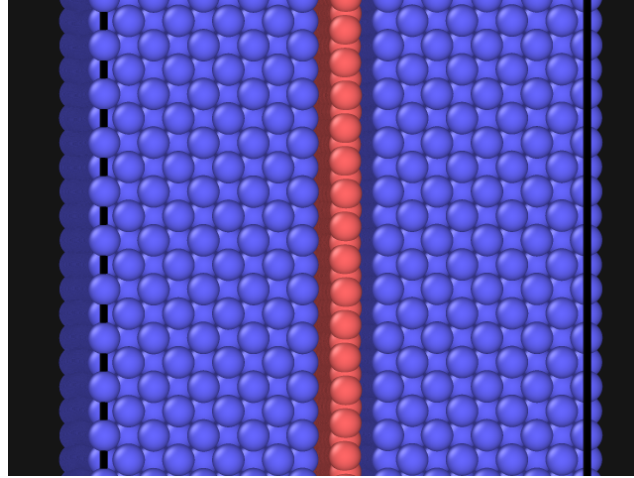


Figura 3.10: Vista lateral, obtenida en OVITO, del nanocomposito CuG, el color rojo representa los átomos de carbono y el azul los átomos de cobre.

los picos son mucho más anchos. El comportamiento del grafeno puede explicarse por las características peculiares que presenta su curva esfuerzo-deformación, ver Figura 3.9b. Como no ocurre un descenso en el esfuerzo del material debido a un mayor límite de fluencia, como se mencionó anteriormente, las distancias entre átomos continúan incrementando lo que se traduce en nuevos picos y una disminución de la intensidad de los mismos. El cambio que se observa para $\epsilon = 0.36$ sucede porque ha ocurrido un cambio de fase en una parte del material, de un sistema hexagonal pasa a uno ortorrómbico pero la identificación de las fases no es evidente en la FDR debido a la baja proporción de átomos que cambian de fase. [1, 14]

El caso de la heteroestructura CuG, se puede explicar de manera similar al anterior con ayuda de su curva esfuerzo-deformación. En la Figura 1.8a, la línea negra representa la heteroestructura CuG y se observa que el límite de fluencia se localiza alrededor de $\epsilon = 0.08$. Por lo que se esperaría en la FDR, a partir de $\epsilon = 0.0$ y hasta el punto de máximo de esfuerzo, un aumento en la cantidad de picos y disminución de las intensidades. Después de este punto, hay una disminución considerable en el esfuerzo y esto se ve reflejado en la FDR para $\epsilon = 0.12$ en 2.5 \AA pues los tres picos pasan a ser solo dos y los demás picos muestran una falta de definición. Otro cambio estructural importante se esperaría en $\epsilon = 0.29$, donde sucede una disminución brusca en el esfuerzo del material, a partir de aquí entramos en la zona de fractura (más adelante se profundizará sobre cómo surge esta zona de fractura) y

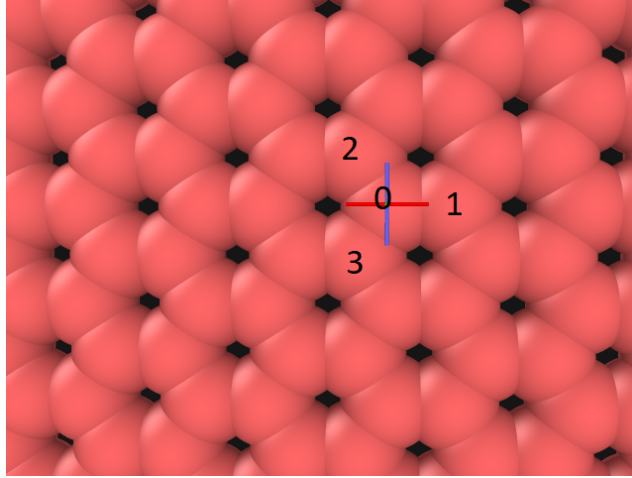


Figura 3.11: Vista frontal, obtenida de OVITO, de una sección de la lámina del grafeno en la heteroestructura CuG.

esto tiene como consecuencia que los átomos tanto del cobre como del grafeno se encuentren relajados, por eso pareciera una recuperación de los picos, pero como ya se explicó para Cu lo que sucede es una formación de dominios y veremos posteriormente qué pasa en el grafeno.

En la Figura 3.6a, se hizo la observación sobre el desdoblamiento de picos que no correspondían a pares de átomos provenientes del cobre o grafeno. Debido a que la red del grafeno es hexagonal y la del cobre es cúbica no hay un anclaje fuerte entre los dos sistemas. Esto provoca ciertas distorsiones tanto en el grafeno como en las caras de Cu donde hace contacto con la monocapa, de tal forma que al llegar el sistema a un estado de relajación, las distancias en la heteroestructura CuG no son las mismas que en los materiales por separado, particularmente en las zonas de contacto. Un ejemplo de este desdoblamiento es el pico que se encuentra aproximadamente en 4.5 \AA . La formación de la meseta que se puede ver en la Figura 3.6b, se debe a la distancia que hay entre los átomos de carbono y los átomos de cobre en las interfaces. En la Figura 3.10, se puede observar la separación que existe entre la lámina de grafeno y los dos bloques de cobre. A diferencia de la interacción que hay entre átomos Cu-Cu y C-C, la naturaleza de la interacción de C-Cu es de tipo Van der Waals, que es una interacción débil y, por lo tanto, la distancia Cu-C en esa zona va a ser mayor que para los primeros vecinos C-C y Cu-Cu.

A continuación, ejemplificamos cómo ocurre el desdoblamiento de picos para el

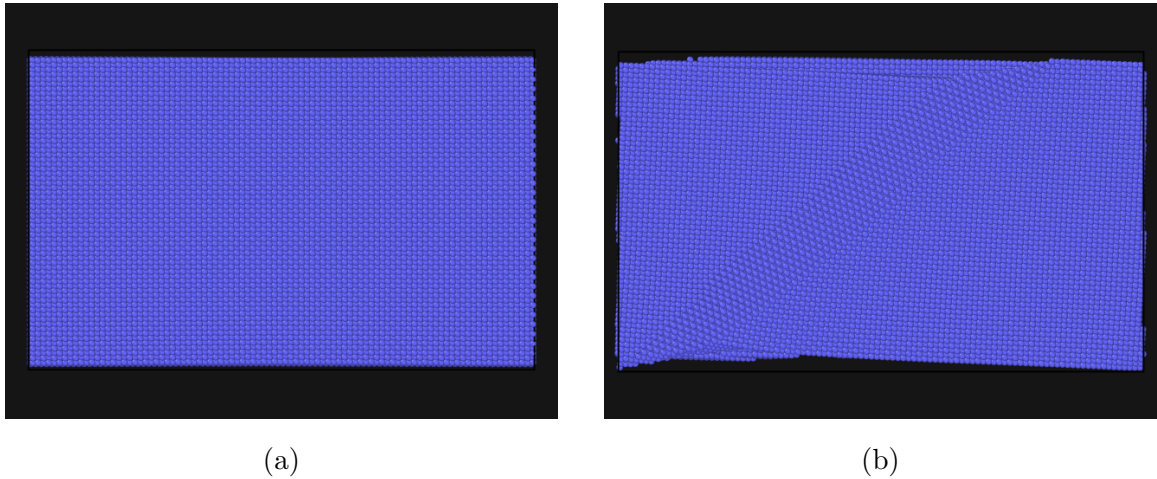


Figura 3.12: Vista, obtenida de OVITO, de la superficie superior de la heteroestructura CuG, formada por átomos de Cu. a) Para $\epsilon = 0.08$. b) Para $\epsilon = 0.12$.

caso de los primeros vecinos del grafeno. En la Figura 3.11, tomamos como referencia el átomo (átomo 0) donde se encuentra la cruz y la línea roja como el eje “x” y el azul como la “z”. Para considerar primeros vecinos, se observa que existen tres átomos para los cuales, uno se encuentra en el eje de las “x” (átomo 1) y los otros dos tienen diferentes componentes en “x” y “z” (átomos 2 y 3). Como la tensión que se aplica es en dirección de “x” y existe una compresión en el eje “z”, el átomo 1 se verá más afectado por la tensión que por la compresión y se alargarán, principalmente, los enlaces a lo largo de “x” y se desplaza a una mayor distancia con respecto al átomo 0, en comparación de los otros 2 átomos que experimentan desplazamientos a lo largo de “z”, por lo que es evidente que los átomos se desplazan de manera diferenciada. En la FDR de la heteroestructura CuG, Figura 3.3a, los primeros vecinos del grafeno se localizan alrededor de 1.4 \AA , y es por esto que se puede ver a medida que aumenta la carga, hay un pico que se desplaza más a la derecha que el otro. Caso similar sucede en segundos vecinos, pues se tienen dos átomos sobre el eje “z” y cuatro con componentes “x” y “z”. En este caso, al contrarse la dimensión de la heteroestructura a lo largo de “z”, los átomos con coordenada nula en el eje “z” disminuyen su distancia con respecto al átomo 0 mientras que los otros cuatro, al tener componente en “x” se alejan un poco del átomo 0. En la FDR de la heteroestructura, no se podrá ver el pico que se desplaza a la derecha debido a que lo solapa el pico de los primeros vecinos del cobre.

En el caso del cobre, se puede hacer un análisis similar al del carbono. Aunque

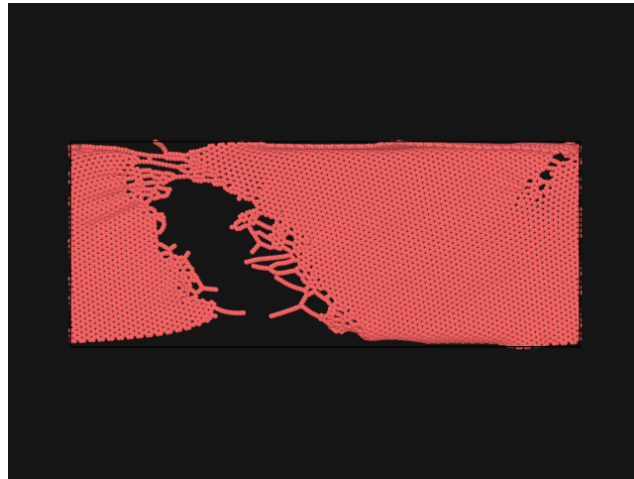


Figura 3.13: Vista frontal, obtenida de OVITO, de la lámina de grafeno del nanocomposito CuG en la deformación 0.36.

la dificultad aumenta, ya que el número de primeros vecinos son 12 lo que hace un poco engorroso el cálculo de distancias. Por lo tanto, durante el proceso de aumento de carga, uno podría esperar una mayor cantidad de picos. Esto se cumple hasta la deformación 0.08 donde para primeros vecinos se ven hasta tres picos, al igual que para segundos vecinos. Sin embargo, como se había mencionado, pasando de $\epsilon = 0.11$, varios picos vuelven a colapsar en uno solo y esto se debe a dislocaciones que van apareciendo en el material (zona elástico-plástica), relajando el material y recuperándose cierto orden de corto alcance (recuperación de los picos para vecinos más cercanos).

En la Figura 3.12a se presenta una cara de la nanopelícula de Cu vista desde arriba, el material se encuentra a una deformación antes del límite de fluencia y aunque existen ciertas modificaciones en la estructura, los átomos mantienen el orden cúbico. En la Figura 3.12b, el material se encuentra a una deformación mayor al límite de fluencia y pueden observarse las dislocaciones, que separan dominios con orden local.

En el caso del grafeno, hacer un seguimiento en la FDR no es fácil ya que los picos del grafeno se ven solapados, en su mayoría, por los del Cu, también porque la proporción de átomos del grafeno es menor a la de Cu, siendo una excepción el caso para primeros vecinos con un pico que se localiza en 1.4 \AA . Este pico es importante porque devela un importante comportamiento del grafeno en la heteroestructura. Si uno observa en la Figura 3.3, hay un pico que se forma en esa zona en $\epsilon = 0.08$ que se mueve a la derecha hasta $\epsilon = 0.16$,

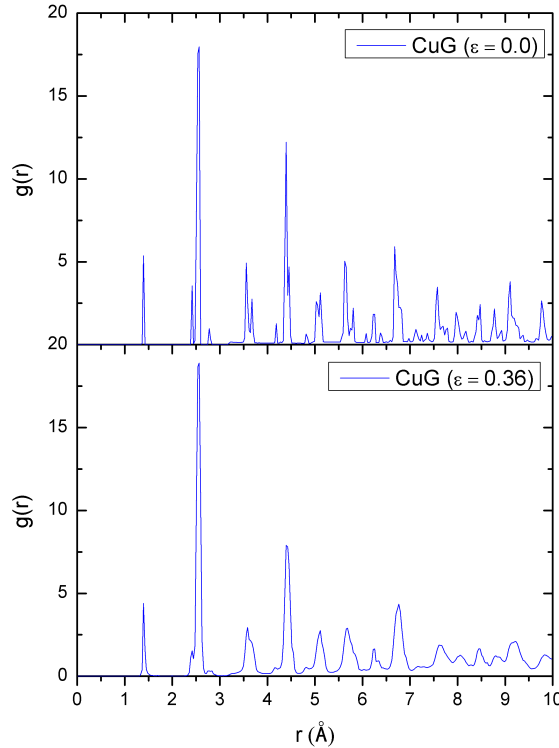


Figura 3.14: Las FDR de la heteroestructura CuG. En la parte superior FDR para $\epsilon = 0.0$, en la parte inferior FDR para $\epsilon = 0.36$.

pero ya no aparece en $\epsilon = 0.36$ pues al haber una fractura en el grafeno, ver Figura 3.13, los átomos ya no se encuentran bajo tensión, volviendo a sus distancias interatómicas basales, por lo que en la FDR se ve la recuperación del pico en 1.4 \AA pero más angosto. Esto no sucede para el grafeno solo, para la misma deformación. En la Figura 3.7a se observa una cantidad de picos que no aparecen en la heteroestructura CuG y que tienen que ver con un cambio de fase que sucede en el grafeno prístino, de una fase hexagonal (encerrada en la línea azul) a una ortorrómbica predominante, ver Figura 3.7b. Esto se explica debido a que en la heteroestructura CuG, el grafeno interactúa con las capas del cobre tanto inferior como superior, lo que da lugar a la formación de grandes regiones de cizallamiento y esto evita la formación de la fase ortorrómbica en la heteroestructura. [14]

En general, la fractura del grafeno y la formación de dominios en el cobre de la heteroestructura son los responsables que el material tenga una huella en la deformación

final similar con la huella inicial, ver Figura 3.14, con picos en posiciones definidas pero con un fondo más o menos uniforme indicando desorden y poca estabilidad.

En los nanocompositos de CuG con defectos, como se observó anteriormente, el comportamiento es bastante parecido. Las principales diferencias son la formación del pico en 1.4 \AA , que se encuentra relacionado con los primeros vecinos del grafeno y con cambios en la meseta. Esto probablemente tiene explicación notando que los defectos impactan en la forma en que el esfuerzo es distribuido dependiendo del tipo de defecto. En la Figura 3.15, se observa que la distribución no es homogénea en los mapas de las heteroestructuras

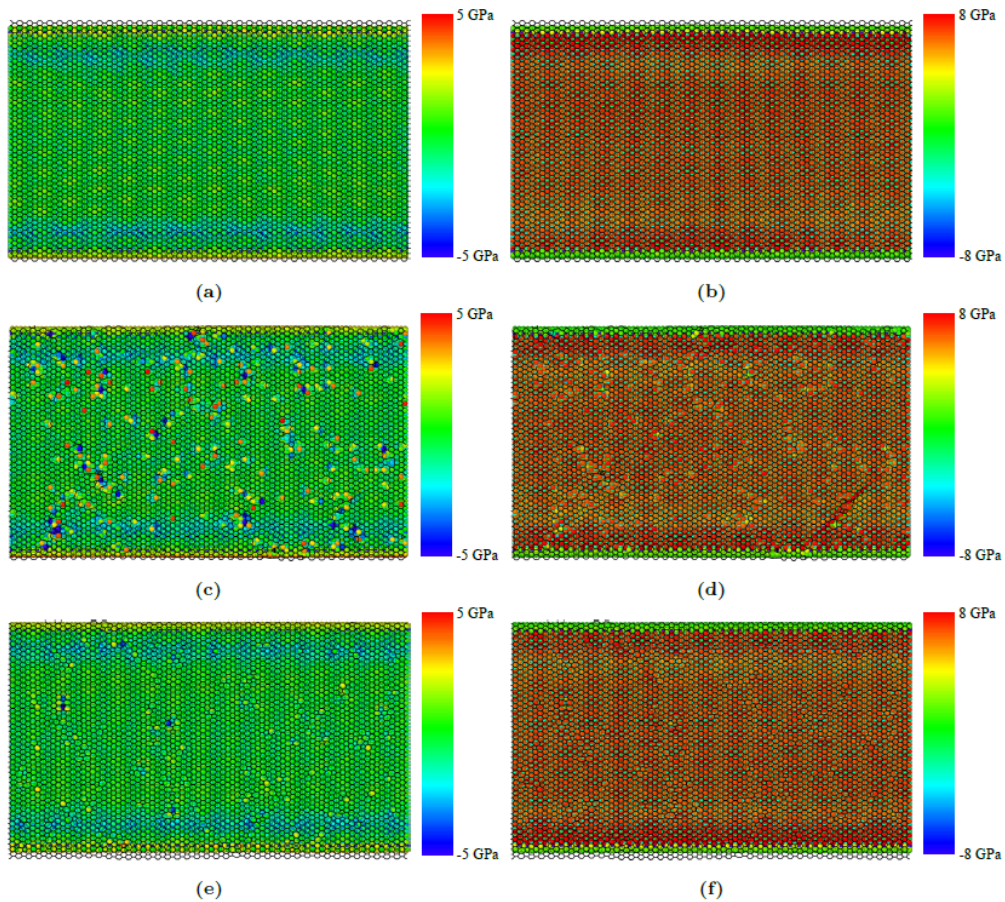


Figura 3.15: Distribución del esfuerzo en la heteroestructura CuG AC. a) y b) son los mapas de distribución en un corte en el plano YZ , de los átomos de Cu. c) y d) Idem de los átomos de Cu para la heteroestructura CuGvac. e) y f) Idem, de los átomos de Cu para la heteroestructura CuGSW. Las distribuciones se toman en el límite de fluencia. [14]

con defectos y bajo tensión, en comparación con el prístino y esto tiene impacto en los desplazamientos de los átomos y, por lo tanto, con los cambios en los picos de la FDR. En el caso del desplazamiento de la meseta, esta se debe a la naturaleza del defecto. Esto quiere decir que el defecto SW implica la rotación del enlace, y en consecuencia, los átomos del grafeno, para este defecto, quedarán más cerca de las paredes del Cu.

Es muy importante señalar que, referente al objetivo de esta tesis, sobre encontrar huellas del comportamiento augético, pues debido a que los átomos se desplazarían en dirección opuesta a lo que ocurriría en el comportamiento convencional se esperaba que esto pudiera reflejarse en la evolución de los picos de la FDR de las heteroestructuras, el cual puede seguirse para los primeros vecinos, pero la movilidad compleja de los átomos impide asignar los cambios específicamente al comportamiento augético. Como se ha podido observar, un análisis cualitativo como el realizado aquí no es suficiente, por lo que otro tipo de análisis es necesario.

Conclusiones

Estudiamos cualitativamente la evolución de la función de distribución radial de la heteroestructura cobre-grafeno bajo tensión uniaxial, para determinar si se refleja en ella el comportamiento augético. A continuación se resumen las principales características encontradas:

- Bajo tensión, aparece una dinámica de los picos de la FDR de modo que se desdoblán, su altura disminuye y puede solaparse entre si.
- La forma de la FDR permite establecer la zona en que se encuentra el material durante la prueba de tensión mecánica con ayuda de las curvas de esfuerzo-deformación, ya que mostró patrones que son sensibles a los cambios de carga en el material.
- Cada material tiene una huella y en el material compuesto se pueden ver los picos relacionados a los elementos que lo componen, siempre que la altura de los picos característicos asociados a la estructura cristalina de ese material sean distinguibles en comparación con los picos asociados a las otras estructuras.
- La presencia de una meseta en la FDR de las heteroestructuras CuG, CuGvac y CuGSW alrededor de la distancia Cu-C indica la presencia de la lámina del grafeno entre las paredes de cobre.
- El grafeno adquiere fragilidad en presencia del Cu pues se fractura a una deformación menor que en su estado aislado, lo que se observa al recuperarse los primeros picos de la monocapa sin deformación.
- La formación de dominios cerca y después de la zona de fractura del grafeno se refleja en que exista un orden de corto alcance de modo que los picos en la FDR recuperan

en general su posición sin deformación, pero son más anchos y los valores entre ellos no se anulan, lo que indica baja cristalinidad e inestabilidad de la estructura.

- Si bien se encontró información de los cambios estructurales del material, la forma de la FDR no se puede asociar directamente al comportamiento augético debido a que no se distinguen los picos asociados con los desplazamientos atómicos que dan lugar a la expansión que da origen al comportamiento augético en el material, ya que aparecen otros desplazamientos debido a dislocaciones o cambios de fase. Tampoco es claro establecer cómo los defectos inciden en la FDR durante tal comportamiento, ya que las formas de dicha funciones de las heteroestructuras con defectos y la prístina son bastantes similares.

A continuación se hacen algunas reflexiones y recomendaciones que se podrían seguir para explorar otras posibilidades que permitan alcanzar el objetivo planteado en esta tesis.

La FDR es una función que solo depende de la distancia, por lo que la información orientacional no es considerada y detalles de la anisotropía podrían ser relevantes, pues el comportamiento augético en el material ocurre a lo largo de una dirección transversal a la tracción. En la otra dirección transversal, el material tiene un comportamiento convencional. Una solución para este problema sería calcular la función de distribución total que depende del vector que une al par de átomos que se consideran por lo que toma en cuenta la orientación y otro tipo de funciones de correlación que brinden mayor información sobre el comportamiento de las heteroestructuras.

Se ha reportado que aparecen transformaciones de fase en las películas de Cu de la heteroestructura. Sin embargo, estos cambios no se observaron. Probablemente debido a que estos cambios se producen en una cantidad pequeña por lo que no se ven reflejados en la FDR. Por lo tanto, el cálculo del factor de estructura y de simulaciones de difracción de rayos-X permitiría visualizar cambios de fases, como complemento del análisis en esta tesis.

Por último, convendría tomar en cuenta que los análisis realizados en esta tesis son cualitativos. Otras aproximaciones cuantitativas podrían ser de utilidad, como por ejemplo, un análisis de diferencias numéricas de la FDR en distintas etapas de la prueba de tensión. Cabe resaltar que la cantidad de información generada puede requerir de técnicas como la minería de datos.

Apéndice A

Código Utilizado

El siguiente código fue el que se utilizó para el cálculo de las FDR, especialmente creado para leer los archivos ".dump" obtenidos por LAMMPS. Particularmente para el grafeno, debido que los archivos dump constan en total de 7 columnas de datos. En caso de calcular para otro material, verificar el número total de columnas y cambiar en las posiciones que aparecen marcadas en el código.

```
import os
import matplotlib.pyplot as plt
import math
import re
import numpy as np

lista_acotada=[]
lista_acotada=["tt.160000.dump"]
for texto in lista_acotada:

    with open(r"C:\Users\cesar\AC\Grafero_pristino\Datos" + '/' + texto, 'r') as f:
        t = f.read().strip()
        lists = []
        m = re.findall(r"^\[d.E\s-]+\$", t, re.MULTILINE) # 45 steps

        for x in m:
            a = [float(x) for x in " ".join(x.strip().split("\n")).split()]
            lists.append(a)

print(len(lists[2]))
```

```
info=[]
info_f = lists[2]
o=3
while o <=len(lists)-1:
    for x in lists[o]:
        info_f.append(x)
    o=o+1

leng= int(len(info_f)/7)
info_f = np.array(info_f)
info_f = info_f.reshape(leng,7)
# Para el caso de la heteroestructura cambiar los números 7 de los 2
#renglones anteriores por 8.

# Obtener los valores de la caja
f = open(r"C:\Users\cesar\AC\Grafero_pristino\Datos" + '/' + texto, 'r')
Lis2=[]

for x in f.readlines():

    Lis2.append(x)

f.close()
box = Lis2[5:8]

Lis3=[]
count=0
pos_count=[]
for x in box:
    for y in x:
        Lis3.append(y)
#conteo de todos los caracteres
Total = 0
for x in Lis3:
    Total = Total + 1

#posicion de los espacios en blanco
count=0
for x in Lis3:
    if " " in x:
```

```

        pos_count.append(count)
    elif "\n" in x:
        pos_count.append(count)
        count = count + 1

#eliminar espacios en blaco y \n
count = 0
count2=0
Lis4=[]

while count <= (Total -1):
    if count in pos_count:
        count= count +1
        count2= count2 +1
    else:
        count3 = count - 1
        if count3 in pos_count:
            A= Lis3[count]
            Lis4.append(A)
            count= count +1
        elif count3 == -1:
            A= Lis3[count]
            Lis4.append(A)
            count = count +1
        else:
            Lis4[count2] = Lis4[count2] + Lis3[count]
            count = count +1

#Tomar medidas de la caja
size_box = []
size_box = Lis4
size_box = np.array(size_box)
size_box = size_box.astype(float)
size_box = size_box.reshape(3,2)

# Tomar los valores de las posiciones relativas
Pos_rel = np.zeros((leng,3), dtype = np.float64)
Pos_rel[:,0] = info_f[:,2]
Pos_rel[:,1] = info_f[:,3]
Pos_rel[:,2] = info_f[:,4]

#Posiciones reales
Pos_real = np.zeros((leng,3), dtype = np.float64)
a=0

```

```

while a < leng:
    b=0
    while b <= 2:
        if b == 0:
            Pos_real[a,b] = (Pos_rel[a,b]*size_box[0,1]) - (Pos_rel[a,b]*size_box[0,
            b = b+1
        elif b == 1:
            Pos_real[a,b] = (Pos_rel[a,b]*size_box[1,1]) - (Pos_rel[a,b]*size_box[1,
            b = b+1
        else:
            Pos_real[a,b] = (Pos_rel[a,b]*size_box[2,1]) - (Pos_rel[a,b]*size_box[2,
            b = b+1
    a = a + 1

K=open("gráfica de posiciones" + str(texto) + ".txt","w")
K.write("%d\n" %leng)
K.write("Prueba\n")
for x in Pos_real:
    K.write("1 ")
    K.write("%f " %x[0])
    K.write("%f " %x[1])
    K.write("%f\n" %x[2])

K.close()
#Calculo de las distancias

Dis=[]
cont=0
i=0
while i <= leng-1:
    j= i + 1
    while j <= leng-1:
        Dx = abs(Pos_real[i,0]-Pos_real[j,0])
        Dy = abs(Pos_real[i,1]-Pos_real[j,1])
        Dz = abs(Pos_real[i,2]-Pos_real[j,2])
        d = math.sqrt(Dx**2 + Dy**2 + Dz**2)
        if d <= 10:
            Dis.append(d)
            cont = cont + 1
        j=j+1
    i=i+1

#Creación del histograma
J =0.03

```

```

dr=np.arange(0,10,J)
h = np.histogram(Dis, bins =dr)
Hn = h[0]
Rn = h[1] + J/2
Rn2 = Rn[0:len(Hn)]
Gn= Hn / (Rn2**2)
Gn = Gn/J
Gn = Gn/(2*(math.pi))
Gn = Gn/ (leng**2)
Vx = (size_box[0,1]-size_box[0,0])
Vy = (size_box[1,1]-size_box[1,0])
Vz = (size_box[2,1]-size_box[2,0])
V = Vx * Vy * Vz
Gn = V*Gn
ticks = np.arange(0,10)
plt.plot(Rn2,Gn)
plt.xticks(ticks)
plt.xlabel('r(Å)')
plt.ylabel('G(r)')
plt.show()

#creación del archivo donde se guardan los datos del histograma.
characters = "t.dump"
texto2= texto

texto2 = ''.join( x for x in texto2 if x not in characters)
K=open("gráfica" + str(texto2) + ".txt","w")
v=0
while v < len(Hn):
    K.write("%f " %Rn2[v])
    K.write("%f\n" %Gn[v])
    v=v+1
K.close()

```

Bibliografía

- [1] C. Zhang, C. Lu, L. Pei, J. Li, R. Wang, *Molecular Dynamics Simulation of the Negative Poisson's Ratio in Graphene/Cu Nanolayered Composites: Implication for Scaffold Design and Telecommunication Cables*, ACS: Appl. Nano Mater **3**, 496-505, 2020.
- [2] H. S. Park, S. Y. Kim, *A perspective on auxetic materials*, Nano Convergence **4** (1), 10, 2017.
- [3] P. Mardling, A. Alderson, N. Jordan-Mahy, C. L. Le Maitre, *The use of auxetic materials in tissue engineering*, Biomaterials Science **8**, 2074-2083, 2020.
- [4] V. H. Carneiro, J. Meireles, H. Puga, *Auxetic Materials- A Review*, Materials Science-Poland **31** (4), 561-577, 2013.
- [5] K. E. Evans, A. Alderson, *Auxetic Materials: Functional Materials and Structures from Lateral Thinking!*, Advanced Materials **12** (9), 617-628, 2000.
- [6] J. Park, M. Kim, Y. Lee, H. S. Lee, H. Ko, *Fingertip skin-inspired microstructured ferroelectric skin discriminates static/dynamic pressure and temperature stimuli*, Science Advances **1** (9), e1500661, 2015.
- [7] R. Lakes, *Foam Structures with a Negative Poisson's Ratio*, Science **235** (4792), 1987.
- [8] P. Ajayan, P. Kim, K. Banarjee, *Two-dimensional van der Waals materials*, Physics Today **69** (9), 38-44, 2016.
- [9] V. H. Ho, D. T. Ho, S. -Y. Kwon, S. Y. Kim, *Negative Poisson's ratio in periodic porous graphene structures*, Physica Status Solidi (b) **253** (7), 1303-1309, 2016.

- [10] J. Diao, G. Gall, M. L. Dunn, *Surface-stress-induced phase transformation in metal nanowires*, Nature Materials **2** (10), 656-660, 2003.
- [11] D. T. Ho, S. -D. Park, S. -Y. Kwon, K. Park, S. Y. Kim, *Negative Poisson's ratios in metal nanoplates*, Nature Communications **5**, 3255, 2014.
- [12] A. K. Geim, *Graphene: Status and Prospects*, Science **324** (5934), 1530-1534, 2009.
- [13] J. Hwang, et. al, *Enhanced mechanical properties of graphene/copper nanocomposites using a molecular-level mixing process*. Advanced Materials **25** (46), 6724-6729, 2013.
- [14] T. T. Felix, *Role of Defects in the Mechanical Properties of Graphene-Copper Heterostructures*, Tesis de Maestría, Instituto de Física BUAP, Puebla, México (2021). Web-Site: <https://hdl.handle.net/20.500.12371/15438>. (25.Octubre.2021)
- [15] María del Rayo Chávez Castillo. *Propiedades estructurales y termodinámicas del siliceno*. Tesis de Maestría, Instituto de Física BUAP, Puebla, México (2012).
- [16] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulations*, Cambridge University Press, New York, 1995.
- [17] D. Chandler, *Introduction to Modern Statistical Mechanics*, Oxford University Press, New York, 1987.
- [18] G.Karniadakis, A. Beskok, N, Aluru, *Microflows and Nanoflows: Fundamentals and Simulations*, Springer, New York, 2005.
- [19] B. Freese. *Exploring Extended X-ray Absorption Spectroscopy and Pair-Distribution Function Methods in Amorphous Semiconductor*. Bachelor's degree, DePaul University, Chicago, IL (2018). Web-Site: <https://academics.depaul.edu/honors/curriculum/archives/Documents/2018%20Senior%20Theses/Freese,%20Exploring%20Extended%20X-ray%20Absorption%20Spectroscopy%20and%20Pair-Distribution%20Function%20Methods%20in%20Amorphous%20Semiconductors.pdf>. (17.Noviembre.2021)
- [20] A. Neogi, N. Mitra, *A metaestable phase of shocked bulk single crystal copper: an atomistic simulation study*, Nature: Scientific Reports **7** (1), 7337, 2017.

- [21] B. T. Wang, et. al, *Molecular dynamics simulation of hpc/fcc nucleation and growth in bcc iron driven by uniaxial compression*, J. of Phys.: Condens. Matter **21** (49), 495702, 2009.
- [22] D. J. Srolovitz, T. Egami, V. Vitek, *Radial Distribution Function and Estructural Relaxation in Amorphous Solids*, Phys. Rev. B **24** (12), 6936-6944, 1981.
- [23] A. Fasolino, J. H. Los, J, M. I. Katsnelson, *Intrinsic ripples in graphene*, Nature Materials **6** (11), 858, 2007.
- [24] N. D. Mermin, *Crystalline Order in two Dimensions*, Phys. Rev. **176** (1), 250-254, 1968.
- [25] D. Wei, F. Wang, *Graphene: A partially ordered non-periodic solid*, J. Chem. Phys. **141** (14), 144701, 2014.
- [26] M.R. Pagnola, et. al, *Radial Distribution Function Analysis and Molecular Simulation of Graphene Nanoplaquettes Obtained by Mechanical Ball Mining*, Journal of the Minerals, Metals and Materials Society **73** (8), 2471-2478, 2021.
- [27] S. Kolev, et al., *Ab-initio Molecular Dynamics Simulation of Graphene Sheet*, J. Phys.: Conf. Ser **780**, 012014, 2017.
- [28] S. Thomas, A. K. M, *Molecular Dynamics Simulation of the Thermo-mechanical Properties of Monolayer Graphene Sheet*, Procedia Materials Science **5**, 489-498, 2014.
- [29] L. Yu-Pu, *Functionalization of two-dimensional nanomaterials based on graphene*, Tesis de Doctorado, Aix Marseille Universit ´e, Marsella, Francia (2014). Web-Site: https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01112919/file/thesis_yupu_final.pdf (10.Diciembre.2021)