



## Simulación con Monte Carlo de la ordenación local y formación de agregados en una aleación modelo bidimensional

Justo Rojas T,<sup>a,b\*</sup> Erich. Manrique C,<sup>a</sup> Eusebio Torres T,<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Laboratorio de Simulación Computacional, Facultad de Ciencias Físicas Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Ciudad Universitaria. Av. Venezuela cdra 34. Lima 1-Perú

<sup>b</sup>Departamento de Física, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima -41, Perú

---

### Resumen

Mediante la simulación con el método de Monte Carlo se realizó una descripción atómica de la estructura y procesos de ordenación en el sistema Cu- Au en un modelo bidimensional. El modelo ABV de la aleación es un sistema de N átomos A y B, situados en los sitios de una red rígida con algunos sitios vacantes. En el modelo se asume la interacción par a primeros vecinos con una energía de ordenación constante  $J= 0.03$  eV. La dinámica fue introducida por medio de una vacancia que intercambia de lugar con los átomos vecinos más próximos. Las simulaciones fueron realizadas en una red cuadrada con 1024 y 4096 partículas, usando condiciones de frontera periódicas para evitar efectos de borde. Fueron calculados los dos primeros parámetros de corto alcance de Warren-Cowley como función de la concentración y temperatura. También se estudió las probabilidades de formación de diferentes agregados atómicos que constan de 9 átomos  $A_m B_{9-m}$  como función de la concentración de la aleación y en un amplio rango de temperaturas. En algunas regiones de temperatura y concentración se observa polimorfismo composicional y térmico. © 2002 CSI. Todos los derechos reservados

**Palabras clave:** Monte Carlo; orden local; agregados; CuAu; algoritmo del Metrópolis

---

### Abstract

Using Monte Carlo simulation have been carried out an atomistic description of the structure and ordering processes in the system Cu - Au in a two-dimensional model. The ABV model of the alloy is a system of N atoms A and B, located in rigid lattice with some vacant sites. In the model we assume pair wise interactions between nearest neighbors with constant ordering energy  $J = 0.03$  eV. The dynamics was introduced by means of a vacancy that exchanges of place with any atom of its neighbors. The simulations were carried out in a square lattice with 1024 and 4096 particles, using periodic boundary conditions to avoid border effects. We calculate the first two parameters of short range order of Warren-Cowley as function of the concentration and temperature. It was also studied the probabilities of formation of different atomic clusters that consist of 9 atoms as function of the concentration of the alloy and temperatures in a wide range of values. In some regions of temperature and concentration it was observed compositional and thermal polymorphism. © 2001 CSI. All rights reserved

**Keywords:** Monte Carlo; local order; cluster; CuAu; Metropolis algorithm

---

\* Corresponding author. Telefax. 0051-1-4521343; e-mail: jroast@unmsm.edu.pe

**1. Introducción**

Las aleaciones binarias que tienden a ordenarse debajo de cierta temperatura  $T_c$ , tales como Cu - Au, continúan siendo de interés en la comunidad científica debido a sus importantes propiedades y porque sirven para la validación de diferentes modelos atómicos en la física estadística [1,2]. El problema de identificar las configuraciones atómicas en las soluciones sólidas con orden local es muy difícil usando cálculos desde primeros principios. Por esta razón es de gran interés el desarrollo de diferentes modelos y reglas que permitan a partir de información inicial mínima determinar la estructura y propiedades de aleaciones de cualquier composición. Entre estos modelos cabe resaltar el modelo de las cuasipartículas o componentes de agregados [3], método de variación de agregados[4]. Dentro de este contexto la simulación mediante el método Monte Carlo (MC) es sumamente útil e importante [1,5].

Los estudios de simulación MC de procesos de ordenación y difusión tales como crecimiento de dominios[6] se basan en modelos de tipo Ising. Cuando se aplica el método MC a las aleaciones metálicas el mecanismo estándar de intercambio de spin (dinámica de Kawasaki de intercambio de pares de átomos), es irrealista. Actualmente se sabe que en estos sistemas la difusión procede por el mecanismo de difusión de vacancias. Flynn y Mcmanus [7] implementaron el mecanismo de vacancias en una primera simulación de Monte Carlo de una aleación binaria BCC. Posteriormente Beeler y Delaney [8] estudiaron las características del movimiento de las vacancias en las aleaciones; demostraron que para una concentración baja de vacancias, el camino de las vacancias durante el proceso de ordenamiento se concentra en las regiones ordenadas a diferencia de lo que ocurre en las regiones completamente desordenadas. Ellos también demostraron que detalles como el número de coordinación de la red o el rango de los saltos de la vacancia tiene una fuerte influencia en el movimiento de la vacancia. Mucho después, Fultz [ 9 ] indicó que el atrapamiento de la vacancia se incrementa con el desarrollo de la ordenación y que un bajo número de coordinación favorece el atrapamiento de la vacancia en las interfaces. Este mecanismo de intercambio de vacancia con un átomo vecino es la base del modelo ABV [10].

El objetivo del presente trabajo es estudiar mediante simulación computacional, en base al modelo ABV, el comportamiento de los parámetros de corto alcance y la probabilidad de formación de diferentes tipos de agregados en todo el intervalo de concentraciones y en el intervalo de temperaturas desde 200 hasta 1000 K. Finalmente, proponemos que en la variación de estos parámetros de

orden y probabilidades con la temperatura y composición de la aleación en sistemas pequeños debe ponerse de manifiesto la micro heterogeneidad.

**2. El modelo ABV y el método de simulación**

Consideramos una aleación binaria como un conjunto de  $N_A$  átomos de tipo A y  $N_B$  átomos de tipo B, ubicados en los nudos de una red periódica de  $N$  sitios. La red contiene  $N_V$  sitios vacíos representando las vacancias en el sistema ( $N = N_A + N_B + N_V$ ). Cada nudo de la red puede estar ocupado por un átomo de tipo A, por un átomo de tipo B o estar vacío, es decir las concentraciones de los átomos y vacancias satisfacen la condición:  $c_A + c_B + c_V = 1$ . El modelo ABV [10] puede usarse en redes de cualquier dimensión y diferentes tipos estructurales como fcc, bcc o hexagonal, caracterizados por su conectividad. En particular nosotros usamos en este trabajo una red 2D cuadrada simple.

En el marco de la aproximación de interacción de pares, con interacción a primeros vecinos la energía de la aleación binaria se expresa como :

$$H = u_{AA}^1 N_{AA}^1 + u_{AB}^1 N_{AB}^1 + u_{BB}^1 N_{BB}^1 + u_{AV}^1 N_{AV}^1 + u_{BV}^1 N_{BV}^1 + u_{VV}^1 N_{VV}^1 \tag{1}$$

donde  $u_{xy}^1$  son las energías de interacción efectiva entre los componentes x, y;  $N_{xy}^1$  - el número de pares x, y (x, y = A, B o V) entre los vecinos mas próximos. Notemos que las vacancias son tratadas como un tercer tipo de átomo. El Hamiltoniano (1) se puede describir como:

$$H = \sum_{i,j}^{pvp} \sum_{\alpha,\beta} u_{\alpha\beta} P_i^\alpha P_j^\beta \tag{2}$$

donde  $pvp$  en la sumatoria significa sumar sobre las posiciones vecinas mas próximas de los sitios i, j. Además  $P_i^\alpha = 1$ , si el sitio es ocupado por una componente -x y cero en otro caso. Definiendo una variable de spin  $S_i$  para cada sitio  $i$  que toma los valores 1, -1, o 0 si el sitio es ocupado por una especie del tipo A, B o V respectivamente y teniendo en cuenta las relaciones siguientes:

$$P_i^A = (S_i^2 + S_i)/2; \quad P_i^B = (S_i^2 - S_i)/2; \quad P_i^V = 1 - S_i^2 \tag{3}$$

substituyendo (3) en (2) se obtiene:

$$H = K \sum_{i,j}^{pvp} S_i^2 S_j^2 + J \sum_{i,j}^{pvp} S_i S_j + L \sum_{i,j}^{pvp} S_i^2 S_j^2 + \Delta \sum_i S_i^2 + \mu \sum_i S_i + V_0 \tag{4}$$

donde:

$$\begin{aligned} K^I &= (u_{AA}^I + u_{BB}^I + 2u_{AB}^I)/4 + u_{VV}^I - u_{AV}^I - u_{BV}^I \\ J^I &= (u_{AA}^I + u_{BB}^I - 2u_{AB}^I)/4 \\ L^I &= (u_{AA}^I - u_{BB}^I)/2 - (u_{AV}^I - u_{BV}^I) \\ \Delta^I &= z_I(u_{AV}^I - u_{BV}^I - 2u_{VV}^I)/2 \\ \mu^I &= z_I(u_{AV}^I - u_{BV}^I)/2 \\ V_0^I &= 0.5Nz_I u_{VV}^I \end{aligned} \quad (5)$$

$z_I$  - es el número de coordinación de la esfera  $I$ .

Bajo la hipótesis del presente estudio, que la concentración de la vacancias  $c_V$  es baja, los términos multiplicando  $K$  y  $L$  en la ecuación (4) son aproximadamente constantes y en este caso el único término relevante es el término que contiene  $J$ :

En el presente trabajo utilizamos el modelo estándar ABV, Ec. (6) para la descripción de la aleación binaria con una vacancia e interacción a primeros vecinos más próximos. El sistema consta de  $N$  átomos ubicados en una red cuadrada bidimensional ( $z_1 = z_2 = 4$ ) con  $L$  sitios por lado. Se ha estudiado las aleaciones con  $c_V = 1/L^2$  y  $c_B = 0.25, 0.35, 0.4, 0.5$  a diferentes temperaturas. Con la finalidad de minimizar los efectos de superficie se ha utilizado condiciones de frontera periódicas. Para el caso de una sola vacancia se puede diseñar un algoritmo rápido y simple. Debido a que no existe interacción vacancia-vacancia, el único término relevante en la ecuación (4) es el término Ising, por lo tanto usamos la Ec.(6). Hemos seleccionado el valor de  $J=0.03$  eV (valor usado en el trabajo de tesis de uno de los autores para simular la estructura ordenada  $L1_2$  en el sistema  $Cu_3Au$  que reproduce correctamente los diagramas de fase experimentales para dicho sistema).

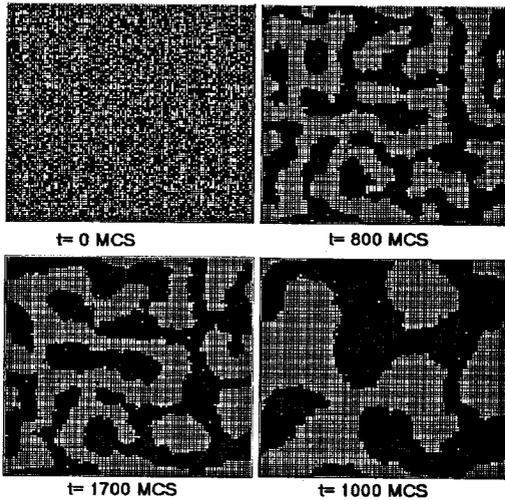


Fig.1 Evolución temporal del sistema con  $L = 100$ ,  $c_B=0.5$  desde una configuración

Usando el método MC simulamos la colectividad canónica del sistema definido por la Ec. (6). La dinámica del sistema se introduce mediante el movimiento de la vacancia a primeros y segundos vecinos más próximos con igual probabilidad  $p_1 = p_2 = 0.5$ . Los saltos de la vacancia a segundos vecinos se incluye con la finalidad de evitar el atrapamiento del sistema en estados metaestables. El muestreo de las configuraciones representativas se realiza mediante el algoritmo de Metrópolis[11], donde la probabilidad de aceptación de los intercambios de la vacancia con los átomos vecinos es:

$$P_{acep} = \min \left\{ 1, \exp\left(\frac{-\Delta H}{kT}\right) \right\} \quad (6)$$

### 3. Resultados y discusión

Una etapa importante de la simulación involucra el proceso de equilibración del sistema a la temperatura requerida. En la fig.1 se muestran 4 configuraciones representativas del sistema con  $J < 0$ , es decir con tendencia a segregación a temperaturas menores que la temperatura crítica  $T_c$ , correspondientes a diferentes etapas de la evolución temporal (pasos Monte Carlo) a partir de una configuración inicial desordenada, correspondiente a alta temperatura. En el caso de aleaciones de composición estequiométrica con valores de  $J > 0$  y temperaturas menores que  $T_c$ , como es de esperar, se observa ordenación de largo alcance. En ambos casos, para sistemas relativamente pequeños ( $N \approx 10000$ ) el equilibrio térmico se alcanza luego de aproximadamente 1000 pasos MC.

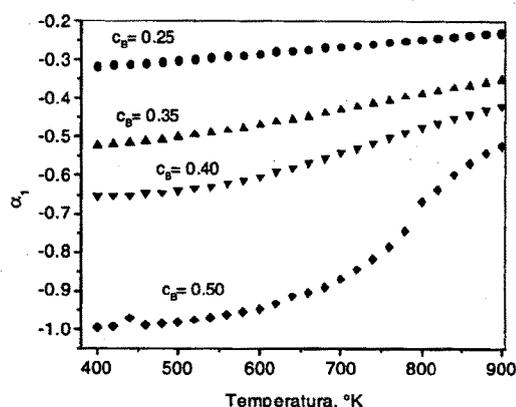
A temperaturas  $T > T_c$  el orden químico de Largo Alcance desaparece, sin embargo la correlación de corto alcance se mantiene hasta altas temperaturas [12]. Con el fin de cuantificar la correlación local, determinamos los parámetros de corto alcance de Warren-Cowley [4], definidos como:

$$\alpha_1 = 1 - \frac{n_B^{(1)}}{c_B z_1} = 1 - \frac{P_{AB}^{(1)}}{c_B} \quad (7)$$

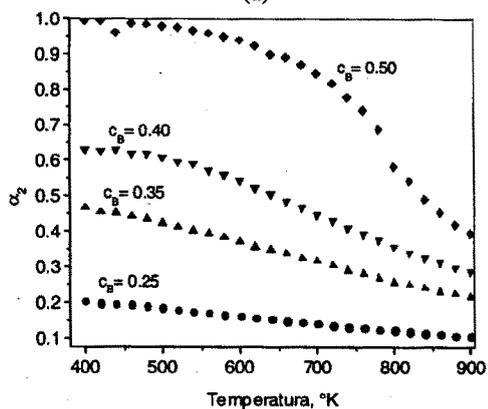
donde  $n_B^{(1)}$  es el número de átomos de tipo B en la esfera (1);  $z_1$  es el número de coordinación de la esfera 1;  $P_{AB}^{(1)}$  es la probabilidad de hallar un átomo de tipo B a una distancia  $\vec{r}_1$  del átomo A tomado como centro, promediado sobre todos los átomos A en la red.

La Fig.2 muestra la variación de los primeros parámetros de corto alcance  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  con la temperatura en aleaciones de distintas composiciones. Se puede apreciar que el comportamiento de la correlación local en diferentes aleaciones no tiene el mismo carácter. El signo negativo de

$\alpha_1$  y positivo de  $\alpha_2$  indica que los átomos tienen como primeros vecinos fundamentalmente átomos de otro género, mientras que como segundos vecinos del mismo género. La dependencia de  $\alpha_1$  en función de la concentración a diferentes temperaturas presenta un máximo bastante pronunciado en la región de  $c_A = 0.5$ . Además, la disminución del valor de estos máximos con la variación de la temperatura no es lineal. Estos resultados pueden ser interpretados dentro del modelo de la constitución por agregados de las aleaciones [3]. De acuerdo a este modelo, a condiciones externas dadas, la aleación está constituida por un conjunto de diferentes clusters o agregados atómicos  $A_nB_m$ . Los agregados de  $(n+m)$  átomos se diferencian por su composición y configuración, y como consecuencia por sus propiedades.



(a)



(b)

Fig.2 Variación en función de la temperatura de los parámetros de orden local en diferentes aleaciones.  $N = 4096$ ,  $MCS = 10000$ . a)  $\alpha_1$ , b)  $\alpha_2$

Para una aleación dada, cada tipo de cluster tiene cierta probabilidad de formación  $p_k$ , que depende de la temperatura y concentración de los componentes.

Entonces, en el marco de este modelo, cualquier propiedad  $f$  de la aleación se puede expresar como

$$f(c) = \sum_k p_k(c, T) f_k \quad (8)$$

donde  $f_k$  es la propiedad del cluster de tipo  $k$ .

En los sistemas binarios con solubilidad ilimitada en el estado sólido, el tamaño de los agregados abarcan solamente los primeros esferas de coordinación. En una primera aproximación suponemos que en el modelo bidimensional del sistema estudiado, el tamaño de los agregados está limitado por las dos primeras esferas de coordinación, es decir constan de 9 átomos. Por lo tanto es posible la formación solo de 9 tipos ( $C_1, C_2, \dots, C_9$ ) de agregados que se diferencian solo por sus composiciones, tales como:  $A_1B_8, A_2B_7, \dots, A_8B_1$

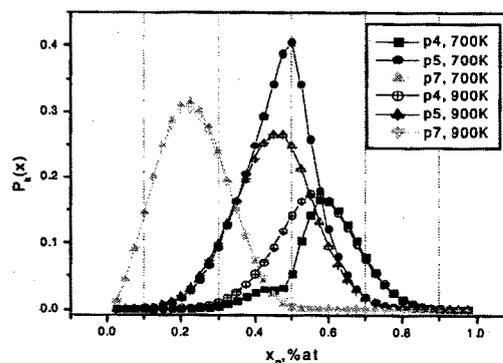


Fig. 3. Probabilidad de formación de los agregados C4, C5 y C7 a temperaturas 700K y 900 K.  $N = 4096$ ,  $MCS=10000$ .

Directamente de la simulación computacional se puede determinar numéricamente las probabilidades de formación de los agregados de cualquier tamaño, composición y configuración. Suponemos, para el sistema estudiado, que la composición del agregado influye en mayor grado sobre sus propiedades, que la configuración. Por esta razón en el presente trabajo nos limitamos a determinar agregados que se diferencia solo por su composición. La Fig. 3 muestra las probabilidades de formación de tres tipos de agregados como función de la concentración de la aleación a 700 °K y 900 °K. Las probabilidades de los otros agregados no se muestran para no complicar la figura. De la figura podemos observar en primer lugar, que cada tipo de agregado a una temperatura determinada alcanza su máxima probabilidad de formación a una composición determinada de la aleación; en segundo lugar mientras que las probabilidades de formación de algunos agregados no varía con la temperatura (por ejemplo el C7), de otras en cambio, varían tanto en magnitud como la posición del máximo (C5 se desplaza hacia concentraciones menores de B).

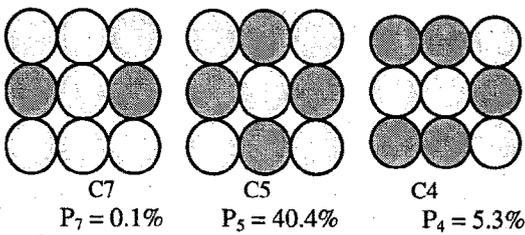


Fig.4 Composición de tres agregados diferentes y sus probabilidades de formación en la aleación  $A_{0.5}B_{0.5}$  a 700 K

También se puede notar, por ejemplo para la concentración  $c_B = 0.5$ , la probabilidad de formación del agregado C4 aumenta desde 5.3% hasta 14.2 % cuando la temperatura se eleva desde 700 hasta 900°K, mientras que la probabilidad de P5 disminuye desde 40.4% hasta 24.8 % y para esta aleación a cualquier temperatura los agregados del tipo C5 prevalecen sobre los otros. En la figura 4 presentamos esquemáticamente una de las posibles configuraciones de los agregados C4, C5 y C7 y sus respectivas probabilidades de formación en la aleación con  $c_B = 0.5$  a temperatura de 700 K.

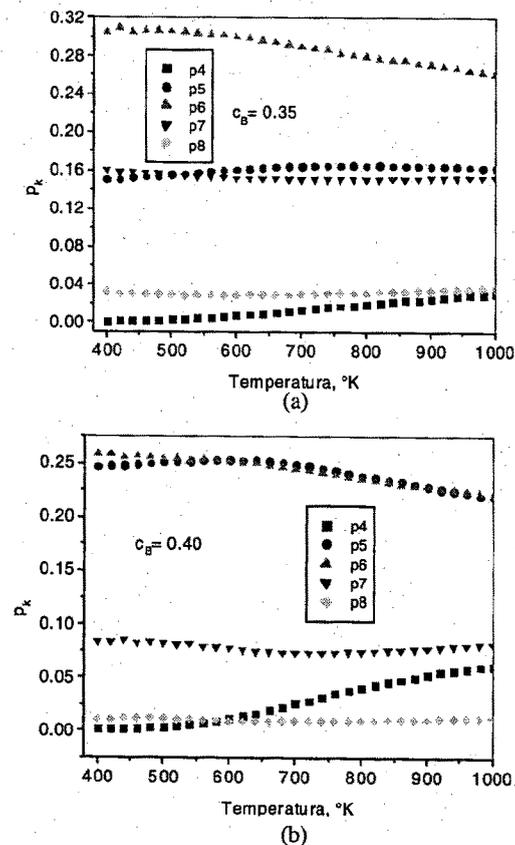


Fig.5 Variación con la temperatura de las probabilidades de formación de los agregados C4, C5, C6, C7 y C8 en las aleaciones a) A + 35%B ; b) A + 40% B.

Los resultados obtenidos indican la existencia del polimorfismo composicional, es decir con la variación de la concentración de la aleación los agregados de diferentes tipos se hacen mas predominantes. Como se puede observar de la Figura 5, donde se muestran las dependencias de las probabilidades de formación de los agregados en función de la temperatura, el comportamiento es característico para cada tipo de agregado y en cada aleación. Con la variación de la temperatura las probabilidades de formación de algunos agregados varían monótonamente (C4, C6), mientras que de otros agregados la variación no es monótona (C5,C7). Además ocurre el intercambio en significancia de agregados a cierta temperatura (por ejemplo entre C5 y C7 a 500 K en la aleación con  $c_B = 0.35$ , entre C5 y C6 primero a 580 K y luego a 880 K). Es decir, también se observa el polimorfismo térmico de los agregados de diferentes tipos.

En resumen, usando un modelo simple ABV mediante la simulación computacional con Monte Carlo se logró estudiar el comportamiento de los parámetros de orden local y probabilidades de formación de diferentes tipos de agregados, tanto en función de la temperatura como de la concentración. El sistema estudiado sufre una transición de fase orden - desorden a  $T_c = 658$  K para la concentración de  $c_B = 0.5$ , la cual está de acuerdo con los resultados de otros trabajos teóricos y experimentales [13,14]. Cabe mencionar también que a fin de evitar el atrapamiento de la vacancia en regiones ordenadas ( lo cual se manifiesta como estados metaestables) es necesario permitir saltos a segundos vecinos próximos.

Conociendo las propiedades concretas de los agregados, por ejemplo sus propiedades eléctricas, mediante la formula (7) se puede calcular la propiedad de la aleación. El comportamiento peculiar de las propiedades de las soluciones sólidas en función de concentración [12] puede interpretarse como una consecuencia del polimorfismo composicional y térmico de formación de diferentes agregados atómicos en las aleaciones.

#### 4. Referencias

- [1].J.Ziman. Models of Disorder. Cambridge University Press, London (1979).
- [2].R. Weinkamer, P. Fratzl, B.Sepiol G.Vogl. Phys. Rev. B, Vol.58, N 6 (1998)
- [3].M. Bogdanovich, A. Men. Zhurnal Fis. Jim. Vol. 54 N 11 (1980) 2973-2978
- [4].Ph.C. Clapp. Phys. Rev. B, Vol.4 N 2 (1971) 255-270
- [5].K. Binder. Monte Carlo methods in Statistical Physics. Topics in current Physics. Vol. 7. (1986) Springer, Berlin
- [6].A. Sadiq y K. Binder, Phys. Rev. Letter, 51, 674 (1983).
- [7].P. Flynn y G. Ma Manus, Phys. Rev. 124, 64 (1961).

- [8].J. Beeler A. Sadiq y K. Binder, Phys. Rev. Letter, 51, 674 (1983). y J. A. Delaney, Phys. Rev. 130, 962 (1963).
- [9].B. Fultz, J. Chem. Phys., 87, 1604 (1987).
- [10].K. Yaldram, K. Binder, Int. J. Mod. Phys. C 4, 701 (1993).
- [11].N. Metrópolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller.J. Chem. Phys. Vol.34 N3 (1953) 1087-1092.
- [12].J.Rojas Peculiaridades en la dependencia propiedad versus concentración de las soluciones metálicas homogéneas. Tesis de PhD, Universidad Estatal de Jarkov, Ucrania (1985).
- [13].E. Vives, A. Planes. International J.of Modern Phys. Vol.4, N 3 (1992)
- [14].R. White, T. Geballe. Long Range Order In Solids. Acad. Press, 1979.