



00368

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

División de Estudios de Posgrado

CRECIMIENTO DE  
MONO-CUASICRISTALES  
DE  $Al_{62}Cu_{20}Co_{15}Si_3$ 

T E S I S

Que para obtener el grado académico de

MAESTRO EN FÍSICA DE MATERIALES

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Presenta

JESÚS ARMANDO LARA VELAQUEZ

Director de tesis: Dr Hector Gerardo Riveros Rotge

1993



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

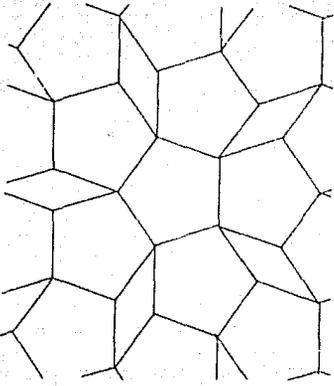
### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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.

# Índice

		Pag.
1	<b>INTRODUCCION</b>	1.1
2	<b>CUASICRISTALES</b>	2.
2.1	Cristales, Cristales inconmensurables y Cuasicristales	2.2
2.2	Modelos teóricos	2.9
2.3	Técnicas convencionales de obtención de las fases cuasicristalinas	2.11
2.4	Hornos de arco	2.13
3	<b>HORNO REFLECTIVO</b>	3.1
3.1	Hornos reflectivos	3.2
3.2	Horno reflectivo esférico modificado	3.4
3.3	Lámpara de halógeno	3.5
3.4	Construcción del horno	3.9
3.5	Sistemas auxiliares	3.12
3.6	Caracterización del horno	3.15
4.	<b>CRECIMIENTO</b>	4.1
4.1	Teoría clásica de la nucleación y del crecimiento	4.2
4.2	Preparación de la muestra	4.4
4.3	Fundición	4.6
4.4	Nucleación y crecimiento de mono cuasicristales	4.7
5.	<b>ANALISIS DE RESULTADOS</b>	5.1
5.1	Determinación de la naturaleza de la estructura	5.2
5.2	Fases cristalinas	5.9
5.3	Estabilidad termodinámica de la fase cuasicristalina	5.12
6	<b>DISCUSION</b>	6.1
7	<b>CONCLUSIONES</b>	7.1
8	<b>APENDICE</b>	8.1
8.1	Simetrías de rotación permitidas	8.2
8.2	Artículos publicados	8.5
9	<b>BIBLIOGRAFIA</b>	9.1

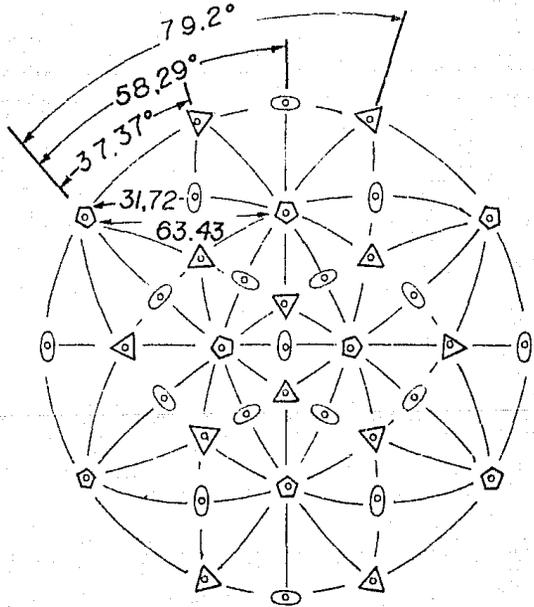


Un ejemplo de un empaquetamiento regular con pentágonos que no cumple la invariancia de traslación de la red.

Charles Kittel. "Introducción a la física del estado sólido".

"Stereographic projection of the symmetry elements of the icosahedral group  $m\bar{3}5$ ".

D. Shechtman, I. Bleck, D. Gratias, J.W. Chan.  
*Phys. Rev. Letters* 53 (1984)



# Introducción

# Introducción.

El descubrimiento de sólidos con simetrías prohibidas encabeza el debate sobre la naturaleza en que subyace la estructura atómica. Los patrones de difracción de estas aleaciones muestran que los átomos están arreglados en una red altamente ordenada, poseen el mismo orden que es inherente en los cristales, sin embargo, también muestran simetrías icosaedrales [ 4, 16, 21 ], octales [ 71 ], decagonales [ 5, 40 ], triacontahedrales [ 17 ] y dodecagonales, las cuales son imposible que existan en una red cristalina periódica infinita.<sup>1</sup>

Investigaciones de la micro estructura de estos materiales muestran que éstos encarnan un nuevo tipo de orden, representan una nueva fase en el estado sólido; el reto es encontrar el modelo de la estructura atómica que pueda explicar sus sorprendentes patrones de difracción.

La comprensión de los cuasicristales tiene un enorme significado para físicos, químicos, metalurgistas y cristalógrafos. Esta nueva fase puede significar el descubrimiento de materiales con propiedades físicas y químicas que pueden ser fundamentalmente diferentes a la de los sólidos previamente conocidos.

Se han hecho numerosas observaciones experimentales para plantear el modelo de su estructura atómica [ 12, 58, 34 ], pero la comparación resulta complicada debido a que los métodos usados para solidificar las aleaciones -enfriamientos por choque-, tienden a producir esfuerzos y defectos con respecto a un estado ideal de baja energía -mono-cuasicristalino-, obteniéndose así muestras que resultan ser extremadamente pequeñas para poder ser analizadas con otras técnicas experimentales diferentes a las de microscopía electrónica. Aunado a esto, están la estabilidad termodinámica de las fases y las aleaciones colaterales que se llegan a formar.

<sup>1</sup> La demostración aparece en el apéndice.

Para poder incrementar nuestros conocimientos sobre las propiedades fundamentales de estos nuevos materiales, se depende en gran medida de los avances en la preparación y en la calidad de las muestras que para su estudio se puedan obtener, de esto se concluye que son necesarios mono cuasicristales de un tamaño apropiado.

Hasta 1985 los trabajos experimentales se habían basado en el estudio de pequeñas muestras del orden de unas cuantas micras. En este mismo año se reportó por primera vez, la evidencia de una fase estable intermetálica con simetría icosaedral en el sistema Al-Li-Cu-Mg. Para 1986 se había encontrado en el sistema Al-Cu-Li una fase estable con simetría triacontahedral [ 17, 22, 66, 1 ], y para 1988 fue encontrada por primera vez una fase cuasicristalina estable en la aleación  $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$  [ 40, 28 ]. En esta fase, después de una lenta solidificación se obtienen mono cuasicristales con forma de decaprismas y del orden de varias micras en diámetro [ 27 ]. El método utilizado para su obtención se basaba por entero en técnicas metalúrgicas, en las cuales casi no se puede tener ningún tipo de control, ni en el proceso mismo, ni en los productos finales.

El objetivo de este trabajo es el de obtener esta misma fase por métodos de crecimiento de cristales, para ello se hace uso de su estabilidad termodinámica. El proceso que diseñamos se basa en el uso de un horno reflectivo esférico modificado que utiliza una lámpara de halógeno como fuente de calor [ 32 ]. Con esta técnica no solo hemos podido reproducir los decaprismas, sino que hemos aumentado su tamaño, así como también la pureza de los productos finales [ 42, 55, 56 ].

Nuestra técnica sustituye la etapa previa en que se requería la obtención de la aleación para su posterior fundición y crecimiento, reduciéndola a una sola etapa, fundición-crecimiento. El proceso es reproducible y nos ha permitido dar una idea más clara del proceso de formación de las fases cuasicristalinas. Aunado a esto, este método nos abrió la posibilidad de obtener otras aleaciones cuasicristalinas, como la " $Al_{65}Fe_{7.5}Co_{7.5}Cu_{20}$ " y la " $Al_{65}Fe_{15}Cu_{20}$ ", esta última obtenida en forma mono cuasicristalina.

Este trabajo contiene los detalles sobre el método de crecimiento, así como la descripción y caracterización del equipo utilizado. Nuestra técnica

14

permite la flexibilidad en el manejo de algunos de los parámetros termodinámicos como son: temperatura, presión, composición, etc. sin que se vea afectada sustancialmente la calidad de las muestras obtenidas, aunque si bien el complejo papel que pueden llegar a jugar estos parámetros no ha sido enteramente esclarecido. No obstante, los métodos usados para el crecimiento pueden ser comunicados en forma clara y de una manera accesible. Con este fin, opté por seguir en la exposición un esquema "extremadamente" descriptivo que brinde un cuadro razonablemente completo de la técnica de crecimiento. Mucha de la información podría, en primera instancia, aparecer irrelevante, pero a mi leal entender no lo es, pues cumplen su papel en el proceso lógico del diseño y construcción del horno, así como en los procesos de nucleación y crecimiento de la fase cuasicristalina.

Durante la investigación, he encontrado que la mayoría de las personas que intentan obtener aleaciones cuasicristalinas, lo hacen a través de técnicas artesanales de solidificación [ 23, 37, 77, 78 ], por lo cual opté por incluir breves resúmenes de temas, que aunque si bien son muy familiares para la gente que trabaja con el estado sólido, no son comunes para otros especialistas (temas como "teoría clásica de la nucleación" de una sola fase y "hornos de arco"). Si estos resúmenes aportan alguna orientación o dan luz sobre algún tema en particular, su inclusión desde mi punto de vista queda justificada. Existen excelentes libros<sup>2</sup> que de una manera mucho más clara y precisa los exponen. Para un posterior estudio de algún tema en especial se podrá encontrar una mayor información en la lista de trabajos consultados que aparece al final de la tesis.

En la exposición de algunos temas en particular, que por su naturaleza resultan oscuros, se ha recurrido al uso de acetatos superpuestos a las figuras principales, esto aclara y dinamiza la exposición. Los acetatos necesarios se encuentran en la contraportada.

En el primer capítulo se da la definición clásica de cristal, se hace mención a las estructuras ordenadas del estado sólido que no caen dentro de esta definición clásica como son los cristales incommensurables y los cuasicristales, haciendo hincapié en las diferencias que se observan en sus

---

2 Referente a los temas de crecimiento de cristales y solidificación [2, 14, 35, 39, 62, 75]. Sobre termodinámica de sólidos [8, 31, 68, 48]. El libro clásico de estado sólido [38], en el cual ya se hace mención a la necesidad de ampliar la cristalografía clásica para dar cabida a "estructuras cristalinas no ideales". Un excelente libro [63], sobre hornos de arco.

patrones de difracción, y que son hasta el momento el rasgo más característico para su identificación. Finalmente, se hace un análisis de las diferentes técnicas convencionales usadas para su obtención, señalando sus inconvenientes.

En el segundo capítulo se plantea el uso del horno reflectivo como una mejor alternativa. En él se describe el diseño del horno, las propiedades físicas de los materiales usados en su fabricación, su caracterización y calibración, así como los sistemas auxiliares que requiere.

El tercer capítulo inicia con un breve resumen de la teoría clásica de la nucleación, pasando a la descripción de la parte experimental de los procesos de fundición y crecimiento.

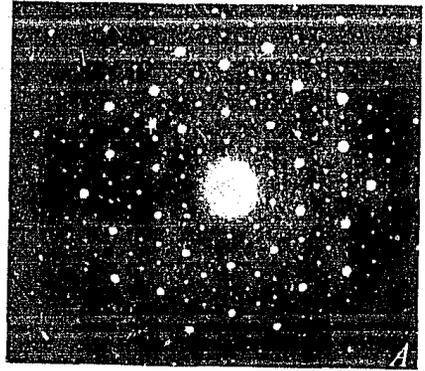
En el cuarto capítulo se presentan los análisis que se hicieron a las muestras, lo que nos lleva a identificarlas -sin duda alguna- como "cuasicristales". Esta parte se apoya esencialmente en el uso de técnicas de microscopía electrónica.

En el quinto capítulo desarrollamos una discusión teórica sobre los posibles procesos que se llevan a cabo para la formación de la fase cuasicristalina. Para tal efecto nos basamos tanto en los resultados experimentales como en los diagramas de fases, y se comprueba la reproducibilidad de la técnica con base en la obtención de otras dos fases cuasicristalinas, la " $Al_{65}Fe_{7.5}Co_{7.5}Cu_{20}$ " y la " $Al_{65}Fe_{15}Cu_{20}$ ".

Finalmente, en el último capítulo se resumen los principales resultados que se han alcanzado.

"No puede existir un eje de simetría de orden cinco en una red porque no es posible llenar todo el espacio cualquiera que sea la forma en que se dispongan los pentágonos".

Charles Kittel. "Introducción a la física del estado sólido". 1981



We have observed a metallic solid (Al-14 at. % Mn) with long-range orientational order, but with icosahedral point group symmetry, which is inconsistent with lattice translations. Its diffraction spots are as sharp as those of crystals but cannot be indexed to any Bravais lattice".

D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Chan. Physical Review Letters Nov. 1984.

# Quasicristales

---

## 2.1 Cristales, Cristales inconmensurables y Cuasicristales.

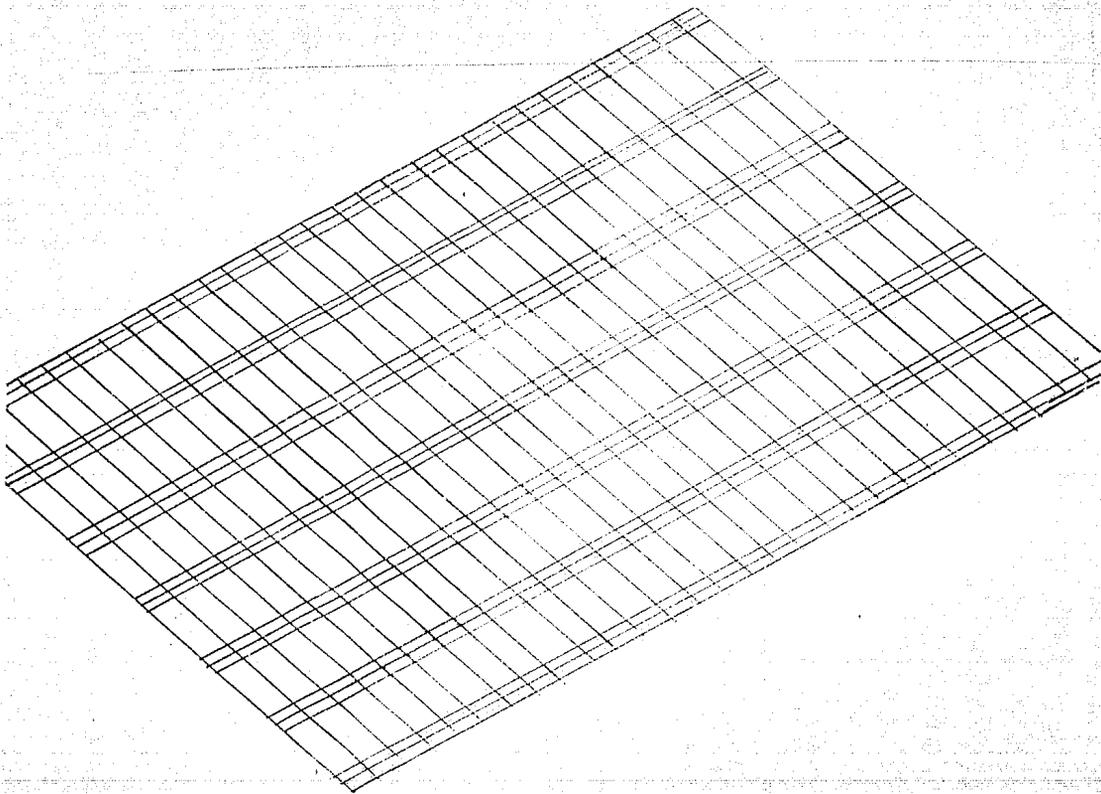
Un cristal es un arreglo ordenado de átomos o moléculas los cuales forman una red cristalina. Esta está construida con idénticas celdas unitarias, y en la que cada una de las celdas contiene precisamente el mismo tipo y la misma distribución de átomos. Las celdas se acomodan juntas, regular y periódicamente para cubrir todo el espacio.

Inherente a toda estructura cristalina están ciertas simetrías. Un cristal puede verse con la misma forma después de haber sido rotado -dependiendo del tipo de cristal- 2, 3, 4 ó 6 veces un mismo ángulo, hasta completar un círculo completo<sup>1</sup>; un cristal nunca podrá tener un eje de rotación de simetría cinco, por la misma razón que es imposible cubrir completamente un plano con pentágonos sin que éstos lleguen a traslaparse [ 38 ].

Los cristales poseen dos tipos de ordenamiento de largo alcance: el translacional y el orientacional.

- **Ordenamiento translacional:** Es posible hacer que los planos cristalográficos de la red de una parte del cristal, con sólo un proceso de traslación rígida paralela, coincidan exactamente con los planos cristalográficos de la red en cualesquiera otra región del cristal FIG ( 2.1 ), o sea, las celdas unitarias se encuentran igualmente espaciadas a lo largo de todas y de cada una de las direcciones de simetría, de esta forma, examinando una pequeña parte de un cristal, es posible determinar la exacta posición y espaciamiento de los planos cristalográficos en alguna otra parte del cristal; a esto se le llama ordenamiento translacional de largo alcance. Este orden es caracterizado en un patrón de difracción de Bragg por un bien definido patrón puntual de intensidades.

<sup>1</sup> Las demostraciones aparecen en el apéndice.



*FIG. 2.1B*

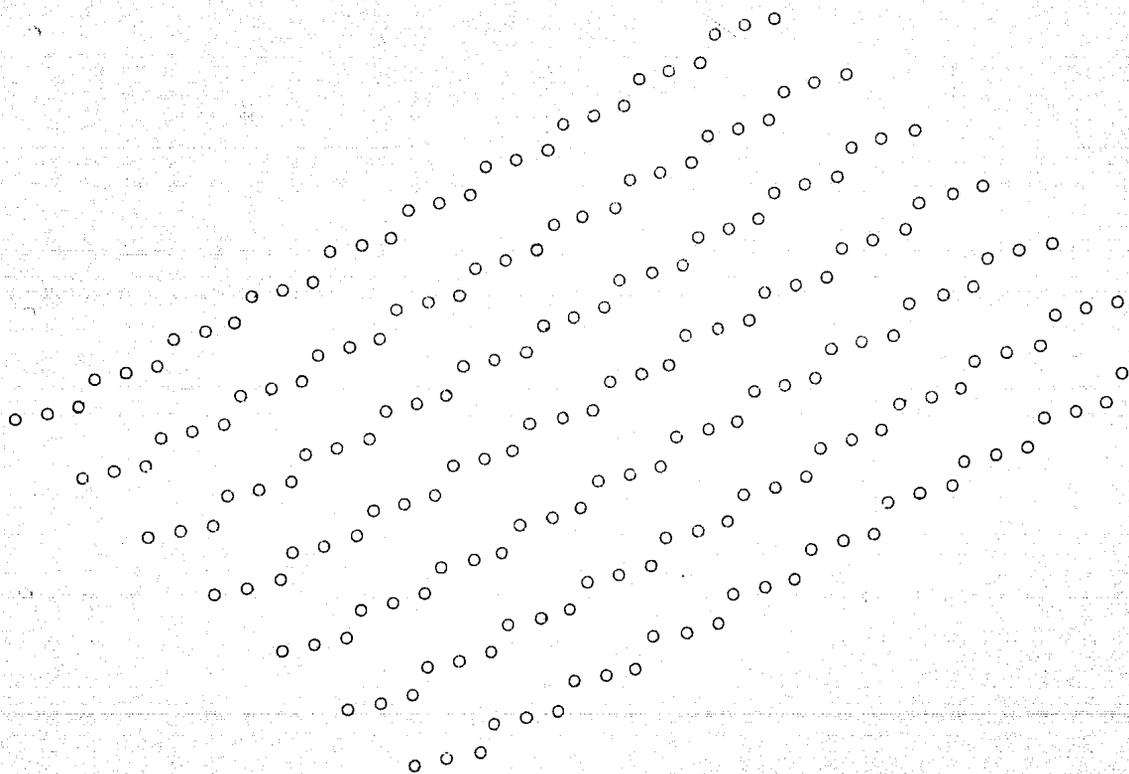


FIG [ 2.1 ]. Red cristalina romboédrica. Tómese la FIG [ 2.1A ] (que se encuentra en la contra portada), colóquese sobre la red y efectúe una translación rígida paralela. La FIG [ 2.1B ] (que se encuentra en la contra portada), representa los planos cristalográficos de la red cristalina, superpongase a la FIG [ 2.1 ].

• **Ordenamiento orientacional:** Un cristal puede ser cortado en distintas partes hasta obtener las respectivas celdas unitarias; cada una de ellas poseerán una misma orientación, es decir, las celdas unitarias están igualmente orientadas a través de toda la estructura de la red, la razón es que cada una de las celdas unitarias está paralela a todas las otras, a esto se le llama un ordenamiento orientacional de largo alcance FIG ( 2.2 ). Este orden es caracterizado en un patrón de difracción de Bragg por un eje de simetría rotacional.<sup>2</sup>

La simetría orientacional está confinada a un discreto sub-grupo del grupo de rotaciones, en tres dimensiones este sub-grupo está representado por las catorce redes de Bravais. Un cristal también posee un eje de simetría que caracteriza la rotación de la red y que la deja por entero invariante. La existencia de un eje de simetría es la más fuerte restricción para un orden orientacional<sup>3</sup> [ 65 ].

El otro estado natural de condensación de la materia es el amorfo, su patrón de difracción está compuesto de unos pocos círculos difusos, la simetría esférica implica la ausencia de un orden orientacional de largo alcance, la presencia de círculos distintivos es la señal de un orden atómico local, la difusividad de los círculos significa la ausencia de un orden translacional de largo alcance.

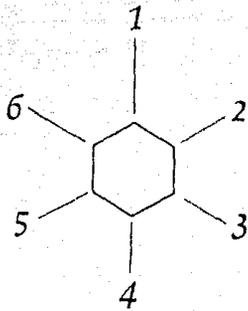
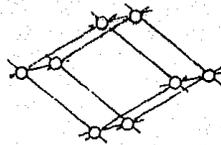
Existen estructuras sólidas que no pueden ser identificadas como pertenecientes a alguna de estas dos clasificaciones, como son el caso de los cristales inconmensurables y los cuasicristales.

Los cristales inconmensurables exhiben un orden orientacional de largo alcance, correspondiente a una rotación del grupo de rotaciones cristalográficas permitidas, y un orden translacional de largo alcance; sin

<sup>2</sup> Pueden darse definiciones formales de las diferentes estructuras, tales definiciones son indirectas y poco intuitivas, sin embargo, ellas son necesarias para desarrollar un preciso esquema de clasificación que nos permita distinguirlas y compararas.

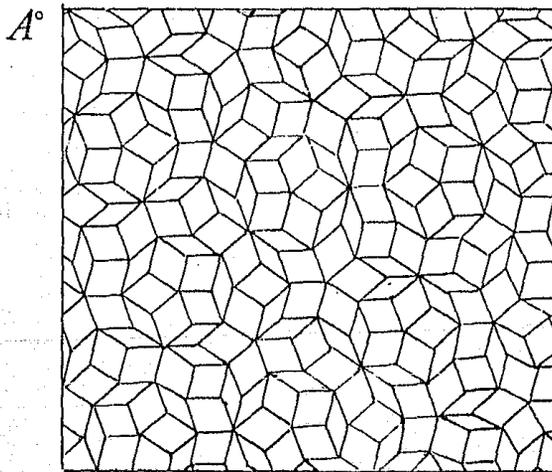
Un cristal en dimensión  $d$  es una estructura ordenada, con un orden translacional, con una base cuyo rango es igual a  $d$  [ 65 ].

<sup>3</sup> El ejemplo más conocido de una estructura que posea un orden orientacional y carente de un orden translacional son los cristales líquidos, los cuales se orientan en una misma dirección ante una tensión eléctrica sin que exista una correlación translacional entre ellos.



*Fig 2.2A*

*Fig 2.1A*



*Fig 2.7A*

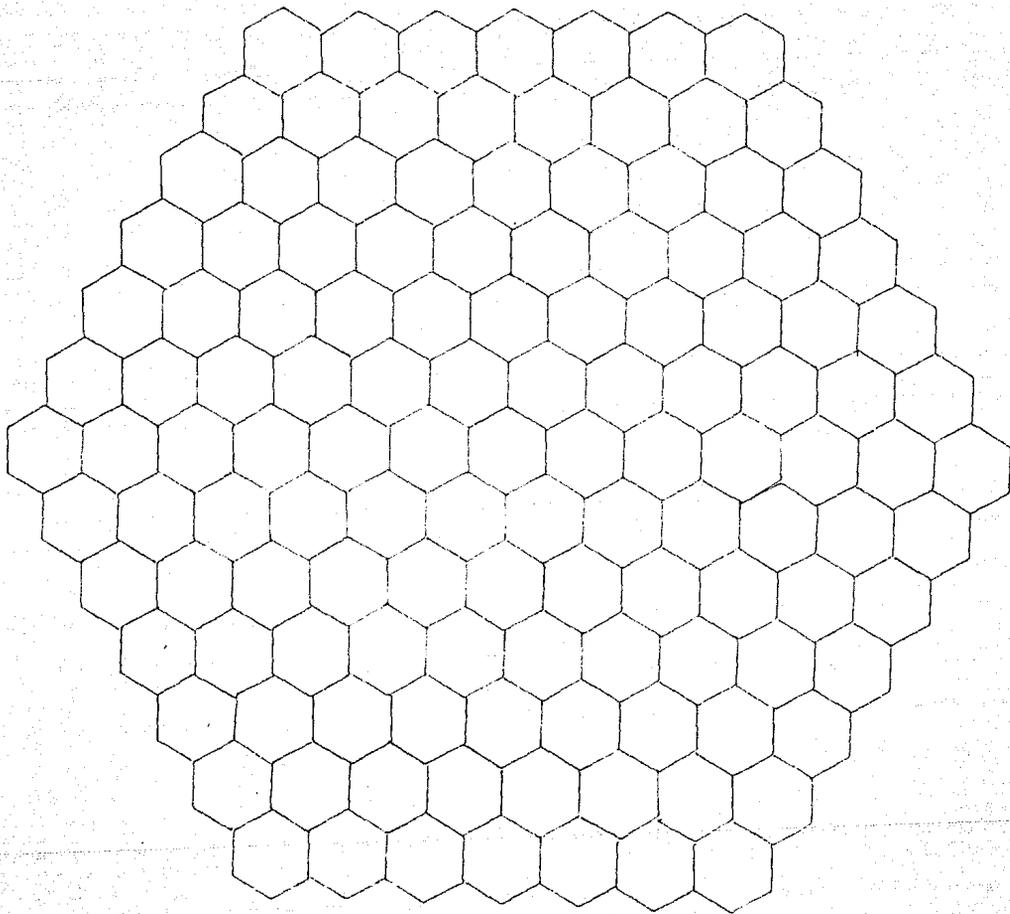


FIG [ 2.2 ]. Red cristalina hexagonal. Tómese la FIG [ 2.2A ], (que se encuentra en la contra portada), colóquese sobre la red, todas las celdas unitarias están igualmente orientadas a través de toda la estructura de la red.

embargo, este orden es cuasiperiódico. Un orden cuasiperiódico significa que las posiciones de las celdas unitarias sólo pueden ser expresadas como una suma de funciones periódicas, en el cual alguno de los periodos es irracional. Los cristales incommensurables están caracterizados por dos o más de estos periodos.<sup>4</sup>

Una función cuasiperiódica de una variable puede ser escrita en la siguiente forma [ 65 ].

$$g(x) = \hat{g} ( \alpha_1 x, \alpha_2 x, \dots, \alpha_N x )$$

donde

$$\hat{g} ( u_1, u_2, \dots, u_N ) = \hat{g} ( u_1 + n_1, u_2 + n_2, \dots, u_N + n_N )$$

para todos los enteros  $n_1, n_2, \dots, n_N$  donde  $N$  es un número finito y donde las  $\alpha_i$  son relativamente irracionales<sup>5</sup>.

El ejemplo más simple es la sucesión de Fibonacci, la cual es generada a partir de la función.

$$f(x) = \text{sen}( 2\pi x ) + \text{sen}( 2\pi\sigma x )$$

donde  $\sigma = \frac{1}{2} ( 1 + \sqrt{5} )$  es un irracional. Existe una forma sencilla de encontrar los primeros términos de la sucesión; cada término es la suma de los dos términos precedentes, salvo los dos primeros que son uno, resultando así:

1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, 89, 144, 233, 377, ....

Esta es una secuencia cuasiperiódica.

Por lo general, en los cristales incommensurables la razón de periodicidad es una función continua de parámetros externos, tales como temperatura y concentración de impurezas [ 50 ]. Como ejemplo, está el caso de la película de Krypton depositada sobre un substrato de grafito, la cual puede llegar a formar un cristal incommensurable de dos dimensiones, y cuya constante de red es función continua de la temperatura y la presión.

<sup>4</sup> Una estructura cuasiperiódica en dimensión  $d$  es una estructura con un orden translacional, con una base finita y donde su rango excede a  $d$ .

Un cristal incommensurable es una estructura cuasiperiódica con una simetría orientacional cristalográficamente permitida.

<sup>5</sup> Los números que no pueden expresarse como una razón de dos enteros ( $p/q$ ) se definen como irracionales, es claro que, en general no es posible obtener todas las cifras de su expresión decimal, o dicho de otra manera, cuando se intenta escribir un irracional, como por ejemplo  $\pi$ , en su forma decimal es tan complicada debido a que; nunca se repite, nunca termina y no existe ley conocida que indique la sucesión de sus dígitos. El término "relativamente irracional" considera para los cálculos, solo un número finito de sus decimales.

En muchos casos su estructura puede ser descompuesta en dos redes interpenetradas bien definidas, y/o, ellas pueden estar rotadas un ángulo inconmensurable con respecto a la simetría rotacional de la red. En otros casos, la estructura puede ser vista como un cristal con una modulación inconmensurada de las posiciones atómicas superpuestas.

En el caso de los cuasicristales, su patrón de difracción está caracterizado por un denso patrón puntual de intensidades. La forma definida del patrón de difracción indica que el material posee un ordenamiento translacional de largo alcance; esto está dado por el hecho de que los átomos, en muchas partes de la muestra, han reflejado al haz de electrones en la misma forma y con la misma intensidad, sin embargo, exhiben simetrías que están estrictamente prohibidas. Los cuasicristales requieren de al menos dos tipos de celdas unitarias, y el ordenamiento espacial es cuasiperiódico antes que periódico.<sup>6</sup>

Uno puede imaginar<sup>7</sup> una red no periódica FIG ( 2.7 ), que tenga una simetría orientacional promedio FIG ( 2.8, 2.9 ), pero donde no exista un exacto punto de simetría FIG ( 2.10~~7~~ ). En particular, los cuasicristales presentan una simetría orientacional, pero no un eje de simetría [ 65 ].

Físicamente los cuasicristales y los cristales inconmensurables tienen significativas diferencias: Los cristales inconmensurables pueden ser descritos en términos de una modulación de la red, los cuasicristales no. En los patrones de difracción de los cristales inconmensurables una parte esencial de las reflexiones pueden ser identificadas como pertenecientes a una estructura cristalina, en un cuasicristal ideal no se obtendrían reflexiones cristalinas. Las escalas inconmensurables en un cuasicristal no varían por cambios en las condiciones físicas, en los cristales inconmensurables sí.

La primera fase cuasicristalina fue descubierta por D. Shechtman and I. Blech en 1984, en una aleación Al-14% Mn-86% rápidamente enfriada [ 61 ], en la cual, el patrón de difracción exhibe un grupo puntual de simetría icosaedral. Posteriormente, se encontró que la aleación enfriada más

<sup>6</sup> Un cuasicristal es una estructura cuasiperiódica, con una simetría orientacional cristalográficamente no permitida.

<sup>7</sup> En la sección 2.2 se describe un modelo teórico de cuasicristal, pero por el momento usaremos sus figuras para ilustrar esta exposición.

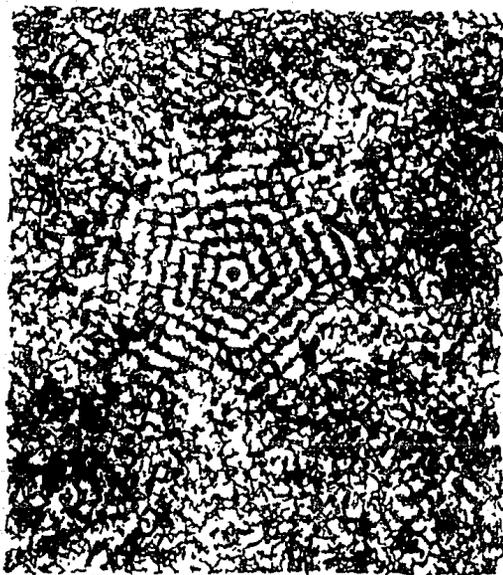
lentamente producía otras fases metaestables denominadas fases T y T', las cuales poseen simetría decagonal [ 7 ]. La tremenda actividad teórica y experimental desarrollada a raíz de este descubrimiento ha revelado que muchas otras aleaciones exhiben las fases icosaedrales y decagonales similares a las encontradas en  $Al_{14}Mn_{86}$  [ 18, 59, 67 ]. Aunado a esto se han encontrado nuevos tipos de simetrías prohibidas en muy distintos tipos de materiales [ 4, 16, 21, 71, 5, 40, 17 ].

La simetría icosaedrales no es un hecho reciente dentro del estado sólido. Es común encontrar un eje de simetría cinco en partículas múltiplemente macladas (MPM) [ 54 ]; en whiskers de Ni, Fe, Pt y Pd crecidos a partir de vapor y con diámetros de entre 50 a 200 Å [ 3 ]; en dendritas de Cu crecidas por electrodeposición [ 53 ]; en diamantes sintéticos [ 72 ]; en cristales de cobalto obtenidos por reducción con hidrógeno de CoBr [ 3 ]. Esta simetría, incluso, es de las más frecuentemente encontrada en las estructuras de los organismos vivos [ 38 ], como es el caso de las partículas virales [ 11, 13, 47 ] FIG ( 2.3 ).

El factor común inherente en todos estos materiales es su tamaño, el cual es del orden de unas pocas micras, es decir, poseen un orden translacional de "muy" corto alcance.

La explicación radica en que, así como en dos dimensiones la celda hexagonal es la más eficiente unidad de empaquetamiento, en tres dimensiones lo es el icosaedro. Para construirlo se pueden tomar 4 esferas sólidas, representando cada una de ellas un átomo, si se acomodan juntas y apretadamente tres de las esferas y la cuarta es colocada encima y en medio de las otras tres FIG ( 2.4a ), se obtiene un tetraedro FIG ( 2.4b ), el cual, posee un alto grado de empaquetamiento. Haciendo que los vértices de veinte de estos tetraedros coincidan en un punto se logra formar un icosaedro FIG ( 2.5 ).

Dado que un átomo puede ser compartido entre distintos tetraedros, sólo se requieren 13 átomos para formar un icosaedro, FIG ( 2.6 ): este empaquetamiento no es perfecto, existe una pequeña separación entre los doce átomos colocados sobre la superficie, cada uno de estos, está alrededor de un 5 % más alejado de sus vecinos cercanos de la superficie, que lo que está del átomo central. Así, si se añaden más capas de átomos al icosaedro, la separación inicial se incrementa y la estructura se vuelve inestable, es esta la razón por la cual, en los materiales en que se presenta la simetría



*FIG [ 2.3 ]. Agregado pentagonal de una partícula viral.*

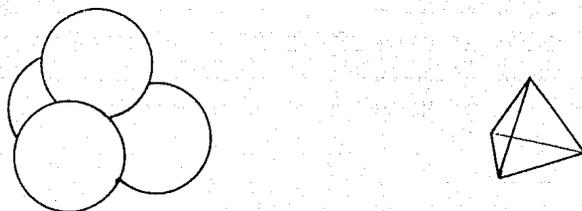


FIG [ 2.4 ]. Cuatro átomos (a), forman un tetraedro (b).

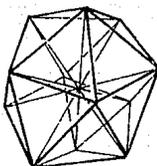


FIG [ 2.5 ]. Formación de un icosaedro, en base a 20 tetraedros.

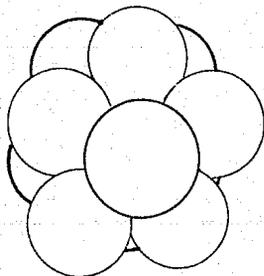
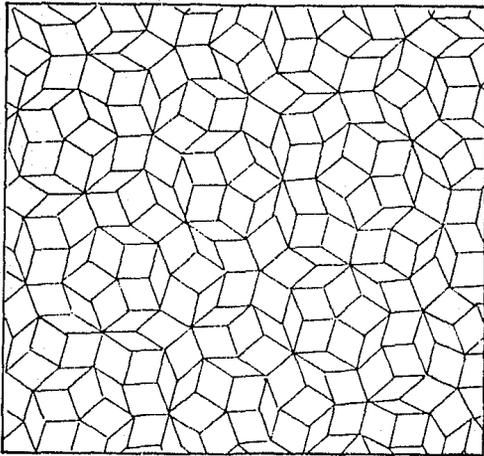


FIG [ 2.6 ] Sólo se requieren 13 átomos para formar un icosaedro.





*FIG [ 2.7 ]. Entosado de Penrose, ejemplo teórico de una red no periódica. Esta figura es reproducida en la FIG [ 2.7A ], (que se encuentra en la contra portada). Colóquese sobre las FIGS [ 2.8 ], en donde se han indicado las diferentes simetrías orientacionales promedio. Efectúe una operación similar con las FIGS [ 2.9, 2.10 2.11 ]*

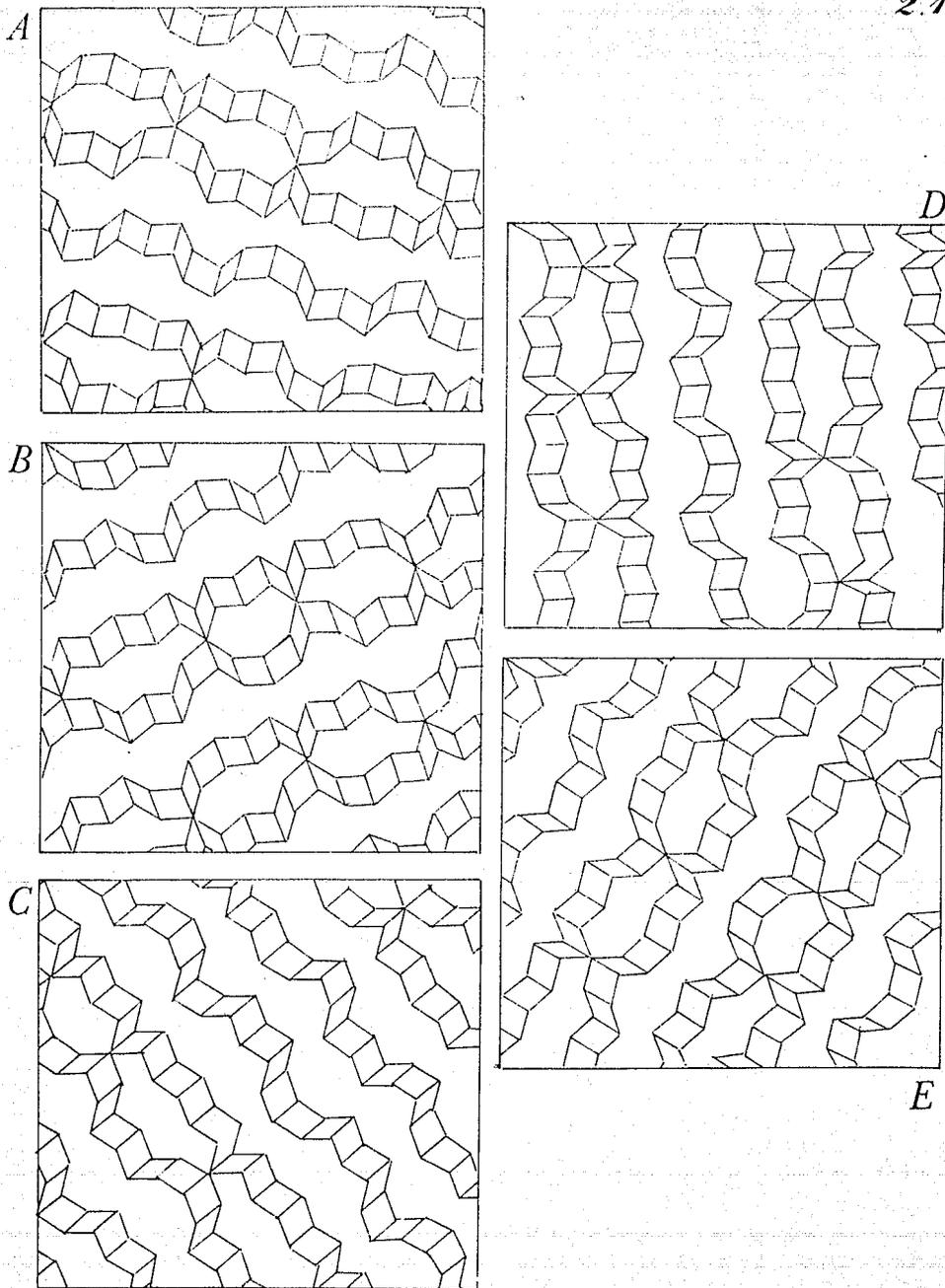


FIG [ 2.8 ]. Simetrías orientacionales promedio del entosado de Penrose.

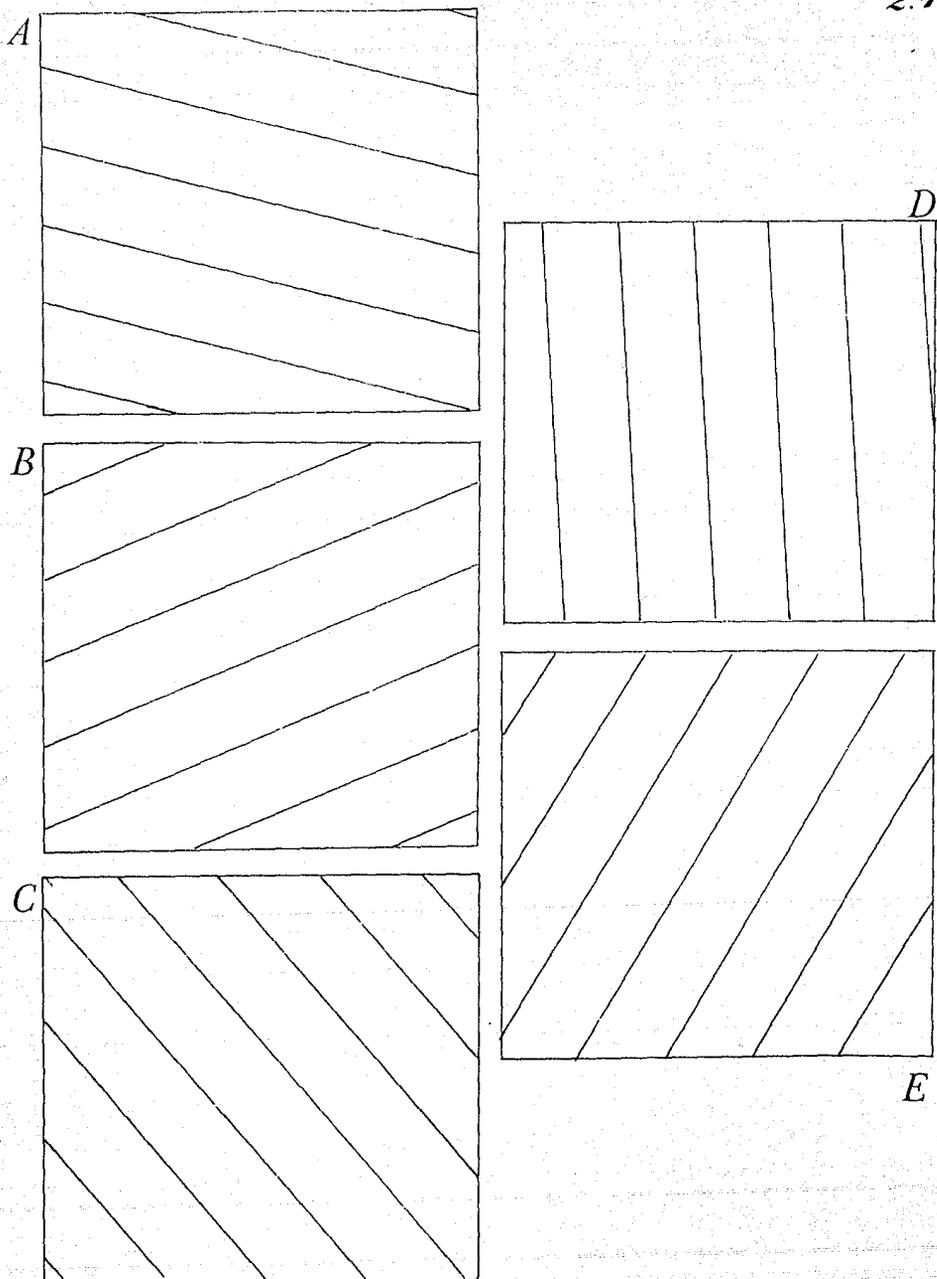


FIG [ 2.9 ]. Direcciones de las simetrías orientacionales promedio.

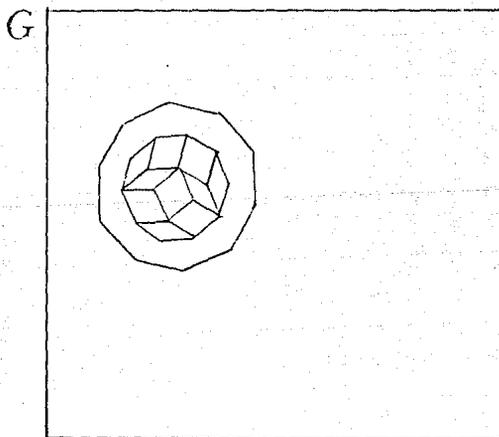
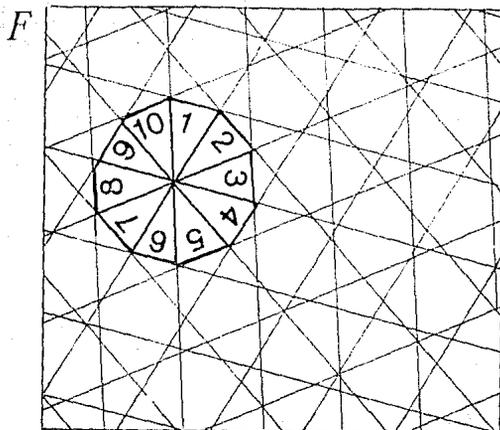


FIG [ 2.10 ]. En la fig F las diferentes direcciones de las simetrías orientacionales promedio son agrupadas, se observa que no existe un exacto eje de simetría de rotación, también se señala un decagono. En G se ha dibujado parte del enlosado inscrito dentro del decagono.

Aunque los modelos basados en el "enlozado de Penrose" explican correctamente la posición de los puntos de difracción de la aleación  $Al_{14}Mn_{86}$ , no es así con la intensidad de los mismos.

Otro modelo es el corte de proyección y se basa en que teóricamente tanto cristales incommensurables como cuasicristales son estructuras cuasiperiódicas, y como consecuencia, estas pueden ser generadas a partir de un corte irracional de un objeto estrictamente periódico, existente en un hiperespacio:  $\mathbb{D} = \mathbb{D}_{\parallel} + \mathbb{D}_{\perp}$ , donde  $\mathbb{D}_{\parallel}$  representaría la dimensión del espacio físico y  $\mathbb{D}_{\perp}$ , sería igual al número racional de modulaciones independientes.

Los átomos son descritos por superficies de dimensión  $\mathbb{D}_{\perp}$ , transversales a  $\mathbb{D}_{\parallel}$  [ 12 ]. Su intersección con el espacio físico correspondería a la localización real de los átomos. Estas son llamadas superficies atómicas. El problema que presenta este modelo, es encontrar superficies atómicas, que no se intercepten, que no tengan límites comunes, y que sean consistentes con la simetría. Este es un problema matemático no trivial. De igual manera que con el "enlozado de Penrose", no reproducen las intensidades de los puntos de difracción.

Varios modelos teóricos han sido propuestos, todos plausibles con respecto a un ajuste aceptable con los datos experimentales de los patrones de difracción, pero ninguno de ellos es suficientemente convincente con respecto a todas las condiciones físicas que se deben de cumplir para que se pueda considerar como una completa descripción de la estructura cuasicristalina. El problema de la determinación de la estructura cuasicristalina aún permanece como un problema abierto.

Una sorprendente propiedad de los cuasicristales, es la gran variedad de los diferentes modelos teóricos que los pueden generar. Sin embargo, aun no es claro cómo modelos tan diferentes pueden producir una misma estructura.

Hasta ahora la principal limitante para determinar la estructura atómica de los cuasicristales es la experimental. Mientras no se obtengan muestras grandes que permitan un estudio más profundo y detallado de este nuevo tipo de orden, sólo podremos conformarnos con tratar de crear "modelos geométricos" de cómo estos ladrillos constructores se unen e interactúan juntos.

Claramente los cuasicristales representan un reto fundamental que nos lleva a re-examinar los tradicionales conceptos de la física del estado sólido, como son, si las fases cuasicristalinas son un nuevo tipo de orden diferente a los de los estados amorfo y cristalino, o si representan un estado intermedio. También nos plantean interrogantes a resolver como: ¿ si podría llegar esta fase a ser clasificada bajo la definición clásica de estado estable?, o, ¿ bajo qué condiciones un material solidifica en estado cuasicristalino?, y, sobre todo, ¿ dónde están los átomos...?, las fases cuasicristalinas nos llevan a reconsiderar estas y otras preguntas y a confrontar muchas nuevas clases de problemas.

## 2.3 Técnicas convencionales de obtención de las fases Cuasicristalinas.

El principal problema que para su obtención presentaron en un principio estas aleaciones, radicaba en la "metaestabilidad" termodinámica de la fase, el segundo problema, radica en que existe una gran diferencia entre las temperaturas de fusión de los diferentes elementos químicos que la forman, pudiendo llegar a ser ésta de hasta 800 °K.

El primer método utilizado para la obtención de las aleaciones cuasicristalinas, fue una combinación del uso de hornos eléctricos de arco de carbón y la técnica de "melt-spinning" o "enfriamiento por choque". Esta técnica fue originalmente descubierta cuando pequeñas gotas de un metal líquido chocaban contra una superficie fría. Cuando las gotas golpean la superficie, se dispersan en una capa delgada enfriándose rápidamente. Esta técnica es comúnmente usada en la fabricación de películas de vidrio metálico [ 2 ], en donde lo que se busca es inhibir la nucleación de cristales para conseguir un ordenamiento de corto alcance entre los átomos, y proporcionarle así la apariencia vítrea al material; por lo general, los sólidos así formados resultan ser metaestables pero con un periodo de vida muy largo.

Inicialmente, los elementos químicos primarios con un alto grado de pureza son fundidos en el horno eléctrico de arco de carbón, para obtener así una aleación inicial que tiene la proporción del peso atómico deseado, pero no en la fase cuasicristalina. Una vez que ésta es obtenida, se deja enfriar por sí misma hasta temperatura ambiente, después de lo cual es nuevamente molida, con la finalidad de homogenizar la muestra y de nueva cuenta volverla a fundir. Las fundiciones son llevadas a cabo dentro de una atmósfera de

argón para evitar su oxidación, o en un vacío de alrededor de  $10^{-3}$  Pa [ 37 ].

Para la obtención de la fase cuasicristalina la aleación obtenida es introducida en una cápsula de cuarzo, a la que se le ha hecho previamente una pequeña perforación en uno de sus extremos -del orden de 3 a 4 mm de diámetro-, por el otro extremo se acopla un sistema de inyección de un gas inerte, helio o argón, a una presión de entre 35 a 40 KPa [ 36 ] que expulsará la aleación, una vez que ésta esté fundida, a través de la pequeña perforación. En esta etapa la aleación es fundida por medio de un horno de inducción (radio frecuencia); la aleación fundida se hace incidir sobre un disco de Cu, el cual está enfriado internamente con Nitrógeno líquido, el disco tiene un diámetro entre 20 a 25 cm, éste se hace girar en un intervalo de 2500 a 8000 r.p.m. [ 37 ], por este método se logran velocidades de enfriamiento del orden de  $10^{-6}$  °C por seg. Durante las sucesivas fundiciones parte de los elementos, con bajo punto de fusión y alta presión de vapor se evaporan, por lo que se acostumbra añadir un porcentaje mayor de estos elementos en la composición de la aleación primaria.

Lo que se obtiene finalmente, es una cinta metálica de varios milímetros de ancho y del orden de centímetros de largo, en un intervalo de 10 a 50  $\mu$ m de espesor [ 43 ], las muestras son irregulares, fibrosas y frágiles [ 37 ], la fase cuasicristalina está formada de granos con tamaños que se encuentran entre decenas de Å a decenas de  $\mu$ m, esto último, dependiendo del tipo de aleación de la que se trate, Estos granos carecen de una relación de orientación [ 15 ], por lo general, las cintas sólo son cuasicristalinas en parte, predominan distintas fases cristalinas con una estequiometría cercana o igual a la cuasicristalina, [ 6, 7, 10, 41, 59, 76, 79, 81 ].

Las medidas de las propiedades físicas de las fases cuasicristalinas realizadas hasta ahora, resultan ser engañosas, por el hecho de que el tamaño de grano es muy pequeño, menor de 50  $\mu$ m, y estas medidas han sido hechas sobre bandas de material conteniendo granos muy separados, haciendo su interpretación muy difícil [ 65 ].

Las muestras para su observación en el microscopio electrónico de transmisión son preparadas por electro pulido en una solución fría.

La rápida solidificación altera las condiciones de nucleación y de crecimiento de las diferentes fases de la aleación, esto está dado porque se induce un gran sobre enfriamiento que da prioridad a los procesos de solidificación, más que a los de nucleación y crecimiento, este hecho no solamente altera la cinética de los procesos termodinámicos de crecimiento,

sino que también favorece la formación de diferentes fases competitivas de la fase cuasicristalina, asimismo se ve influenciada la evolución de la microestructura del producto solidificado.

Para las fases cuasicristalinas estables termodinámicamente el método de obtención de la aleación es similar [ 27, 77, 78 ], variando sólo la forma de enfriamiento, siendo la rapidez de ésta, del orden de 1 a 10 °C por hr.

De los artículos consultados, no se desprende qué tipos de hornos de arco son utilizados para la obtención de las aleaciones, por lo que procederemos a hacer una revisión general de las principales características que sobre los distintos tipos de hornos de arco que existen y analizar lo que ocurre en ellos.

## 2.4 Hornos de arco

En la química de alta temperatura hay dos reglas empíricas fundamentales [ 75 ]:

- 1) A elevadas temperaturas, todo reacciona con todo, y;
- 2) Cuanto más alta es la temperatura, tanto más rápidamente ocurren estas reacciones.

Con base en estas premisas, se ha elegido el tipo de horno a utilizar para la obtención de las fases cuasicristalinas.

Temperaturas entre 300 y 3000 K se pueden conseguir con tres distintos tipos de hornos:

- Eléctricos de arco de carbón.
- Hornos de inducción.
- Y por hornos reflectivos.

El uso de hornos eléctricos de arco de carbón, dado su bajo costo económico, es un proceso que ha sido usado, en gran escala, desde principio de siglo para la obtención de aleaciones metálicas con fines metalúrgicos. El uso de electrodos de carbón evita una contaminación en gran escala de las aleaciones.

Cuando el horno de arco se usa en una atmósfera abierta, y dado que durante el proceso de fundición el carbón al combinarse con el oxígeno del aire, o con otros elementos, desprende gases explosivos y/o venenosos, como lo son el CO<sub>2</sub> y varios óxidos de carbón, se infiere que el horno requiera de

un sistema de ventilación que evite la acumulación de los gases. Existen generalmente tres diferentes tipos de horno de arco de carbón [ 63 ]:

- Los de baja intensidad.
- Los de flama.
- Y los de alta intensidad.

En general los hornos de arco producen un rico espectro en el UV-B y en UV-C así como en el visible.

- En un horno de arco de baja intensidad, la principal fuente emisora de luz se encuentra ubicada en el rojo blanco, sobre la punta del electrodo positivo de carbón. La temperatura en este sitio está cercana a los puntos de vaporización y sublimación del carbón, alrededor de 3700 °C. Aunque si bien en el centro del arco es de casi 6000 °C.

- En los hornos de flama se usan electrodos que son fabricados de carbón con una mezcla de otros materiales, siendo en este caso la luminosidad del arco comparablemente uniforme. La flama se produce por la vaporización del carbón debido a un muy relativo calentamiento y su combinación con los otros materiales. Los materiales de los que están fabricados los electrodos alteran el espectro de emisión, así como la vaporización de los materiales.

Entre los elementos que pueden formar los electrodos de grafito están; hierro, (el que puede incrementar la emisión de UV), algunas tierras raras, calcio y compuestos de estroncio, todos los cuales tienen una alta luminosidad cuando son calentados a alta temperatura.

- Un horno de arco de alta intensidad -muy probablemente sea éste el tipo de horno más frecuentemente usado para la obtención de las fases cuasicristalinas-, tiene electrodos compuestos, como los hornos de arco de flama. Sin embargo, la densidad de corriente es mucho mayor y la zona más brillante abarca por entero al ánodo causando su rápida evaporación. En el corazón del ánodo se crea un pequeño cráter, siendo éste el punto más brillante del arco, pudiendo llegar a ser su temperatura de alrededor de 6500 K. El resto del arco puede alcanzar temperaturas entre 3600 y 3800 K.

En algunas ocasiones se usa una corriente de aire para estabilizar y controlar la posición del arco y ayudar en la combustión del producto, en otras ocasiones se sustituye esta corriente de aire por otra de un gas inerte como Helio o Argón, que evita la oxidación de los reactivos.

Para fines prácticos las temperaturas que se logran alcanzar con este tipo de hornos son temperaturas de un plasma. El siguiente paso será ver lo

Un plasma está formado por un conjunto de partículas cargadas y neutras [ 20 ], en donde los electrones e iones que lo constituyen se producen por la ionización de los átomos o moléculas. Cada una de las partículas que lo forman se encuentra en un estado de fuerzas poco usuales.

Las partículas cargadas interactúan unas con otras, a través de los campos coulombianos, y con cualquier campo eléctrico o magnético aplicado externamente; las partículas neutras interactúan unas con otras por medio de fuerzas de corto alcance, las partículas cargadas interactúan con las neutras por medio de campos de polarización más complejos, producidos por la distorsión de las órbitas de los electrones durante el acercamiento de las partículas cargadas. En este estado, es más difícil el control de la temperatura.

Resumiendo, debido a las altas temperaturas que se alcanzan en el plasma del horno de arco de carbón, que favorece una evaporación de compuestos antes que la formación de la aleación, la baja pureza que existe en los electrodos de grafito<sup>12</sup>, pese al alto grado de pureza que pueda existir en los elementos químicos primarios, y dado que las reacciones químicas que se producen a temperaturas muy elevadas se complican por la presencia de muchas reacciones secundarias, el horno de arco no resulta ser el método más idóneo para la obtención de las aleaciones cuasicristalinas.

La elección de este tipo de horno, pese a sus desventajas, radica en la utilización de grandes volúmenes de material<sup>13</sup>, que garantiza, que si bien una parte puede perderse por contaminación o evaporación, casi siempre habrá una parte de la muestra que alcanzará las condiciones favorables para la obtención de la fase cuasicristalina.

Otra técnica alternativa es la de sustituir la etapa del horno de arco por el uso de un horno de inducción. En los hornos de inducción, un contenedor de metal se calienta por las grandes corrientes de torbellino inducidas en él por una corriente alterna de alta frecuencia, generada en una bobina externa que rodea al contenedor, En éste último son colocados los

<sup>12</sup> Salvo si se utilizan electrodos de carbón de alta pureza.

<sup>13</sup> Algunos autores reportan la utilización de hasta 4 Kg de elementos en la composición primaria.

materiales a fundir, los cuales, si no son metales, se calientan por el contacto térmico con el contenedor. La secuencia de fundición se inicia con los componentes de punto de fusión más bajo. En las aleaciones cuasicristalinas los materiales son cortados en pequeños trozos e introducidos con una atmósfera inerte en una cápsula de cuarzo, ésta es colocada dentro del contenedor. Una vez que el material se ha fundido se hace incidir en la forma habitual, sobre el disco de Cu para un enfriado rápido.

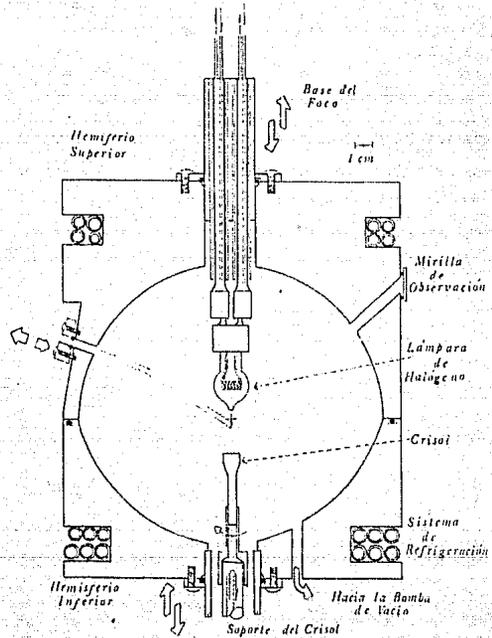
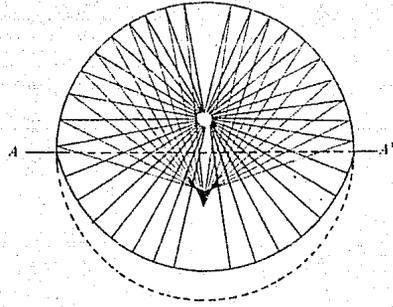
*Ahora nuestro siguiente paso, será estudiar los hornos reflectivos.*

"... Los orígenes de la tecnología óptica datan de la remota antigüedad. El éxodo 38:8 (ca 1200 A.C.) cuenta cómo, mientras preparaba el arca y el tabernáculo, Bezabel remodelaba "los cristales donde se veían las mujeres" en un lavabo de latón (una vasija de ceremonia)..."

"... Los primeros espejos se hicieron de cobre pulido, bronce, y más tarde de especulum, una aleación de cobre rica en estaño..."

"... Alhazan (ca 1000 D.C.) estudió los espejos esféricos y parabólicos..."

Hecht-Zajac, "Optica"



# Horno Reflectivo

### 3.1 Hornos reflectivos.

En los hornos reflectivos la fuente de energía es un haz de luz que se enfoca sobre un pequeño volumen. El principio físico en el que se basa, es el de transferir energía electromagnética a un cuerpo pequeño en condiciones en que se hagan mínimas las pérdidas de calor por conducción y convección. El hecho que lo produce es el múltiple recorrido de los rayos reflejados por las paredes del horno, para su posterior concentración o enfocamiento sobre la muestra.

Parte de la radiación es absorbida, parte reflejada y parte transmitida. En general, la fracción de la radiación isotrópica incidente de todas las longitudes de onda que es reflejada, depende de la temperatura y de la naturaleza de la superficie del cuerpo absorbente, así como, del ángulo de incidencia. Esta fracción se llama reflectividad [ 48, 63, 73 ]

Desde el siglo pasado se han usado hornos elípticos para concentrar en un foco la radiación emitida por una lámpara colocada en el otro foco FIG ( 3.1 ), [ 9, 19, 57, ]. Una esfera puede verse como el caso límite de la elipse en donde ambos focos coinciden en el mismo sitio; el centro, esto da a los espejos esféricos la peculiar propiedad de concentrar, en una región cercana al centro de la esfera, los rayos emitidos por una fuente puntual colocada en un punto opuesto e igualmente equidistante del centro FIG ( 3.2 ). El caso ideal sucede cuando la fuente está ubicada en el centro mismo de la esfera, en esta situación ocurre que toda la radiación retorna al centro.

La diferencia entre un horno elíptico y uno esférico radica en que en el primero, el enfocamiento ocurre en una sitio puntual, mientras que en el segundo, el enfocamiento abarca una amplia zona FIG ( 3.2 ), pero éstos

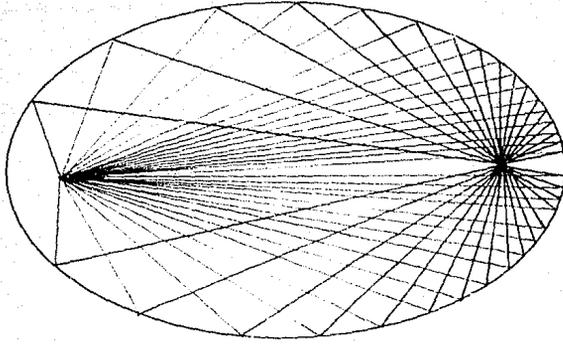


FIG [ 3.1 ]. En la elipse, los rayos emitidos por uno de los focos, después de su reflexión con la elipse, se concentran en el otro foco.

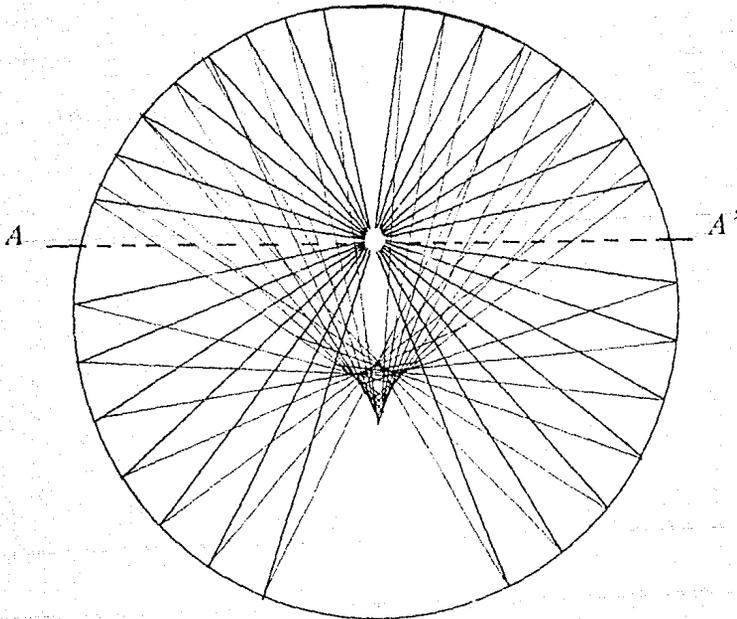


FIG [ 3.2 ]. Tomando dos puntos igualmente equidistantes y cercanos del centro, se observa que los rayos emitidos por uno de ellos, después de la reflexión, se concentran en una región cercana al otro punto, obsérvese que el enfoque no es puntual.

últimos tienen la enorme ventaja de una construcción mucho más simple, comparada con las dificultades en la construcción de un elipsoide hueco.

Al principio, en los hornos reflectivos la rapidez de absorción de energía es mayor que la rapidez de pérdida, dando por resultado que la temperatura suba rápidamente -baja inercia térmica-, después de un corto tiempo, la velocidad de absorción se compensa con la velocidad de emisión de la energía radiante, y la temperatura llega a un nivel en el cual permanece constante, en tanto que se mantengan constantes la potencia de entrada y la reflectividad de las paredes. Esto da al horno la posibilidad de un fácil y rápido control en la temperatura.

Por su limpieza, baja inercia térmica y facilidad en controlar la temperatura, este tipo de hornos son muy adecuados para ser usados como hornos de fusión.

### 3.2 Horno reflectivo esférico modificado.

En la FIG ( 3.2 ) se puede trazar una línea  $A$  y  $A'$  que pase a través del foco, siguiendo la trayectoria de los haces reflejados, se observa que:

- Los haces reflejados por la parte del círculo que se encuentran por encima de la línea, inciden sobre la zona de enfocamiento desde arriba.
- Y la mayoría de los haces reflejados por la parte del círculo, que se encuentran por debajo de la línea, lo hacen lateralmente y desde abajo.

Durante el crecimiento de un mono cristal se requiere que la interfase sólido líquido avance lentamente y en forma planar a través del material fundido. Dada la distribución de radiación del horno esférico, lo que se obtendría sería una mayor concentración de radiación en la zona lateral, provocando que en el líquido se forme una interfase cóncava hacia abajo, lo que a su vez conllevaría a que el material fundido escurriera del pedestal.

Por lo tanto, lo que se desea es eliminar la radiación proveniente de la parte inferior del horno. Una manera de conseguirlo es reflejando esta radiación hacia otro sitio, por ejemplo, el mismo foco. La forma de conseguirlo es sustituyendo el hemisferio inferior por otro de radio menor y

centrado en el mismo foco FIG ( 3.4 ). De esta forma se diseña lo que desde ahora llamaremos "horno reflectivo esférico modificado" [ 32 ], y que consta de dos hemisferios reflectivos distintos, el primero, el viejo hemisferio superior que refleja la radiación desde arriba FIG ( 3.3 ), y que será el único que contribuya en el proceso de fundición y crecimiento y, el segundo, FIG ( 3.4 ) que solo desviaré la radiación lateral.

Existe una diferencia en el ángulo sólido que subtienden ambos hemisferios con respecto al foco FIG ( 3.5 ), el hemisferio superior tiene un ángulo de aproximadamente  $155^\circ$  y el inferior de  $205^\circ$ , lo que se descartaría para aumentar su eficiencia, sería cambiar esta relación, la manera de conseguirlo es intercambiando las posiciones del filamento y de la zona de enfoque, -ver la FIG ( 3.5 ) invertida imaginando el cambio-. El simple cambio de posiciones no basta, ahora, la radiación proveniente del espejo inferior refleja la radiación lateralmente y por debajo, es decir trabajarían como en un principio, la forma de corregir esto es similar a la que se usó anteriormente, el hemisferio inferior se rediseña centrándolo en el foco y el superior centrándolo en el punto intermedio, entre el foco y la zona de enfoque FIG ( 3.6 ), de tal forma que se recuperan las condiciones de trabajo. La línea A y A' ha descendido al punto intermedio entre el foco y la zona focal.

Tanto la idea, como el diseño, sólo pueden ser obra de alguien muy ingenioso... Héctor Riveros [ 9, 30 ].

### 3.3 Lámpara de Halógeno.

La fuente de calor que se utiliza es una lámpara de tungsteno-halógeno cuarzo de 600 Watts, la cual está formada por un filamento de tungsteno doblemente embobinado de aproximadamente 1 cm de largo y 0.5 cm de  $\phi$ , encapsulado en una ampolla de cuarzo, conteniendo ésta en su interior un gas de halógeno, generalmente Iodo. El gas halógeno juega un papel regenerativo de la lámpara [ 63 ], dado que al combinarse con el tungsteno evaporado sobre el cuarzo forma un gas halino-tungsteno, el cual se rompe en el filamento; esto crea un transporte de tungsteno en sentido inverso quedando así parcialmente regenerado el filamento. La consecuencia más importante

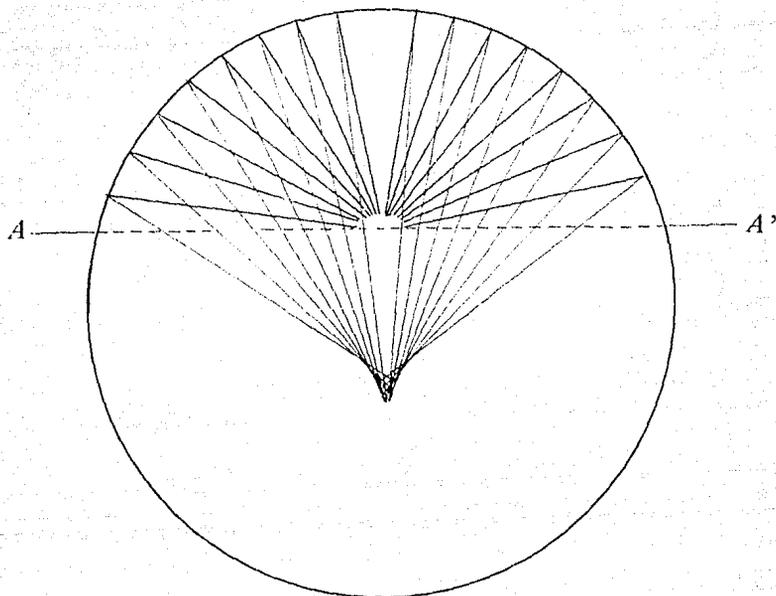


FIG [ 3.3 ]. Haciendo un seguimiento de los rayos emitidos se observa que, los haces reflejados por la parte del círculo, que se encuentran por encima de la línea  $A-A'$ , inciden sobre la zona de enfocamiento desde arriba.

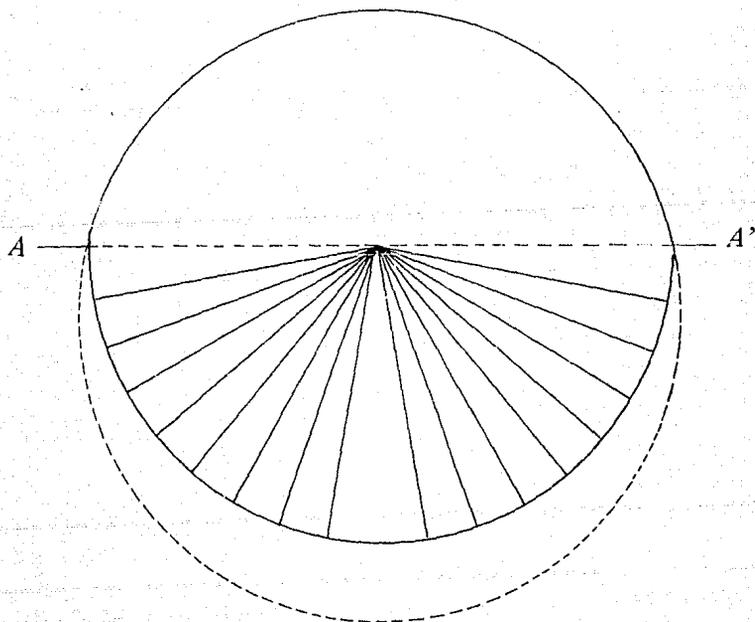


FIG [ 3.4 ]. Los haces reflejados por la parte del círculo que se encuentra por debajo de la línea  $A-A'$ , inciden lateralmente ver FIG. [ 2.2 ], esto es subsanado, si sustituimos el hemisferio inferior por otro con centro en el primer punto.

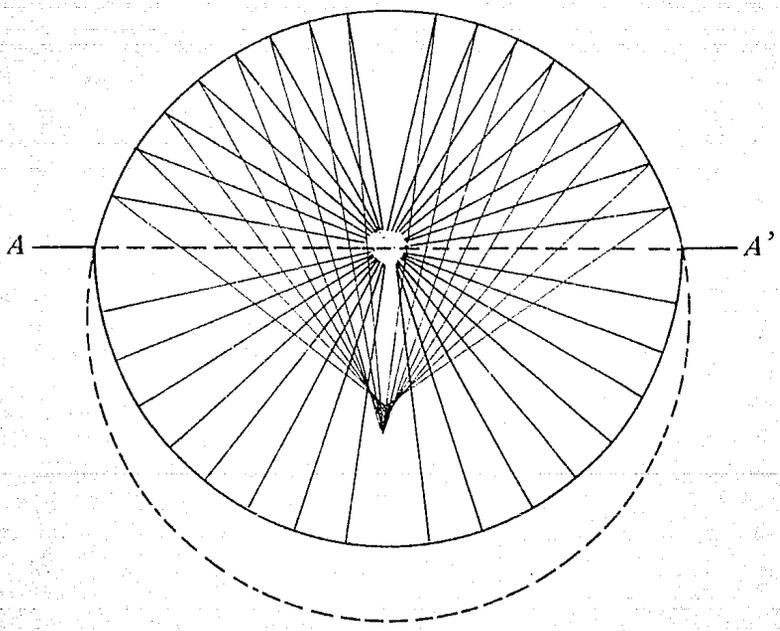


FIG [ 3.5 ]. "Horno reflectivo esférico modificado".

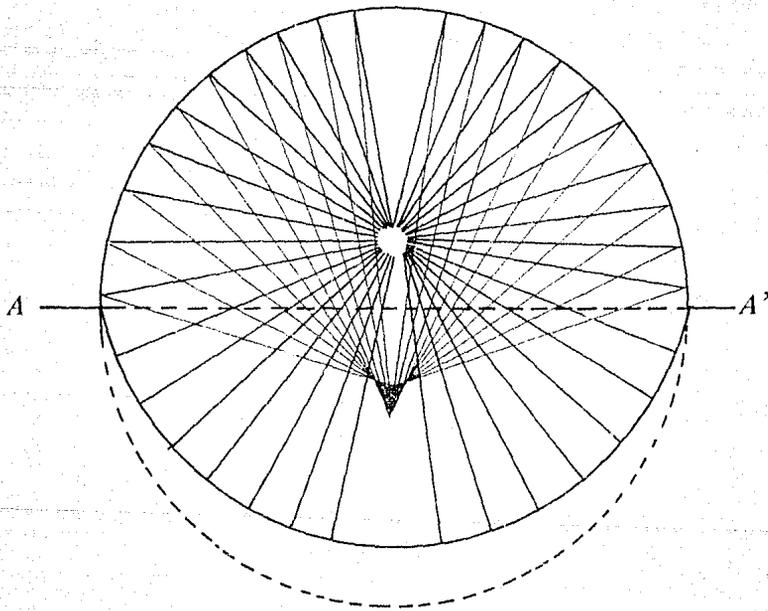


FIG [ 3.6 ]. Con el fin de incrementar la eficiencia del horno, se intercambian las posiciones relativas de ambos puntos, quedando la línea  $sl$  entre ambos puntos.

de este ciclo es que evita que el tungsteno se deposite sobre el cuarzo consiguiéndose así que la intensidad de la lámpara no cambie. Como condición para que este ciclo tungsteno-halógeno opere, la envoltura debe ser mantenida a una temperatura de al menos  $250^{\circ}\text{C}$ , y ésta es la razón por la cual la envoltura es de cuarzo.

El espectro de radiación del tungsteno mas bien se asemeja al de un "cuerpo gris", que al de un "cuerpo negro" [ 63 ]. La emisividad del Tungsteno varia con la temperatura, la máxima luminosidad teórica está cerca de su punto de fusión 3655 K, esto en la práctica no es viable, si se desea obtener un razonable tiempo de vida para la lámpara. Por lo común las temperaturas del filamento operan en un rango típico de entre 2800 K a 3200 K. Una fracción considerable de energía es emitida como radiación infrarroja, y una relativamente pequeña fracción se encuentra en el azul y el ultravioleta, lo que le da la cualidad de poder ser considerada como una fuente de calor. La FIG ( 3.7 ) muestra el espectro de emisión de la lámpara de halógeno en comparación con distintos tipos de fuentes [ 52 ].

Las longitudes de onda de la región infrarroja se extienden desde alrededor de  $0.78\ \mu\text{m}$  hasta  $1000\ \mu\text{m}$  (  $4 \times 10^{14}$  -  $3 \times 10^{11}$  Hz ) [ 30 ], a temperaturas por debajo de  $500^{\circ}\text{C}$ . La mayor parte de la energía está asociada con ondas infrarrojas, mientras que a temperaturas más altas es emitida alguna radiación dentro del espectro visible, cuyas longitudes de onda están comprendidas entre  $0.39\ \mu\text{m}$  y  $0.78\ \mu\text{m}$  (  $4 \times 10^{14}$  -  $8 \times 10^{14}$  Hz )<sup>1</sup>.

### 3.4 Construcción del horno.

El horno fue maquinado en el taller de estado sólido del IFUNAM por el maestro mecánico Juan Caire, a partir de un cilindro de 8" de  $\phi$  (20.2 cm  $\phi$  )

1 Algunos autores [ 48 ] hacen una diferente clasificación, consideran un intervalo desde 0.1 a  $100\ \mu\text{m}$  y lo denominan "radiación térmica" y se refieren a ésta como la energía emitida por los cuerpos debido a su propia temperatura, esta clasificación abarca desde una fracción del infrarrojo extremo (IF-E) (~10%) pasando por el IR lejano, IR intermedio, IR cercano, el visible y una pequeña fracción del ultravioleta [ 30 ], ésta es una división bastante ligera y no hay una universalidad en la nomenclatura, aunque técnicamente el rango de la radiación térmica abarca desde longitudes de onda cero hasta el infinito, en este trabajo nosotros consideramos a la radiación infrarroja como la principal fuente generadora de calor.

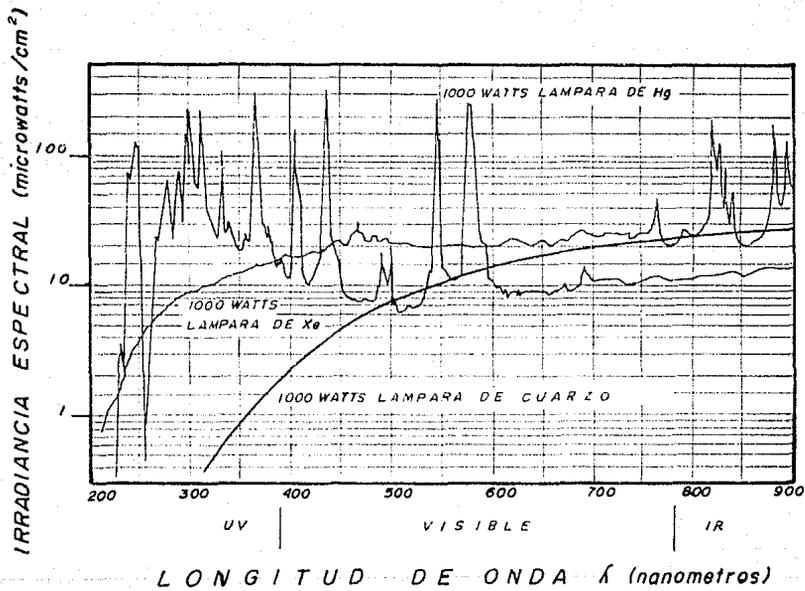


FIG [ 3.7 ]. Espectro de emisión de la lámpara de halógeno en comparación con distintos tipos de fuentes.

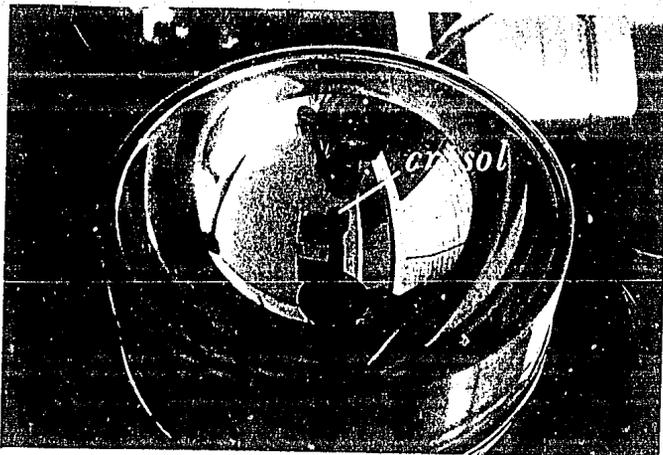


FIG [ 3.8 ]. Hemisferio inferior, en la parte central se observa el crisol.

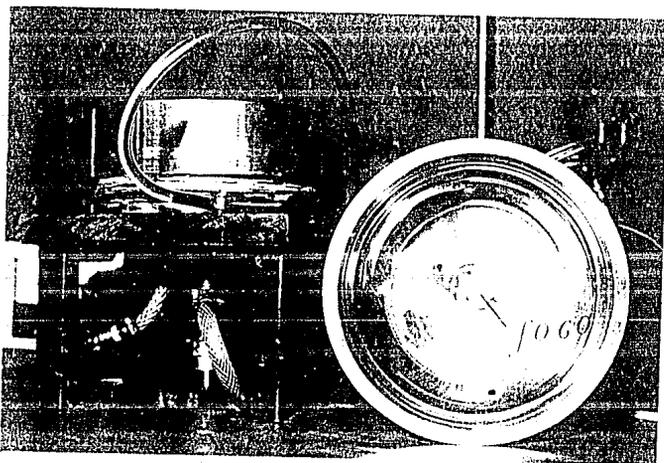


FIG [ 3.9 ]. En la foto se observa el hemisferio superior, en el centro del mismo se distingue la lámpara de halógeno.

de "duraluminio" (Al 94-96%, Cu 3-5%, con trazas de Mg). A partir de éste se construyen los dos hemisferios, el inferior FIG ( 3.8 ) y el superior FIG ( 3.9 ) con un radio de 9.00 cm.

- El aluminio tiene entre sus ventajas su alta reflectividad. Para Al evaporado en vacío es de ~80%, para longitudes de onda en el visible y para el infrarrojo es de al menos un 95 % [ 9 ].

- Posee una conductividad térmica "k" de entre 159-194 W/m<sup>2</sup>K para temperaturas comprendidas entre 273 y 473 °K ( 0 - 200 °C ) que lo hace un buen conductor térmico, sólo superado por el Cu, Ag y Au lo que lo hace fácil de refrigerar con agua [ 24 ].

- Posee una capacidad calorífica "Cp" de 0.883 kJ/kg °K ( a 20 °C ) que comparada con la del Cu, Fe, Cr y acero, resulta ser del doble, lo que da por resultado que para conseguir un aumento en la temperatura de los espejos, se requiera de una mayor cantidad de energía haciendo estable su temperatura, y por lo tanto su reflectividad.

- Tiene una densidad "ρ" de 2.787 Kg/m<sup>3</sup> siendo uno de los metales más livianos, de donde el horno resulta ser ligero y fácil de manipular [ 24 ].

- Y una dureza de 2-2.9 -escala moss- que le permite ser fácilmente maquinado.

La adición de pequeñas cantidades de Cu y Mg causa el endurecimiento por dispersión del Al, el Mg le confiere una buena resistencia a la corrosión y la humedad.

El acabado a espejo de las superficies reflejantes se consiguió, primero, lijando sucesivamente con lijas de carburo de silicio del No 400 y No 600. Esto para eliminar las rayaduras dejadas por el buril durante el maquinado, posteriormente, las superficies se pulieron usando una tela de gasa impregnada de pasta pulidora -marca "Brazo"- . Finalmente, con otra gasa humedecida en acetona se removió la pasta residual.

### 3.5 *Sistemas auxiliares.*

Existen cuatro sistemas auxiliares acoplados al horno FIG ( 3.10 ):

- El sistema mecánico que consta de 2 motores, uno de ascenso y descenso de la muestra (este motor tiene por finalidad colocar la muestra en el sitio de enfocamiento de los espejos), y un motor de giro que rota al crisol y permite homogenizar la radiación proveniente de la lámpara. Ambos poseen controles eléctricos que les permiten cambiar, tanto la rapidez, como la dirección de la velocidad. Los motores poseen un amplio rango de velocidades, que posibilitan al horno para el crecimiento de muy distintos tipos de materiales.

- El sistema de vacío está formado por una bomba mecánica de vacío FELI WELCH modelo FE-1400, que nos permite extraer el aire de dentro del horno hasta una presión de  $\sim 100$  mtorr.

La eficiencia del horno reflectivo se basa esencialmente en dos factores:

A) Que la reflectividad de los espejos no cambie. Este cambio puede ser ocasionado por la evaporación y posterior deposición del material de trabajo sobre las superficies reflejantes.

B) Y que el enfocamiento de la lámpara no varíe. Esta variación puede darse debido a que el calor acumulado en el Al produzca una dilatación en los espejos reflectivos que distorcionen la imagen enfocada, para evitar esto último se diseñó un sistema de refrigeración:

- El sistema de refrigeración se basa en la circulación continua de agua a través de una tubería de cobre colocada externamente alrededor de las partes que más calor disipan. Entre otro de sus objetivos está el de proteger de un calentamiento excesivo los sellos de vacío.

La lámpara de halógeno que se utiliza es una lámpara comercial de proyección de 600 watts, que requiere para su operación de una ventilación constante, por lo que se buscó que el sistema de refrigeración la mantuviera en condiciones operables. El procedimiento se basa en mantener circulando en una tubería de cobre acoplada a la base del foco un flujo constante de

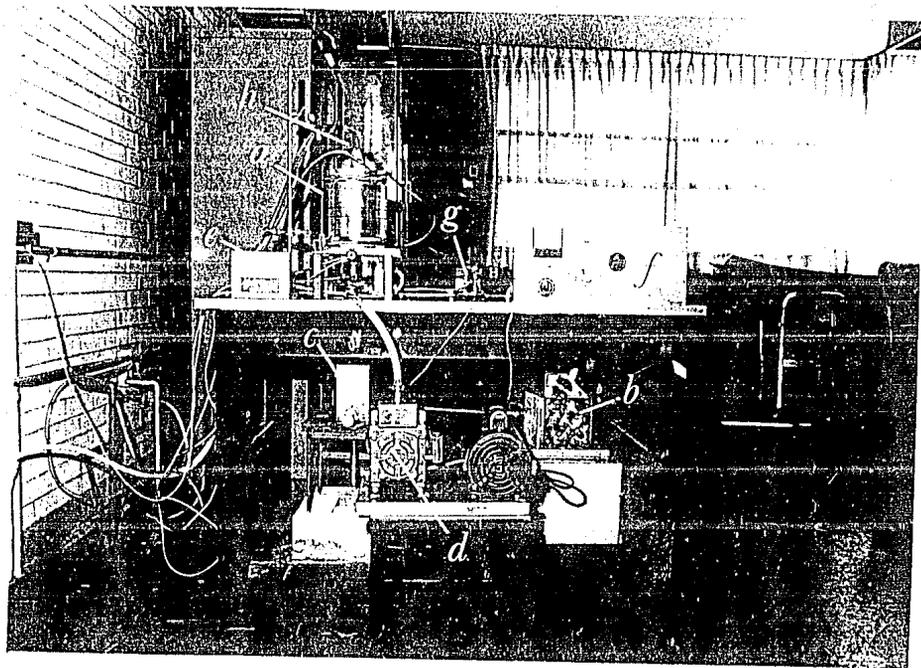


FIG 1 1.10 I. Horno y sistemas auxiliares: a) horno, b) motor de ascenso y descenso, c) motor de giro, d) bomba de vacío, e) medidor de vacío, f) controles de los motores, g) fuente de voltaje para la lámpara, h) mangueras de refrigeración.

El sistema de refrigeración tiene como principal objetivo el de extraer controladamente el calor de la muestra durante el crecimiento, y de esta manera controlar la velocidad de avance de la interfase líquido-sólido, por lo que fue necesario que la varilla que sostiene al crisol estuviera constantemente refrigerada. Esto se consigue a través de una tubería interna de cobre que mantiene un flujo constante de agua. La FIG ( 3.11 ) muestra el esquema del horno reflectivo esférico modificado.

- El cuarto sistema es el de alimentación, que permite ir depositando sobre el material ya fundido nuevo material. Éste está constituido por un pequeño capilar de cuarzo que atraviesa la pared del horno. El extremo que está fuera del horno se sella, en su interior se coloca el material que se va a fundir. Por efecto de pequeñas vibraciones éste es obligado a caer a través del otro extremo del capilar, el cual se encuentra situado a ~1 cm por encima del crisol. El cuarzo permite el paso de la radiación infrarroja.

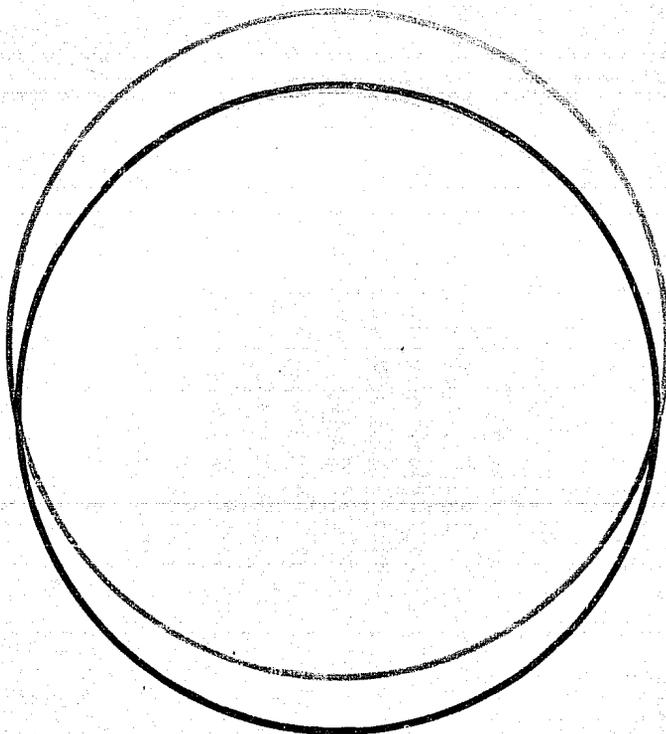
Durante el crecimiento se requiere que la muestra sea retirada paulatinamente de la zona focal, para lo cual se necesito diseñar un sistema dinámico de sellado: La parte superior está constituida por la base del foco, la cual se acopla al horno por medio de un sello. Esto permite situar la lámpara a distintas distancias focales. Una vez seleccionada una posición, ésta es fijada por medio de un anillo de aluminio y cuatro tornillos. En la parte inferior del horno se encuentra la varilla que sostiene al crisol, ésta puede ascender o descender y girar durante el proceso de crecimiento sin que se rompa el vacío. La FIG ( 3.12 ) muestra una fotografía del horno.

## 3.6 Caracterización Del Horno

Para facilitar la caracterización del horno se procedió a clasificarlo según los distintos circuitos de refrigeración;

- Espejo superior.
- Espejo inferior.
- Base del foco.

3.10A



1

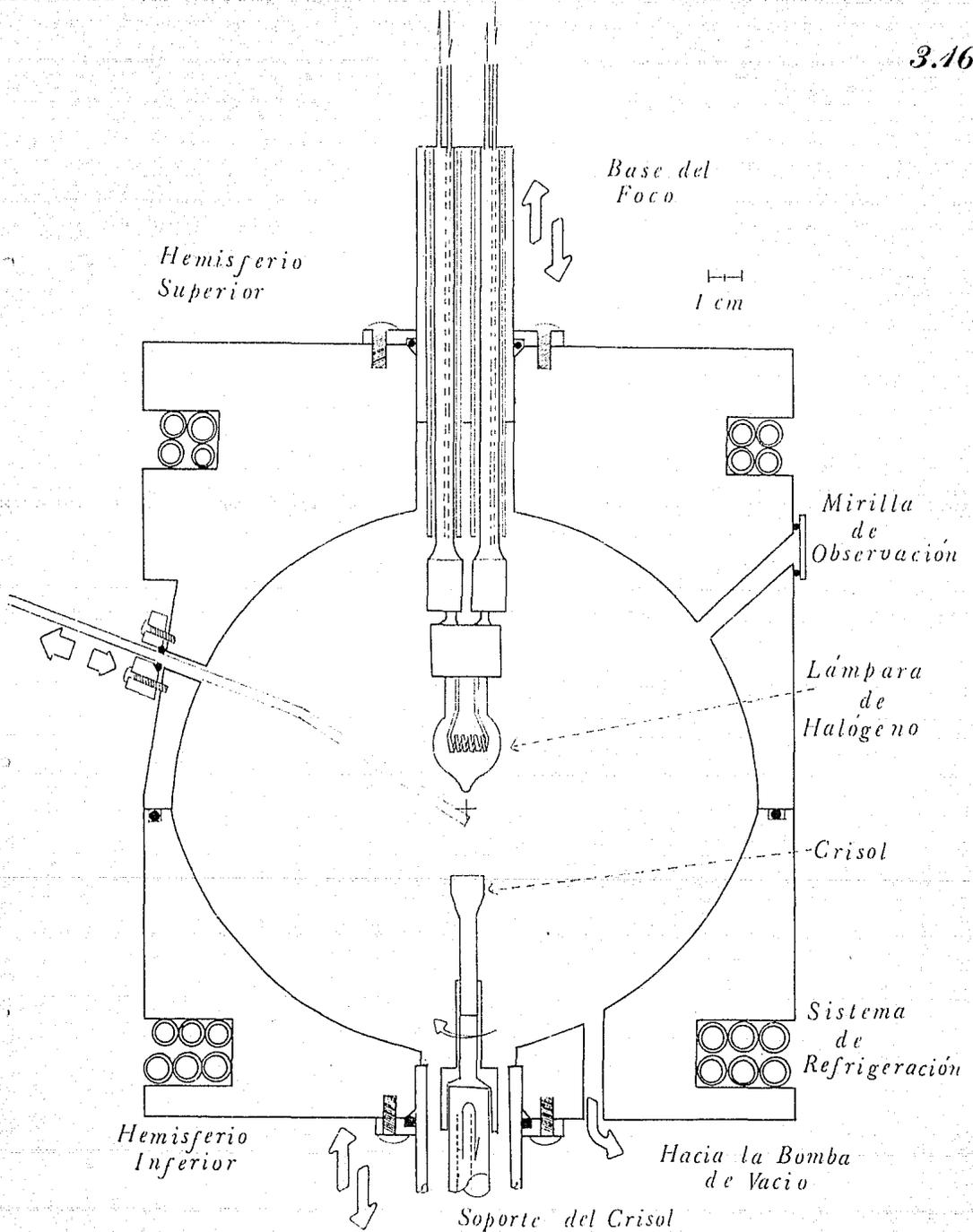


FIG [ 3.11 ]. Esquema del horno reflectivo esférico modificado.

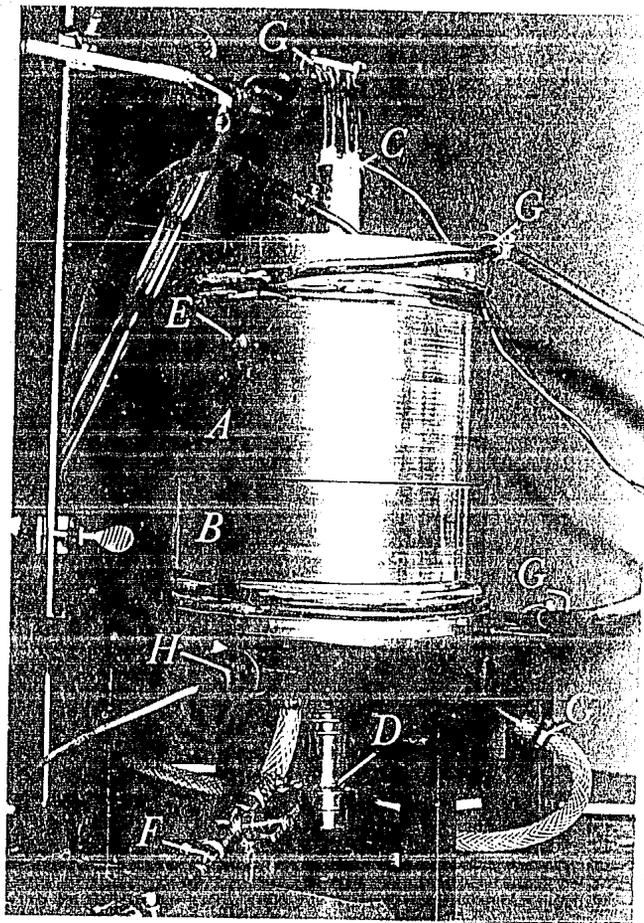


FIG. 1-111. Fotografía del horno radiante utilizado en el estudio de A) hemisferio superior, B) hemisferio inferior, C) base del piso, D) soporte del crisol, E) muelle de amortiguación, F) manguera de la bomba de vacío, G) mangueras de refrigeración.

- Primer circuito del soporte del crisol: refrigera internamente la varilla que soporta al crisol de grafito.

- Segundo circuito del soporte del crisol: está formado por el flujo de agua proveniente del primer circuito del crisol, que pasa a refrigerar la parte externa de la base del crisol.

Para evaluar cómo se distribuye el calor dentro del horno se procedió de la siguiente manera: en las salidas y entradas de cada una de las mangueras del sistema de refrigeración, se colocó un termopar de Cromel Alúmel, 10 en total, de tal forma que se pudiera medir simultáneamente<sup>2</sup> cada minuto la temperatura del agua que circula antes de entrar y después de salir del horno. Midiendo el incremento de temperatura del agua que circula por unidad de tiempo y por unidad de volumen, se puede saber qué cantidad de calor ha "circulado" por unidad de tiempo a través de esta parte del horno. La potencia absorbida está dada por:

$$\Delta P \frac{\Delta \text{Calor}}{\Delta t(\text{seg})} = \frac{(\Delta \text{temp.} (^{\circ}\text{C})) (\Delta m (\text{Kg})) (C_{H_2O} \text{ J}/(\text{Kg } ^{\circ}\text{C}))}{\Delta t(\text{seg})}$$

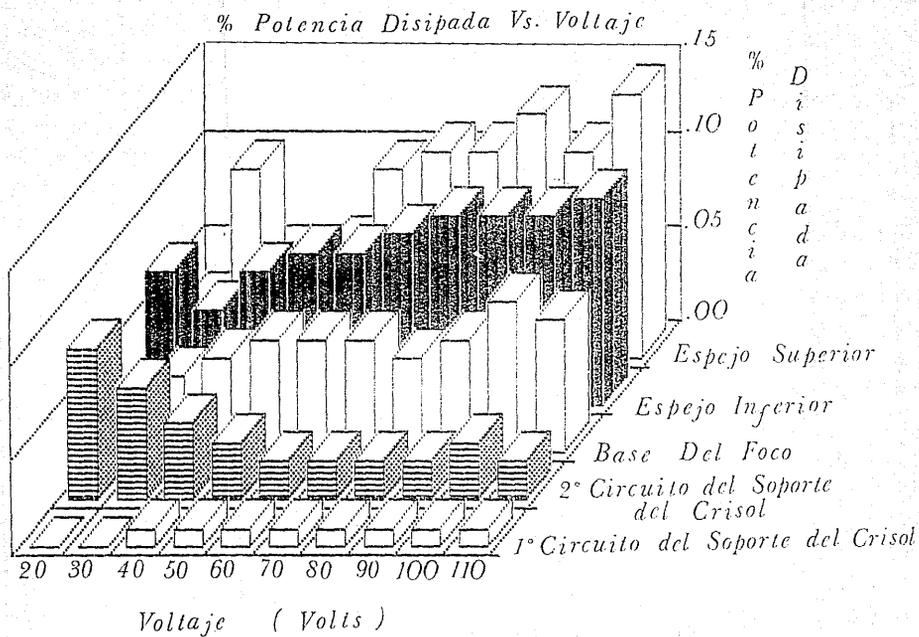
donde  $C_{H_2O}$  es la capacidad calorífica del agua.

Se tuvo un especial cuidado en la colocación de los termopares. La punta fue previamente calentada y empotrada en la manguera de plástico, justo a la salida del horno, cuidando de no llegar a perforarla para evitar así su contacto directo con el agua, dado que ésta transporta voltajes parásitos provenientes del voltaje de alimentación de la lámpara. Una vez calibrados los termopares, se procedió a hacer mediciones a diferentes potencias. El agua fue recogida separadamente para cada uno de los sistemas en probetas graduadas. Los resultados aparecen en la gráfica ( 3.1 ).

Existen dos posibles sitios de enfocamiento para la lámpara:

- El primero es colocando la lámpara en el centro de la semi esfera superior, que en este caso será la que concentre los rayos sobre la muestra, y el crisol se deberá de colocar a 2 cm por debajo de la unión de ambos hemisferios.

<sup>2</sup> En realidad existe una diferencia máxima de 7 seg. entre la primera y la última lectura de los termopares.



GRAF. [ 3.1 ]. Gráfica del % de potencia disipada por las distintas partes del horno para diferentes voltaje de alimentación.

• El segundo sitio de enfoque es colocando la lámpara en el centro de la semiesfera inferior, en este caso un porcentaje de la radiación provendrá del espejo superior y el resto del inferior. En esta situación el crisol deberá de quedar a 4 cm por debajo de la unión entre ambos hemisferios.

Existe un intervalo de 2 cm entre los dos sitios anteriores, donde es posible colocar la lámpara. Escogeremos su punto intermedio -a 3 cm por debajo de la unión- como una tercera posibilidad.

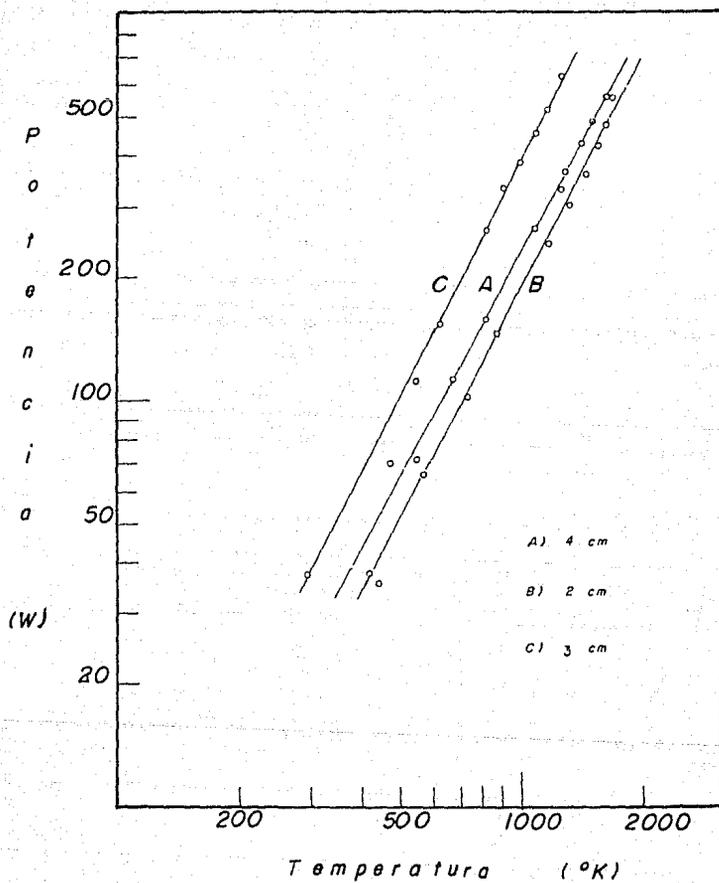
Para cada una de las tres posiciones de enfoque se mide la máxima temperatura que alcanza el horno para las diferentes potencias de entrada<sup>3</sup>, los resultados aparecen en la gráfica ( 3.2 ) en la cual se puede observar que el comportamiento es muy similar en los tres casos.

Dado que es un horno reflectivo, una forma de caracterizarlo es compararlo con el modelo teórico de radiación de cuerpo negro. Para el efecto, se mide la temperatura que alcanza el horno para diferentes potencias de entrada, en la posición de 2 cm y para presiones de 1 atm y de 90 mtor. Los resultados se muestran en la gráfica ( 3.3 ). En ésta se observa que las pendientes en los casos de 90 mtor y el modelo teórico son parecidas, lo que nos confirma la naturaleza reflectiva del horno.

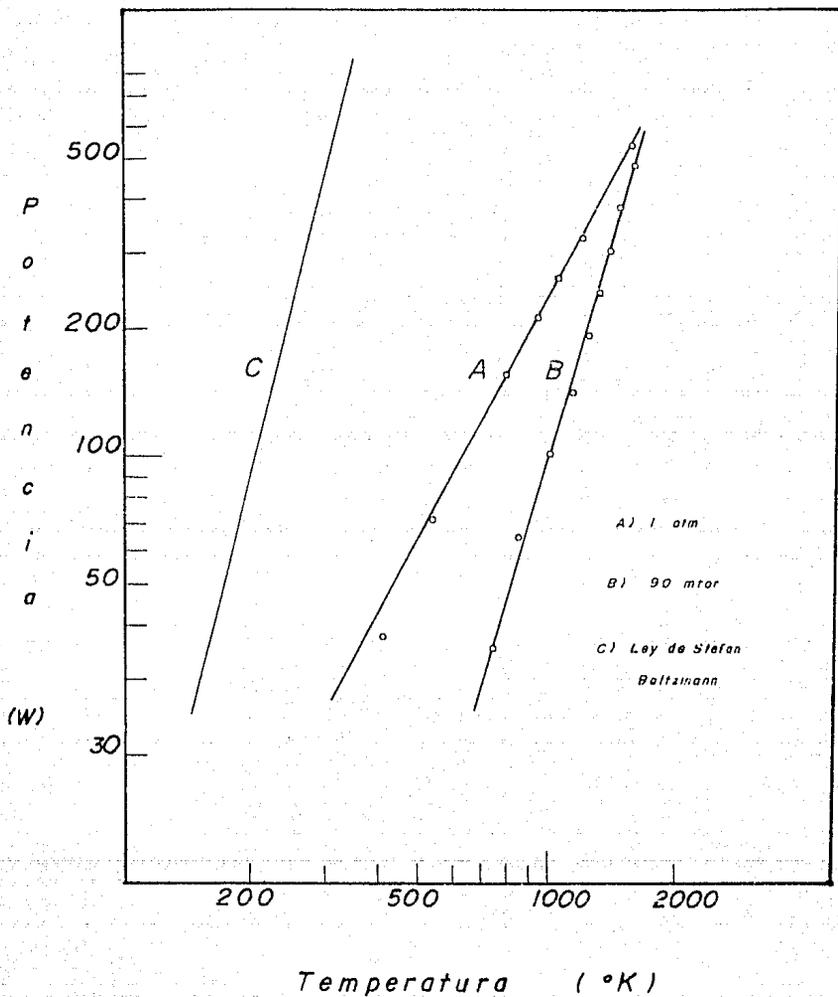
Existe otra forma de caracterizar al horno. Puesto que es un horno reflectivo, las pérdidas de calor por conducción y convección<sup>4</sup> deben de ser mínimas y el principal factor para el calentamiento debe ser el reflectivo, por ende, el horno debe de tener una muy baja inercia térmica. Para comprobar esto se coloca un termopar en el punto de enfoque haciendo contacto con el crisol y se enciende la lámpara a toda su potencia, después de estabilizar su temperatura se interrumpe la corriente, los resultados aparecen en las gráficas ( 3.4, 3.5, 3.6 ) para cada una de las tres posiciones, en éstas, se observa que el horno alcanza un 90% de su máxima temperatura de trabajo en escasamente 30 seg, cuando se apaga la lámpara se obtiene un gradiente de enfriamiento de al menos 50 °C/seg.

<sup>3</sup> La potencia de entrada se mide a través del voltaje y la corriente de entrada a la lámpara  $P=VI$ .

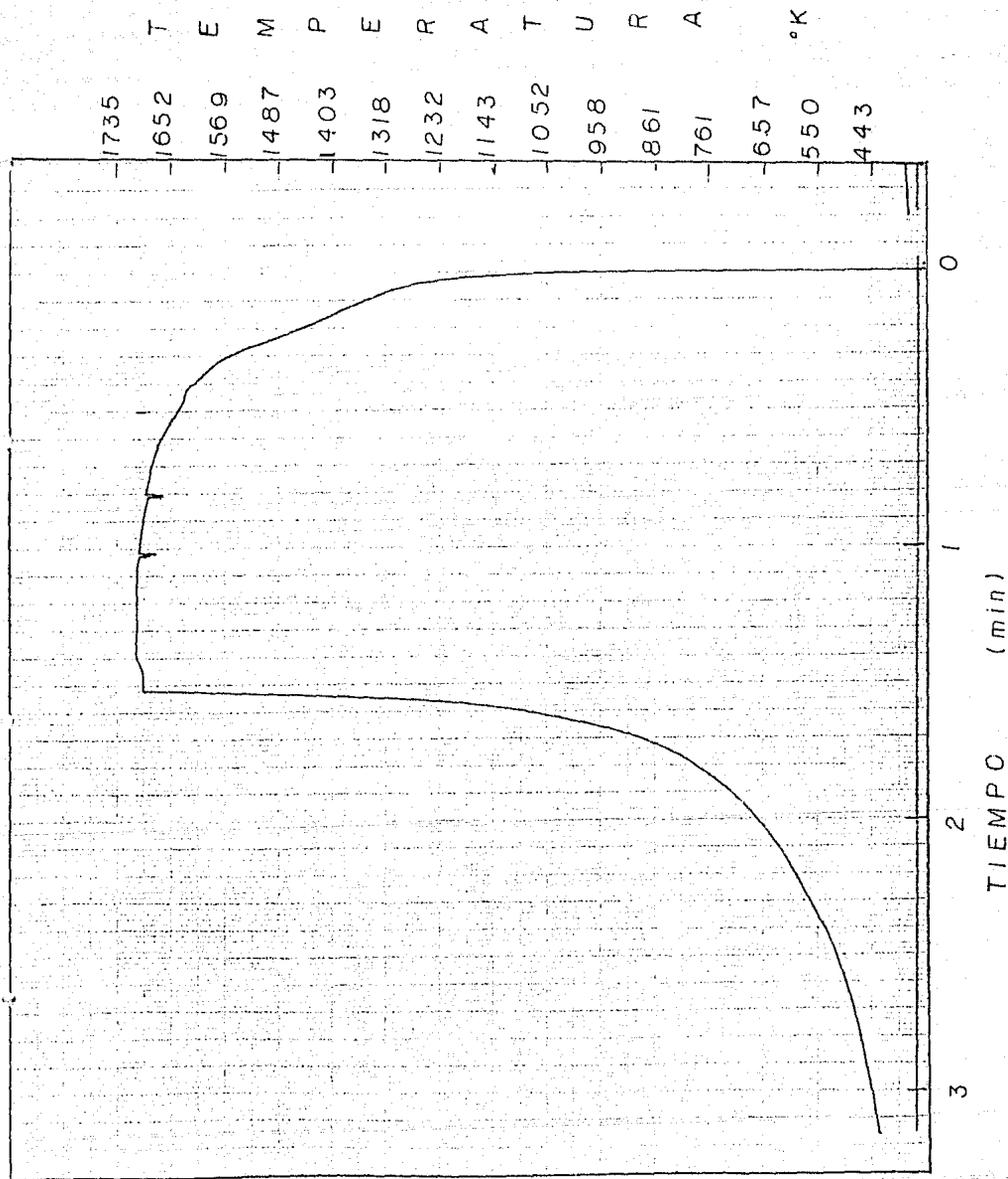
<sup>4</sup> Para evitar la oxidación de los elementos químicos, se trabaja en una atmósfera de aire del orden de 100 mtorr.



GRAF. [ 3.2 ]. Gráfica de potencia Vs. temperatura para las tres diferentes posiciones, a una presión de 1 atm.



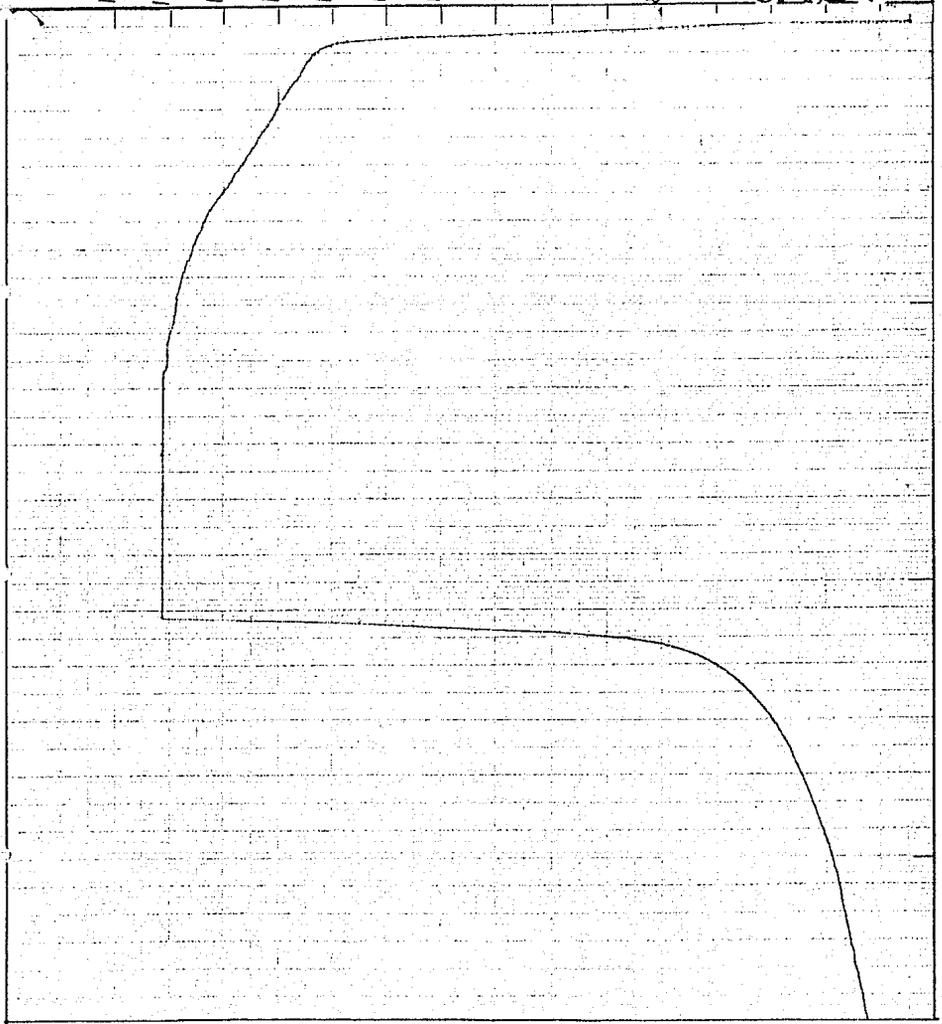
GRAF. [ 3.3 ]. Gráfica de potencia Vs. temperatura de un cuerpo negro y la del horno en la posición 2 cm.



GRAF. [ 3-4 ] Inercia térmica posición 2 cm.

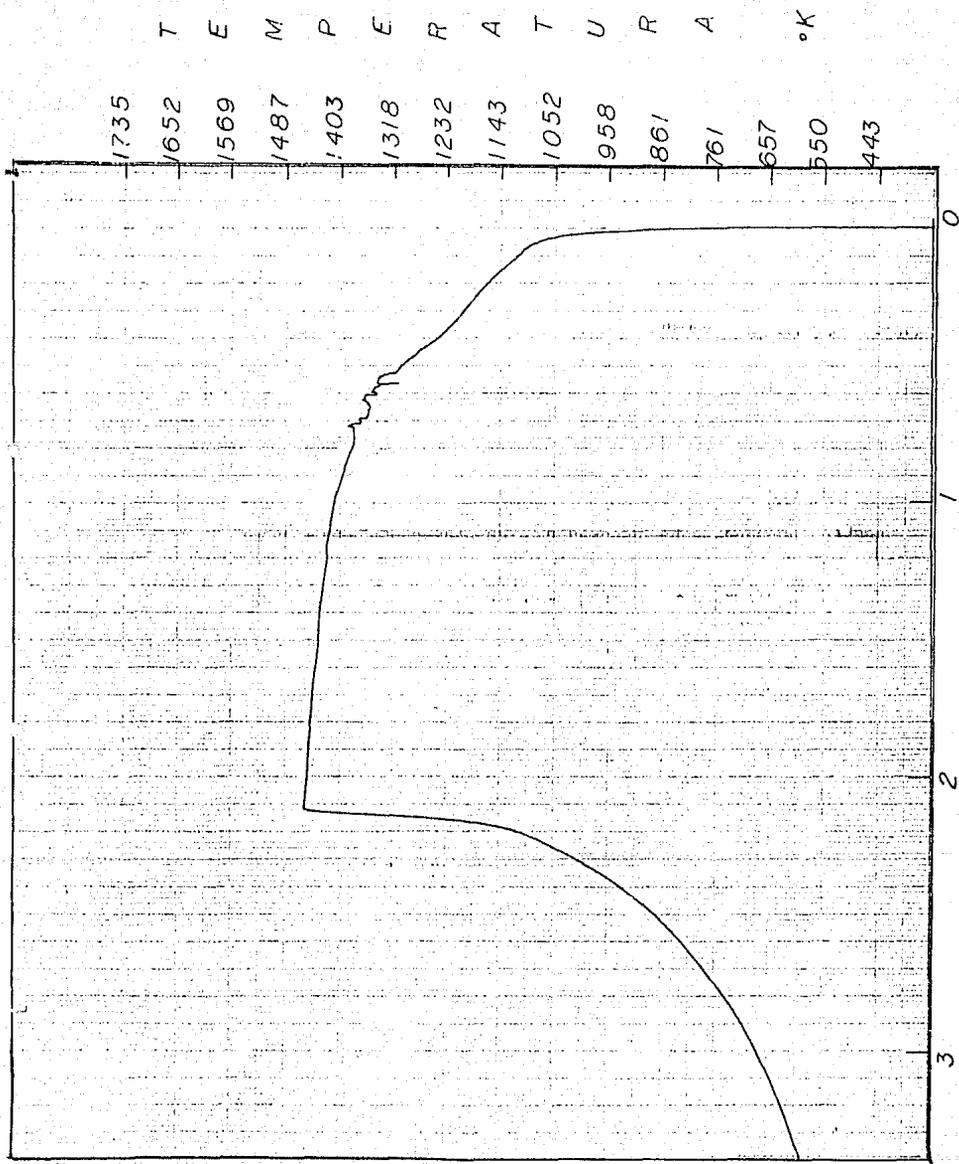
T E M P E R A T U R A °K

1735  
1652  
1569  
1487  
1403  
1318  
1232  
1143  
1052  
958  
861  
761  
657  
550  
443



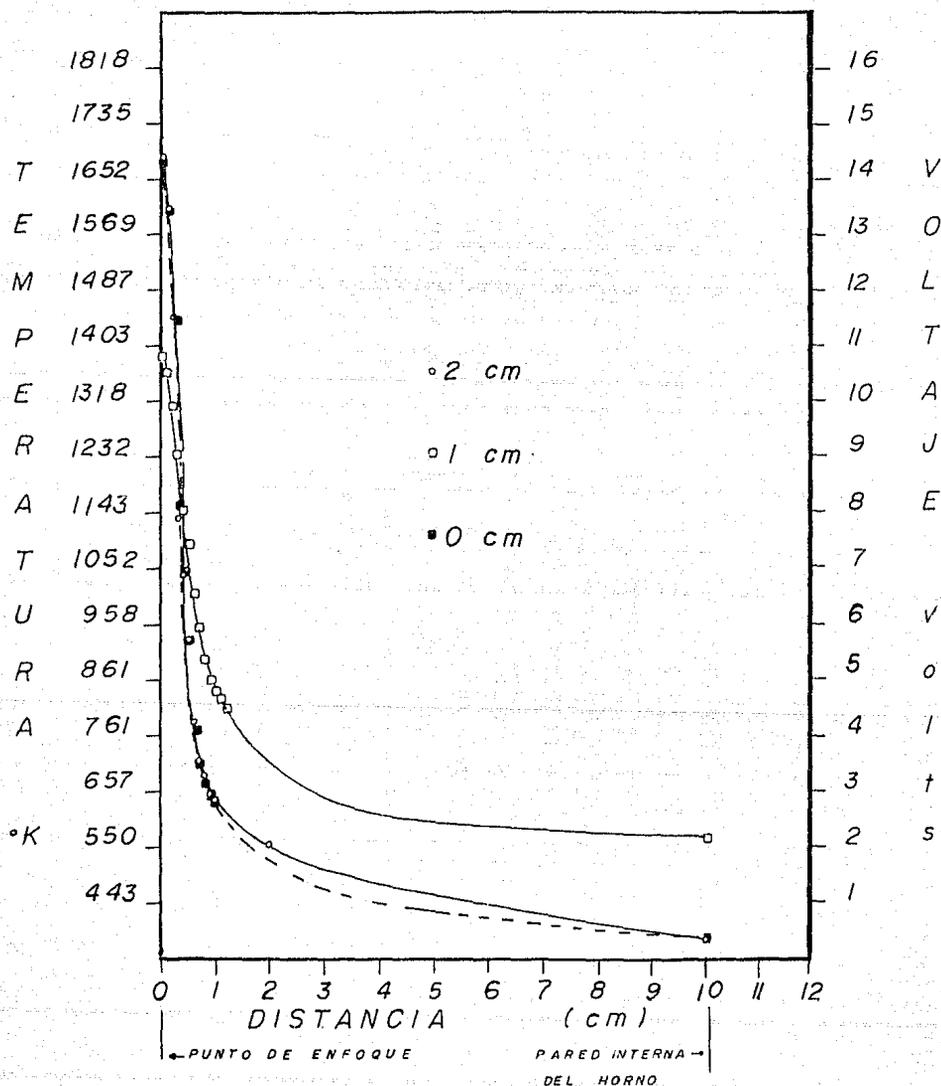
T I E M P O ( m i n )

GRAF. 1 3.5 J. Inercia térmica posición 4 cm.



GRAF. 1 3.6 l. Inercia térmica posición 1 cm.

## GRADIENTES DE TEMPERATURA



GRAF. [ 3.7 ]. Perfil de temperatura dentro del horno para las tres diferentes posiciones.

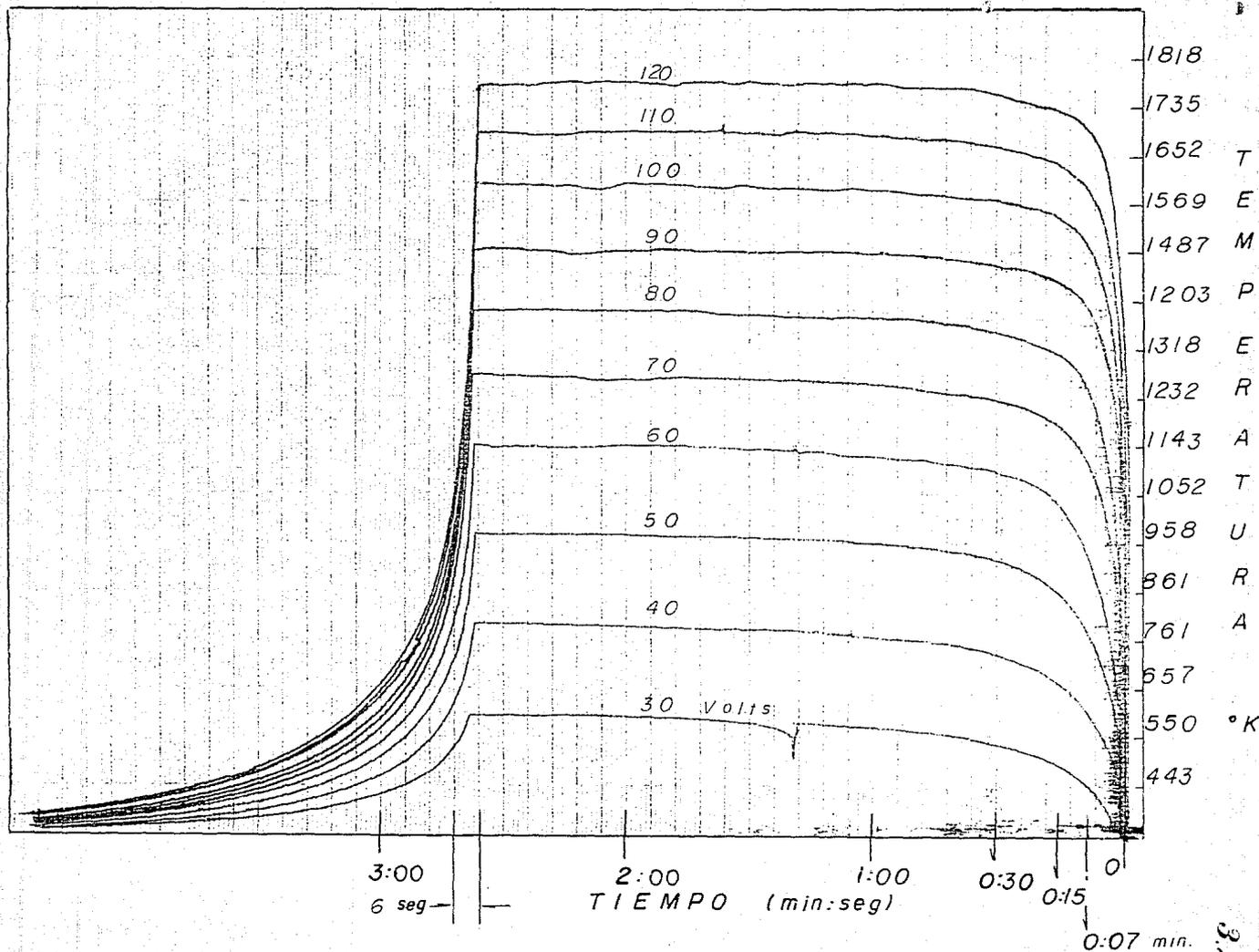
Otra interrogante que surge es preguntarnos ¿cómo se distribuye la energía alrededor de la zona focal?, para el efecto, se colocó un termopar en la zona focal con el horno a su máxima potencia y se fue retirando a intervalos de 1 mm durante el primer cm, estos resultados son mostrados en la gráfica ( 3.7 ), en ésta se observa que la mayor cantidad de energía se encuentra ubicada en una zona concéntrica de 1 cm de radio.

Comparando las gráficas para las distintas posiciones se observa, que los de mayor concentración son para las de 2 y 4 cm, como era de esperarse, la posición intermedia presenta una mayor dispersión en la radiación.

Existe un problema técnico: la radiación que regresa a la lámpara no lo hace sobre el filamento, sino de manera similar al enfocamiento, lo hace abarcando una amplia zona. Esto provoca que en el caso particular de la posición de 4 cm, el calor abarque parte de la base del foco, lo que a su vez conlleva a que el filamento se rompa frecuentemente en este sitio, por lo cual, para poder darle un tiempo de trabajo útil mayor a la lámpara, se toma como posición de trabajo la de 2 cm, la posición 1 cm se desecha dado que la radiación se encuentra más dispersa.

Finalmente, se midió la inercia térmica para la posición 2 cm para diferentes potencias de entrada, los datos aparecen en la gráfica ( 3.8 ), donde se observa que su comportamiento general no cambia.

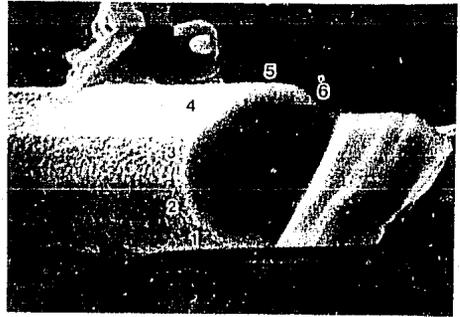
Como crisol, utilizamos una barra de grafito con un diámetro de 1 cm y 4 cm en longitud, su extremo inferior queda sujeto a la varilla de refrigeración, a su otro extremo se le hace un pequeño reborde para evitar que el material se caiga cuando está en estado líquido.



GRAF. [ 3.8 ]. Inercia térmica para la posición de 2 cm. para diferentes potencias de entrada.

*"... Todas las personas que consagraron su vida al cristal, con frecuencia lo perciben como si fuera algo vivo. En todo caso, al referirse a él lo hacen como si se tratara de un ser vivo..."*

Ya. E. Gueguzin, "El cristal vivo".



# *Crecimiento*

---

## 4.1 Teoría Clásica de la nucleación y del Crecimiento.

La nucleación se inicia cuando una diminuta partícula sólida se forma dentro del líquido. El crecimiento ocurre por la adición de átomos aislados a la superficie del sólido. En la temperatura de solidificación el número de átomos que se unen a la superficie del sólido y los que la abandonan en un tiempo determinado son iguales. En esta situación existe un estado de equilibrio macroscópico de energías en la interfase líquido-sólido. [ 2, 14, 35, 39 ].

Para que el crecimiento ocurra se requiere que el número de átomos que se unen a la superficie del sólido sea mayor que los que la abandonan. Esto se logra haciendo que la temperatura del sólido sea menor que la temperatura de solidificación. Bajo esta condición la energía asociada con la estructura cristalina del sólido es menor que la energía asociada al líquido, y por ende el sólido, conforme la temperatura se hace menor, se hace más estable termodinámicamente.

El cambio total en la energía libre producida al formarse un sólido dentro del líquido es la suma del decremento en la energía libre volumétrica del sólido, más el incremento en la energía libre superficial de la interfase que separa al sólido del líquido. Suponiendo al sólido como una esfera, el aumento en la energía libre está dada por:

$$\Delta F = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta F_v + 4\pi r^2 \sigma$$

donde  $\frac{4}{3}\pi r^3$  es el volumen de una esfera sólida de radio  $r$ ;  $4\pi r^2$  es el área superficial de la interfase sólido líquido de la esfera;  $\sigma$  es la energía libre superficial por unidad de área; y  $\Delta F_v$  es el cambio de la energía libre volumétrica por unidad de volumen, siendo ésta negativa.

De esta expresión se puede ver que el cambio total en la energía libre para formar un sólido es función del tamaño de éste. Para que una muy diminuta partícula sólida llamada "embrión" se forme, se requiere inicialmente de un pequeño incremento en la energía libre, llamada energía de activación de la nucleación. Si el embrión no alcanza el tamaño crítico en un tiempo dado, en lugar de crecer se vuelve a fundir, dando por resultado que el líquido localmente se encuentre a una temperatura inferior a la de solidificación, en este caso, se dice que el líquido está subenfriado.

Cuando este subenfriamiento aumenta, la energía de activación necesaria para formar al embrión disminuye, y se da una mayor probabilidad de que un mayor número de átomos se reúnan para formar un embrión con un radio mayor que el radio crítico. Una vez que es alcanzado el radio crítico, el crecimiento de lo que ahora se llama "núcleo" se inicia, la energía libre empieza a disminuir hasta volverse negativa, el sólido cristalino se hace estable y el crecimiento es termodinámicamente factible.

Durante el crecimiento, la energía libre producida al formarse el sólido debe ser liberada, y esto se hace en forma de calor. Existen dos tipos de calores, el específico del líquido, y el calor latente de fusión, el primero que se extrae es el calor específico del líquido y se hace por conducción a través del contenedor hasta que se alcanza la temperatura de solidificación, después de lo cual se inicia la nucleación y es ahora el calor latente de fusión el que debe ser extraído a través de la interfase sólido líquido. La manera en la cual se libera el calor latente de fusión determina el mecanismo de crecimiento y la estructura final del sólido.

Cuando el subenfriamiento, en una sustancia pura, se hace lo suficientemente grande para permitir que el radio crítico disminuya, existe un aumento en la probabilidad de que un número mayor de embriones exceda el tamaño crítico, dando como resultado que casi simultáneamente en distintas regiones del líquido se inicie la nucleación. Esto se define como nucleación homogénea. Para obtener mono cristales lo que se debe favorecer es el surgimiento de unos pocos centros de nucleación, a partir de los cuales se inicie la nucleación. Una forma de conseguirlo es introduciendo en el líquido

diminutas partículas extrañas<sup>1</sup>. Este proceso es llamado nucleación heterogénea, en ocasiones las irregularidades de las paredes del contenedor pueden desempeñar el papel de las partículas sólidas.

La causa que origina que la nucleación se inicie preferentemente a partir de las diminutas partículas sólidas, radica en que la energía libre de formación del sólido disminuye debido a la disminución en la energía superficial; esto es originado por que se consigue un radio de curvatura mayor que el radio crítico con muy poca superficie total entre el sólido y el líquido<sup>2</sup>; y por ende, una menor energía superficial. Sólo unos cuantos átomos se necesitan reunir para producir una partícula sólida con el radio requerido, y en consecuencia, se necesita un menor subenfriamiento para lograr el tamaño crítico.

Una elevada rapidez en el enfriamiento puede originar una dirección preferencial de crecimiento, conocido como crecimiento dendrítico, y se da si existen direcciones cristalográficas equivalentes que tengan una mayor conductividad térmica que favorezca la disipación del calor de solidificación. Durante la solidificación el calor latente es disipado en la dirección en que el crecimiento se lleva a cabo, causando que la temperatura del líquido adyacente se eleve por encima del punto de fusión, por lo tanto, el subsecuente crecimiento del metal en esta dirección es frenado. En las regiones perpendiculares al crecimiento, el líquido se mantiene a una menor temperatura, originando que el crecimiento continúe en esta nueva dirección hasta que de nueva cuenta éste sea frenado por las mismas causas, y si el calor ya fue disipado de la región inicial, el crecimiento puede asumir su dirección original [ 35 ].

## 4.2 Preparación de la muestra.

La preparación de la muestra es llevada a cabo aproximadamente 15 minutos

<sup>1</sup> Para que las partículas funcionen como centros de nucleación, se requiere que éstas no sean solubles en el líquido, y si lo son, se disuelvan muy lentamente, o que cambien sus propiedades características mediante reacciones extremadamente lentas.

<sup>2</sup> La superficie restante la proporciona la partícula sólida.

antes de hacerse la fundición. Esto se hace con la finalidad de evitar la formación de óxidos en las superficies del Al y del Cu. Si estas capas de óxido no son retiradas, la temperatura de fundición aumenta aproximadamente en 200 °C. Estos óxidos pueden llegar a formar aleaciones colaterales no cuasicristalinas, además de llegar a actuar como centros espúreos de nucleación.

De un lingote de Al con una pureza química de un 99.9 %, se corta un trozo en forma de "paralelepípedo", las superficies originales son retiradas con unas pinzas de corte, así se logra eliminar la capa superficial de óxido que se ha formado previamente, el peso es ajustado a  $1.04 \pm 0.02$  gramos lo que corresponde a una muestra de aproximadamente 2 gramos en la proporción atómica de la aleación cuasicristalina  $Al_{63}Cu_{20}Co_{15}Si_3$ .

El Cu (99.9%) es suministrado en forma de lámina. Sus superficies son lijadas, con una lija del No 600 de carburo de silicio para retirar la capa de óxido, y posteriormente lavadas con acetona. Con esta lámina se construye un pequeño contenedor en forma de una media caja; su peso se ajusta a  $0.59 \pm 0.02$  gramos. El Co (99.9%) y el Si (99.9%) son suministrados en forma de polvo, y sus pesos son ajustados respectivamente a 0.73 y  $0.05 \pm 0.02$  gramos, para estar acorde con el peso ajustado al Al.

En el contenedor de Cu se colocan el Co y el Si previamente mezclados, Encima de ellos y cubriéndolos se coloca el Al, de tal forma que éste sobresalga del contenedor. La intención de esto es que la radiación proveniente de la lámpara funda primero el Al sin llegar a calentar significativamente el resto de los componentes, de aquí la forma de paralelepípedo dada al Al.

La muestra es colocada en el crisol de grafito a la distancia focal seleccionada. Ambos hemisferios son acoplados y colocadas las mirillas de observación. Hecho esto, se procede a extraer el aire del horno, la presión que se alcanza es de alrededor de 100 mtorr en un tiempo aproximado de 15 min. Si la presión es bajada muy rápidamente o es llevada a presiones por debajo de 100 mtorr, el aire atrapado en los polvos de Si-Co tiende a salir expulsado violentamente del crisol, arrastrando al Si y al Co y perdiéndose así la estequiometría, e incluso pudiéndose llegar a caer la muestra del crisol.

### 4.3 Fundición.

Inicialmente, la temperatura es llevada hasta  $1400^{\circ}\text{K}$  con una rapidez de  $50^{\circ}\text{K}$  por seg. Esto tiene la finalidad de disminuir la posibilidad de oxidación del aluminio. Una vez fundido el aluminio, y debido a su tensión superficial, éste tiende a coalescerse y formar una gota casi esférica. Esta gota vista a través de la mirilla de observación del horno tiene una apariencia metálica de espejo, llegándose a reflejar la imagen interna del horno a manera de un pequeño espejo convexo.

Posteriormente, la temperatura es elevada hasta  $1450^{\circ}\text{K}$  con una rapidez promedio de  $20^{\circ}\text{K}$  por seg, para permitir así la incorporación desde abajo de la gota del Co y del Si, esto nos permite que sea el calor absorbido por la gota de aluminio el que caliente y finalmente disuelva, dentro de la gota al Si y al Co. Si se permite que sea directamente el calor proveniente de la lámpara el que los funde, se forma una aleación de Co-Si con un alto punto de fusión y con forma granular, lográndose finalmente por este camino una inclusión Co-Si en una matriz de Cu-Al.

Lo que hasta ahora se ha obtenido es una aleación intermedia Al-Co-Si, inmediatamente después termina por incorporarse el cobre. Si el cobre no es incorporado rápidamente tiende a oxidarse y no se incorpora a la aleación Al-Co-Si. Visualmente se reconoce por un cambio en la reflectividad de su superficie, ésta se vuelve más oscura adelgazándose rápidamente, y termina por segregarse en la base de la gota.

Los óxidos y las impurezas que no pudieron ser retirados son segregados hacia la superficie. Estos tienden a agruparse (visualmente tienen la apariencia de pequeñas telas que flotan libremente sobre la superficie de la gota) observando su movimiento se pueden identificar las corrientes de convección que se generan sobre la superficie de la gota. Para aumentar estas corrientes y favorecer así la homogenización de la muestra, ésta es rotada lentamente a una velocidad promedio de 3 revoluciones por minuto, lo cual también homogeniza la radiación proveniente de la lámpara.

La incorporación debe hacerse en este orden y en un tiempo no mayor a tres minutos, si éste se excede, se da tiempo a que el Cu se oxide y no se

incorpore a la muestra. La temperatura del aluminio aumenta por el efecto acumulado del calor y la gota empieza a perder esfericidad, lo que conlleva a que aumente su contacto físico con el crisol de grafito llegándole a desprender pequeñas partículas, las cuales quedan suspendidas sobre la superficie de la aleación. Durante el proceso de solidificación éstas pueden llegar a actuar como centros superficiales de nucleación, dando como resultado una cristalización superficial formada de pequeñas agujas que siguen la forma del esferoide FOTO ( 4.1 ), dejando en el interior de la muestra una masa poli-cuasicristalina. Una vez que se han incorporado todos los compuestos se aumenta la temperatura unos 100 °K durante aproximadamente 30 seg, esto se hace con la finalidad de homogenizar aún más la muestra.

Debido a que la aleación formada tiene una mayor densidad que la del aluminio fundido, los componentes conforme se van fundiendo se retraen de la zona focal, por medio del motor de ascenso vertical éstos son nuevamente colocados en la zona focal. Finalmente se deja enfriar hasta temperatura ambiente.

#### 4.4 Nucleación y Crecimiento de Mono Cuasicristales.

Existen tres posibles velocidades de enfriamiento y cada una produce diferentes estructuras cuasicristalinas.

- La primera consiste en cortar súbitamente el suministro de energía y simultáneamente retirar la muestra de la zona focal, esto se hace con la finalidad de provocar un sobre enfriamiento que favorezca un crecimiento de tipo whiskers. Lo que se obtiene es una pequeña gota achatada de un color gris oscuro sin brillo, que sometida a presión con unas pinzas de mano, se logra partir aproximadamente por la mitad, mostrando en la parte superior gránulos esféricos con una estructura radiada (crecimiento esferulítico); formada por cristales prismáticos alargados y por formas columnares FOTOS ( 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 ) de aproximadamente 30 µm en diámetro y entre 1 y 2 mm de longitud ambos de un color gris acero y un brillo metálico. A menudo las caras presentan estrías paralelas y/o texturizaciones FOTOS ( 4.6, 4.7 ), poseen una buena exfoliación que permite separar a los individuos con relativa facilidad y presentan una fractura desigual FOTOS ( 4.8, 4.9 ). En la parte inferior de la gota se presenta una estructura amorfa cuasicristalina FOTOS ( 4.10, 4.11 )

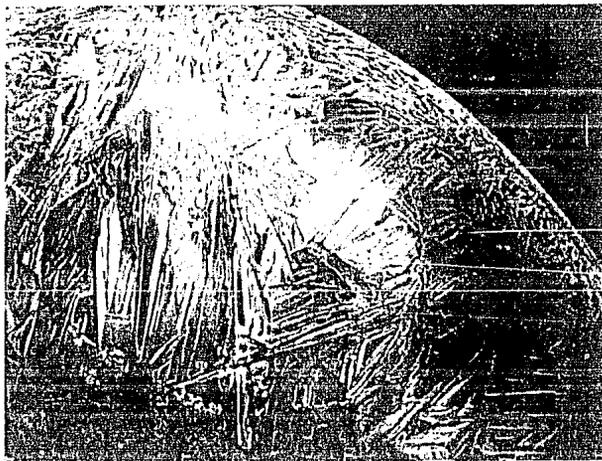


FOTO [ 4.1 ] Cristalización superficial, formada de pequeñas agujas que siguen la forma del esferoide.

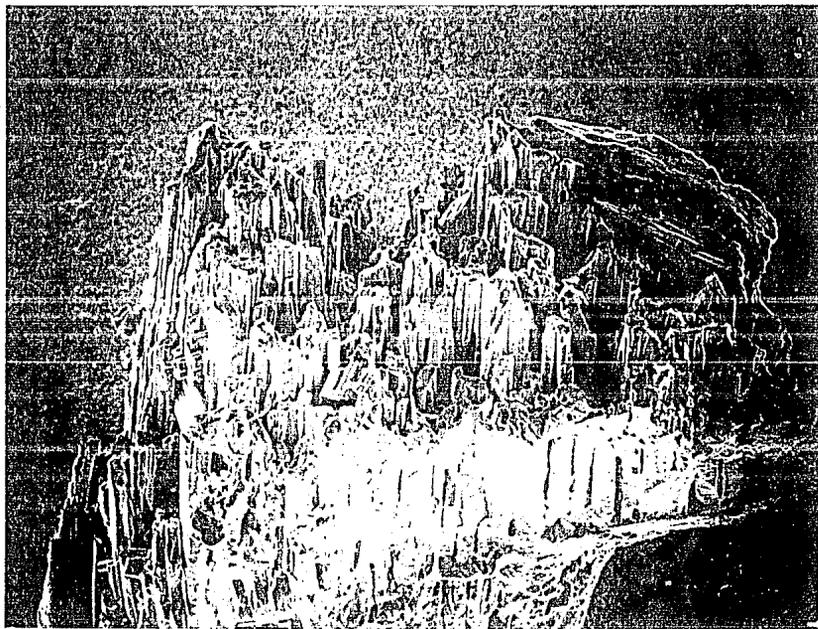


FOTO [ 4.2 ] Vista general de la muestra formada por cristales prismáticos alargados y formas columnares dispuestos paralelamente.



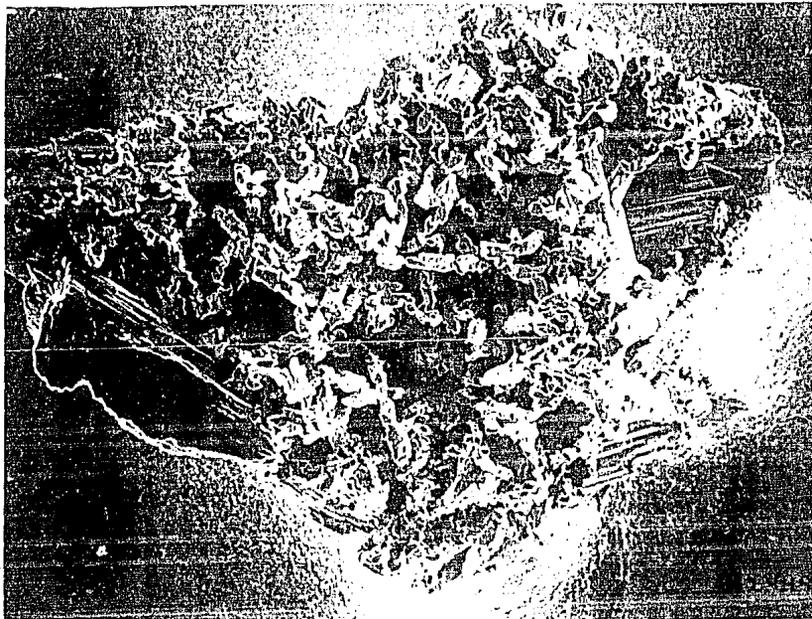


FOTO I 4.4 I. Misma zona vista desde arriba, en la cual se puede observar el vacío intersticial creado entre los diferentes grupos de fibras.

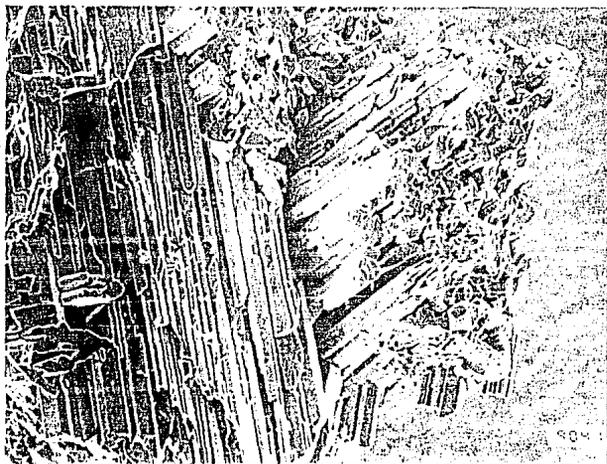


FOTO I 4.5 I. Agregados compactos deformados por contacto, la diferencia en la dirección de crecimiento, radica en que son originados por dos diferentes crecimientos esferulíticos.



FOTO [ 4.5 ]. Grupo de cristales con bordes redondeados y caras texturizadas.



FOTO [ 4.7 ]. Este tipo de texturización, probablemente es debido al exceso de color.



FOTO [ 4.8 ]. Desarrollo predominantemente prismáticos con aristas redondeadas.



FOTO [ 4.9 ]. Poseen una buena esfoliación que permite separar a los individuos con relativa facilidad, presentan fractura desigual.

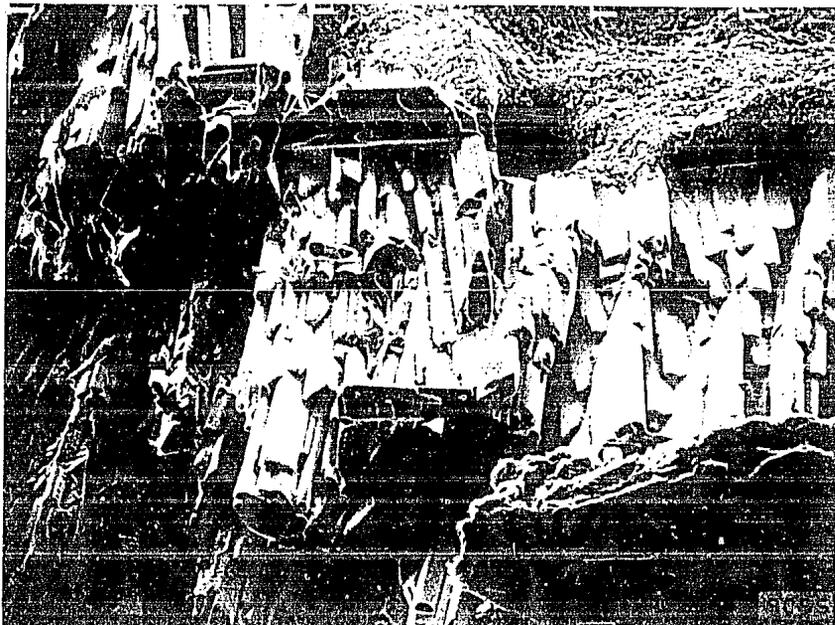


FOTO I 4.10 I. En el ángulo inferior derecho se observa parte de la estructura amorfa.

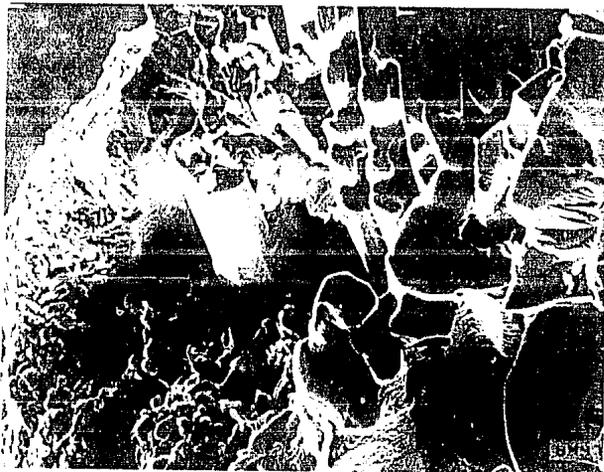


FOTO I 4.11 I. La estructura amorfa se forma en la parte inferior de la gota, es esta zona la que está en contacto con el crisol y es la que se enfría al último, originando formas redondeadas.

● En la segunda posibilidad, la temperatura se baja a una velocidad de entre 100 a 200 °K/min, provocando así un menor sub enfriamiento que favorezca una nucleación del tipo homogénea, obteniéndose en el interior de la muestra una masa compacta, amorfa, formada de gránulos poli-cuasicristales del orden de unas cuantas decenas de  $\mu\text{m}$ , superficialmente se forman pequeñas agujas que siguen la forma del esferoide.

●-La tercera velocidad de enfriamiento se hace más lenta, de tal forma que se le dé tiempo a la muestra de disipar a través de la interfase sólido-líquido el calor latente de fusión, y favorecer así, un crecimiento del tipo planar. Este crecimiento visto a través de la mirilla de observación se caracteriza por un cambio brusco en la tonalidad en ciertos puntos de la superficie de la aleación. Estos puntos se forman en la parte superior de la gota, lo cual corresponde a los sitios en donde se han segregado las impurezas. Estos centros, paulatinamente aumentan de tamaño con tonalidades oscuras claramente distinguibles del resto de la superficie brillante, cuando se alcanza la temperatura de solidificación, estos centros, pasan a estructurarse como haces cristalinos, que emergen desde dentro de la gota hacia la superficie. Entre diferentes grupos de haces se crea un vacío intersticial FOTO ( 4.12 ) , esto sugiere una diferencia significativa entre las densidades de las fases sólida y líquida del material.

Lo que finalmente se obtiene es una pequeña gota achatada de un color gris oscuro y sin brillo, que presenta los característicos haces cristalinos emergiendo hacia la superficie, e intercalados con los espacios intersticiales que penetran profundamente dentro de la gota. Esta cuando es sometida a presión con unas pinzas de mano, se logra partir aproximadamente por la mitad, mostrando en la parte superior gránulos esféricos con una estructura radiada (crecimiento esferulítico). Es a partir de estos gránulos de donde "nacen" los haces cristalinos FOTO ( 4.13 ) que emergen hacia la superficie.

Estos haces están formados por cristales prismáticos alargados y de formas columnares FOTO ( 4.14 ), con diámetros entre 60 y 100  $\mu\text{m}$ , y longitudes de 1 a 2 mm, ambos son de un color gris acero y un brillo metálico, a menudo las caras presentan decoraciones y/o texturizaciones, FOTOS ( 4.15 4.16 ), poseen una buena exfoliación que permite separar a los individuos con relativa facilidad, presentan una fractura desigual o escalonada FOTOS ( 4.17, 18, 19 )



FOTO [ 4.12 ] : Esmeralda predominantemente prismática alargada, con fractura despiada.

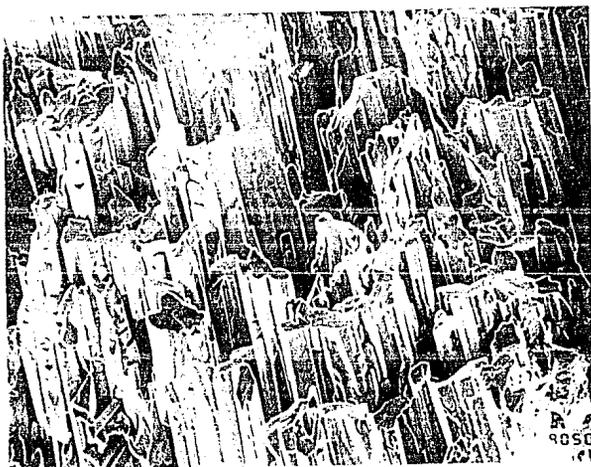


FOTO [ 4.13 ] : Agregados de haces prismáticos aciculares o en agujas dispuestos paralelamente.



en ocasiones pueden ser reconocidas cinco caras laterales, entre los bordes de los prismas FOTO ( 4.20 ), dando evidencia de una morfología de decaprisma.

En la parte inferior de la gota se forma la ya conocida estructura amorfa. FOTO ( 4.21 ).

Este procedimiento es el que nos ha permitido obtener los mejores y más grandes cuasicristales.

El siguiente paso será analizar las muestras obtenidas con el microscopio electrónico.

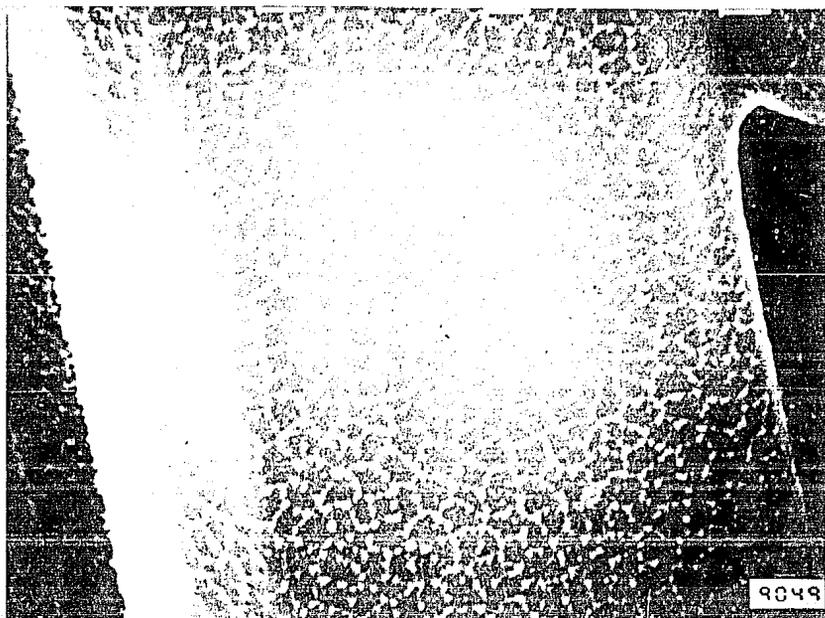


FOTO [ 4.15 ]. La destrucción se asemeja a un entorozo, sin un definido patrón geométrico.

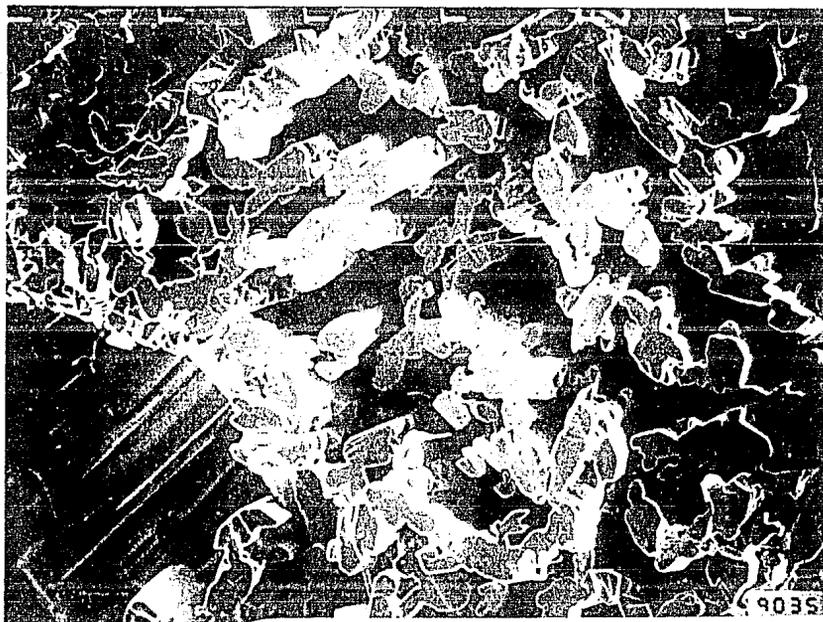


FOTO [ 4.17 ]. Vista superior, en la que se observa el espacio intersticial creado entre los diferentes grupos de hoaca y la fractura desigual.



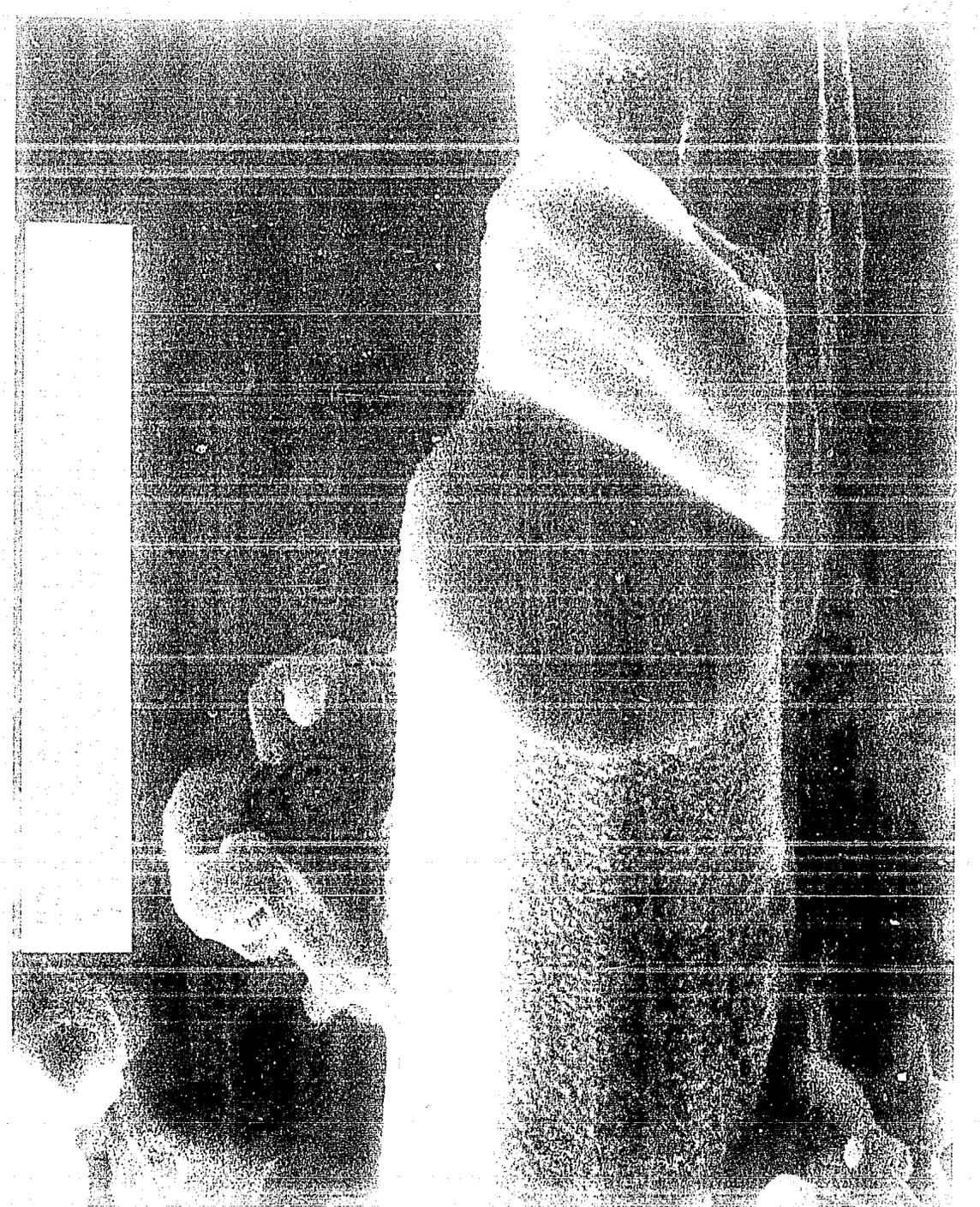
FOTO [ 4.18 ]. El crecimiento ocurre en una peculiar "forma escalonada".



FOTO [ 4.19 ]. Los "escalones" guardan, en ocasiones una asombrosa regularidad.



FOTO [ 4.20 ]. Estructura amorfa y cristalina.



"... The solid is metastable and forms from the melt by a first-order transition... Grains up to  $2\ \mu\text{m}$  in size with this structure form in rapidly cooled alloys of Al with 10-14 at% Mn, Fe or Cr..."

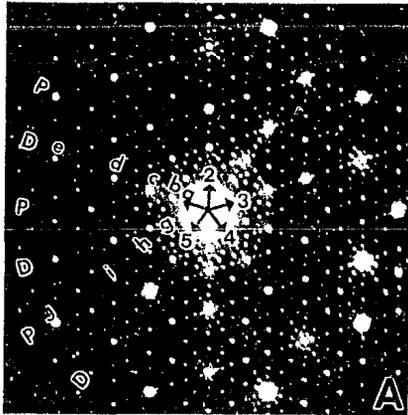
D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Chan. *Physical Review Letters* Nov. 1984.

"... a stable decagonal QC was found for the first time, in 1988 in  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$ ... either by slow solidification... single crystals of this decagonal QC in the form of decaprisms several  $\mu\text{m}$  in diameter have been obtained..."

L.X. He, Y.K. Wu, and K.H. Kuo, *Philosophical Magazine Letters*, 1988.

"... Quasicrystals were obtained with lengths of between 1 and 2 mm and diameters of about 30 microns..."

J.A. Lara V., H.G. Riveros, J. Reyes-Gasga and M.J. Yacamán, *Crystal Growth*, 1989.



# Análisis de Resultados

---

## 5.1 Determinación de la naturaleza de la estructura.

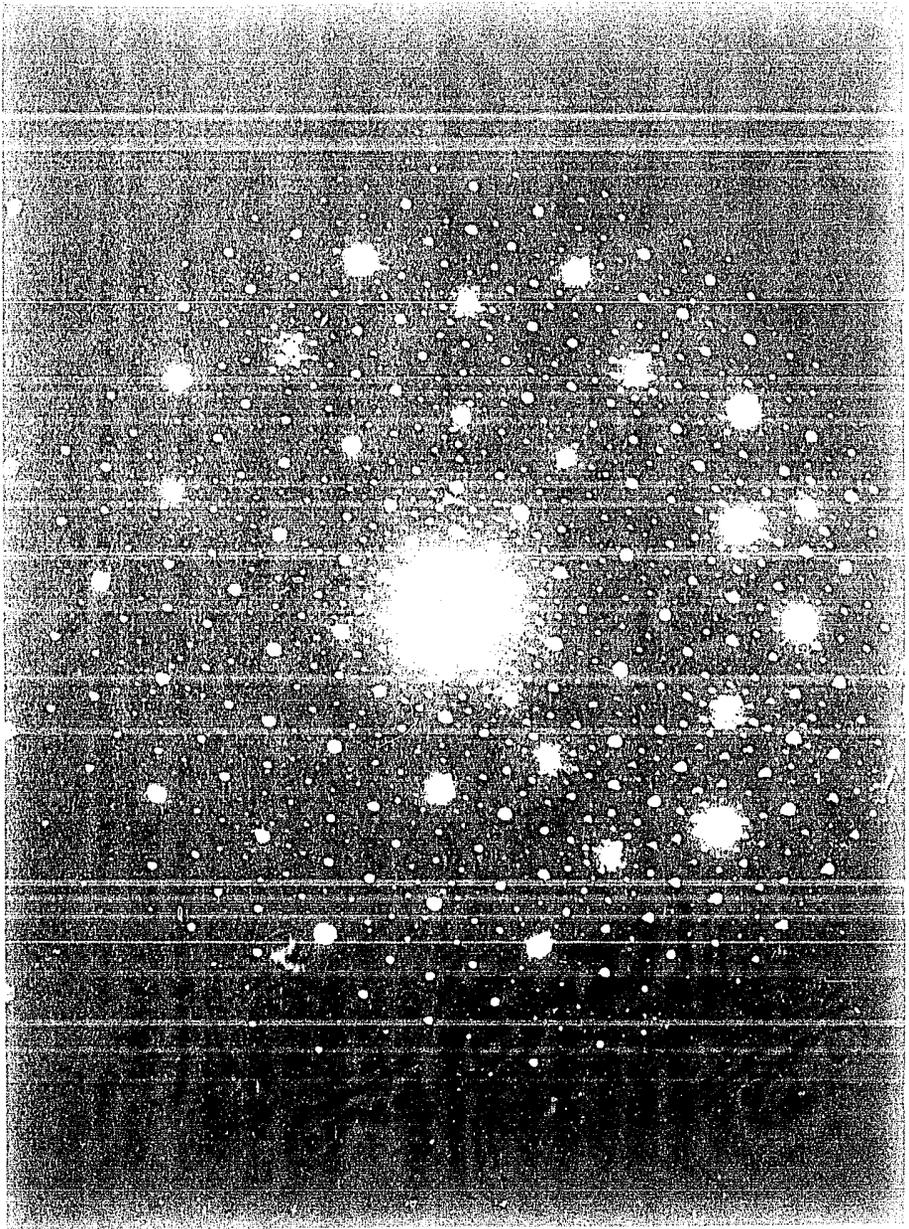
La caracterización y análisis de las muestras estuvieron a cargo del Dr. José Reyes Gasga. Las fotografías de microscopio electrónico de transmisión, así como, las de alta resolución, fueron tomadas y me fueron proporcionadas por él. Sus fotografías son soberbias; cada una de ellas refleja la minuciosidad y paciencia que le son habituales.

Para su observación en el microscopio electrónico de transmisión, los prismas alargados y las formas columnares fueron separados de la matriz, molidos y soportados sobre una rejilla de Cu. Los patrones de difracción de área selecta (PDAS) y el microanálisis fueron obtenidos usando el microscopio JEOL 100CX. Para alta resolución se usó el JEOL 4000FX.

En la FIG. ( 5.1 ), se muestra el patrón de difracción obtenido y el cual tiene la característica simetría decagonal. Existen al menos, cinco series de puntos concéntricos formando un decágono alrededor del punto central. Entre éstos, se conforman pequeños pentágonos. Esta aleación posee una mayor cantidad de puntos comparada con otras aleaciones cuasicristalinas reportadas.

Para confirmar la simetría decagonal de la muestra se obtuvo una serie de patrones de PDAS, los cuales son mostrados en el estereograma de la FIG ( 5.2 )<sup>1</sup>. En éste se observa un único patrón de simetría diez, marcado

<sup>1</sup> Una descripción más detallada se encuentra en los artículos que hemos publicado, y que están reproducidos en el apéndice, sobre la caracterización de la fase decagonal y fases cristalinas el más completo es; "Characterization of the decagonal quasi-crystalline phase of the Al<sub>62</sub>Co<sub>20</sub>Cu<sub>15</sub>Si<sub>3</sub> alloy by TEM".



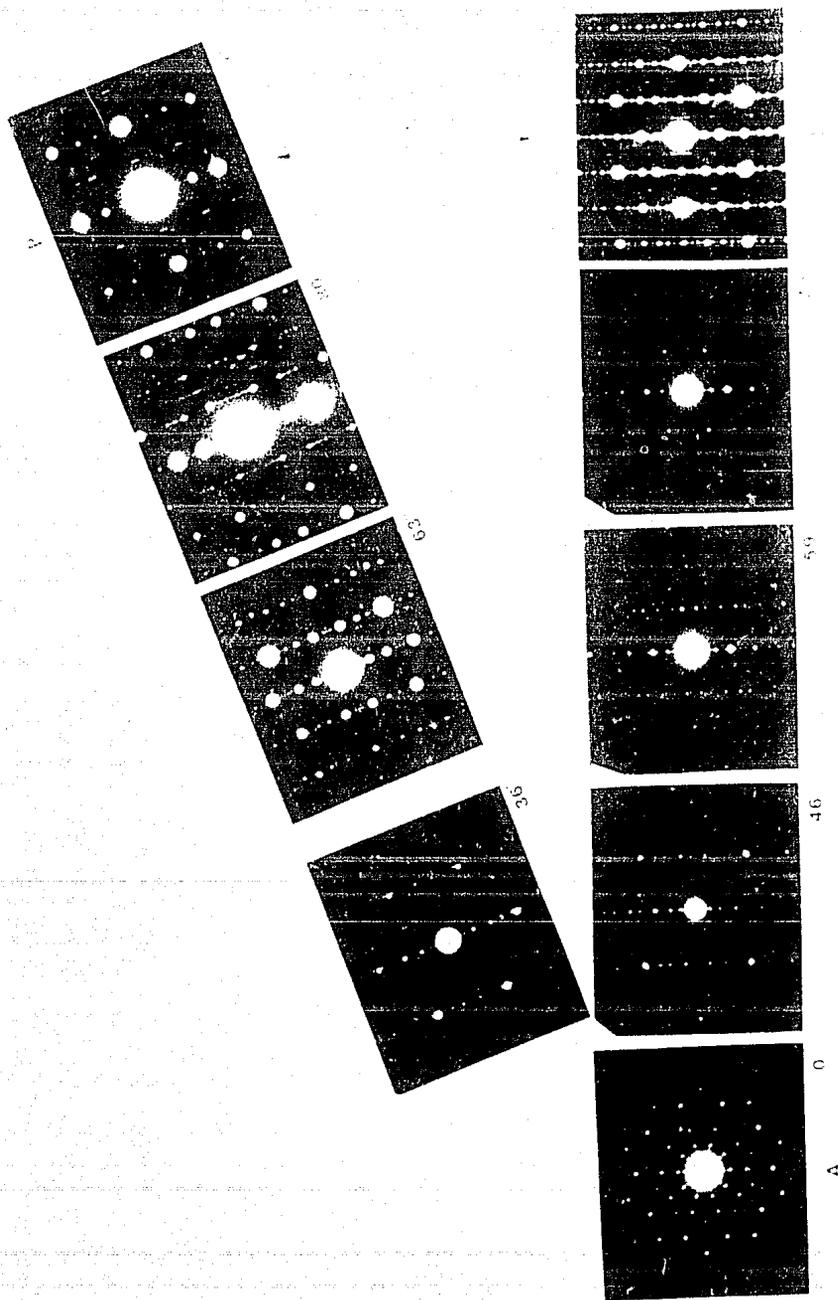


FIG 5.2 J. Patrones de difracción obtenidos de la aleación  $\text{Al}_{25}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$  arreglados en un triángulo estereográfico, en éste se observa, un único patrón con simetría diez: "J" y, dos diferentes con simetría dos: "P" y "Y".

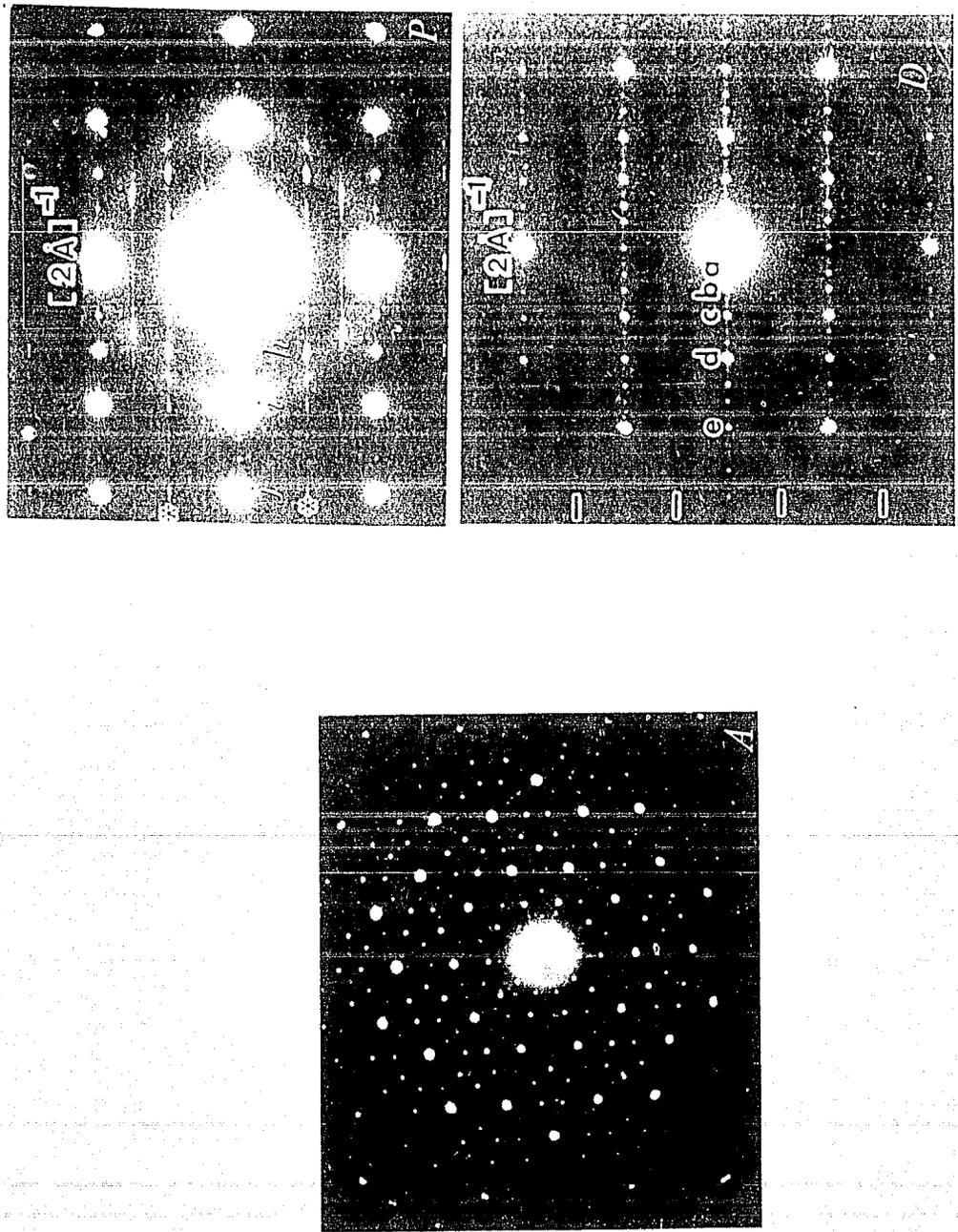


FIG 1.53 I. (a) Patrón de difracción "A", (b) patrón de difracción "B", (c) patrón de difracción "C", los puntos principales han sido etiquetados como a...j, en estos, se puede apreciar la casi periodicidad de la estructura.

D.

P.

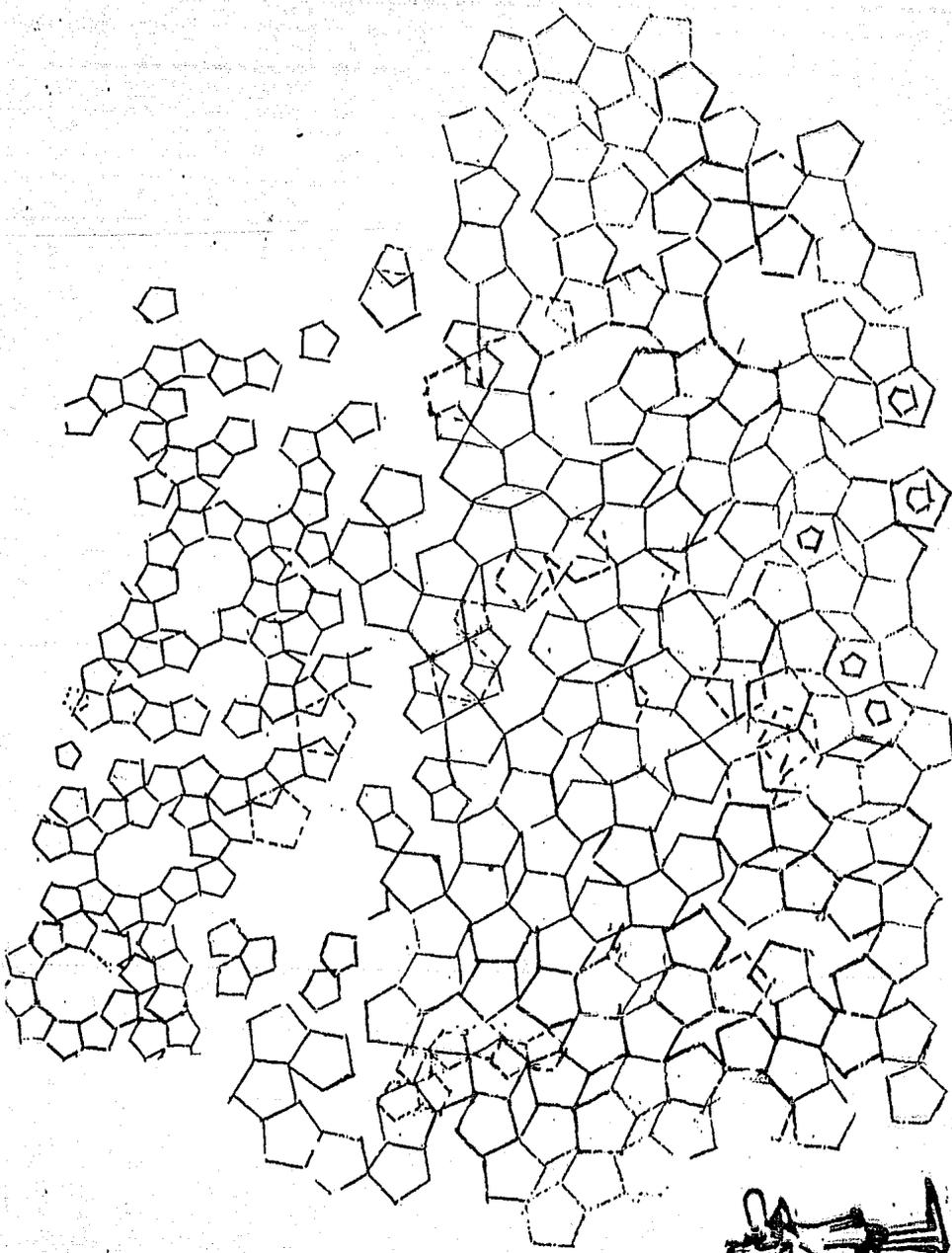
D.

Ptj

D'e

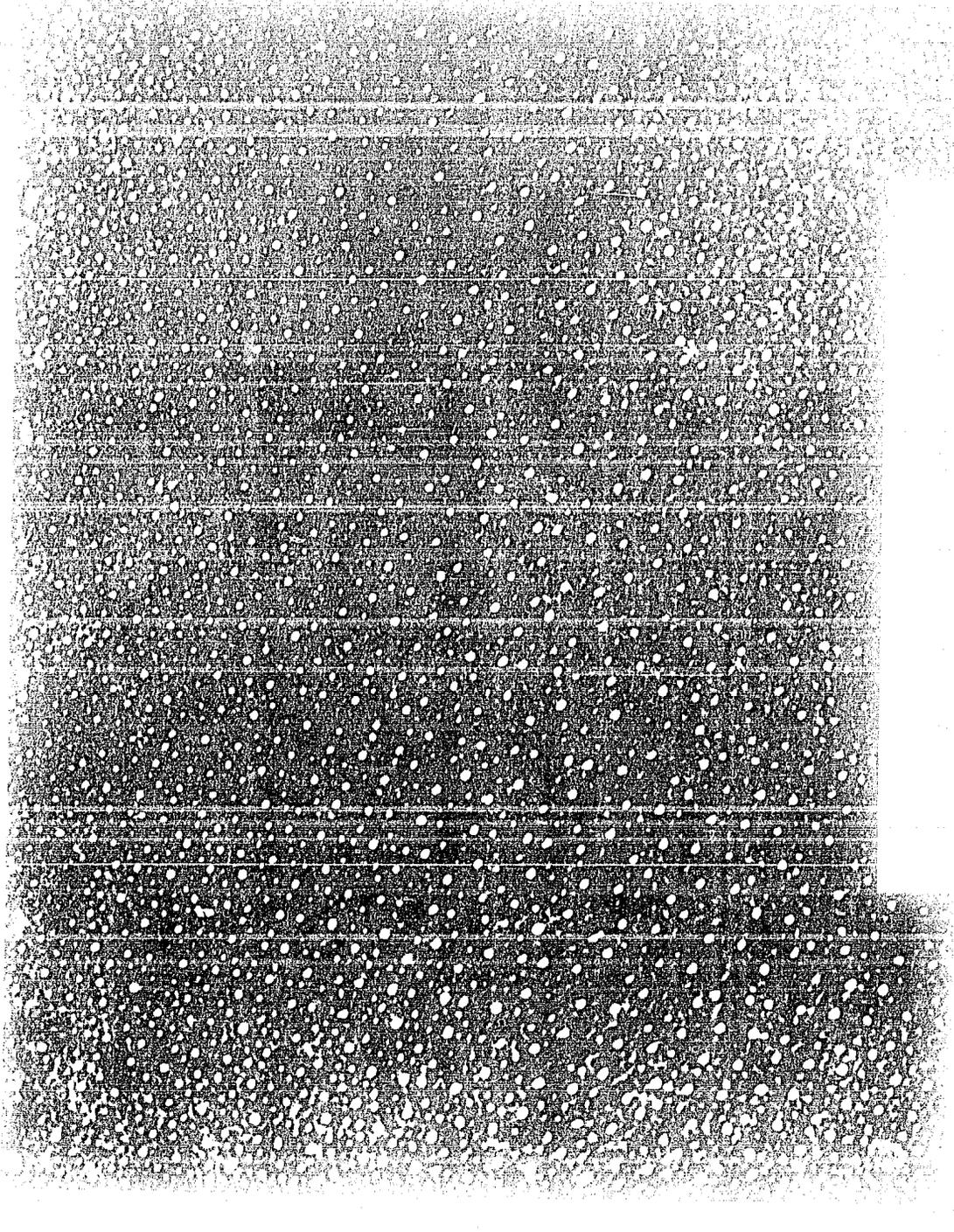
L. S. G.

W



*Este lado, sobre el texto*





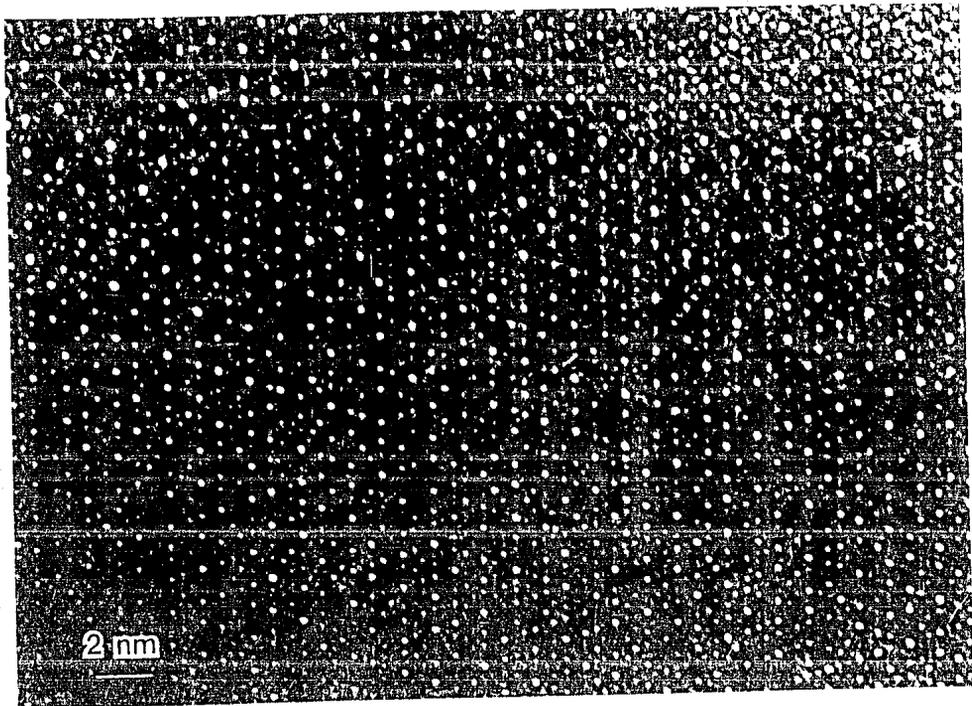


FIG. 6a. Imagen de alta resolución de la muestra  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Co}_{1.5}$ . Se pueden observar átomos arreglados pentágonalmente en el plano de la imagen.

con la letra "A"<sup>2</sup> FIG ( 5.3-a ), y dos diferentes patrones con simetría dos, marcados con las letras "D" FIG ( 5.3-b ) y "P" FIG ( 5.3-c ). Ambos se encuentran a 90° con respecto al patrón "A" y, a 18° entre sí.

Los puntos más intensos del patrón de difracción "A" se alinean en dos rectas a lo largo de las direcciones de "D" y "P". En éstas, los puntos principales han sido marcados con las letras a, ..., j FIG ( 5.4 ). Tomando sus distancias al centro, se calcula la razón entre estas distancias encontrándose que los puntos colocados en la dirección "P" FIG ( 5.3-c ) guardan una razón promedio de 1.613, mientras que en la dirección "D" FIG ( 5.3-b ) es de 1.595. Esta última se aleja un poco de la "razón dorada", la cual es de 1.618.

En las FIG ( 5.5, 5.6 ), se muestran imágenes de alta resolución del arreglo atómico de los cristales prismáticos a lo largo del eje de simetría diez. Aquí es posible observar arreglos atómicos pentagonales y decagonales. Esto confirma su naturaleza cuasicristalina. La imagen consiste de regiones claras y oscuras correspondientes a una relativa alta o baja densidad electrónica del material.

## 5.2 Fases Cristalinas.

Asociadas con la fase cuasicristalina  $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$  se llegan a formar otras fases cristalinas. He y col. [ 28 ] reportan la existencia de la fase monoclinica  $Al_{65}Co_{20}$  con parámetros de red  $a = 1.518$  nm,  $b = 0.812$  nm,  $c = 1.234$  nm y  $\beta = 107^{\circ} 59'$ . En nuestro caso, encontramos coexistiendo con la fase decagonal al menos dos fases cristalinas:

• La primera es una nueva fase tetragonal con parámetros  $a = 0.15$  nm y  $c = 0.73$  nm, la cual guarda una fuerte relación con la fase  $Al_7CoCu_2$  y cuyos parámetros son:  $a = 0.62$  nm y  $c = 1.47$  nm. Su relación radica en el hecho de que la intensidad de todos los puntos de difracción de la  $Al_7CoCu_2$  es la misma. Sin embargo, en nuestra fase se observan reflexiones de super estructura.

<sup>2</sup> Nosotros usaremos la notación propuesta por K. K. Fung, C. Y. Yang, Y. Q. Zhan, J. G. Zhao, W. S. Zhan and B. G. Shen, Phys. Rev. Lett., 56 (1986) 2060.

• La segunda fase cristalina encontrada es la tetragonal con parámetros:  $a = 0.31 \text{ nm}$  y  $c = 0.73 \text{ nm}$ .

El análisis químico del área cuasicristalina muestra que la concentración de Si está por debajo del nivel de análisis de los R-X. De aquí se desprende que la composición química de la fase sea  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$ . Sin embargo, el mismo análisis realizado sobre el volumen de la muestra, indica la presencia de Si, lo que nos lleva a concluir que el Si, durante el proceso de crecimiento, fue segregado hacia las zonas intersticiales de los prismas cuasicristalinos.

Para estudiar el papel que juega el Si en la formación de la fase, se procedió a realizar el siguiente experimento:<sup>3</sup>

A) Se obtuvo una muestra con Si en la forma habitual, consiguiéndose los resultados ya familiares FIG ( 5.7 ) de crecimiento esferulítico formado de prismas alargados y formas columnares.

B) Y se obtuvo una muestra sin Si, ( $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$ ), en las mismas condiciones experimentales que en el caso "A". Aún, en estas condiciones, la fase resultante es cuasicristalina FIG ( 5.8 ) pero en lugar de los característicos prismas aparece una masa compacta formada de pequeños granos del orden de unas cuantas micras, similares a los reportados en [ 77, 78 ].

Esto nos lleva a considerar, que el Si actúa como creador de centros de nucleación en un crecimiento del tipo heterogéneo.

Si lo anterior es cierto, entonces el añadir una menor cantidad de Si, debe favorecer el que se forme un número menor de centros de nucleación, y por ende, la densidad de los mono-cuasicristales deberá de ser menor y crecer a un mayor tamaño. Para comprobar esto se realizó el siguiente experimento:

<sup>3</sup> No obstante, que se haga sólo referencia a "experimento" en singular, en la realidad se requirió llevar a cabo, en algunos casos, varias veces un mismo experimento, esto, con la finalidad de poder confirmar los resultados reportados.

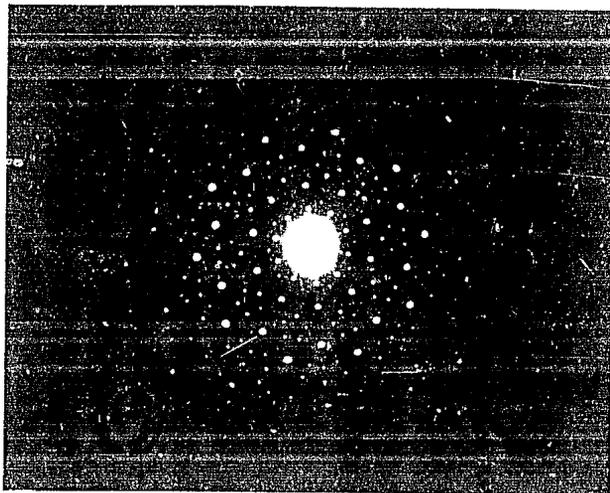


FIG. 157. Patrón de difracción obtenida de la muestra  $\text{Ni}_3\text{Al}_2\text{O}_7$  (1957).

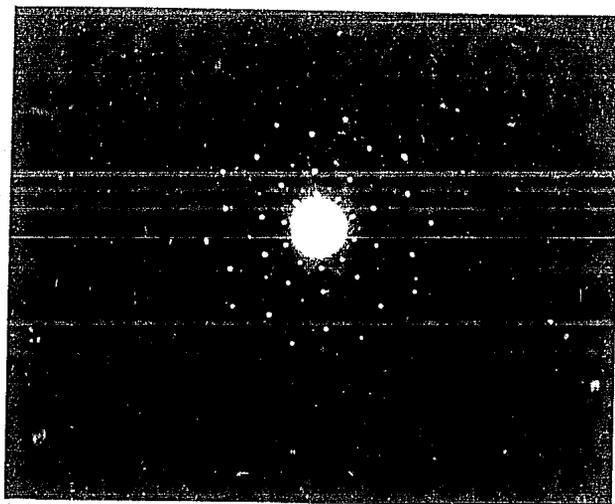


FIG. 158. Patrón de difracción obtenida de la muestra  $\text{Al}_2\text{Cu}_2\text{O}_7$ .

6) Se obtuvo una muestra de  $Al_{62}Cu_{20}Co_{15}Si_3$  en la forma habitual, obteniéndose los crecimientos de tipo esferulítico formado de prismas alargados y formas columnares en las dimensiones conocidas.

7) Y se obtuvo una muestra de  $Al_{64}Cu_{20}Co_{15}Si_1$  en similares condiciones experimentales, encontrándose que existe un incremento de tamaño de un 10% a un 20%, lo cual apoya la hipótesis. Crecimientos aún mayores, pueden ser obtenidos disminuyendo las velocidades de enfriamiento.

La interrogante que ahora surge es investigar qué papel juega el Si en los métodos convencionales de obtención de la fase [ 27, 78 ], ¿Por qué en esos casos, el añadir Si favorece la formación de la fase?

El silicio posee una baja energía de oxidación<sup>4</sup>, y también un punto de fusión alto<sup>5</sup>. En los procesos de fundición de algunos metales altamente oxidantes se acostumbra añadir Si como anti-oxidante. Éste reacciona primero con el oxígeno del aire antes de que puedan hacerlo los otros metales. En los métodos convencionales para la obtención de las fases cuasicristalinas se hace uso del horno de arco, durante esta etapa es muy probable que los elementos se oxiden primero, antes de reaccionar entre sí, y de acuerdo a los resultados obtenidos en los experimentos descritos en el capítulo anterior, la presencia de óxidos en los elementos es crítica para la formación de la fase. Esto nos lleva a considerar que, el papel fundamental del Si en los métodos convencionales, es el de un anti-oxidante.

### 5.3 Estabilidad Termodinámica de la fase Cuasicristalina.

La explicación más aceptada es que las fases cuasicristalinas representan un estadio interrumpido -"congelado"- de un proceso evolutivo general. Esto está dado por el hecho de que en las aleaciones inicialmente

<sup>4</sup> La energía libre de formación ( $\Delta G = RT \ln P_2$  (Kcal) ) para el  $SiO_2$  a 1073 K (800 °C) es de -162 [ 64 ], éste es sólo superado por la del  $2/3 (Al_2 + O_3)$ ; la cual es de -215.

<sup>5</sup> Las temperaturas de fusión para los distintos elementos son en grados centígrados: Co; 1495, Si; 1410, Cu; 1083.4 y Al; 660.37.

descubiertas se requería, para obtenerlas, de un rápido enfriamiento del orden de  $\sim 10^9$  K/seg. Si las muestras así obtenidas son sometidas a tratamientos térmicos, su estructura cambia finalmente a formas cristalográficas permitidas. Más recientemente, en las fases estables después de un cierto período de observación, bajo el haz del microscopio electrónico, y por efecto acumulado de la energía de haz se puede detectar este proceso evolutivo, en donde las estructuras cuasicristalinas cambian a estructuras cristalinas estables.

En nuestro caso, cuando la fase decagonal  $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$  es observada en el microscopio electrónico 4000EX el haz electrónico de 400KV provoca cambios estructurales en pocos minutos. En la dirección del eje de simetría diez el patrón de difracción se transforma a una estructura con simetría hexagonal, con una distancia interplanar en el espacio real de 0.19 nm. También ocurren cambios estructurales a lo largo de las direcciones de "P" y "D". Estos cambios no son observados cuando se utiliza el haz de 100KV.

Cuando la muestra es calentada a  $900^\circ C$  por 40 hrs. la fase decagonal desaparece. Esto no sucede si la muestra es calentada a  $500^\circ C$  por el mismo período de tiempo. Si la fase decagonal no es perturbada, no se observan cambios estructurales, aun después de varios meses. De aquí que la fase decagonal puede ser considerada como una fase metaestable con un período de vida muy largo.

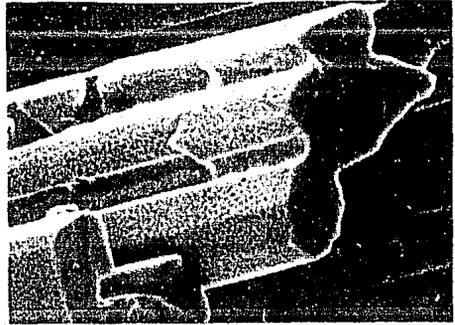
Nuestra técnica tiene claras limitaciones, el volumen de las muestras que podemos obtener es pequeño. Esto está dado fundamentalmente por el tamaño del filamento de la lámpara, y porque a un mayor volumen se pierde la esfericidad de la gota, ésta se achata e incrementa su superficie de contacto con el contenedor, favoreciéndose así una nucleación superficial de fases cristalinas. Esto nos restringe con respecto a lo que podemos hacer para incrementar el tamaño de los mono cuasicristales. Una alternativa es que en este pequeño volumen se favorezca la formación de unos pocos centros de nucleación, y simultáneamente, se disminuye la rapidez de enfriamiento. Esta es una opción que ya la confirmamos.

Hasta ahora, este trabajo se ha enfocado principalmente en una descripción fenomenológica tanto de la técnica desarrollada para la obtención de la fase mono cuasicristalina  $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$ , como a su análisis.

Sin embargo, es ahora cuando podemos plantearnos cuestiones de mayor interés, como lo es por ejemplo, si se puede dar una interpretación teórica simple de esta técnica de crecimiento, y es lo que se hará en el siguiente capítulo.

"... Elementary crystallography indicates that five fold axes are inconsistent with translational order..."

D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Chan. *Physical Review Letters*, Nov. 1984.



"... Toda frase que yo emita habrá de ser considerada por vosotros no como una aseveración sino como una pregunta..."

Niels Bohr (Frase con que iniciaba sus seminarios).

"... Todos estamos de acuerdo en que su teoría es extravagante. El problema que nos divide es saber si es lo suficientemente extravagante para que tenga posibilidades de ser correcta..."

Niels Bohr, refiriéndose al trabajo teórico que sobre partículas elementales presentaba Wolfgang Pauli.

"... Cuando aparezca la gran innovación es casi seguro que lo hará en forma confusa, incompleta y oscura. Incluso el propio descubridor la entenderá sólo a medias; para todos los demás será un misterio. Cualquier especulación que a primera vista no sea extravagante no tiene esperanzas..."

Freeman Dyson.

# Discusión

---

## Discusión.

Si bien es cierto que tanto el proceso de solidificación como el de crecimiento, ocurren a través de procesos termodinámicos fuera del equilibrio, cabe preguntar si existe algún parámetro termodinámico que se pueda evaluar, y que brinde un indicio de la posible existencia de fases cuasicristalinas.

Nuestro método de crecimiento se basa fundamentalmente en fundir inicialmente sólo dos elementos; Al y Co<sup>1</sup>, e incorporar el tercer elemento; Cu, una vez que los dos primeros se han fundido. Esto se hace en condiciones en que se disminuyen las posibilidades del inicio de una nucleación, que favorezcan la creación de centros superficiales de nucleación, a expensas de los centros de nucleación formados en el volumen<sup>2</sup>.

Esto nos sugiere una plausible, pero no incuestionable suposición, de que las condiciones de formación de la fase cuasicristalina están determinadas y/o condicionadas durante la formación de la primera aleación, Al-Co. Esto se ve corroborado con los resultados de los experimentos descritos en el capítulo de crecimiento.

• Si se varía la secuencia de fundición, la fase cuasicristalina no se forma.

<sup>1</sup> Solo por cuestiones de claridad en la exposición, a partir de este momento y sin menoscabo de un rigor científico y solamente en esta discusión, se hará referencia nada más a la aleación Al<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Co<sub>15</sub>, sin hacer mención al Si, el papel que éste último juega quedó claramente determinado con los resultados de los experimentos presentados en el capítulo de análisis de resultados.

<sup>2</sup> Otra forma de ver esto, es que se evita el inicio de una nucleación causada por agentes externos al material, como lo son el contacto directo del contenedor, o por las impurezas segregadas.

• Si el tiempo de fundición se prolonga, la aleación resulta ser pobre con relación a la fase cuasicristalina.

En el caso de la aleación  $Al_{65}Co_{15}Cu_{20}$  el diagrama de fases ternario se desconoce, pero, son conocidos los diagramas de fases binarios [ 26 ], las proyecciones de la fase cuasicristalina sobre los diagramas de fase binarios aparecen indicados en los sitios marcados con A: FIG ( 6.1 ) para la aleación Al-Co, con B: FIG ( 6.2 ) para la Al-Cu, y con C: FIG ( 6.3 ) para la Co-Cu .

En nuestro caso, la primera aleación que se forma es la  $Al_{81.2}Co_{18.8}$ <sup>3</sup> la cual se encuentra muy cerca de un peritético FIG ( 6.1 ). De manera análoga, si observamos el diagrama de fases de la aleación Al-Mn FIG ( 6.4 ), encontramos que la fase cuasicristalina  $Al_{86}Mn_{14}$  se encuentra también cerca de un peritético, sitio marcado con la letra D. Para la aleación Al-Cr FIG ( 6.5 ), la fase icosaedra ha sido observada desde un 7% hasta un 14% en Cr [ 68 ], las cuales también se encuentran cerca de un peritético, sitios marcados con las letras E' y E.

Lo anterior nos lleva a suponer que la existencia de las fases cuasicristalinas de alguna forma están asociadas con su cercanía a un peritético. Si esto es cierto, entonces variando la relación Al-Co de tal forma que nos podamos acercar aun más al peritético, la fase cuasicristalina debería de verse favorecida.

Con este fin, se obtuvo una muestra intercambiando los porcentajes del Cu y del Co, quedando la composición inicial de la fase cuasicristalina como:  $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$ <sup>4</sup>. Esto nos lleva, en el diagrama de fases Al-Co a una composición:  $Al_{76.5}Co_{23.5}$ , la cual está señalada con la letra A' en la FIG ( 6.1 ), esta composición, está más cercana del peritético.<sup>5</sup>

<sup>3</sup> Este valor está dado, por el hecho de que ahora los 65 g/mol del aluminio, más los 15 g/mol del cobalto, de la composición original forman el 100% de la nueva aleación.

<sup>4</sup> Nuestra composición original es:  $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$ .

<sup>5</sup> Observese que el ajuste se hizo a expensas del Cu.

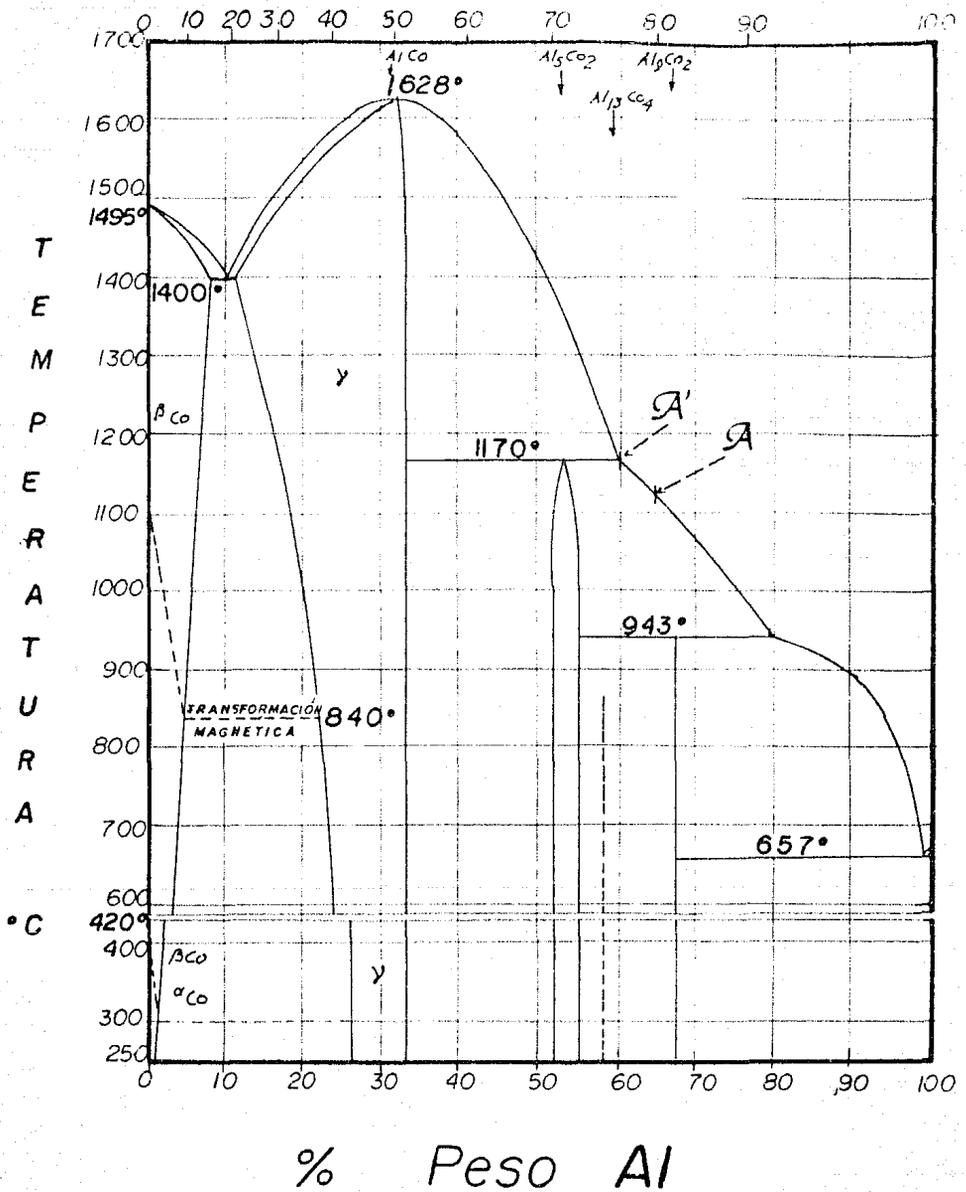


FIG 6.1 Diagrama de Equilibrio Al-Co



% Atómico Co

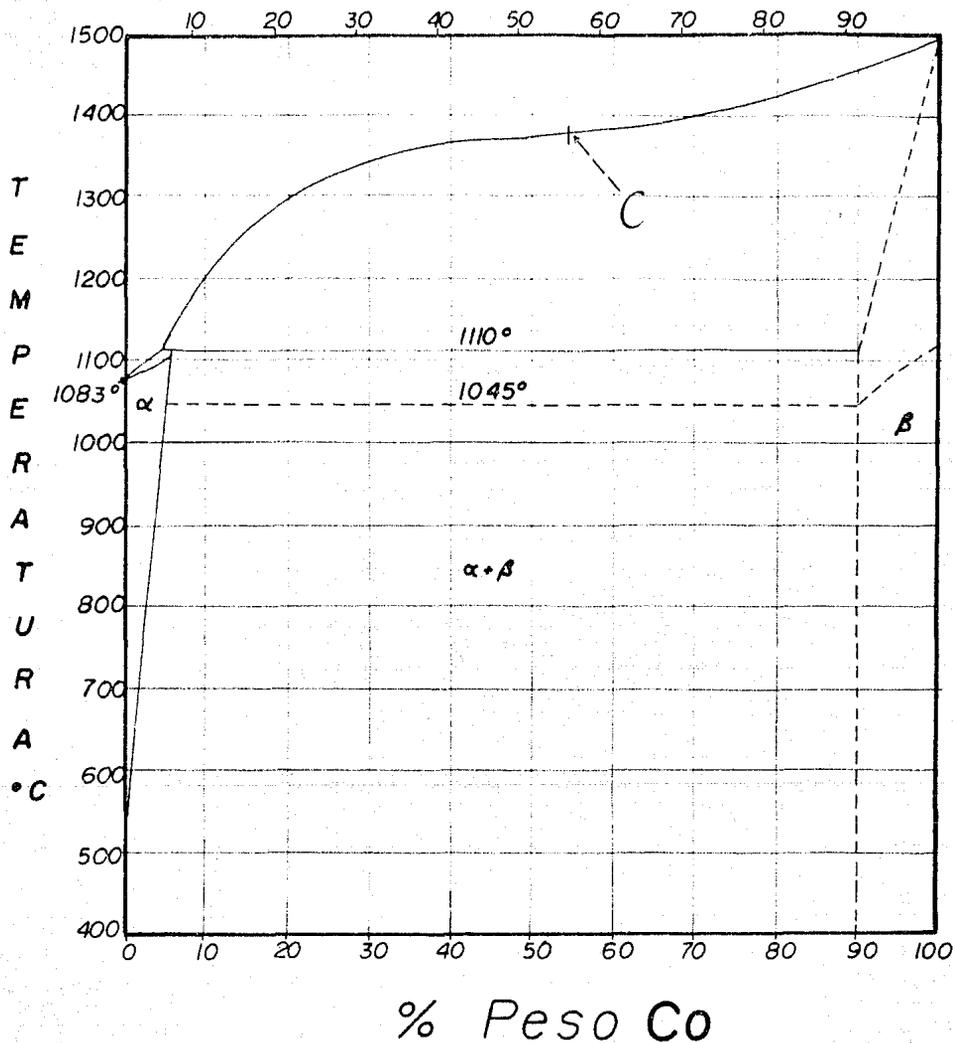


FIG 6.3 Diagrama de Equilibrio Co-Cu

# % Peso Mn

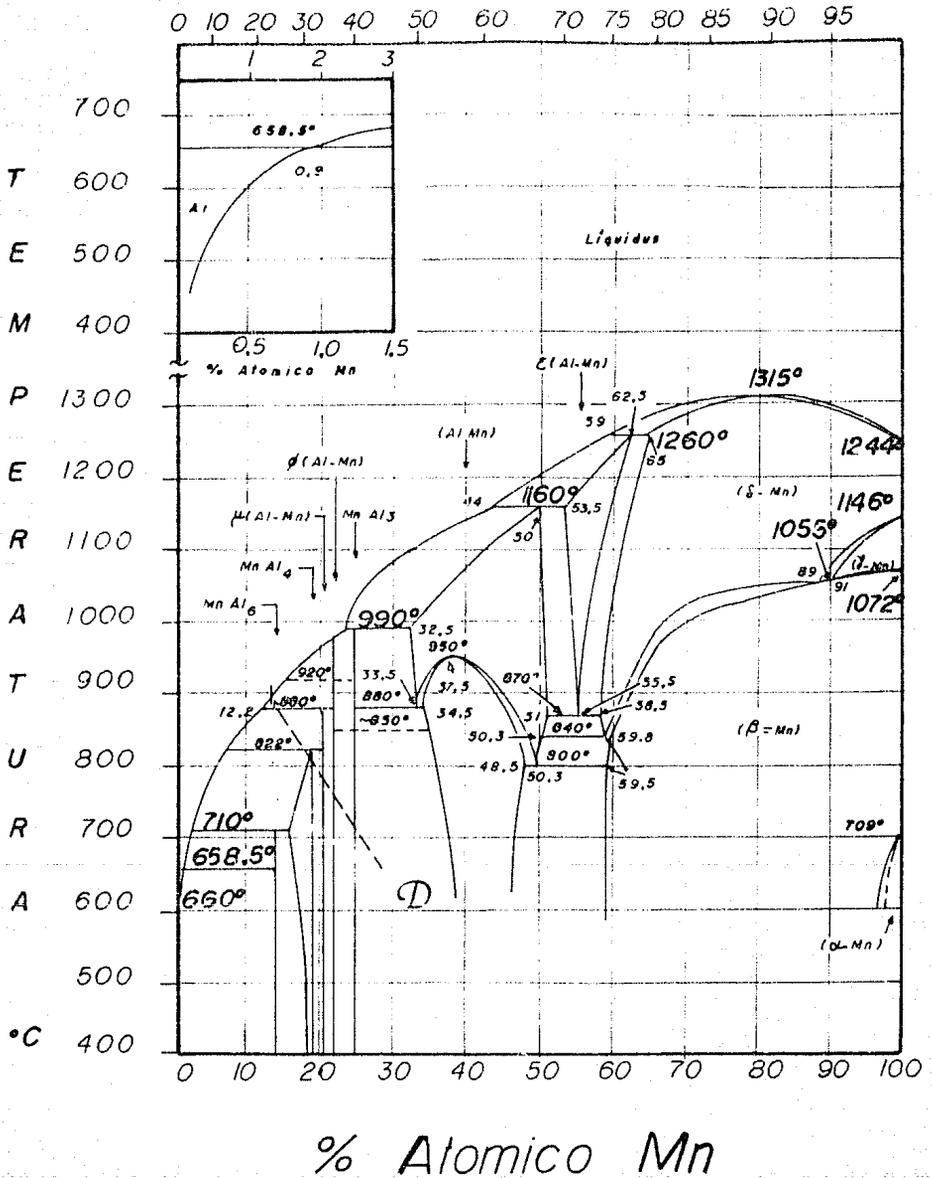


FIG 6.4 Diagrama de Equilibrio Al-Mn

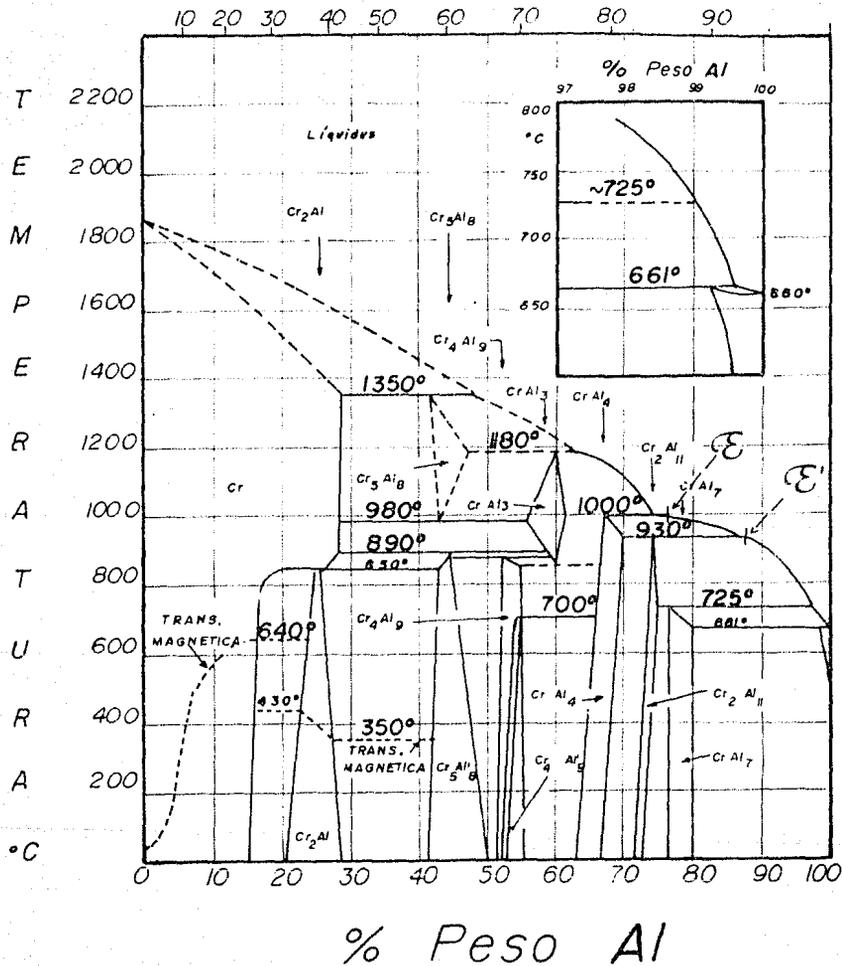


FIG 6.5 Diagrama de Equilibrio Al-Cr

Lo que finalmente obtenemos son los conocidos crecimientos del tipo esferulítico, formado de prismas alargados y formas columnares, en las dimensiones ya conocidas. La composición de la fase resultante fue, la original cuasicristalina  $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$ , aunque si bien, la relación entre la fase cuasicristalina a fase amorfa aumentó de manera apreciable. Esto apoya nuestra suposición.

La cuantificación se hace con base en el tiempo que se requiere para localizar en el MET la fase cuasicristalina, así como en una apreciación empírica de la cantidad de fase cristalina observada con relación a la fase cuasicristalina también observada. Existe otra forma de identificar a la fase cuasicristalina, y es la de observar su morfología con un microscopio óptico, las formas prismáticas resaltan inmediatamente. Esto es un indicio casi seguro de la presencia de la fase cuasicristalina.

Otra interrogante que surge, es ver si nuestra técnica es consistente como para poder ser probada experimentalmente, con la obtención de otras aleaciones cuasicristalinas.

Para tal efecto se obtuvo una muestra de  $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ . Su patrón de difracción en la dirección 5 es mostrado en las FIG ( 6.6 ). Éste tiene la característica simetría cuasicristalina. La FIG ( 6.7 ) muestra el patrón de difracción en la dirección 2. Como un corolario del párrafo anterior, en la FIG ( 6.8 ) se muestra el diagrama de fases Al-Fe, en donde la composición señalada con la letra F, está también cercana a un peritético.

De manera análoga se procedió con la aleación  $Al_{65}Cu_{20}Co_{7.5}Fe_{7.5}$ . El patrón de difracción obtenido en la dirección 10 es mostrado en la FIG ( 6.9 ), y en la dirección 2, es mostrado en la FIG ( 6.10 ), En ésta se aprecia la cuasi periodicidad de la estructura.

El tema no ha sido agotado, si bien, apenas sólo se inicia, las dimensiones de las muestras que ahora podemos obtener las coloca en el umbral del análisis de otras técnicas experimentales, como son, la de difracción de neutrones o el estudio de las propiedades electrónicas.

Aún quedan muchas preguntas abiertas, sobre todo, la más importante

¿ Donde están los átomos...?.

6.10



## % Atómico Al

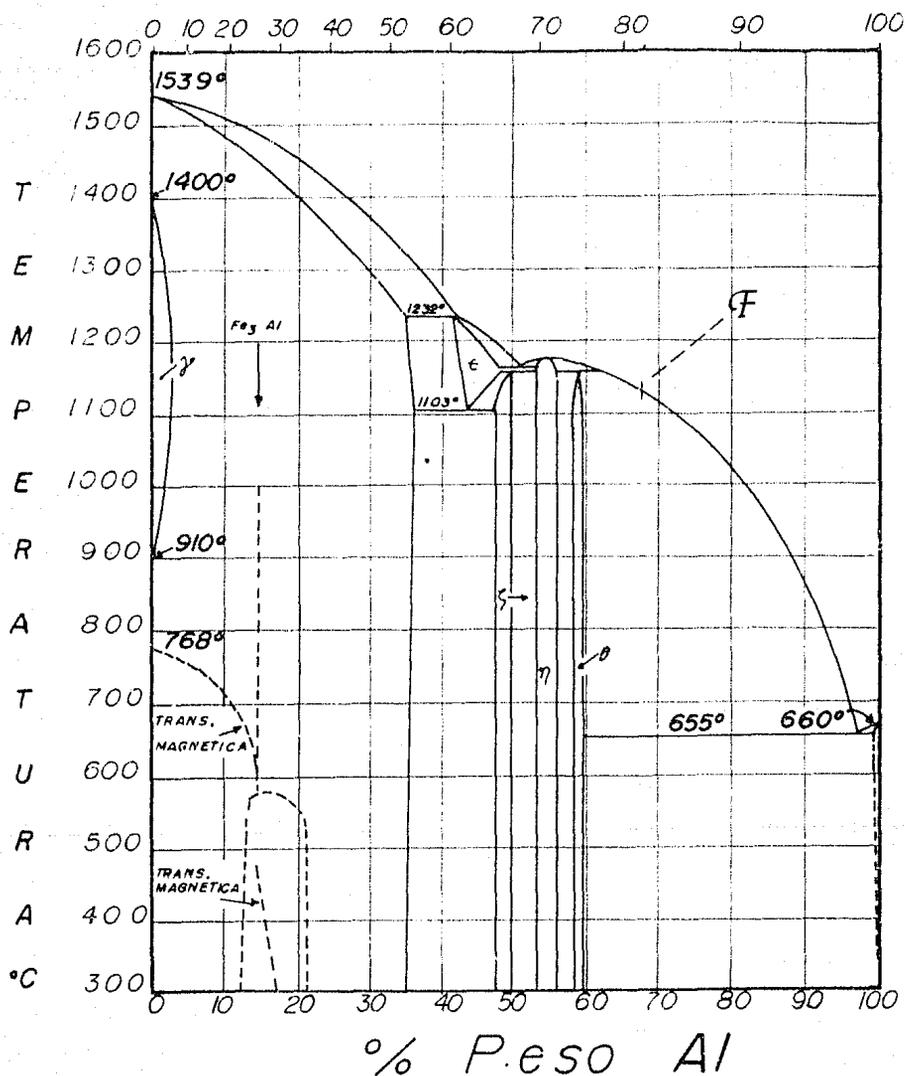
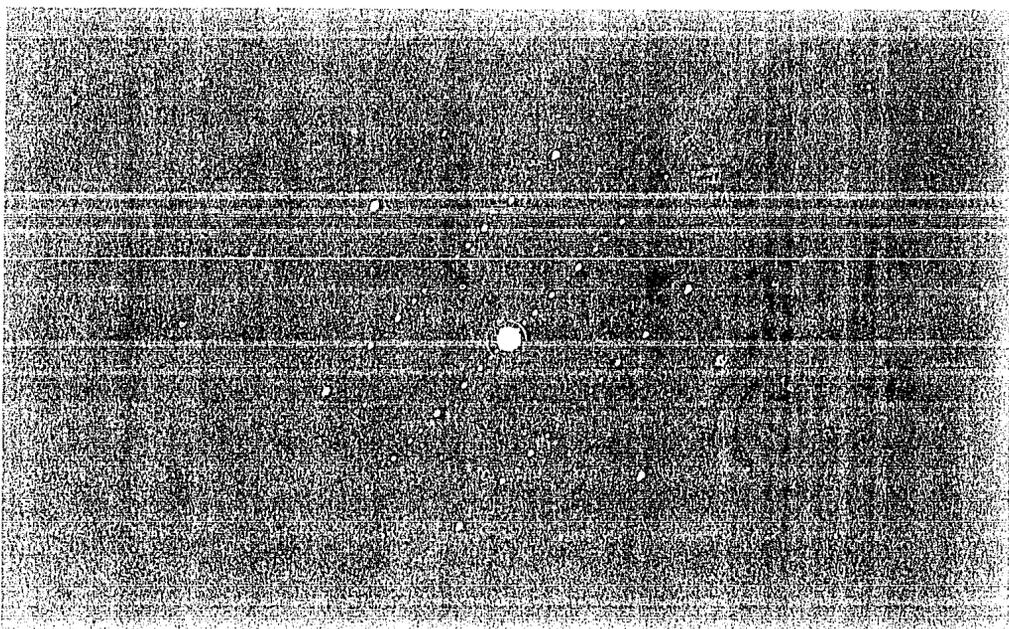


FIG 6.8 Diagrama de Equilibrio Al-Fe

6.12



"... Nos pone cara a cara con algo que es difícil de recordar, y que es que vivimos en un tipo especial de espacio -tridimensional plano- y las propiedades de tal espacio son inquebrantables.

Al preguntarnos cuáles son las operaciones que hacen girar un diseño sobre sí mismo, estamos descubriendo las leyes invisibles que rigen nuestro espacio.

Existen sólo algunas clases de simetría que nuestro espacio puede soportar, no únicamente en los diseños producidos por el hombre sino, además, en las regularidades impuestas por la propia naturaleza en sus estructuras atómicas fundamentales... los cristales..."

J. Bronowski. "El ascenso del hombre"

"... La estructura pentagonal puede crecer de forma regular en tres dimensiones a partir de un núcleo apropiado.

Aunque raro, es un camino perfectamente razonable para que una estructura crezca. El marco de la cristalografía clásica debe ampliarse para dar cabida a tales estructuras..."

Charles Kittel. "Introducción a la física del estado sólido"



# Conclusiones

---

## Conclusiones.

La parte experimental se enfocó principalmente a la obtención de mono-cuasicristales de la aleación  $Al_{62}Cu_{20}Co_{15}Si_3$ . El proceso que diseñamos se basa en el uso de técnicas de crecimiento de cristales y para ello se aprovechó la estabilidad termodinámica de la fase cuasicristalina. Para el efecto:

1) Se diseñó y construyó un horno reflectivo esférico modificado que utiliza una lámpara de halógeno como fuente de calor.

2) Nuestra técnica de crecimiento es una innovación dentro de las técnicas de obtención de las fases cuasicristalinas, sustituye la etapa previa que se requería, obtención de la aleación para su posterior fundición y crecimiento, reduciéndola a una sola etapa, fundición-crecimiento.

3) Con esta técnica, no solo hemos podido reproducir los decaprismas cuasicristalinos, sino que también hemos aumentado su tamaño, hasta dimensiones de 100  $\mu m$  en diámetro y 500  $\mu m$  de largo.

4) Nuestra técnica de crecimiento es más sistemática, simple, reproducible, fácil y con fases cuasicristalinas más estables que las convencionalmente reportadas.

5) La técnica permite la flexibilidad en el manejo y control de algunos de los parámetros termodinámicos como son: temperatura, presión, composición, etc., sin que se afecte sustancialmente la calidad de las muestras obtenidas.

6) Se encontró coexistiendo con la fase decagonal una nueva fase cristalina tetragonal con parámetros  $a = 0.15 \text{ nm}$  y  $c = 0.73 \text{ nm}$ , esta fase presenta superestructura.

7) Se demostró que el Si no promueve la formación de la fase sino que sirve como un centro de nucleación durante el proceso de crecimiento de los mono-cuasicristales.

8) Se observaron los cambios que se inducen en la fase decagonal  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$  por efecto del haz electrónico del microscopio.

9) La técnica nos permite dar una idea más clara del proceso de formación de los cuasicristales. Aunado a esto nos abrió la posibilidad de intentar nuevos tipos de aleaciones cuasicristalinas.

10) Se encontró que la formación de las fases cuasicristalinas están asociadas con su cercanía a una transformación de fase peritética.

11) La técnica de crecimiento fue comprobada experimentalmente con la obtención de otras dos aleaciones cuasicristalinas, la " $\text{Al}_{65}\text{Fe}_{7.5}\text{Co}_{7.5}\text{Cu}_{20}$ " y la " $\text{Al}_{65}\text{Fe}_{15}\text{Cu}_{20}$ ", esta última obtenida en forma mono cuasicristalina.

12) Y sobre todo, el más importante de todos los resultados es la enorme simplificación alcanzada en la técnica de obtención de las fases cuasicristalinas, que abre la base de una comprensión más clara sobre este nuevo tipo de orden.

*"El rabino habló tres veces; la primera charla fue brillante: clara y simple; la segunda fue aún mejor: profunda y sutil. Yo no entendí mucho pero el rabino lo comprendía todo; la tercera charla fue una experiencia extraordinaria e inolvidable. No comprendí nada, y el propio rabino tampoco comprendía demasiado".*

*Historia contada por Bohr sobre la visita de un joven a un gran rabino, relatada por Victor Weisskopf.*



*"... Apenas podemos imaginarnos cómo eran las cosas en los tiempos en que llegar a conclusiones correctas a través de razonamientos manifiestamente inconsistentes constituía el arte de la profesión..."*

*C.N. Yang. "Elementary Particles".*

## *Apéndice*

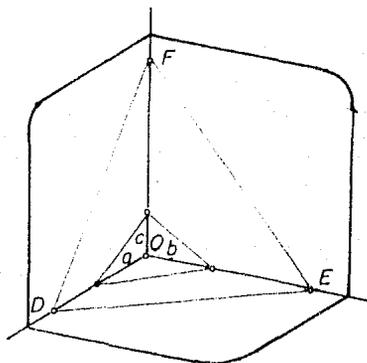
---

## Simetrías de Rotación Permitidas

Para poder demostrar que sólo pueden existir ejes de rotación de orden 2, 3, 4, o 6, se necesitan definir algunos conceptos cristalográficos.

Se escogen tres caras del cristal como planos de coordenadas, y sus intersecciones definen los ejes.

Una cuarta cara de un cristal (que corte a los tres ejes) se elige como cara unidad o cara paramétrica:



Colocada a cierta distancia del origen de coordenadas, intercepta a los tres ejes en los puntos a, b y c, los segmentos Oa, Ob y Oc, se denominan longitudes axiales:

De donde resulta unívocamente definida la relación

$$Oa : Ob : Oc$$

de estas tres longitudes, ya que la cara unidad solo está definida en dirección y no en distancia al origen de coordenadas. Es más sencillo tomar una de estas longitudes como unidad y referir las otras tres a esta.

Las cuatro caras así definidas se llaman caras fundamentales. Las direcciones positivas de los ejes se toman estableciendo un sistema de coordenadas derecho.

La dirección de una cara cualquiera del cristal se puede describir utilizando solo tres parámetros. Estos parámetros pueden ser las relaciones de los segmentos interceptados sobre los ejes, representando cada uno de

ellos una relación áxica propia:

$$p = \frac{OD}{oa} \quad q = \frac{OE}{Ob} \quad r = \frac{OF}{Oc}$$

Como regla general, se utilizan los inversos de estos parámetros, que se designan con el nombre de índices de Miller:

$$h = \frac{1}{p} = \frac{Oa}{OD} \quad k = \frac{1}{q} = \frac{Ob}{OE} \quad \ell = \frac{1}{r} = \frac{Oc}{OF}$$

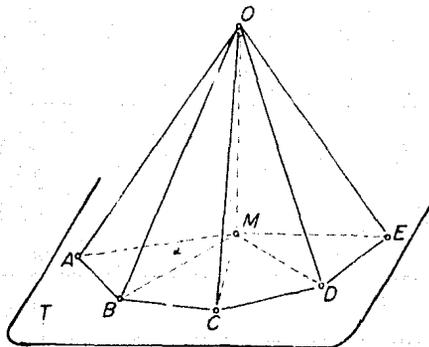
La dirección de una cara se expresa por medio del símbolo  $(hkl)$ , en el cual lo importante es la relación  $h:k:\ell$ , ya que la multiplicación o división de los tres índices  $h$ ,  $k$  y  $\ell$  por un mismo número no cambia su significación, pues equivale a desplazar la cara paralelamente a sí misma.

Ley de Haüy, (ley fundamental de la cristalografía geométrica), si tres caras de un cristal se toman como planos coordenados, y un cuarto plano como cara unidad, los índices de todas las caras y aristas son números enteros y ordinariamente sencillos

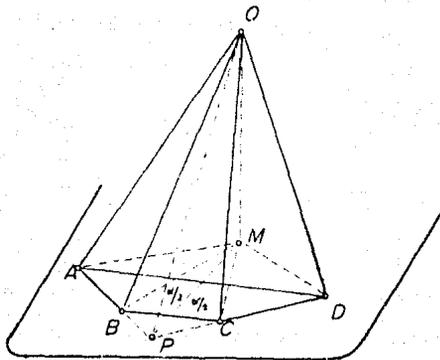
Cuando al girar una figura un ángulo  $360^\circ/n$  alrededor de una recta se obtiene una coincidencia, este eje se llama "eje de orden  $n$ ".

Un eje de orden  $n$  indica la presencia de la posición inicial y de  $n-1$  operaciones de simetría que conducen la posición de partida. Los ejes de rotación pueden ser solo de orden 2, 3, 4, o 6:

En la FIG. sea  $OM$  un eje de orden  $n$  perpendicular al plano  $T$ ; el ángulo  $360^\circ/n = \alpha^\circ$ . Una arista cualquiera, no paralela al eje y de dirección  $OA$ , se repite  $n$  veces por rotación; se define así una pirámide de  $n$  caras cuya intersección con el plano  $T$  produce un polígono regular de  $n$  lados:

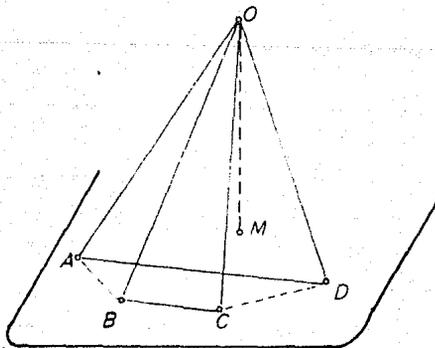


Cada dos aristas del cristal producen una cara; si escogemos  $OAB$ ,  $OBC$  y  $OC'D$  como planos de coordenadas, resultan los ejes  $OB$ ,  $OC$ , y  $OP$  como ejes cristalográficos:

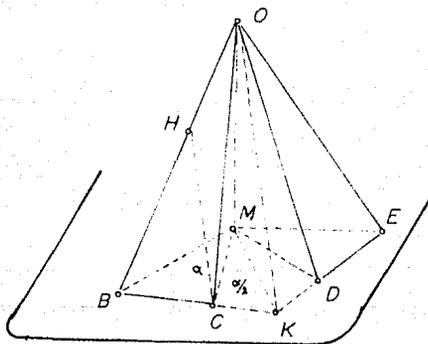


Trasladando paralelamente a sí misma la cara  $OAD$ , hasta que pase por  $BC$ , las longitudes axiales sobre los ejes  $OB$  y  $OC$  serán iguales, y la longitud interceptada sobre  $OP$  será diferente.

Ahora bien: La cara  $OAD$  tendrá que tener índices racionales con respecto a la relación áxica que se ha escogido.



Si desplazamos esta cara  $ODE$  paralelamente a sí misma para que pase por el punto  $C$ , cortará los ejes  $OB$  y  $OE$  a las distancias  $OK$  y  $OG$  respectivamente, y  $CK$  será paralela a  $OK$ .



De acuerdo con la ley fundamental de la cristalografía tendremos que

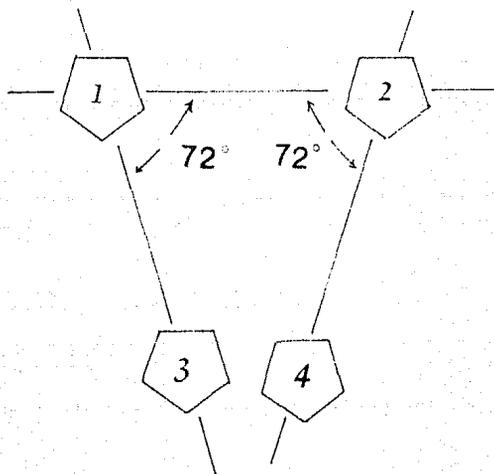
$$\frac{OB}{OK} : \frac{OE}{OG} \text{ debe ser un número racional.}$$

Ahora bien:

$$\frac{OB}{OK} : \frac{BK}{CK} = 1 + 2 \cos \alpha,$$

pero los valores de  $2 \cos \alpha$ , que corresponden a cosenos racionales son solo  $0^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $240^\circ$ ,  $270^\circ$  y  $300^\circ$ , o sea que  $n$  solo puede ser de órdenes 2, 3, 4 o 6.

Demostración de la imposibilidad de un eje de rotación de simetría cinco, de la figura, consideremos dos puntos equivalentes, 1 y 2, situados a la distancia más corta posible, en la red, y hagamos coincidir el punto 1 con el punto de rotación de orden cinco. Entonces necesariamente en el punto 2 deberá existir también un punto de rotación de orden cinco. Debido a la existencia de estos dos puntos de rotación, existirá también en la red los puntos 3 y 4, que serán equivalentes, pero cuya distancia será más pequeña que la distancia 1 y 2, contra lo supuesto. Lo mismo ocurriría con puntos de rotación de orden superior a 6.



q.e.f.

## Growth of long quasicrystals in an Al-Cu-Co alloy

J.A. Lara V., H.G. Riveros, J. Reyes-Gasga and M.J. Yacamán

*Instituto de Física UNAM, Apdo. Postal 20-364, 01000 México, DF, México*

Quasicrystals of Al-Cu-Co alloy have been obtained by utilizing a double spherical mirror furnace to melt the combined high-purity constituent elements. This double spherical furnace employed a 600 W lamp, and was used to initially heat the alloy components to 1600 K in about 30 s. This temperature was maintained for 60 to 120 s, and the material was then cooled to room temperature in approximately 200 s. The resulting crystals had a rod-like shape and exhibited decagonal symmetry, as shown by their electron diffraction pattern. Quasicrystals were obtained with lengths of between 1 and 2 mm and diameters of about 30  $\mu\text{m}$ .

### 1. Introduction

The discovery of an icosahedral phase in a rapidly solidified Al-Mn alloy [1] has led to an intensive search for materials whose structure either is, or is related, to a quasicrystalline phase [2]. The main characteristic feature of these quasicrystalline phases is the occurrence of symmetry elements that are not allowed in normal crystals. Alloys with five-fold [1], eight-fold [3], ten-fold [4], and twelve-fold [5] rotation axes have now been reported. It is well known that achieving a better understanding of the fundamental properties of these quasicrystalline alloys is strongly dependent on the preparation of high-quality research samples. In particular, large single quasicrystals are required. The main obstacle hindering the preparation of large quasicrystals has been the thermodynamic instability of the associated phases, which necessitates a very fast quench for their production (around  $10^3$  to  $10^5$  K/s). Recently a decagonal phase that is stable at room temperature has been observed in  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$  by He et al. [6]. These workers obtained quasicrystals in the form of decaprisms of several  $\mu\text{m}$  in diameter using an arc furnace. It was further reported that

the addition of a small amount (3%) of Si produced larger quasicrystals a few tenths of a mm in diameter [7].

In the present communication we describe a growth method that can be used to obtain quasicrystals of the alloy  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}\text{Si}_3$ . This method represents a novel technique based on the use of a spherical-mirror furnace with a very small thermal inertia. The advantage of using this furnace resides in the possibility of easily controlling the cooling rates. This system allows the sample to be cooled sufficiently fast to obtain quasicrystals with a rod-like shape that are approximately 30  $\mu\text{m}$  in diameter and 1 to 2 mm in length and that show decagonal symmetry.

### 2. Growth method

The  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}\text{Si}_3$  alloy was prepared by melting the pure elements in amounts corresponding to their desired atomic ratios with a total

weight of about 1 g. The starting materials had the following purities and forms: Al (99.9%) as ingot, Cu (99.9%) as sheet, and Co (99.9%) and Si (99.9%) as powders. Using the copper sheet a small container was constructed for the cobalt and silicon powders that were mixed together. The aluminum ingot was placed on top of the powder and inside the container.

The melting and growth processes were carried out in the double spherical mirror furnace, illustrated in fig. 1. The radiation of a 600 W halogen lamp was focused onto the sample by the adjunct spherical mirror [8]. The second spherical mirror is concentric with the lamp filament, and, therefore, the emitted radiation is reflected back to the lamp. With this configuration, all of the

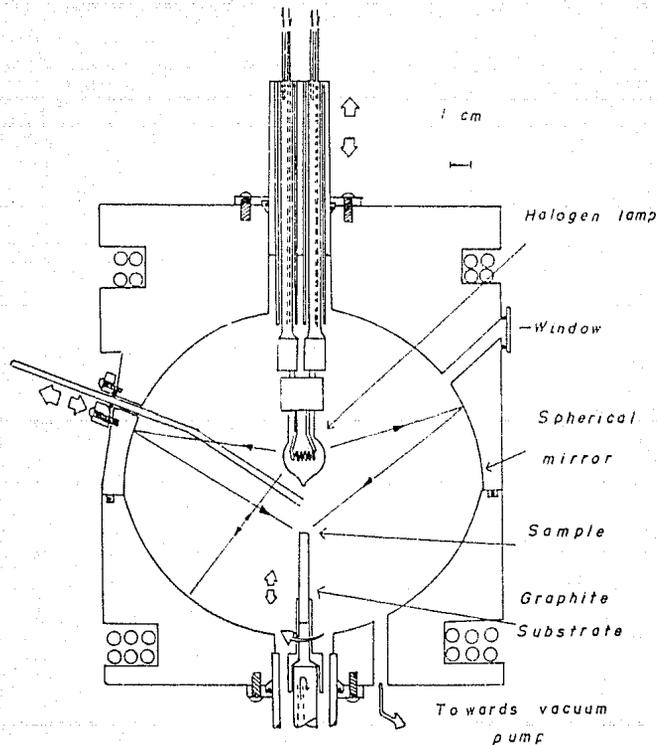


Fig. 1. Schematic illustration of the double mirror furnace. The upper mirror focuses the heat of the lamp on the sample. The bottom mirror, concentric with the lamp, sends the radiation back to the lamp.

radiation (i.e. either from the lamp or from the first mirror) impinges on the graphite substrate from above.

The sample was heated to 1600 K during a 15 to 30 s period on top of a rotating graphite substrate in an atmosphere of argon. The radiation from the lamp melts the aluminum first; the aluminum drop next dissolves the powder, and, finally, the copper sheet. The high temperature employed induces convection currents that mix the components during a 60 to 120 s interval. With the lamp switched off, the sample was cooled initially at a rate near 400 K/s, as measured with a bare thermocouple and as calculated from the computed heat flow. These computations were based on the radiation and conduction losses through the graphite support. The time to cool to room temperature was close to 300 s. To compensate for the inhomogeneities in the radiation heat flow, the sample was spun at 3 rpm.

For the electron microscopy analysis of the resulting alloy, a JEOL 100CX analytical electron

microscope equipped with a  $\pm 60^\circ$  goniometer and EDX X-ray analyzer was used. For the high resolution observations a JEOL 400EX electron microscope was employed.

### 3. Results and structure determination

After breaking the resulting solid alloy drop in half, an amorphous layer was found on the bottom portion that was in contact with the substrate (as indicated by transmission electron microscopy). On the upper portion, crystalline material was found along with one or two nucleation centers with numerous long prismatic "rods" radiating from them. These "rods" had a mean diameter of approximately 15 to 5  $\mu\text{m}$  and were 1 to 2 mm in length. Fig. 2 shows a SEM photograph of the

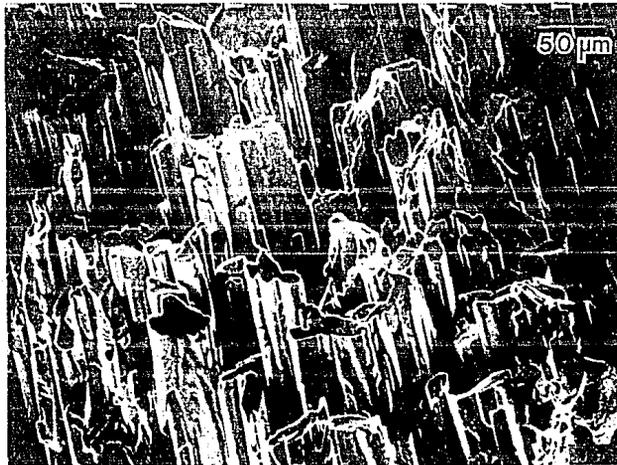
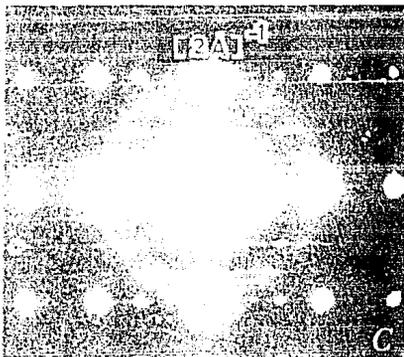
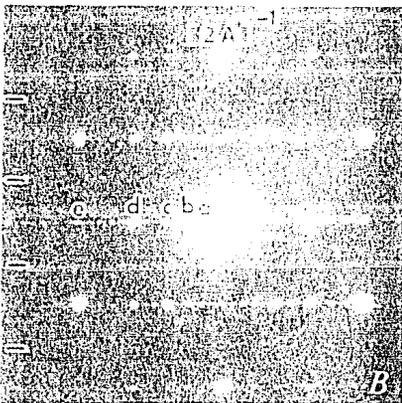
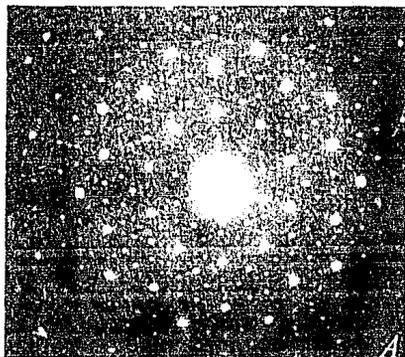


Fig. 2. Scanning electron microscope image of the alloy under study showing the rod-like crystals obtained.



resulting rods. As shown in the figure the rods have large voids between them, suggesting a difference in the liquid and solid densities. The rods were mechanically separated from the matrix material, ground and supported on Cu grids for observation using the electron microscope. A ten-fold diffraction pattern was obtained with this sample, as shown in fig. 3a. In figs. 3b and 3c we can observe two additional diffraction patterns obtained from two directions perpendicular to the ten-fold axis. The angle between the zone axes of figs. 3b and 3c was  $18^\circ$ . These additional diffraction patterns confirm the decagonal symmetry of the sample.

Fig. 4 shows a high resolution image where the atomic arrangement in the sample can be observed. In this image it is possible to observe pentagons in many areas, therefore confirming the decagonal quasicrystalline structure of the rods.

Chemical analysis from the quasicrystalline area showed that the concentration of Si was below the noise level of the X-ray analyzer. However, the analysis of the whole alloy does show silicon as an element of the obtained drop. Apparently, the presence of silicon promotes the formation of bigger quasicrystals without being incorporated into them. The stoichiometry of the decagonal phase was found to be  $Al_{63}Cu_{29}Co_{15}$ .

By this method we are now trying to optimize the heat flow in order to increase the size of the quasicrystals as well as to grow similar quasicrystals with different stoichiometries and also to form quasicrystals in others alloys by means of the double spherical mirror furnace.

#### Acknowledgments

We would like to acknowledge the technical support of R. Hernández and Eduardo Caballero,

Fig. 3. (A) Ten-fold diffraction pattern of the rod-like quasicrystals two additional diffraction patterns taken from two directions perpendicular to the ten-fold axis are shown in (B) and (C), the letters a, ..., e in (B) show the aperiodic sequence.

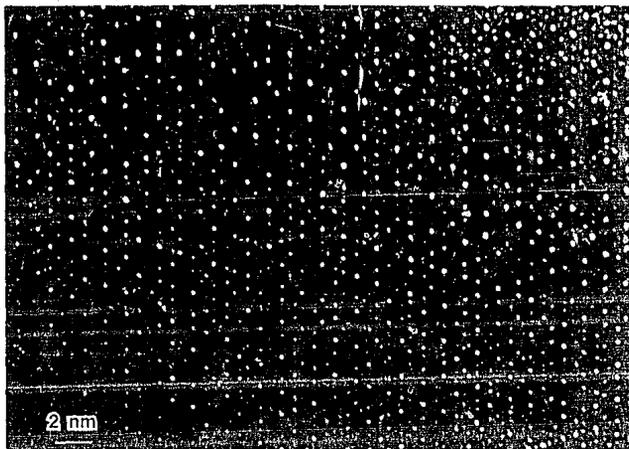


Fig. 4. High resolution image showing the pentagonal arrangement of atoms in the quasicrystalline phase, as seen along the ten-fold symmetry axis.

Gabriel Torres V. and Alfonso Huanosta for providing facilities to use the scanning electron microscope JEOL-20. One of us (J.A.L.) wishes to thank CONACYT for the scholarship received during the elaboration of this work. Also M.J.Y. would like to acknowledge a Guggenheim fellowship.

## References

- [1] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J.W. Cahn, *Phys. Rev. Letters* 53 (1984) 1951.
- [2] Recent survey can be found in: *Quasicrystalline Materials*, Proc. JLL/COFEST Workshop, Grenoble, 1988, Eds. C. Janot and J. Dubois (World Scientific, Singapore, 1988).
- [3] N. Wang, H. Chem and K.H. Kuo, *Phys. Rev. Letters* 59 (1987) 1019.
- [4] L. Bendersky, *Phys. Rev. Letters* 55 (1985) 1461.
- [5] H. Chen, D.X. Li and K.H. Kuo, *Phys. Rev. Letters* 60 (1988) 1645.
- [6] L.X. He, Y.K. Wu and K.H. Kuo, *J. Mater. Sci. Letters* 7 (1988) 1284.
- [7] L.X. He, Y.K. Wu and K.H. Kuo, preprint, 1989.
- [8] H.G. RIVEROS, W.K. COY, R. TOCA and E. CAMARILLO G., *J. Crystal Growth* 49 (1980) 85.

# Characterization of the decagonal quasi-crystalline phase of the $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}\text{Si}_3$ alloy by TEM

J. Reyes-Gasga, A. Lara, H. Riveros and M. José-Yacamán

*Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 20-364, Delegación Alvaro Obregón, 01000 México (México)*

(Received April 22, 1991; in revised form September 6, 1991)

## Abstract

We discuss the growth of single crystals with the nominal composition of  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}\text{Si}_3$ . We observed that a number of phases are produced including single crystals of the decagonal quasi-crystalline phase with a length of the order of millimeters in size. A number of phases are found to coexist with the decagonal phase. A description of these phases is presented. The transition from quasi-crystal to crystal under electron beam heating is presented. It is shown that a tetragonal crystalline phase can coexist with the decagonal phase.

## 1. Introduction

An important aspect in the study of quasi-crystals is the analysis and characterization of the decagonal phase which has been reported in several aluminum-transition metal alloys [1-8] and in aluminum-based ternary alloys [9-12]. Although all these alloys present a tenfold symmetry, particular differences are evident in their corresponding diffraction patterns. Recently the decagonal phase was observed in  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$  by He *et al.* [13] and seems to be thermodynamically stable. These authors obtained single crystals with the shape of decaprisms several micrometers in diameter using slow solidification in an arc furnace; they also observed several periodicities along the tenfold axis corresponding to 0.4, 0.8, 1.2 and 1.6 nm, which together with those reported earlier [1-12] strongly suggest a polytype structure for this phase, where the periodicity of 0.4 nm may be the fundamental unit. Zhang and Urban [14, 15] reported that this decagonal phase contains extended planar faults and a high density of line defects and pointed out that the tenfold diffraction patterns obtained from different areas in the same sample can be interpreted as originating from different intermediate states transferred by the alloy in the transition process from decagonal to crystalline phases. They also suggested that some diffraction spots can be considered as a superposition of a decagonal phase with a body-centered cubic phase. However, this kind of spot was not observed in the diffraction patterns of the decagonal phase obtained by the method reported by Lara *et al.* [16] and processed by

crushing for its transmission electron microscopy (TEM) observation in the present report.

Steurer and Kuo [17] have also studied some decaprisms of this decagonal phase by X-ray diffraction and have obtained very interesting data. They found that its layered structure results from the periodic stacking of quasi-periodic layers rotated by  $36^\circ$  around each other on the tenfold axis. A one-dimensional quasi-crystal has also been reported in the  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$  alloy [14, 18] and that a small amount of silicon allows decaprisms up to a few tenths of a millimeter in diameter to be obtained [19]. In the present work we are interested in the TEM analysis of the  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}\text{Si}_3$  alloy which was produced by a new growth method [16] whose velocity of solidification is very slow. This method allows the decaprisms to grow up to 2 mm in size.

## 2. Experimental procedure

The  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}\text{Si}_3$  alloy was prepared by melting the constituent elements in amounts corresponding to their atomic ratio as reported elsewhere [16]. The melting and growth processes were carried out in a double spherical mirror furnace in the following way. The radiation of a 600 W halogen lamp was focused on the sample by two adjacent spherical mirrors heating it during 60 or 120 s at 1600 K on the top of a rotational graphite substrate (in an argon atmosphere) and cooled to room temperature in approximately 300 s. During heating the sample takes the shape of a spheri-

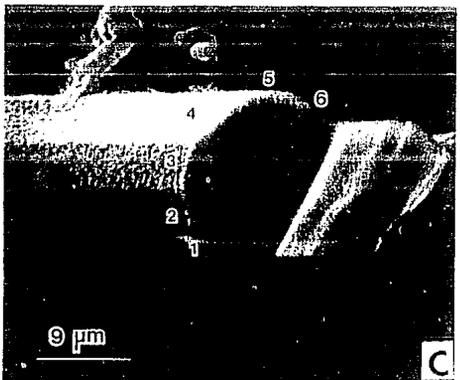
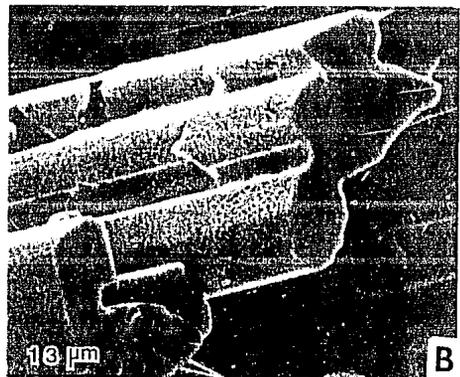


Fig. 1. SEM image of the obtained alloy: a) a general view of the rod-like growth; b) sets of long decaprisms are separated by tunnels; c) the long decaprisms are faceted.

ed drop and convection current mix the components. After cooling we get a solid drop which can easily be broken. The top half of the sphere, i.e. that which was not in contact with the graphite substrate, shows one or two centers of nucleation with many long decaprisms radially arranged (Figs. 1a–c). These decaprisms have an average diameter of 15 μm and lengths from 1 to 2 mm. They are well faceted in general, although sometimes it is difficult to define clearly the facets (Fig. 1c). There are also a large number of voids among the decaprisms; i.e. the alloy is highly porous. In the bottom half of the sphere, that in contact with the substrate, the alloy showed an amorphous structure.

The decaprisms were mechanically separated from the matrix, ground and finally supported in copper grids for their electron microscope analysis. Electron diffraction patterns, tilting experiments and chemical analysis were obtained using a JEOL 100CX analytical electron microscope equipped with a  $\pm 60^\circ$  goniometer and an energy-dispersive X-ray analyzer. For high resolution observation a JEOL 4000EX high resolution electron microscope was used. Some of the images were computer processed to enhance their contrast using an Innovion system online with a 1178 VAX computer.

### 3. Results

#### 3.1. General characteristics

The X-ray chemical analysis of the alloy showed an average composition of  $\text{Al}_2\text{Cu}_2\text{Co}_3\text{Si}_1$ . However, grains with decagonal structure did not produce any signal of silicon and their chemical composition corresponds to  $\text{Al}_2\text{Cu}_2\text{Co}_3$ . From the analysis of the microstructure (Fig. 1) it was clear that silicon was segregated to the boundaries between decaprisms. Therefore our growth method did not allow the incorporation of silicon into the decagonal structure, at least not in detectable quantities with our apparatus. The decagonal structure of the  $\text{Al}_2\text{Cu}_2\text{Co}_3$  grains was confirmed by a tilting series of selected-area diffraction patterns. Some of these patterns are shown in Fig. 2 where we have used the notation of Fung *et al.* [2]. As can be seen in this figure, there is one unique tenfold diffraction pattern, called A, and two different twofold diffraction patterns, called P and D. In order to identify some important features of this phase, the A, P and D patterns were examined in detail.

The A pattern (Fig. 3a) shows a pattern with sharper diffraction spots than in the corresponding patterns of other alloys. These spots are found along straight lines without any noticeable distortion and several concentric decagonal arrays of spots can be seen around the basic spots of the D direction. The

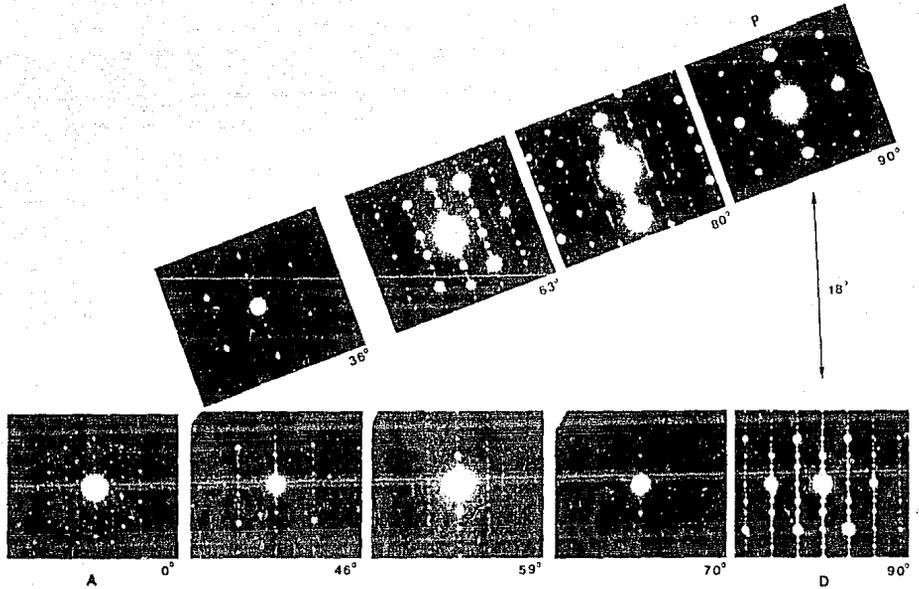


Fig. 2. Diffraction patterns obtained from the  $\text{Al}_3(\text{Cu}_3\text{Co})_2$  decagonal phase arranged in a unit stereographic triangle.

TABLE 1. The basic spots<sup>a</sup> of D and P directions indexed using a six-axis reciprocal-vector system  $(q_1, \dots, q_5, c^*)$

Spot	$(q_1, q_2, q_3, q_4, q_5, c^*)$	Figs. 3(a), 3(b)	Fig. 3(c)	Fig. 3(d)	Jaric (Fig. 12, Ref. 22)
D					
a	(100000)	14.85 Å <sup>-1</sup> A/B = 1.495	15.04 Å <sup>-1</sup> A/B = 1.567	14.96 Å <sup>-1</sup> A/B = 1.500	(16.11 Å <sup>-1</sup> ) A/B = 1.639
b	(001100)	9.93 Å <sup>-1</sup> B/C = 1.658	9.60 Å <sup>-1</sup> B/C = 1.594	9.97 Å <sup>-1</sup> B/C = 1.667	(9.82 Å <sup>-1</sup> ) B/C = 1.610
c	(101100)	5.99 Å <sup>-1</sup> C/D = 1.606	6.02 Å <sup>-1</sup> C/D = 1.635	5.98 Å <sup>-1</sup> C/D = 1.60	(6.09 Å <sup>-1</sup> ) C/D = 1.630
d	(102200)	3.73 Å <sup>-1</sup> D/E = 1.622	3.68 Å <sup>-1</sup> D/E = 1.60	3.71 Å <sup>-1</sup> D/E = 1.626	(3.74 Å <sup>-1</sup> ) D/E = 1.626
e	(203300)	2.30 Å <sup>-1</sup>	2.30 Å <sup>-1</sup>	2.30 Å <sup>-1</sup>	(2.30 Å <sup>-1</sup> )
P					
g	(100100)	8.27 Å <sup>-1</sup> G/H = 1.612	8.39 Å <sup>-1</sup> G/H = 1.593	8.16 Å <sup>-1</sup> G/H = 1.575	(8.21 Å <sup>-1</sup> ) G/H = 1.611
h	(111100)	5.12 Å <sup>-1</sup> H/I = 1.648	5.09 Å <sup>-1</sup> H/I = 1.605	5.18 Å <sup>-1</sup> H/I = 1.631	(5.09 Å <sup>-1</sup> ) H/I = 1.614
i	(102310)	3.17 Å <sup>-1</sup> I/J = 1.609	3.17 Å <sup>-1</sup> I/J = 1.625	3.17 Å <sup>-1</sup> I/J = 1.617	(3.16 Å <sup>-1</sup> ) I/J = 1.611
j	(213410)	1.97 Å <sup>-1</sup>	1.95 Å <sup>-1</sup>	1.96 Å <sup>-1</sup>	(1.96 Å <sup>-1</sup> )

<sup>a</sup>The distances from the center to these basic spots were calculated for the diffraction patterns shown in Fig. 3 and for the theoretical diffraction pattern presented in Fig. 12 of ref. 22. The capital letters represent these distances in real space.

basic spots for D and P directions were labeled as  $a, \dots, j$  and indexed in Table 1 following the six-axis reciprocal vector system  $(q_1, q_2, q_3, q_4, q_5, c^*)$  proposed by Fitz-Gerald *et al.* [20] and Choy *et al.* [21] (the  $q_i$  vectors are assumed to be on the plane, and separated by  $2\pi/5$ , whereas  $c^*$  is their periodic normal vector). We have chosen  $|q_i| = (1.496 \text{ nm}^{-1})^{-1}$  along D directions as shown in Fig. 3(a). From P and D patterns

we have  $|c^*| = 0.8 \text{ nm}$  (see Fig. 6 below). In Table 1 the ratio between distances from the center to these spots has also been calculated. These ratios can be compared with those obtained from the theoretical diffraction pattern of the decagonal phase calculated by Jaric [22]. By examination of these ratios it is easy to conclude that P spots show a closer relationship to the golden number than D spots.

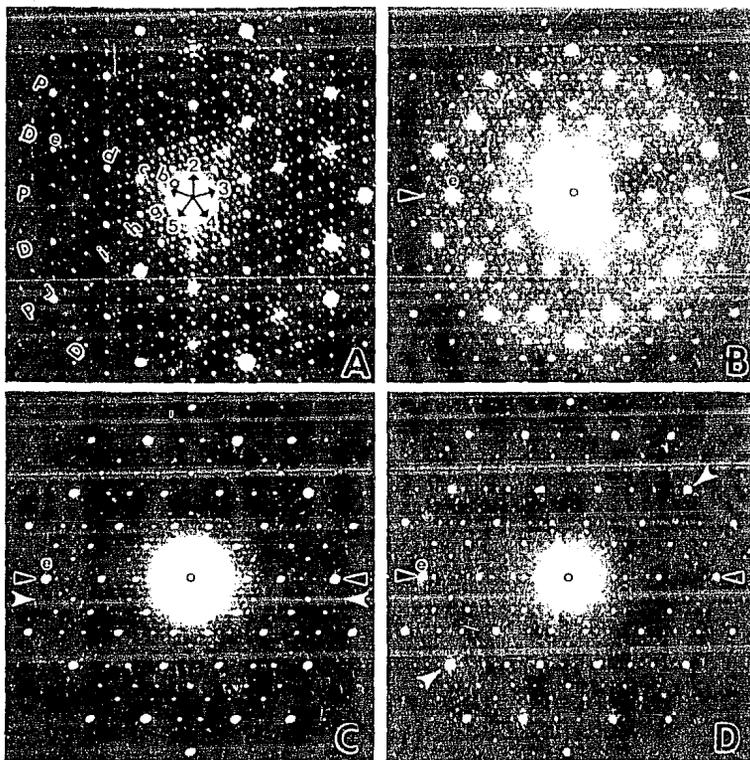


Fig. 3. (a) Decagonal diffraction pattern where the important spots of D and P directions are shown. The six-axis reciprocal-vector system used for indexing these spots (Table 1) is also shown. (b) Diffraction pattern along the pseudotenfold axis of the one-dimensional quasi-crystalline phase. (c, d) Diffraction pattern of the approximant rational phase (see text) where the faint lines along the direction marked by the white arrow are (c) parallel to the direction marked by the black arrow or (d) making an angle of  $36^\circ$  with it.

A typical high resolution image obtained along the tenfold axis of the decagonal phase is shown in Fig. 4(a). This image shows all the common features reported for the other decagonal phases. Although the structure of this phase is made up of small domains, with an approximate size of 100 nm, these domains have almost the same orientation with respect to the electron beam. This can be observed in Fig. 4(b) where a boundary between two domains is shown.

In other grains of the same sample the A pattern shows different characteristics (Figs. 3(b)–3(d)). Along one of the diffraction pattern directions (marked by black arrows in Figs. 3(b)–3(d)) the distance between

the spot marked as e and the origin is divided into 13 parts, representing a periodicity of approximately 3 nm. However, in Fig. 3(b), along the direction perpendicular to that marked by the black arrows, the diffraction spots are still arranged in a quasi-periodic sequence (Table 1). This diffraction pattern together with that shown in Fig. 6(c) (which was taken at  $90^\circ$  from the pattern shown in Fig. 3(b) around the axis marked by the black arrows) show the existence of a one-dimensional quasi-crystalline phase coexisting with the decagonal phase in the Al–Cu–Co alloy, as suggested by Zhang and Urban [14]. The high resolution image obtained along the direction of the diffrac-

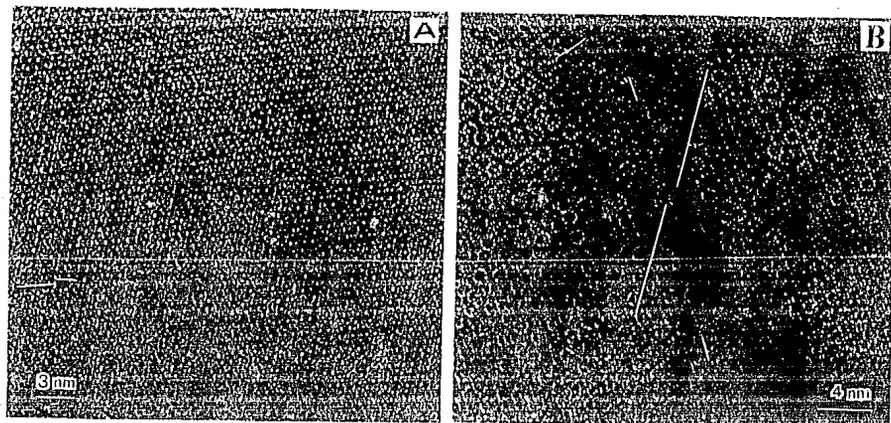


Fig. 4. (a) High resolution image from the decagonal phase along the tenfold axis. (b) Boundary between two decagonal domains along the tenfold axis.

tion pattern of Fig. 3(b) is shown in Fig. 5. This image shows all the features previously reported for the decagonal phase but with one significant difference: along one of the fivefold directions (marked with arrows) there are lines which are periodically spaced, with a period of 3 nm. Zhang and Urban<sup>14</sup> interpreted the diffraction pattern shown in Fig. 3(b) as the superposition of domains with two different coexisting structures: the decagonal and the one-dimensional quasi-periodic structure. It is worth mentioning that we have found significant changes of the image contrast in a through-focus sequence of micrographs. For instance, the image shown in Fig. 5(b) was taken by underfocusing the image shown in Fig. 5(a) by approximately 10 nm. In Fig. 5(b), the central bright dot of the cluster of ten bright dots corresponds to the bright dots of Fig. 5(a).

In Table I it can also be noted that the most intense diffraction spots corresponding to Figs. 3(c) and 3(d) are more separated from the quasi-periodic position than those of the decagonal pattern (Fig. 3(a)). Therefore these grains show one phase that is a rational approximant to the one-dimensional quasi-crystalline phase. This rational approximant phase is also, like the one-dimensional phase, coexisting with the decagonal phase. It is also worth noting that all the weak spots which appear in the background of these diffraction patterns are found along periodic faint lines, marked by white arrows. These lines are parallel to the direction marked D (Fig. 3(e)) or making an angle of  $30^\circ$  with it (Fig. 3(d)). The corresponding periodicity is

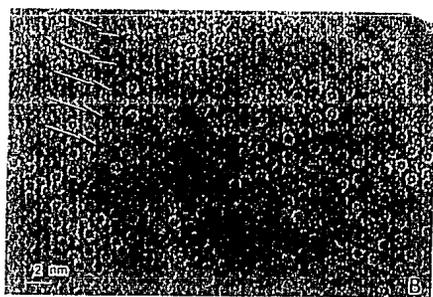
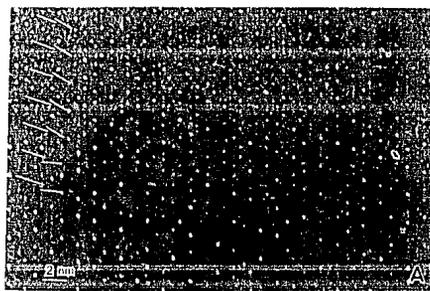


Fig. 5. (a) High resolution image of the one-dimensional quasi-crystalline phase along the pseudotenfold axis. (b) Defocusing of the image shown in (a).

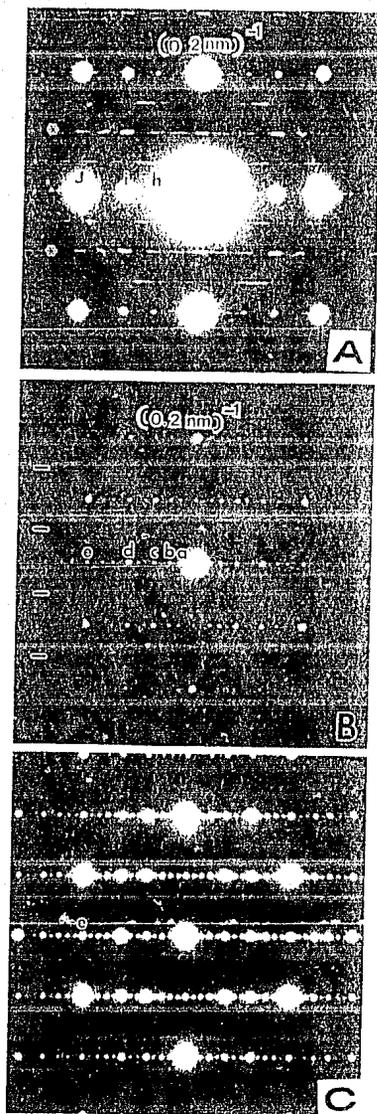


Fig. 6. (a) P-diffraction pattern and (b) D-diffraction pattern of the Al-Cu-Co<sub>2</sub> decagonal phase. The principal spots have been labeled from a to j. (c) D-pattern obtained from the one-dimensional quasi-crystalline phase.

0.5 nm. However, when the sample is tilted from the A pattern position to either the P or the D direction, the faint lines disappear, implying that they are produced by multiple scattering. There are at least nine primary diffraction spots (six) along the D direction and four along the P direction (Table 1).

D and P patterns are also quite different from the corresponding diffraction patterns reported in Fig. 6, it is necessary to distinguish between two kinds of diffracted intensity which are perpendicular to the ten-fold axis. One corresponds to the Fibonacci sequence and the other to diffuse streaks. The Fibonacci sequence is formed by five primary spots in the D pattern (Fig. 6(b)) and by four primary spots in the P

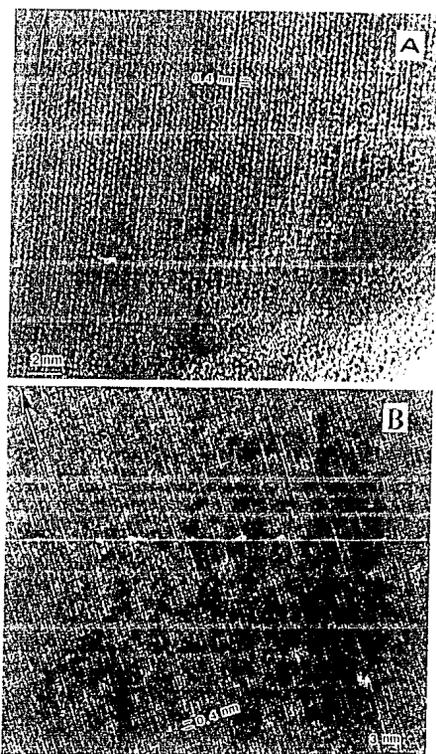


Fig. 7. (a) High-resolution image from the decagonal phase along the D-axis. (b) High-resolution image from the decagonal phase along the P-axis.

pattern (Fig. 6a). In the D pattern we observe that the periodicity of the Fibonacci sequence along the tenfold axis is 0.4 nm. For the P pattern, on the other hand, this periodicity is 0.2 nm. There is, however, an intensity modulation along the streaks at the position corresponding to 0.4 nm of the P pattern (marked with \* in Fig. 6a), whose reinforcements reproduce the principal reciprocal spots of the Fibonacci sequence. It is worth noting that these reinforcements become spots when the sample is placed under the 400 kV electron beam (see Fig. 13 below). This intensity modulation indicates that the Fibonacci sequence at 0.4 nm in the P pattern does exist, but it has a special behavior. Therefore, although it seems that in the P zone these diffuse lines appear every three consecutive lines, there is a Fibonacci sequence at  $c^* = 2n$ , where  $n$  is an integer. Both P and D zones show diffuse lines at  $q_1, q_2, q_3, q_4, q_5, c^*$ , where  $c^* = 2n + 1$  with a periodicity of 0.8 nm.

Figure 7 shows the high resolution images obtained along the D and P patterns respectively. Figure 7a shows the 0.4 nm periodicity along the tenfold axis, but no periodicity of 0.8 nm is observed. Figure 7b shows a periodicity of 0.2 nm along the tenfold axis and some intense rows of points which are distributed in an irregular manner along this axis. Again, the 0.8 nm periodicity is not observed. However, when these images are digitally processed some features can be contrasted (Fig. 8). Figure 8a shows that the image along the D pattern is formed by rows parallel to the tenfold axis which are highly distorted in a way which resembles helical contrast [22]. In Fig. 8b, the image along the P pattern, the periodicity of 0.4 nm can be enhanced. When it is observed at grazing incidence it is easy to note that this periodicity is broken at some positions, producing a contrast similar to anti-phase boundaries (marked by arrows in Fig. 8b), showing that along this direction the decagonal phase is highly disordered.

### 3.2. The crystalline phases

He *et al.* [19] found that the  $\text{Al}_{10}\text{Co}_2\text{Cu}_2\text{Fe}_2$  decagonal phase was coexisting with the monoclinic  $\text{Al}_3\text{Co}_2$  crystalline phase, whose lattice parameters are  $a = 1.518$  nm,  $b = 0.812$  nm,  $c = 1.234$  nm and  $\beta = 107.90^\circ$ . In fact the metrics of this decagonal phase show a close resemblance of that of  $\text{Al}_3\text{Co}_2$  which has the  $\text{Al}_3\text{Fe}$ -type structure, which can be considered as a relaxed decorated two-dimensional Penrose structure [17]. In our case we have found at least two crystalline phases coexisting with the decagonal phase. The first produces the electron diffraction patterns shown in Fig. 9. These diffraction patterns can be indexed using a tetragonal unit cell with parameters  $a = 0.15$  nm and  $c = 0.73$  nm. This unit cell represents a new phase not

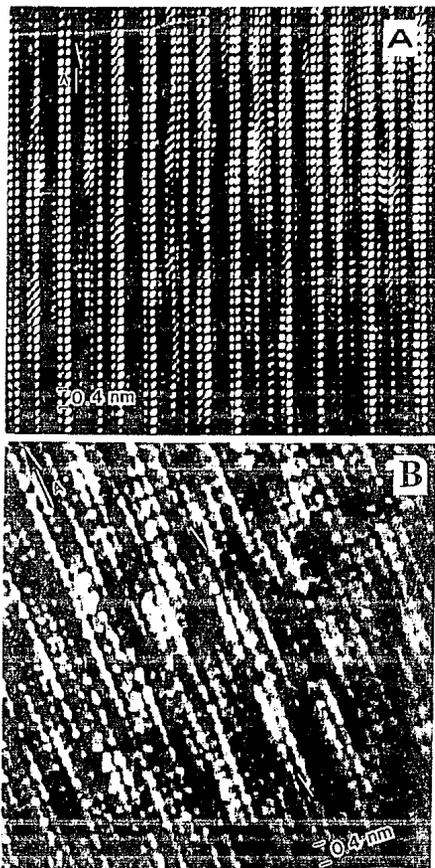


Fig. 8. Computer-processed images: (a) along the D axis and (b) along the P axis. In (b) the periodicity of 0.4 nm has been enhanced.

previously reported; it is, however, closely related with the  $\text{Al-CoCu}_2$  phase which has a tetragonal unit cell with parameters  $a = 0.62$  nm and  $c = 1.47$  nm. The five basic patterns of this new phase are shown in Fig. 9 and are shown again in Figs. 10(a)–10(f) for clarity. Therefore the new crystalline phase shows superstructure reflections at  $hkl$ : for  $l = n$  with  $k = 2n$ ,  $h = 2n + 1$  or  $k = 2n + 1$ , and  $h = 2n$ , and for  $l = n/2$  with  $k = 2n$ ,  $h = 2n + 1$  or  $k = 2n + 1$ , and  $h = 2n$ , where  $n$  is an integer. For a total description of the reciprocal space

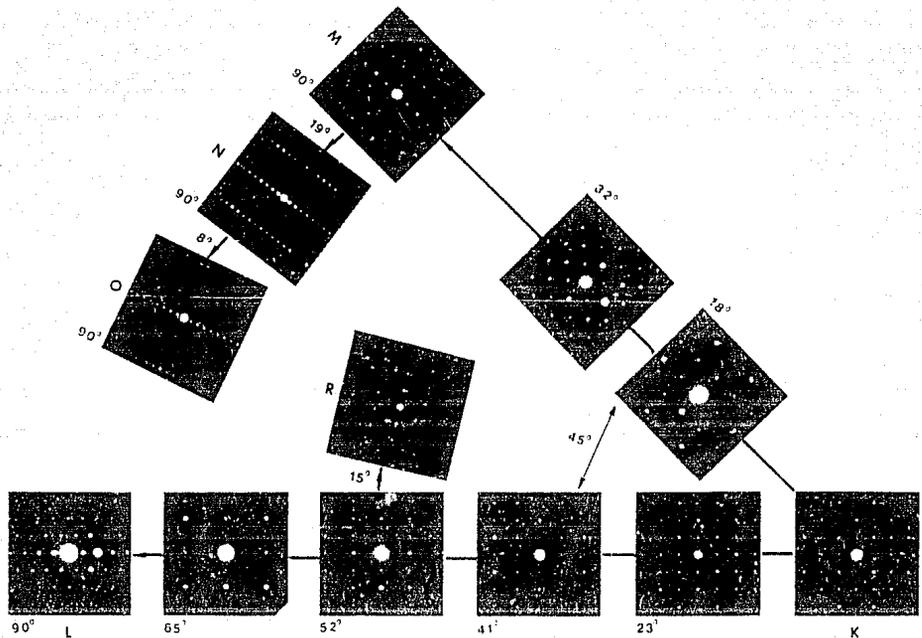


Fig. 9. Diffraction patterns obtained from the tetragonal phase which was found coexisting with the decagonal phase.

of this new phase it is necessary to take into account the information given by the diffraction patterns labeled by N in Fig. 9 and reproduced in Fig. 10(c). They indicate that all reciprocal space spots, excluding those in the diagonal planes (K-M line), have the same intensity.

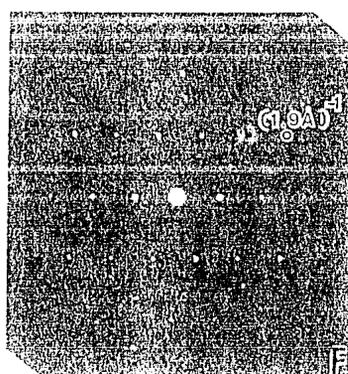
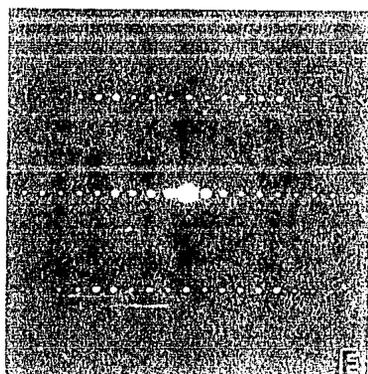
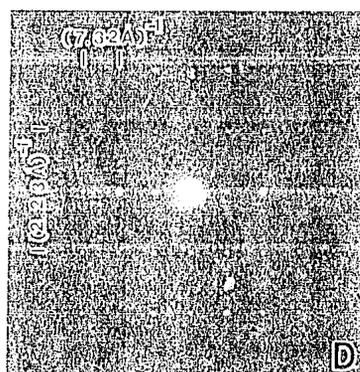
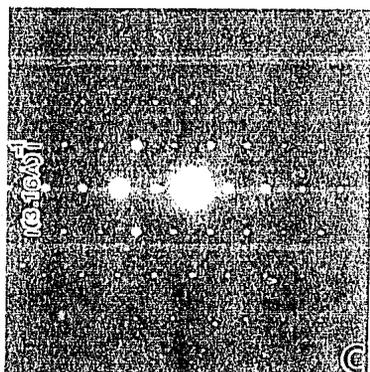
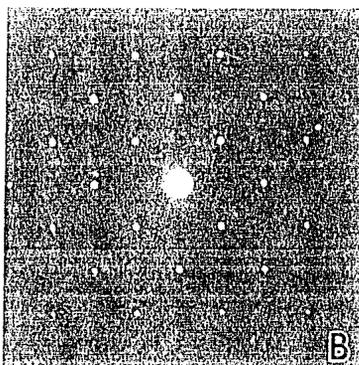
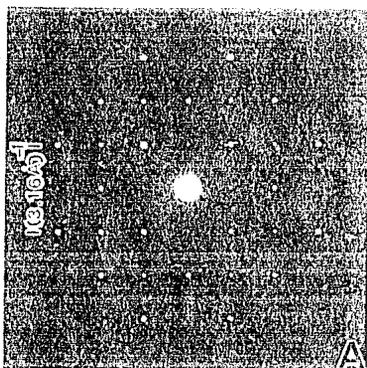
The second crystalline phase that coexists with the decagonal phase has the tetragonal parameters  $a = 0.31$  nm and  $c = 0.73$  nm and shows very similar diffraction patterns to the previous one but does not show any superstructure reflections as shown in the pattern of Fig. 10(b).

### 3.3. Electron beam irradiation effect

When the decagonal phase of the  $Al_{70}Cu_{20}Co_7Si_3$  alloy is observed in the 4000EX electron microscope, the 400 kV electron beam induces in it some structural changes in a few minutes. For example, along the tenfold diffraction pattern the electron beam irradiation transforms the pattern shown in Fig. 3 into that shown in Fig. 11(a). The pattern slowly changes following the

sequence shown in Fig. 11. As can be observed, the tenfold pattern is transformed into another with hexagonal symmetry but showing superstructure spots along some directions (Fig. 11(c)). This kind of lowering of the symmetry indicates that the transition between the rational approximant and the crystal phase is quite abrupt, at least when induced by the electron beam. In Fig. 11(c) the most intense spots represent an interplanar distance of 0.19 nm in real space. Therefore the next most favorable structure after the decagonal phase in an irradiation process is a long-period superstructure. After a longer irradiation time this diffraction pattern changes again, producing a pattern whose symmetry is hexagonal (Fig. 11(d)) with corresponding interplanar distance of 0.19 nm.

Along the P and D diffraction patterns, the 400 kV electron beam produces the following changes. First, the faint streaks show faint sharp reinforcements on their intensity (Figs. 12(a) and 13(a)). However, in a short time these diffuse streaks disappear, leaving the Fibonacci sequence as the only feature of the diffrac-



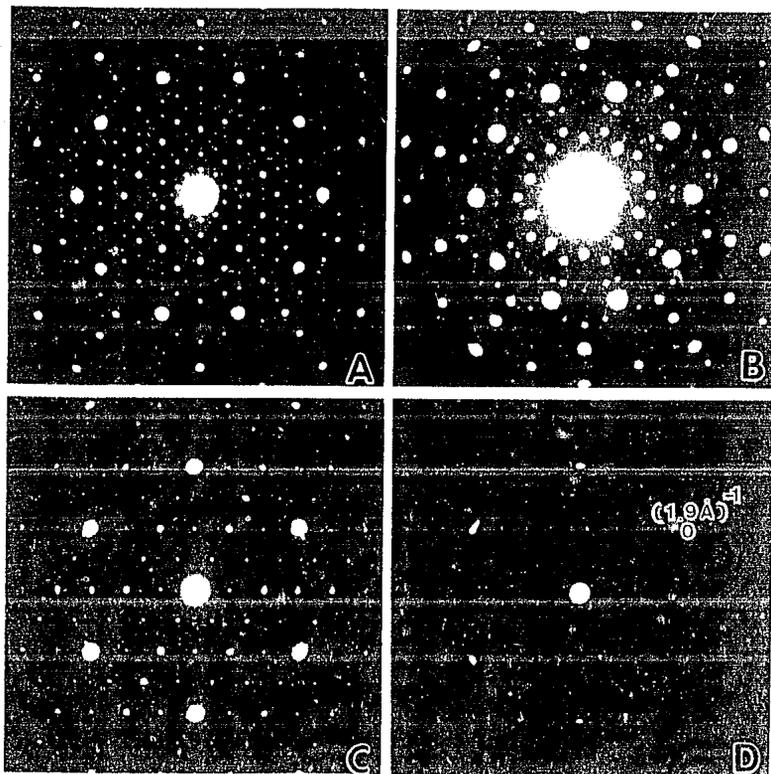


Fig. 11. Sequence of transformation of the tenfold diffraction pattern under the 400 kV electron beam: (a) the same diffraction pattern as in Fig. 3a, after a short time; (b) the same diffraction pattern as in Fig. 10a, after a longer time; (c) and (d) showing the evolution of the pattern as time has passed.

tion pattern (Figs. 12 b and 13 b). After the disappearance of the faint diffuse lines, the spots corresponding to the 0.4 nm period are still present. In the case of the P pattern they become sharp and their positions follow a Fibonacci sequence (Fig. 13 b). Sometimes the 0.4 nm rows present a periodic array of faint points besides the sharp spots (Fig. 13 d), which can be explained as the superposition of the decagonal domains with periodic domains [3]. Further electron beam irradiation produces very faint diffuse scattering (Fig. 13 e). All these effects are easily observed with the 400 kV electron beam, but are not present when a lower voltage beam is used. When the microscopy analysis is performed at 100 kV they are not observed.

#### 4. Discussion

##### 4.1. Quasi-crystalline-crystalline transition process

The growth method used has permitted us to observe not only the Al<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Co<sub>2</sub> decagonal phase but also a number of phases coexisting with it and that can be intermediate steps in a transition from quasi-crystal to crystal [14]. The growth sequence that can be reasonably assumed is as follows: first the decagonal phase is formed, then the one-dimensional quasi-crystalline phase, afterwards the rational approximant and finally the crystalline phase (tetragonal in this case).

The electron beam irradiation data suggest that the quasi-crystalline-crystalline phase transition process

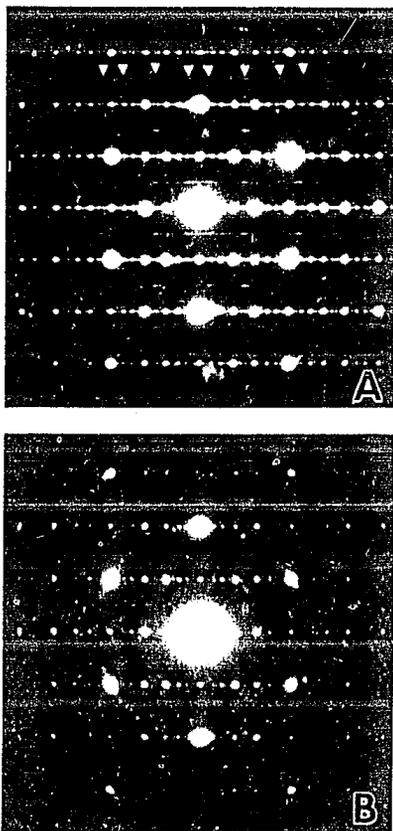


Fig. 12. Sequence of transformation of the D pattern under the 400 kV electron beam. (a) the diffraction pattern shown in Fig. 6(b) after a short time; (b) same diffraction pattern at a different electron beam irradiation time.

implies the formation of long-period superstructures. Since during a phase transition, in order to generate the next stable state, the atoms must occupy equivalent sites in a unit cell, when the quasi-crystalline unit cell becomes disordered during the transition process, structures with interstitial atoms, vacancies and other structural defects can be formed. These structures are not stable and the system rejects them in order to minimize its free energy. However, if all these structural defects are ordered in some manner this array will produce a structure with less free energy than in the former case, making the long-period superstructure highly probable. Long-period superstructures formed

by vacancies have been reported in different alloys together or related with quasi-crystalline phases [23, 24]. Following this argument it is highly likely that, during the process of elimination of structural defects, the corresponding crystalline phases will be formed. Therefore, before the crystalline phase, a very closely related structure with long-period superstructure will also be present.

One interesting result is the appearance of the tetragonal phase coexisting with the decagonal phase. So far cubic phases [24-26] and hexagonal phases [22, 27] have been reported coexisting with it. Trying to simulate theoretically the quasi-crystalline-crystalline transition process, and starting from a projection of a five-dimensional space, Torres *et al.* [28] have found that the transition process from the decagonal to crystalline phases is produced in a continuous way and the decagonal phase is transformed into a one-dimensional quasi-crystal, whose contrast is very similar to that of the decagonal phase, and then into a tetragonal phase, in agreement with our results.

#### 4.2. The decagonal phase

As the results indicate, the reciprocal space of the Al-Cu-Co decagonal phase along the P and D zone axes is quite different. In the D pattern there are streaks at  $(q_1, q_2, q_3, q_4, q_5, c^*)$  with  $c^* = 2n + 1$  and the Fibonacci sequence is present at  $c^* = 2n$ , where  $n$  is an integer. On the other hand, in the P pattern the streaks seem to appear every three consecutive lines, *i.e.* the Fibonacci sequence is shown at  $c^* = 4n$ . However, for the characterization of this pattern it is necessary to take into account the behavior shown by the reflection line at  $(0.4 \text{ nm})^{-1}$  during the irradiation process. First it is present as a streak but with some intensity reinforcements at positions corresponding to the Fibonacci series. Eventually, under the electron beam irradiation, spots appear in positions corresponding to the Fibonacci sequence series.

The streaks observed in these diffraction patterns are always present in the diffraction patterns of other decagonal alloys. Comparing the P and D patterns of the decagonal phase in Al-Cu-Co, Al-Mn [5] and Al-Fe [2], we note that the streaking is quite different. In the Al-Fe case it is parallel to the tenfold axis whereas in the Al-Cu-Co and Al-Mn cases it is perpendicular. Bendersky [5] proposed that the streaking is due to either cylindrical domains or modulation of structural chains whereas Thangaraj *et al.* [29] pointed out that they are possibly a consequence of selective filling of discrete planes normal to the tenfold axis. We are in agreement with the last interpretation.

To understand the characteristics of the P and D patterns, which are the result of the structure factor of this phase, it is necessary to consider the stacking

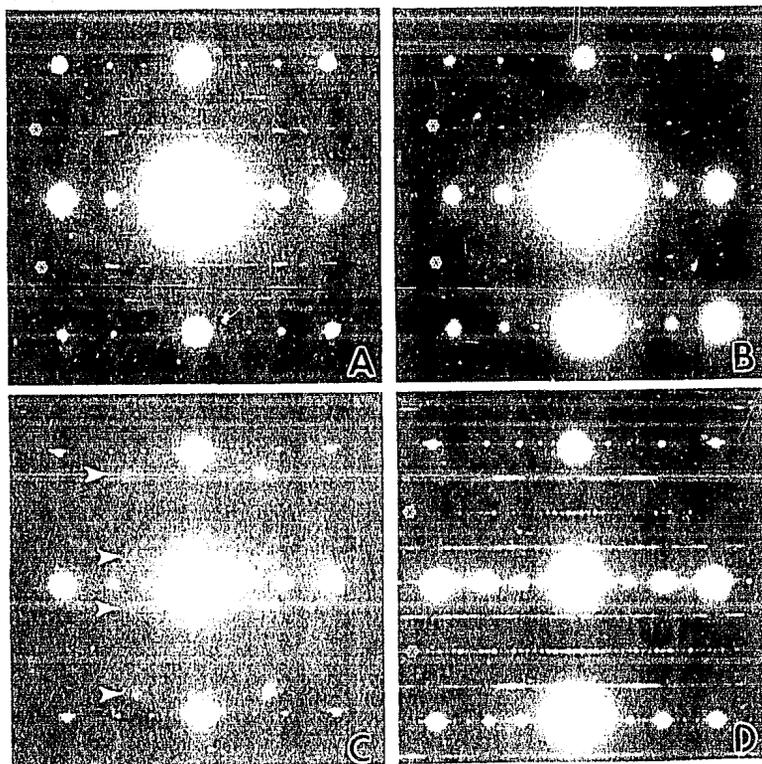


Fig. 13. a-c: Sequence of transformation of the P pattern under the 100 kV electron beam at different electron beam irradiation times. d: The extra periodicity (over-cut) sometimes found in the line corresponding to the 0.4 nm period.

sequence on the periodic direction. In this respect all the decagonal structures are considered as a periodic stacking of quasi-crystalline layers. See, *e.g.*, in a detailed discussion of the possible structures for the Al-Mn and Al-Fe decagonal phases, Yamamoto and Ishihara [30] interpreted these patterns with models consisting of four kinds of layer representing partial Penrose patterns. Romeo [31] has modeled the Al-Mn decagonal phase with a structure which can be regarded as two icosahedra interpenetrating along the periodic axis. This model can also be regarded as a four-layer structure. For the Al-Cu-Co decagonal phase, Kortan *et al.* [32], from their scanning tunneling microscope analysis, suggested that it has a structure which consists of four layers corresponding to its 0.4 nm fundamental length. These four layers show a sequence ABAC

ABAC... which can be regarded as periodically stacked icosahedra forming a chain structure, in a very similar manner as in Romeo's model for the Al-Mn decagonal phase [31]. In a recent work Steurer and Kuo [17] have studied the structure of the Al-Cu-Co decagonal phase using X-ray diffraction. They concluded that its structure results from the stacking of two layers rotated by  $36^\circ$  in each case giving the stacking order ABAB... (*i.e.* sandwiches which consist of two layers related by a screw tenfold axis).

All this is in order to explain the 0.4 nm fundamental length but it does not explain the streaks appearing in the electron diffraction patterns at 0.8 nm. In this case Steurer and Kuo [17] suggest that they may result from a one-dimensional partial ordering of chain-like quasi-crystalline domains leading to a two-

fold translational period along the periodic axis. From the TEM point of view this kind of array produces the lack of correlation among planes. However, this interpretation is not in agreement with the results obtained by Kortan *et al.* [32]. It is clear that until a more detailed model of the layers is available it is not possible to perform dynamical diffraction calculations that will help to elucidate this decagonal structure, particularly the problem of the packing of the quasi-crystalline layers along the  $z$  direction. It should be mentioned that the different phases reported on this work might coexist in a given region of the sample. The orientational relationship between them turn out to be very complex and will be discussed elsewhere.

During the development of this work we became aware of the recent work of Daulton and Kelton [33] on this topic. In their report they analyzed samples of  $Al_{1-x}Cu_xCo_{20}Si_x$  ( $x=0, 2.5$  and  $5.0$ ) alloys. In principle almost all their results are in agreement with those presented here. However, they observed that the decagonal phase was never obtained when  $x=0$ , i.e. without silicon. Therefore they concluded that silicon not only enhances the decagonal phase but is necessary. In order to confirm this assertion we produced some alloys without silicon by the method described in ref. 16. The  $Al_{1-x}Cu_xCo_{20}$  and  $Al_{1-x}Cu_xCo_{15}$  alloys were obtained. The electron microscopy analysis shows that in both alloys the decagonal phase is present. All this shows that the role played by silicon depends on the growth method used. When these samples were heated at  $900^\circ\text{C}$  for 40 h the decagonal phase disappeared but not when they were heated at  $500^\circ\text{C}$  for the same period.

## 5. Summary

In the present work we have described the growth of the decagonal phase on  $Al_{1-x}Cu_xCo_{20}$  alloys. It was shown that in addition to the decagonal (stable) phase we obtained one-dimensional quasi-crystal rational approximants and two different crystalline tetragonal phases with parameters  $a=0.31$  nm and  $b=0.73$  nm respectively. We found that in the present growth method a decagonal phase which was stable after heating at  $500^\circ\text{C}$  for 40 h was produced with negligible concentrations of silicon. We found that the decagonal phase is unstable under electron beam irradiation at 400 keV.

## Acknowledgments

This work was supported by CONACyT under project D111-903670. The authors want to thank R. Hernández, C. Zorrilla, L. Rendón, E. Cabellero,

S. Tehuacanero and A. Sánchez for technical help. One of us (M. José-Yacamán) had a Guggenheim Foundation fellowship during this work. We would like to acknowledge very useful technical discussions with Dr. R. Pérez and Dr. D. Romeu.

## References

- 1 C. Suryanarayana and J. Menor, *Scripta Metall.*, **21** (1987) 459.
- 2 K. K. Fung, C. Y. Yang, Y. Q. Zhou, J. G. Zhao, W. S. Zhan and B. G. Shen, *Phys. Rev. Lett.*, **56** (1986) 2060.
- 3 K. H. Kuo, *Mater. Sci. Forum.*, **131** (1987) 22.
- 4 G. V. S. Sastry and C. Suryanarayana, *Scripta Metall.*, **20** (1986) 1359.
- 5 I. Bendersky, *Phys. Rev. Lett.*, **55** (1985) 1461.
- 6 P. A. Bancel and P. A. Heiney, *Phys. Rev. B*, **33** (1986) 7917.
- 7 L. Ma, R. Wang and K. H. Kuo, *Scripta Metall.*, **22** (1988) 1791.
- 8 X. L. Li and K. H. Kuo, *Philos. Mag. Lett.*, **58** (1988) 167.
- 9 J. W. Steeds, R. Ayer, Y. P. Lin and R. Vincent, *J. Phys. (Paris), Colloq. C3*, **47** (1986) 437.
- 10 R. J. Schaefer and I. Bendersky, *Scripta Metall.*, **20** (1986) 745.
- 11 G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt, S. Amelinckx and S. Rangamathan, *J. Microsc.*, **149** (1988) 1.
- 12 W. L. Zhou, X. Z. Li and K. H. Kuo, *Scripta Metall.*, **23** (1989) 1571.
- 13 L. X. He, Y. K. Wu and K. H. Kuo, *J. Mater. Sci. Lett.*, **7** (1988) 1284.
- 14 Z. Zhang and K. Urban, *Scripta Metall.*, **23** (1989) 767.
- 15 Z. Zhang and K. Urban, *Scripta Metall.*, **23** (1989) 1663.
- 16 J. A. Lara, H. G. Riveros, J. Reyes-Gasga and M. José-Yacamán, *J. Cryst. Growth*, **109** (1991) 137.
- 17 W. Steurer and K. H. Kuo, *Acta Crystallogr., Section B*, **46** (1990) 703.
- 18 L. X. He, X. Z. Li, Z. Zhang and H. K. Kuo, *Phys. Rev. Lett.*, **61** (1988) 1116.
- 19 L. X. He, Y. K. Wu, X. Meng and K. Kuo, *Philos. Mag. Lett.*, **61** (1990) 15.
- 20 J. D. Fitz-Gerald, R. L. Withers, A. M. Stewart and A. Calkas, *Philos. Mag. B*, **58** (1988) 15.
- 21 T. C. Choy, J. D. Fitz-Gerald and A. C. Kalloniatis, *Philos. Mag. B*, **58** (1988) 35.
- 22 M. V. Jarić, *Phys. Rev. B*, **34** (1986) 4685.
- 23 J. Reyes-Gasga, G. Vázquez-Polo, J. G. Pérez-Ramírez and M. José-Yacamán, *Mater. Sci. Forum.*, **22** (1987) 175.
- 24 K. Chattopadhyay, S. Lele, N. Thangaraj and S. Ranganathan, *Acta Metall.*, **35** (1987) 727.
- 25 H. Zhang and K. H. Kuo, *Scripta Metall.*, **23** (1989) 355.
- 26 P. Guyot, M. Audier and R. Lequellec, *J. Phys. (Paris), Colloq. C3*, **47** (1986) 389.
- 27 P. Guyot and M. Audier, *Philos. Mag.*, **52** (1985) L15.
- 28 M. Torres, G. Pastor and J. Jiménez, *Philos. Mag.*, **61** (1990) 319.
- 29 N. Thangaraj, G. N. Subbanna, S. Ranganathan and K. Chattopadhyay, *J. Microsc.*, **146** (1987) 287.
- 30 A. Yamamoto and K. N. Ishihara, *Acta Crystallogr., sect. A*, **44** (1988) 707.
- 31 D. Romeu, *Mater. Sci. Forum.*, **22-24** (1987) 257.
- 32 A. R. Kortan, R. S. Becker, E. A. Thiel and H. S. Chen, *Phys. Rev. Lett.*, **64** (1990) 200.
- 33 T. L. Daulton and K. F. Kelton, *Philos. Mag. Lett.*, **63** (1991) 257.

## Conclusion :

The thermal behavior of the Al Cu Fe i-phase is very sensitive to the composition. In a small domain around  $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$  a perfect quasicrystalline phase is stable down to low temperatures. For small deviations from this domain of compositions, structural changes occur when temperature is lowered. Depending on composition, peak profiles are changed: they become lorentzian or diffuse shoulders appear in the tails of Bragg peaks, the global intensity remaining constant. When the Bragg peaks become lorentzian, transmission electron micrographs show that planar defects appear in the twofold planes. A suggestion<sup>9</sup> is to consider the structural change at low temperature as a morphological transformation which would correspond to a freezing of high temperature thermal phasons into walls. These walls of pinned phasons would be the signature of a faceting of the atomic surfaces along twofold planes. The easy elimination of these defects would depend sensitively on the stoichiometry.

## References :

1. M. Bessiere, A. Quivy, S. Lefebvre, J. Devaud-Rzepski and Y. Calvayrac, *J. Phys. France* submitted.
2. Y. Calvayrac, A. Quivy, M. Bessiere, S. Lefebvre, M. Cornier-Quiquandon and D. Gratias, *J. Phys. France* 51 (1990) 417.
3. J.B. Hastings, W. Thomlinson and D. Cox, *J. Appl. Cryst.* 17 (1984) 85.
4. J. Plevert, D. Louer and J.L. Langford, *Powder diffraction Satellite Meeting of the XVth Congress of the International Union of Crystallography*, Toulouse (France, 1990).
5. R.A. Young and A. Sakthivel, *J. Appl. Cryst.* 21 (1988) 416.
6. M. Widom, D.P. Deng and C.L. Henley, *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989) 310.
7. K.J. Strandburg, Lei-Han Tang and M.V. Jaric, *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989) 314.
8. Lei-Han Tang, *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990) 2390.
9. M. Cornier-Quiquandon, D. Gratias and A. Katz, *International Workshop on Methods of Structural Analysis of Modulated Structures and Quasicrystals*, Lekeitio (Spain, 1991).

## CHARACTERIZATION OF DECAPRISMS OF $Al_{62}Cu_{20}Co_{15}Si_3$ ALLOY

J. Reyes-Gasga, A. Lara, H. Riveros and M. José-Yacamán  
 Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México  
 Apartado Postal 20-364, 01000 México D.F., MEXICO

### ABSTRACT

Characterization of millimeter decaprisms of the alloy with nominal composition  $Al_{62}Cu_{20}Co_{15}Si_3$  by Electron Microscopy is reported. This alloy was obtained by a new growth method. Using SAD patterns and HEM images it is shown that these decaprisms have a decagonal quasicrystalline structure. Some other phases are found coexisting with it.

### 1. Introduction

The recently discovered  $Al_{65}Cu_{20}Si_3$  decagonal phase is particularly interesting because it seems to be thermodynamically stable and presents decaprisms with several microns in diameter and length as habit. Moreover it can be obtained using slow solidification rates. Since the report of He et al.<sup>1</sup> many others have been appeared on this phase<sup>2,3</sup> with the objective of giving all possible information that helps to elucidate the origin of the observed crystallographically forbidden symmetries. In this work we are interesting in showing the TEM analysis of the  $Al_{62}Cu_{20}Co_{15}Si_3$  alloy which was produced by a new growth method that allows to get decaprisms of 2mm in size.

### 2. Melting and growth process

The melting and growth process were carried out in a double spherical mirror furnace (fig. 1). The component elements, in amount corresponding to their atomic ratio, are setting on the rotatinal graphite substrate and the radiation of a 600 watts halogen lamp is focussed on it. in order to avoid lossing of material by evaporation, aluminium, cobalt and silicon powders are set in a copper shield. The temperature is raised at 1660 °K and maintained there by 60 seconds. During heating the sample takes the shape of spherical drop and convection current mix the constituents. The cooling time to room temperature is of approximately 300 seconds. The obtained sphere shows one of two centers of nucleation with many long decaprisms arranged in a radial manner. These decaprisms have a diameter of 100 microns and lengths from 1 to 2mm (fig. 2).

The decaprisms were mechanically separated from the matrix, ground and supported on Cu grids for their electron microscope analysis. SAD

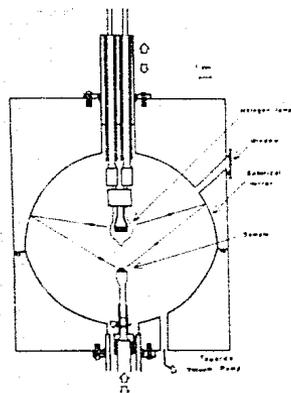


Fig. 1. Spherical mirror furnace

pattern tilting experiments and chemical microanalysis were obtained using a JEOL 100CX electron microscope. For high resolution a JEOL 4000EX microscope was used.

### 3. Results

#### 3.1 General characteristics

The decagonal quasicrystalline structure of the decaprisms was confirmed by tilting series of SAD patterns. Some of them are shown in Fig. 3. Using the notation of Fung et al.<sup>10</sup>, we have named the two

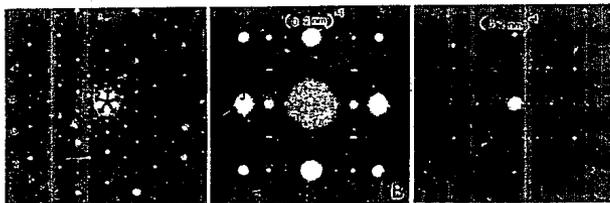
Fig. 3. SAD patterns of the  $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$  decagonal phase

Fig. 2. Decaprisms

Table 1. Basic spots of the D and P directions from Figs. 3 and 4. The distances from these spots to the center are also calculated. The capital letters represent these distances in real space.

Spot	[hkl] (a <sub>1</sub> , a <sub>2</sub> , c)	Figure 3a, 4a		Figure 4c		Figure 4b	
		h	k	h	k	h	k
D	a	0	0	0	0	0	0
	b	1	0	1	0	1	0
	c	1	1	1	1	1	1
	d	1	2	1	2	1	2
	e	1	3	1	3	1	3
P	q	0	0	0	0	0	0
	h	1	0	1	0	1	0
	i	1	1	1	1	1	1
	j	1	2	1	2	1	2
	k	1	3	1	3	1	3

different two-fold diffraction patterns as P (Fig. 3b) and D (Fig. 3c). The ten-fold pattern is called A (Fig. 3a).

In the A pattern the basic spots of the D and P directions were labeled as a, ..., j and indexed in Table 1 following the six axis reciprocal vector system (q<sub>1</sub>, q<sub>2</sub>, q<sub>3</sub>, q<sub>4</sub>, q<sub>5</sub>, c) suggested by Fitz-Gerald et al.<sup>11</sup> and Choy et al.<sup>12</sup>, where the q<sub>i</sub> vectors are assumed on the plane and separated by 72° whereas c is the periodic normal vector.

In other grains of the same sample the A pattern shows different characteristics (Fig. 4). Along one direction (marked by black arrows)

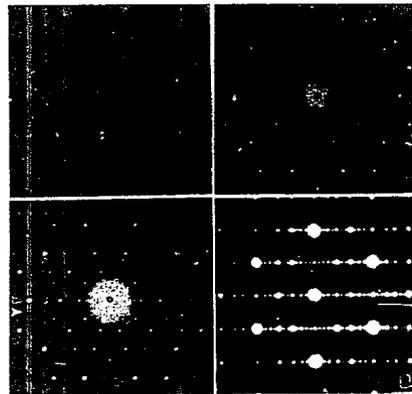


Fig. 4. SAD patterns of the one-dimensional quasicrystalline phase (a and d) and of the rational approximant phases (b and c).

the distance between the spot "a" and the central is divided into 13 parts, representing a periodicity of 3nm. However in fig. 4a, along the perpendicular direction to the line marked by the black arrows, the diffraction spots are still arranged in a quasiperiodic sequence (table 1). This together with the SAD pattern taken at  $90^\circ$  from fig. 4a around the axis marked by the black arrows (fig. 4d) show the existence of the one-dimensional quasicrystalline phase in this alloy. The HRTEM image taken along the pattern 4a is shown in fig. 5. This image shows all the features previously reported for the decagonal phase but with one difference: along one direction (marked by arrows) there are lines of points periodically spaced, the period is of 3nm. It is clear the close similarity between the contrast of the one-dimensional quasicrystalline phase and that of the decagonal phase.

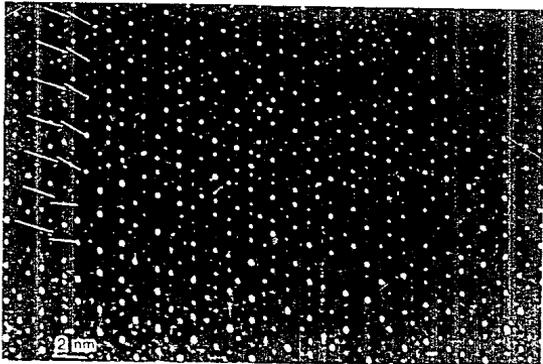


Fig. 5. HRTEM image of the one-dimensional quasicrystalline phase along the pseudo ten-fold axis.

Table 1 also shows that the most intense diffraction spots corresponding to figs. 4b and 4c are more separate from the quasiperiodic positions. Therefore these patterns show that rational approximant phases are coexisting with the decagonal phase in this alloy. It is also worth noting that the background of these diffraction patterns consists of faint spots arranged on periodic lines (marked by white arrows). These faint lines are parallel to the marked D direction (fig. 4c) or making an angle of  $36^\circ$  with it (fig. 4b), their periodicity is of 5nm.

In D and P patterns, which are quite different from their corresponding patterns in others decagonal phase alloys, is necessary to distinguish between two diffracted signals: one is the "Fibonacci" sequence and other is the diffuse streaks. The "Fibonacci" sequence is

formed by the primary spots of the D (fig. 3c) and P (fig. 3b) respectively. Its periodicity along the ten-fold axis is of 0.4nm in the former and of 0.2nm in the latter. However the streak corresponding to 0.4nm in the P pattern shows an intensity modulation whose reinforcements reproduce the principal reciprocal spots of the "Fibonacci" sequence (it is worth mentioning that they become spots when the sample is set under the 400kV electron beam). This intensity modulation indicates that the "Fibonacci" sequence at 0.4nm in the P pattern does exist but it has a special behavior.

### 3.2 On the chemical composition of the decagonal phase

The x-ray analysis of the alloy showed an average composition of  $Al_{65}Cu_{26}Co_{9}Si_3$ . However, grains with decagonal structure did not presented any signal of Si but a chemical composition of  $Al_{65}Cu_{26}Co_{9}$ . Therefore our growth method did not allow the incorporation of Si into the decagonal structure, at least not in detectable quantities with our apparatus.

During the development of this work we knew the recent work of Baulton and Keiton<sup>9</sup> on this topic. Their work consisted on analyze samples of  $Al_{65-x}Cu_{26}Co_{9}Si_x$  (x=0, 2.5 and 5.0) alloys. They found that the decagonal phase is never obtained when x=0, i.e. without Si. In order to confirm this assertion we produced the  $Al_{65}Cu_{26}Co_{9}$  and  $Al_{65}Cu_{26}Co_{9}$  alloys by the method described before. However the electron microscopy analysis showed that in both alloys the decagonal phase is

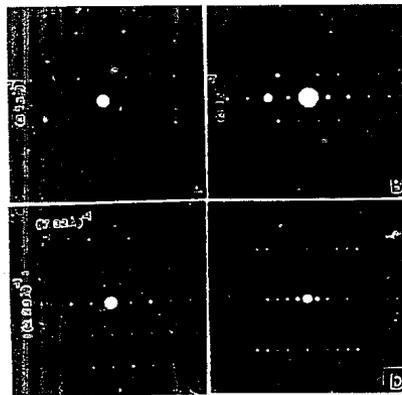


Fig. 6. SAD patterns of the crystalline phase

present. When we heated these alloys at 900°C for 40 hours the decagonal phase disappeared but not when they were heated at 500°C for the same period of time.

### 3.3 The crystalline phase

He et al.<sup>1</sup> found the  $Al_{13}Cu_{15}Co_{15}$  decagonal phase coexisting with the monoclinic  $Al_{13}Co_4$  crystalline phase, whose lattice parameters are:  $a=1.51$ ,  $b=0.51$ ,  $c=1.23$ nm and  $\beta=107^\circ$ . In our case we found at least two crystalline phases. One of them presents the SAD patterns shown in fig. 6. These patterns can easily be indexed using a tetragonal unit cell with parameters  $a=0.15$  and  $c=0.73$ nm. This tetragonal cell is closely related with the  $Al_7Co_{12}$  phase because if the intensity of all the diffraction spots of the SAD patterns shown in fig. 6 were the same, these patterns represented a tetragonal unit cell with parameters  $a=0.62$  and  $c=1.47$ nm which correspond to this phase. However the new crystalline phase shows superstructure reflections at  $(hkl)$   $k=2n$ ,  $h=2n+1$  or  $k=2n+1$ ,  $h=2n$  for  $l=n$ ; and  $(hkl)$   $k=2n$ ,  $h=2n+1$  or  $k=2n+1$ ,  $h=2n$  for  $l=n/2$ .

### 3.4 Electron beam irradiation effect

When the  $Al_{13}Cu_{15}Co_{15}$  decagonal phase is observed in the 4000EX HREM, the 400KV electron beam induces it some structural changes in a

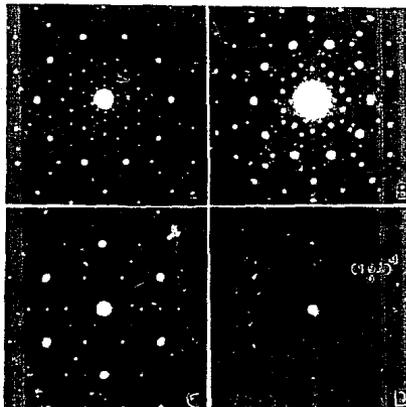


Fig. 7. Transformation sequence of the ten-fold SAD pattern produced by the 400KV electron beam.

few minutes. For example, along the ten-fold axis this transformation takes place as shown in fig. 7. This effect is not observed when lower voltage is used. In fact, when we use 100KV, as is the case of the 100CX TEM, this effect is not observed.

### 4. Acknowledgements

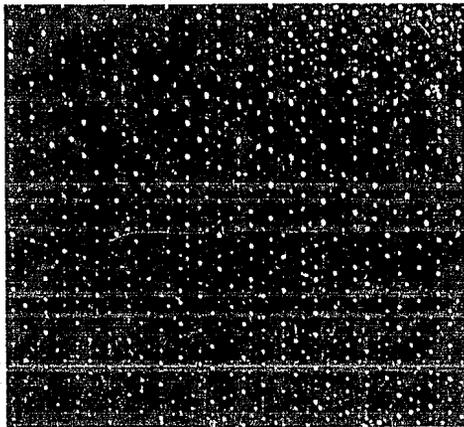
This work was supported economically by CONACYT under the project D111-903670 and REF.:A128CCDE-910401(FI-7). The authors want to thank to R. Hernández, C. Zorrilla, S. Tehuacanero, R. Rendón and A. Sánchez for technical help. One of us (MJY) had a Guggenheim Foundation fellowship during this work.

### 5. References

1. L. X. He, Y. K. Wu and K. H. Kuo, *J. Mat. Sci. Lett.* 7 (1989) 1284.
2. Z. Zhang and K. Urban, *Script. Metall.* 23 (1989) 767.
3. Z. Zhang and K. Urban, *Script. Metall.* 23 (1989) 1663.
4. A. R. Kortan, R. S. Thiel and H. S. Chen, *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990) 200.
5. H. Chen, S. E. Burkov, Y. He, S. J. Poon and G. J. Shiflet, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 72.
6. V. Steurer and K. H. Kuo, *Acta Cryst.* B46 (1990) 703.
7. L. X. He, X. Z. Li, Z. Zhang and K. H. Kuo, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 1116.
8. L. X. He, Y. K. Wu, X. M. Meng and K. H. Kuo, *Phil. Mag. Lett.* 61 (1990) 15.
9. T. L. Daulton and K. F. Kelton, (1991) Preprint.
10. K. K. Fung, C. Y. Yang, Y. Q. Zhon, J. G. Zhao, W. S. Zhan and B. G. Shen, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 2060.
11. J. D. Fitz-Gerald, R. L. Withers, A. M. Stewart and A. Calkas, *Phil. Mag. B* 58 (1988) 35.
12. T. C. Choy, J. D. Fitz-Gerald and A. C. Kalloniatis, *Phil. Mag. B* 58 (1988) 4685.

*"... El tortuoso camino que incluso el más capaz de los científicos de cada generación tiene que recorrer a través de selvas de observaciones erróneas, generalizaciones equivocadas, formulaciones inadecuadas y prejuicios inconsistentes, es raramente apreciado por los que obtienen su conocimiento científico de los libros de texto. Es en gran medida, ignorado por los expositores de supuestos métodos científicos..."*

James B. Conant



# *Bibliografía*

---

- 1.- AUDIER Marc, PANNETIER Jean, LEBLANC Marc, JANOT Christian, LANG Jean-Marc, and DUBOST Bruno .  
*"An approach to the structure of quasicrystals: a single crystal X-ray and neutron diffraction study of the  $R\text{-Al}_5\text{CuLi}_3$  phase."*  
 Physical B 153, (1988) 136-142.
- 2.- ASKELAND Donald R.  
The Science and Engineering of Materials.  
 Publishers: PWS Engineering, Boston, Massachusetts 1985.
- 3.- BAGLEY B. G.  
*"A Dense Packing of Hard Spheres with Five-fold Symmetry"*  
 Nature Vol. 208, pp. 674-675, November 13, 1965.
- 4.- BANCEL Peter A. and HEINEY Paul A.  
*"Icosahedral aluminium-transition-metal alloys"*  
 Physical review B, Volume 33, Number 12, 15 June 1986.
- 5.- BENDERSKY L.  
*"Quasicrystal whit One-Dimensional translational symmetry and a tenfold rotation axis"*  
 Physical Review Letters Volume 55, Number 14, 30 september 1985.
- 6.- BENDERSKY L.A., BIANCANIELLO F. S., and SCHAEFER R. J.  
*"Amorphous phase formation in  $\text{Al}_{70}\text{Si}_{17}\text{Fe}_{13}$  alloy"*  
 J. Mater Res. Vol. 2, No 4, Jul/Aug 1987.
- 7.- BENDERSKY L., SCHAEFER R. J., BIANCANIELLO F. S., BOETTINGER W. J., KAUFMAN M. J. and SHECHTMAN D. .  
*"Icosahedral Al-Mn and related phases: resemblance in structure"*  
 Scripta Metallurgica Vol. 19, pp. 909-914, 1985.
- 8.- BROPHY Jere H., ROSE Robert M. and WULFF John.  
Propiedades termodinamicas.  
 Colección: Ciencia de los materiales Vol. II. 1984
- 9.- CABRERA E., CAMARILLO E. y RIVEROS H. G.  
*"Flujo Radiante de Calor en el Diseño de Hornos"*  
 Memorias, III Simposio de Instrumentacion UNAM 1984
- 10.- CARDUNER Keith R., SUITS B. H., DIVERDI J. A., MURPHY Michael D. and WHITE David .  
*"A nuclear magnetic resonance study of Al-Mn quasicrystals and related materials"*.  
 J. Mater. Res. Vol. 2, No. 4, Jul/Aug 1987.
- 11.- CASPER D. L. D.  
*"Structure of Bushy Stunt Virus".*  
 Nature vol 177, pp. 475-476, March 10, 1956.

- 12.- CORNIER-QUIQUANDON M., GRATIAS D. and KATZ A.  
 "A Tentative Methodology for Structure Determination in Quasicrystals"  
Methods of Structural Analysis of Modulated Structures and Quasicrystals.  
 J. M. Pérez-Mato, F. J. Zuñiga, G Madariaga. Lakeitio. (Spain), 29  
 April-4 may 1991. 313-332.
- 13.- CRICK F. H. C., WATSON J. D.  
 "Structure of small viruses".  
 Nature vol 177, pp. 473-475, March 10, 1956.
- 14.- CHALMERS BRUCE..  
Metalurgia Fisica.  
 Ed. Aguilar 1968.
- 15.- CHATTOPAPHYAY K. and MUKHOPAHAYAY N. K.  
 "On the origin of doped microstructure in rapidly solidified alloys;  
 the case of Al-10% Mn Quasicrystalline system"  
 Journal of Crystal Growth 106, (1990) pp. 387-392.
- 16.- DUBOIS J. M., DE BOISSIEU M., PIANELLI A., PANNETIER J., and JANOT Chr.  
 "Transformation of amorphous Al-Cu-V alloys into a new icosahedral  
 phase"  
 Scripta Metallurgica Vol. 23, pp. 1069-1070, 1989.
- 17.- DUBOST B., LANG J. M., TANAKA M., SAINFORT P. and AUDIER M.  
 "Large AlCuLi single quasicrystals with triacontahedral solidification  
 morphology"  
 Nature Vol. 324, November 1986.
- 18.- EBALARD S. and SPAEPEN F.  
 "The body-centered-cubic-type icosahedral reciprocal lattice of the  
 Al-Cu-Co quasi-periodic crystal"  
 J. Mater. Res., Vol. 4, No.1, Jan/feb 1989.
- 19.- EYER A, NITSCHKE R. and ZIMMERMANN H.  
 "A double-ellipsoid mirror furnace for zone crystallization experiments  
 in spacelab"  
 Journal of Crystal Growth, Volume 47, (1979), pp. 219-229.
- 20.- FORREST I. BOLEY  
Plasmas en el laboratorio y en el cosmos.  
 Ed. Van Nostrand Momentum Vol. 11, 1968.
- 21.- FUNG K. K., YANG C. Y., ZHOU Y. Q., ZHAO J. G., ZHAN W. S., and SHEN B.  
 "Icosahedrally related decagonal quasicrystal in rapidly cooled  
 Al-14-at. %-Fe Alloy"  
 Physical Review Letters Volume 56, Number 19, 12 May 1986.
- 22.- GAYLE Frank W.  
 "Free-surface solidification habit and point group symmetry of a  
 faceted, icosahedral Al-Li-Cu phase"  
 J. Mater. Res. Vol. 2, No 1, Jan/feb 1987.

- 23.- GRUSHKO Benjamin and STAFFORD Gery R.  
 "Formation of the Al-Mn icosahedral phase by electrodeposition"  
 Scripta Metallurgica Vol. 23, pp. 1043-1048, 1989.
- 24.- Handbook of Chemistry and Physics.  
 63 Edition, 1982-1983
- 25.- Handbook of Engineering Materials.  
 Miner and Seastone; first edition 1955, John Wiley p.p. 2-204.
- 26.- Hansen  
 "Constitution of binary alloys"  
 series: Metallurgy and metallurgical engineering. 1958 McGraw-Hill
- 27.- He L. X., Wu Y. K., and Kuo K. H.  
 "Stable Al-Cu-Co decagonal quasicrystals with decaprismatic  
 solidification morphology"  
 Philosophical Magazine Letters, 1990, Vol. 61, No. 1, 15-19.
- 28.- He L. X., Wu Y. K. and Kuo K. H.  
 "Decagonal quasicrystals with different periodicities along the tenfold  
 axis in rapidly solidified  $Al_{65}Co_{20}M_{15}$  ( M=Mn, Fe, Co or Ni )"  
 Journal of Materials Science Letters 7, (1988), pp. 1284-1286.
- 29.- HECHT Eugene  
Fisica en perspectiva.  
 Addison-Wesley Iberoamericana, 1987, p.p. 566.
- 30.- Hechet-Zajak  
Optica.  
 Addison Wesley, 1986.
- 31.- HOLMAN J.P.  
Heat Transfer.  
 Fifth edition, International Student Edition 1981.
- 32.- HU Hailin  
 "Flujo de Calor en el Crecimiento de Silicio"  
 Tesis de Maestría, UNAM 1985.
- 33.- ISHIMASA T., FUKANO Y. and TSUCHIMORI M.  
 "Quasicrystal structure in Al-Cu-Fe annealed alloy"  
 Philosophical Magazine Letters. 1988, Vol. 58. No. 3. pp. 157-165.
- 34.- Janot. C.  
 "The structure of quasicrystals on introduction"  
Methods of Structural Analysis of Modulated Structures and  
 Quasicrystals.  
 J. M. Pérez-Mato, F. J. Zúñiga, G Madariaga.  
 Lakeltio. (Spain), 29 April-4 may 1991. 20-43.
- 35.- JASTRZEBSKI ZBIGNIEW D.  
The Nature And Properties of Engineering materials.  
 John Wiley & Sons, 1977. Second Edition (SI Version)

- 36.- KIM D. H., and CANTOR B.  
 "Growth morphology of the icosahedral phase in rapidly solidified Al-5at %Mn"  
 Scripta Metallurgica Vol. 23, pp. 1859-1864, 1989.
- 37.- KIMURA Kaoru, HASHIMOTO Tatsuo, SUZUKI Kunio, NAGAYAMA Katsuhisa, INO Hiromitsu and TAKEUCHI Shin .  
 "Structure and Stability of quasicrystalline Al.Mn Alloys"  
 Journal of the Physical Society of Japan Vol. 55, No 2, February, 1986,  
 pp. 534-543.
- 38.- KITTEL C.  
Introducción a la física del estado sólido.  
 Edit. Reverte. (segunda edición, versión en español) Cap 1.
- 39.- KNIGHT Charles A.  
Cristalización de líquidos sobreenfriados.  
 Ed. Van Nostrand Momentum Vol. 14, 1969.
- 40.- KORTAN A. R., THIEL F. A., CHEN H. S., TSAI A. P., INOUE A., and MASUMOTO T.  
 "Stable tenfold faceted single-grain decagonal quasicrystals of  $Al_{65}Cu_{15}Co_{20}$ "  
 Physical Review B Volume 40, number 13, 1 November 1989.
- 41.- Kuo, K, H.  
 "Electron diffraction and microscopy of quasicrystals"  
Methods of Structural Analysis of Modulated Structures and Quasicrystals.  
 J. M. Pérez-Mato, F. J. Zuñiga, G Madariaga.  
 Lakeitio. (Spain), 29 April-4 may 1991. 237-246.
- 42.- LARA J. A, RIVEROS H. G., REYES-GASGA J. and YACAMAN M. J.  
 "Growth of long quasicrystals in an Al-Cu-Co-Si alloy"  
 Journal of Crystal Growth, Volume 109, (1991), pp. 137-141.
- 43.- Li X. Z. and KUO K. H.  
 "Decagonal quasicrystals with different periodicities along the tenfold axis in rapidly solidified Al-Ni alloys"  
 Philosophical Magazine Letters 1988. Vol. 58, No. 3, pp. 167-171.
- 44.- MA Lina, WANG Rong and KUO K. H.  
 "Decagonal Quasicrystals and related crystalline phases in rapidly solidified Al-Ir, Al-Pd and Al-Pt"  
 Scripta Metallurgica Vol. 22. pp. 1791-1796, 1988
- 45.- MATSUI T., MORII K. and NAKAYAMA Y.  
 "Microquasicrystalline phase formation by solid-state reactions in Al/Mn multilayers ion-plated on Si"  
 Scripta Metallurgica Vol. 23, pp. 845-850, 1989.
- 46.- MAYER J., CSANADY A., and URBAN K.  
 "Determination of the angle between the quasicrystal zone axes of the decagonal phase in Al-Mn alloys"  
 J. Mater. Res., Vol. 5, No. 1, Jan 1990.

- 47.- MILMAN Gregory  
 "Pentagonal Aggregation of Virus Particles"  
 Science, Vol. 152, pp. 1381-1383, 1966.
- 48.- NECATI ÖZİŞİK M.  
Transferencia de Calor.  
 Edit. McGraw Hill 1980
- 49.- NELSON David R.  
 "Quasicrystals"  
 Sci. Am. 225, (2), 42 (1986).
- 50.- NELSON David R. and HALPERIN Bertrand I.  
 "Pentagonal and Icosahedral Order in Rapidly Cooled Metals"  
 Science, Volume 229, Number 4710, pp. 233-238, 19 July 1985.
- 51.- NELSON D, R. and SPAEPEN Frans.  
 "Polytetrahedral order in condensed matter"  
 Solid state physics, Advances in Research and applications, Vol. 42.  
 Academic Press. 1989.
- 52.- ORIEL  
 "Light sources monochromators detection systems"  
 Vol II
- 53.- OGBURN F., PARETZKIN B. and PEISER H. S.  
 "Pseudopentagonal twins in electrodeposited copper dendrites"  
 Act. Cryst. (1964) Vol 17, pp. 774-775
- 54.- PENISSON J. M. and RENO A.  
 "Structure of an Icosahedral Palladium Particle"  
 Journal of Crystal Growth 102, (1990), pp. 585-591.
- 55.- REYES-GASGA J., LARA A., RIVEROS H. and YACAMÁN M. JOSÉ.  
 "Characterization of the decagonal quasi-crystalline phase of the  
 $Al_{62}Co_{20}Cu_{15}Si_3$  alloy by TEM"  
 Materials Science and Engineering A 150 (1992) 87-89
- 56.- REYES-GASGA J., LARA A., RIVEROS H. and YACAMÁN M. JOSÉ.  
 "Characterization of decaprisms of  $Al_{62}Co_{20}Cu_{15}Si_3$  alloy."  
Methods of Structural Analysis of Modulated Structures and  
 Quasicrystals.  
 J. M. Pérez-Mato, F. J. Zuñiga, G Madariaga.  
 Lakeitio. (Spain), 29 April-4 may 1991. 593-599.
- 57.- RIVEROS H. G., CORY W. K., TOCA R. and CAMARILLO G. E.  
 "An Ellipsoidal mirror furnace for Czochralski growth"  
 Journal of Crystal Growth, Vol. 49, pp 85, 1980.

- 58.- SANDER VAN SMAALEN  
 "Polyhedron models for superspace atoms of quasicrystals"  
Methods of Structural Analysis of Modulated Structures and Quasicrystals.  
 J. M. Pérez-Mato, F. J. Zuñiga, G Madariaga.  
 Lakettio. (Spain), 29 April-4 may 1991. 107-115.
- 59.- SASTRY G. V. S. and SURYANARAYANA C.  
 "A comparison of the decagonal phase in rapidly solidified Al-Mn and Al-Pd alloys"  
 Scripta Metallurgica Vol. 20. pp. 1359-1360, 1988
- 60.- SCHAFFER R. J., BIANCANIELLO F. S., and CAHN J. W.  
 "Formation and stability range of the G phase in the Al-Mn system"  
 Scripta Metallurgica Vol. 20, pp. 1439-1444, 1986.
- 61.- SHECHTMAN D. and BLECH, GRATIAS D. and CAHN J. W.  
 "Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry"  
 Physical Review Letters. Volume 53, Number 20, pp 1951-1953, 1984.
- 62.- SIMON Ivan  
Radiacion Infrarroja.  
 Ed. Van Nostrand Momentum Vol. 12, 1968.
- 63.-SLINEY David and WOLBARSH Myron  
 "Safety with Lasers and other optical Sources"  
 Edit Plenum Press, New York, 1988
- 64.- STEINHARDT Paul J..  
 "Icosahedral Solid: A New Phase Of Mater?"  
 Science, Vol. 238. pp. 1242. 1987.
- 65.- STEINHARDT Paul J., OSTLUND Stellan.  
The Physics of Quasicrystals.  
 Edit. por World Scientific 1987.
- 66.- SUGAWARA T., EDAWAWA K., ODA K., SEKI F., ITO K., INO H.,  
 KIMURA K. and TAKEUCHI S.  
 "Crystallographic texture of melt-spun Al-Mn based and Al-Li-Cu icosahedral quasicrystals"  
 Scripta Metallurgica Vol. 23. pp. 711-716, 1989.
- 67.- SURYANARAYANA C. and (Ms.) MENON Jyothi.  
 "An electron microscopic study of the decagonal phase in a melt-spun Al-26 wt.% Co alloy"  
 Scripta Metallurgica Vol. 21, pp. 459-460, 1987.
- 68.- SWALIN Richard A.  
Thermodynamic of Solids  
 Edit Wiley-Interscience 1972

- 69.- SWAMY V.T., RANGANATHIAN S., and CHATTOPADHYAY  
 "Rapidly solidified Al-Cr alloys: crystalline and quasicrystalline phases"  
 J. Mater. Res. Vol. 4, No. 3 May/June 1989
- 70.- TIANYI Cheng and SHOUHUA Zhang  
 "Morphology and stability of a solid-liquid interface during solidification of an icosahedral quasicrystal in Al-Mn binary alloys"  
 Physica B 153, (1988), pp. 209-214.
- 71.- WANG N., CHEN H., and KUO K. H.  
 "Two-Dimensional Quasicrystal with Eightfold Rotational Symmetry"  
 Physical Review Letters, Volume 59, Number 9, 31 August 1987.
- 72.- WENTORF, R. H.  
The Art and Science of Growing Crystals.  
 Edited por Gilman J.J., 192 (Wiley, New York, 1963)
- 73.- YAMANE H., KIMURA K., SHIBUYA T. and TAKEUCHI  
 "Production of Al-based ternary and quaternary icosahedral phases"  
 Materials Science Forum Vol. 22-24, (1987), pp. 539-554.
- 74.- Yu-ZHANG K. and YU N.  
 "Mechanical properties of Al-Mn alloys containing the icosahedral phase"  
 Scripta Metallurgica Vol. 23, pp. 1123-1128, 1989.
- 75.- ZEMANSKY Mark W.  
Temperaturas muy bajas y muy altas.  
 Ed. Van Nostrand Momentum Vol. 6, 1968.
- 76.- ZHANG Z. and Li N. C.  
 "Orientation relationship between the icosahedral quasicrystalline and the B2-based crystalline phases in  $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$  alloys"  
 Scripta Metallurgica Vol. 24, pp. 1329-1334, 1990.
- 77.- ZHANG Z. and URBAN K.  
 "Quasicrystalline phases in Al-Cu-Co alloy"  
 Scripta Metallurgica Vol. 23, pp. 767-772. 1989.
- 78.- ZHANG Z. and URBAN K.  
 "Dislocations and planar faults in decagonal Al-Cu-Co alloy"  
 Scripta Metallurgica Vol. 23, pp. 1663-1668, 1989.
- 79.- ZHANG H., WANG D. H., KUO K. H.  
 "Icosahedral and decagonal quasicrystals crystalline phases, and multiple twins in rapidly solidified  $Al_{13}Cr_4Si_4$ "  
 Journal of Materials Science 24, (1989), pp. 2981-2986.
- 80.- ZHENHUA Chen, YUN Wang, DUASAN Zhou, and XIANGYANG Jian.  
 "Preparation and consolidation of Al-Based alloy quasicrystalline powders"  
 Scripta Metallurgica et Materialia Vol. 24, pp. 599-604, 1990.

81.- ZHOU W. L., Li X. Z. and KUO K. H.

*"A new hexagonal metastable phase coexisting with the dodecagonal quasicrystal in Al-Cr-Ni and Al-Mn-Ni alloys"*

*Scripta Metallurgica* Vol. 23, pp. 1571-1574, 1989.