

00368  
2  
1e

# U.N.A.M.

## FACULTAD DE CIENCIAS



**TESIS QUE PRESENTA**  
**ARTURO ORTIZ PULIDO**  
**PARA OBTENER EL GRADO DE**  
**MAESTRIA EN CIENCIAS**

*Física de Partículas*

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**MEXICO D. F.**

**1982**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**METALOGRAFIA**  
**ELECTRONICA DE LAS**  
**FASES  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ ,  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cd}$ .**

# INDICE

SECCION	PAGINA
1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	1
2. LA ESTRUCTURA DE $Cu_5Cd_8$ (FASE $\delta$ ).	4
2.1 La Estructura de $Cu_4Cd_3$ (Fase $\gamma$ ).	6
2.2 La Estructura de $Cu_2Cd$ (Fase $\beta$ ).	10
3. DEFECTOS PRESENTES EN LA REGION DE DOS FASES $\gamma$ y $\delta$ CORRESPONDIENTE A LA COMPOSICION DE 70% DE CADMIO.	13
3.1 Defectos presentes en la región de dos fases ( $\gamma$ y $\delta$ ) correspondiente a la composición de 60% en peso por ciento de Cd.	19
3.2 Defectos presentes en la región de dos fases ( $\gamma$ y $\delta$ ) correspondientes a la composición de 59% en peso por ciento de Cd.	20
4. EFECTOS DEL TIEMPO DE RECOCIDO SOBRE LAS CONFIGURACIONES DE F.C.F. EN LOS GRANOS DE FASE $\gamma$ , DURANTE LA TRANSFORMACION DE DOS FASES ( $\beta$ y $\delta$ ) METAESTABLES (A LA COMPOSICION DE 57% P.Cd) A LA FASE ESTABLE ( $\gamma$ ).	23
4.1 Resultados obtenidos en la muestra de 57% en peso por ciento de cadmio con 40 hrs. de recocido a la temperatura de 510°C.	23
4.2 Resultados obtenidos en la muestra de 57% en peso por ciento de cadmio con 232 hrs. de recocido a 510°C.	25
5. RESOLUCION DE LOS PLANOS DE LA RED EN $Cu_4Cd_3$ (FASE $\gamma$ ).	27
5.1 Determinación de las condiciones de resolución unidireccional de la red en $Cu_4Cd_3$ .	27
5.2 Determinación de las condiciones de resolución bidireccional de la red en $Cu_4Cd_3$ .	31
6. NUEVA SUPERESTRUCTURA EN FASE HEXAGONAL PERLITICA METAESTABLE B ( $Cu_2Cd$ ).	35

## INTRODUCCION

Nuestro interés inicial, fué en la investigación del tipo de defectos presentes en la región de dos fases  $\delta$  y  $\gamma$ , correspondientes a la región de 59-76 en peso por ciento de cadmio (Ver Fig. 1). Ambas fases pertenecen a grupos espaciales  $F\bar{4}3m$  y  $I\bar{4}3m$  respectivamente sin simetría central, en particular nuestro interés es determinar la existencia o la no existencia de los dominios de inversión de contrafase y el papel que juegan estos en la estabilidad de las fases.

En nuestro caso las estructuras  $Cu_5Cd_8$  (fase  $\delta$ ) y  $Cu_4Cd_3$  (fase  $\gamma$ ) tienen un grupo espacial de  $I\bar{4}3m$  y  $F\bar{4}3m$  y una relación electrón-átomo de  $e/a=1.6$  y  $6e/a=1.42$  respectivamente. Estas relaciones electrón-átomo están dentro del intervalo de la relación electrón-átomo de las fases  $\delta$  de otras aleaciones binarias, donde se han encontrado dominios de inversión de contrafase los cuales tienen iguales grupos espaciales a los mencionados anteriormente, ejemplo de estas aleaciones binarias son Cu-Zn, Ni-Zn, Sn.

Por tener la aleación binaria Cu-Cd en la fase  $\delta$  y  $\gamma$  características semejantes a las anteriores tuvieron que investigarse muestras en estas composiciones y por tanto lo determinar una técnica de preparación de muestras para es-

tudios mediante microscopía electrónica de transmisión; ya que no existía técnica alguna para preparación de muestras en este sistema binario Cu-Cd; no se presentaron los dominios de inversión de contrafase, pero en lugar de ellos se encontraron arreglos triangulares de fronteras de contrafase con patrones de Moiré en regiones adyacentes.

Se estudio simultáneamente el comportamiento de los arreglos triangulares de f.c.f. en los granos de fase  $\gamma$  y ante diferentes tiempos de recocido; por ello se sometieron a diferentes tiempos de recocido muestras de diferente composición dentro de la fase y observándose una tendencia de estos arreglos a desaparecer conforme se incrementa el tiempo de recocido.

En esta composición se efectúa una transformación de dos fases metaestables ( $\delta$  y  $\beta$ ) a una estable ( $\gamma$ ), esta transformación se efectúa con largos tiempos de recocido (990hrs). Lo que se obtiene en conclusión de lo anterior es que los arreglos triangulares tienden a desaparecer conforme se efectúa la transformación.

Continuando con el estudio en fase  $\gamma$  se determinó las condiciones de resolución de la red de esta estructura ( $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$ ), así como se realizó un cálculo del parámetro de red de esta fase porque este se desconocía. Las condiciones de resolución determinadas son de importancia debido a

que en trabajos posteriores podría investigarse directamente el arreglo atómico alrededor de un defecto presente en fase  $\gamma$  (en este caso alrededor de una f.c.f.).

Durante la investigación en estas composiciones (57 a 63% P.Cd) se logró determinar la presencia de una super red dentro de regiones en forma de placas, las cuales están posiblemente macladas y esta super red se presenta en fase hexagonal metaestable  $\beta$  con un período de  $1598\text{\AA}$ . Esperamos caracterizar totalmente esta super red en trabajos futuros.

## 1.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### a) Preparación del material.

Las aleaciones con composiciones entre 53 a 76% P.Cd. se hicieron en tubos PYREX donde fueron colocados ambos materiales Cu(cobre) y Cd(cadmio) en las cantidades requeridas e inmediatamente después se les hizo vacío y fueron sellados, posteriormente fueron colocados en un horno a una temperatura de aproximadamente  $550^{\circ}\text{C}$ , las aleaciones se efectuaron por difusión del Cd en el Cu por tener el cadmio muy bajo punto de fusión ( $321^{\circ}\text{C}$ ) respecto al cobre ( $1084^{\circ}\text{C}$ ). Obteniéndose así un material muy frágil, dependiendo esta fragilidad de la cantidad de cadmio presente.

b) Preparación de muestras de Cu-Cd para estudios en microscopía electrónica.

Del material obtenido, se cortaron con una sierra de diamante secciones circulares de aproximadamente 1mm. de espesor, éstas fueron adelgazadas mecánicamente hasta obtener un espesor de .5mm.

De estas secciones circulares se cortaron muestras en forma de disco de aproximadamente de 3mm. de diámetro, las cuales fueron cubiertas con un barniz en las orillas y posteriormente fueron sometidas a un ataque químico y a un electropulido suave por inmersión.

La técnica brevemente descrita anteriormente, puede dividirse en tres etapas, las cuales se dan a continuación:

- 1a. Se somete la muestra a un ataque químico fuerte por inmersión, después que ésta ha sido cubierta con un barniz en los alrededores, la solución usada es de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  de 1 a 3. Con el barniz en los alrededores de la muestra se logra que el ataque químico se efectúe más rápidamente en el centro, de esta manera se logra simultáneamente adelgazar la muestra, ya que ésta no fué hecha muy delgada debido a su extrema fragilidad, además este ataque le hace una depresión en el centro rápidamente.



2a. Después de haber sido sometida al ataque químico fuerte, esta muestra se somete a un electro pulido por inmersión, en una solución con muy baja corriente, usando como electrodo negativo un electrodo de platino y como electrodo positivo un electrodo de acero inoxidable. La solución que se determinó fué de cuatro volúmenes de  $\text{CH}_3\text{-OH}$  (metanol) a un volumen de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ácido fosfórico), más  $1/20$  del volumen total anterior de  $\text{HNO}_3$  (ácido nítrico). La muestra se sumerge en esta solución con una corriente de aproximadamente 80ma. ( $J=.28\text{amp/cm}^2$ ). Este ataque electrolítico se efectúa muy lentamente y la muestra alterna en coloración, tomando un tono café y después brillante; la muestra se termina cuando se observa en ella un orificio y muy brillante.

3a. En esta tercera etapa, la muestra es sacada de la solución anterior y lavada inmediatamente en  $\text{CH}_3\text{-OH}$  (metanol); obteniéndose así muestras con regiones limpias y "transparentes" a los electrodos.

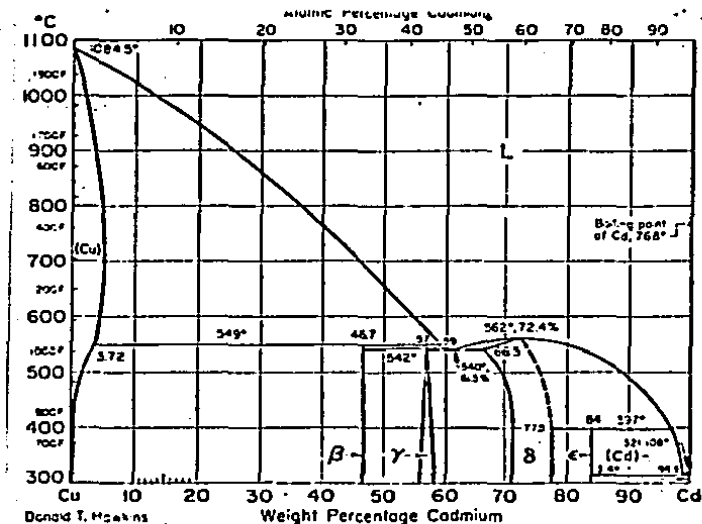


FIG. 1. DIAGRAMA DE FASE DEL SISTEMA BINARIO Cu-Cd.

Debido a la técnica determinada anteriormente se pudo observar e investigar los tipos de defectos encontrados en las diferentes composiciones, las cuales daremos a conocer a continuación, pero antes de ello daremos una breve descripción de las principales estructuras presentes en cada una de las composiciones.

## 2. LA ESTRUCTURA DE $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ (FASE $\delta$ )

Esta estructura es centrada en el interior (b.c.c.) con 52 átomos por celda unidad y con un grupo espacial  $I\bar{4}3m$  con parámetro de red  $9.588 \text{ \AA}$ ; esta es una estructura cúbica compleja la cual se puede describir en base a un con

glomerado de átomos; nuestro conglomerado de átomos en particular se muestra en la posición  $(1/2, 1/2, 1/2)$  en la Fig. 2. Este está construido de cuerpos geométricos concéntricos, cuyos vértices representan posiciones atómicas, estas posiciones son: (siguiendo un orden de adentro hacia afuera) posiciones tetraedrales internas (IT), posiciones tetraedrales externas (OT), posiciones octaedrales (OT) y posiciones cubo-octaedrales (CO). Estas se muestran en la Fig. 2.

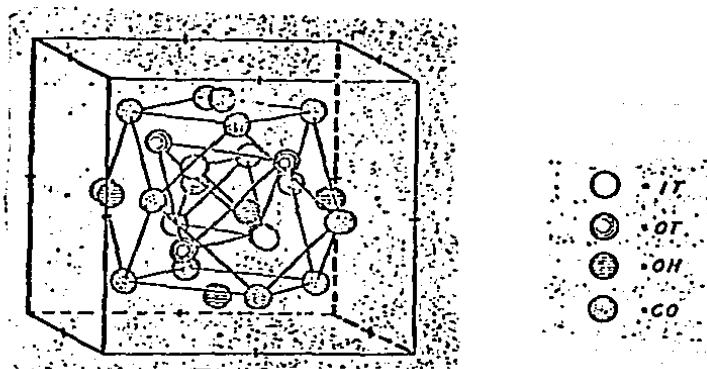


FIG. 2 CONGLOMERADO DE ATOMOS EN LAS POSICIONES  $(1/2, 1/2, 1/2)$ .

Colocando en cada punto de la red b.c.c. este conglomerado de átomos, se construye así la estructura  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ , a este tipo de conglomerado de átomos es denominado por algunos autores como átomo gigante.

## 2.1 La Estructura de $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$ (fase $\gamma$ ).

Esta estructura es compleja, tiene un grupo espacial  $F\bar{4}3m$  con 1124 átomos por celda unidad y con un parámetro de red de  $25.8\text{\AA}$ , ésta estructura fué determinada por Sten-Samson<sup>1</sup> y la denomina como estructura de celda gigante; dicha estructura está formada de arreglos tipo diamantino de poliedros, uno de los cuales se forma de tetraedros truncados y el otro de icosaedros (Ver Fig. 3).

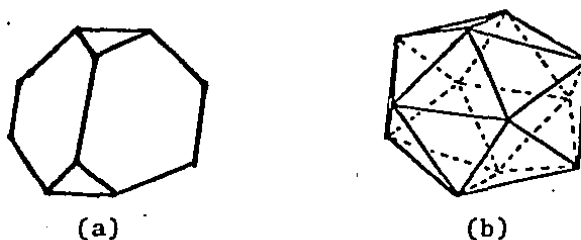


FIG. 3. (a) TETRAEDRO TRUNCADO. (b) ICOSAEDRO.

Los tetraedros truncados tienen en el centro un átomo de Cd y en sus vértices átomos de Cu, ellos se agrupan en diferentes formas. Estas son las que se muestran en la Fig. 4.

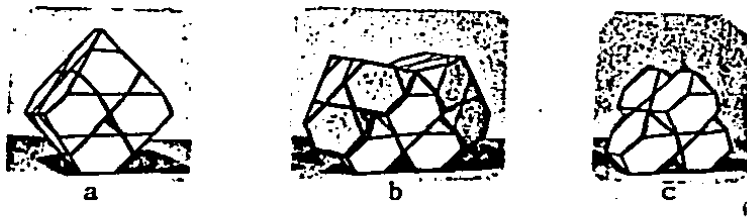


FIG. 4. TRES CLASES DE CONGLOMERADOS DE TETRAEDROS TRUNCADOS EN LA ESTRUCTURA  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$ .

Estos a su vez se agrupan dando como resultado lo mostrado en la Fig. 5.

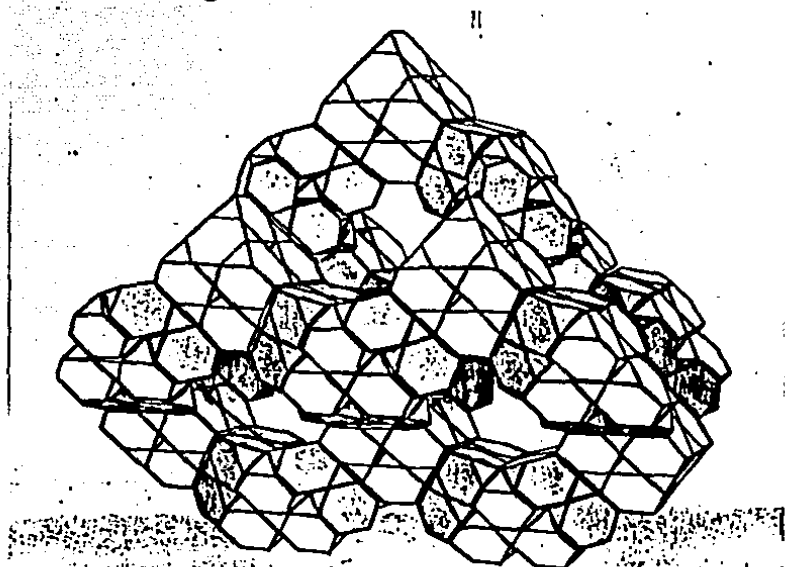


FIG. 5. ARREGLO FORMADO POR LA UNIÓN DE LOS TRES CONGLOMERADOS EN LA FIG. 4.

Nótese que el grupo de cuatro poliedros ( $F_1+3F_4$ ) sirve como unión entre los bloques octaedrales y tetraedrales, estos poliedros ligadura se muestran sombreados en la Fig. 5; éstos, unidos dentro de la celda unitaria cúbica ( $F\bar{4}3m$ ), dan origen a 4 octaedros en las posiciones  $(1/2, 1/2, 1/2)$ ,  $(1/2, 0, 0)$ ,  $(0, 1/2, 0)$ ,  $(0, 0, 1/2)$  y 4 tetraedros en las posiciones  $(1/4, 1/4, 1/4)$ ,  $(1/4, 3/4, 3/4)$ ,  $(3/4, 3/4, 1/4)$  (Ver referencia 2).

El otro arreglo tipo diamantino de icosaedros, es formado de la unión de dos conjuntos de icosaedros, en

uno de ellos la unidad fundamental es un icosaedro y en el otro es un doble icosaedro, el primer conjunto se muestra en la Fig. 6. En la Fig. 6(a) se muestran 5 icosaedros unidos por unos de sus vértices, encerrando en el centro un prisma pentagonal; en la Fig. 6(c) 6 grupos como los mostrados en la Fig. 6(a) se arreglan en los vértices de un octaedro de simetría  $T_d$  como se muestra en la Fig. 6(c); en la Fig. 6(b) se muestran dos grupos como los mostrados en la Fig. 6(a), pero estos se encuentran en planos mutuamente perpendiculares.

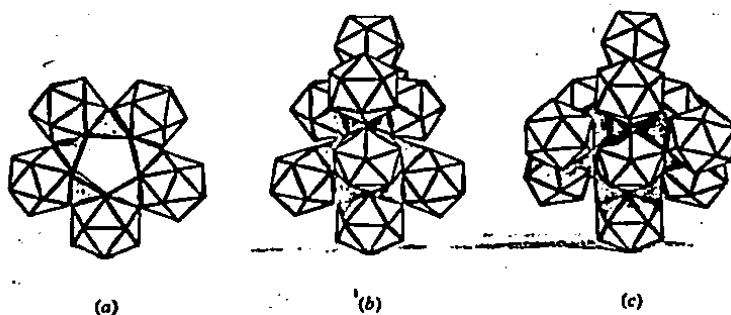


FIG. 6. DIFERENTES ARREGLOS DE ICOSAEDROS EN LA ESTRUCTURA  $Cu_4Cd_3$  CUYA UNIDAD ES FUNDAMENTAL ES UN ICOSAEDRO.

El segundo conjunto de icosaedros es mostrado en la Fig. 7.

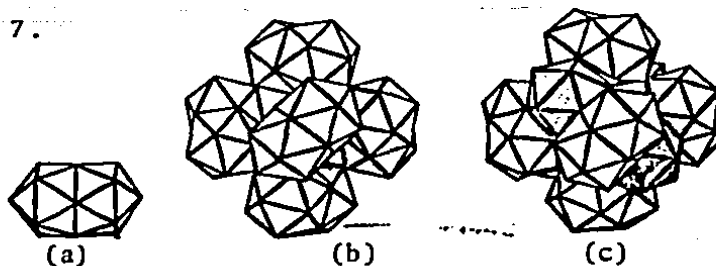


FIG. 7. DIFERENTES ARREGLOS DE DOBLES ICOSAEDROS.

En la Fig. 7(a) se muestra lo que se denomina como unidad fundamental que son dos icosaedros interpenetrándose, donde el vértice de un icosaedro es el centro del otro y viceversa. En la Fig. 7(b) se muestran seis pares de icosaedros en los vértices de un octaedrón de simetría  $T_d$ , de tal manera que los ejes de dos pares de icosaedros diametralmente opuestos sean ortogonales; y si al arreglo mostrado en la Fig. 7(b) se agregan cuatro icosaedros centrados en los vértices de un tetraedrón regular, se obtiene el arreglo mostrado en la Fig. 7(c). La unión de estos dos conjuntos dan como resultado la configuración que se muestra en la Fig. 8.

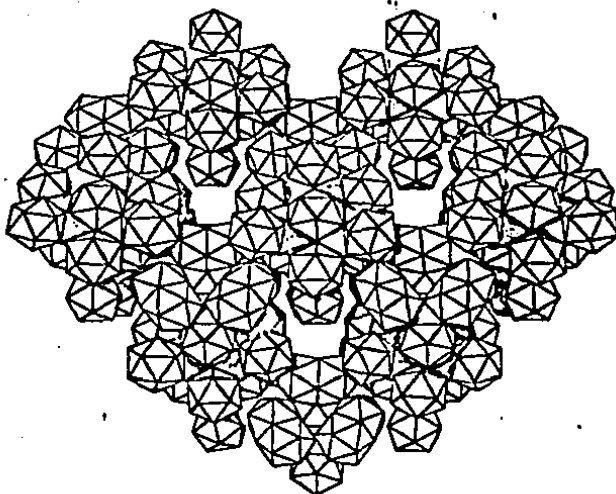


FIG. 8. CONGLOMERADOS DE ICOSAEDROS QUE COMPLEMENTAN LAS CAVIDADES DEL CONGLOMERADO DE TETRAEDROS DE LA FIG. 5.

La unión de los dos arreglos tipo diamantino descritos anteriormente forman la estructura  $Cu_{640}Cd_{484}$ , la

cual contiene 1124 átomos en 29 posiciones diferentes (Ver Ref. 2) con parámetro de red de  $25.871\text{Å}$ .

## 2.2 La Estructura de $\text{Cu}_2\text{Cd}$ (Fase $\beta$ ).

Esta estructura es hexagonal con grupo espacial  $P6_3/mmc$ , semejante a la estructura  $\text{Zn}_2\text{Mg}$ , la celda unitaria correspondiente es mostrada en la Fig. 9.

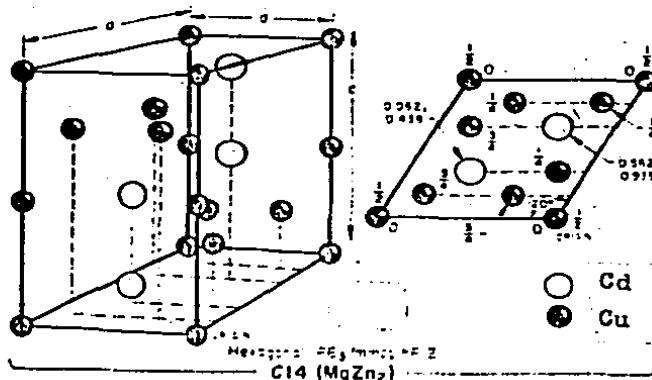


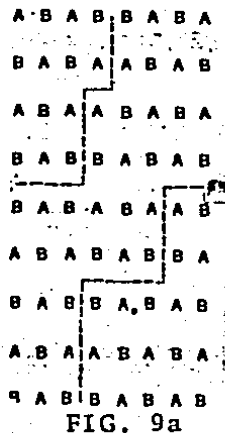
FIG. 9. ESTRUCTURA DE  $\text{Cu}_2\text{Cd}$ .

La estructura de  $\text{Cu}_2\text{Cd}$  (fase  $\beta$ ) tiene parámetros de red de  $a=4.96\text{Å}$  y  $c=7.99\text{Å}$ , esta estructura tiene una relación electrón-átomo  $e/a=1.42$ , la cual es menor al valor de la relación electrón-átomo para las fases  $\gamma$ , la única diferencia de esta estructura es hexagonal y no cúbica como la de las otras fases  $\gamma$ .

Antes de entrar en detalle daremos una breve explicación de algunos conceptos básicos que estaremos mencionando durante el desarrollo de este trabajo; uno de los más



importantes es el de f.c.f., este tipo de defecto es un defecto planar, por lo cual tiene asociado un plano frontera, este defecto se origina cuando uno desplaza una parte del cristal con respecto a la otra, un cierto vector  $\bar{R}$  llamado vector de desplazamiento; de tal manera que se origina un cambio en el orden de las posiciones atómicas alrededor de un plano, un modelo se muestra en la Fig. 9a.



En el modelo en dos dimensiones el vector  $\bar{R}$  es paralelo al plano frontera. Este vector  $\bar{R}$  puede ser paralelo al plano frontera o puede no serlo; dando con ello origen a dos diferentes clases de f.c.f.; conservativas y no conservativas.

Una forma de identificar este tipo de defectos mediante microscopía electrónica de transmisión es por el comportamiento de su patrón de franjas, el cual debe ser

simétrico y complementario en c.c. y c.o<sup>3</sup> (en condiciones de 2 haces); con esto se quiere decir que si en c.o el patrón de franjas se presenta como oscuro/brillante/oscuro/el orden en c.c. se debe presentar como brillante/oscuro/brillante. Este experimento se realizó para identificar nuestros defectos y es mostrado en particular en la Sección 3.2 .

Existen otras imágenes en microscopía electrónica de transmisión, las cuales se presentan como franjas periódicas brillantes y oscuras; este es el caso de lo que se denomina como patrones de Moiré. Este efecto se presenta cuando existe una superposición de dos estructuras cristalinas con ciertas características de su parámetro de red; estas dos estructuras cristalinas están orientadas una con respecto a la otra, de tal manera que el haz incidente difractado por la primera estructura es difractado nuevamente por la segunda, dando con ello origen a una (ó unas) reflexión extra en el P.D.A.S. de esta región. Esta reflexión extra difractada junto con el haz transmitido deben ser cubierto por el diafragma, haciéndolos de esta manera interactuar originando con ello que la imagen se presente como patrón de franjas. Este efecto es usado para observar en una forma indirecta la red de las estructuras o defectos de ella.

3. DEFECTOS PRESENTES EN LA REGION DE DOS FASES  
 $\gamma$  y  $\delta$  CORRESPONDIENTE A LA COMPOSICIÓN DE 70%  
DE CADMIO.

La muestra de 70% fué homogeneizada durante 48 hrs. a la temperatura de 500°C, y templada al aire, en esta composición observamos por vez primera la presencia de configuraciones triangulares de fronteras de contrafase aparentemente sin inversión, esto se demuestra haciendo condiciones de varios haces y campo obscuro con alguno de los haces<sup>10</sup>.

La fase donde se presenta este tipo de configuraciones se desconocía, así como su parámetro, de ahí que este parámetro tuvo que determinarse; para hacerlo se observaron muestras en la composición de 57% en peso por ciento de cadmio, ya que esta composición pertenece a la fase  $\gamma$  exclusivamente, posteriormente se obtuvieron P.D.A.S. de bajos índices de diferentes regiones en esa composición y usando el método de las razones, se pudo obtener una aproximación del parámetro de red de la fase gama que fué en promedio de 26.6Å; este valor difiere aproximadamente .8Å del reportado por Sten-Samson<sup>2</sup> de 25.871Å.

Algunos de los P.D.A.S. de bajos índices obtenidos y usados para el cálculo anterior, los identificamos como P.D.A.S. con ejes zonales  $\bar{B} = \sqrt{2} \ 3 \ 3/$ ,  $\bar{B} = \sqrt{1} \ 1 \ 2/$ .

Estos se muestran en las Figs. 10 y 11.



$\bar{B} = [\bar{2}33]$

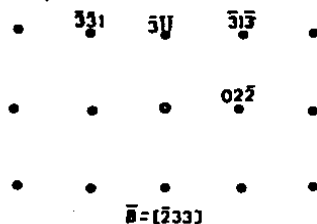


FIG. 10 P.D.A.S. (Patrón de difracción de área selecta) y su correspondiente dibujo, usado para el cálculo del parámetro de red, de la fase  $\gamma$ , cuyo eje zonal es  $\bar{B} = \sqrt{2} \ 3 \ 3$ ; los resultados obtenidos usando esta orientación para el parámetro de red fueron: 26.69, 26.63 y 26.57 Å .



$\bar{B} = [112]$

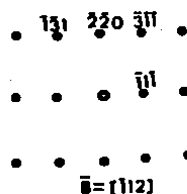


FIG. 11 P.D.A.S. de bajos índices, usando para el cálculo del parámetro de red de la fase ( $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$ ); cuyo eje zonal es  $\bar{B} = \sqrt{1} \ 1 \ 2$ ; los resultados obtenidos usando esta orientación para el parámetro de red, fueron 26.67, 26.99 y 26.69 Å.

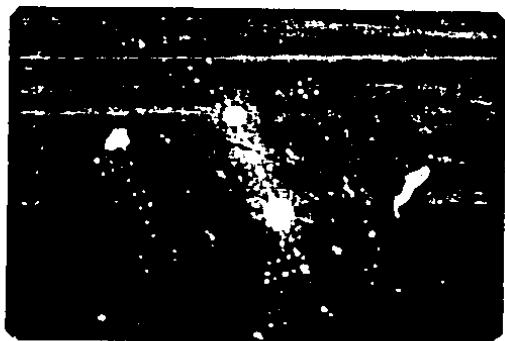
Determinando el parámetro de red de la fase  $\gamma$ , se pudo demostrar que las configuraciones de f.c.f. se encuentran en diferentes granos de fase  $\gamma$  en esta región de

dos fases, una de estas configuraciones se muestra en la Fig. 12.



Fig. 12 C.C. (Campo Claro) de región de fase y con arreglo triangular de f.c.f. con patrón de Moiré en región adyacente.

Fig. 13 C.O. (Campo Oscuro) de región en la Fig. 12.



$$\bar{B} = [1 \ 1 \ 2]$$

Fig. 14 S.A.P.D. de la región en las Figs. 12, 13 mostrando que estaban en condiciones cerca de bajos índices en particular cerca de la orientación  $\bar{B} = [1 \ 1 \ 2]$ . Además comprobando que dicho arreglo triangular de f.c.f. se encuentran en la fase  $\gamma$  ( $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$ ).



Fig. 15 Misma región de Fig. 12, con mayor ampli-  
ficación y diferentes  
condiciones de contraste,  
mostrándose más claramen-  
te el patrón de Moiré.



Fig. 16 Región de la Fig. 14  
con diferente orientación,  
donde se logra observar el  
patrón de Moiré. Cuadrangu-  
lar en la parte inferior de  
recha de la fotografía; es-  
te tipo de patrón de Moiré  
se observa cuando se hace in-  
teraccionar las haces doble-  
mente difractados con el  
transmitido.

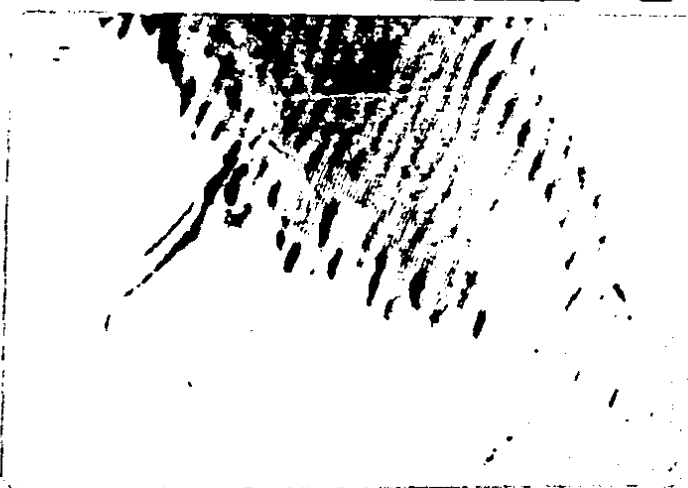


Fig. 17 Región de la Fig. 14,  
con mayor amplificación,  
viéndose el interamiento  
de una f.c.f.

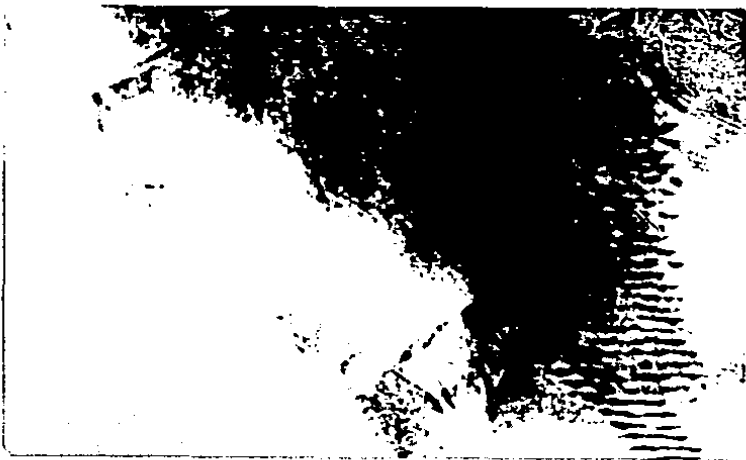


Fig. 18 Diferentes condiciones de contraste de la región mostrada en la Fig. 11, observándose el internamiento de una f.c.f. en el patrón de Moiré, la cual fué invisible en las condiciones anteriores.

De las fotografías anteriores se puede observar como el efecto de Moiré logra resolver los planos de la red en esa región (Fig. 17) observando de esta manera una desviación de los planos de la red al atravesar la f.c.f.

Este efecto (Moiré) se presenta cuando se hace interaccionar el haz transmitido con los haces doblemente difractados.



Fig. 19 Diferente región a las anteriores de fase  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$ .



Fig. 20 Continuación de la región mostrada en la Fig. 19.



Fig. 21 S.A.P.D. de las condiciones en las Figs. 18 y 19 (2 haces), el cual nos demuestra que dicha región es fase  $\gamma$  y cuya orientación es cerca de  $E[112]$ .

En otras de las muestras obtenidas de composición 70% P.Cd se observaron arreglos cuadrangulares de f.c.f., éstos se muestran en la Fig. 22.



Fig. 22 Arreglo cuadrangular de f.c.f. en campo claro.





Fig. 23 Arreglo cuadrangular de f.c.f. en C.O.

### 3.1 Defectos presentes en la región de dos fases ( $\gamma$ y $\delta$ ) correspondiente a la composición de 60% en peso por ciento de Cd.

La muestra en esta composición volvió a presentar arreglos de f.c.f. Aparentemente sin inversión, esta muestra fué recocida durante 100hrs. a  $510^{\circ}\text{C}$ , uno de los arreglos encontrados se muestra en la Fig. 24. No se observó cambio alguno en los arreglos de f.c.f.

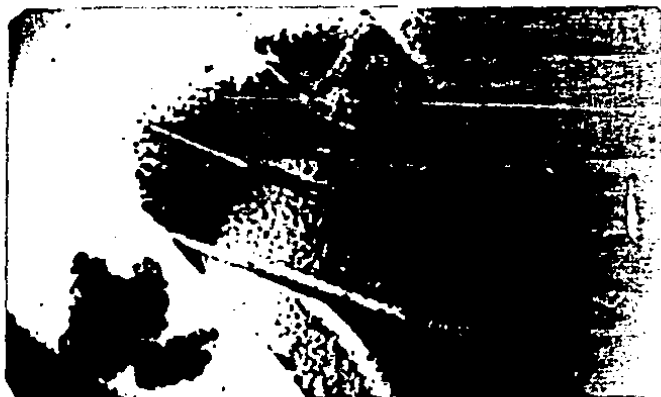


Fig. 24 Arreglo de f.c.f. presentes en la composición de 60%P.Cd. (región de dos fases) en particular fase  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$ .

3.2 Defectos presentes en la región de dos fases  $\gamma$  y  $\delta$  correspondientes a la composición de 59% en peso por ciento de cadmio.

Esta muestra fué homogeneizada durante 108 horas a una temperatura de 500°C y templada al aire, nuestro interés de investigación en esta composición era observar en mayor cantidad los arreglos triangulares de f.c.f., como algunos arreglos que habíamos observado en muestras anteriores, pero no se observó este incremento; sin embargo, se observó un tipo de configuración; f.c.f. ligadas a frontera de grano<sup>5</sup>, una de estas configuraciones y algunas otras se muestran en las Figs. 25, 27, 28 y 29, en la Fig. 29 se muestra una frontera de contrafase aislada en la fase  $\gamma$  en C.C. y C.O. y condiciones de 2 haces, lo cual demuestra completamente que los defectos hasta ahora observados son f.c.f. Nótese en la Fig. 29 el comportamiento de simetría y complementaridad del patrón de franjas en C.C. y C.O., este comportamiento es característico de las f.c.f. en tales condiciones<sup>3</sup>.



FIG. 25 f.c.f. con arreglo de defectos en región ad yacente.

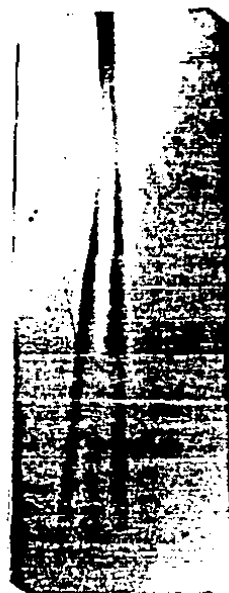


FIG. 26 Diferentes condiciones de contraste de la Fig. 25



Fig. 27 f.c.f. uniendo fronteras de grano; observe el cambio de condiciones de la f.c.f. al unirse a la frontera de grano.



Fig. 28 Región de fase  $\gamma$  ( $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$ ) mostrando arreglo triangular de f.c.f. con frontera de grano en la parte media. Observar el cambio de las condiciones en el patrón de franjas de algunas de las fronteras de contrafase al intersectarse con otra; lo que nos sugiere que esa sección de f.c.f. está caracterizada por un vector de desplazamiento  $\bar{R}$  diferente.

En la Fig. 28 se puede observar un cambio en el patrón de franjas de la f.c.f. en la región L; éste se debe al cambio en el vector de desplazamiento  $\bar{R}$  que sufre la f.c.f. a partir de esa sección ó sea existe un cambio en la orientación del plano frontera de la f.c.f.

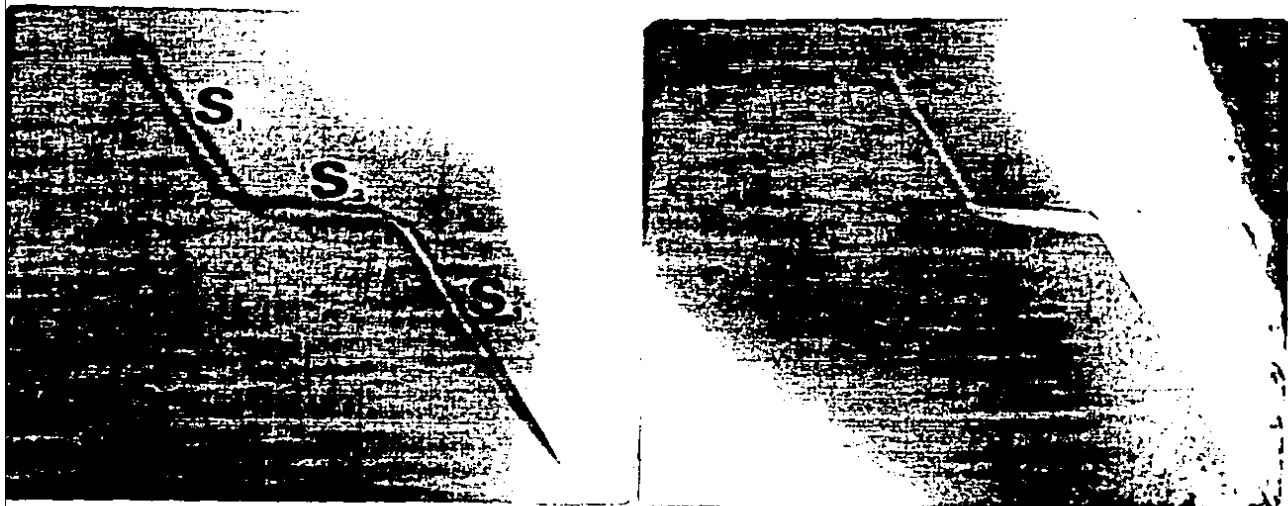


Fig. 29 Condiciones de C.C. y C.O. de la frontera de contrafase aislada en la fase  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$ , donde se muestra el comportamiento característico de simetría y complementariedad del patrón de franjas de las f.c.f. en tales condiciones.

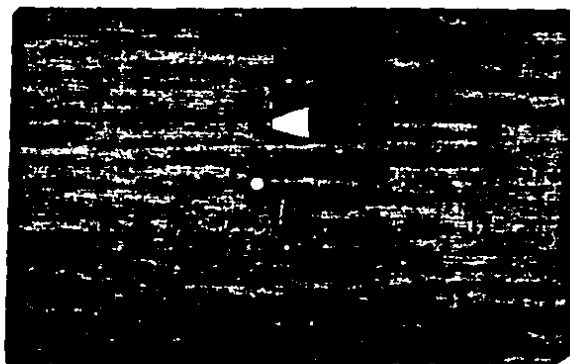


Fig. 30 Patrón de difracción donde se muestra el haz usado para hacer el C.O.

Como puede observarse en la Fig. 29, existe un cambio en el patrón de franjas de la f.c.f. en C.O. Este efecto puede ser explicado más claramente si dividimos la f.c.f. en 3 secciones  $S_1$ ,  $S_2$  y  $S_3$ , como se muestra en la Fig. 29. El patrón de franjas correspondiente a la sección  $S_1$  se comporta como el patrón de franjas de una f.c.f. en C.C. y C.O. como debe ser; pero los patrones de franjas de las secciones  $S_2$  y  $S_3$  no se comportan como si estas secciones del defecto fueran f.c.f.; lo que nos demuestra que la f.c.f. observada está constituida por 3

vectores de desplazamiento  $\bar{R}_1$ ,  $\bar{R}_2$ ,  $\bar{R}_3$  correspondientes a las secciones  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  originando con ello, que el cambio de condiciones de (C.C. a C.O.) se observe un patrón de franjas en las secciones  $S_2$  y  $S_3$  diferente al de la Sección  $S_1$ ; este se debe a que el vector  $\bar{R}$  de desplazamiento está relacionado con el factor de fase  $\alpha=2\pi\bar{g}\cdot\bar{R}$ , el cual a su vez está directamente relacionado con el patrón de franjas<sup>6</sup>.

4. EFFECTOS DEL TIEMPO DE RECOCIDO SOBRE LAS CONFIGURACIONES DE F.C.F. EN LOS GRANOS DE FASE  $\gamma$ , DURANTE LA TRANSFORMACION DE DOS FASES ( $\beta$  y  $\delta$ ) METAESTABLES (A LA COMPOSICION DE 57% P.Cd) A LA FASE ESTABLE ( $\gamma$ ).

En esta región el objetivo es estudiar el comportamiento de las configuraciones de f.c.f. ante una transformación de dos fases metaestables ( $\beta$  y  $\delta$ ) a una estable ( $\gamma$ ), esta transformación se realiza a largos tiempos de recocido según Sten-Samson<sup>2</sup>, por tanto, tuvieron que recocerse dos muestras, una a 40 hrs. y otra a 232 hrs.; los resultados obtenidos se dan a continuación.

4.1 Resultados obtenidos en la muestra de 57% en peso por ciento de cadmio con 40 hrs. de recocido a la temperatura de 510°C.

En esta muestra se volvieron a presentar arreglos triangulares de f.c.f. como se observa en la Fig. 31. Aquí también se muestra el cambio de patrón de franjas de los f.c.f.; en la Fig. 32 se observa un rayado muy fino, en la parte superior izquierda este defecto puede ser de resolución directa de los planos de la red o un patrón de Moiré. Lo interesante es observar como los planos de la red son afectados por la f.c.f., ya que el rayado cambia de difracción al llegar a la f.c.f.



Fig. 31 Región donde se presenta una configuración de f.c.f. en la composición de 57% P. Cd.



Fig. 32 Otra región de arreglo triangular de f.c.f. Observe el cambio de dirección de los planos de la red al atravesar la f.c.f.



Fig. 33 Otra configuración de fronteras de f.c.f. paralelas en 57% P. Cd.

4.2 Resultados obtenidos en la muestra de 57% en peso por ciento de cadmio con 232 horas de recodido a 510°C.

En esta muestra lo que se pudo observar es una tendencia de los arreglos f.c.f. a desaparecer; algunas de las f.c.f. aún encontradas se muestran en las Figs. 34, 35.

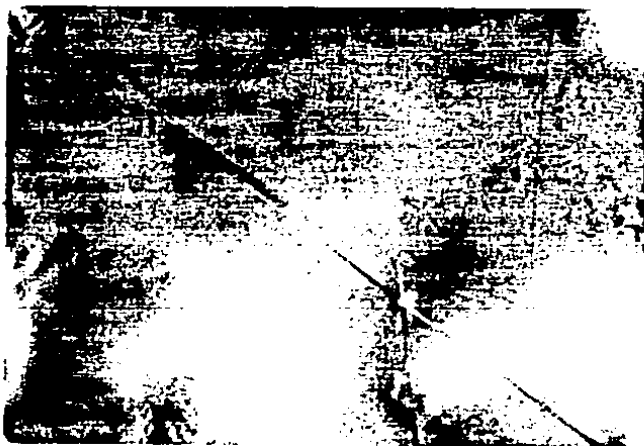


Fig. 34 Intersección de f.c.f. cambiándose las condiciones de contraste, dicha región es de fase con 232 hrs. de recocido a 510°C.



Fig. 35 Región donde se observan posibles f.c.f. ligadas a un precipitado (muestra con 232 hrs. de recocido a 510°C).

De todo lo anteriormente observado se puede concluir que los arreglos triangulares de f.c.f. tienden a permanecer en la región de dos fases, ya sea entre las composiciones de 59-70% (región de dos fases) ó 59-54% P. Cd.



## 5. RESOLUCION DE LOS PLANOS DE LA RED EN $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$ (FASE $\gamma$ ).

Nuestro objetivo es determinar las condiciones de resolución de la red de  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$ , para poder posteriormente analizar con alta resolución regiones con arreglos triangulares de f.c.f. e investigar directamente como son afectados los planos de la red por las f.c.f. y en igual forma estudiar otros tipos de defectos que se presentan en esta fase.

### 5.1 Determinación de las condiciones de resolución unidireccional de la red en $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$ .

Para obtener la resolución unidireccional se usaron muestras en la composición de 57% P. Cd. Las condiciones de resolución se lograron cerca de un bajo índice, en particular con el eje zonal  $\bar{B} = [\bar{1} 2 3]$ , en la Fig. 36 se muestran los planos del tipo  $(4 2 0)$  ó  $(\bar{4} \bar{2} 0)$  con una periodicidad de franjas de  $5.78\text{\AA}$ ; en la Fig. 37 se muestra otra región, pero con una frontera de grano; en las Figs. 38 y 39 se muestra otra región con muy buenas condiciones de contraste, donde se logra volver a resolver los planos del tipo  $(4 2 0)$  ó  $(\bar{4} \bar{2} 0)$ .

El P.D.A.S. de la región en la Fig. 37 se muestra en la Fig. 40. Este P.D.A.S. tiene como eje zonal  $\bar{B} = [\bar{1} 2 3]$ , las reflexiones que debe cubrir el diafragma para resolver dichos planos se muestran en la Fig. 40, donde se puede observar que estas reflexiones pertenecen a las  $\bar{g} = \langle 1 1 1 \rangle$ .



Fig. 36 Región de fase (Cu<sub>4</sub>Cd<sub>3</sub>) donde se resuelven los planos del tipo (420) ó (420) con espacio interplanar de 5.76Å.

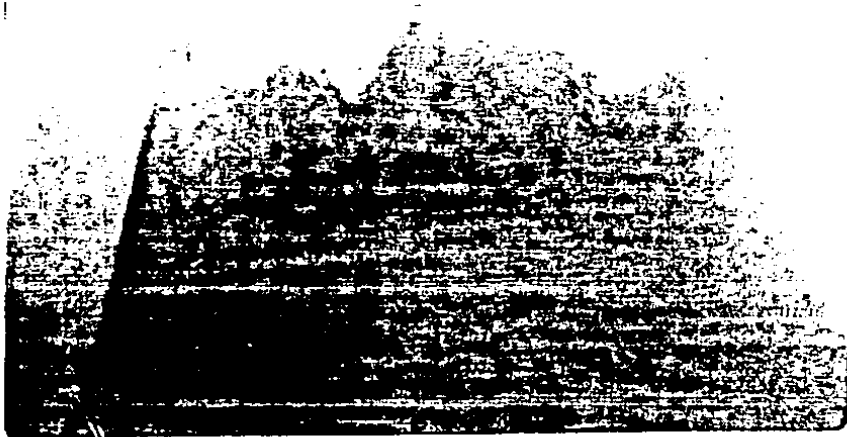


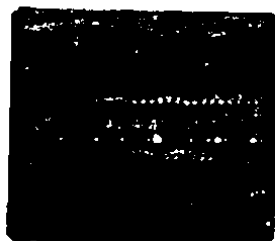
Fig. 37 Otra región de fase  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$  donde se resuelven los planos del tipo  $(4\ 2\ 0)$  ó  $(\bar{4}\ \bar{2}\ 0)$  con frontera de grano en la parte superior izquierda de la fotografía.



Fig. 38 Otra región donde se resuelven los planos de la red del tipo  $(4\ 2\ 0)$  ó  $(\bar{4}\ \bar{2}\ 0)$  con espacio interplanar de  $5.76\text{\AA}$  con la presencia de un defecto en la parte superior derecha.



Fig. 39 Región mostrada en la Fig. 38 pero con diferentes condiciones de contraste, mostrando la presencia de un par de defectos, resolviéndose también los planos del tipo  $(4\ 2\ 0)$  ó  $(4\ \bar{2}\ 0)$ .



$\bar{B} = [\bar{1}\ 2\ 3]$

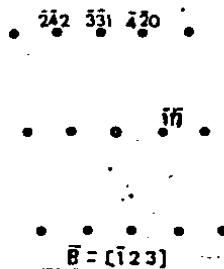


Fig. 40 Fotografía y dibujo. Se muestra el S.A.P.D. de la Fig. 38 con eje zonal  $\bar{B} = [\bar{1}\ 2\ 3]$  y las reflexiones que cubre el diagrama para resolver planos del tipo  $(4\ 2\ 0)$  ó  $(4\ \bar{2}\ 0)$ , observe que las reflexiones pertenecen a  $\bar{g} = \langle 1\ 1\ 1 \rangle$ .

## 5.2 Determinación de las condiciones de resolución bidireccional de la red en $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$ .

La región donde se resuelve la red en dos direcciones es mostrada en la Fig. 41, aquí se observa un arreglo cuadrangular de puntos. Suponemos que dicho arreglo son posiciones de átomos gigantes en el sentido definido anteriormente. La posibilidad de resolver la red nos la pudo dar el gran parámetro de red de la estructura, que es de  $25.871\text{Å}$  la cual denomina Sten-Samson como estructura de celda gigante; en la Fig. 42 se muestra el P.D.A.S., de la región mostrada en la Fig. 41, en esta Fig. 42 se puede ver una diferencia en intensidades por pares de puntos; este par de reflexiones son las más cercanas al haz transmitido, esta orientación está cerca de un bajo índice, en particular el que tiene como eje zonal  $\bar{B}=[0\ 1\ 1]$ . En esta Fig. 42 se muestran las reflexiones cubiertas por el diafragma, las cuales corresponden a los planos del tipo  $\{1\ 1\ 1\}$ . La medida directa del espaciado de puntos sobre la fotografía en las dos direcciones nos da un valor de  $16.2\text{Å}$  y la medida que resulta usando el P.D.A.S. de eje zonal  $\bar{B}=[0\ 1\ 1]$  es de  $14.93\text{Å}$ ; por tanto, puede concluirse que los planos que se resuelven en la Fig. 41 ó 43 corresponden a los planos de tipo  $\{1\ 1\ 1\}$ , esto es congruente con la Fig. 42, ya que el diafragma encierra las reflexiones correspondientes a esos planos, las  $\bar{g}=\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ . Estas reflexiones también pertenecen al P.D.A.S. con eje zonal  $\bar{B}=[\bar{1}\ 2\ 3]$  mostrado en la Fig. 40.

De todo lo anterior, puede concluirse que para lograr la resolución de la red en una ó dos direcciones en  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$  (fase  $\gamma$ ), es necesario tener en el P.D.A.S. reflexiones del tipo  $\bar{g}=\langle 1\ 1\ 1 \rangle$  y poner el diafragma abarcando solamente las dos reflexiones simétricas y más próximas al haz transmitido, ya sea en bajos índices ó cerca de bajos índices, como se muestra en las Figs. 40 y 42 correspondientemente.

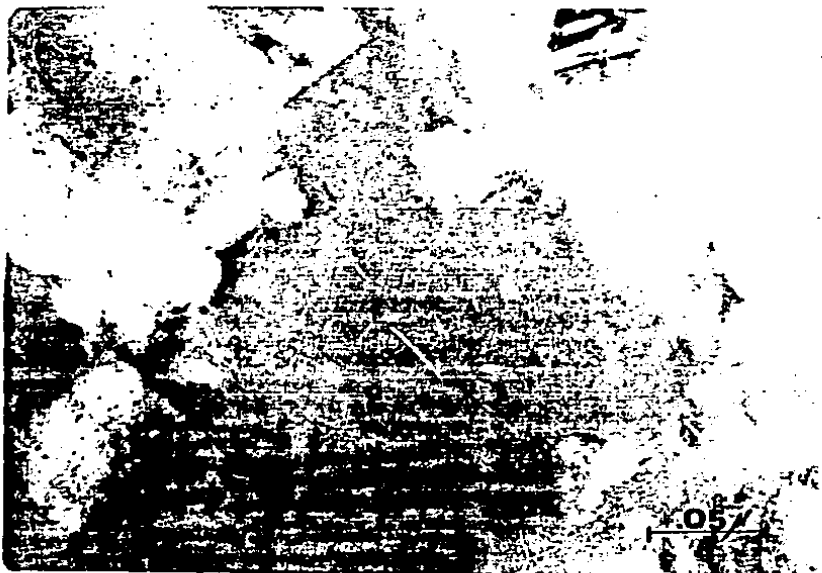


Fig. 41 Región de fase  $(\text{Cu}_4\text{Cd}_3)$  donde se resuelve la red en dos direcciones, los planos resueltos son del tipo  $\{111\}$  de espacio interplanar de  $14.93\text{\AA}$ , observándose una frontera de grano, posiblemente de bajo ángulo.

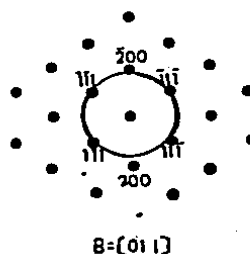
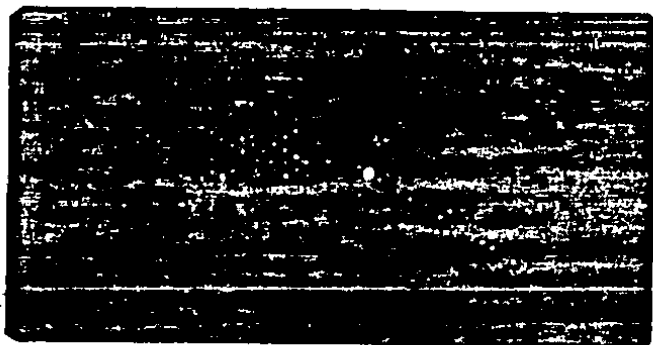


Fig. 42 Fotografía y dibujo donde se muestran las reflexiones que tuvo que cubrir el diafragma para resolver la red en dos direcciones, observe que dichas reflexiones pertenecen a la familia de direcciones  $\bar{g} = \langle 111 \rangle$  en la red recíproca.

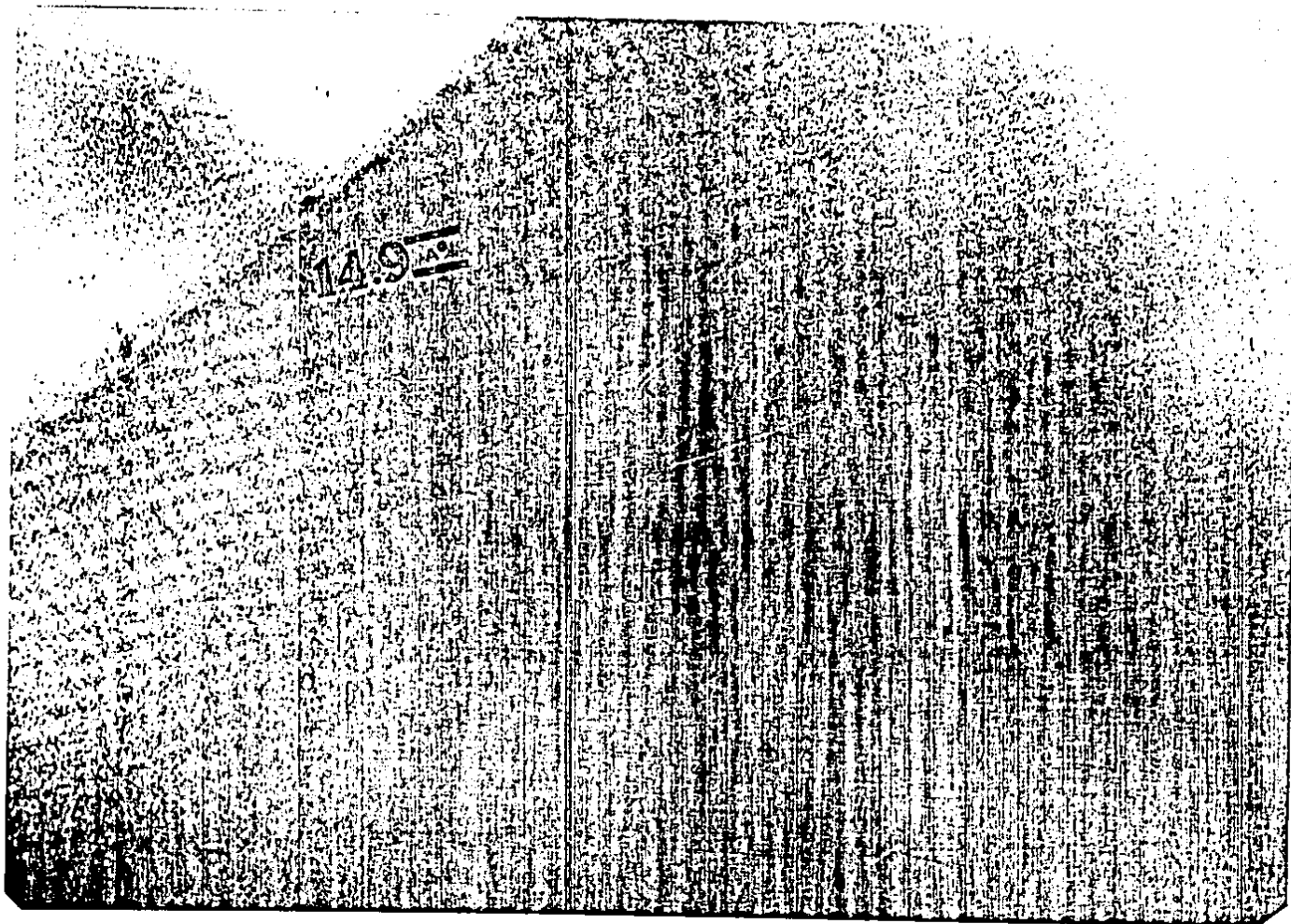


Fig. 43 Región amplificada de la Fig. 41 donde se observa en detalle el arreglo de puntos (posiblemente posiciones de átomos gigantes), así como la indicación los planos de la red de la familia  $\{1\ 1\ 1\}$ .



6. NUEVA SUPERESTRUCTURA EN FASE HEXAGONAL PERLITICA  
METAESTABLE  $\beta$ (Cu<sub>7</sub>Cd)

Esta superestructura se encuentra en muestras enfriadas lentamente desde el estado líquido cuya composición está entre 57 y 63 en % P. Cd. La estructura después de enfriada (P 6<sub>3</sub>/mmc) se presenta en forma de perlita como puede observarse en las Figs. 44 y 45.

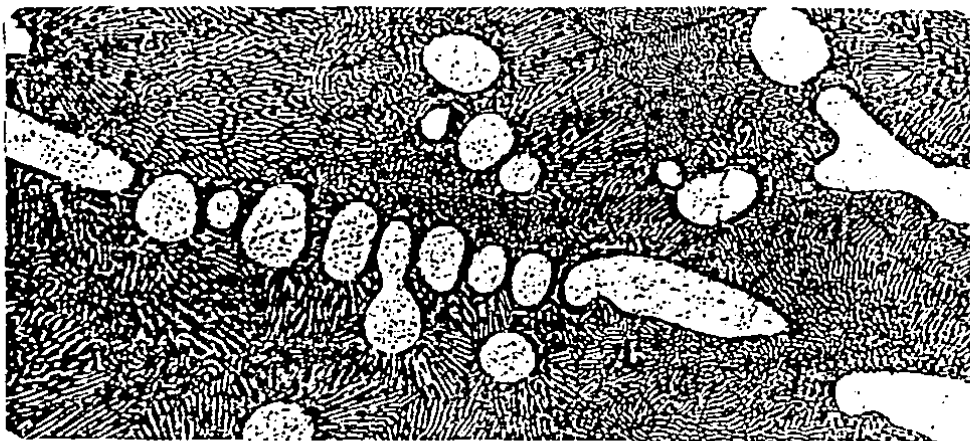


Fig. 44 Estructura perlítica de fase  $\beta$ .

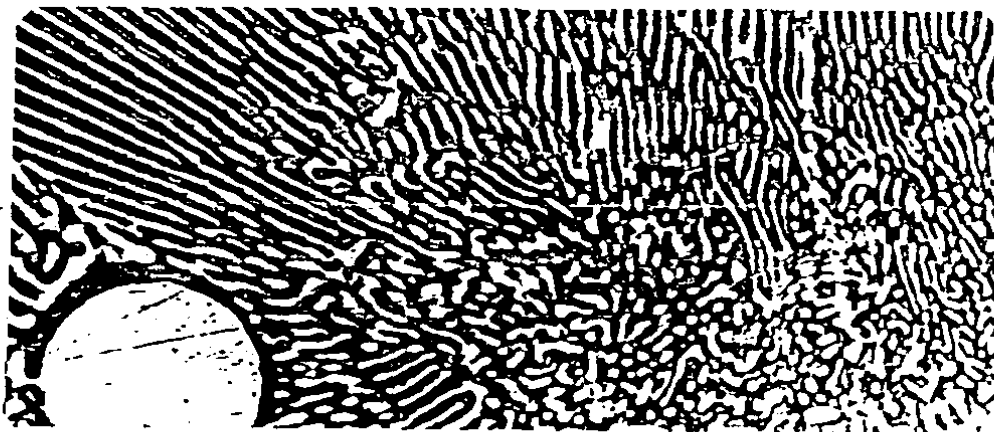


Fig. 45 Estructura perlítica de fase  $\beta$ .

En el interior de esta fase perlítica hexagonal  $\beta$ , la nueva superestructura tiende a presentarse en forma de bandas

Esta fase es metaestable al menos a estas composiciones, ya que desaparece a largos tiempos de recocido (8 días) éstas bandas llegan a formar diferentes configuraciones, algunas se muestran en las Figs. 46, 47, 48, 49, 50, 51 y 52.

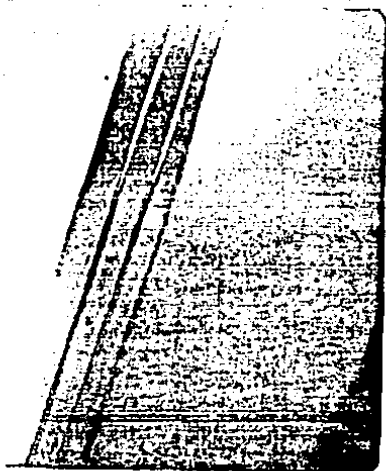


Fig. 46 Zona con superestructura en forma de bandas, con un ancho de banda de aproximadamente 500Å, dicha zona corresponde (63%) a la región de dos fases ( $\beta$  y  $\delta$ ), correspondiente a la fase  $\beta$  (fase perlítica  $\text{Cu}_2\text{Cd}$ ).



Fig. 47 Diferente región de banda con superestructura.



Fig. 48 Diferente configuración de superestructura, esta vez arreglo en forma de zig-zag.

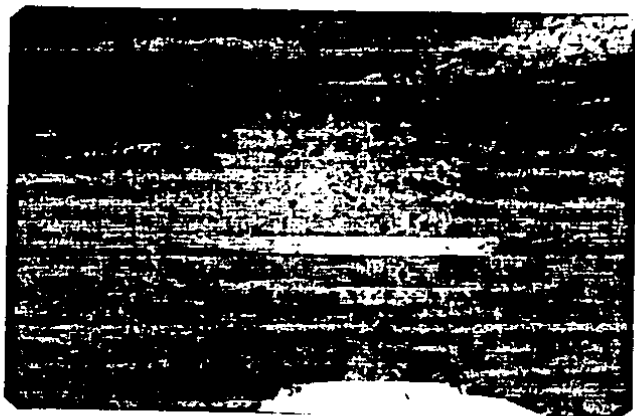


Fig. 49 Diferente muestra a las anteriores donde se vuelve a presentar la superestructura en forma de bandas brillantes y oscuras, con ancho máximo de banda de aproximadamente  $6475\text{\AA}$  y mínimo de  $675\text{\AA}$ .

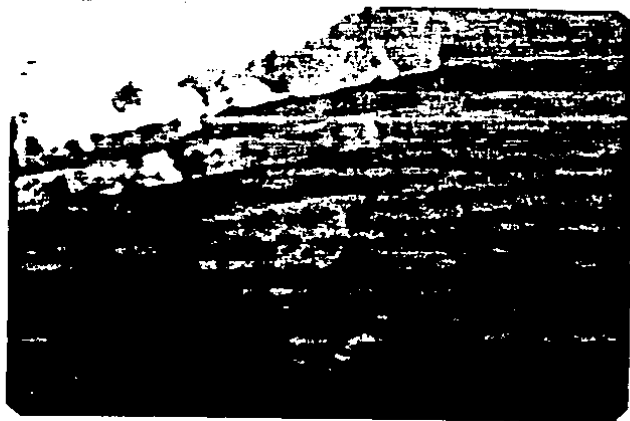


Fig. 50 Otra región con bandas más angostas.

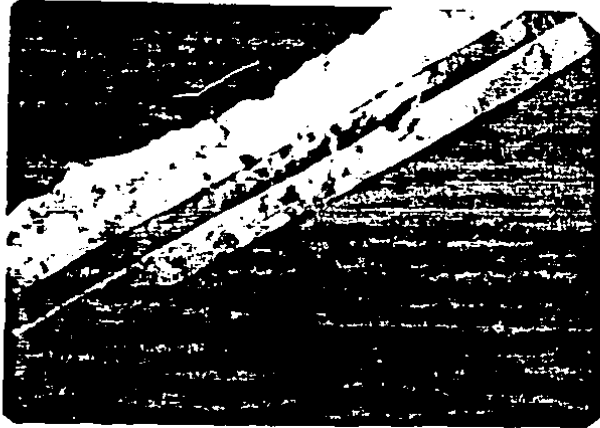


Fig. 51 Misma región que en la Fig. 50, donde por primera vez se logra resolver la superestructura, ésta se observa en la banda oscura de aproximadamente  $30\text{\AA}$  de ancho.

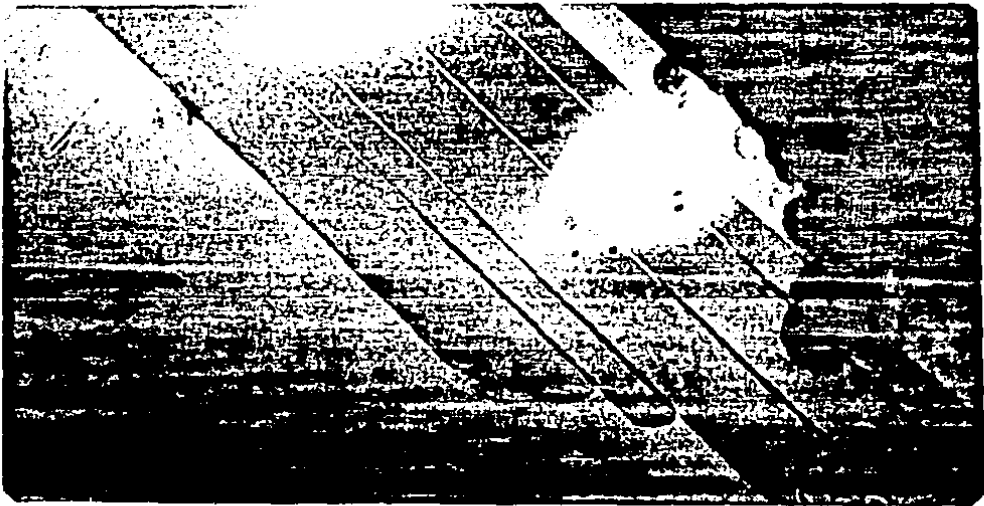


Fig. 52 Diferente zona de bandas con posible maclado y superestructura.



Fig. 53 Diferentes condiciones de contraste de las bandas mostradas en la Fig. 52.

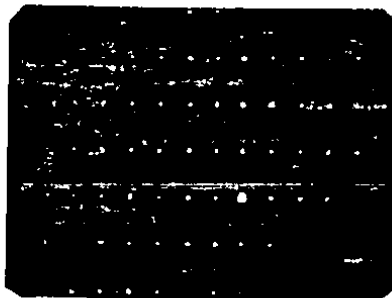


Fig. 54 P.D.A.S. de región sin presencia de superestructura ni de bandas, el cual corresponde al eje zonal  $B=2 \parallel \bar{1} \bar{1} 0 \parallel$  de estructura hexagonal  $\beta$ .

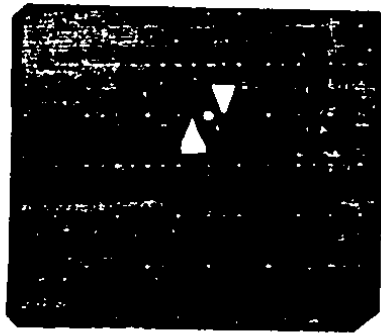


Fig. 55 P.D.A.S. de la Fig. 49, misma orientación ( $\bar{8} \ 2 \ \bar{1} \ \bar{1} \ 0$ ) que en la Fig. 54, con presencia de reflexiones extras débiles, atribuyéndosele a la presencia de superestructura. Estas son señaladas con flechas y las reflexiones restantes son reflexiones básicas, las cuales coinciden perfectamente con las reflexiones presentes en la Fig. 54.

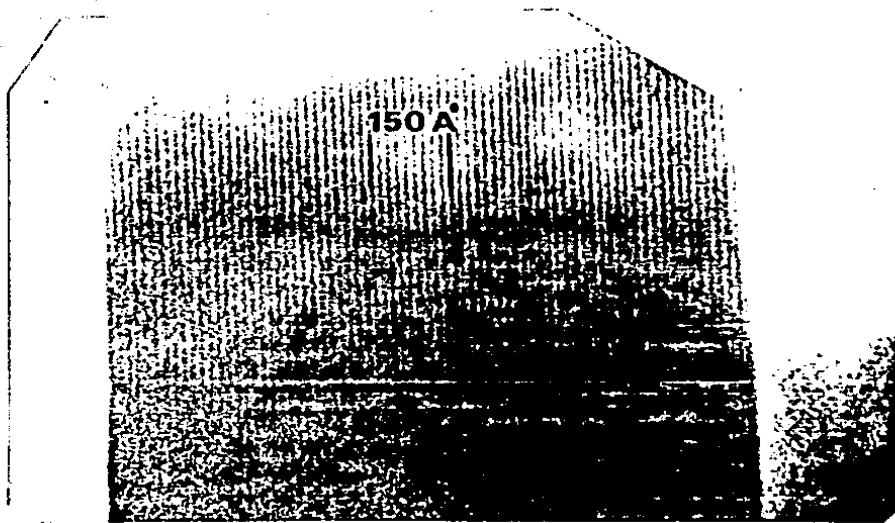
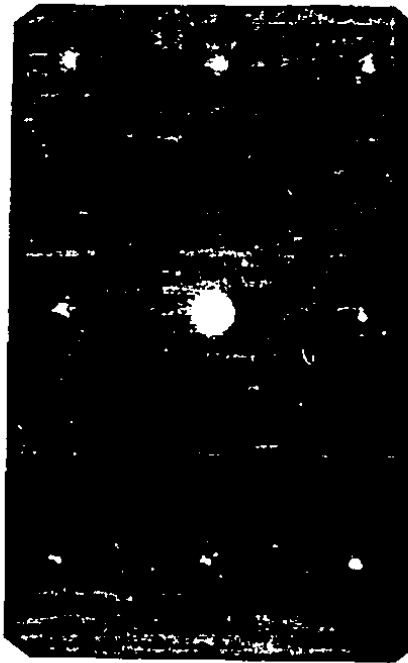
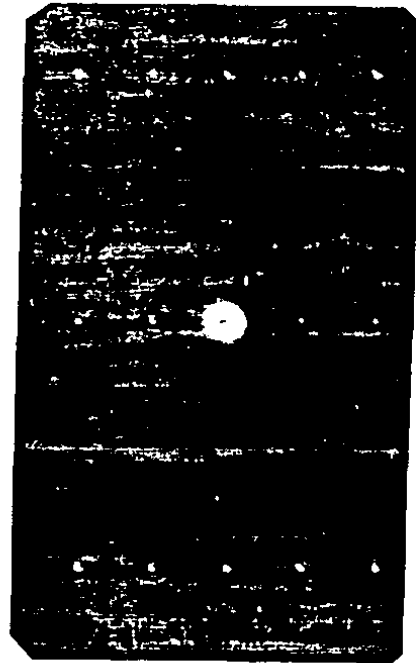


Fig. 56 Fotografía de la Fig. 49, donde se puede observar la superestructura de aproximadamente 7Å.

Una ampliación de los P.D.A.S. de las Figs. 54 y 55 se muestran en la Fig. 57.



(a)



(b)

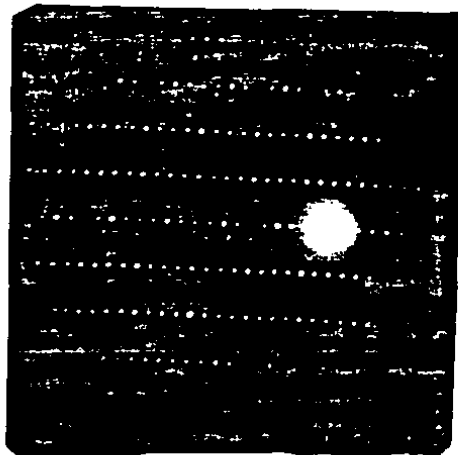
$$\bar{B} = \sqrt{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Fig. 57 Amplificación de P.D.A.S. de región:

(a) sin superestructura.

(b) con superestructura

Como puede observarse en la Fig. 57(b) existen reflexiones extras debido a la superestructura, estas son señaladas con círculos negros y se encuentran entre el punto medio y las reflexiones  $(0\ 0\ 0\ 0)$  y  $(0\ 0\ 0\ 1)$ .



$B=[2110]$

Fig. 58 P.D.A.S. de la Fig. 56 donde se presentan las reflexiones extras debido a la superestructura, éste coincide con P.D.A.S. de la Fig. 55 .

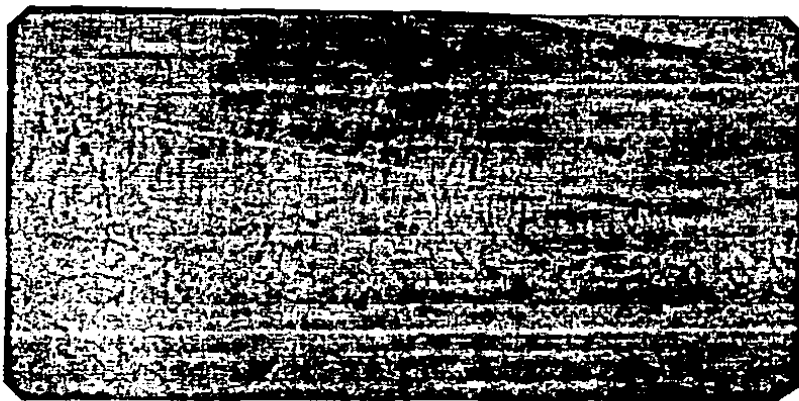


Fig. 59 Resolución de la superestructura en la parte inferior de la región de bandas mostrada en la Fig. 52.



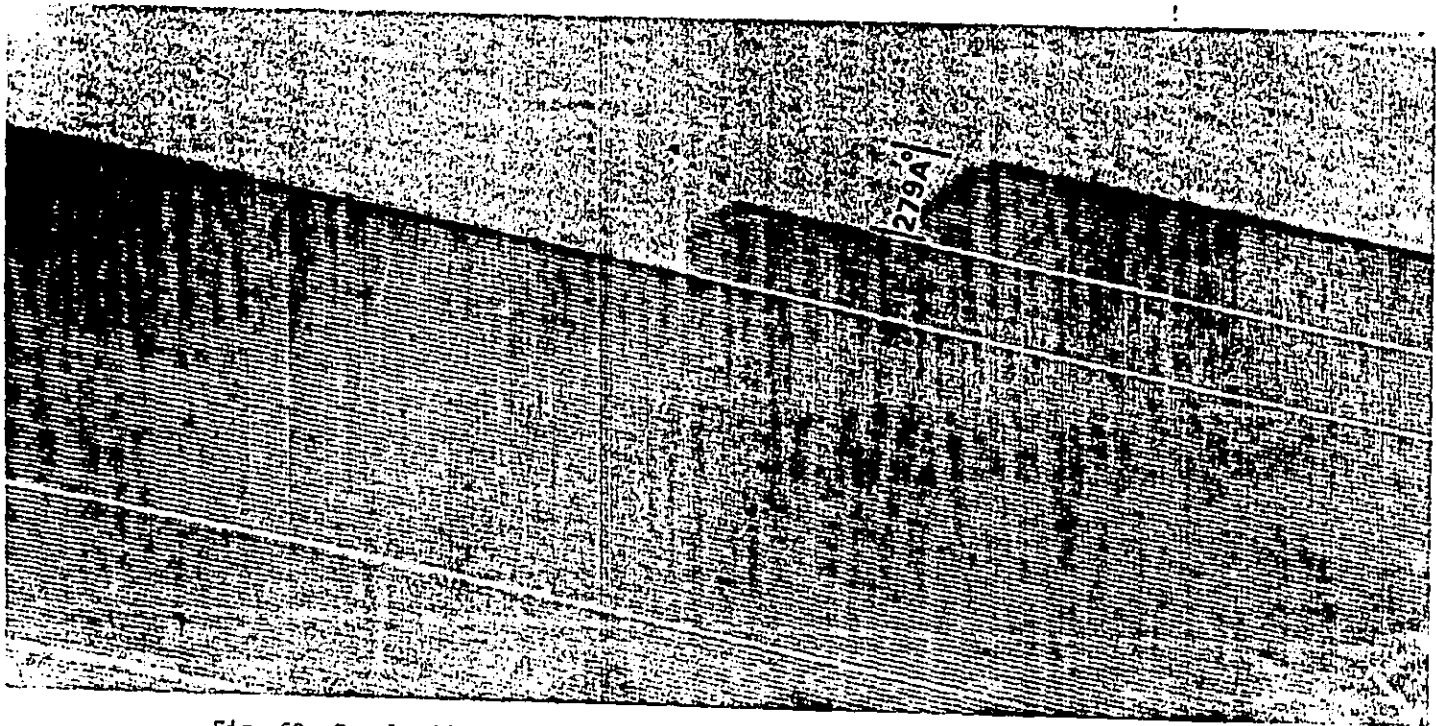
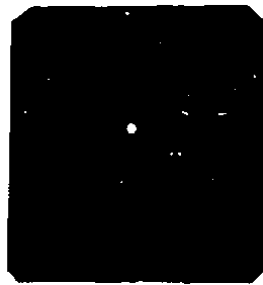


Fig. 60 Resolución de la superestructura en la parte superior de la región de bandas mostrada en la Fig. 52, con periodicidad de franjas aproximadamente  $7\text{\AA}$ .



$$\bar{B} = \langle 2 \bar{1} \bar{1} 0 \rangle$$

**Fig. 61** Condiciones de resolución de la Fig.60  
cerca del bajo índice, en particular  
 $\bar{B} = \langle 2 \bar{1} \bar{1} 0 \rangle$ .

La interpretación que hemos dado a los P.D.A.S. mostrados en las Figs. 54 y 55 es la siguiente:

El P.D.A.S. mostrado en la Fig. 59 corresponde a la orientación  $\bar{B} = [2 \bar{1} \bar{1} 0]$  de estructura hexagonal perfitica  $\text{Cu}_2\text{Cd}$ , este P.D.A.S. es idéntico al mostrado en la Fig. 55 con la diferencia que en este P.D.A.S. existen reflexiones extras en la dirección  $[0 0 0 1]$ , estas reflexiones se encuentran en el punto medio entre dos reflexiones básicas (Ver Fig. 57.)

Con estas observaciones fundamentalmente y otros experimentos que se hicieron, se pudo concluir que estas reflexiones extras son debido a la presencia de una superestructura en esa región, con la característica que la celda unitaria de esta superestructura tiene un período de  $15.98\text{\AA}$  en la dirección  $[0 0 0 1]$  y que está formada por la unión de 2 celdas hexagonales  $\text{Cu}_2\text{Cd}$  en la dirección  $[0 0 0 1]$  a través de los planos basales, esta superestructura es la que se observa en la Fig. 52.

## DISCUSION

En la región de 2 fases  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$  y  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$  no se encontraron los dominios de inversión de contrafase en ninguna de estas dos fases, aunque la fase  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$  ( $\overline{143m}$ ) tiene ciertas características semejantes de otras fases  $\gamma$  (relación electrón-átomo, grupo espacial) donde se han encontrado dominios de inversión de contrafase; esta fase no satisface una observación hecha por Morton para existencia de estos dominios; la cual nos dice que en el caso de estructuras tipo I los dominios son estables en fases  $\gamma$ , cuya relación electrón-átomo  $e/a < 1.60$ , en nuestro caso la fase  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$  (fase  $\delta$ ) tiene su relación electrón-átomo en el intervalo de  $1.60$  a  $1.67 > 1.6$ , esto podría ser un argumento para no ser necesaria la creación de dominios de inversión de contrafase para lograr la estabilidad de la fase.

Respecto a la estructura  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$  esta tiene todas las características de las fases  $\gamma$ , ya que  $e/a = 1.42 < 1.60$ ; aunque la diferencia con las estructuras de las fases  $\gamma$  estudiadas por Morton es el grupo espacial; el cual en este caso es  $\overline{F43m}$ . Sin embargo, no se encontraron los dominios de inversión de contrafase; en lugar de ello se presentaron los arreglos triangulares de f.c.f., siendo quizá esta una necesidad de acomodar el exceso de átomos de algunos de los elementos en los planos frontera de estos defectos como puede ocurrir en el caso de que las fronteras de contrafase observadas sean del tipo no conservativas.

La resolución de la red de la estructura  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$   
(fase  $\gamma$ )

En esta parte del trabajo surgió la posibilidad de que la estructura resuelta en la Fig. 41 podría ser su perestructura, esta posibilidad fué descartada totalmente debido a la no existencia de reflexiones extras (debido a la periodicidad de fronteras de la superestructura) en las diferentes orientaciones obtenidas. La importancia de la determinación de las condiciones de la resolución de la red es poder hacer en trabajos futuros alta resolución en regiones con defectos y poder investigar la posible pérdida de periodicidad de la red en esta región.

Super red presente en fase hexagonal perlítica meta-estable en el intervalo de composiciones de 57 a 63% P. Cd.

Esta super red se presenta en forma de bandas, las cuales llegan a presentarse en diferentes configuraciones; lo que hemos determinado de esta investigación es que el período de la superestructura es de  $15.98\text{\AA}$ , existiendo la posibilidad que el tipo de fronteras que separa dos celdas unitarias consecutivas sean f.c.f. (paralelas a los planos del tipo  $(0\ 0\ 0\ 1)$ ).

Concluyendose además que estas dos celdas consecutivas de  $\text{Cu}_2\text{Cd}$  se encuentran diferentemente orientadas una con respecto a la otra (probablemente una rotación). Esto se puede concluir de la diferencia de contraste entre las celdas adyacentes, como se observa en la Fig. 60.

## CONCLUSIONES

1. Determinación de la técnica para elaboración de muestras del sistema binario Cu-Cd para estudios mediante microscopía de transmisión.
2. Determinación del tipo de defectos presentes en fase  $\gamma$ ; arreglo triangular de f.c.f., ligados a frontera de grano, etc.
3. Determinación de las condiciones de resolución unidimensional y bidimensional de la red de la fase  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$  (fase  $\gamma$ ) cuyas orientaciones fueron  $\bar{B}=[\bar{1} 2 3]$  y  $\bar{B}=[0 1 1]$  respectivamente, observándose planos del tipo (420) ó  $(\bar{4}\bar{2}0)$  y de la familia  $\{1 1 1\}$ .
4. Determinación de nueva superestructura formando regiones de placas (las cuales están probablemente separadas por fronteras de macla) las cuales se encuentran en fase hexagonal perlítica metaestable  $\beta$ , cuya celda unitaria está formada por la unión a través de los planos basales (planos del tipo (0 0 0 1)) de dos celdas unidad de la estructura  $\text{Cu}_2\text{Cd}$  los cuales están diferentemente orientadas o desplazadas una con respecto a la otra. El período de esta superestructura es de  $15.98\text{\AA}$ . La superestructura se revela en la orientación  $\bar{B}=[2 \bar{1} \bar{1} 0]$ .

REFERENCIAS

1. The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys  
W. B. Pearson.
2. Acta Cryst. (1967) 23, 586 Sten-Samsom.
3. Electron Diffraction in the Electron Microscope,  
Tomo. 2, J.W. Edington.
4. Solid State Physics, The Direct Observation of Dislo-  
cation (Supplement 6), S. Amelinckx.
5. Frontiers in Materials Science.  
Lawrence E. Murr and Charles Stein.
6. Phys. Stat. Sol. 7, 519, (1964).  
R. Gevers, J. Van Landuyt and S. Amelinckx.
7. Acta Metallurgica Vol. 27, pp. 863 a 867.  
A.J. Morton.
8. Materials Science and Engineering 46 (1980) 167-173  
M. Van Sande and J. Van Landuyt M. Avalos Borja,  
G. Torres V. and S. Amelinckx.
9. Journal of the Less Common Metal: Some Recent Studies  
of Domain Structures in Crystals.  
S. Amelinckx.
10. Phys. Stat. Sol. (a) 31, 661, (1975).  
A.J. Morton.