

# ORDENAMIENTO ATÓMICO EN Cu-Al-Mn ESTUDIADO CON EL MÉTODO DE MONTE CARLO

## ATOMIC ORDERING IN Cu-Al-Mn STUDIED BY THE MONTE CARLO METHOD

**A. Alés**<sup>(1)</sup>, **F. Lanzini**<sup>(1,2)</sup>, **R. Romero**<sup>(1,3)</sup>

<sup>(1)</sup> Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT) – Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires  
Pinto 399 - (7000) Tandil - Buenos Aires – Argentina

<sup>(2)</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

<sup>(3)</sup> Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA)  
e-mail: [alejandroales@gmail.com](mailto:alejandroales@gmail.com)

Recibido: 29/12/12 – Aprobado: 28/08/13

En este trabajo se estudian los procesos de ordenamiento atómico en la fase bcc del sistema ternario Cu-Al-Mn por medio de simulaciones de Monte Carlo. Se han utilizado dos enfoques diferentes: en primera instancia, se consideró que el ordenamiento atómico ocurre a causa de interacciones puramente químicas entre las tres especies atómicas. Posteriormente, se consideraron también interacciones de carácter magnético entre los átomos de Mn, y se analizó el modo en que éstas modifican las temperaturas de orden-desorden. Se muestra que, con una adecuada elección de los parámetros energéticos, el método reproduce las temperaturas de transición de orden de largo alcance determinadas experimentalmente en un amplio rango de composiciones.

Palabras Claves: Cu-Al-Mn, Orden atómico, Simulaciones de Monte Carlo.

In this paper, the atomic ordering processes in the bcc phase of the Cu-Al-Mn ternary system are studied by means of Monte Carlo simulations. Two different approaches were used: first, it was assumed that the atomic ordering is caused by purely chemical interactions between the three atomic species. Later, magnetic interactions between Mn atoms were also taken into account, and its influence on order-disorder temperatures was analyzed. It is shown that, provided an appropriate choice of the energetic parameters, the method reproduces the experimentally determined long-range order transition temperatures over a wide range of compositions.

Key Words: Cu-Al-Mn, Atomic ordering, Monte Carlo simulations.

### I. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones en base Cu-Al presentan diferentes fases estables en diferentes rangos de composición, dependiendo principalmente de la cantidad promedio de electrones de conducción por átomo, ( $e/a$ ). A un  $e/a \approx 1.5$  y a altas temperaturas, estas aleaciones presentan una estructura bcc (cúbica centrada en el cuerpo, fase  $\beta$ ), pero a temperaturas más bajas esta fase es inestable. Sin embargo, mediante un tratamiento de templeado adecuado, la fase  $\beta$  puede ser retenida en forma metaestable. Durante el enfriamiento, la fase  $\beta$  puede experimentar uno o dos transiciones de orden de largo alcance ( $lro$ ): partiendo de la estructura bcc desordenada (fase A2), pueden ocurrir transiciones hacia superestructuras con orden atómico en primeros vecinos (fase B2) o en primeros y segundos vecinos (estructuras  $DO_3$  o  $L2_1$ ). Dichas estructuras se ilustran en la Figura 1.

Las aleaciones Cu-Al-Mn presentan interés tanto desde el punto de vista de la investigación básica como del de las aplicaciones, debido a una serie de propiedades tales como memoria de forma, pseudoelasticidad, y magnetorresistencia gigante. Las primeras dos propiedades están asociadas directamente a una transformación martensítica. Esta es una transformación sólido-sólido no difusiva, que ocurre desde la fase  $\beta$  hacia

una estructura de tipo compacta (martensita). Debido al carácter no difusivo de la transformación, la fase martensítica hereda la distribución atómica presente en la fase de alta temperatura. De esta manera, el tipo y grado de orden en la fase  $\beta$  modifican sustancialmente las características de la transformación y, por consiguiente, de los fenómenos asociados con ésta<sup>(1,2)</sup>.

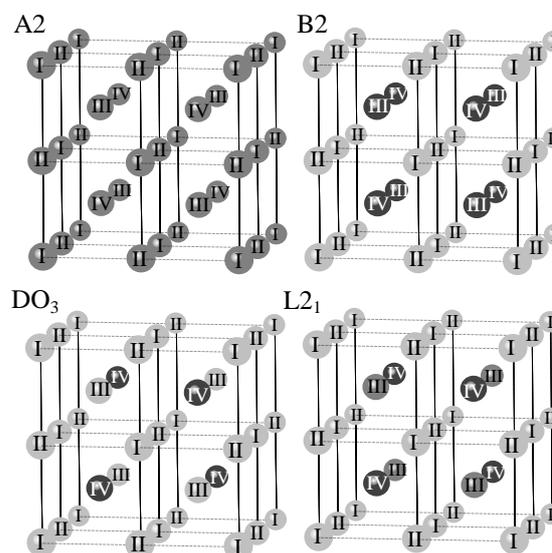


Figura 1. Diferentes estructuras basadas en la bcc.

Las transiciones de orden de largo alcance (*lro*) en la fase  $\beta$  han sido estudiadas de manera experimental por diversos autores, disponiéndose en la actualidad de información sobre las temperaturas de transición a lo largo de tres líneas de composición:  $Cu_3Al \rightarrow Cu_2AlMn$ ,  $Cu_3Al \rightarrow Mn$  y  $Cu_3Al \rightarrow Cu_3Mn_2$  (Fig. 2). En un trabajo pionero, Bouchard y Thomas<sup>(3)</sup>, determinaron las temperaturas de ordenamiento para varias composiciones a lo largo de la línea de composiciones  $Cu_3Al \rightarrow Cu_2AlMn$ . Estos autores encontraron dos transiciones de orden para aleaciones con alto contenido de Mn, identificándolas con los procesos  $A2 \rightarrow B2$  y  $B2 \rightarrow L2_1$ ; por el contrario, para composiciones cercanas a  $Cu_3Al$ , solamente detectaron una transición. Posteriormente, mediciones con rayos X realizadas por Soltys<sup>(4)</sup> revelaron una doble transición para todas las composiciones a lo largo de la misma línea. Prado et al.<sup>(5)</sup> investigaron experimentalmente la línea  $Cu_3Al \rightarrow Cu_3Mn_2$  hasta contenidos cercanos al 11% at. Mn; también, un proceso de ordenamiento en dos etapas fue propuesto en todo el rango de composiciones. Kainuma et al.<sup>(6)</sup>, utilizando análisis térmico diferencial, detectaron una doble transición a partir de 5 % at. Mn en la línea  $Cu_3Al \rightarrow Cu_2AlMn$ . Sin embargo, Obradó et al.<sup>(7)</sup> han indicado que en el binario  $Cu_3Al$ , y en aleaciones ternarias con bajo contenido de Mn, hay una única transición  $A2 \rightarrow DO_3$ . Estos autores midieron las transiciones de *lro* en las líneas de composición  $Cu_3Al \rightarrow Mn$  y  $Cu_3Al \rightarrow Cu_3Mn_2$ . La existencia de una única transición en  $Cu_3Al$  ha sido confirmada por otros autores<sup>(8, 9, 10)</sup>. Actualmente, parece estar bien establecido que los fenómenos de ordenamiento en Cu-Al-Mn pueden describirse de la siguiente manera: para la aleación binaria  $Cu_3Al$  existe una única transición de *lro*, desde la fase desordenada  $A2$  hacia una estructura del tipo  $DO_3$ , a una temperatura cercana a los 800 K<sup>(8, 9, 10, 11)</sup>. Al incrementar el contenido de manganeso, la transición se desdobra en dos etapas: un primer ordenamiento en primeros vecinos,  $A2 \rightarrow B2$ , seguido por un ordenamiento  $B2 \rightarrow L2_1$  a temperaturas inferiores. Dicho desdoblamiento tiene lugar para contenidos de Mn cercanos al 5 % at.

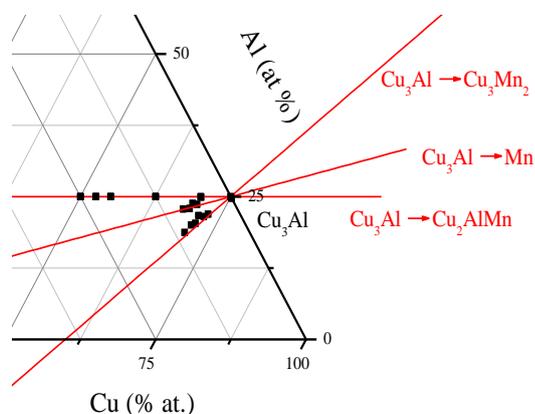


Figura 2. Conjunto de composiciones de las que se dispone información experimental sobre las temperaturas de transición de *lro*.

Entre los trabajos previos que han intentado una descripción teórica de los fenómenos observados en este sistema, podemos contar los realizados por Prado et al.<sup>(5)</sup> y por Obradó et al.<sup>(7)</sup>. En el primero de estos trabajos, se ajustaron las temperaturas de transición de orden a lo largo de las líneas  $Cu_3Al \rightarrow Cu_3Mn_2$  y  $Cu_3Al \rightarrow Cu_2AlMn$  utilizando el modelo de Bragg-Williams-Gorski (BWG) con interacciones extendidas hasta segundos vecinos. Sin embargo, estos autores consideraron la existencia de dos transiciones de orden en  $Cu_3Al$ . En la Ref. (7), se utiliza el método de Monte Carlo con interacciones químicas hasta segundos vecinos para reproducir las energías de transición medidas en<sup>(3)</sup>. Para reducir el número de parámetros ajustables, estos autores impusieron tres condiciones arbitrarias sobre las energías de interacción. Por otro lado, como mostraremos en este trabajo, el modelo obtenido no reproduce correctamente las transiciones de orden observadas en las otras líneas de composición.

Uno de los aspectos que no ha sido considerado en los trabajos precedentes es el carácter magnético de la aleación para composiciones cercanas a la aleación de Heusler,  $Cu_2AlMn$ . La aleación estequiométrica experimental, en la configuración  $L2_1$ , una transición al estado ferromagnético a una temperatura de Curie considerablemente alta ( $T_c \approx 641K$ )<sup>(12)</sup>, comparable con las temperaturas de transición de *lro*. El momento magnético total del sistema es atribuible a los átomos de Mn, acoplados por una interacción del tipo Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY)<sup>(13)</sup>. Como numerosos trabajos han demostrado, las interacciones magnéticas influyen en los procesos de ordenamiento atómico<sup>(14, 15, 16)</sup>; una descripción termodinámica más completa del sistema Cu-Al-Mn debería tener en cuenta, por consiguiente, estas interacciones.

En este trabajo se aplica el método de Monte Carlo al estudio de las transiciones de orden de largo alcance en Cu-Al-Mn. Las simulaciones están basadas en un Hamiltoniano que considera tanto interacciones químicas como magnéticas. Se muestra que, con una adecuada elección de los parámetros energéticos, el método reproduce cuantitativamente las temperaturas de transición medidas a lo largo de tres secciones pseudobinarias del diagrama de fases. El trabajo está estructurado de la siguiente manera: en la Sección 2 describimos la forma en que fueron implementadas las simulaciones. En la Sección 3 se detallan los resultados obtenidos utilizando, en una primera instancia, sólo interacciones de carácter químico y, posteriormente, incorporando interacciones de carácter magnético entre los átomos de Mn. En la Sección 4 se discuten los resultados y se listan las conclusiones.

## II. METODOLOGÍA

Las simulaciones se realizaron sobre una red virtual con 32 celdas bcc por lado ( $2 \times 32^3$  sitios), con condiciones de contorno periódicas. Cada paso de Monte Carlo (MCs, Monte Carlo step) consistió en una recorrida de la red en forma secuencial. Con cada sitio de la red virtual, se asoció una variable de ocupación  $\sigma_i$  que tomó uno de los

tres valores +1, 0 o -1, dependiendo de que el  $i$ -ésimo sitio estuviese ocupado con un átomo de Cu, Mn o Al, respectivamente. Asimismo, el estado de spin se representó mediante una variable  $S_i$  con los valores +1 o -1 en los sitios ocupados por átomos Mn en uno u otro estado magnético, y valor 0 para los sitios ocupados por Cu o Al.

Si se ignoran contribuciones constantes, las interacciones químicas entre los diferentes tipos de átomo aparecen en forma de la combinación lineal  $W_{AB}^{(k)} = -2V_{AB}^{(k)} + V_{AA}^{(k)} + V_{BB}^{(k)}$ , las denominadas *energías de intercambio*, siendo  $V_{AB}^{(k)}$  los potenciales de interacción. En la expresión precedente  $AB = CuAl, CuMn$  o  $MnAl$ , y el supraíndice  $k$  indica el grado de proximidad del par de átomos considerado:  $k=1, 2, \dots$  representa pares de átomos en situación de primeros, segundos, ..., vecinos. Un signo positivo (negativo) de  $W_{AB}^{(k)}$  indica tendencia al ordenamiento (segregación) entre átomos del tipo  $A$  y  $B$  en la  $k$ -ésima vecindad. En el presente trabajo se han considerado nulas todas las interacciones químicas para pares cuya distancia es mayor a segundos vecinos: esta aproximación ha demostrado ser suficientemente válida para la descripción de otras aleaciones similares, tales como Cu-Zn-Al<sup>(8)</sup>. Esto es, podemos escribir:

$$H_q = H_q^{(1)} + H_q^{(2)} \quad (1.a)$$

Cada uno de los términos  $H_q^{(s)}$  representa la contribución a la energía de pares de átomos  $s$ -ésimos vecinos, y tiene la forma del hamiltoniano de Blume-Emery-Griffiths<sup>(17, 7, 8)</sup>

$$H_q^{(s)} = \sum_{\langle ij \rangle} \left\{ J_s \sigma_i \sigma_j + K_s \sigma_i^2 \sigma_j^2 + L_s (\sigma_i^2 \sigma_j + \sigma_i \sigma_j^2) \right\} \quad (1.b)$$

donde la suma se extiende a todos los pares  $s$ -ésimos vecinos, y los parámetros  $J_s$ ,  $K_s$  y  $L_s$  son combinaciones lineales de las energías de intercambio:

$$\begin{aligned} J_s &= \frac{1}{4} W_{CuMn}^{(s)} \\ K_s &= \frac{1}{4} (2W_{CuAl}^{(s)} + 2W_{MnAl}^{(s)} - W_{CuMn}^{(s)}) \\ L_s &= \frac{1}{4} (W_{CuAl}^{(s)} - W_{MnAl}^{(s)}) \end{aligned} \quad (1.c)$$

Al considerar las posibles contribuciones magnéticas a la termodinámica del sistema, hemos tenido presente que, como se señalara en la introducción, los responsables del magnetismo en este sistema son los átomos de Mn. Por simplicidad, al igual que en<sup>(18)</sup>, hemos supuesto un simple hamiltoniano de Ising en el que los átomos de Mn sólo tienen dos estados magnéticos posibles. Se ha asignado a cada sitio  $i$  de la red virtual una variable de  $S_i$  que toma los valores +1 o -1 en los sitios ocupados por átomos Mn en uno u otro estado magnético, y el valor 0 para los sitios ocupados por Cu o Al. Por otro lado, dado que la transición para/ferromagnética en  $Cu_2AlMn$  ocurre a una temperatura en que la aleación posee configuración  $L2_1$  (los átomos de Mn ocupan posiciones de terceros vecinos entre sí), es razonable esperar que las

interacciones magnéticas se extiendan también hasta esa distancia. Por consiguiente, hemos escrito la parte magnética del Hamiltoniano en la forma:

$$H_m = H_m^{(1)} + H_m^{(2)} + H_m^{(3)} \quad (2.a)$$

en donde cada término representa la contribución de primeros, segundos y terceros vecinos, respectivamente, y tiene la forma

$$H_m^{(s)} = - \sum_{\langle ij \rangle} J_M^{(s)} S_i S_j \quad (2.b)$$

siendo  $J_M^{(s)}$  la energía de interacción magnética entre los átomos de Mn ubicados a la distancia correspondiente a  $s$ -ésimos vecinos ( $J_M^{(s)} > 0$  favorece el alineamiento paralelo de los momentos magnéticos,  $J_M^{(s)} < 0$  favorece el alineamiento antiparalelo).

Tres clases de simulaciones se realizaron en este trabajo. En primer lugar, se consideraron aleaciones con bajo contenido de Mn (hasta 10 % at, aproximadamente) y se realizaron simulaciones de Monte Carlo teniendo en cuenta, solamente, interacciones de carácter químico. Es de esperar que, para bajos contenidos de Mn la contribución magnética no sea relevante. De esta manera, se determinó un conjunto de energías de intercambio  $W_{AB}^{(s)}$  hasta segundos vecinos que reproducen adecuadamente las temperaturas de transición de orden a lo largo de las líneas de composición  $Cu_3Al \rightarrow Cu_3Mn_2$  y  $Cu_3Al \rightarrow Mn$  con contenidos de Mn de entre un 0 y un 10 % at, aproximadamente. Las simulaciones se realizaron permitiendo el intercambio de cada átomo con uno de sus ocho primeros vecinos, la probabilidad de dicha transición quedando determinada por el algoritmo de Metropolis<sup>(19)</sup>, con la diferencia de energía entre las configuraciones inicial y final calculada por medio del hamiltoniano químico (1.a-c).

Seguidamente, se analizó la influencia de las interacciones magnéticas para aleaciones con contenido de aluminio de alrededor del 25 % at. Para ello, se realizaron simulaciones considerando que la distribución de las diferentes especies atómicas permanecía fija con la configuración correspondiente al máximo grado de orden  $L2_1$  posible (en el caso de la composición de Heusler  $Cu_2AlMn$ , esta configuración corresponde a los átomos de Cu llenando completamente las subredes I y II de la Fig. 1, los átomos de Al llenando completamente la subred III y los de Mn la subred IV). Aunque la configuración cristalina se dejó fija, se permitió que los sitios Mn cambiaran la orientación de su momento magnético ( $S_i \rightarrow -S_i$ ), la probabilidad de dichas transiciones siendo determinado por el algoritmo de Metropolis, con la energía calculada mediante el hamiltoniano magnético (2.a-b). De esta manera, se obtuvieron estimaciones de los valores de las energías de interacción magnética que permiten reproducir las temperaturas de Curie medidas.

Finalmente, se consideraron tanto interacciones químicas como magnéticas. Las simulaciones fueron realizadas de la siguiente manera: partiendo de la configuración ordenada a bajas temperaturas, se realizaron simulaciones en calentamiento, utilizando como configuración inicial a cada temperatura la

correspondiente a la configuración final a la temperatura inmediatamente anterior. Durante cada paso de Monte Carlo, cada átomo tiene la posibilidad de: (a) Cambiar su orientación magnética (sólo para átomos Mn), y (b) Intercambiar su posición con uno de sus ocho primeros vecinos. Es de hacer notar que, aunque el cambio en el momento magnético de un Mn no involucra diferencias de energía química, el intercambio en la posición entre átomos vecinos puede acarrear una variación de la energía magnética.

### III. RESULTADOS

#### Interacciones puramente químicas

En primera instancia, se analizó la posibilidad de que las transiciones de orden de largo alcance puedan ser reproducidas por un modelo que considere únicamente interacciones de carácter químico, ignorando transitoriamente los fenómenos magnéticos. Se han considerado dos conjuntos de energías de intercambio:

*Conjunto 1:* Como se indicara anteriormente, otros autores han intentado describir los fenómenos de ordenamiento en este sistema utilizando diferentes modelos<sup>(5, 7)</sup>. En particular, Obradó et al.<sup>(7)</sup>, utilizaron el método de Monte Carlo para ajustar las temperaturas de transición de orden de aleaciones con composición a lo largo de la línea  $Cu_3Al \rightarrow Cu_2AlMn$ . En dicho trabajo solamente se consideraron interacciones químicas extendidas hasta segundos vecinos y sujetas a tres restricciones arbitrarias ( $L_1$ ,  $K_1$  y  $K_2$  en el Hamiltoniano (1) fueron consideradas nulas). De esta manera, obtuvieron los siguientes valores (en unidades de la constante de Boltzmann,  $1 k_B \approx 8.62 \cdot 10^{-2} meV$ ):

$$\begin{array}{lll} W_{CuAl}^{(1)} = 1552 & W_{CuMn}^{(1)} = 388 & W_{AlMn}^{(1)} = 388 \\ W_{CuAl}^{(2)} = 1008 & W_{CuMn}^{(2)} = -175 & W_{AlMn}^{(2)} = 679 \end{array}$$

En la Figura 3 se muestran las temperaturas de transición de  $lro$  calculadas utilizando estas energías. Como puede observarse, aunque se obtiene una buena descripción de los resultados experimentales para aleaciones con composición en la línea  $Cu_3Al \rightarrow Cu_2AlMn$ , el modelo no reproduce adecuadamente las temperaturas de transición medidas para composiciones a lo largo de las líneas  $Cu_3Al \rightarrow Mn$  y  $Cu_3Al \rightarrow Cu_3Mn_2$ . La principal falencia del modelo reside en que predice una única transición  $A2 \rightarrow DO_3$  hasta contenidos de Mn del orden del 10 % at., mientras que, experimentalmente, se encuentra que el desdoblamiento en dos transiciones  $A2 \rightarrow B2 \rightarrow L_2$  ocurre para contenidos de Mn menores (~ 5 at. %) (Figs. 3a-b).

*Conjunto 2:* Este conjunto de energías químicas se determinó ajustando a las temperaturas de transición medidas para aleaciones con bajo contenido de Mn (~10 % at.) Las energías de intercambio en primeros y segundos vecinos para el sistema Cu-Al han sido determinadas previamente por diferentes autores basándose en el estudio de sistemas ternarios con base Cu-Al<sup>(5, 7, 8, 9, 20)</sup>; estos trabajos coinciden en asignar valores de alrededor de 1500  $k_B$  y 900  $k_B$  en primeros y segundos vecinos, respectivamente. Por consiguiente,

utilizaremos para  $W_{CuAl}^{(1)}$  y  $W_{CuAl}^{(2)}$  los valores calculados en<sup>(8)</sup>; como fuera mostrado en<sup>(21)</sup>, dichos valores permiten reproducir adecuadamente los límites del campo de dos fases  $A2+DO_3$  en el sistema binario Cu-Al.

Para poder determinar las restantes cuatro energías de intercambio, se utilizó un procedimiento iterativo variando alternativamente las energías de forma tal que permitan reproducir los valores de las temperaturas de transición  $T_{A2 \rightarrow B2}$  y  $T_{B2 \rightarrow L_2}$ , para aleaciones con composición Cu-22.8 % at. Al - 9 % at. Mn y Cu - 18.7 % at. Al - 10.8 % at. Mn (nótese que estas composiciones corresponden al mayor contenido de Mn para el cuál se dispone de información experimental a lo largo de las líneas  $Cu_3Al \rightarrow Mn$  y  $Cu_3Al \rightarrow Cu_3Mn_2$ , respectivamente). Los valores obtenidos finalmente son (en unidades de  $k_B$ ):

$$\begin{array}{lll} W_{CuAl}^{(1)} = 1660 & W_{CuMn}^{(1)} = 500 & W_{AlMn}^{(1)} = 300 \\ W_{CuAl}^{(2)} = 920 & W_{CuMn}^{(2)} = -300 & W_{AlMn}^{(2)} = 100 \end{array}$$

Puede observarse que ambos conjuntos de valores concuerdan razonablemente en magnitud y signo, sobre todo si se tiene presente que han sido determinados a partir de diferentes resultados experimentales. La mayor discrepancia ocurre para los pares Al-Mn, aunque es de esperarse que los valores de las energías de intercambio Al-Mn no modifiquen sustancialmente la descripción del sistema, debido a que los enlaces Al-Mn son minoritarios. A pesar de la similitud en los valores de las energías de intercambio, los diagramas de fases obtenidos difieren notablemente entre un conjunto de valores y el otro: en la Figura 3 se comparan los resultados obtenidos con ambos conjuntos, y con los datos experimentales.

Los resultados presentados en la Figura 3 indican que ninguno de los dos conjuntos de energías utilizados reproduce en forma completamente satisfactoria todos los resultados experimentales. Si se utilizan las energías deducidas en este trabajo (Conjunto 2), se obtienen ajustes razonables a las temperaturas de transición para aleaciones a lo largo de las líneas de composición  $Cu_3Al \rightarrow Mn$  y  $Cu_3Al \rightarrow Cu_3Mn_2$ , pero el ajuste a lo largo de la línea  $Cu_3Al \rightarrow Cu_2AlMn$  es insatisfactoria. En particular, las temperaturas de transición  $B2 \leftrightarrow L_2$  son muy inferiores a los valores experimentales. La situación contraria ocurre cuando se utilizan las energías del Conjunto 1. Un análisis minucioso reveló que, con un Hamiltoniano como el usado hasta aquí, el cuál incluye únicamente interacciones químicas constantes extendidas hasta segundos vecinos, es imposible obtener una descripción adecuada de las temperaturas de transición de orden a lo largo de las tres líneas de composición simultáneamente.

Una de las probables razones de esta limitación del modelo es que, en los cálculos realizados hasta aquí, no se han tenido en consideración las interacciones de carácter magnético entre los átomos de Mn. Aunque no se espera que las interacciones magnéticas jueguen un rol importante en aleaciones con bajo contenido de Mn, una situación diferente puede ocurrir cuando se estudian composiciones cercanas a  $Cu_2AlMn$  (25 % at. Mn). Como se mencionara anteriormente, esta aleación presenta un ordenamiento al estado ferromagnético a una temperatura

$T_c$  comparable con las de transición de orden ( $T_{A2 \rightarrow B2} = 1067K$ ,  $T_{B2 \rightarrow L2_1} = 917K$ , y  $T_C = 641K$ <sup>(6)</sup>).

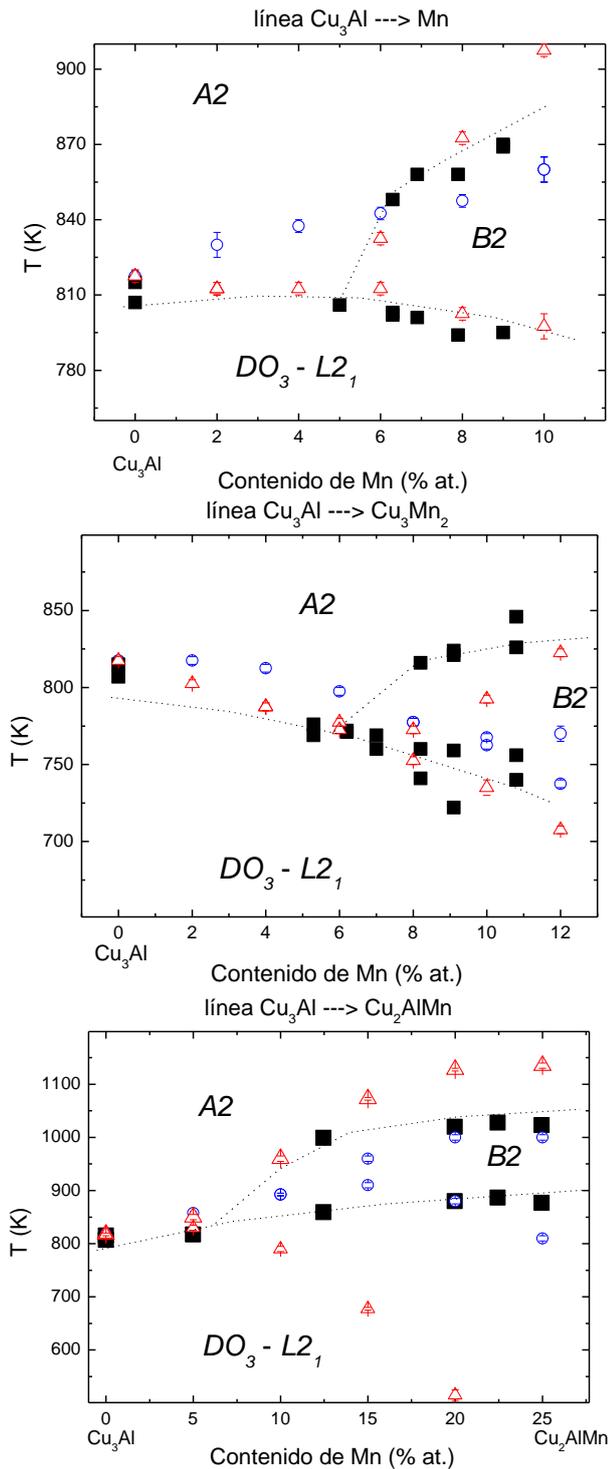


Figura 3. Temperaturas de transición de orden en Cu-Al-Mn a lo largo de tres líneas de composición: valores determinados experimentalmente<sup>(3, 7, 8)</sup> (cuadrados), y calculados con las energías del Conjunto 1 (círculos) y Conjunto 2 (triángulos). Las líneas de puntos a través de los datos experimentales son sólo ayudas visuales.

Por otro lado, considerando que el ordenamiento magnético ocurre cuando la aleación presenta orden  $L2_1$ , es de esperar que el rango de las interacciones magnéticas Mn-Mn se extienda hasta terceros vecinos. Como varios

autores han señalado<sup>(14, 15, 16, 22)</sup>, la presencia de interacciones magnéticas puede llevar a una sustancial modificación en el grado de orden químico y, por consiguiente, de las temperaturas de transformación de *lro*. Por consiguiente, para mejorar nuestra descripción del sistema, hemos incluido en nuestro modelo interacciones magnéticas entre átomos de Mn.

### Interacciones puramente magnéticas

Para obtener una estimación de las energías de interacción magnética entre los átomos de Mn se procedió de la siguiente manera: se simuló una red de composición estequiométrica  $Cu_2AlMn$  con orden  $L2_1$  perfecto y en estado ferromagnético. Se simuló el calentamiento de material en pasos de 5 K, sin permitir intercambios de posición atómica, pero permitiendo el cambio en la orientación de los momentos magnéticos del Mn. Dado que la configuración cristalina permaneció fija, la única interacción magnética que jugó un rol fue la correspondiente a terceros vecinos. Se realizaron varias simulaciones con diferentes valores de  $J_M^{(3)}$  buscando aquél que mejor replicara el valor experimental de la temperatura de Curie,  $T_C \approx 641K$ , obteniéndose

$$J_M^{(3)} = 65k_B.$$

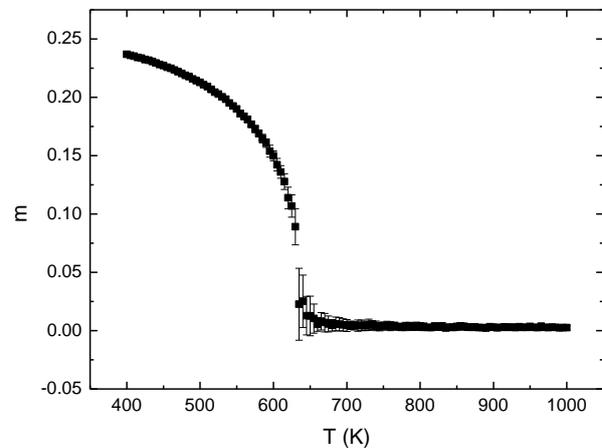


Figura 4. Evolución de la magnetización con la temperatura en  $Cu_2AlMn$ .

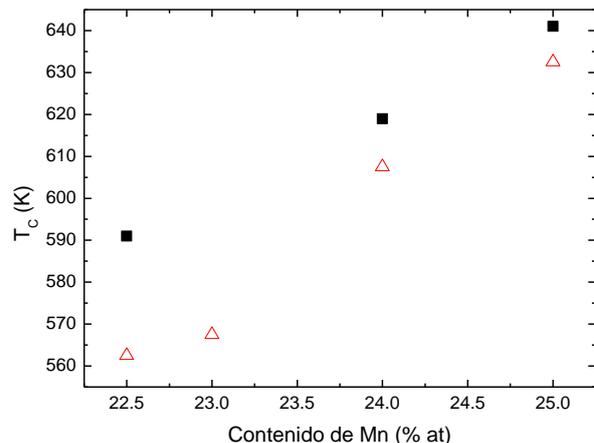


Figura 5. Valores experimentales (puntos negros) y calculados (triángulos) de la temperatura de orden magnético en función de la composición a lo largo de la línea  $Cu_3Al \rightarrow Cu_2AlMn$ .

En la Figura 4 se ilustra la variación de la magnetización  $m$  en función de la temperatura para  $Cu_2AlMn$ . Hemos utilizado como definición de  $m$  a la diferencia entre el contenido fraccional de átomos de Mn con spin mayoritario ( $S = +1$ ) y minoritario ( $S = -1$ );

$$\text{esto es, } m = \frac{N_{Mn}^+ - N_{Mn}^-}{N} = \langle S \rangle, \text{ siendo } N_{Mn}^{+(-)}$$

la cantidad total de átomos de Mn con  $S = +1$  ( $-1$ ), y  $N$  el número total de átomos en la red ( $N = 2L^3$ ). En un estado con desorden magnético  $m = 0$ , mientras que, en una configuración perfectamente ferromagnética con todos los momentos magnéticos orientados en la misma dirección, la magnetización alcanza su valor máximo  $m = c_{Mn}$ , siendo  $c_{Mn}$  el contenido fraccional de Mn. En la Figura 5 se comparan los valores calculados de  $T_c$  en función del contenido de Mn para varias composiciones cercanas a la estequiométrica a lo largo de la línea  $Cu_3Al \rightarrow Cu_2AlMn$  con valores experimentales obtenidos de <sup>(6)</sup>.

### Interacciones químicas y magnéticas

En esta sección presentamos los resultados de simulaciones en las que los estados de orden configuracional y magnético evolucionan paralelamente. Para acotar el problema, utilizaremos los valores de las energías químicas deducidas en este trabajo (Conjunto 2). Como se ilustra en la Figura 3, dichos valores permiten reproducir satisfactoriamente las temperaturas de transición de  $lro$  para aleaciones con bajo contenido de Mn, para las cuáles se espera que las interacciones magnéticas no jueguen un rol preponderante. Por otro lado, se puede suponer que los valores de las energías magnéticas calculadas en la subsección precedente constituyen una subestimación de los valores reales, ya que, dado que la temperatura de transición magnética está 270 K por debajo de la temperatura de transición  $L2_1 \leftrightarrow B2$ , es de esperar que, cuando la transición magnética ocurre, el cristal presente un cierto grado de desorden en segundos vecinos. La presencia de interacciones magnéticas conduce a un cambio en el comportamiento configuracional del material, modificando las temperaturas de transición de  $lro$ . En la Figura 6 se muestran las temperaturas de transición obtenidas en las simulaciones de Monte Carlo cuando se utilizan las energías de intercambio químico del Conjunto 2, junto con una interacción magnética entre átomos de Mn en terceros vecinos de magnitud  $J_M^{(3)} = 250k_B$  ( $J_M^{(1)} = J_M^{(2)} = 0$ ). El incremento en las temperaturas de transición  $B2 \leftrightarrow L2_1$  es especialmente notable para aleaciones con contenidos de Mn superiores a, aproximadamente, un 15 % atómico (lado derecho en la Fig. 6c), mientras que las transiciones de orden para menores contenidos de Mn permanecen prácticamente inalteradas. Aunque la reproducción de los datos experimentales a lo largo de la línea  $Cu_3Al \rightarrow Cu_2AlMn$  dista aún de ser ideal, nuestros cálculos muestran que la tendencia al ordenamiento ferromagnético de los átomos de Mn puede explicar, en cierta medida, la topología del diagrama de fases.

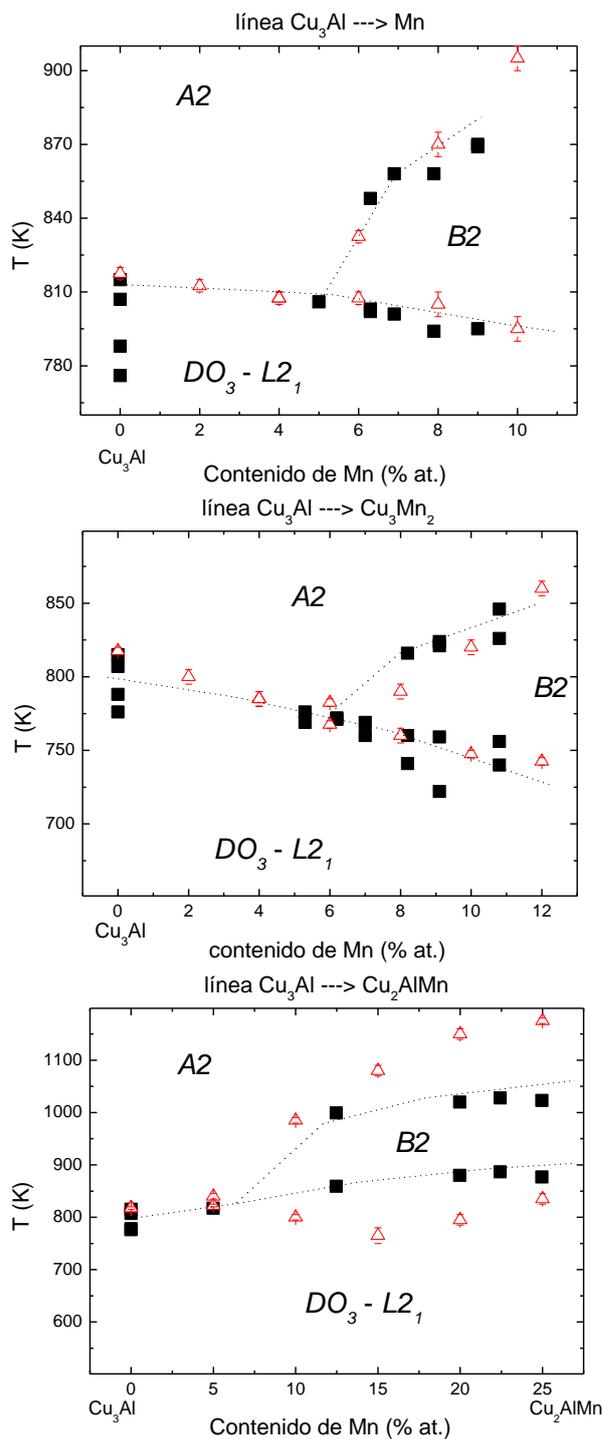


Figura 6. Temperaturas de transición de orden en Cu-Al-Mn a lo largo de tres líneas de composición: valores determinados experimentalmente <sup>(3, 7, 8)</sup> (cuadrados), y con simulaciones de Monte Carlo incluyendo interacciones químicas y magnéticas

En la Figura 7 se muestra un snapshot de la aleación  $Cu_2AlMn$  en su configuración de equilibrio a 400 K (luego de un enfriamiento desde 1300 K). Puede observarse que, excepto por un número muy reducido de defectos de antisitio, la configuración corresponde a una fase  $L2_1$  homogénea y ferromagnética. En la Figura 8 se ilustra la variación con la temperatura de los parámetros de orden en  $Cu_2AlMn$ . Hemos definido dos parámetros independientes de orden en primeros vecinos <sup>(23)</sup>

$x_A = (p_A^I + p_A^{II} - p_A^{III} - p_A^{IV})/4$ , y otros dos en segundos vecinos,  $z_A = (p_A^{III} - p_A^{IV})/2$ , donde las  $p_A^k$  representan las probabilidades de ocupación de la  $k$ -ésima subred en la Figura 1 ( $k=I, \dots, IV$ ) por átomos de la especie A ( $A = \text{Cu, Mn o Al}$ )

Dentro de la resolución con que fueron realizados los cálculos, la variación de los parámetros de orden en la proximidad de las transiciones sugiere que ambas,  $A2 \rightarrow B2$  y  $B2 \rightarrow L2_1$ , tienen carácter continuo. Esta situación contrasta con lo que ocurre en  $\text{Cu}_3\text{Al}$  <sup>(21)</sup> y composiciones con bajo contenido de Mn: la única transición,  $A2 \rightarrow \text{DO}_3$  es de primer orden. Nótese, por otro lado, que la temperatura de transición al estado paramagnético se encuentre varios cientos de grados por encima del valor determinado experimentalmente.

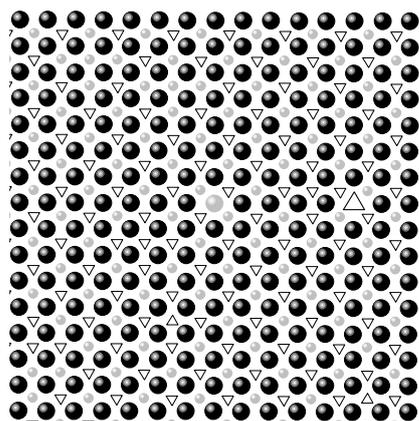


Figura 7. Dos planos consecutivos [100] de la aleación  $\text{Cu}_2\text{AlMn}$  en equilibrio a 400 K. Esferas negras y grises corresponden a Cu y Al, respectivamente, triángulos corresponden a átomos de Mn con sus dos estados magnéticos posibles.

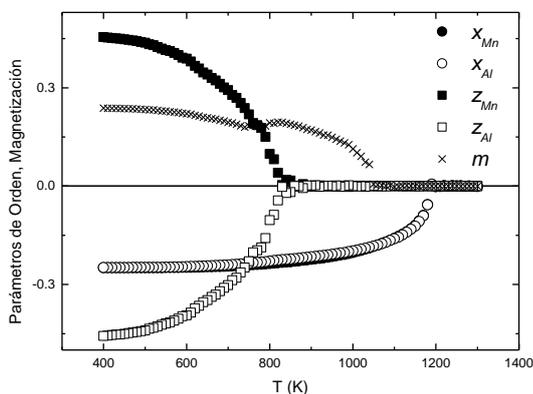


Figura 8. Evolución térmica de los parámetros de orden químico en primeros ( $x_{Mn}$  y  $x_{Al}$  superpuestos) y segundos vecinos ( $z_{Mn}$  y  $z_{Al}$ ) y de la magnetización  $m$  en  $\text{Cu}_2\text{AlMn}$ .

#### IV. CONCLUSIONES

En este trabajo se han estudiado, utilizando el método de Monte Carlo, las transiciones de orden-desorden en la aleación ternaria Cu-Al-Mn. Se ha utilizado un hamiltoniano que incluye interacciones químicas entre pares de átomos primeros y segundos vecinos, e interacciones de carácter magnético entre

átomos de Mn. Cuando se consideran únicamente interacciones de carácter químico, el método no permite reproducir adecuadamente las temperaturas de transición de orden a lo largo de las tres líneas de composición estudiadas ( $\text{Cu}_3\text{Al} \rightarrow \text{Mn}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Al} \rightarrow \text{Cu}_3\text{Mn}_2$  y  $\text{Cu}_3\text{Al} \rightarrow \text{Cu}_2\text{AlMn}$ ). Sin embargo, al incluir interacciones magnéticas entre átomos de Mn en terceros vecinos, se produce una fuerte estabilización de la fase  $L2_1$  para aleaciones con contenido de Mn superiores a 10 % at. Esto involucra un aumento en las temperaturas de transición  $B2 \rightarrow L2_1$ , sin que se modifiquen sustancialmente las temperaturas de transición  $A2 \rightarrow B2$  o  $A2 \rightarrow \text{DO}_3$ . De esta manera, la concordancia entre las temperaturas de transición medidas y las calculadas mejora considerablemente.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por SECAT – UNCPBA, CONICET y CICPBA.

#### V. REFERENCIAS

- 1 - Mañosa LI, Jurado M, González-Comas A, Planes A, Zaretsky J, Stassis C, Romero R, Somoza A, Morin M. *Acta Mater.* **46** (1998), 1045.
- 2 - Nakanishi N, Shigematsu T, Machida N, Ueda K, Shimizu K, Nakata Y. *Proceedings of ICOMAT 92*, C M Wayman and J Perkins (eds), Monterey Institute for Advanced Studies, Carmel, CA, 1993, p. 581.
- 3 - Bouchard M, Thomas G. *Acta metall.* **23** (1975), 1485-1500.
- 4 - Soltys, J. *Phys. Stat. Sol (a)* **63** (1981), 401-6.
- 5 - Prado M, Sade M, Lovey F. *Scr. Metall. Mater.* **28** (1983), 545-8.
- 6 - Kainuma R, Satoh N, Liu X J, Ohnuma I, Ishida K. *J. Alloys Comp.* **266** (1998), 191-200.
- 7 - Obradó E, Frontera C, Mañosa LI, Planes A. *Phys. Rev. B* **58** (1998), 14245-55.
- 8 - Lanzini F, Romero R, Stipcich M, Castro M L. *Phys. Rev. B* **77** (2008), 134207.
- 9 - Jurado M, Castán T, Mañosa LI, Planes A, Bassas J, Alcobé X, Morin M. *Phil. Mag. A* **75** (1997), 1237-50.
- 10 - Lanzini F, Romero R, Castro M L. *Intermetallics* **16** (2008), 1090-94.
- 11 - Murray J L. *Int. Met. Rev.* **30** (1985), 211-34.
- 12 - West D R F, Lloyd Thomas D. *J. Inst. Met.* **85** (1956), 97.
- 13 - Obradó E, Vives E, Planes A. *Phys. Rev. B* **59** (1999), 13901-09.
- 14 - Tahir-Kheli R A, Kawasaki T. *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **10** (1977), 2207-21.
- 15 - Morán-López J L, Falicov L M. *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **13** (1980), 1715-23.
- 16 - Dünweg B, Binder K. *Phys. Rev. B* **36** (1987), 6935-52.
- 17 - Blume M, Emery V J, Griffiths R B. *Phys. Rev. A* **4** (1971), 1071.
- 18 - Marcos J, Vives E, Castán T. *Phys. Rev. B* **63** (2001), 224418.
- 19 - Metropolis N, Rosenbluth A W, Rosenbluth M N, Teller A H, Teller E. *J. Chem. Phys.* **21** (1953), 1087.
- 20 - Rapacioli R, Ahlers M. *Scr. Metall.* **11** (1977), 1147-50.
- 21 - Lanzini F, Romero R, Rubiolo G H. *Calphad* **35** (2011), 396-402.
- 22 - Cadeville M C, Morán-López J L. *Physics Reports* **6** (1987), 331-99.
- 23 - Inden G. *Z. Metallkde.* **66** (1975), 648.