

DIAGRAMA DE FASES
DE UNA
ALEACIÓN BINARIA BCC
CON UNA
COMPONENTE MAGNÉTICA

DIAGRAMA DE FASES DE UNA ALEACIÓN BINARIA
BCC CON UNA COMPONENTE MAGNÉTICA

TESIS que para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS
(FÍSICA)

presenta

DAVID ARMANDO CONTRERAS SOLORIO

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

ABRIL DE 1988

AGRADECIMIENTOS

Expreso mi agradecimiento al Dr. Francisco Mejía Lira por la sugerencia del tema y la dirección de esta tesis. También manifiesto mi reconocimiento a él y al Dr. José Luis Morán López por su apoyo y estímulos durante mis estudios en el IF-UASLP.

Al Dr. Juan Miguel Sánchez, de la Universidad de Columbia en Nueva York, por su apoyo decidido y continuo, a pesar de las distancias. Las discusiones sostenidas con él han sido de un valor incalculable. Esta tesis se ha aprovechado en gran medida de su gran experiencia en programación y de su amplísimo conocimiento del Método de Variación de Cúmulos. sostenidas.

Al Sr. Director Fís. Juan Fernando Cárdenas y a todos los investigadores, compañeros y miembros que trabajan en el IF-UASLP por su múltiple ayuda.

A mi familia, por el decidido apoyo material y moral que me han brindado.

Agradezco la ayuda en el mecanografiado de esta tesis a la Srita. Rita López. Asimismo, agradezco la ayuda de la Srita. Pilar Suárez y la ejecución de los dibujos al Arq. Juan F. Cárdenas Guillén y la Srita. Isabel Cárdenas Guillén.

Agradezco el apoyo económico otorgado por las siguientes instituciones:

Departamento de Becas de la Subdirección de Apoyo a la Investigación del COSNET de la SEP;

Fondo de Apoyo a la Investigación de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí;

Dirección Adjunta de Formación de Recursos Humanos del CONACyT, a través del Programa de Apoyo al Postgrado;

Dirección Adjunta de Desarrollo Científico del CONACyT a través del convenio PCCBBEU-022007;

Dirección General de Investigación Científica y Superación Académica de la SEP, a través del *Proyecto de Estudio de Aleaciones: Propiedades de sus Sólidos y de sus Superficies*;

Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico de la Organización de Estados Americanos.

RESUMEN

En este trabajo se han calculado los estados base de una aleación binaria BCC con una componente magnética de espín 1/2, bajo campo magnético cero y para todos los valores de los parámetros de interacción y de la concentración. Se incluyen interacciones químicas y magnéticas hasta segundos vecinos. Los diagramas de fases del mismo modelo se han calculado siguiendo el Método de Variación de Cúmulos. Se presentan varios diagramas de fases y un estudio de la parte magnética del sistema Fe–Al.

CONTENIDO

I. Introducción	1
II. Estados base	7
II.1 Modelo	11
II.2 Concentraciones estequiométricas	19
(A) Procedimiento	19
(B) Resultados	23
II.3 Tratamiento general	27
(A) Procedimiento	27
(B) Resultados	36
III. Diagramas de temperatura finita	41
III.1 Método de variación de cúmulos: aproximación de tetraedros	43
III.2 Concentraciones estequiométricas	51
III.3 Concentración arbitraria	57
IV. Conclusiones	63

Referencias	65
Índice alfabético	71
Anexos	75

Índice de Tablas

Tabla I. Energías E_r por sitio de la red y multiplicadores λ_r para los doce estados base posibles	21
Tabla II. Rangos de concentración en que pueden existir mezclas de dos estructuras Z_r como estado base de la aleación	32

I. INTRODUCCIÓN

La mayoría de los materiales de interés práctico están formados por más de una especie atómica o molecular. En particular, comúnmente el uso de los metales es en forma de aleaciones. Así pues, el estudio de ellas es de importancia fundamental.

Usualmente, en las aleaciones, los diagramas de fases representan los estados de equilibrio termodinámico a presión constante en un diagrama de temperatura contra concentración de las componentes. La caracterización de los diagramas de fases es básica, ya que las propiedades físicas de una aleación dependen de la fase en que se encuentre. Por lo común son el punto de partida para lograr el entendimiento de las particularidades de una aleación.

El estudio experimental de diagramas de fases entraña dificultades extremas. En consecuencia, son escasos los sistemas

completamente determinados, y es común que haya diferentes versiones experimentales de un diagrama para una misma aleación. Esto es válido aun para los sistemas binarios, que son los más simples. El asunto empeora para sistemas más complicados como ternarios, cuaternarios, etc. Por esta razón los estudios teóricos son muy importantes para completar, entender y unificar los datos experimentales. Más generalmente, es deseable tener una teoría con poder predictivo mediante la cual se puedan diseñar aleaciones con determinadas características.

La práctica usual en el tratamiento teórico de las aleaciones es considerarlas como un sistema de espines de Ising [1]. Dado que no hay una solución exacta para este modelo en tres dimensiones deben usarse métodos numéricos o aproximados. Un enfoque teórico relativamente directo y computacionalmente eficiente es el llamado *Método de Variación de Cúmulos* (MVC). Este método fue propuesto originalmente por Kikuchi [2], y posteriormente ha sido extensivamente investigado y reformulado [3–9]. El MVC se ha usado ampliamente en el cálculo de diagramas de fases de aleaciones binarias [10–28], ternarias [29,30], magnéticas [31–33] y en superficies [34]. También hay cálculos de densidades de estados electrónicos [35] y de la intensidad difusa en dispersión de neutrones empleando el MVC [36,37]. Como se nota, su aplicabilidad es grande.

El MVC concuerda bien con las simulaciones de Monte Carlo basadas en el modelo de Ising para calcular diagramas de fases, excepto por un pequeño porcentaje (típicamente 1.5–3%) cerca de las regiones críticas [23,33]. Dado que las estimaciones de

Monte Carlo son numéricamente exactas, esto da una idea de la confiabilidad del MVC.

Casi todos los cálculos de diagramas de fases empleando el MVC se han hecho suponiendo interacciones de pares o de muchos cuerpos entre los átomos, que son constantes en todos los rangos de concentración y temperatura. Esto ocasiona que su aplicación práctica haya sido a sistemas coherentes o isomorfos. Es decir, aquéllos en donde todas las fases sólidas que aparecen en el diagrama están basadas en un mismo tipo de red (por ejemplo: la cúbica centrada en el cuerpo). Sin embargo, los cálculos de MVC pueden extenderse relativamente fácil para incluir modelos más realistas. Por ejemplo, se han realizado cálculos de diagramas incoherentes usando potenciales pares fenomenológicos dependientes de los parámetros de la red en la Ref. 24. Por otra parte, los cálculos de diagramas coherentes pueden ser valiosos en el caso de aleaciones incoherentes, ya que es frecuente que éstas no estén en equilibrio termodinámico, sino que se encuentren en fases metaestables coherentes.

Las aleaciones con componentes magnéticas son sistemas muy interesantes. Varios estudios experimentales [38,39] y teóricos [40–50], muestran que la interdependencia entre interacciones químicas y magnéticas tiene efectos profundos en los diagramas de fases de estas aleaciones (hay una revisión reciente del tema en la Ref. 51).

Uno de los sistemas que más ha atraído la atención es el Fe–Al en su parte magnética, en la cual tiene estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC). Una de las razones de este interés en

el Fe–Al, es la evidencia experimental existente [52–55] que indica un comportamiento magnético bastante complejo a bajas temperaturas cerca de la concentración de 30% Al. En esta región, al ir bajando la temperatura, la aleación se transforma de paramagnética a ferromagnética, regresa a la fase paramagnética y finalmente se transforma a una fase de vidrio de espines. Este singular comportamiento ha suscitado varias teorías [56,57] para explicarlo, pero su origen permanece incierto. Otro de los motivos de interés en Fe–Al es que había versiones experimentales [58–65] un tanto diferentes del diagrama de fases a altas temperaturas. Al parecer, las dudas acerca de los datos experimentales se han despejado recientemente.

Se han hecho diversos estudios teóricos acerca de la topología del diagrama de fases de alta temperatura de la parte magnética del Fe–Al. La mayoría de estos cálculos se han hecho usando el modelo sencillo de *Bragg–Williams* (BW) [66–70]. Se ha aplicado también el modelo más correcto del MVC pero ignorando el magnetismo del Fe [12,13]. Recientemente, Dünweg y Binder [33] efectuaron un estudio comparativo para aleaciones BCC con una componente magnética usando simulaciones de Monte Carlo, MVC y BW. Se utilizaron interacciones químicas entre átomos primeros y segundos vecinos, mientras que las interacciones magnéticas sólo se tomaron en cuenta entre primeros vecinos. En ese estudio, los autores encontraron que para Monte Carlo y MVC los resultados concuerdan muy bien entre sí. Sin embargo, los diagramas de fases construidos mediante BW son significativamente diferentes.

Antes de emprender un cálculo teórico de diagramas de fases es necesario conocer de antemano las fases o estados que pueden presentarse, según la concentración y los valores de las interacciones interatómicas que uno use. Para lograr este fin se calculan los estados a temperatura cero o estados base, considerando las interacciones como parámetros. Generalmente estos estados son los que se presentan a temperaturas finitas. Posteriormente, conociendo los estados base, puede uno saber qué valores de interacciones interatómicas usar a fin de tener las fases que uno desea estudiar para construir un diagrama de fases. La determinación de los estados base puede, en sí, considerarse como un problema separado. En la literatura existen cálculos de estados base para diversos tipos de redes [32, 71–94].

Este trabajo surgió bajo la idea de analizar la capacidad del MVC para reproducir la parte magnética del sistema Fe–Al incorporando interacciones entre átomos primeros y segundos vecinos. Encontramos que, si bien con estas interacciones se reproducen algunos aspectos del diagrama, no bastan para dar la topología correcta. Parece que una descripción más adecuada requiere introducir interacciones hasta átomos terceros vecinos e interacciones magnéticas de muchos cuerpos, para simular la variación del momento magnético del Fe debida al entorno, evidenciada por los experimentos [95–97].

Para lograr nuestro objetivo de estudiar el sistema Fe–Al, determinamos primero los estados base de la red BCC tomando en cuenta interacciones químicas y magnéticas entre átomos primeros y segundos vecinos, lo cual no se había realizado antes. En el

Capítulo II se describe este cálculo haciendo primero unos comentarios sobre los conceptos involucrados y sobre algunos cálculos previos en la literatura. En el Capítulo III se describe el MVC y posteriormente se aplica para determinar algunos diagramas de fases prototipo, usando la información proporcionada por los estados base calculados y con valores arbitrarios de los parámetros de interacción. Luego se utiliza el MVC para el estudio del sistema Fe–Al. Finalmente, en el Capítulo IV se presentan las conclusiones.

.

II. ESTADOS BASE

Los estados base de una aleación se definen como los estados en equilibrio termodinámico a $T = 0^\circ K$. Si una aleación está formada por los diferentes tipos de átomos A, B, C, \dots , los estados base son los diferentes arreglos o configuraciones que los átomos deben formar en la red para minimizar la energía interna E de la aleación. El problema que se tiene que resolver es, dados los valores de las interacciones entre los átomos y las concentraciones de ellos, encontrar los arreglos que hacen mínima E .

En general, los métodos de minimización de E para obtener los estados base se fundamentan en técnicas de programación lineal, dado que E se puede escribir como función lineal de varias variables. Sin embargo, las técnicas para obtener las desigualdades que se tienen en un problema de programación lineal y el procedimiento para minimizar pueden diferir.

Hasta donde se sabe, se han calculado estados base de

aleaciones ternarias para la red plana triangular [89] y la cadena lineal [79]. Fuera de esos dos casos, los cálculos de estados base en la literatura se han realizado para aleaciones binarias substitucionales.

Un trabajo pionero fue el de Kanamori [71], quien calculó los estados base para el proceso de magnetización de un sistema de espines de Ising en redes FCC y BCC. Consideró interacciones entre pares de espines primeros y segundos vecinos. Esto es equivalente a encontrar los estados base de una aleación binaria no magnética, dado que el modelo de Ising es isomorfo a una aleación binaria [1]. El cálculo se realizó en forma completa: se encontraron los estados para cualesquiera valores de las concentraciones de las dos componentes y de las interacciones.

Posteriormente, Allen y Cahn [74], usando una técnica diferente, encontraron igualmente los estados base para redes FCC y BCC, con interacciones entre pares de átomos primeros y segundos vecinos. En este caso el problema fue resuelto también de manera completa, con excepción de un pequeño dominio de los valores de las interacciones en la red FCC.

Para las redes BCC y FCC se han hecho cálculos de estados base con interacciones de pares de hasta quintos vecinos [91], aunque en forma incompleta. También se han estudiado los estados base para diversas redes introduciendo interacciones de muchos cuerpos o multipletes [87,88]. Los cálculos de estados base abarcan varios tipos de redes [32,71–94], incorporando ya sea interacciones de pares o de multipletes. En todos los casos las interacciones interatómicas se han considerado parámetros independientes de la

concentración.

El único estudio previo de estados base para aleaciones magnéticas es el de Sánchez y Lin [32], aunque está incompleto. Efectuaron el cálculo para la red FCC con dos componentes magnéticas, tomando en cuenta interacciones químicas y magnéticas entre parejas de átomos primeros vecinos. Proporcionaron una lista de los estados base posibles únicamente a concentraciones estequiométricas.

En este trabajo se hace un estudio completo de los estados base para aleaciones binarias con estructura BCC, con una componente magnética. El cálculo se ha efectuado tomando en cuenta interacciones químicas y magnéticas entre pares de átomos primeros y segundos vecinos. Se encontraron los estados base para todo valor de la concentración de las componentes y de las interacciones.

II.1

MODELO

Consideramos una aleación binaria con componentes A y B . Llamamos A al átomo magnético con espín $1/2$ y designamos como A_{\uparrow} y A_{\downarrow} las dos configuraciones de espín. La energía E de la aleación la aproximamos como una suma de energías de interacción entre parejas de átomos primeros y segundos vecinos. Suponiendo que no existe campo magnético externo podemos escribir

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{n=1}^2 V_n N_{AB}^{(n)} - \sum_{n=1}^2 J_n \left(N_{A_{\uparrow}A_{\uparrow}}^{(n)} - N_{A_{\uparrow}A_{\downarrow}}^{(n)} \right) + E_Q, \quad (1)$$

siendo V_n y J_n las interacciones químicas y magnéticas entre n -ésimos vecinos ($n = 1, 2$), y $N_{ij}^{(n)}$ es el número de parejas de átomos de tipos i y j n -ésimos vecinos. Las interacciones químicas efectivas V_n se definen en términos de las interacciones químicas $V_{ij}^{(n)}$ entre átomos de tipos i y j n -ésimos vecinos como

$$V_n = V_{AA}^{(n)} + V_{BB}^{(n)} - 2V_{AB}^{(n)}. \quad (2)$$

Valores $V_n > 0$ favorecen la formación de pares n -ésimos vecinos de átomos A y B , en tanto que valores $V_n < 0$ favorecen la formación de pares del mismo tipo de átomos. Valores $J_n > 0$ favorecen la alineación paralela de espines n -ésimos vecinos, mientras que valores $J_n < 0$ favorecen la alineación antiparalela. E_Q es la energía química de las componentes A y B sin mezclar, dada como

$$E_Q = (1 - c) \sum_{n=1}^2 V_{AA}^{(n)} N^{(n)} + c \sum_{n=1}^2 V_{BB}^{(n)} N^{(n)}, \quad (3)$$

donde $N^{(n)}$ es el número total de parejas de átomos n -ésimos vecinos en la aleación y c es la concentración de los átomos no magnéticos B . En el modelo, las interacciones V_n y J_n son consideradas parámetros constantes independientes de la concentración que, en principio, pueden ser calculadas mediante teoría cuántica de sólidos.

La cuestión de los estados base la planteamos de una manera muy general como sigue: dado el conjunto de parámetros de interacción V_1 , V_2 , J_1 y J_2 entre átomos primeros y segundos vecinos, ¿cuáles son las fases o estructuras ordenadas que aparecen a $T = 0^\circ K$ en función de la concentración y los parámetros en la red BCC? Este es el problema que queremos resolver mediante el formalismo de programación lineal usando la técnica de Allen y Cahn [74].

Para expresar las estructuras que pueden formarse en la red BCC tomando en cuenta interacciones interatómicas hasta segundos vecinos, es necesario representar la red en la forma de 4 subredes FCC interpenetrantes (Fig. 1a). Según la manera en que se acomoden átomos A o B en las subredes, to-

mando en cuenta sólo interacciones químicas, se pueden obtener estructuras ordenadas de estequiometrías A (A_2), A_3B (DO_3), AB (B_2 y B_{32}), AB_3 (DO_3) y B (A_2) (Fig. 2). Se ha escrito entre paréntesis la notación para estructuras cristalográficas denominada *Strukturbericht*. Puede notarse de la Fig. 2 que para la estequiometría AB se tienen dos tipos de estructuras diferentes. Cuando se incluyen interacciones magnéticas entre los átomos A , las estructuras anteriores pueden adoptar orden ferromagnético o antiferromagnético, o ser paramagnéticas.

El tratamiento del problema se empieza escogiendo un cúmulo en la red BCC suficientemente grande para que contenga pares de sitios primeros y segundos vecinos. El cúmulo escogido es un tetraedro cuyos vértices son los sitios de las cuatro subredes (Fig. 1b). De esta manera se pueden describir las estructuras que aparecen cuando se toman en cuenta interacciones hasta segundos vecinos. Este tetraedro es irregular, ya que sus aristas están formadas por 4 pares de sitios primeros vecinos y dos pares de sitios segundos vecinos.

Enseguida se buscan todos los arreglos o configuraciones que se pueden hacer en el tetraedro con los tres tipos de átomos A_\uparrow , A_\downarrow y B . Como cada sitio en el tetraedro se puede ocupar de tres maneras, el número total de arreglos es $3 \times 3 \times 3 \times 3 = 81$. Al tomar en cuenta la simetría del tetraedro, y con la suposición de que no hay campo magnético externo, el número de arreglos esencialmente diferentes se reduce a trece. Cada arreglo tiene una multiplicidad λ , que es el número de configuraciones que son idénticas a ese arreglo por simetría. En la Fig. 3 se muestran las trece con-

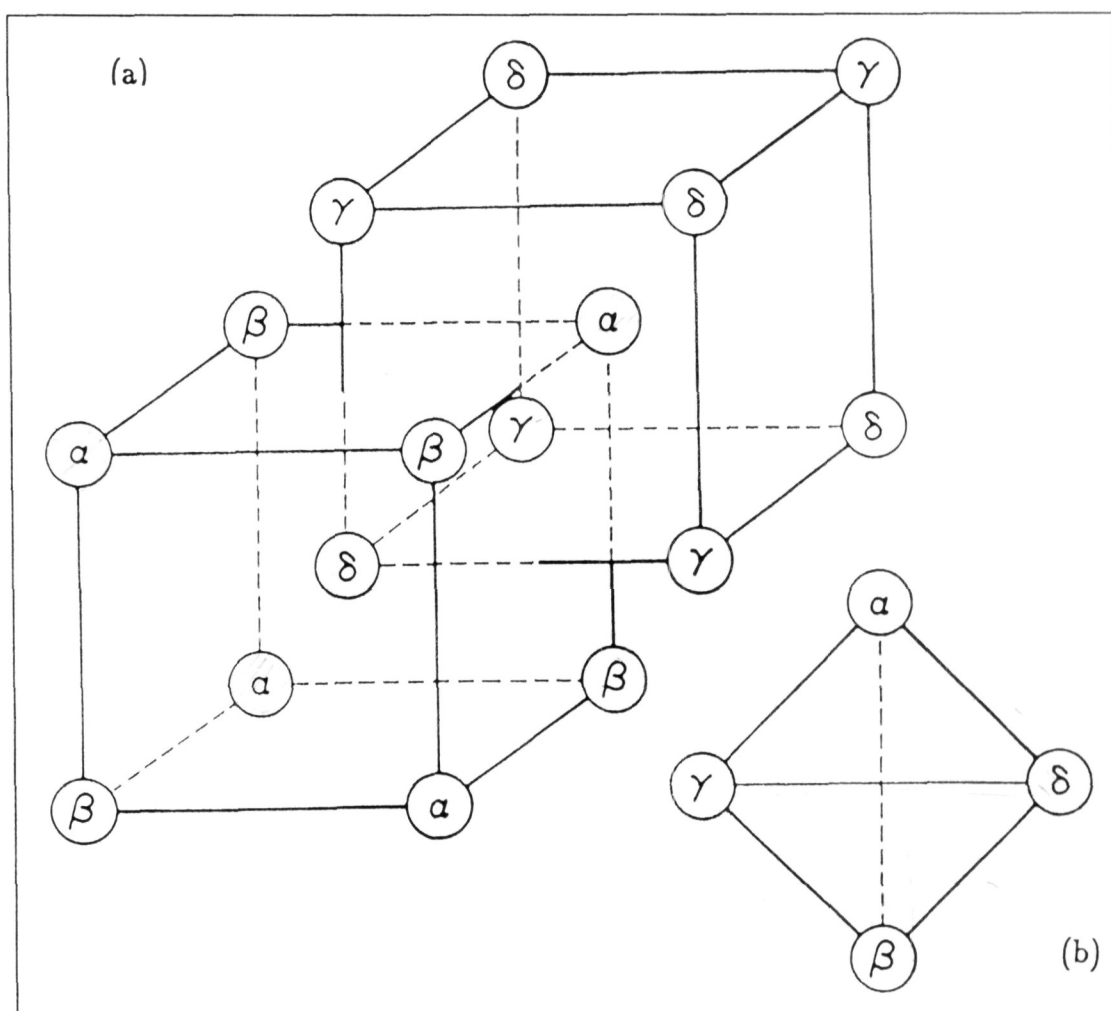


Figura 1. (a) Las cuatro subredes interpenetrantes en la red BCC;

(b) Tetraedro irregular abarcando las subredes α , β , γ y δ .

figuraciones, indicando también el tipo de estructura química al cual pertenecen.

Cada uno de los trece arreglos o tipos de cúmulos representa por sí mismo una fase o estructura ordenada estequiométrica que la aleación posiblemente puede asumir. Enseguida, a cada configuración le asignamos una variable Z_r ($r = 1, \dots, 13$). Esta Z_r

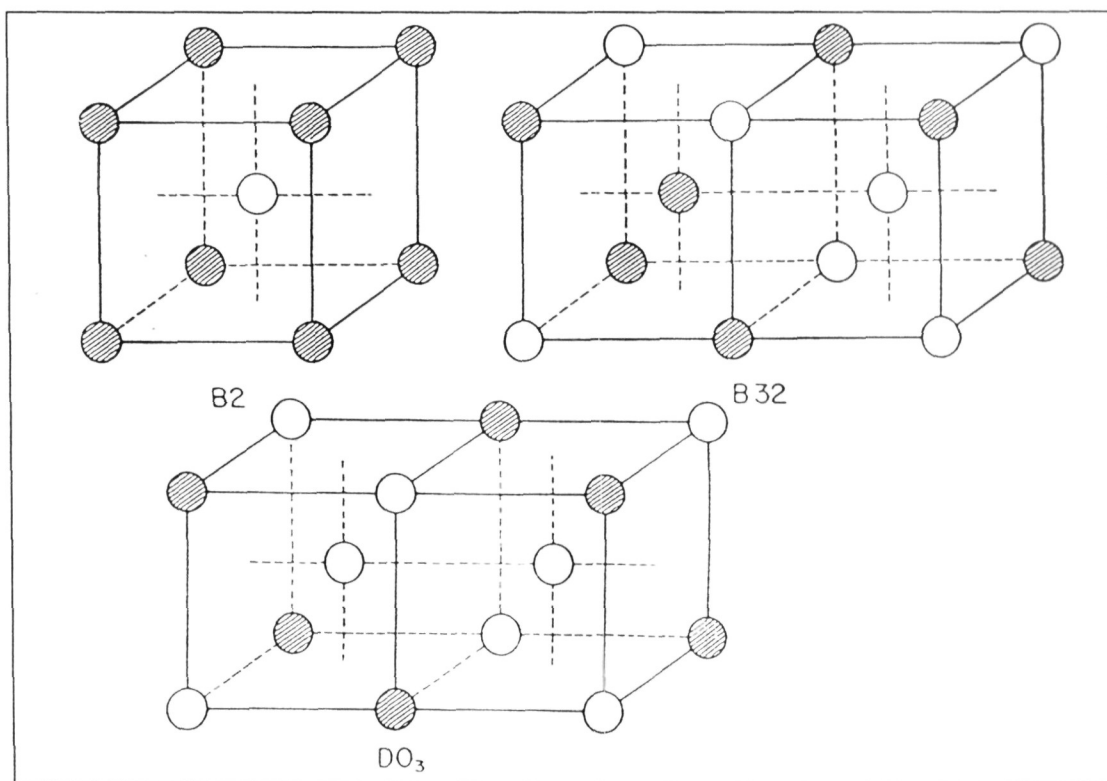
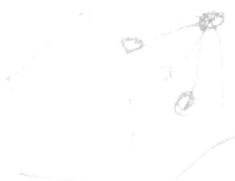


Figura 2. Estructuras químicas $B2$, $B32$ y DO_3 .

la definimos como la fracción de tetraedros de configuración r que hay en una aleación consistente en un arreglo arbitrario de átomos A_\uparrow , A_\downarrow y B en toda la red.

Los tetraedros que hay en la red deben estar en alguna de las 13 configuraciones, por lo tanto se cumple que

$$\sum_{r=1}^{13} \lambda_r Z_r = 1. \quad (4)$$



Por otra parte, si c_r es la concentración de átomos B para

la configuración r , se tiene

$$\sum_{r=1}^{13} c_r \lambda_r Z_r = c. \quad (5)$$

Los números de pares de átomos $N_{ij}^{(n)}$ en la Ec. 1 pueden conectarse con las variables Z_r a través de la relación

Número de pares n-ésimos vecinos en la red	=	Número de pares n-ésimos vecinos en el tetraedro
Número de pares de tipo i-j n-ésimos vecinos en la red		Número promedio de pares tipo i-j n-ésimos vecinos en los 13 arreglos

Esta relación puede expresarse matemáticamente como

$$\frac{\frac{1}{2} N Y_n}{N_{ij}^{(n)}} = \frac{b_n}{\sum_{r=1}^{13} N_{ij}^{(r)(n)} \lambda_r Z_r} \quad (6)$$

donde N es el número total de átomos en la red, Y_n el número de coordinación a n-ésimos vecinos, b_n el número de pares n-ésimos vecinos en el tetraedro y $N_{ij}^{(r)(n)}$ el número de pares de átomos i y j n-ésimos vecinos en el tetraedro con configuración r .

Usando la Ec. 6 en la Ec. 1 para la red BCC, la energía puede expresarse como

$$E = -\frac{1}{2} N \sum_{r=1}^{13} (A_r + B_r) \lambda_r Z_r + E_Q. \quad (7)$$

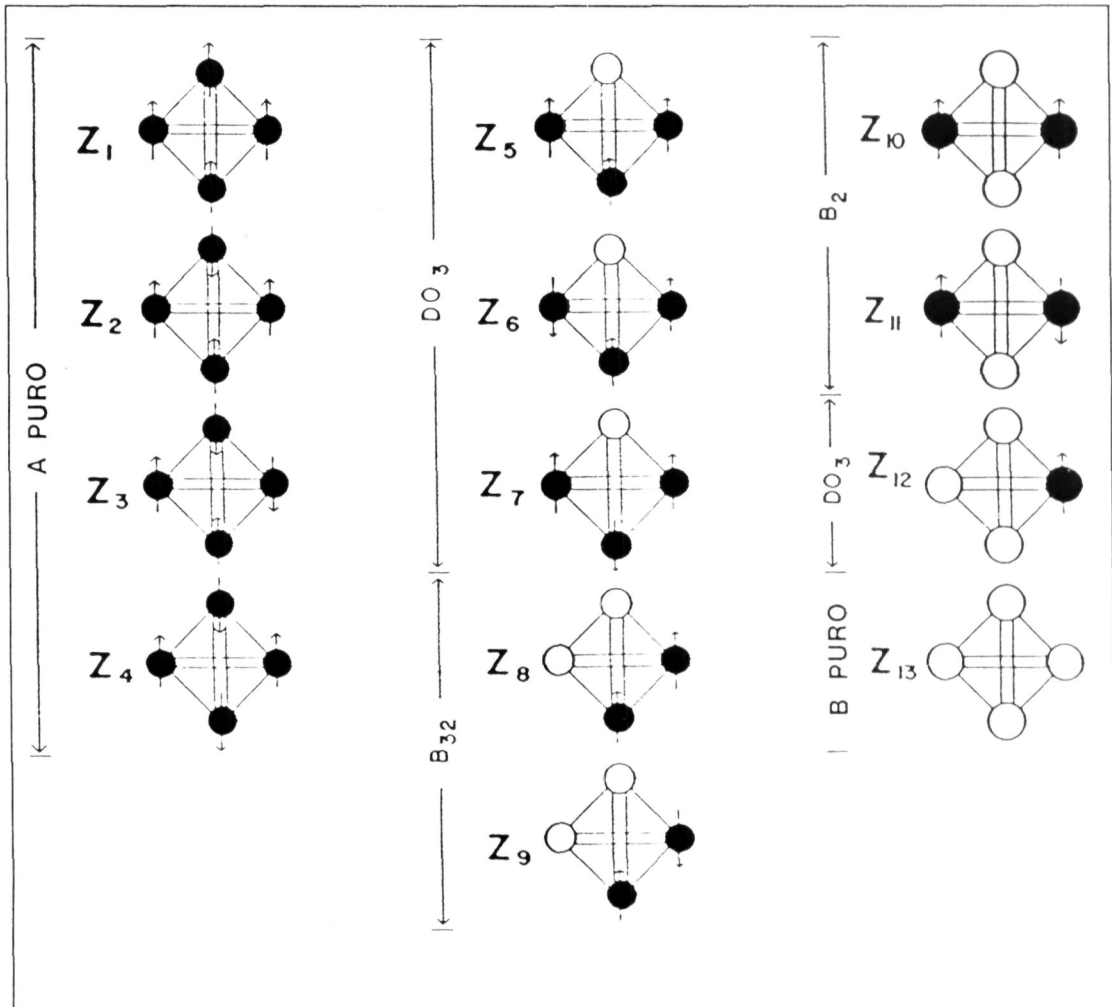


Figura 3. Configuraciones del tetraedro para todos los posibles estados base de la aleación BCC con una componente magnética.

Con

$$A_r = (2N_{AB}^{(r)(1)}V_1 + 3N_{AB}^{(r)(2)}V_2)/2,$$

y

$$B_r = 2J_1(N_{A_{\uparrow}A_{\uparrow}}^{(r)(1)} - N_{A_{\uparrow}A_{\downarrow}}^{(r)(1)}) + 3J_2(N_{A_{\uparrow}A_{\uparrow}}^{(r)(2)} - N_{A_{\uparrow}A_{\downarrow}}^{(r)(2)}).$$

La energía E aparece en la Ec. 7 como una función lineal de las trece variables Z_r . Ahora el problema se centra en encontrar

las fracciones de configuraciones Z_r que minimizan E en el espacio de valores (V_1, V_2, J_1, J_2, c) . Las Z_r están sujetas a las restricciones de las Ecs. 4 y 5. Además, satisfacen la relación

$$0 \leq Z_r \leq 1. \quad (8)$$

Este es un problema típico de programación lineal. El procedimiento para resolverlo se desarrollará en la siguiente sección.

II.2

CONCENTRACIONES ESTEQUIOMÉTRICAS

(A) Procedimiento

El problema general de encontrar los estados base en todo el rango de concentración, se resuelve minimizando E dada por la Ec. 7 usando las restricciones de las Ecs. 4 y 5. Antes de enfrentar este problema general es conveniente investigar la viabilidad de las trece estructuras, ya que podría suceder que no todas fueran accesibles a la aleación. Esta cuestión se puede resolver minimizando E a concentraciones estequiométricas dadas sin incorporar la restricción de la Ec. 5.

Para una estequiometría fija consideraremos sólo aquellos arreglos, entre los trece, con la misma estequiometría. Esto nos permitirá encontrar los arreglos o configuraciones que el cristal puede asumir, y obtendremos el rango de valores de J_1 y J_2 en los

que tales arreglos son estables para una estequiometría dada.

Explicaremos el procedimiento para $c = 0$. En esta estequiometría, que corresponde a A puro, la aleación podría asumir, en principio, los estados ordenados correspondientes a los arreglos Z_1 , Z_2 , Z_3 , y Z_4 . Si sólo se toman en cuenta estos arreglos, la energía dada por la Ec. 7 toma la forma

$$E = -2N[(4J_1 + 3J_2)Z_1 + (-6J_2)Z_3 + (-4J_1 + 3J_2)Z_4] + E_Q \quad (9)$$

y la restricción de la Ec. 4 queda como

$$2Z_1 + 8Z_2 + 4Z_3 + 2Z_4 = 1. \quad (10)$$

El procedimiento en programación lineal es usar la relación de restricción de la Ec. 10 para despejar una de las cuatro variables y sustituirla en la Ec. 9 para la energía, quedando en función de las tres restantes. La condición de que los coeficientes de estas tres Z 's restantes sean positivos da el mínimo de E cuando las tres Z 's son cero. Por ejemplo, despejando Z_1 de la Ec. 10 y substituyendo en la Ec. 9 queda

$$E = 2N\left[\left(-2J_1 - \frac{9}{2}J_2\right) + (16J_1 + 12J_2)Z_2 + (8J_1 + 12J_2)Z_3 + 8J_1Z_4\right] + E_Q. \quad (11)$$

Para que E sea mínima debe ocurrir que

$$16J_1 + 12J_2 > 0, \quad 8J_1 + 12J_2 > 0, \quad 8J_1 > 0 \quad (12)$$

y el mínimo ocurre en

$$E = -2N\left(2J_1 + \frac{3}{2}J_2\right) + E_Q, \quad (13.a)$$

Tabla I. Energías E_r por sitio de la red y multiplicadores λ_r para los doce estados base posibles. Se ha restado de E la parte E_Q de las componentes puras.

Z_r	λ_r	E_r/N
Z_1	2	$-4J_1 - 3J_2$
Z_3	4	$3J_2$
Z_4	2	$4J_1 - 3J_2$
Z_5	8	$(-V_1 - 3V_2/2) + (-2J_1 - 3J_2/2)$
Z_6	16	$(-V_1 - 3V_2/4) + 3J_2/2$
Z_7	8	$(-V_1 - 3V_2/4) + (2J_1 - 3J_2/2)$
Z_8	8	$(-V_1 - 3V_2/2) - J_1$
Z_9	8	$(-V_1 - 3V_2/2) + J_1$
Z_{10}	4	$-2V_1 - 3J_2/2$
Z_{11}	4	$-2V_1 + 3J_2/2$
Z_{12}	8	$-V_1 - 3V_2/4$
Z_{13}	1	0

$$Z_2 = Z_3 = Z_4 = 0, \quad (13.b)$$

$$2Z_1 = 1. \quad (13.c)$$

Las desigualdades (12) nos dicen que el rango de estabilidad para la estructura representada por Z_1 es $J_1 > 0$, $J_2 > -2J_1/3$. La Ec. 13.c expresa el hecho de que la aleación en su totalidad tiene la estructura ordenada Z_1 con energía dada por la Ec. 13.a. Para Z_2 , siguiendo el mismo procedimiento, de la condición de que los coeficientes de Z_1 , Z_3 y Z_4 en la Ec. 9 sean positivos se obtiene $J_2 > 0$, $J_1 < -3J_2/4$ y $J_1 > 3J_2/4$, lo cual es inadmisibile ya que

estas desigualdades son incongruentes. Esto significa que el tipo de estructura Z_2 es imposible y la aleación no puede asumir esa estructura.

El proceso anterior se aplica también sucesivamente para Z_3 y Z_4 en el caso de $c = 0$. Posteriormente se hace lo mismo para los arreglos con las restantes estequiometrías $c = 1/4, 1/2, 3/4$ y 1.

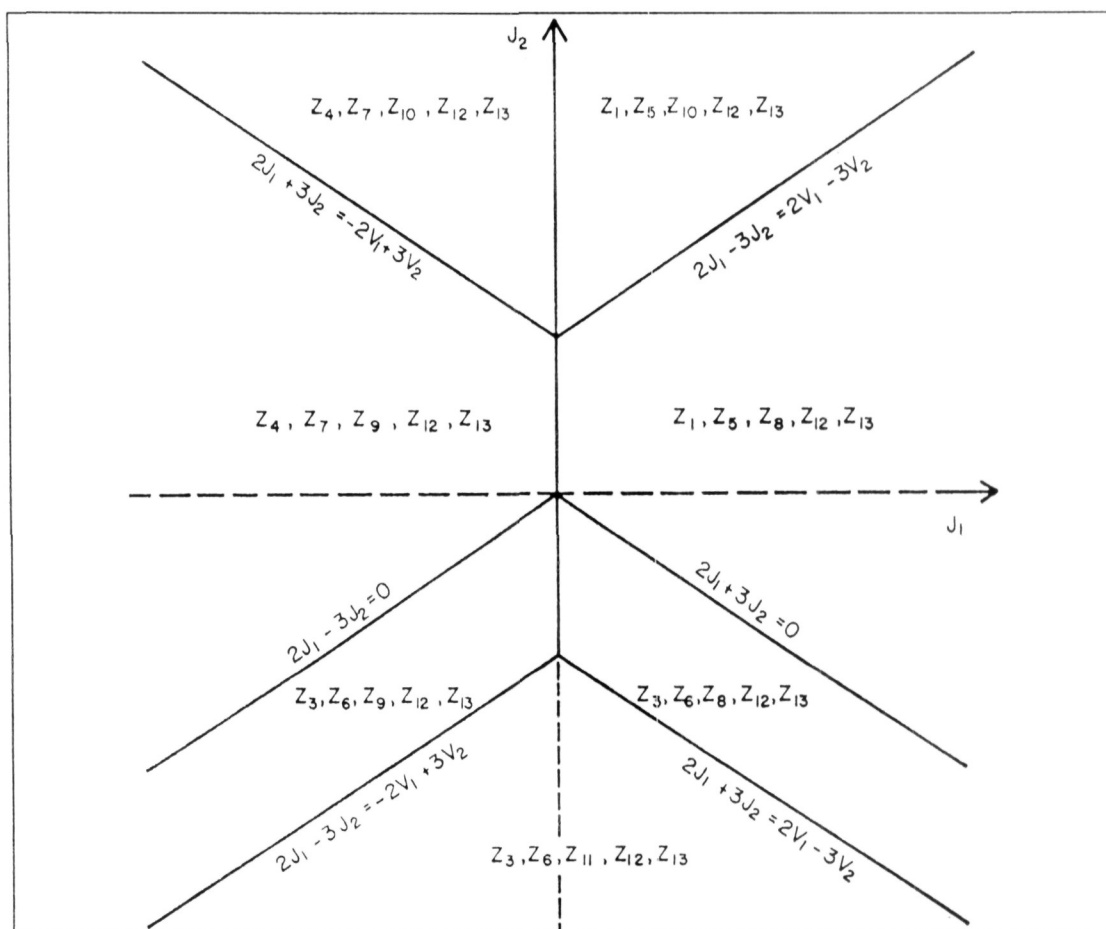


Figura 4. Diagrama de estados base posibles para $2V_1 - 3V_2 < 0$.

(B) Resultados

Según el análisis efectuado en la sección anterior, se encuentra que la estructura representada por Z_2 no es estable para campo magnético cero. Esto reduce a doce el número total de estados ordenados posibles. Las estructuras correspondientes a estos doce estados, que se muestran en la Fig. 3, pueden describirse en términos de las cuatro subredes interpenetrantes de la Fig. 1a.

Para la componente A pura (A_2) hay tres estados base representados por la fase ferromagnética Z_1 y dos clases de estados antiferromagnéticos Z_3 y Z_4 con las mismas simetrías que las fases químicas ordenadas $B32$ y $B2$ respectivamente. Para la estequiometría A_3B (DO_3), hay también tres estados base representados por el orden ferromagnético Z_5 y los dos tipos de orden antiferromagnético Z_6 y Z_7 . En la estequiometría AB hay dos tipos de orden químico: el $B32$ y el $B2$; para $B32$ hay una fase ferromagnética Z_8 y otra antiferromagnética Z_9 y también para $B2$ hay una fase ferromagnética Z_{10} y otra antiferromagnética Z_{11} . En la estequiometría AB_3 (DO_3) el estado base está representado por la estructura paramagnética Z_{12} . Finalmente, para B puro el estado base es la estructura desordenada A_2 , simbolizada por Z_{13} .

Hacemos la observación de que la fase Z_6 es degenerada. En el átomo magnético segundo vecino del no magnético, la dirección del espín puede establecerse arbitrariamente hacia arriba o hacia abajo sin cambiar la energía. Por lo tanto, cada uno de los $N/4$ sitios de esta subred pueden ocuparse de dos modos y la degeneración es $2^{N/4}$. La entropía del estado base es entonces

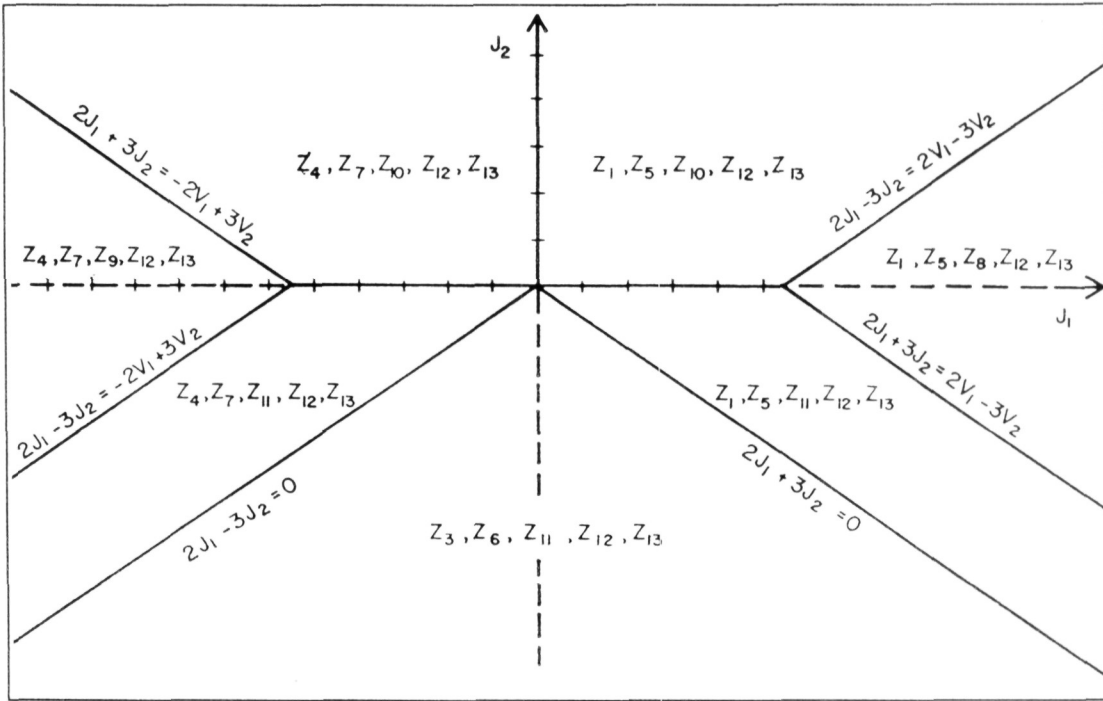


Figura 5. Diagrama de estados base posibles para $2V_1 - 3V_2 > 0$.

diferente de cero:

$$S(Z_6) = k_B \ln 2^{N/4} = \frac{Nk_B}{4} \ln 2 \quad (14)$$

Las energías de las doce estructuras ordenadas que constituyen los estados base posibles se muestran en la Tabla I, junto con los valores de las multiplicidades λ . Se ha restado de las componentes puras la energía química irrelevante E_Q .

Los rangos de estabilidad obtenidos para las doce estructuras posibles se muestran en la Fig. 4 para $2V_1 - 3V_2 < 0$ y en la Fig. 5 para $2V_1 - 3V_2 > 0$. La dependencia en $2V_1 - 3V_2$ surge en el cálculo para la estequiometría AB porque se pueden tener las estructuras químicas diferentes $B2$ y $B32$. En estas figuras, para cada fase ordenada representada por Z_r se indica su dominio de

estabilidad como una zona en el plano J_1 – J_2 . Estas gráficas serán de gran utilidad como guía en el tratamiento general de encontrar los estados base para todos los valores de c , V_1 , V_2 , J_1 y J_2 .

II.3

TRATAMIENTO GENERAL

(A) Procedimiento

En el problema global de minimizar la energía de la Ec. 7 teniendo las restricciones dadas por las Ecs. 4 y 5 se seguirá el mismo proceso anterior. En este caso se usarán las dos ecuaciones de restricción para despejar dos de las trece Z_r y obtener una ecuación lineal para E en términos de las once restantes. Para que E sea un mínimo la condición es que los coeficientes de estas once variables sean positivos. Esta condición hará surgir para cada par de Z_r un sistema homogéneo de once desigualdades lineales con cuatro incógnitas: V_1 , V_2 , J_1 y J_2 . El número de desigualdades siempre se podrá reducir, ya que varias de ellas se podrán eliminar por ser combinaciones lineales de otras. La resolución del sistema proporcionará los valores de V_n y J_n en que puede existir la mezcla de estructuras dada por el par de Z_r en cuestión. El mínimo de E

será cuando las once Z_r restantes sean cero. El rango de concentración en que puede existir la mezcla de las dos Z_r como estado base se obtendrá por la condición de la Ec. 8.

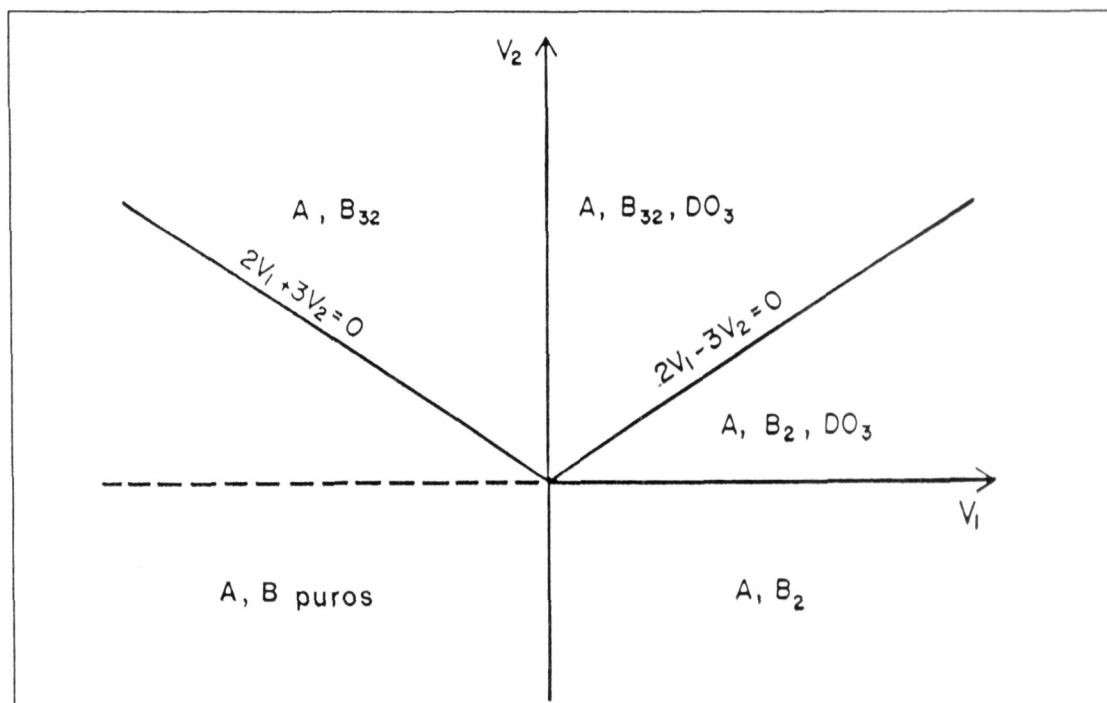


Figura 6. Diagrama de estados base para una aleación binaria BCC no magnética (Ref. 74).

Antes de empezar con el proceso anterior dividimos el plano J_1 - J_2 en seis regiones:

- a) $J_1 > 0, J_2 > 0$;
- b) $J_1 < 0, J_2 > 0$;
- c) $J_1 > 0, 2J_1 + 3J_2 < 0$;
- d) $J_1 < 0, 2J_1 - 3J_2 < 0$;
- e) $J_2 < 0, 2J_1 + 3J_2 > 0$; y

f) $J_2 < 0, 2J_1 - 3J_2 < 0$.

Según las Figs. 4 y 5, en cada una de estas regiones se tienen casi las mismas estructuras. Hacen la excepción las estructuras B32 (Z_8 y Z_9) y B2 (Z_{10} y Z_{11}), las cuales están separadas para cada región por una línea cuya ecuación involucra la expresión $2V_1 - 3V_2$.

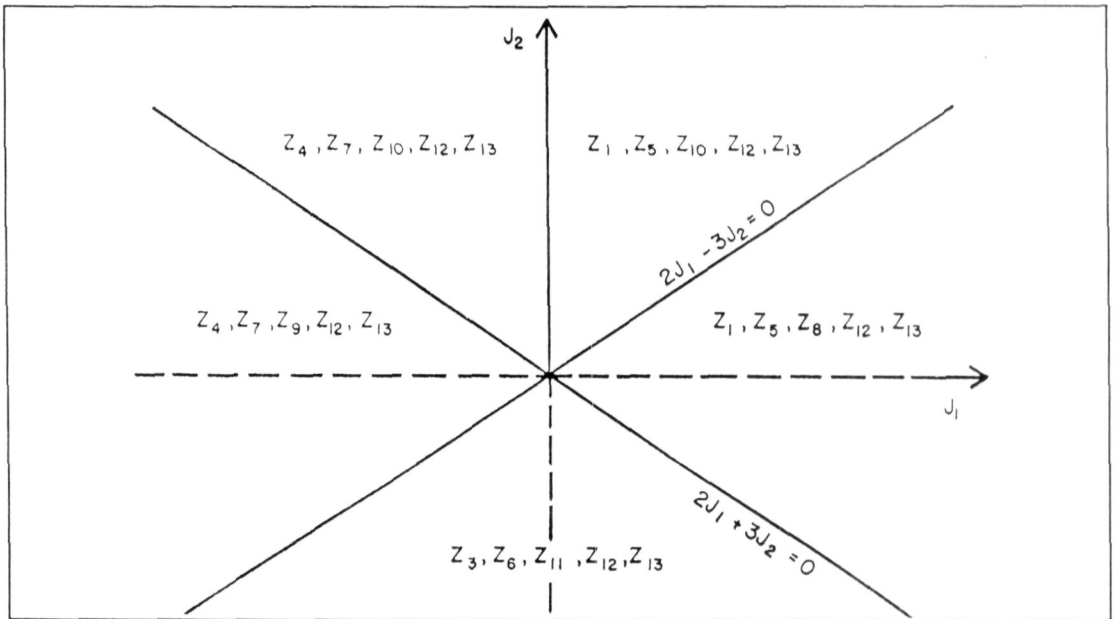


Figura 7. Diagrama de estados base en el espacio de interacciones magnéticas J_1, J_2 para una aleación binaria BCC con una componente magnética e interacciones químicas $V_1 = V_2 = 0$.

Como ejemplo desarrollaremos el procedimiento explicado en el primer párrafo de este capítulo para el par de variables Z_7, Z_9 . Notamos, de las Figs. 4 y 5, que las estructuras representadas por estas variables aparecen en las regiones b) y f). Empezamos

despejando Z_7 y Z_9 de las Ecs. 4 y 5:

$$Z_7 = \frac{1}{4} - \frac{1}{2}c - \frac{1}{2}Z_1 - 2Z_2 - Z_3 - \frac{1}{2}Z_4 - Z_5 - 2Z_6 + Z_{12} + \frac{1}{4}Z_{13} \quad (15.a)$$

$$Z_9 = \frac{1}{8} + \frac{1}{2}c + \frac{1}{4}Z_1 + Z_2 + \frac{1}{3}Z_3 + \frac{1}{4}Z_4 - Z_8 - \frac{1}{2}Z_{10} - \frac{1}{2}Z_{11} - 2Z_{12} - \frac{3}{8}Z_{13} \quad (15.b)$$

que substituidas en la Ec. 7 para E , la convierten en:

$$\begin{aligned} E = & 2N[(V_1 - 7J_1)Z_1 + 4(V_1 - 3J_1 + 3J_2)Z_2 \\ & + 2(V_1 - 3J_1 + 6J_2)Z_3 + (V_1 + J_1)Z_4 - 16J_1Z_5 + \\ & + 8(-2J_1 + 3J_2)Z_6 - 8J_1Z_8 + (-2V_1 + 3V_2 - 2J_1 - 3J_2)Z_{10} \\ & + (-2V_1 + 3V_2 - 2J_1 + 3J_2)Z_{11} + 6(V_2 - J_2)Z_{12} \\ & + \frac{1}{2}(V_1 + 3V_2 + J_1 - 3J_2)Z_{13} - \frac{1}{2}V_1 + \frac{3}{2}J_1 - \frac{3}{2}J_2 \\ & - c(\frac{3}{2}V_2 + 2J_1 - 3J_2)] + E_Q \end{aligned} \quad (16)$$

Al aplicar la condición de que los coeficientes de las once Z' s deben ser positivos para que E sea mínima, se obtiene el conjunto de desigualdades:

$$\begin{aligned} D1 : & -V_1 + 7J_1 < 0 \\ D2 : & -V_1 + 3J_1 - 3J_2 < 0 \\ D3 : & -V_1 + 3J_1 - 6J_2 < 0 \\ D4 : & -V_1 - J_1 < 0 \\ D5 : & J_1 < 0 \\ D6 : & 2J_1 - 3J_2 < 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
D7 : & \quad J_1 < 0 \\
D8 : & \quad 2V_1 - 3V_2 + 2J_1 + 3J_2 < 0 \\
D9 : & \quad 2V_1 - 3V_2 + 2J_1 - 3J_2 < 0 \\
D10 : & \quad -V_2 + J_2 < 0 \\
D11 : & \quad -V_1 - 3V_2 - J_1 + 3J_2 < 0. \quad (17)
\end{aligned}$$

De este sistema se descartan las desigualdades $D1$, $D2$, $D3$, $D7$, $D10$ y $D11$ por ser combinaciones lineales de otras:

$$\begin{aligned}
D1 &= D4 + 8D5, & D2 &= D4 + 2D5 + D6, \\
D3 &= D4 + 2D6, & D7 &= D5, \\
D10 &= \frac{1}{3}(2D4 + D8), & D11 &= 3D4 + D8.
\end{aligned} \quad (18)$$

El sistema se reduce entonces al siguiente:

$$\begin{aligned}
D4 : & \quad -V_1 - J_1 < 0 \\
D5 : & \quad J_1 < 0 \\
D6 : & \quad 2J_1 - 3J_2 < 0 \\
D8 : & \quad 2V_1 - 3V_2 + 2J_1 + 3J_2 < 0 \\
D9 : & \quad 2V_1 - 3V_2 + 2J_1 - 3J_2 < 0
\end{aligned} \quad (19)$$

Ahora, en la región b), la aplicación de las condiciones $J_1 < 0$, $J_2 > 0$ elimina las desigualdades $D6$ y $D9$, quedando solamente $D4$, $D5$ y $D8$. En el caso de la región f), el uso de las condiciones $J_2 < 0$, $2J_1 - 3J_2$ nos permite descartar la desigualdad $D8$, por lo cual quedan $D4$, $D5$, $D6$ y $D9$.

Cuando la mezcla Z_7 , Z_9 es estado base la energía está dada por la Ec. 16 al hacer cero las Z 's:

$$E = N[-V_1 + 3J_1 - 3J_2 - c(3V_2 + 4J_1 - 6J_2)]. \quad (20)$$

Tabla II. Rangos de concentración en que pueden existir mezclas de dos estructuras Z_r como estado base de la aleación. Se indican también los valores que toman las fracciones Z_r en las mezclas como función de la concentración c . En estos valores están incluidas las multiplicidades λ_r .

Rango	Pares de Z_r	Valores de Z_r
[0, 0.25]	Z_1, Z_5 Z_3, Z_6 Z_4, Z_7	$Z_1, Z_3, Z_4 = 1 - 4c$ $Z_5, Z_6, Z_7 = 4c$
[0.25, 0.5]	$Z_5, Z_{10} \quad Z_6, Z_8 \quad Z_7, Z_9$ $Z_5, Z_8 \quad Z_6, Z_9 \quad Z_7, Z_{10}$ $Z_5, Z_{11} \quad Z_6, Z_{11} \quad Z_7, Z_{11}$	$Z_5, Z_6, Z_7 = 2 - 4c$ $Z_8, Z_9, Z_{10}, Z_{11} = -1 + 4c$
[0, 0.5]	$Z_1, Z_8 \quad Z_3, Z_8 \quad Z_4, Z_9$ $Z_1, Z_{10} \quad Z_3, Z_9 \quad Z_4, Z_{10}$ $Z_1, Z_{11} \quad Z_3, Z_{11} \quad Z_4, Z_{11}$	$Z_1, Z_3, Z_4 = 1 - 2c$ $Z_8, Z_9, Z_{10}, Z_{11} = 2c$
[0.5, 0.75]	$Z_8, Z_{12} \quad Z_{10}, Z_{12}$ $Z_9, Z_{12} \quad Z_{11}, Z_{12}$	$Z_8, Z_9, Z_{10}, Z_{11} = 3 - 4c$ $Z_{12} = 4c - 2$
[0.75, 1]	Z_{12}, Z_{13}	$Z_{12} = 4 - 4c$ $Z_{13} = 4c - 3$
[0.5, 1]	$Z_8, Z_{13} \quad Z_{10}, Z_{13}$ $Z_9, Z_{13} \quad Z_{11}, Z_{13}$	$Z_8, Z_9, Z_{10}, Z_{11} = 2 - 2c$ $Z_{13} = 2c - 1$
[0, 1]	Z_1, Z_{13} Z_3, Z_{13} Z_4, Z_{13}	$Z_1, Z_3, Z_4 = 1 - c$ $Z_{13} = c$

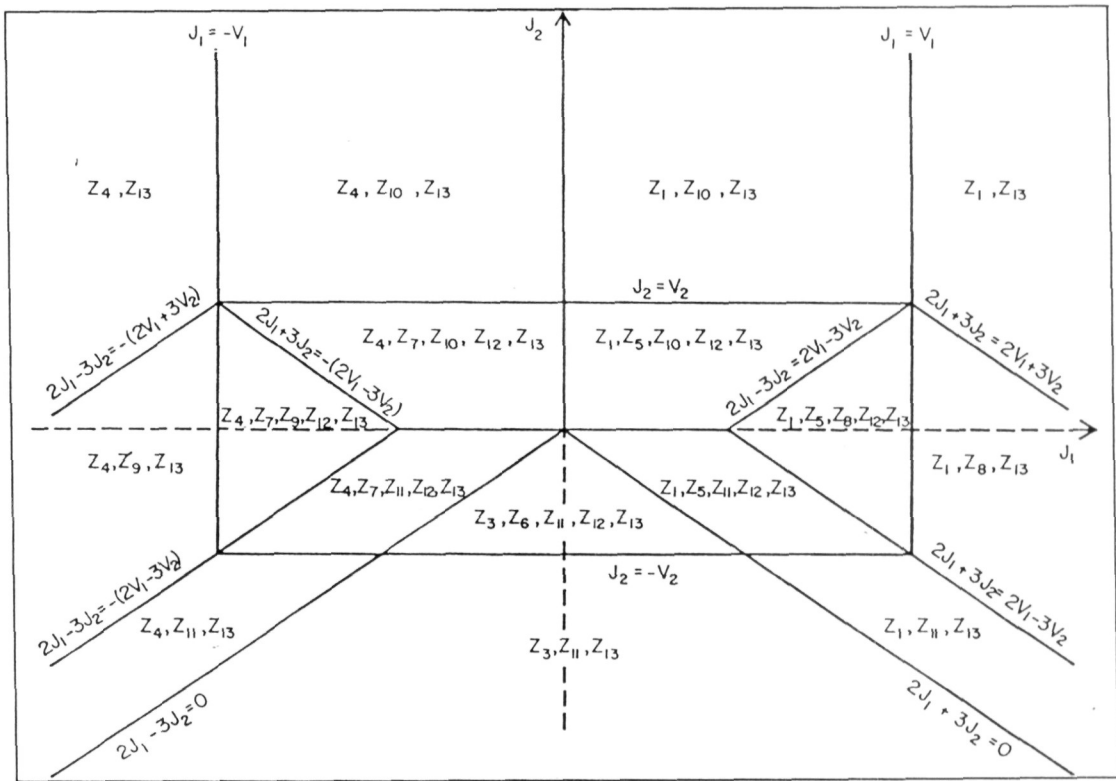


Figura 8. Diagrama de estados base en el espacio J_1, J_2 para $V_2 > 0$, $2V_1 - 3V_2 > 0$.

Las fracciones de tetraedros Z_7 y Z_9 en la aleación tomando en cuenta la multiplicidad λ serán, según la Ec. 15,

$$\begin{aligned} 8Z_7 &= 2 - 4c, \\ 8Z_9 &= -1 + 4c. \end{aligned} \quad (21)$$

El rango de concentración en el que puede existir la mezcla Z_7, Z_9 como estado base se obtiene por la condición expresada en la Ec. (8), lo cual da $\frac{1}{4} \leq c \leq \frac{1}{2}$. En los límites $c = 1/4$ ó $c = 1/2$ la aleación está en las fases estequiométricas representadas, respectivamente, por Z_7 (DO_3) ó Z_9 ($B32$).

Tomando como guía las Figs. 4 y 5, el proceso anterior

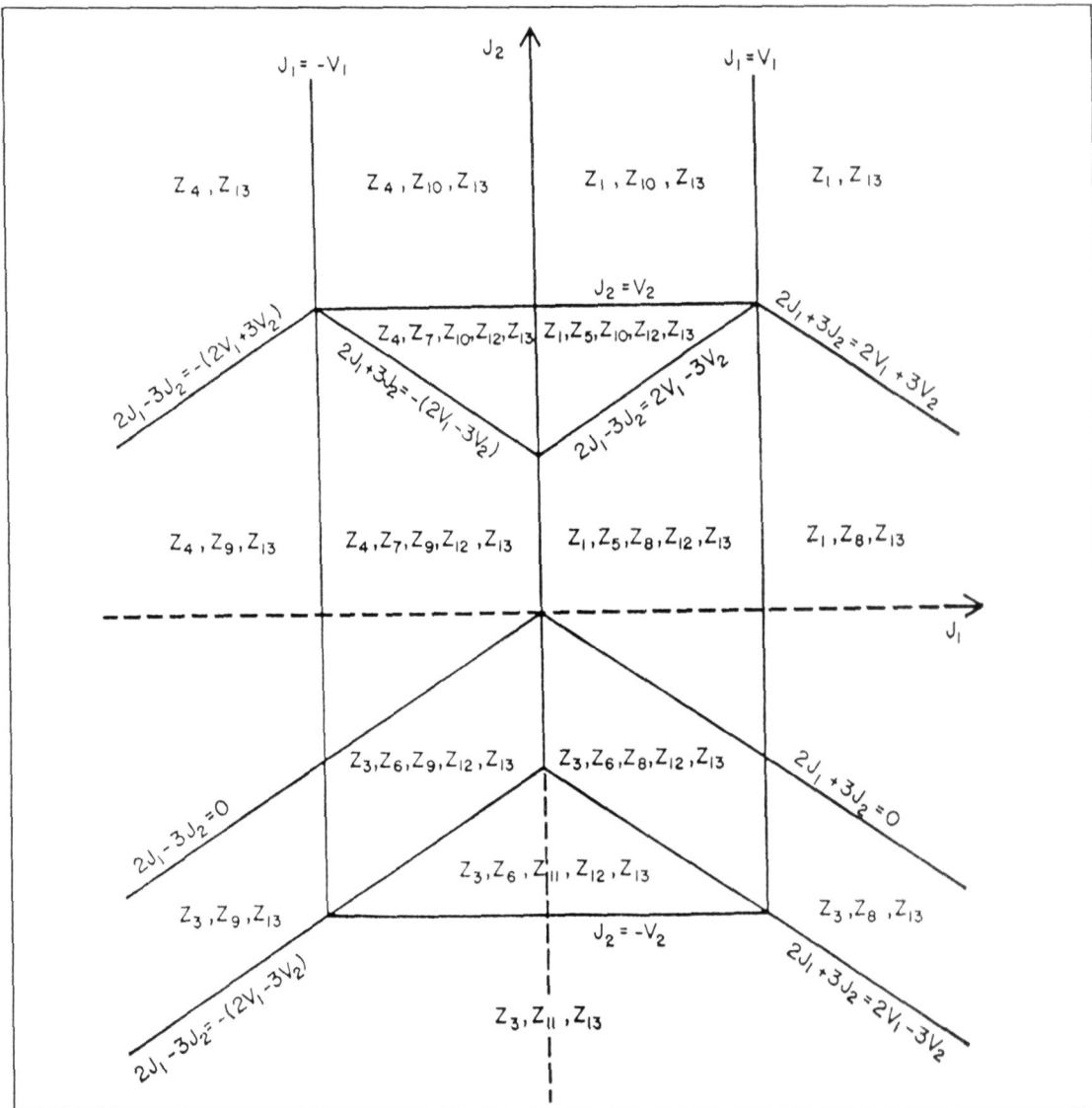


Figura 9. Diagrama de estados base en el espacio J_1, J_2 para $V_1 > 0$, $2V_1 - 3V_2 < 0$.

se hizo para cada par de Z_r que existen en el mismo rango de valores de J_1 y J_2 . Por ejemplo, el tratamiento para el par Z_4, Z_8 no se realizó, ya que no pueden existir ambas con los mismos valores de J_1 y J_2 . En consecuencia, ese par no forma un estado base. Por otra parte, hay parejas de Z 's que están en una misma

región del plano J_1 - J_2 , pero al aplicarles el procedimiento surge un sistema incongruente de desigualdades. Por lo tanto, esas mezclas no pueden existir como estado base. Un ejemplo es la pareja Z_6 , Z_{12} .

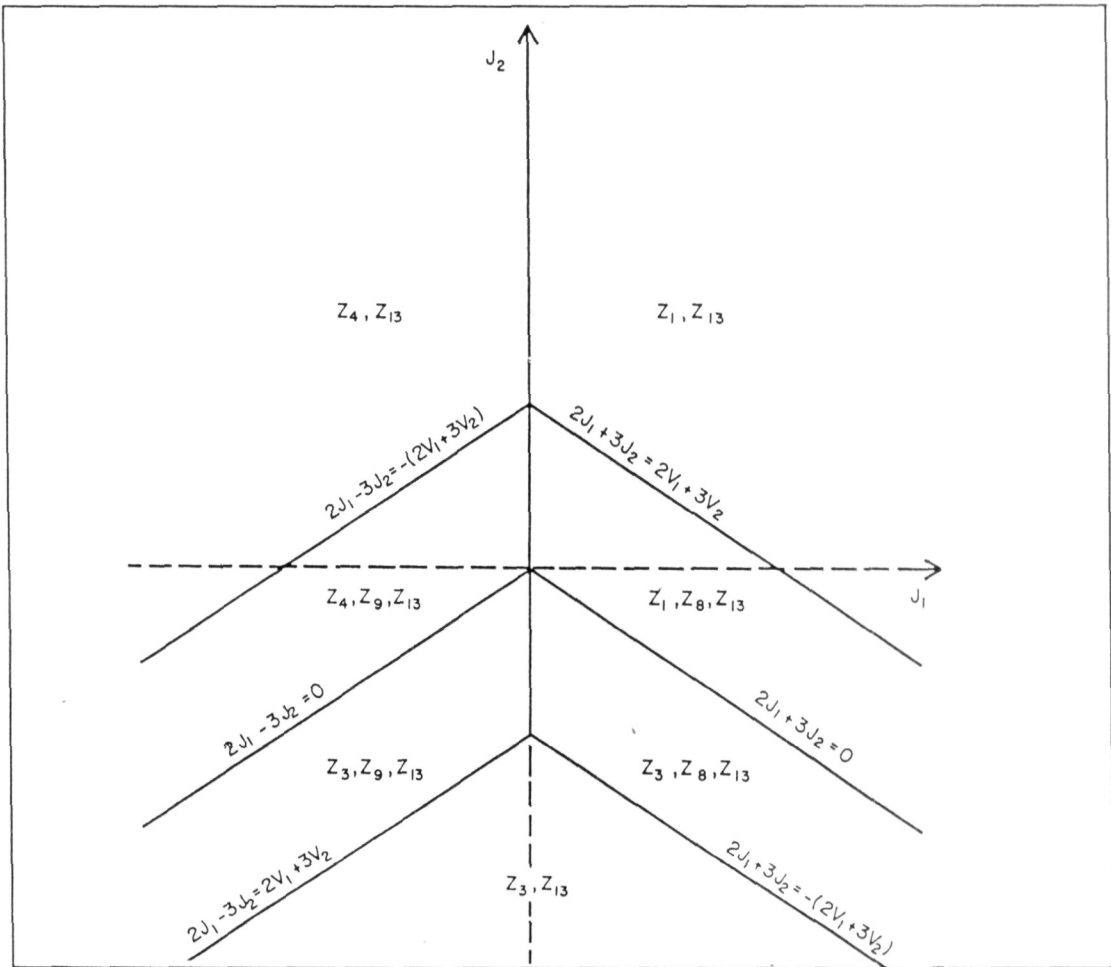


Figura 10. Diagrama de estados base en el espacio J_1, J_2 para $V_1 < 0$, $2V_1 + 3V_2 > 0$.

(B) Resultados

En la Fig. 6 se muestra el diagrama de estados base obtenido por Allen y Cahn para la red BCC, con sólo interacciones químicas de primeros y segundos átomos vecinos V_1 y V_2 respectivamente. En la Fig. 7 presentamos un diagrama similar con sólo interacciones magnéticas J_1 y J_2 , estableciendo $V_1 = V_2 = 0$ en los resultados obtenidos en esta tesis.

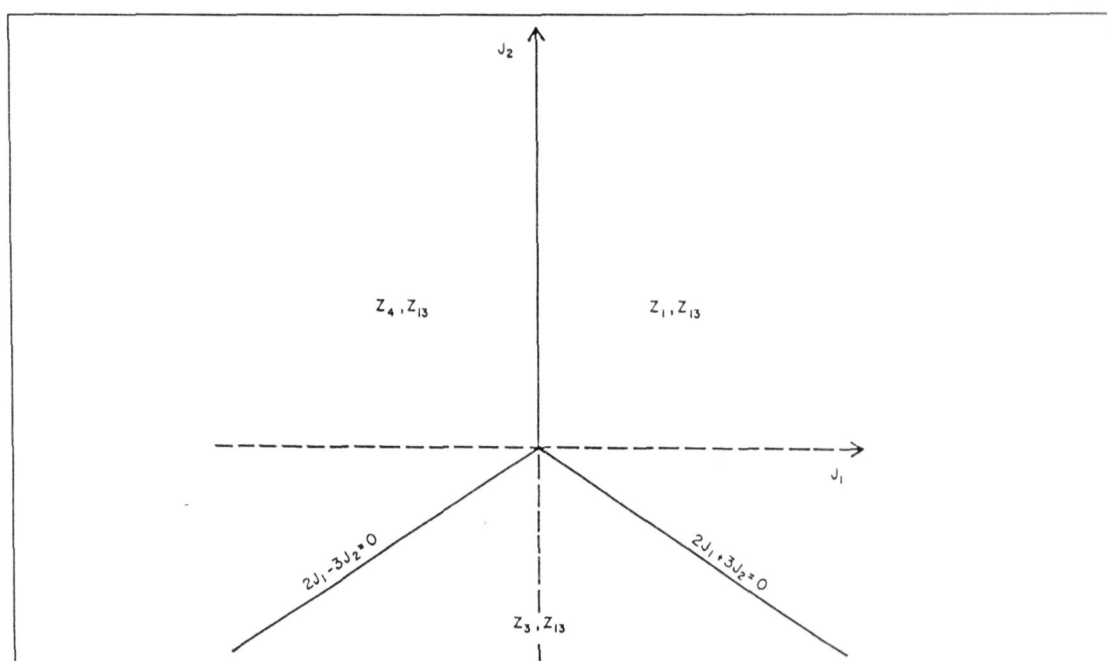


Figura 11. Diagrama de estados base en el espacio J_1, J_2 para $V_1 < 0$, $2V_1 + 3V_2 < 0$.

Para mostrar en un solo diagrama el estado base de la aleación, en función de las interacciones y la concentración, se necesitaría un espacio de cinco dimensiones con ejes de coordenadas V_1, V_2, J_1, J_2 y c . Debido a esto, escogimos hacer diagramas

prácticos bidimensionales usando alternativamente como ejes de representación J_1 y J_2 ó V_1 y V_2 . Aparte, en la Tabla II, presentamos los rangos de c en que pueden existir los estados base.

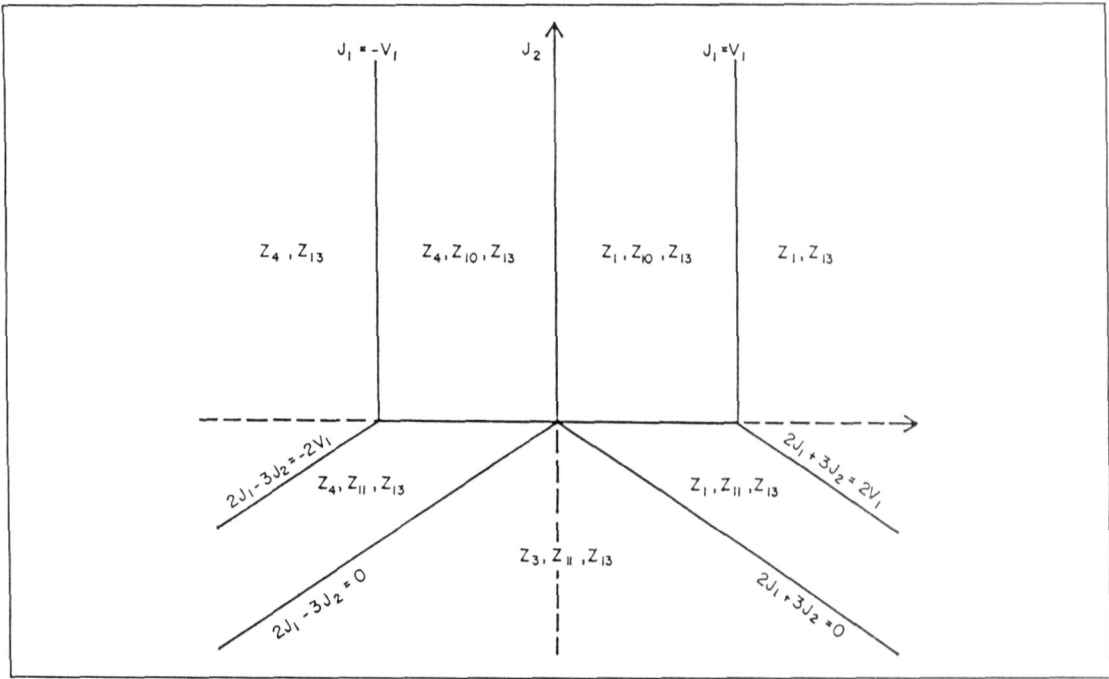


Figura 12. Diagrama de estados base en el espacio J_1, J_2 para $V_1 > 0$ y $V_2 < 0$.

Como puede verse de la Fig. 6, el diagrama puede dividirse en cinco regiones distintas según los valores de V_1 y V_2 :

- i) $V_2 > 0, 2V_1 - 3V_2 > 0$;
- ii) $V_1 > 0, 2V_1 - 3V_2 < 0$;
- iii) $V_1 < 0, 2V_1 + 3V_2 > 0$;
- iv) $V_1 < 0, 2V_1 + 3V_2 < 0$; y
- v) $V_1 > 0, V_2 < 0$.

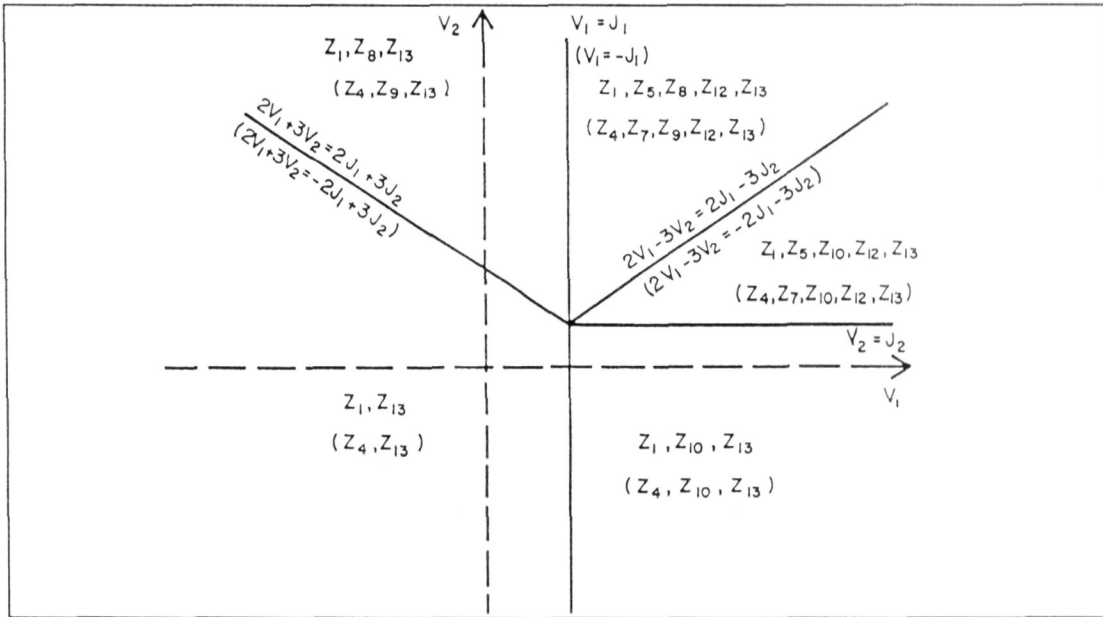


Figura 13. Diagrama de estados base en el espacio V_1, V_2 para $J_1 > 0$, $J_2 > 0$. Entre paréntesis se muestran los estados base para $J_1 < 0$, $J_2 > 0$.

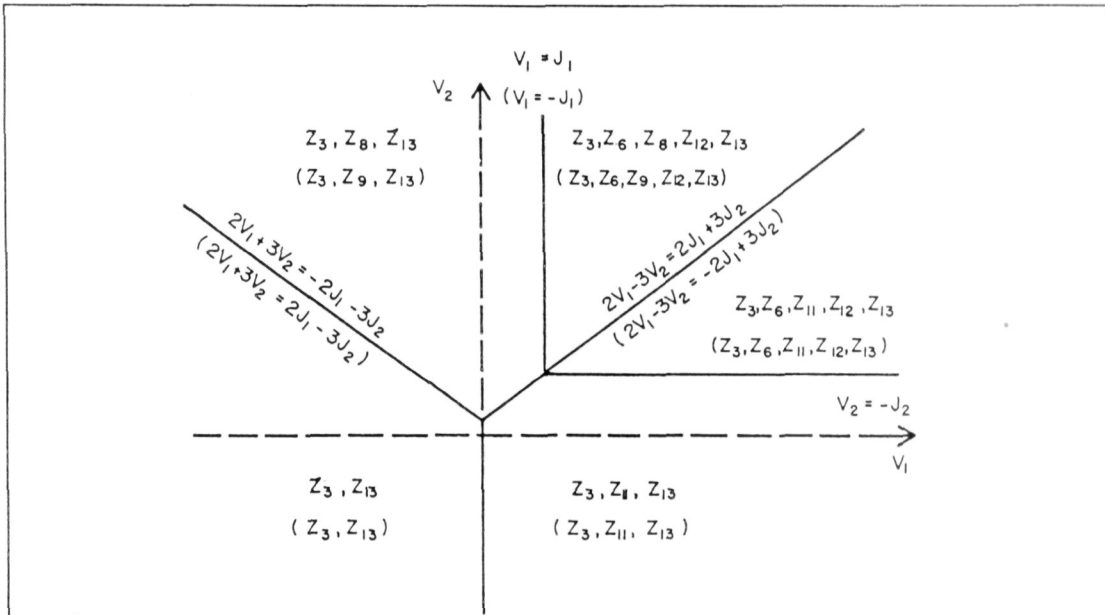


Figura 14. Diagrama de estados base en el espacio V_1, V_2 para $J_1 > 0$, $2J_1 + 3J_2 < 0$. Entre paréntesis se muestran los estados base para $J_1 < 0$, $2J_1 - 3J_2 > 0$.

Los diagramas de estados base correspondientes a las regiones i) a v) se muestran, respectivamente, de la Fig. 8 a la Fig. 12. También se muestran los diagramas de estados base en términos de las interacciones químicas V_1 y V_2 , según los siguientes valores de J_1 y J_2 :

(A) $J_1 > 0, J_2 > 0$ ó $J_1 < 0, J_2 > 0$ (Fig. 13);

(B) $J_1 > 0, 2J_1 + 3J_2 < 0$ ó $J_1 < 0, 2J_1 - 3J_2 > 0$
(Fig. 14); y

(C) $J_2 < 0, 2J_1 + 3J_2 > 0$ ó $J_2 < 0, 2J_1 - 3J_2 > 0$ (Fig. 15).

En una concentración estequiométrica la aleación se encuentra en un estado perfectamente ordenado con alguna de las estructuras Z_r posibles. Los diagramas de estados base de las Figs. 8–15 están divididos en sectores. Con cada sector de los diagramas de estado base se asocia una secuencia precisa de estructuras ordenadas Z_r que se presentan cuando la concentración c de los átomos no magnéticos B aumenta y es estequiométrica.

Para concentraciones intermedias entre concentraciones estequiométricas el estado base es una mezcla de las dos estructuras vecinas. En la Tabla II se indican los rangos de c en que pueden existir las mezclas como estado base si tienen los valores de V_1, V_2, J_1 y J_2 correspondientes a uno de los sectores. También se muestran los valores que tienen las fracciones Z_r como función de c . La energía del estado base dado por una mezcla de dos Z_r se obtiene sumando las energías de la Tabla I multiplicadas por los correspondientes valores apropiados de las fracciones de la Tabla II.

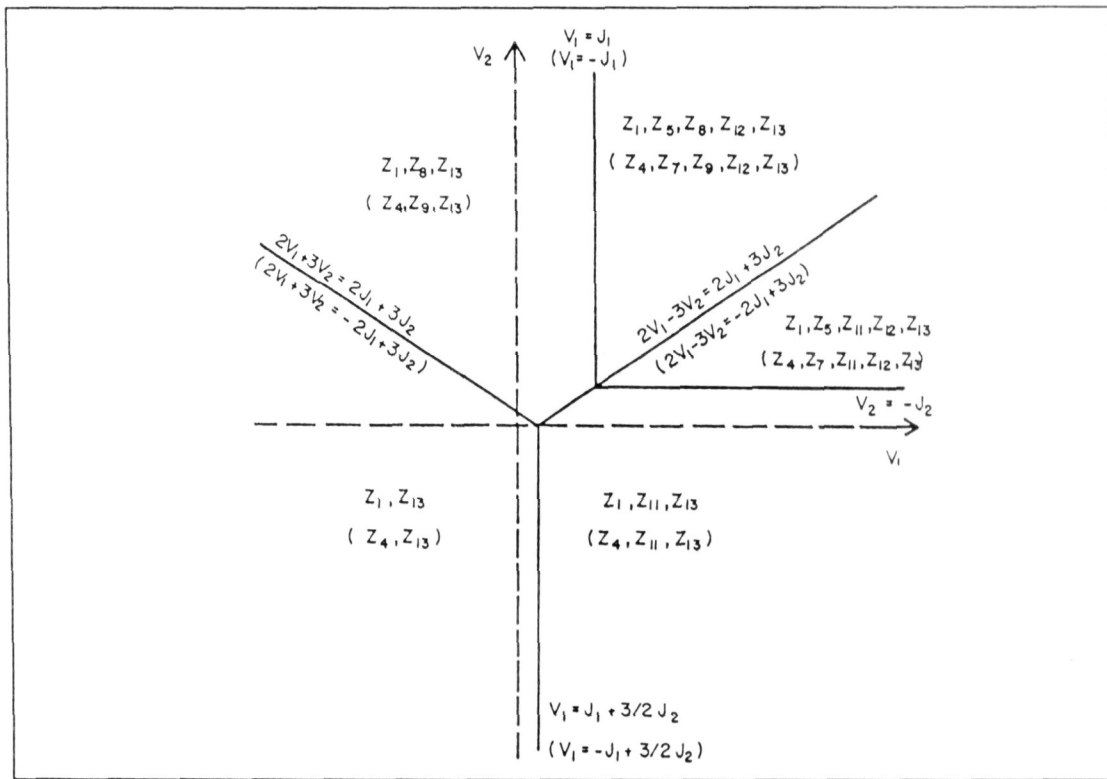


Figura 15. Diagrama de estados base en el espacio V_1, V_2 para $J_2 < 0$, $2J_1 + 3J_2 > 0$. Entre paréntesis se muestran los estados base para J_2 , $2J_1 - 3J_2 < 0$.

III. DIAGRAMAS DE TEMPERATURA FINITA

En este capítulo estudiamos el comportamiento con la temperatura T de las fases encontradas en el capítulo anterior, las cuales están representadas por los doce tipos posibles de tetraedros. La temperatura tiene efectos desordenantes sobre la estructura de la aleación presente en $T = 0^\circ K$. Es decir, los átomos componentes tienden a moverse de las posiciones fijas que ocupaban en la red. Cuando los componentes están distribuidos aleatoriamente en la red, la aleación se encuentra en la fase desordenada. La construcción del diagrama de fases consiste en encontrar las fronteras en el plano $T - c$ en las cuales dos fases estables coexisten en equilibrio.

El problema central en el cálculo teórico de diagramas de

fases es el tener una expresión conveniente para la energía libre $F = E - TS$, a partir de la cual, mediante su minimización, es posible deducir el dominio de existencia en el plano $T - c$ de las diversas fases estables. Las dos contribuciones a F pueden formularse separadamente: la energía interna E y la entropía S , donde ésta se asume que es puramente configuracional, es decir, determinada solamente por las maneras en que los diferentes tipos de átomos de la aleación pueden distribuirse en los sitios de la red.

La dificultad más grande reside en el cálculo de expresiones aproximadas del número de configuraciones Ω en la aleación, con el objeto de calcular la entropía

$$S = k_B \ln \Omega. \quad (22)$$

En 1951 Kikuchi [2] propuso una técnica llamada el *Método de Variación de Cúmulos* (MVC) para obtener expresiones aproximadas de la entropía S . En su formulación original las aplicaciones del MVC fueron limitadas, debido a que el procedimiento para obtener aproximaciones de S era bastante complicado; así como también existían dificultades numéricas para la resolución de las ecuaciones resultantes de la minimización de F . Desde entonces el MVC ha sido reformulado por varios autores [3–8], de tal manera que actualmente la obtención de aproximaciones para S es un proceso sencillo. Asimismo, han sido desarrollados [15,20] algoritmos muy eficientes para la resolución numérica de las ecuaciones.

A continuación bosquejaremos a grandes rasgos el MVC.

III.1

MÉTODO DE VARIACIÓN DE CÚMULOS: APROXIMACIÓN DE TETRAEDROS

La energía libre de un sistema en equilibrio termodinámico puede [6] obtenerse minimizando la funcional de energía libre,

$$F = \sum_J E(J)X(J) + k_B T \sum_J X(J) \ln X(J), \quad (23)$$

donde la suma corre sobre todas las configuraciones J del sistema. Para un sistema de M componentes en una red de N sitios, J toma M valores. $E(J)$ y $X(J)$ denotan, respectivamente, la energía y probabilidad de que ocurra la configuración J . La minimización de F se lleva a cabo sobre las distribuciones de probabilidad $X(J)$

sujetas a la restricción,

$$\sum_J X(J) = 1. \quad (24)$$

En el límite termodinámico el número de variables en la Ec. 23 es prácticamente infinito, por lo que es necesario desarrollar aproximaciones para F .

El MVC provee una aproximación satisfactoria para el término de entropía configuracional,

$$S = -k_B \sum_J X(J) \ln X(J). \quad (25)$$

La clave de la aproximación es que la entropía puede expandirse en términos de contribuciones similares de entropía involucrando probabilidades $x_n(J)$ que describen los arreglos atómicos de cúmulos finitos de n puntos de la red:

$$S \approx -k_B \sum_{n=1}^{n_o} \gamma_n \sum_{J=1}^{M^n} x_n(J) \ln x_n(J), \quad (26)$$

donde los coeficientes γ_n dependen de la geometría de la red y pueden calcularse con fórmulas conocidas [4,5,8,9]. La suma sobre n corre sobre el cúmulo máximo n_o y los subcúmulos. La sumatoria sobre J corre sobre las M^n configuraciones del cúmulo máximo o subcúmulos.

Para la red BCC tomamos como cúmulo máximo el tetraedro definido en la Sec. II.1, el cual aparece en la Fig. 1b. Las variables configuracionales básicas son las probabilidades $z_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ de encontrar el tetraedro ocupado por los tipos de átomos $i, j, k,$

y l en las subredes α , β , γ y δ , respectivamente. En el presente caso de una aleación binaria con una componente magnética, i , j , k , y l toman los valores 1, 2, ó 3 según el tipo de átomo A_{\uparrow} , A_{\downarrow} o B, respectivamente. Existen, por lo tanto, 81 probabilidades $z_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$. Para los subcúmulos obtenidos del tetraedro se tienen las probabilidades configuracionales de triángulos $t_{ijk}^{\nu\nu'\nu''}$, pares primeros vecinos $y_{ij}^{\nu\nu'}$, de pares segundos vecinos $u_{ij}^{\nu\nu'}$ y de sitios x_i^ν , donde ν , ν' , ν'' se refieren a las cuatro subredes α , β , γ y δ .

La entropía configuracional está dada [12] por la expresión

$$\begin{aligned}
 S = -Nk_B \Big\{ & 6 \sum_{ijkl} L(z_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}) \\
 & - 3 \sum_{ijk} \left[L(t_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}) + L(t_{ijk}^{\alpha\beta\delta}) + L(t_{ijk}^{\alpha\gamma\delta}) + L(t_{ijk}^{\beta\gamma\delta}) \right] \\
 & + \sum_{ij} \left[L(y_{ij}^{\alpha\delta}) + L(y_{ij}^{\beta\delta}) + L(y_{ij}^{\beta\gamma}) + L(y_{ij}^{\alpha\gamma}) \right] \\
 & + \frac{3}{2} \sum_{ij} \left[L(u_{ij}^{\alpha\beta}) + L(u_{ij}^{\gamma\delta}) \right] \\
 & - \frac{1}{4} \sum_i \left[L(x_i^\alpha) + L(x_i^\beta) + L(x_i^\gamma) + L(x_i^\delta) \right] \Big\}.
 \end{aligned} \tag{27}$$

donde $L(x) = x \ln(x)$ y N es el número de sitios de la red. Las probabilidades de subcúmulos pueden obtenerse de las de tetraedro mediante relaciones del tipo

$$t_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} = \sum_l z_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \tag{28}$$

$$y_{il}^{\alpha\delta} = \sum_{jk} z_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \quad (29)$$

$$u_{ij}^{\alpha\beta} = \sum_{kl} z_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \quad (30)$$

$$x_i^\alpha = \sum_{jkl} z_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}. \quad (31)$$

Las probabilidades $z_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ están sujetas a la restricción

$$\sum_{ijkl} z_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} = 1. \quad (32)$$

La energía configuracional de la aleación está dada por la Ec. 1 restando E_Q , que es sólo una constante aditiva, y substituyendo

$$\begin{aligned} N_{ij}^{(1)} &= N(y_{ij}^{\alpha\delta} + y_{ij}^{\beta\delta} y_{ij}^{\beta\gamma} + y_{ij}^{\alpha\gamma}) \\ N_{ij}^{(2)} &= \frac{3}{2} N(u_{ij}^{\alpha\beta} + u_{ij}^{\gamma\delta}). \end{aligned} \quad (33)$$

Para encontrar las fases en equilibrio termodinámico es más conveniente minimizar el gran potencial G definido como [25]:

$$G = F - \mu N(c_A - c_B), \quad (34)$$

siendo μ un potencial químico efectivo y $c_B = c$ y c_A las concentraciones de átomos B y A , respectivamente. Para presión y temperatura fijas las condiciones para que dos fases denotadas por ν y σ coexistan en equilibrio son

$$\begin{aligned} G^\nu &= G^\sigma \\ \mu^\nu &= \mu^\sigma \end{aligned} \quad (35)$$

donde G_σ y μ^ν indican el gran potencial y el potencial químico para la fase ν , respectivamente.

La minimización de G se lleva a cabo mediante el llamado *Método de Iteración Natural* (NIM) [15]. En este método la minimización se efectúa con respecto a las probabilidades $z_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$. Adicionalmente, se introduce un multiplicador de Lagrange λ para tomar en cuenta la restricción de la Ec. 32. En consecuencia, la minimización se expresa por

$$\frac{\partial}{\partial z_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}} \left[\frac{F}{N} - \mu(c_B - c_A) + \lambda \left(1 - \sum_{ijkl} z_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \right) \right] = 0 \quad (36)$$

lo cual se convierte en

$$z_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} = C \exp \left[\frac{(B_{ijkl} + M_{ijkl})}{6k_B T} \right] R^{1/2} Y^{-1/6} W^{-1/4} X^{1/24} \quad (37)$$

donde

$$R = t_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} t_{ijl}^{\alpha\beta\delta} t_{ikl}^{\alpha\gamma\delta} t_{jkl}^{\beta\gamma\delta}, \quad (38)$$

$$Y = y_{il}^{\alpha\delta} y_{jl}^{\beta\delta} y_{jk}^{\beta\gamma} y_{ik}^{\alpha\gamma}, \quad (39)$$

$$W = u_{ij}^{\alpha\beta} u_{kl}^{\gamma\delta}, \quad (40)$$

$$X = x_i^\alpha x_j^\beta x_k^\gamma x_l^\delta, \quad (41)$$

$$C = \exp(\lambda/6k_B T), \quad (42)$$

$$M_{ijkl} = \mu(\delta_{i3} - \delta_{i2} - \delta_{i1} + \delta_{j3} - \delta_{j2} - \delta_{j1} + \delta_{k3} - \delta_{k2} - \delta_{k1} + \delta_{l3} - \delta_{l2} - \delta_{l1})/4, \quad (43)$$

siendo δ_{ij} la delta de Kronecker,

$$B_{ijkl} = (U_{il} + U_{lj} + U_{jk} + U_{ki})/2 + 3(U_{ij} + U_{kl})/4, \quad (44)$$

con

$$\begin{aligned} u_{il}, u_{lj}, u_{jk}, u_{ki} &\equiv u_{\mu\nu}^{(1)} \\ u_{ij}, u_{kl} &\equiv u_{\mu\nu}^{(2)} \end{aligned} \quad (45)$$

donde

$$\begin{aligned} u_{11}^{(n)} &= u_{22}^{(n)} = 2J_n \\ u_{12}^{(n)} &= u_{21}^{(n)} = -2J_n \\ u_{13}^{(n)} &= u_{23}^{(n)} = u_{31}^{(n)} = u_{32}^{(n)} = V_n \\ u_{33}^{(n)} &= 0 \end{aligned} \quad n = 1, 2 \quad (46)$$

Para encontrar las probabilidades $z_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ que minimizan a G , se itera la Ec. 37 empezando con un conjunto de valores arbitrarios de ellas. En cada iteración se aplica la restricción de la Ec. 32 para encontrar la constante de normalización C (Ec. 42). Después de cada iteración se usan las Ecs. 28–31 para deducir las probabilidades de sitios, pares y triángulos que aparecen en las Ecs. 38–41. El proceso de iteración se detiene cuando los valores $z_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ no cambian apreciablemente de una iteración a otra.

Para determinar si la coexistencia entre fases corresponde a una transición de segundo orden es conveniente usar la matriz H de segundas derivadas de G o *Hessiana*:

$$H = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial z_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \partial z_{i'j'k'l'}^{\alpha\beta\gamma\delta}} \right). \quad (47)$$

Las derivadas son con respecto a las 80 $z_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ independientes (se elimina una por la Ec. 32). Aplicando la Ec. 47 en la Ec. 34 se obtiene

$$\begin{aligned} H = NkT \left[\frac{6\delta_{ii'}\delta_{jj'}\delta_{kk'}\delta_{ll'}}{z_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}} \right. \\ - 3 \left(\frac{\delta_{ii'}\delta_{jj'}\delta_{kk'}}{t_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}} + \frac{\delta_{ii'}\delta_{jj'}\delta_{ll'}}{t_{ijl}^{\alpha\beta\delta}} + \frac{\delta_{ii'}\delta_{kk'}\delta_{ll'}}{t_{ikl}^{\alpha\gamma\delta}} + \frac{\delta_{jj'}\delta_{kk'}\delta_{ll'}}{t_{jkl}^{\beta\gamma\delta}} \right) \\ + \left(\frac{\delta_{ii'}\delta_{ll'}}{y_{il}^{\alpha\delta}} + \frac{\delta_{jj'}\delta_{ll'}}{y_{jl}^{\beta\delta}} + \frac{\delta_{jj'}\delta_{kk'}}{y_{jk}^{\beta\gamma}} + \frac{\delta_{ii'}\delta_{kk'}}{y_{ik}^{\alpha\gamma}} \right) \\ + \frac{3}{2} \left(\frac{\delta_{ii'}\delta_{jj'}}{u_{ij}^{\alpha\beta}} + \frac{\delta_{kk'}\delta_{ll'}}{u_{kl}^{\gamma\delta}} \right) \\ \left. - \frac{1}{4} \left(\frac{\delta_{ii'}}{x_i^\alpha} + \frac{\delta_{jj'}}{x_j^\beta} + \frac{\delta_{kk'}}{x_k^\gamma} + \frac{\delta_{ll'}}{x_l^\delta} \right) \right] \quad (48) \end{aligned}$$

Para una fase dada, si todos los autovalores de la matriz hessiana son positivos entonces la fase es estable o metaestable. El límite de estabilidad o metaestabilidad de la fase ocurre cuando el autovalor más pequeño se hace cero, lo cual corresponde a un punto silla de G . A la gráfica de este límite en el plano $T - c$ se le denomina curva de inestabilidad o espinodal de la fase. Una

transición es de segundo orden cuando la espinodal coincide con las condiciones de la Ec. 35.

En términos de las probabilidades de ocupación de los sitios en las subredes α , β , γ o δ por la componente B ($B \equiv 3$), introducimos los siguientes tres parámetros de orden de largo alcance para identificar el orden químico:

$$\eta_1 = (x_3^\alpha + x_3^\beta - x_3^\gamma - x_3^\delta) / 2 \quad (49.a)$$

$$\eta_2 = (x_3^\alpha - x_3^\beta + x_3^\gamma - x_3^\delta) / 2 \quad (49.b)$$

$$\eta_3 = (x_3^\alpha - x_3^\beta - x_3^\gamma + x_3^\delta) / 2. \quad (49.c)$$

El orden químico para las diversas estructuras se caracteriza por:

- i) $x_3^\alpha = x_3^\beta = x_3^\gamma = x_3^\delta$, $\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = 0$, para fase desordenada;
- ii) $x_3^\alpha = x_3^\beta \neq x_3^\gamma = x_3^\delta$, $\eta_1 \neq 0$, $\eta_2 = \eta_3 = 0$, para $B2$;
- iii) $x_3^\alpha = x_3^\gamma \neq x_3^\beta = x_3^\delta$, $\eta_2 \neq 0$, $\eta_1 = \eta_3 = 0$, para $B32$; y
- iv) $x_3^\gamma = x_3^\delta \neq x_3^\alpha \neq x_3^\beta$, $\eta_1 \neq 0$, $\eta_2 = \eta_3 \neq 0$, para DO_3 .

El orden magnético lo caracterizamos por la magnetización m_ν en las subredes:

$$m_\nu = x_1^\nu - x_2^\nu \quad (\nu = \alpha, \beta, \gamma, \delta). \quad (50)$$

La concentración c está dada por

$$c = \frac{1}{4}(x_3^\alpha + x_3^\beta + x_3^\gamma + x_3^\delta). \quad (51)$$

III.2

DIAGRAMAS PROTOTIPO

Usando el MVC se calcularon tres prototipos de diagramas de fases para tres sectores diferentes de los diagramas de estados base. Los tres casos están caracterizados por los siguientes valores de los parámetros de interacción:

- i) $V_1 > 0$, $V_2 = 0.5V_1$, $J_1 = 0.1V_1$, $J_2 = 0.05V_1$;
- ii) $V_1 > 0$, $V_2 = 0.5v_1$, $J_1 = -0.125V_1$, $J_2 = -0.01V_1$; y
- iii) $V_1 > 0$, $V_2 = 0.5V_1$, $J_1 = -0.125V_1$, $J_2 = -0.05V_1$.

Los conjuntos de interacciones usados en los tres casos corresponden a las siguientes secuencias de estados base: para i) los estados base son Z_1 , Z_5 , Z_{10} , Z_{12} y Z_{13} , mostrados en las Figs. 8, 9 y 13; para ii) los estados base son Z_3 , Z_6 , Z_{11} , Z_{12} y Z_{13} , presentados en las Figs. 8, 9 y 14; mientras que para iii) los estados base son Z_4 , Z_7 , Z_{11} , Z_{12} y Z_{13} , mostrados en las Figs. 8

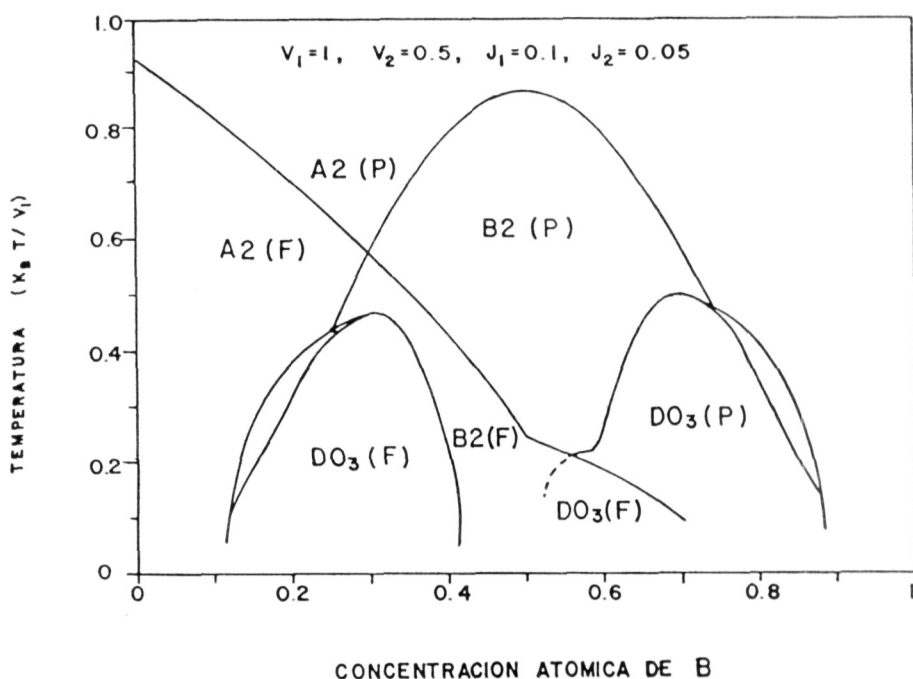


Figura 16. Diagrama de fases calculado con los parámetros $V_1 > 0$, $V_2 = 0.5V_1$, $J_1 = 0.1V_1$ y $J_2 = 0.05V_1$.

y 15.

Los diagramas de fases calculados para los tres casos i), ii) y iii) se muestran respectivamente en las Figs. 16, 17 y 18. En la Fig. 19 se presenta un diagrama calculado con los mismos parámetros químicos que los usados en los tres diagramas anteriores pero sin interacción magnética.

Se nota de las Figs. 16–18 que la transición entre las fases paramagnéticas $A2(P)$ y $B2(P)$ es de segundo orden para todas las temperaturas y concentraciones, así como la transición entre las fases ferromagnéticas $A2(F)$ y $B2(F)$ de la Fig. 16. En los tres diagramas la transición entre las fases $A2$ y DO_3 es de primer orden, sin importar si son ferro, antiferro o paramagnéticas. En los tres casos la transición de $B2(P)$ a $DO_3(P)$ es de segundo

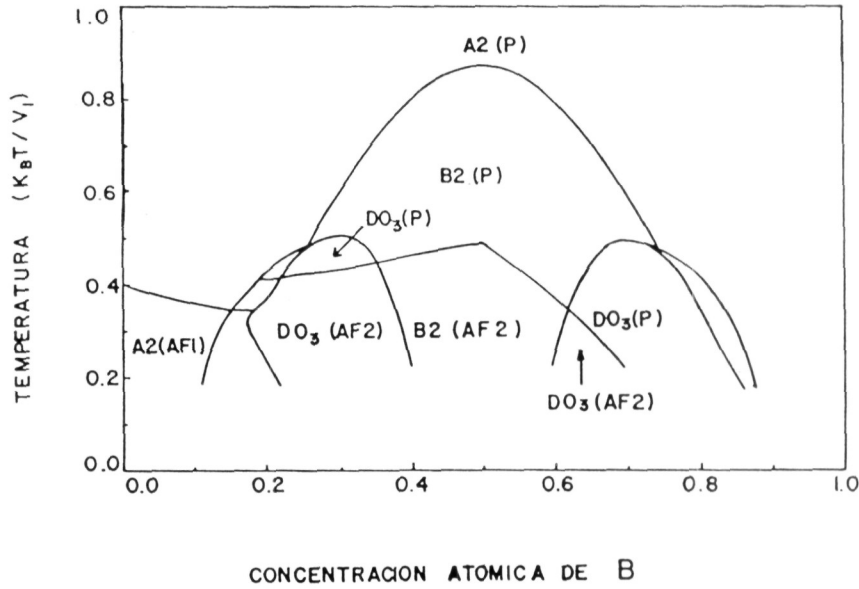


Figura 17. Diagrama de fases calculado con los parámetros $V_1 > 0$, $V_2 = 0.5V_1$, $J_1 = -0.125V_1$ y $J_2 = -0.1V_1$.

orden, excepto en un pequeño rango de temperatura y concentración en la cual es de primer orden. Otra característica común en los tres diagramas con magnetismo, es que la temperatura en la que ocurre la transición magnética en la fase $B2$ a $c = 0.5$ está estrechamente relacionada con la de una red cúbica simple con interacción magnética J_2 .

Para el caso i) en la Fig. 16 las fases ferromagnéticas son:

$A2(F)$ con

$$m_\alpha = m_\beta = m_\gamma = m_\delta \neq 0;$$

$DO_3(F)$ con

$$m_\alpha = 0, m_\gamma = m_\delta > 0 \text{ y } m_\beta > 0; \text{ y}$$

$B2(F)$ con

$$m_\alpha = m_\beta = 0 \text{ y } m_\gamma = m_\delta \neq 0.$$

En el caso ii) de la Fig. 17 las fases antiferromagnéticas son:

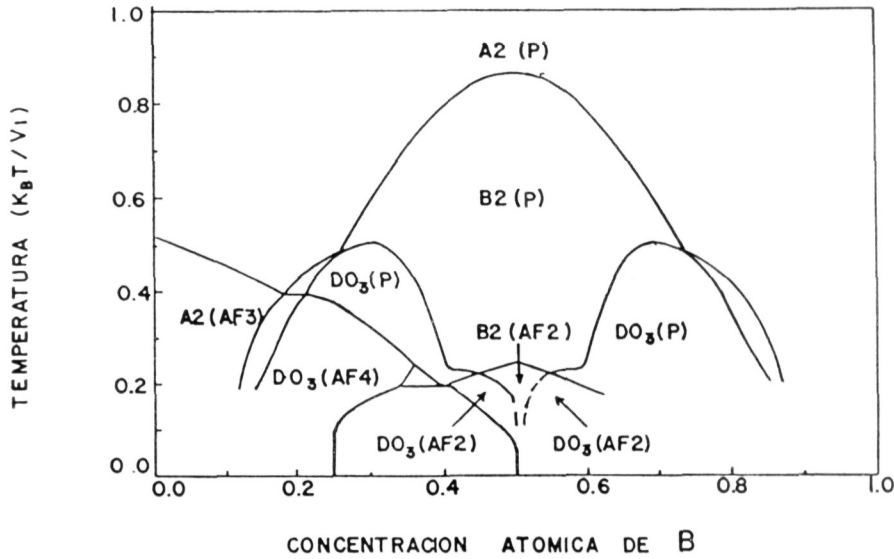


Figura 18. Diagrama de fases calculado con los parámetros $V_1 > 0$, $V_2 = 0.5V_1$, $J_1 = -0.125$ y $J_2 = -0.05V_1$.

A2(AF1) con

$$m_\alpha = m_\delta = -m_\beta = -m_\gamma \neq 0;$$

DO₃(AF2) con

$$m_\alpha = m_\beta = 0 \text{ y } m_\gamma = -m_\delta \neq 0; \text{ y}$$

B2(AF2) con

$$m_\alpha = m_\beta = 0 \text{ y } m_\gamma = -m_\delta \neq 0.$$

Para el caso iii) mostrado en la Fig. 18 se tiene un conjunto diferente de fases antiferromagnéticas:

A2(AF3) con

$$m_\alpha = m_\beta = -m_\gamma = -m_\delta \neq 0;$$

DO₃(AF4) con

$$m_\alpha = 0, m_\beta < 0 \text{ y } m_\gamma = m_\delta > 0;$$

DO₃(AF2) con

$$m_\alpha = m_\beta = 0 \text{ y } m_\gamma = -m_\delta \neq 0; \text{ y}$$

B2(AF2) con

$$m_\alpha = m_\beta = 0 \text{ y } m_\gamma = -m_\delta \neq 0.$$

En el diagrama que presenta la Fig. 18, la fase DO_3 existe con dos estructuras antiferromagnéticas diferentes $AF4$ y $AF2$. El estado base para DO_3 es Z_7 , que corresponde a $AF4$, manifestándose la fase $AF2$ sólo para $T \neq 0$. Es notable el gran cambio en la topología de los diagramas de los casos ii) y iii), ocasionados por sólo una pequeña variación del valor de J_2 de $-0.1V_1$ a $-0.05V_1$.

Se observa, al comparar los diagramas magnéticos de las Figs. 16–18 con el no magnético de la Fig. 19, que la incorporación de interacciones magnéticas puede afectar sensiblemente la topología de un diagrama.

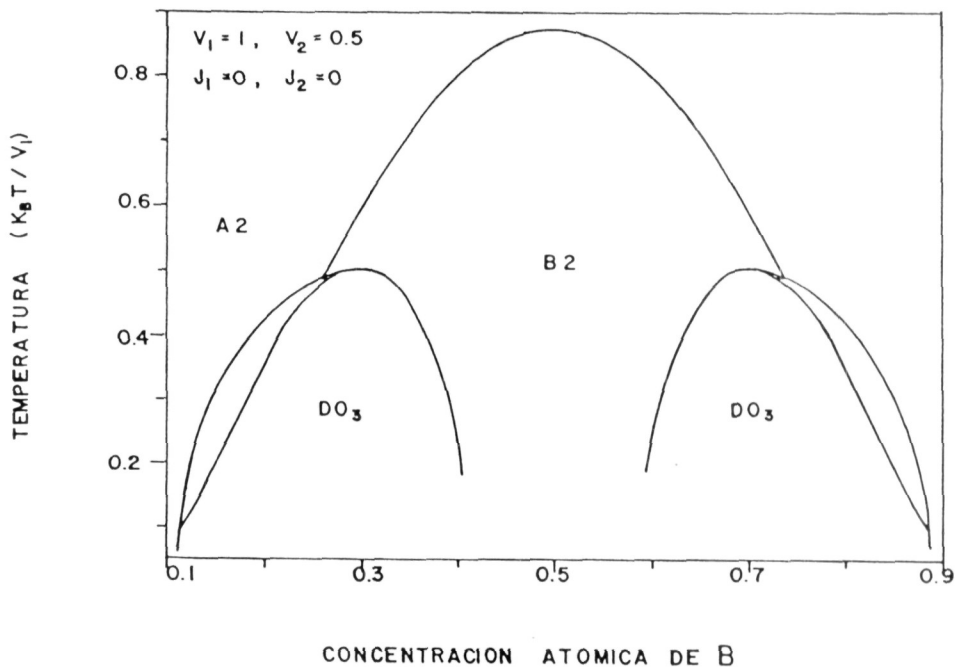


Figura 19. Diagrama de fases calculado con los parámetros $V_1 > 0$, $V_2 = 0.5V_1$, $J_1 = J_2 = 0$.

III.3

APLICACIÓN AL SISTEMA Fe–Al

La aleación Fe–Al en la parte rica en Fe tiene estructura BCC. Para ese sector existe una extensa literatura sobre estudios experimentales [58,65]. En particular, existe evidencia de una región de dos fases donde coexiste una fase desordenada ferromagnética A2(F) con una fase paramagnética B2(P) (Fig. 20).

Hasta donde sabemos, existen tres estudios teóricos que, al parecer, reproducen la región de dos fases: un cálculo por Sagane y Oki [68] con interacciones químicas y magnéticas entre átomos primeros y segundos vecinos; un cálculo de Hasaka [69] con sólo interacciones químicas hasta átomos terceros vecinos; y un cálculo de Semenovskaya [67] incluyendo interacciones químicas hasta terceros vecinos y magnéticas entre primeros vecinos. Todos los cálculos se efectuaron con el modelo de *Bragg–Williams* (BW), que puede considerarse como la aproximación más baja del MVC. Si bien,



Figura 20. Diagrama de fases experimental del sistema Fe–Al mostrando la región de dos fases entre las fases $A2(F)$ y $B2(P)$ (Ref. 65).

en el estudio de Semenovskaya las interacciones fueron evaluadas experimentalmente, y las entropías químicas y magnéticas se calcularon con procedimientos diferentes.

Era de esperarse que si el cálculo BW reproducía bien la región, el MVC lo haría también, por ser un modelo más correcto. Sin embargo, fallamos en nuestro intento de reproducir la región de dos fases. En vez de eso, encontramos que la región de dos fases entre $A2(F)$ y $B2(P)$ es de equilibrio metaestable, y que la fase en

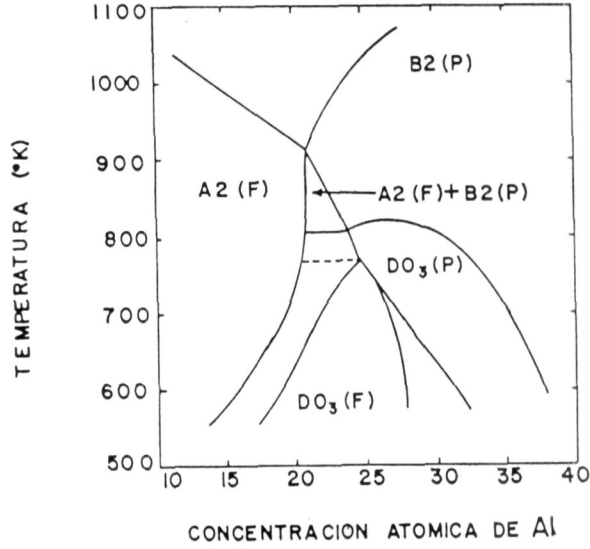


Figura 21. Diagrama de fases calculado por Sagane y Oki (Ref. 68) usando la aproximación de *Bragg-Williams* con los valores $V_1 > 0$, $V_2 = 0.5V_1$, $J_1 = 0.1787V_1$, $J_2 = -0.625V_1$.

equilibrio en esa región corresponde a una ferromagnética $B2(F)$. Guiados por los cálculos del MVC, recalculamos el diagrama de fases con los mismos valores de los parámetros usados por Sagane y Oki, usando las dos aproximaciones: BW y el MVC.

En el cálculo BW las probabilidades de pares que aparecen en la Ec. (33) para la energía se aproximan como productos de probabilidades de sitios:

$$\begin{aligned} y_{ij}^{\nu\nu'} &= x_i^\nu x_j^{\nu'}, \\ u_{ij}^{\nu\nu'} &= x_i^\nu x_j^{\nu'}. \end{aligned} \quad (52)$$

Para la entropía se tiene la expresión

$$S = -\frac{Nk_B}{4} \sum_{\nu=\alpha,\beta,\gamma,\delta} \sum_{i=1}^3 x_i^\nu \ln x_i^\nu. \quad (53)$$

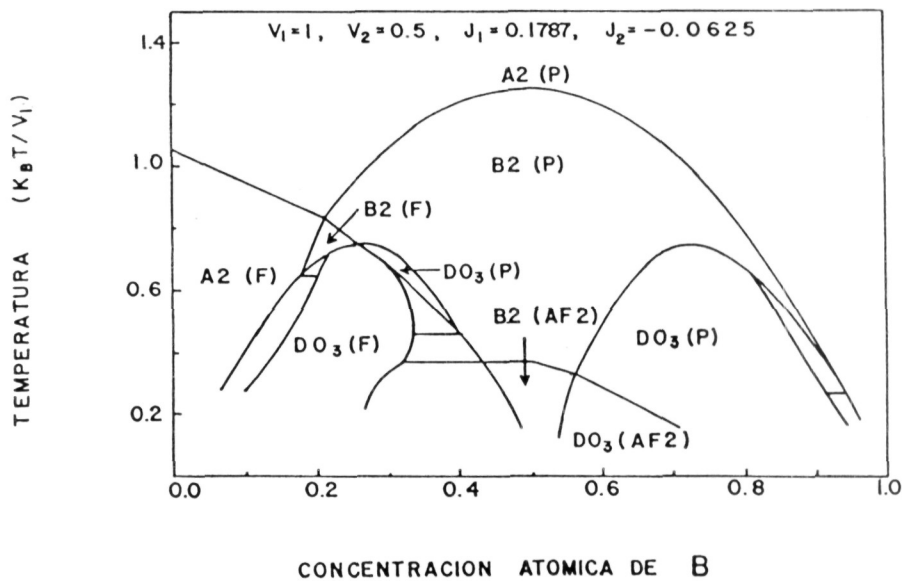


Figura 22. Diagrama de fases calculado en este trabajo en la aproximación *Bragg-Williams* con los valores $V_1 > 0$, $V_2 = 0.5V_1$, $J_1 = 0.1787V_1$ y $J_2 = -0.0625V_1$.

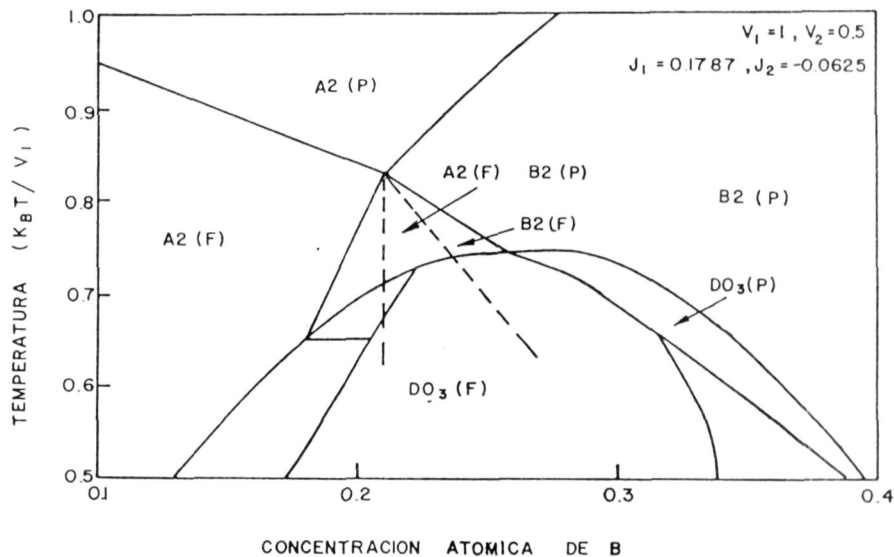


Figura 23. Detalle del diagrama de fases de la figura 22. Se muestra la región metaestable de dos fases A2(F)+B2(P).

En este caso de BW la minimización del Gran Potencial G

y la obtención de la matriz H se realizó con respecto a las variables x_i^V . La construcción del diagrama de fases se obtuvo mediante el mismo procedimiento similar al NIM.

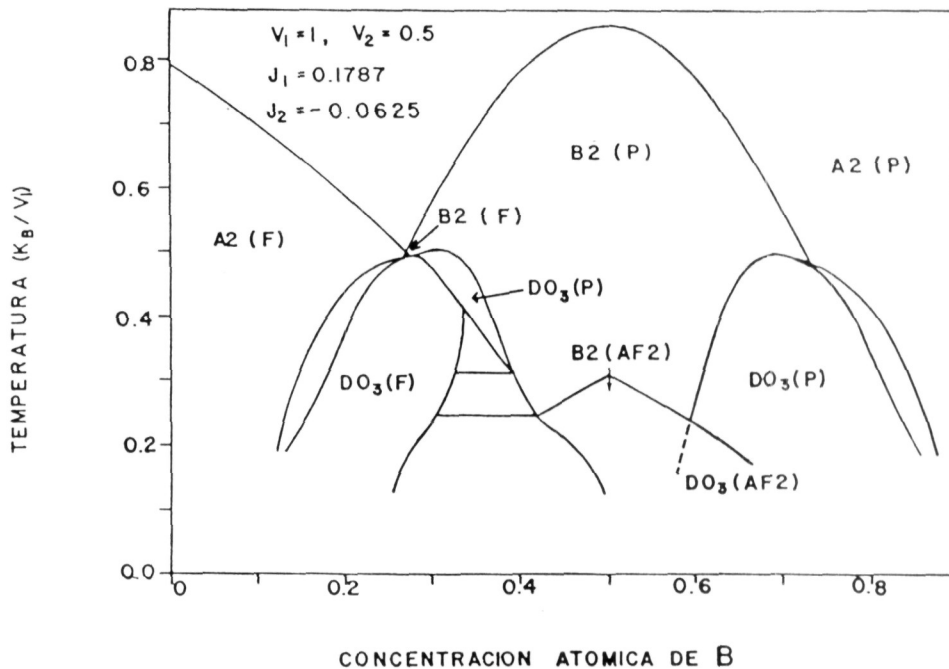


Figura 24. Diagrama de fases calculado en este trabajo usando el Método de Variación de Cúmulos en la aproximación de tetraedros y con los valores $V_1 > 0$, $V_2 = 0.5V_1$, $J_1 = 0.1787V_1$ y $J_2 = -0.0625V_1$.

Los valores de los parámetros de interacción usados por Sagane y Oki son $V_1 > 0$, $V_2 = 0.5V_1$, $J_1 = 0.1787V_1$, $J_2 = 0.0625V_1$. El diagrama de fases reportado por ellos se presenta en la Fig. 21. Los diagramas de fases calculados en este trabajo usando los mismos valores, se muestran en las Figs. 22 y 23 para la aproximación BW, y en las Figs. 24 y 25 para el MVC.

Como puede notarse de las Figs. 22–25, la fisonomía de los diagramas calculados aquí con aproximación de BW y con el MVC

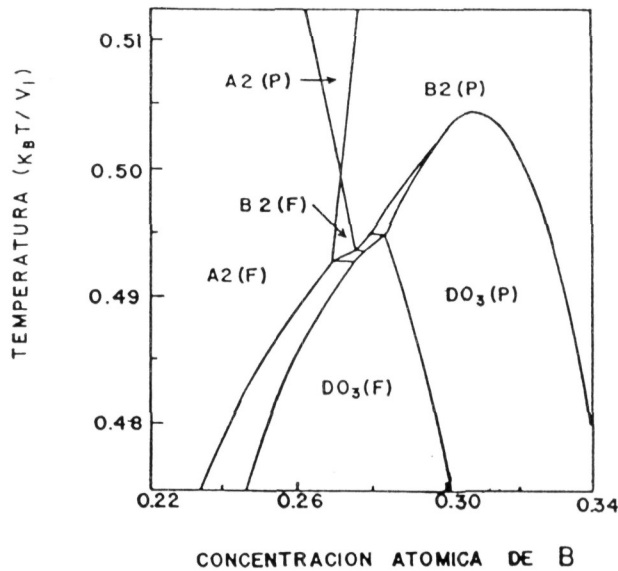


Figura 25. Detalle del diagrama de fases de la Fig. 24.

es bastante parecida. No obstante, hay diferencias importantes con los diagramas de BW de Sagane y Oki. En particular, Sagane y Oki reportaron la existencia de una región de dos fases entre la $A2(F)$ y la $B2(P)$. Sin embargo, encontramos que esta región de dos fases es metaestable, manifestándose dentro de la región de estabilidad de una estructura $B2(F)$.

IV. CONCLUSIONES

Usando un modelo de interacciones químicas y magnéticas entre pares de átomos primeros y segundos vecinos, determinamos los estados base de aleaciones binarias BCC con una componente magnética para todos los valores de la concentración y de las interacciones. La minimización de la energía se realizó mediante el método de programación lineal de Allen y Cahn. Para campo magnético cero el análisis revela doce estructuras ordenadas posibles que presentan orden químico y orden ferro- y antiferromagnético.

El modelo usado es sencillo, ya que sólo toma en cuenta interacciones hasta átomos segundos vecinos, no toma en cuenta la variación de las interacciones con la concentración ni interacciones multiatómicas. No obstante, encontramos que las estructuras ordenadas más comúnmente observadas en aleaciones magnéticas reales, están representadas entre las doce encontradas con este

modelo. Además, dependiendo de los valores de los parámetros de interacción, hay 22 combinaciones diferentes de estados base.

Se calcularon prototipos de diagramas de fases correspondientes a tres conjuntos diferentes de estados base. Los valores de las interacciones químicas fueron los mismos para los tres casos, mientras que los valores de las interacciones magnéticas cambiaron en cada caso. Comparando estos diagramas de fases con uno calculado con los mismos parámetros químicos, pero sin interacción magnética, se advierte que la incorporación del magnetismo puede afectar sensiblemente la topología de un diagrama de fases. En particular, sobresale el hecho de que una pequeña variación del valor del parámetro de interacción magnética entre segundos vecinos, origina un gran cambio en la topología de un diagrama.

Para el futuro, una tarea interesante, aunque tediosa, sería la de construir diagramas de fases para los 22 conjuntos diferentes de estados base.

En el estudio del sistema Fe–Al encontramos que la región de dos fases donde la fase desordenada ferromagnética $A2(F)$ y la fase paramagnética $B2(P)$ coexisten, obtenida por Sagane y Oki usando BW, corresponde a equilibrio metaestable. Tampoco se obtuvo esta región de dos fases con el MVC. Creemos que para reproducir esta región de dos fases reportada experimentalmente, se necesita un cálculo de MVC que incorpore interacciones tanto químicas y magnéticas hasta átomos terceros vecinos, e interacciones magnéticas de muchos cuerpos que simulen la variación del momento magnético del Fe con el entorno de átomos de Al, que ha sido demostrada experimentalmente [52–55].

REFERENCIAS

- [1] J. Ziman, *Models of Disorder*. Cambridge University Press, 1982, Sec. 1.5.
 - [2] R. Kikuchi, *Phys. Rev.* **81**, 988 (1951).
 - [3] M. Kurata, R. Kikuchi and T. Watari, *J. Chem. Phys.* **21**, 434 (1953).
 - [4] J. A. Barker, *Proc. Roy. Soc. A* **216**, 45 (1953).
 - [5] J. Hijmans and J. de Boer, *Physica* **21**, 471, 485, 499 (1955).
 - [6] T. Morita, *J. Phys. Soc. Jap.* **12**, 753 (1957); *J. Math. Phys.* **13**, 115 (1972).
 - [7] D. de Fontaine, *Sol. St. Phys.* **34**, 73 (1979).
 - [8] J. M. Sánchez, F. Ducastelle and D. Gratias, *Physica* **128A**, 334 (1984).
 - [9] G. Díaz de León y F. Mejía-Lira, *Rev. Mex. Fís.* **34**, 117 (1988).
 - [10] N. S. Golosov, L. Ya. Pudan, G. S. Golosova and L. E. Popov, *Sov. Phys. Solid State* **14**, 1280 (1972).
-

- [11] N. S. Golosov, L. E. Popov and Ya. Pudan, *J. Phys. Chem. Solids* **34**, 1149 (1973).
 - [12] N. S. Golosov and A. M. Tolstik, *J. Phys. Chem. Solids* **36**, 899, 903 (1975).
 - [13] N. S. Golosov, A. M. Tolstik and L. Ya. Pudan, *J. Phys. Chem. Solids* **37**, 273 (1976).
 - [14] C. M. Van Baal, *Physica* **64**, 571 (1973).
 - [15] R. Kikuchi, *J. Chem. Phys.* **60**, 1071 (1974).
 - [16] R. Kikuchi and H. Sato, *Acta Metall.* **22**, 1099 (1974).
 - [17] R. Kikuchi and C. M. Van Baal, *Scripta Met.* **8**, 425 (1974).
 - [18] S. K. Aggarwal and T. Tanaka, *Phys. Rev. B* **16**, 3693 (1977).
 - [19] N. S. Golosov and A. M. Tolstik, *J. Phys. Chem. Solids* **39**, 933 (1978).
 - [20] J. M. Sánchez and D. de Fontaine, *Phys. Rev. B* **17**, 2926 (1978).
 - [21] J. M. Sánchez and D. de Fontaine, *Phys. Rev. B* **21**, 216 (1980).
 - [22] J. M. Sánchez and D. de Fontaine, *Phys. Rev. B* **25**, 1759 (1982).
 - [23] J. M. Sánchez, D. de Fontaine and W. Teitler, *Phys. Rev. B* **26**, 1465 (1982).
 - [24] C. Sigli and J. M. Sánchez, *Calphad* **8**, 221 (1984).
 - [25] C. Sigli and J. M. Sánchez, *Acta Metall.* **33**, 1097 (1985).
 - [26] T. Mohri, J. M. Sánchez and D. de Fontaine, *Acta Metall.* **33**, 1171 (1985).
-

-
- [27] P. J. Lawrence and P. L. Rossiter, *J. Phys. F: Metal Phys.* **16**, 543 (1986).
 - [28] C. Sigli and J. M. Sánchez, *Acta Metall.* **34**, 1021 (1986).
 - [29] R. Kikuchi, *Acta Metall.* **25**, 195, 207 (1977).
 - [30] R. Kikuchi, J. M. Sánchez, D. de Fontaine and H. Yamauchi, *Acta Metall.* **28**, 651 (1980).
 - [31] A. V. Kolubaev, N. S. Golosov and V. E. Panin, *Sov. Phys. Solid State* **19**, 1863 (1977).
 - [32] J. M. Sánchez and C. H. Lin, *Phys. Rev. B* **30**, 1448 (1984).
 - [33] B. Dünweg and K. Binder, *Phys. Rev. B* **36**, 6935 (1988).
 - [34] J. M. Sánchez and J. L. Morán-López, *Phys. Rev. B* **32**, 3534 (1985).
 - [35] F. Mejía-Lira, K. H. Bennemann and J. L. Morán-López, *Phys. Rev. B* **26**, 7070 (1982).
 - [36] J. M. Sánchez, *Physica* **111A**, 200 (1982).
 - [37] T. Mohri, J. M. Sánchez and D. de Fontaine, *Acta Metall.* **33**, 1463 (1985).
 - [38] M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, Mc Graw-Hill Book Comp., 1958.
 - [39] J. A. Oyedele and M. Collins, *Phys. Rev. B* **16**, 3208 (1977).
 - [40] G. M. Bell and D. A. Lavis, *Phil. Mag.* **11**, 937 (1965).
 - [41] G. Inden, *Acta Metall.* **22**, 945 (1975).
 - [42] R. A. Tahir-Kheli and T. Kawasaki, *J. Phys. C* **10**, 2207 (1977).
 - [43] L. Billard, P. Villemain and A. Chamberod, *J. Phys. C* **11**, 2815 (1978).
-

- [44] J. L. Morán-López and L. M. Falicov, *J. Phys. C***13**, 1715 (1980).
 - [45] F. Mejía-Lira, J. Urías and J. L. Morán-López, *Phys. Rev. B***23**, 3555 (1981).
 - [46] F. Mejía-Lira, J. Urías and J. L. Morán-López, *Phys. Rev. B***24**, 5270 (1981).
 - [47] A. Bienenstock and J. Lewis, *Phys. Rev.* **160**, 393 (1967).
 - [48] Z. Racz and M. Collins, *Phys. Rev. B***21**, 229 (1980).
 - [49] C. E. Dahmani, M. C. Cadeville, J. M. Sánchez and J. L. Morán-López, *Phys. Rev. Lett.***55**, 1208 (1985).
 - [50] P. L. Rossiter and P. J. Lawrence, *Phil. Mag.* **49**, 535 (1984).
 - [51] M. C. Cadeville and J. L. Morán-López, *Physics Reports* **153**, 331 (1987).
 - [52] K. Motoya and S. M. Shapiro, *Phys. Rev. B***28**, 6183 (1983).
 - [53] H. R. Child, *J. Appl. Phys.* **52**, 1732 (1981).
 - [54] J. W. Cable, L. David and R. Parra, *Phys. Rev. B* **16**, 1132 (1977).
 - [55] R. D. Shull, H. Okamoto and P. A. Beck, *Sol. St. Commun.***20**, 863 (1976).
 - [56] P. Shukla and M. Wortis, *Phys. Rev. B***21**, 159 (1980).
 - [57] G. S. Grest, *Phys. Rev. B***21**, 165 (1980).
 - [58] P. R. Swann, W. R. Duff and R. M. Fisher, *Met. Trans.* **3**, 409 (1972).
 - [59] K. Oki, H. Sagane and T. Eguchi, *Jap. J. Appl. Phys.* **13**, 753 (1974).
 - [60] S. M. Allen and J. W. Cahn, *Acta Metall.* **23**, 1017 (1975).
-

-
- [61] S. M. Allen and J. W. Cahn, *Acta Metall.* **24**, 425 (1976).
 - [62] S. M. Allen, *Phil. Mag.* **36**, 181 (1977).
 - [63] K. Oki, H. Sagane and T. Eguchi, *J. de Physique* **38**, C7-414 (1977).
 - [64] N. Ahmed, N. M. Butt, M. M. Beg, J. Aslam and Q. H. Khan, *Can. J. Phys.* **60**, 1323 (1982).
 - [65] O. Kubaschewski, *Iron-Binary Phase Diagrams*, Springer-Verlag, 1982. pp. 5-9.
 - [66] C. R. Houska, *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 95 (1963).
 - [67] S. V. Semenovskaya, *Phys. St. Sol. (b)* **64**, 291 (1974).
 - [68] H. Sagane and K. Oki, *Trans. JIM* **21**, 811 (1980).
 - [69] M. Hasaka, *Trans. JIM* **21**, 660 (1980).
 - [70] G. Inden, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **19**, 175 (1983).
 - [71] J. Kanamori, *Prog. Theor. Phys.* **35**, 16 (1966).
 - [72] I. Ono and T. Eguchi, *J. Phys. Soc. Jap.* **25**, 373 (1968).
 - [73] M. J. Richards and J. W. Cahn, *Acta Metall.* **19**, 1236 (1971).
 - [74] S. M. Allen and J. W. Cahn, *Acta Metall.* **20**, 423 (1972).
 - [75] S. Katsura and A. Narita, *Prog. Theor. Phys.* **50**, 1426 (1973).
 - [76] S. Katsura and A. Narita, *Progr. Theor. Phys.* **50**, 1750 (1973).
 - [77] S. M. Allen and J. W. Cahn, *Scripta Metall.* **7**, 1261 (1973).
 - [78] A. Narita and S. Katsura, *Prog. Theor. Phys.* **52**, 1448 (1974).
 - [79] T. Morita, *J. Phys. A: Math., Nucl., Gen.* **7**, 289 (1974).
 - [80] T. Morita, *J. Phys. A: Math., Nucl. Gen.* **7**, 1613 (1974).
-

- [81] M. Kaburagi and J. Kanamori, *Prog. Theor. Phys.* **54**, 30 (1975).
 - [82] T. Kudo and S. Katsura, *Prog. Theor. Phys.* **56**, 435 (1976).
 - [83] J. Kanamori and Y. Takehashi, *J. de Physique* **38**, C7-274 (1977).
 - [84] M. Kaburagi, *J. Phys. Soc. Jap.* **44**, 54 (1978).
 - [85] M. Kaburagi, *J. Phys. Soc. Jap.* **44**, 394 (1978).
 - [86] T. Moriya and H. Ino, *J. Phys. Soc. Jap.* **46**, 1776 (1979).
 - [87] J. W. Cahn and R. Kikuchi, *Acta Metall.* **27**, 1329 (1979).
 - [88] J. M. Sánchez and D. de Fontaine, *Structure and Bonding in Crystals*, Vol. II, Academic Press, New York, 1981. p.117.
 - [89] Roberto Osorio de Cerqueira, Tesis Doctoral, University of California, Berkeley, 1982.
 - [90] J. Kanamori and M. Kaburagi, *J. Phys. Soc. Jap.* **52**, 4184 (1983).
 - [91] A. Finel and F. Ducastelle, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **21**, 293 (1984).
 - [92] J. Kanamori, *J. Phys. Soc. Jap.* **53**, 250 (1984).
 - [93] J. Kanamori, *Solid St. Commun.* **50**, 363 (1984).
 - [94] U. Brandt and J. Stolze, *Z. Phys. B* **64**, 481 (1986).
 - [95] A. Arrot and H. Sato, *Phys. Rev.* **114**, 1420 (1959).
 - [96] G. P. Huffman, *J. Appl. Phys.* **42**, 1606 (1971).
 - [97] M. J. Besnus, A. Herr and A. J. P. Meyer, *J. Phys. F: Metal Phys.* **5**, 2138 (1975).
-

ÍNDICE ALFABÉTICO

- Aleaciones binarias, 63.
 Aleaciones cuaternarias, véase sistemas cuaternarios.
 Aleaciones ternarias, véase sistemas ternarios.
 Alineaciones paralela y antiparalela, 12.
 Allen, 8, 13.
 Antiferromagnético, véase fases antiferromagnéticas.
 Aproximación de Bragg-Williams, 4, 57-61, 64.
 Aproximación de tetraedros, 61, Sección III.1: 43-50.
 Átomos primeros y segundos vecinos, 63.
 Átomos terceros vecinos, 57, 64.
 A2, véase fase —.
 Binder, 4.
 Bragg-Williams, 4, 57-61, 64.
 B2, véase fase —.
 B32, véase fase —.
 Cadena lineal, 8.
 Cahn, 8, 63.
 Coeficientes γ_n , 44.
 Coexistencia de fases, 46, 49.
 Concentraciones estequiométricas, 9, 19 Sección II.2 19-25.
 Concentraciones intermedias, 39.
 Configuraciones (las 13 posibles), 15, véase la viabilidad de las 13 posibles configuraciones, estados base posibles.
 Conjuntos de interacciones, 51.
 Construcción del diagrama de fases, 61.
 Curva espinodal, 49.
 Cúmulo máximo, 44.
 Cúmulo, 13.
 CVM, véase Método de variación de cúmulos.
 Delta de Kronecker, 48.
 Densidades de estados electrónicos, 2.
 Diagramas de estados base, 28, 33-40.
 Diagrama de fases experimental, 58.
 Diagramas de fases, 1, 5, 41, 52, 60, 61, 64.
 Diagramas con magnetismo, 53.
 Diagramas incoherentes, 3.
 Diagramas prototipo, Sección III.2, 51-55.
 Diagramas prácticos, 36.
 Dispersión de neutrones, 2.
 Distribuciones de probabilidad $X(J)$, 43.
 DO_3 , Véase fase —.
 Dünweg, 4.
-

- Energía total, 11.
Energía configuracional, 46.
Energía del estado base, 39.
Energía interna E , 42.
Energía libre de un sistema en equilibrio termodinámico, 42, 43.
Energía química, 12.
Energía, 59.
Energías de estructuras ordenadas, 24.
Entropía, 42, 59.
Entropía configuracional, 42, 44.
Entropía del estado base, 23.
Equilibrio metaestable, 58, 64.
Estabilidad de fases, 49.
Estados base, 5, 7–40, 51, 63, véase Tabla I, 21.
Estados base, diagrama de Allen y Cahn, 36.
Estados base posibles, 22.
Estados ordenados posibles, 23.
Estados ordenados, 20.
Estequiometrías, 13, 20.
Estructura ordenada, 12, 13, 21.
Estructuras antiferromagnéticas, 55.
Estructuras cristalográficas, 13.
Estructuras ordenadas más comúnmente observadas, 63.
Fase $A2$, 13, 23.
Fase $B2$, 13, 23, 24, 28, 29, 50.
Fase $B32$, 13, 23, 24, 28, 33, 50.
Fase degenerada, 23.
Fase desordenada, 41.
Fase metaestable, 3, 62.
Fase DO_3 , 13, 23, 28, 33, 50, 55.
Fases antiferromagnéticas, 13, 53, 54.
Fases en equilibrio termodinámico, 46.
Fases ferromagnéticas, 53.
Fe–Al, 3, 5 véase Sistema —.
Funcional de energía libre, 43.
Función $L(\xi)$, 45.
Gran potencial, 46, 47, 60.
Hasaka, 57.
Intensidad difusa, 2.
Interacciones de muchos cuerpos, 5, 8.
Interacciones interatómicas, 5.
Interacciones magnéticas, 64.
Interacciones químicas y magnéticas, 11, 63.
Interacciones químicas, 11, 64.
Interdependencia de diferentes fenómenos de orden, 3.
Ising, 2.
Kanamori, 8.
Kikuchi, 2, 42.
Lin, 9.
Magnetización m_v en las subredes, 50.
Matriz hessiana, 49.
Método de Allen y Cahn, 6, 12, 29, 63.
Método de iteración natural, véase NIM.
Método de variación de cúmulos, 2, 3, 4, 6, 42, 43–50, 51, 57–59, 61, 64.
Mezclas de dos estructuras, Tabla II, 32.
Mezcla de estructuras, 27.
Minimización de la energía, 7, 19, 27, 63.
Minimización de F , 42, 43, 60.
Modelo, Sección II.1.
Modelo de Ising, 8.
Momento magnético del Fe, 5.
Monte Carlo, 2, 4.
Muchos cuerpos, 5, 64.
Multiplicador de Lagrange λ , 20, 47.
Multiplicidad λ , 33.
MVC, véase Método de variación de cúmulos.
-

- NIM, 47, 61.
 Número de configuraciones Ω , 42.
 Oki, 57, 59, 61, 62, 64.
 Orden ferromagnético, 13.
 Orden magnético, 50.
 Orden químico, 50.
 Orden antiferromagnético, 13.
 Parámetros de orden químico a largo alcance η_i , 50.
 Parámetros de orden magnético m_ν , 50.
 Parte magnética del Fe-Al 4, véase sistema —.
 Parámetros de orden, 50.
 Parámetros químicos, 52.
 Plano $T - c$, 41.
 Potencial químico efectivo, 46.
 Potencial químico, 47.
 Potenciales pares fenomenológicos, 3.
 Probabilidades configuracionales de triángulos, 45.
 Probabilidades de pares, 59.
 Probabilidades de sitios, 45.
 Probabilidades de pares de vecinos inmediatos, 45.
 Probabilidades de pares segundos vecinos, 45.
 Proceso de iteración, 48.
 Programación lineal, 7, 12, 20, 33, 63.
 Rango de concentración, 9, 33.
 Rango de estabilidad, 21.
 Red cúbica simple, 53.
 Red plana triangular, 8.
 Región de dos fases, 62, 64.
 Regiones del plano $J_1 - J_2$, 28, 29.
 Sagane, 57, 59, 61, 62, 64.
 Secuencias de estados base, 51.
 Semenovskaya, 57, 58.
 Sistema Fe-Al, 4, 57, 64.
 Sistemas cuaternarios, 2.
 Sistemas isomorfos, 3.
 Sistemas ternarios, 2, 8.
Strukturbericht, 13.
 Subcúmulos, 44.
 Subredes, 12-14.
 Sánchez, 9.
 Técnica de Allen y Cahn, véase método de —.
 Tetraedro irregular, 14, 44.
 Tetraedros, 41.
 Tipos de cúmulos, 14.
 Transición de primer orden, 52.
 Transición de segundo orden, 49.
 Transición de segundo orden, 52.
 Transición entre las fases ferromagnéticas, 52.
 Transición entre las fases paramagnéticas, 52.
 Transición magnética, 4, 53.
 Tratamiento general para estados base, Sección II.3, 27-40.
 Trece arreglos (Los), 14.
 V_n , 11.
 Valores de V_n y J_n , 27.
 Variables configuracionales básicas, 44.
 Variables Z_r , 16.
 Variación del momento magnético, 64.
 Viabilidad de las trece estructuras, 19.
 Vidrios de espín, 4.
-

ANEXOS

Se incluyen tres publicaciones ocasionadas por esta tesis:

D. A. Contreras-Solorio, F. Mejía-Lira, J. L. Morán-López, and J. M. Sánchez,
Phys. Rev. B **38**, 4955 (1988).

Modeling of phase diagrams for bcc magnetic alloys.

D. A. Contreras-Solorio, F. Mejía-Lira, J. L. Morán-López, and J. M. Sánchez,
Phys. Rev. B **38**, 11481 (1988).

Modeling of the Fe-Al phase diagram.

D. A. Contreras-Solorio, F. Mejía-Lira, J. L. Morán-López, and J. M. Sánchez,
J. Phys. (Paris) **C8**, 106 (1988).

A study of the magnetic phases of bcc binary alloys.

Modeling of phase diagrams for bcc magnetic alloys

D. A. Contreras-Solorio, F. Mejía-Lira, and J. L. Morán-López

Instituto de Física, Universidad Autónoma de San Luis Potosí,

78000 San Luis Potosí, San Luis Potosí, Mexico

J. M. Sanchez

Henry Krumb School of Mines, Columbia University, New York, New York 10027

(Received 18 December 1987)

The phase diagram of a model bcc binary alloy with one magnetic component is studied using the tetrahedron approximation of the cluster variation method. The model includes first- and second-nearest-neighbor chemical and magnetic interactions between atoms of spin $\frac{1}{2}$. The ground-state structures at zero magnetic field and their ranges of stability with regard to the interaction parameters are obtained using the method of linear inequalities introduced by Kanamori and by Allen and Cahn. Temperature-composition phase diagrams are calculated for ordering alloys with antiferromagnetic interactions.

I. INTRODUCTION

Several theoretical and experimental studies have shown that the interplay between magnetism and chemical order has pronounced effects on the equilibrium and metastable phase diagrams of binary transition metal alloys.¹ For example, it is well documented that spatial long-range order in the Ni-Pt system reduces appreciably the Curie temperature relative to that of the disordered alloys.² A similar effect has been reported in the Fe-Al system.³ Conversely, magnetism has a strong effect on the alloy spatial order. For example, it is generally agreed that the order-disorder transition observed at low temperatures in Co₃Pt is a consequence of the magnetic interactions.³ Another example is the Fe-Co system where it has been shown that the order-disorder transition is intimately linked to magnetism⁴ and, in particular, that the asymmetry with concentration in the order-disorder transition temperature is dictated by the asymmetry in the Curie temperature.⁵

In recent years, bcc alloys with one magnetic component have attracted considerable theoretical interest.^{3,6} These studies were largely motivated by the complex behavior observed in the Fe_xAl_{1-x} (Refs. 7 and 8) and in the Fe_xSi_{1-x} (Refs. 9 and 10) systems which, at low temperatures, adopt either the *DO*₃ or the *B2* structure depending on the concentration of the transition-metal component.

Owing to the complexities involved in the first-principles treatment of alloy phase equilibrium, particularly for the magnetic transition metals, theoretical studies are generally based on simple phenomenological models. Despite the intrinsic limitations of these phenomenological models, they have been very valuable in the study of general trends of magnetic and nonmagnetic systems. For example, many features related to the interplay between magnetism and spatial order can be satisfactorily modeled by considering only short-range interactions between nearest-neighbor (NN) and next-nearest-neighbor (NNN) atoms.¹⁻⁶ These simple models have been inves-

tigated extensively at finite temperatures using the Bragg-Williams approximation. Recently, higher-order approximations as well as Monte Carlo simulations have been used to study magnetic alloys with both the bcc¹¹ and the fcc^{2,12} structures.

Here we present a systematic study of the ground-state structures and of the equilibrium properties at finite temperatures for a model bcc binary alloy with one spin- $\frac{1}{2}$ magnetic component. Both NN and NNN chemical and magnetic pair interactions are included in the model. In the absence of an external magnetic field, we find 12 different ground-state configurations. The ranges of stability of the 12 ground-state configurations are obtained using a method of linear inequalities similar to that introduced originally by Kanamori¹³ and by Allen and Cahn,¹⁴ and more recently by Sanchez and de Fontaine.¹⁵ The method of linear inequalities has been used by several authors to investigate the ground states of nonmagnetic fcc (Refs. 13-15) and bcc (Ref. 16) binary alloys with pair interactions up to fifth neighbors. In Sec. II we briefly present the method used to determine the ground states and discuss the results obtained for the magnetic bcc alloys.

The temperature-composition phase diagrams for prototype magnetic alloys are calculated by means of the cluster variation method¹⁷ (CVM) using, as the basic cluster, the irregular tetrahedron formed by NN and NNN pairs. The results of the finite-temperature calculations together with a brief outline of the CVM is given in Sec. III. Concluding remarks are presented in Sec. IV.

II. GROUND STATES

Most of the ordered superstructures reported experimentally in magnetic bcc alloys can be obtained as ground states of an Ising model Hamiltonian with only NN and NNN pair interactions, the latter being essential in order to stabilize the commonly observed *DO*₃ structure. Thus, in the present model, we assume that the energy of the

system is given by

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{n=1}^2 V_n N_{AB}^{(n)} - \sum_{n=1}^2 J_n (N_{A\uparrow A\uparrow}^{(n)} + N_{A\downarrow A\downarrow}^{(n)} - 2N_{A\uparrow A\downarrow}^{(n)}), \quad (1)$$

where V_n and J_n are, respectively, the chemical and magnetic interactions between n th neighbors ($n=1,2$), and where $N_{ij}^{(n)}$ is the number of n th-neighbor pairs of species i and j . In Eq. (1), A is the magnetic component and $A\uparrow$ $A\downarrow$ represent the two allowed spin configurations. The effective chemical interactions V_n are defined in terms of the atomic interaction $V_{ij}^{(n)}$ between atomic species i and j by

$$V_n = V_{AA}^{(n)} + V_{BB}^{(n)} - 2V_{AB}^{(n)}. \quad (2)$$

Positive magnetic interactions J_n favor aligned magnetic moments between n th neighbors, whereas a positive value of the chemical interaction V_n favors n th-neighbor pairs of unlike chemical species.

The problem of characterizing the ground states consists of minimizing the energy E , which is linear in the configurational variables $N_{ij}^{(n)}$, for all possible values of the interaction parameters V_n and J_n . For a given cluster approximation, in our case the irregular tetrahedron, it can be shown that all possible states of order of the system are located inside a convex polyhedron in configurational space. The configurational polyhedron is defined by the condition that all cluster probabilities must be positive and properly normalized to unity. The dimension of configuration space is determined by the number of independent probabilities corresponding to the maximum cluster or, alternatively, by the number of all possible cluster correlation functions.¹⁸ Since the configurational polyhedron is convex, the energy for any state of order may be written as¹⁵

$$E = \sum_{k=1}^K \rho_k E_k, \quad (3)$$

where K is the total number of vertices of the polyhedron, E_k is the energy corresponding to vertex k , and ρ_k are non-negative barycentric coordinates obeying the relation

$$\sum_{k=1}^K \rho_k = 1. \quad (4)$$

In addition to Eq. (4), the barycentric coordinates ρ_k generally obey a linear constraint arising from the fixed concentration of the alloy. As seen from Eqs. (3) and (4), the vertices of the configurational polyhedron correspond to all possible ground-state superstructures.

The range of stability with respect to the interaction parameters V_n and J_n is given by an hypercone with extreme rays defined by the normals to all faces of the configurational polyhedron converging to the vertex in question.¹⁵ The hypercone forms the so-called dual of the configurational polyhedron. Finally, ground-state phase diagrams may be constructed by means of lower dimensional sections of the dual polyhedron in interaction space.

The analysis of the binary alloy with one magnetic com-

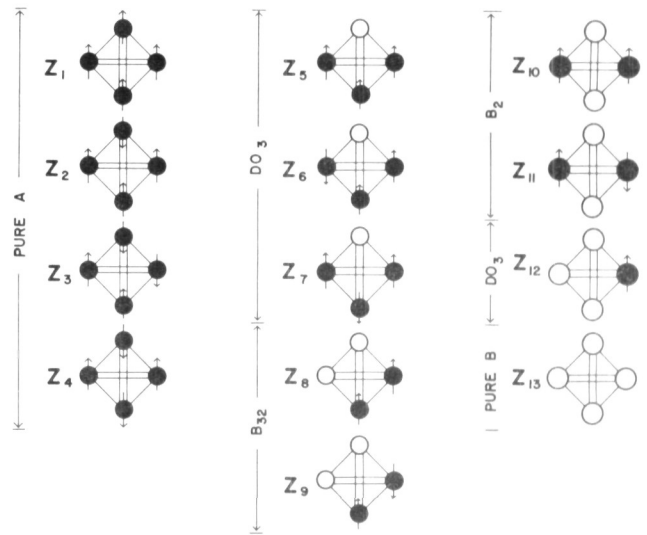


FIG. 1. The tetrahedron configurations for all possible ground states of the bcc alloy with one magnetic component.

ponent in the tetrahedron approximation gives 13 vertices of the configurational polyhedron. The tetrahedron configurations for all 13 ordered structures ($Z_m, m=1, \dots, 13$) are depicted in Fig. 1. We find that the vertex corresponding to the ferrimagnetic structure Z_2 is not stable for zero magnetic field, which reduces the total number of possible ground states to 12. The structures corresponding to the 12 ground states can be described in terms of the four interpenetrating sublattices shown in Fig. 2. For pure component A, there are three ground

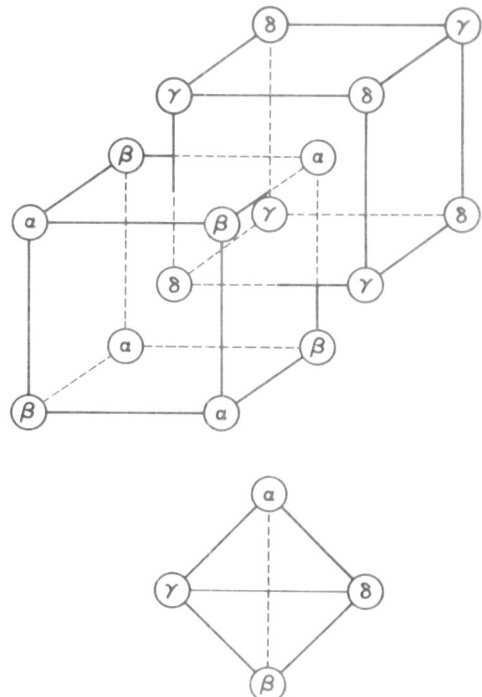


FIG. 2. The four interpenetrating sublattices in the bcc structure. Also shown is the irregular tetrahedron straddling sublattices, α , β , γ , and δ .

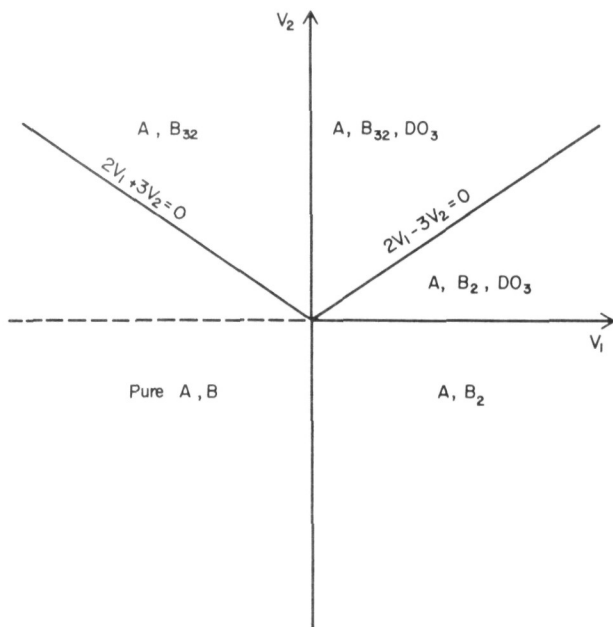


FIG. 3. Ground-state phase diagram for bcc nonmagnetic binary alloy with NN (V_1) and NNN (V_2) chemical interactions (Ref. 14).

states corresponding to the ferromagnetic phase (Z_1) and to two antiferromagnetic states with the same symmetries as the $B32$ (Z_3) and $B2$ (Z_4) ordered alloys. For stoichiometry A_3B , there are also three ground states corresponding to ferromagnetic ordering (Z_5) and to antiferromagnetic ordering (Z_6 and Z_7) on the magnetic sublattices. At stoichiometry AB there are ferro- and antiferromagnetic phases with chemical ordering that corresponds, in the paramagnetic state, to the $B32$ (Z_8 and Z_9) and $B2$ (Z_{10} and Z_{11}) structures. Finally, for alloys rich in the

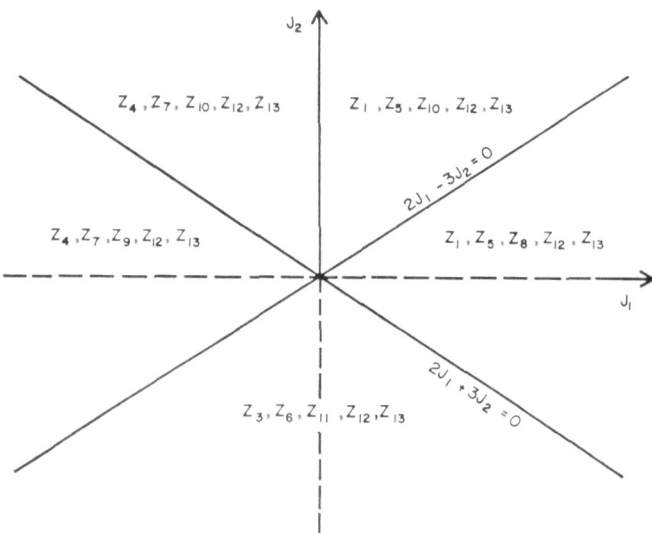


FIG. 4. Ground-state phase diagram in the NN (J_1) and NNN (J_2) magnetic interactions space for a bcc binary alloy with one magnetic component and chemical interactions $V_1 = V_2 = 0$.

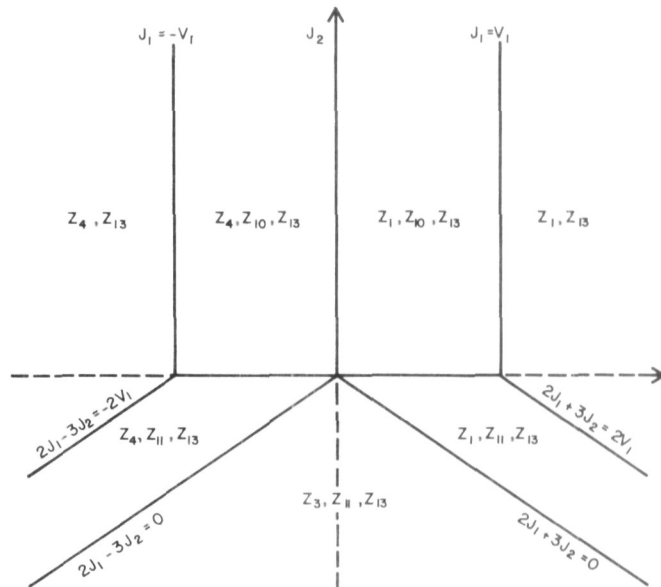


FIG. 5. Ground-state phase diagram in the NN (J_1) and NNN (J_2) magnetic interactions space for a bcc binary alloy with one magnetic component and chemical interactions given by $V_1 > 0$ and $V_2 < 0$.

nonmagnetic component B the ground state is the DO_3 structure (Z_{12}) and, for pure B , the disordered $A2$ structure (Z_{13}).

In Fig. 3, we include the ground-state phase diagram obtained by Allen and Cahn¹⁴ for nonmagnetic bcc alloys with chemical NN and NNN pair interactions V_1 and V_2 ,

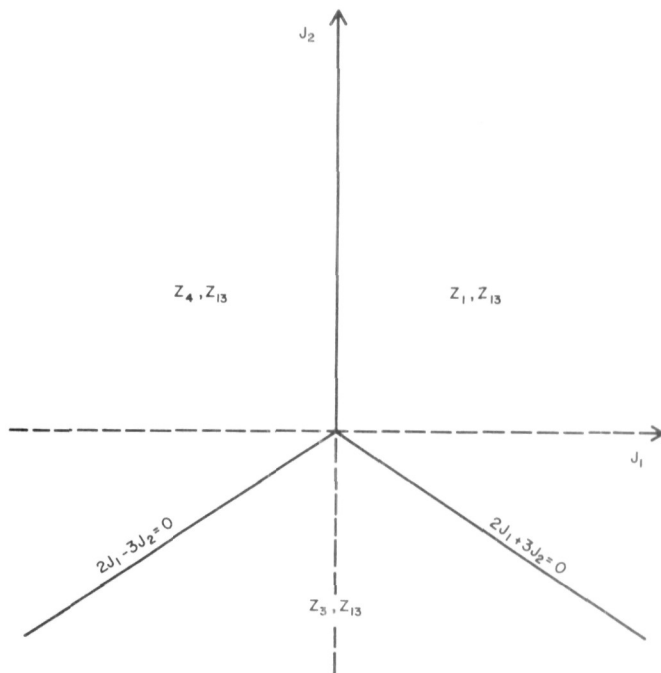


FIG. 6. Ground-state phase diagram in the NN (J_1) and NNN (J_2) magnetic interactions space for a bcc binary alloy with one magnetic component and chemical interactions given by $V_1 < 0$ and $2V_1 + 3V_2 < 0$.

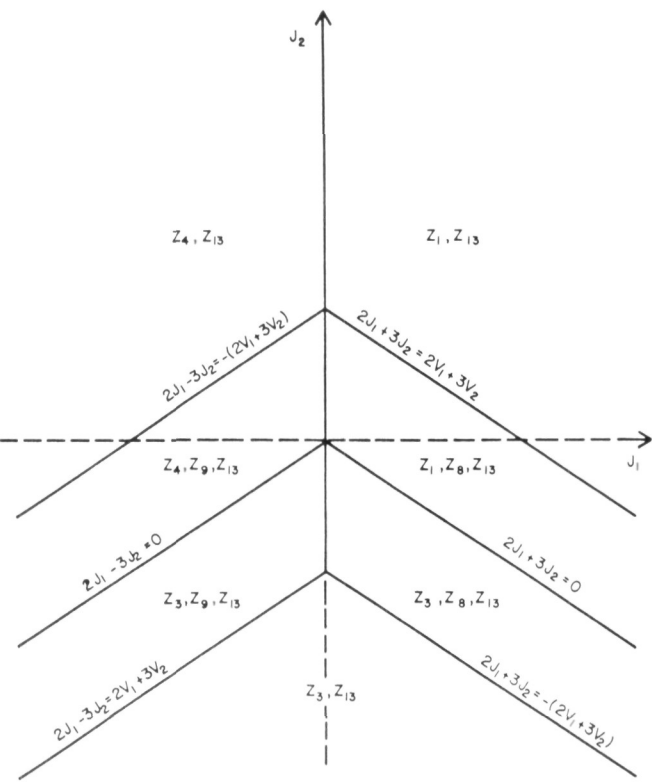


FIG. 7. Ground-state phase diagram in the NN (J_1) and NNN (J_2) magnetic interactions space for a bcc binary alloy with one magnetic component and chemical interactions given by $V_1 < 0$ and $2V_1 + 3V_2 > 0$.

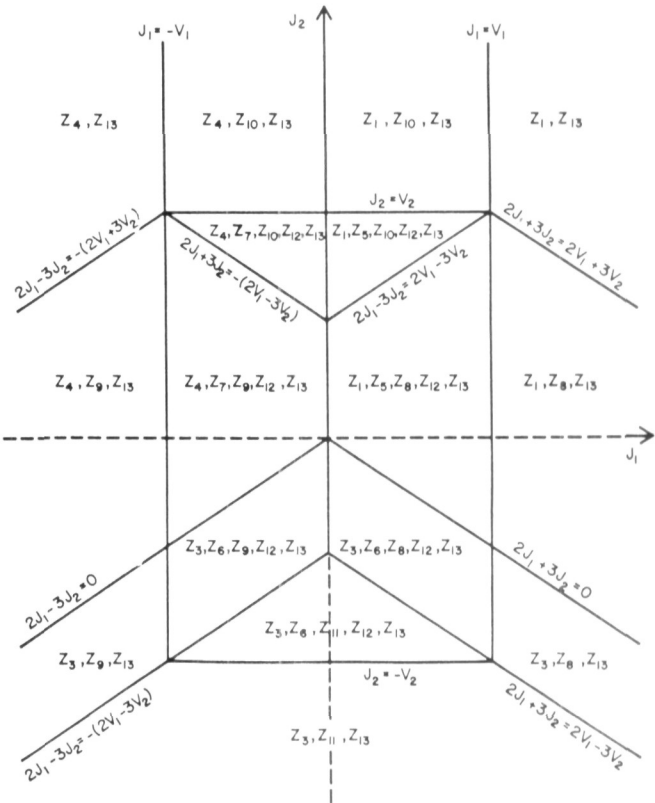


FIG. 8. Ground-state phase diagram in the NN (J_1) and NNN (J_2) magnetic interactions space for a bcc binary alloy with one magnetic component and chemical interactions given by $V_1 > 0$ and $2V_1 - 3V_2 < 0$.

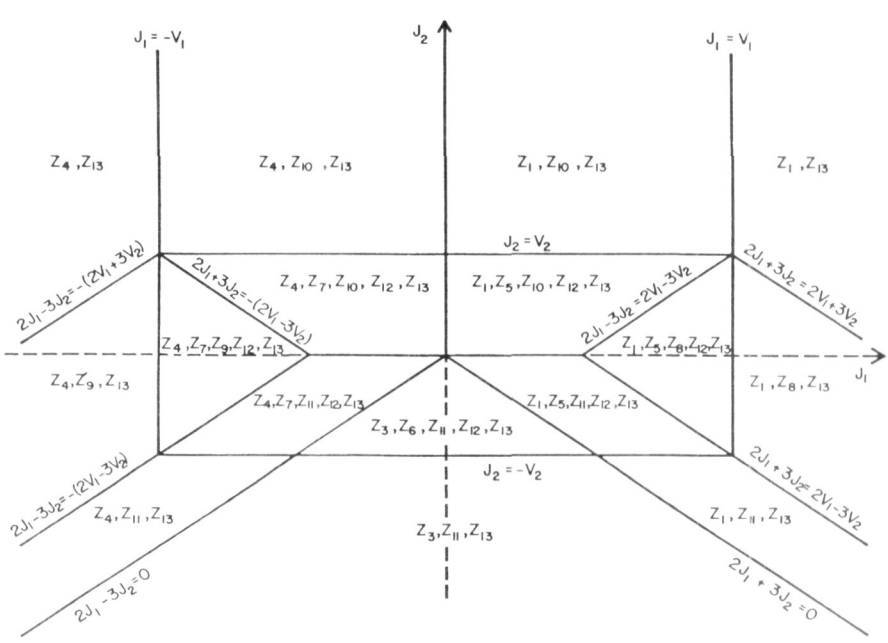


FIG. 9. Ground-state phase diagram in the NN (J_1) and NNN (J_2) magnetic interactions space for a bcc binary alloy with one magnetic component and chemical interactions given by $V_2 > 0$ and $2V_1 - 3V_2 > 0$.

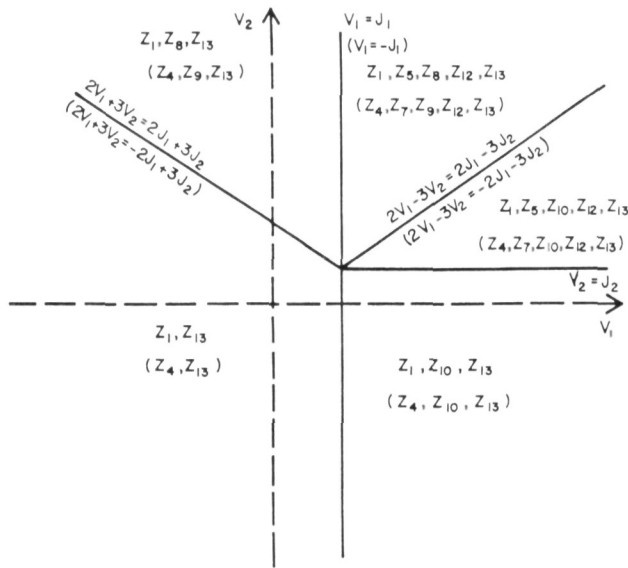


FIG. 10. Ground-state phase diagram in the NN (V_1) and NNN (V_2) chemical interactions space for a bcc binary alloy with one magnetic component and magnetic interactions given by $J_1 > 0$ and $J_2 > 0$. The ground-state structures shown in parentheses are for magnetic interactions obeying $J_1 < 0$ and $J_2 > 0$.

respectively. A similar phase diagram for a system with only magnetic interactions (for zero magnetic field) is shown in Fig. 4. As can be seen in Fig. 3, there are five distinct regions for different values of V_1 and V_2 : (i) $V_1 > 0$, $V_2 < 0$; (ii) $V_1 < 0$, $2V_1 + 3V_2 < 0$; (iii) $V_1 < 0$, $2V_1 + 3V_2 > 0$; (iv) $V_1 > 0$, $2V_1 - 3V_2 < 0$; and (v) $V_2 > 0$, $2V_1 - 3V_2 > 0$. The ground-state phase diagrams

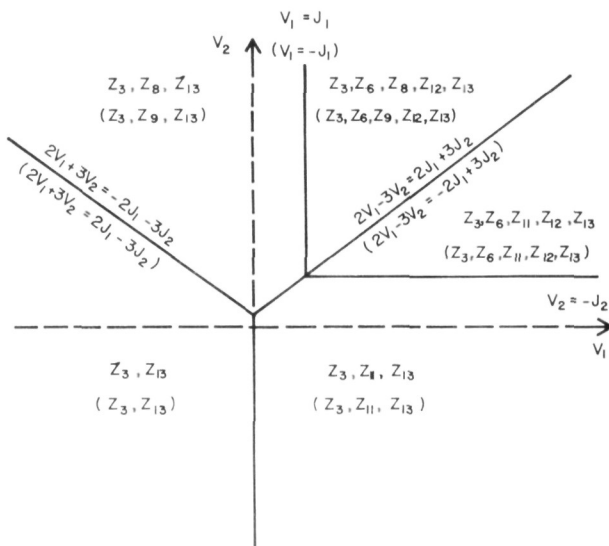


FIG. 11. Ground-state phase diagram in the NN (V_1) and NNN (V_2) chemical interactions space for a bcc binary alloy with one magnetic component and magnetic interactions given by $J_1 > 0$ and $2J_1 + 3J_2 < 0$. The ground-state structures shown in parentheses are for magnetic interactions obeying $J_1 < 0$ and $2J_1 - 3J_2 > 0$.

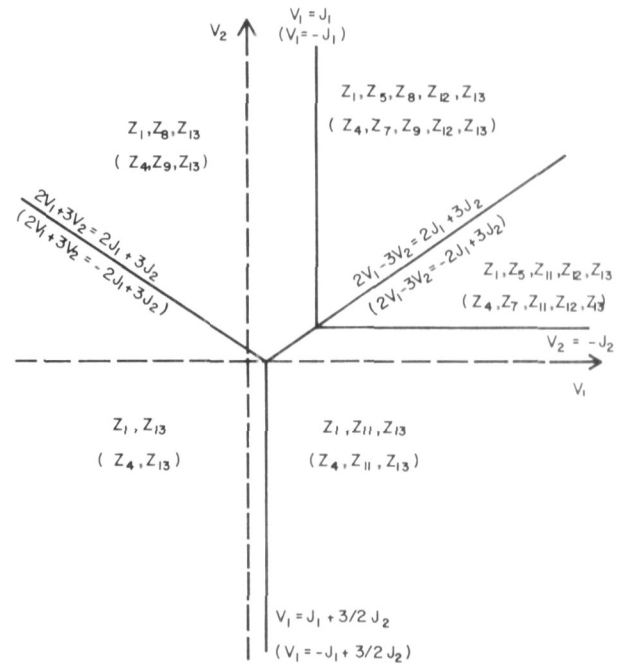


FIG. 12. Ground-state phase diagram in the NN (V_1) and NNN (V_2) chemical interactions space for a bcc binary alloy with one magnetic component and magnetic interactions given by $J_2 < 0$ and $2J_1 + 3J_2 > 0$. The ground-state structures shown in parentheses are for magnetic interactions obeying $J_2 < 0$ and $2J_1 - 3J_2 < 0$.

corresponding to regions (i) to (v) are, respectively, shown in Figs. 5 to 9. These diagrams depict the range of magnetic interactions, J_1 and J_2 , for which a set of ordered phases Z_m (see Fig. 1) are the ground states for alloys with compositions ranging from pure A to B . The ground-state phase diagrams in terms of the chemical interactions V_1 and V_2 are shown in Fig. 10 for $J_1 > 0$, $J_2 > 0$ ($J_1 < 0$, $J_2 > 0$); in Fig. 11 for $J_1 > 0$, $2J_1 + 3J_2 < 0$ ($J_1 < 0$, $2J_1 - 3J_2 > 0$); and in Fig. 12 for $J_2 < 0$, $2J_1 + 3J_2 > 0$ ($J_2 < 0$, $2J_1 - 3J_2 > 0$).

III. FINITE-TEMPERATURE CALCULATIONS

In this section we describe the calculations of the temperature-composition phase diagrams for prototype magnetic alloys with positive NN chemical interactions ($V_1 > 0$), and NNN chemical interactions $V_2 = 0.5V_1$. We investigate two cases characterized by antiferromagnetic exchanges J_1 (NN) and J_2 (NNN) given by (i) $J_1 = -0.125V_1$, $J_2 = -0.1V_1$ and (ii) $J_1 = -0.125V_1$, $J_2 = -0.05V_1$. The set of interactions used in both cases correspond to the ground-state diagram shown in Fig. 9: For case (i), the ground states are Z_3 , Z_6 , Z_{11} , Z_{12} , and Z_{13} whereas for case (ii) the set of ground states are given by the structures Z_4 , Z_7 , Z_{12} , and Z_{13} .

The free energy of the magnetic alloy as a function of temperature and composition is calculated using the tetrahedron approximation of Kikuchi's CVM. The basic configurational variables in this approximation are the probabilities z_{ijkl} of finding an irregular tetrahedron, con-

necting sublattices α , β , γ , and δ shown in Fig. 2, respectively occupied by atomic species i , j , k , and l . In the present case of a binary alloy with one magnetic component, the indices i , j , k , and l can take three values corresponding to atoms $A\uparrow$, $A\downarrow$, and B . The relevant subcluster probabilities, obtained trivially from the z_{ijkl} , are

$$S = -Nk \left\{ 6 \sum_{ijkl} L(z_{ijkl}) - 3 \sum_{ijk} [L(t_{ijk}^{\alpha\beta}) + L(t_{ijk}^{\alpha\delta}) + L(t_{ijk}^{\gamma\delta}) + L(t_{ijk}^{\beta\delta})] \right. \\ \left. + \frac{3}{2} \sum_{ij} [L(u_{ij}^{\alpha\beta} + L(u_{ij}^{\gamma\delta})) + \sum_{ij} [L(y_{ij}^{\alpha\gamma}) + L(y_{ij}^{\alpha\delta}) + L(y_{ij}^{\beta\gamma}) + L(y_{ij}^{\beta\delta})] - \frac{1}{4} \sum_i [L(x_i^{\alpha}) + L(x_i^{\beta}) + L(x_i^{\gamma}) + L(x_i^{\delta})] \right\} \quad (5)$$

with k Boltzmann's constant, N the total number of points in the lattice, and where $L(x) = x \ln(x)$.

The number of pairs $N_{ij}^{(n)}$ required to compute the configurational energy [see Eq. (1)] are given by

$$N_{ij}^{(1)} = N(y_{ij}^{\alpha\gamma} + y_{ij}^{\alpha\delta} + y_{ij}^{\beta\gamma} + y_{ij}^{\beta\delta}), \quad (6a)$$

$$N_{ij}^{(2)} = \frac{3}{2} N(u_{ij}^{\alpha\beta} + u_{ij}^{\gamma\delta}). \quad (6b)$$

The free energy for a general ordered structure as a function of the variational tetrahedron probabilities z_{ijkl} follows directly from Eqs. (1), (5), (6a), and (6b), and from the fact that the subcluster probabilities appearing explicitly in the free energy are given by partial traces, or sums, of the tetrahedron variables. The final minimization step, required to calculate the equilibrium free energy and probability distribution z_{ijkl} is usually carried out at constant chemical potential and magnetic field; the latter will be taken equal to zero in all our calculations. Different minimization algorithms as well as convenient procedures to construct the phase diagram have been discussed extensively in the literature. In order to solve the minimization equations we have used a successive iterations scheme introduced by Kikuchi.¹⁷ Critical lines in the equilibrium phase diagram were obtained by determining the vanishing of the smallest eigenvalue of the 80×80 matrix of second derivatives of the free energy. The dimension of the second derivatives matrix is given by the number of linearly independent tetrahedron variables $z_{ijkl}(3^4 - 1)$. First-order transition lines in the temperature-chemical potential space were obtained from the equality of the grand potentials for different phases. In general, these transitions occur between phases of either the same or different symmetry but having different concentrations.

In the tetrahedron approximation used here, all minima of the configurational free energy can be fully characterized using four sublattice magnetizations (m_v), the average concentration of the nonmagnetic component (x_B), and three chemical long-range order parameters (η_n) defined, respectively, by

$$m_v = x_{A\uparrow}^v - x_{A\downarrow}^v \quad (v = \alpha, \beta, \gamma, \delta), \quad (7a)$$

$$x_B = (x_B^{\alpha} + x_B^{\beta} + x_B^{\gamma} + x_B^{\delta})/4, \quad (7b)$$

$$\eta_1 = (x_B^{\alpha} + x_B^{\beta} - x_B^{\gamma} - x_B^{\delta})/2, \quad (7c)$$

$$\eta_2 = (x_B^{\alpha} + x_B^{\gamma} - x_B^{\beta} - x_B^{\delta})/2, \quad (7d)$$

$$\eta_3 = (x_B^{\alpha} + x_B^{\delta} - x_B^{\beta} - x_B^{\gamma})/2. \quad (7e)$$

the single-site probability (x_i^v), the NN ($y_{ij}^{vv'}$) and NNN ($u_{ijk}^{vv'v''}$) pair probabilities, and the triangle probability $t_{ijk}^{vv'v''}$, where i , j , and k refer to atomic species and where v , v' , and v'' refer to the four sublattices α , β , γ , and δ .

The configurational entropy for a general ordered state is given by

In the paramagnetic state ($m_v = 0$, for $v = \alpha, \beta$, and δ), the different types of chemical ordering are given by (i) $\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = 0$ for $A2$ structure; (ii) $\eta_1 \neq 0$, $\eta_2 = \eta_3 = 0$ for the $B2$ structure; (iii) $\eta_2 \neq 0$, $\eta_1 = \eta_3 = 0$ for $B32$ structure; and (iv) $\eta_1 \neq 0$, $\eta_2 = \eta_3 \neq 0$ for the DO_3 structure. In what follows we will use the notation $A2$, $B2$, $B32$, and DO_3 to indicate chemical order corresponding to cases (i), (ii), (iii), and (iv) above, irrespective of the magnetic ordering. We note that, in general, the magnetic ordered phases will have lower symmetry than suggested by our simplified notation. The magnetic order itself will be characterized by indicating the sublattices magnetization m_v .

The calculated phase diagrams—using $V_1 > 0$, $V_2 = 0.5V_1$, and $J_1 = -0.125V_1$ —are shown in Fig. 13 for the case of $J_2/J_1 = 0.8$ and in Fig. 14 for the case of $J_2/J_1 = 0.4$. We see from Figs. 13 and 14 that the transition between the paramagnetic phases $A2(\text{PM})$ to $B2(\text{PM})$ is of second order for all temperatures and concentrations, whereas the $A2(\text{PM})$ to $DO_3(\text{PM})$ ordering transition occurring at low temperatures is of first order. We see that for both cases shown in Figs. 13 and 14, the transition from $B2(\text{PM})$ to $DO_3(\text{PM})$ is of first order over a small temperature and composition range becoming second order, at a tricritical point, towards the center of the phase diagram. Another feature common to the phase diagrams of Figs. 13 and 14 is the temperature at which

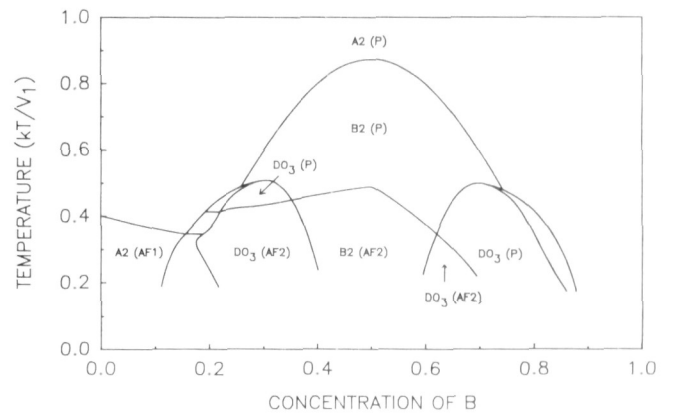


FIG. 13. Temperature-composition phase diagram for a bcc alloy with one magnetic component, calculated using the tetrahedron approximation of the cluster variation method. The pair interactions are $V_1 > 0$, $V_2 = 0.5V_1$, $J_1 = -0.125V_1$, and $J_2/J_1 = 0.8$.

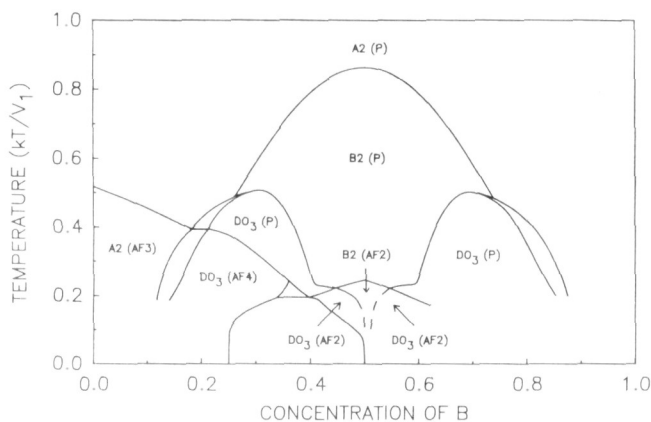


FIG. 14. Temperature-composition phase diagram for a bcc alloy with one magnetic component, calculated using the tetrahedron approximation of the cluster variation method. The pair interactions are $V_1 > 0$, $V_2 = 0.5V_1$, $J_1 = -0.125V_1$, and $J_2/J_1 = 0.4$.

the magnetic transition takes place in the stoichiometric B2 phase ($x_B = 0.5$): in both cases, the transition temperature correlates closely to that of a simple cubic lattice with magnetic interactions given by J_2 .

The equilibrium antiferromagnetic phases for the case $J_2/J_1 = 0.8$, shown in Fig. 13, are A2(AF1) with $m_\alpha = m_\delta = -m_\beta = -m_\gamma \neq 0$; DO_3 (AF2) with $m_\alpha = m_\beta = 0$ and $m_\gamma = -m_\delta \neq 0$; and B2(AF2) with $m_\alpha = m_\beta = 0$ and $m_\gamma = -m_\delta \neq 0$. We note that all transitions between antiferromagnetic phases are of second order. This is also the case for transitions between para- and antiferromagnetic phases, except for the A2(PM) and A2(AF1) to DO_3 (AF2) transitions which entail simultaneous changes in chemical and magnetic ordering.

A different set of antiferromagnetic phases is seen in Fig. 14 for the case of $J_2/J_1 = 0.4$: A2(AF3) with $m_\alpha = m_\beta = -m_\gamma = -m_\delta \neq 0$; DO_3 (AF4) with $m_\alpha = 0$, $m_\beta < 0$, and $m_\gamma = m_\delta > 0$; DO_3 (AF2) with $m_\alpha = m_\beta = 0$ and $m_\gamma = -m_\delta \neq 0$; and B2(AF2) with $m_\alpha = m_\beta = 0$ and $m_\gamma = -m_\delta \neq 0$. Unlike the case of Fig. 13, we see that the chemically ordered DO_3 phase now exists with two different antiferromagnetic structures, referred to above and in Fig. 14 as AF2 and AF4. The DO_3 (AF4) phase is one of the ground states listed in Fig. 1 (Z_7) and, for concentrations of the nonmagnetic component B near 0.25, it is favored by the configurational energy. For higher concentrations of B, the equilibrium phase is DO_3 (AF2) which mediates the transition from the DO_3 (AF4) structure to the B2(AF2) ground state (Z_{11}). Since the magnetic structures of the DO_3 (AF2) and B2(AF2) are the same, the transition can be of second order as indicated in Fig. 14. We note, however, that the portion of these tran-

sitions which are shown by broken lines in Fig. 14 are uncertain due to numerical difficulties encountered in the computation of eigenvalues in this temperature and composition range.

IV. CONCLUSIONS

The stability of ordered superstructures for bcc binary alloys with one magnetic component was investigated for a simple pairwise model with NN and NNN chemical and magnetic interactions. The energy minimization at $T = 0$ K was carried out using the method of linear inequalities from which all ordered ground states were obtained: for zero magnetic field, the analysis reveals 12 possible ground states displaying chemical, ferro- and antiferromagnetic ordering. Despite the simplicity of the interaction Hamiltonian, we find that the most commonly observed ordered structures in real magnetic alloys are represented among the ground states of the model. Furthermore, depending on the sign and relative strength of the chemical and magnetic pair energies, a large number of distinct sets of ground states are possible.

The equilibrium states, free energies, and relative stability at finite temperatures were investigated using the tetrahedron approximation of the CVM. We studied two alloys that, in the paramagnetic state, order in the B2(PM) and DO_3 (PM) structures. The antiferromagnetic interactions J_1 and J_2 were chosen so as to stabilize the same (Fig. 13) and different (Fig. 14) magnetic structures in the chemically ordered phases. For the case, $J_2/J_1 = 0.4$ (Fig. 14), the chemically ordered phase of the DO_3 type exists with two different antiferromagnetic structures: DO_3 (AF2) and DO_3 (AF4) having zero and finite total magnetizations, respectively. General symmetry considerations show that a phase transition between these two phases must be of first order, as shown in the low temperature region of Fig. 14, and therefore these phases can coexist over a range of average concentrations x_B .

ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially funded by the National Science Foundation under Grants No. DMR-85-10594 and No. INT-84-09776 and by the Dirección General de Investigación Científica and Superación Académica de la Secretaría de Educación Pública (Mexico) under Grants No. C-86-01-0284 and No. C-86-01-0294. One of us (D.A.C.S.) wishes to acknowledge support from the Consejo del Sistema Nacional de Educación Tecnológica de la Secretaría de Educación Pública and from Fondo de Ayuda a la Investigación, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Mexico, under Grant No. C87-FAI-10.

¹M. C. Cadeville and J. L. Morán-López, Phys. Rep. **153**, 331 (1987).

²C. E. Dahmani, M. C. Cadeville, J. M. Sanchez, and J. L. Morán-López, Phys. Rev. Lett. **55**, 1208 (1985).

³G. Inden, in *Alloy Phase Diagrams*, edited by L. H. Bennett,

T. B. Massalski, and B. C. Giessen (North-Holland, New York, 1983), p. 175.

⁴F. J. Martinez-Herrera, F. Mejia-Lira, F. Aguilera-Granja, and J. L. Morán-López, Phys. Rev. B **31**, 1686 (1985).

⁵R. Hawkins and J. M. Sanchez, J. Phys. F **18**, 767 (1988).

- ⁶C. R. Houska, *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 95 (1963); D. A. Lavis and W. M. Fairbairn, *Philos. Mag.* **13**, 477 (1966); H. Sagane and K. Oki, *Trans. Jpn. Inst. Met.* **21**, 811 (1980).
- ⁷P. R. Swann, W. R. Duff, and R. M. Fisher, *Metall. Trans.* **3**, 409 (1972).
- ⁸W. Koster and T. Godecke, *Z. Metallkd.* **71**, 765 (1980).
- ⁹J. Büth and G. Inden, *Acta Metall.* **30**, 213 (1982).
- ¹⁰G. Inden and W. Pitsch, *Z. Metallkd.* **63**, 253 (1972).
- ¹¹B. Dünweg and K. Binder, *Phys. Rev. B* **36**, 6935 (1987).
- ¹²J. M. Sanchez and C. H. Lin, *Phys. Rev. B* **30**, 1448 (1984).
- ¹³J. Kanamori, *Prog. Theor. Phys.* **35**, 16 (1966).
- ¹⁴S. M. Allen and J. W. Cahn, *Acta Metall.* **20**, 423 (1972).
- ¹⁵J. M. Sanchez and D. de Fontaine, in *Structure and Bonding in Crystals*, edited by M. O'Keeffe and A. Navrotsky (Academic, New York, 1981), Vol. II, p. 117.
- ¹⁶A. Finel and F. Ducastelle, in *Phase Transformations in Solids*, edited by T. Tsakalakos (North-Holland, Amsterdam, 1984), p. 293.
- ¹⁷R. Kikuch, *Phys. Rev.* **81**, 988 (1951); *J. Chem. Phys.* **66**, 3352 (1977).
- ¹⁸J. M. Sanchez, D. Gratias, and F. Ducastelle, *Physica A* **128**, 334 (1984).

Modeling of the Fe-Al phase diagram

D. A. Contreras-Solorio, F. Mejía-Lira, and J. L. Morán-López

Instituto de Física, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, 78000 San Luis Potosí, S.L.P., Mexico

J. M. Sanchez

Henry Krumb School of Mines, Columbia University, New York, New York 10027

(Received 27 June 1988)

The thermodynamic models used to describe the Fe-Al phase diagram are studied in detail. We calculate the phase diagram of Fe-Al within the Bragg-Williams approximation and the tetrahedron approximation of the cluster-variation method, including nearest- and next-nearest-neighbor chemical and magnetic interactions. In contrast to previous calculations performed within the Bragg-Williams approximation, we find that the model does not reproduce the experimentally observed two-phase equilibrium region between a disordered Fe-Al solid solution and a paramagnetic $B2$ ordered phase. Within the model, the previously reported two-phase coexistence corresponds to metastable equilibrium. The equilibrium phase in that region of the phase diagram is a ferromagnetic $B2$ phase.

I. INTRODUCTION

The Fe-Al system is widely regarded, for both experimental and theoretical purposes, as the prototype binary magnetic alloy based on a bcc structure. Consequently, Fe-Al has been the subject of several experimental and theoretical investigations. The experimental work^{1,2} has revealed a complex phase diagram topology with phases of different symmetry ($A2$, $B2$, and DO_3) appearing in both the paramagnetic and ferromagnetic states. Furthermore, the existing experimental evidence³ indicates a complex low-temperature magnetic behavior near 30 at. % Al. In this region, as the temperature is lowered, the alloy transforms from a paramagnetic to a ferromagnetic phase, reverts to a paramagnetic phase and, finally, it transforms into a spin glass phase.

Much of the theoretical work to date has been aimed at reproducing the Fe-rich portion of the equilibrium phase diagram. These studies are generally based on Bragg-Williams (BW) treatments⁴⁻⁶ of the free energy, with the exception of the work of Golosov *et al.*⁷ who applied the cluster variation method (CVM). These authors, however, neglected magnetism in their CVM modelling of the Fe-Al system. General studies of bcc magnetic alloys with one magnetic component, although not specifically aimed at reproducing the Fe-Al phase diagram, have also been carried out.^{8,9} Dünweg and Binder⁸ performed a comparative study for model bcc alloys with one magnetic component using Monte Carlo (MC) simulations, the CVM and the BW approximation. These authors found that, whereas the MC and CVM approximations are in close agreement with each other, the phase diagram predicted by the BW approximation was significantly different. In view of such results, we reexamine here the thermodynamic models used to describe the Fe-Al system. The set of interaction parameters used to reproduce the Fe-Al phase diagram by previous authors in the BW approximation are used with the tetrahedron approxima-

tion of the CVM. The more reliable configurational entropy provided by the CVM should give an exacting test of the interactions proposed in the past. As discussed below, we focus also on qualitative differences between the CVM and BW approximation.

Several well-documented features of the Fe-Al phase diagram have been discussed extensively in the literature.^{1,2,4-6} In particular there is evidence^{1,2} of a two-phase region where a disordered Fe-Al solid solution coexists with a paramagnetic ordered phase with the $B2$ structure. This two-phase region joins with a line of second-order transitions between the paramagnetic bcc solid solution and the paramagnetic $B2$ phase in a characteristic tricritical point. The implications of the tricritical point for the possible decomposition modes of Fe-rich Fe-Al alloys have been discussed in detail by Allen and Cahn.^{10,11} To the authors best knowledge, there are, at present, three calculations that appear to reproduce this two-phase region: a BW calculation by Sagane and Oki⁴ involving first- and second-neighbor magnetic interactions; a calculation involving up to third-neighbor chemical interactions for a nonmagnetic alloy by Hasaka⁵; and a calculation by Semenovskaya⁶ that includes chemical and magnetic interactions for a spin 1 model. All these calculations were carried out in the mean-field approximation, although the model developed by Semenovskaya does not treat the chemical and magnetic entropy in the same footing.

As pointed out by Allen and Cahn,¹¹ magnetic interactions are not needed in order to reproduce a tricritical point, a fact that was confirmed by Hasaka's computation⁵ in the BW approximation. Different results are found by Sagane and Oki⁴ and by Semenovskaya,⁶ who indicate that the two-phase region is between a ferromagnetic disordered phase and the paramagnetic $B2$ phase, ending at an apparent bicritical point. A motivation for the present work was the fact that several CVM calculations performed by the authors, using a wide range of

first- and second-neighbor chemical and magnetic interactions, failed to reproduce the two-phase region between the bcc disordered ferromagnetic solid solution, $A2(F)$, and the paramagnetic ordered phase, $B2(P)$ reported by Sagane and Oki⁴ and by Semenovskaya.⁶ We found that the two-phase region between $A2(F)$ and $B2(P)$ corresponds to *metastable equilibrium*. In fact, the equilibrium phase predicted by the model in that region of the phase diagram is a ferromagnetic $B2$, $B2(F)$, which develops via a second-order transition. A characteristic feature of this metastable two-phase region is that it ends, with zero width, at a tetracritical point resulting from the intersection of four critical lines: the Curie temperatures of the disordered ($A2$) and ordered ($B2$) structures with the critical lines of order-disorder transitions between the $A2$ and the $B2$ phases. We point out that, except for the work of Hasaka⁵ that does not include magnetic interactions, the phase diagrams calculated by Sagane and Oki⁴ and by Semenovskaya⁶ display similar two-phase regions between $A2(F)$ and $B2(P)$. Guided by our findings with the CVM calculations, we recalculated the phase diagram with the same interaction parameters used by Sagane and Oki⁴ in both the BW and the CVM approximations. We found that the two-phase region seen in the BW and in the CVM calculations is metastable.

The rest of this paper is organized as follows: In the next section we discuss briefly the CVM and BW models. The results are presented in Sec. III and concluding remarks are given in Sec. IV.

II. MODEL

In the present thermodynamic model we assume that the energy of the system with N lattice points is given by

$$E = \frac{N}{2} \sum_{n=1}^2 \omega_n [V_n (y_{AA}^{(n)} + y_{BB}^{(n)} - 2y_{AB}^{(n)}) - J_n (y_{A_{\uparrow}A_{\downarrow}}^{(n)} + y_{A_{\downarrow}A_{\uparrow}}^{(n)} - 2y_{A_{\uparrow}A_{\downarrow}}^{(n)})], \quad (1)$$

where ω_n , V_n , and J_n are, respectively, the coordination number, the chemical interaction, and the magnetic interaction for n th neighbors ($n=1,2$), and where $y_{ij}^{(n)}$ stands for the probability of finding a n th-neighbor pair of species i and j . In Eq. (1), A is the magnetic component and A_{\uparrow} and A_{\downarrow} represent the two allowed spin configurations. The effective chemical interactions V_n are given in terms of the atomic interaction $V_{ij}^{(n)}$ between atomic species i and j by $V_n = (V_{AA}^{(n)} + V_{BB}^{(n)} - 2V_{AB}^{(n)})/4$.

Positive values of the effective chemical interactions favor pairs of unlike chemical species (ordering), whereas positive magnetic interactions favor alignment of magnetic moments (ferromagnetism). The ground state or $T=0$

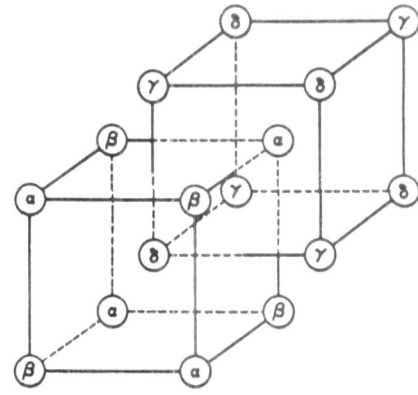


FIG. 1. The four interpenetrating sublattices in the bcc structure.

K structures for the configurational Hamiltonian of Eq. (1) have recently been determined by the authors⁹ for all possible values of nearest (NN) and next-nearest neighbors (NNN) chemical and magnetic interactions. In the present work we calculate the equilibrium phase diagram for the set of parameters used by Sagane and Oki⁴ to fit the Fe-Al system. In units of the NN chemical interaction ($V_1 > 0$) these are $V_2 = 0.5V_1$, $J_1 = 0.715V_1$, and $J_2 = -0.25V_1$. For these interaction energies, the chemical ordering at $T=0$ K is DO_3 for concentrations of the nonmagnetic component $x_B = 0.25$ and $x_B = 0.75$, and $B2$ for $x_B = 0.5$. The magnetic structures of the ground states are ferromagnetic for pure A (bcc) and for DO_3 at $x_B = 0.25$, and antiferromagnetic for the $B2$ phase and the DO_3 at $x_B = 0.75$. The antiferromagnetic ordering is due to the sign of the NNN exchange interaction and to the fact that, at $T=0$ K, there are no NN magnetic species in either the $B2$ or the DO_3 ($x_B = 0.75$) phases.

The free energy of the magnetic alloy as a function of temperature and composition was calculated using both the BW and tetrahedron approximation of Kikuchi's¹² CVM. The basic configurational variables in this approximation are the probabilities z_{ijkl} of finding an irregular tetrahedron, connecting sublattices α , β , γ , and δ (see Fig. 1), occupied, respectively, by atomic species i , j , k , and l . In the present case of a binary alloy with one magnetic component, the indices i , j , k , and l can take three values corresponding to atoms A_{\uparrow} , A_{\downarrow} , and B . The relevant subcluster probabilities, obtained trivially from the z_{ijkl} , are the single site probability (x_i^v), the NN ($y_{ij}^{vv'}$) and NNN ($u_{ijk}^{vv'v''}$) pair probabilities, and the triangle probability $t_{ijk}^{vv'v''}$, where roman and greek indices refer to atomic species and sublattices, respectively.

The configurational entropy for a general ordered state is given by

$$S = -Nk \left\{ 6 \sum_{ijkl} L(z_{ijkl}) - 3 \sum_{ijk} [L(t_{ijk}^{\alpha\gamma\beta}) + L(t_{ijk}^{\alpha\delta\beta}) + L(t_{ijk}^{\gamma\alpha\delta}) + L(t_{ijk}^{\gamma\delta\alpha})] + \frac{3}{2} \sum_{ij} [L(u_{ij}^{\alpha\beta}) + L(u_{ij}^{\gamma\delta})] + \sum_{ij} [L(y_{ij}^{\alpha\gamma}) + L(y_{ij}^{\alpha\delta}) + L(y_{ij}^{\beta\gamma}) + L(y_{ij}^{\beta\delta})] - \frac{1}{4} \sum_i [L(x_i^{\alpha}) + L(x_i^{\beta}) + L(x_i^{\gamma}) + L(x_i^{\delta})] \right\} \quad (2)$$

with k Boltzmann constant, N the total number of points in the lattice and where $L(x) = x \ln(x)$.

The pair probabilities $y_{ij}^{(n)}$ in the configurational energy [see Eq. (1)] are given by

$$y_{ij}^{(1)} = (y_{ij}^{\alpha\gamma} + y_{ij}^{\alpha\delta} + y_{ij}^{\beta\gamma} + y_{ij}^{\beta\delta})/4, \quad (3a)$$

$$y_{ij}^{(2)} = (u_{ij}^{\alpha\beta} + u_{ij}^{\gamma\delta})/2. \quad (3b)$$

Combining Eqs. (1) and (2), we obtain the CVM free energy for a general ordered structure which must be minimized with respect to the tetrahedron probabilities. Different minimization algorithms as well as convenient procedures to construct the phase diagram have been discussed extensively in the literature. In order to solve the minimization equations we have used a successive iterations scheme introduced by Kukuchi. Critical lines in the equilibrium phase diagram were obtained by determining the vanishing of the smallest eigenvalue of the 80×80 matrix of second derivatives of the free energy, the dimension of which is given by the number of linearly independent tetrahedron variables z_{ijkl} ($3^4 - 1$). First-order transition lines in the temperature-chemical potential space were obtained from the equality of the grand potentials for different phases.

The free energy function takes a simpler form in the BW approximation. In this case, the configurational entropy is given by

$$S = -Nk \sum_{\nu} \sum_i x_i^{\nu} \ln x_i^{\nu}, \quad (4)$$

where the sums are the four sublattices ν and the three species i . Furthermore, the pair probabilities in Eq. (1) are now approximated by

$$y_{ij}^{(1)} = (x_i^{\alpha} x_j^{\gamma} + x_i^{\alpha} x_j^{\delta} + x_i^{\beta} x_j^{\gamma} + x_i^{\beta} x_j^{\delta})/4, \quad (5a)$$

$$y_{ij}^{(2)} = (x_i^{\alpha} x_j^{\beta} + x_i^{\gamma} x_j^{\delta})/2. \quad (5b)$$

The free energy function is obtained from Eqs. (1), (4), and (5), and the minimization is carried out with respect to the probabilities x_i^{ν} at a constant value of the chemical potential. First- and higher-order transition lines were obtained following the same procedure used in the CVM calculations.

The different spatially and magnetically ordered phases described by the present model can be fully characterized using four sublattice magnetizations (m_{ν}), the average concentration of the nonmagnetic component (x_B), and three chemical long-range order parameters (η_n) defined, respectively, by

$$m_{\nu} = x_{A_1}^{\nu} - x_{A_2}^{\nu} \quad (\nu = \alpha, \beta, \gamma, \delta), \quad (6a)$$

$$x_B = (x_B^{\alpha} + x_B^{\beta} + x_B^{\gamma} + x_B^{\delta})/4, \quad (6b)$$

$$\eta_1 = (x_B^{\alpha} + x_B^{\beta} - x_B^{\gamma} - x_B^{\delta})/2, \quad (6c)$$

$$\eta_2 = (x_B^{\alpha} + x_B^{\gamma} - x_B^{\beta} - x_B^{\delta})/2, \quad (6d)$$

$$\eta_3 = (x_B^{\alpha} + x_B^{\delta} - x_B^{\beta} - x_B^{\gamma})/2. \quad (6e)$$

In the paramagnetic state ($m_{\nu} = 0$ for $\nu = \alpha, \beta, \gamma$, and δ), the different types of chemical ordering are given by (i) $\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = 0$ for the *A2* structure, (ii) $\eta_1 \neq 0$,

$\eta_2 = \eta_3 = 0$ for the *B2* structure, (iii) $\eta_2 \neq 0$, $\eta_1 = \eta_3 = 0$ for the *B32* structure, and (iv) $\eta_1 \neq 0$, $\eta_2 = \eta_3 \neq 0$ for the *DO₃* structure. We point out that for the set of chemical and magnetic interactions used here, the *B32* ordered phase is not stable.

III. RESULTS

The complete equilibrium phase diagrams calculated using the BW and the tetrahedron approximation of the CVM with NN and NNN interaction energies $V_1 > 0$, $V_2 = 0.5V_1$, $J_1 = 0.715V_1$, and $J_2 = -0.25V_1$ are shown in Figs. 2(a) and 3(a), respectively. We see that the phases found in the two calculations are the same, although there are some notable differences between the two figures: (i) the phase fields in the CVM are much narrower than in the BW approximation, (ii) there is no

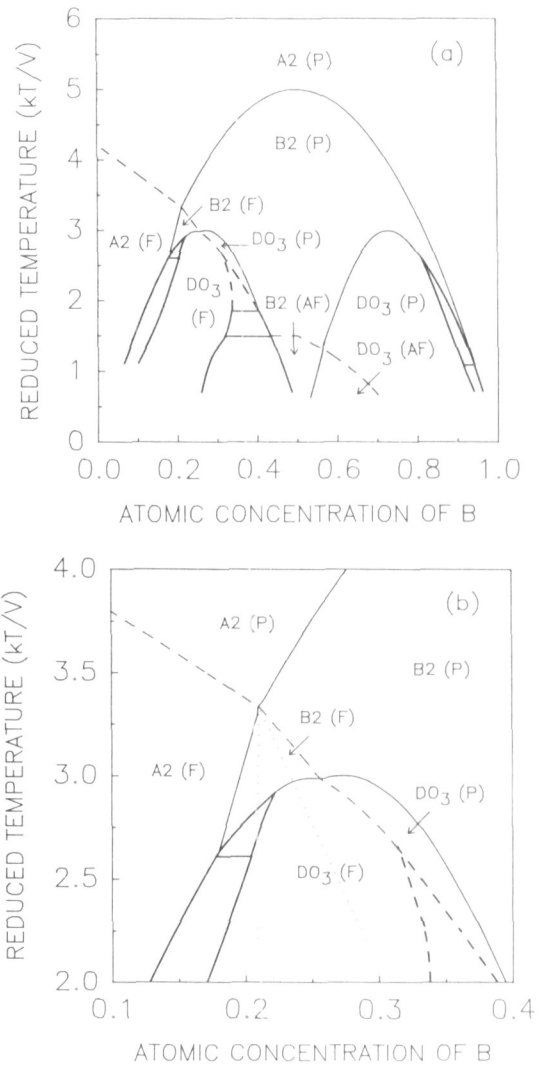


FIG. 2. (a) Temperature-composition phase diagram modeling the Fe-Al system in the Bragg-Williams approximation. Bold and fine lines are used to indicate, respectively, first- and second-order transitions for both chemical (solid line) and magnetic (dashed line) ordering. (b) Detail of the phase diagram. The dotted lines give the metastable two-phase region between the ferromagnetic *A2* and paramagnetic *B2* phases.

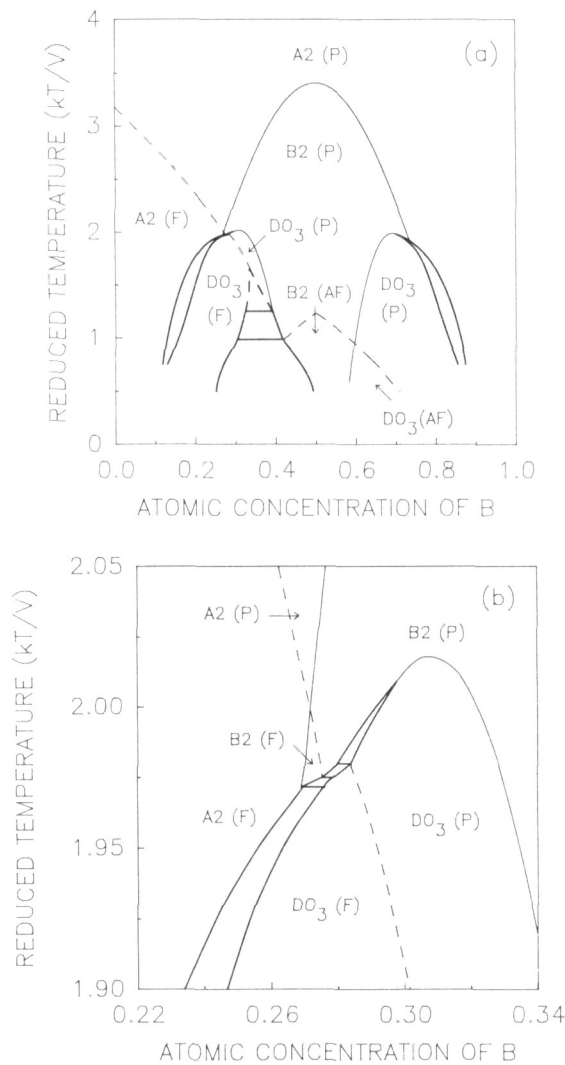


FIG. 3. (a) Temperature-composition phase diagram calculated in the cluster variation approximation using the same interaction parameters of Fig. 2. Bold and fine lines are used to indicate, respectively, first- and second-order transitions for both chemical (solid line) and magnetic (dashed line) ordering. (b) Detail of the phase diagram.

percolation concentration for spatial ordering in the BW approximation, (iii) the second-order line separating the $B2$ from the $A2$ phase joins the two-phase region at a higher relative temperature in the CVM than in the BW approximation, (iv) the range of stability of the ferromagnetic $B2$ is very small in the CVM, and (v) the second-order transition line separating the antiferromagnetic from the paramagnetic $B2$ phases has a maximum at $x_B = 0.5$ in the CVM, while this feature is absent in the BW approximation.

Details of the phase diagrams near $x_B = 0.25$ are shown in Figs. 2(b) and 3(b) for the BW and the CVM approximations, respectively. As pointed out in the Introduction, this region of the phase diagram has attracted considerable theoretical interest. We point out that although there are significant quantitative differences between the results of the BW and the CVM calculations, the general features of the phase diagram are the same in

both approximations. However, we have found qualitative differences between our BW results and those reported by Sagane and Oki⁴ using the same interaction parameters. In particular, these authors report the existence of a two-phase region between the ferromagnetic $A2$ and the paramagnetic $B2$ phases. Our results indicate that the two-phase region, shown by the dotted lines in Fig. 2(b), is in fact metastable, falling within the region of stability of a ferromagnetic $B2$.

IV. CONCLUSIONS

Comparison of the CVM and the BW results indicates that the latter are in error by as much as 30%, although the BW approximation appears to reproduce general features of the phase diagram faithfully. We have seen that the bicritical point and, consequently, the two-phase region between the disordered solid solution and the $B2$ phase cannot be obtained with the values of first- and second-neighbor interactions used by Sagane and Oki.⁴ We find that the point in question is a tetracritical point corresponding to the intersection of the Curie temperature of the disordered and ordered phases with the critical lines of order-disordered transitions. As pointed out by Hasaka⁵ for nonmagnetic alloys, at least third-nearest-neighbor interactions appear to be necessary in the BW approximation in order to reproduce the tricritical point as well as the DO_3 phase in the phase diagram.

A study of the magnetic transitions by Inden¹³ indicates that chemical environmental effects should play an important role in determining the local magnetic moment of Fe in Fe-Al alloys. In general, a reliable description of these environmental effects requires an accurate treatment of chemical short-range order and, consequently, the BW approximation is expected to be inadequate. On the other hand, the CVM provides a sufficiently detailed description of short-range order and its effect on local magnetic moments, as shown recently^{14,15} for the cases of Ni-Pt and Co-Pt.

To date, however, CVM theories applied to magnetic^{8,9} and nonmagnetic^{7,16} bcc alloys include only first- and second-neighbor interactions. Thus, although such theories may accurately describe environmental effects, they will not reproduce the two-phase region and the tricritical point observed in the Fe-Al system. A correct description of this magnetic system will appear to require at least a CVM treatment with up to third-neighbor chemical interactions and many-body magnetic interactions that will simulate the sensitivity of the magnetic moment of Fe to the local chemical environment.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially funded by the National Science Foundation under Grants Nos. DMR-85-10594 and INT-84-09776 and by the Dirección General de Investigación Científica y Superación Académica de la Secretaría de Educación Pública (Mexico) under Grant No. C87-08-0300. One of us (D.A.C.S.) wishes to acknowledge support from Fondo de Apoyo a la Investigación, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Mexico, under Grant No. C87-FAI-10.

- ¹P. R. Swann, W. R. Duff, and R. M. Fisher, *Metall. Trans.* **3**, 409 (1972).
- ²W. Koster and T. Godecke, *Z. Metallkd.* **71**, 765 (1980).
- ³R. D. Shull, H. Okamoto, and P. A. Beck, *Solid State Commun.* **20**, 863 (1976).
- ⁴H. Sagane and K. Oki, *Trans. Jpn. Inst. Met.* **21**, 811 (1980).
- ⁵M. Hasaka, *Trans. Jpn. Inst. Met.* **21**, 660 (1980).
- ⁶S. V. Semenovskaya, *Phys. Status Solidi* **B64**, 291 (1974).
- ⁷N. S. Golosov, A. M. Tolstik, and L. Ya. Pudan, *J. Phys. Chem. Solids* **37**, 273 (1976).
- ⁸B. Dünweg and K. Binder, *Phys. Rev. B* **36**, 6935 (1987).
- ⁹D. A. Contreras-Solorio, F. Mejía-Lira, J. L. Morán-López, and J. M. Sanchez, *Phys. Rev. B* **38**, 4955 (1988).
- ¹⁰S. M. Allen and J. W. Cahn, *Acta Metall.* **23**, 1017 (1975).
- ¹¹S. M. Allen and J. W. Cahn, *Acta Metall.* **24**, 425 (1976).
- ¹²R. Kikuchi, *Phys. Rev.* **81**, 988 (1951).
- ¹³G. Inden, in *Alloy Phase Diagrams*, edited by L. H. Bennett, T. B. Massalski, and B. C. Giessen (North-Holland, New York, 1983), p. 175.
- ¹⁴C. E. Dahmani, M. C. Cadeville, J. M. Sanchez, and J. L. Morán-López, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1208 (1985).
- ¹⁵M. C. Cadeville and J. L. Morán-López, *Phys. Rep.* **153**, 331 (1987).
- ¹⁶R. Kikuchi and C. M. van Baal, *Scr. Metall.* **8**, 425 (1974).

A STUDY OF THE MAGNETIC PHASES OF BCC BINARY ALLOYS

D. A. Contreras-Solorio ⁽¹⁾, F. Mejia-Lira ⁽¹⁾, J. L. Morañ-López ⁽¹⁾ and J. M. Sanchez ⁽²⁾

⁽¹⁾ Instituto de Física, UASLP, 78000 San Luis Potosí, Mexico

⁽²⁾ H. Krumb School of Mines, Columbia University, New York 10027, U.S.A

Abstract. – We study the phase diagrams of model binary alloys with one magnetic component using the Cluster Variation Method. Chemical and magnetic interactions up to second neighbors are included. We show phase diagrams for systems having various antiferromagnetic phases. A particular system modeling the Fe-rich region of the Fe-Al diagram is discussed.

The complex behavior observed in the $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$ system has attracted a considerable interest for the bcc alloys with a magnetic component. Due to the complications involved in the first principles treatment of alloys, the theoretical studies of the trends of magnetic binary systems are generally based on simple phenomenological models.

Here we present temperature-concentration phase diagrams for prototype bcc magnetic alloys calculated by means of the tetrahedron approximation of the Cluster Variation Method (CVM) [1]. The irregular tetrahedron, taken here as the basic cluster, naturally incorporates pairs of nearest (nn) and next nearest neighbors (nnn).

The relative values of chemical (V_n) and magnetic (J_n) interactions between the two types of pairs ($n = 1$ for nn and $n = 2$ for nnn) have been systematically studied to determine the possible ground states [2]. The ordered superstructures reported experimentally in magnetic bcc alloys can be obtained as ground states of an Ising model Hamiltonian with nn- and nnn-interactions. In fact, the nnn-interactions are essential to stabilize the DO_3 structure.

We assume that the energy of the system is given by

$$E = (-1/2) \sum_{n=1}^2 V_n N_{AB}^{(n)} - \sum_{n=1}^2 J_n \left[N_{A\uparrow A\uparrow}^{(n)} + N_{A\downarrow A\downarrow}^{(n)} - 2N_{A\uparrow A\downarrow}^{(n)} \right] \quad (1)$$

where $N_{ij}^{(n)}$ is the number of n th-neighbor pairs of species j and j , and $A\uparrow$ and $A\downarrow$ are the allowed spin configurations of the magnetic component A.

The chemical interactions are defined in terms of the atomic interactions $V_{ij}^{(n)}$ between atomic species i and j by

$$V_n = V_{AA}^{(n)} + V_{BB}^{(n)} - 2V_{AB}^{(n)}. \quad (2)$$

Aligned magnetic moments between n th-neighbors are favored by $J_n > 0$, while $V_n < 0$ favors n th-neighbor pairs of the same chemical species.

The free energy of the magnetic alloy as a function of temperature and composition is calculated us-

ing the tetrahedron approximation of the CVM. This free energy is built with the pairwise energy (1) and the corresponding configurational entropy [2]. The basic configurational variables in this approximation are the probabilities $z_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ of finding an irregular tetrahedron, connecting sublattices α, β, γ and δ shown in figure 1, respectively occupied by atomic species i, j, k and l . The indices i, j, k and l can take three values corresponding to atoms $A\uparrow, A\downarrow$, and B. The relevant subcluster probabilities are the single site probability

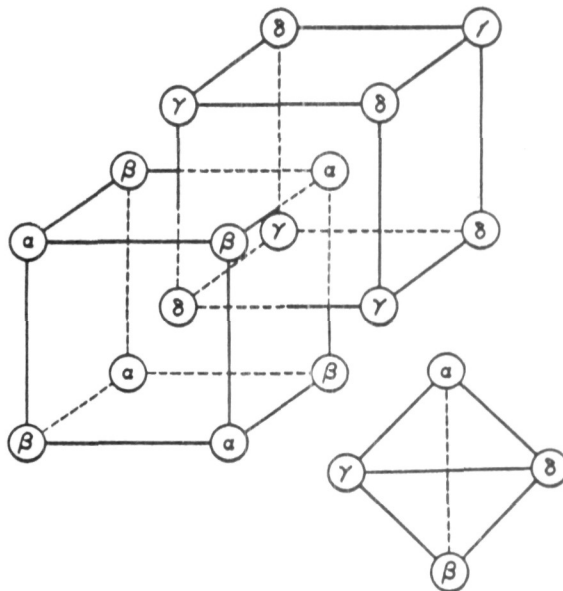


Fig. 1. – The sublattices α, β, γ and δ in the bcc structure.

(x_i^ν), the nn ($y_{ij}^{\nu\nu'}$) and nnn ($u_{ijk}^{\nu\nu'\nu''}$) pair probabilities, and the triangle probability $t_{ijk}^{\nu\nu'\nu''}$ where latin indices refer to atomic species and greek ones to sublattices. The minimization of the free energy was carried out at constant chemical potential and magnetic field. Here the magnetic field was taken always equal to zero. All minima of the configurational free energy can be fully characterized using the four sublattice magnetizations $m_\nu = x_{A\uparrow}^\nu - x_{A\downarrow}^\nu$ ($\nu = \alpha, \beta, \gamma, \delta$), the average con-

centration of the non-magnetic component (x_B), and three chemical long-range order parameters (η_n) defined by:

$$\begin{aligned}\eta_1 &= [x_B^\alpha + x_B^\beta - x_B^\gamma - x_B^\delta] / 4 \\ \eta_2 &= [x_B^\alpha + x_B^\gamma - x_B^\beta - x_B^\delta] / 4 \\ \eta_3 &= [x_B^\alpha + x_B^\delta - x_B^\beta - x_B^\gamma] / 4.\end{aligned}\quad (3)$$

The chemical ordering is given by: i) $\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = 0$ for the A2 structure; ii) $\eta_1 \neq 0, \eta_2 = \eta_3 = 0$ for the B2 structure; iii) $\eta_2 \neq 0, \eta_1 = \eta_3 = 0$ for the B32 structure and iv) $\eta_1 \neq 0, \eta_2 = \eta_3 \neq 0$ for the DO₃ structure.

The parameters V_1, V_2 and J_1 are the same for both diagrams of the figure 2, while $J_2 = 0.4 J_1$ for (A) and $J_2 = 0.2 J_1$ for (B). These phase diagrams show ferromagnetic phases noted (F), paramagnetic phases (P)

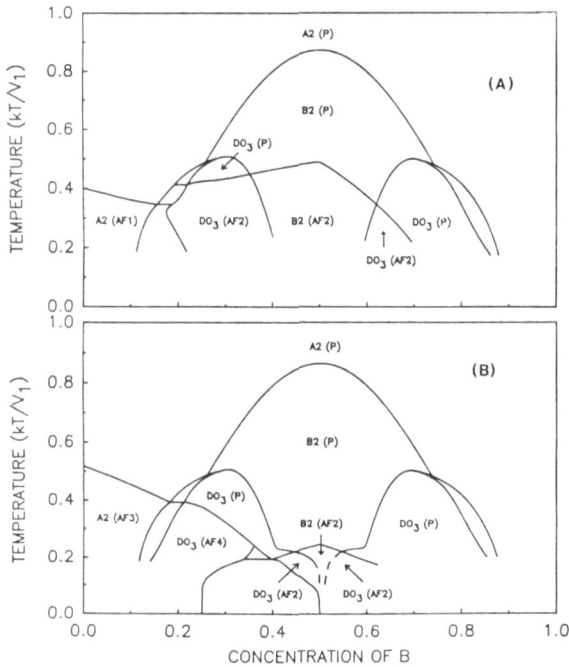


Fig. 2. - Temperature-composition phase diagram. The interactions $V_1 > 0, V_2 = 0.5 V_1, J_1 = -0.125 V_1$ are common to both diagrams. In addition, $J_2 = 0.4 J_1$ in (A) and $J_2 = 0.2 J_1$ in (B).

and several different antiferromagnetic phases, defined as follows: (a) AF1: $m_\alpha = m_\delta = -m_\beta = -m_\gamma \neq 0$; (b) AF2: $m_\alpha = m_\beta = 0, m_\gamma = -m_\delta \neq 0$; (c) AF3: $m_\alpha = m_\beta = -m_\gamma = -m_\delta \neq 0$; (d) AF4: $m_\alpha = 0, m_\beta < 0, m_\gamma = m_\delta > 0$. A feature common to these diagrams is that the magnetic transition temperature at $x_B=0.5$ correlates to that of a simple cubic lattice with magnetic interactions given by J_2 . It is worth to notice that a variation in the parameter J_2 produces the richness of antiferromagnetic phases in the second diagram of the figure 2.

In the figure 3 we show the CVM phase diagram with interaction parameters taken from the reference [3], where a Bragg-Williams (BW) calculation was carried out to model the Fe-rich region of the FeAl system. These BW results reproduce to a good degree of accuracy the two phase region observed experimentally. However, our results show that Sagane and Oki's results are metastable states and that the true equilibrium phase is a ferromagnetic B2. A detailed discussion on this point will be published elsewhere [4]. Here we show only the equilibrium phase diagram in the tetrahedron approximation and point out that the inclusion of another type of interaction is necessary to model the FeAl phase diagram.

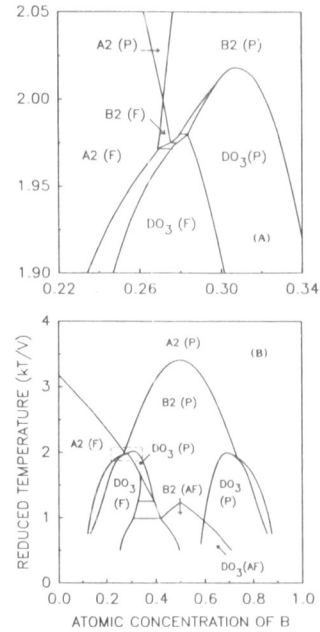


Fig. 3. - Temperature-composition phase diagram with the interaction parameters: $V_1 > 0, V_2 = 0.5 V_1, J_1 = 0.715 V_1$ and $J_2 = -0.25 V_1$. The detailed region enclosed by dashed lines in the phase diagram (B) is given in (A).

Acknowledgments

We acknowledge support from NSF (DMR-85-10594 and INT-84-09776), DGICSA-SEP (C87-08-300) and UASLP-FAI.

- [1] Kikuchi, R., *Phys. Rev.* **81** (1951) 988.
- [2] Contreras-Solorio, D. A., Mejía-Lira, F., Morán-López, J. L. and Sánchez, J. M., *Phys. Rev. B*, in press.
- [3] Sagane, H. and Oki, K., *Trans. JIM* **21** (1980) 811.
- [4] Contreras-Solorio, D. A., Mejía-Lira, F., Morán-López, J. L. and Sánchez, J. M., *Phys. Rev. B*, submitted.