

CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y  
EDUCACION SUPERIOR DE ENSENADA

ESTUDIO DE LAS FASES CUASICRISTALINAS  
EN LA ALEACION  $Al_{86}Mo_{14}$

TESIS  
DOCTOR EN CIENCIAS

José Reyes Gasga

RESUMEN de la tesis de JOSE REYES GASGA presentada como requisito parcial para la obtención del grado de DOCTOR EN CIENCIAS en FISICA APLICADA con opción en FISICA DE MATERIALES. Ensenada, Baja California Norte, México, Enero de 1988.

"ESTUDIO DE LAS FASES CUASICRISTALINAS EN LA ALEACION

Al Mn "  
86 14

Resumen aprobado:

*Ramiro Pérez Campos.*

Dr. Ramiro Pérez Campos  
Director de Tesis

El descubrimiento de la fase icosaedral provocó un profundo cambio en los conceptos de la física del estado sólido ya que mostró orden orientacional a largo alcance pero no orden traslacional. A los materiales que presentan estas propiedades se les dió el nombre de cuasicristales. Inmediatamente se reportaron nuevas fases cuasicristalinas que aparecen en la transición cuasicristal-cristal: la fase T y la fase T".

En este trabajo de tesis hemos estudiado una nueva fase cuasicristalina en la aleación Al Mn que presenta 86 14 características similares a la fase T pero que muestra en la dirección de simetría pseudo-cinco un arreglo elíptico de diez puntos.

La muestra fué preparada, primero fusionando 86 at. % de Al y 14 at. % Mn y después vaciando el líquido metálico de cobre que se enfrió previamente a la temperatura del nitrógeno líquido. Para su análisis químico y observación se usó un microscopio analítico JEOL-100CX.

La nueva fase, que llamamos "N", se encontró en coexistencia la fase T. En la dirección de simetría pseudo-cinco, mientras la fase T muestra un patrón de difracción con simetría cinco, la fase N muestra un patrón de difracción elíptico de diez puntos. En la dirección de simetría tres, la fase N muestra un patrón de difracción más denso en puntos pero muy semejante al patrón de difracción de la fase T en esta dirección.

Al hacer el microanálisis de las fases T y N, encontramos que su composición en manganeso es de aproximadamente 20 at. % para ambas fases lo cual corresponde a la fase  $\text{Al Mn}_4$ . Los granos cuasicristalinos se encuentran sumergidos en una matriz cuya composición es de 90 at. % Al y 10 at. % Mn.

Por lo tanto, si la fase T es una fase de transición entre la fase icosaedral y la fase cristalina, la fase N es una de las fases de transición entre la fase T y la fase cristalina. Así, como la fase N, un número infinito de fases son esperadas ya que la transición entre la fase icosaedral y la fase cristalina se da en forma continua y el tipo de fase cuasicristalina que se obtenga depende de la velocidad de solidificación usada para obtener la aleación.

CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA  
Y DE EDUCACION SUPERIOR  
DE ENSENADA

DIVISION DE FISICA APLICADA

ESTUDIO DE LAS FASES CUASICRISTALINAS

EN LA ALEACION    Al    Mn  
                          86    14

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos  
necesarios para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

presenta:

JOSE REYES GASGA

Ensenada, B. C. N. , Enero de 1988.

TESIS APROBADA PARA SU DEFENSA POR:

*Ramiro Pérez Campos*

Dr. Ramiro Pérez Campos, Director del Comité

*Miguel José Yacamán*

Dr. Miguel José Yacamán, Miembro del Comité

*David Romeu Casajuana*

Dr. David Romeu Casajuana, Miembro del Comité

*Cecilio Javier Rebollar Bustamante*

Dr. Cecilio Javier Rebollar Bustamante, Miembro del Comité

*Alfredo Gómez Rodríguez*

Dr. Alfredo Gómez Rodríguez, Miembro del Comité

*Manuel Yamada Shinoda*

M.C. Manuel Yamada Shinoda, Jefe del Departamento de Optica

*Martín Luis Celaya Barragán*

Dr. Martín Luis Celaya Barragán, Director de la División Física Aplicada

*C. Nava B.*

M.C. Cuauhtémoc Nava Button, Director Académico

Tesis presentada en Enero 29, 1988

DEDICATORIAS

A mi hijo: JOSE EDMUNDO REYES MARTINEZ

A mi esposa: ARACELI MARTINEZ HERNANDEZ

A mis padres: RUFINO REYES PEREZ y  
MICAELA GASGA AVILA

A mis hermanos: ROSA MARIA  
HERIBERTO  
RUFINO  
FELIPE  
IRENE y  
ROMAN

A mis sobrinos: JUANITA IVONNE, NELI GRACIELITA  
ALIX DANIELITA  
MANUEL ALEJANDRITO  
y los que esten por nacer

A TODOS MIS FAMILIARES Y AMIGOS.

## AGRADECIMIENTOS

Durante el lapso de tiempo que usé para hacer esta tesis me he beneficiado de mis contactos con un gran número de personas. Son tantas que me es prácticamente imposible manifestar mi gratitud a todas y cada una de ellas. Sin embargo, deseo mencionar explícitamente mi gratitud a aquellas personas con las que estoy particularmente obligado:

- Dr. MIGUEL JOSE YACAMAN
- Dr. RAMIRO PEREZ CAMPOS
- Dr. DAVID ROMEU CASAJUANA
- Dr. ALFREDO GOMEZ RODRIGUEZ
- Dr. JOSE GUADALUPE PEREZ RAMIREZ
- Dr. CECILIO JAVIER REBOLLAR
- Dr. LEONEL COTA ARAIZA
- Dr. RAUL HERRERA BECERRA

cuyos comentarios a este trabajo de tesis fueron de vital importancia. También quiero agradecer a las personas que, en forma desinteresada, me ayudaron en la parte técnica de este trabajo:

- Ing. JOSE LUIS ALBARRAN
- Fis. ROBERTO HERNANDEZ REYES
- Fis. LORENZO JUAREZ PALAFOX
- Ing. SAMUEL TEHUACANERO
- Sr. FRANCISCO RUIZ MEDINA
- Sr. LUIS RENDON VAZQUEZ
- Sr. JOSE ANTONIO RAMIREZ PARRALEZ

### AGRADECIMIENTOS (continuación)

Quiero hacer extensivo mi agradecimiento a mis demás compañeros que con su jovial amistad, al igual que las personas antes mencionadas, hicieron de este lapso de tiempo algo muy grato de recordar:

-JOSE MANUEL ALVAREZ TOSTADO

-MARDONIO SANCHEZ ZAMORA

-ALBERTO FUENTES MAYA

-JOSE GUADALUPE VIVEROS TALAVERA

-ALBERTO TLACUILO FRAGOSO

-ARTURO ZENTELLA DEHESA

Y, finalmente, de igual forma quiero agradecer al Instituto de Física de la U.N.A.M. y al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada por darme la libertad de pensar y la oportunidad de superarme.

"Como poeta y matemático, razonaba bien; pero como matemático exclusivamente no estaba razonando en absoluto y, por lo tanto, quedaria siempre a merced de mi tutor."

EDGAR ALLAN FOE

"The purloined letter"

(La carta robada)

## CONTENIDO

|                                                                               | pagina |
|-------------------------------------------------------------------------------|--------|
| I. INTRODUCCION.                                                              | 1      |
| I.1. Metalurgia de las fases cuasicristalinas.                                | 4      |
| I.1.1. El sistema Al-Mn.                                                      | 5      |
| I.1.2. Sistemas binarios basados en aluminio.                                 | 6      |
| I.1.3. Sistemas ternarios basados en aluminio.                                | 7      |
| I.1.4. Otras aleaciones.                                                      | 7      |
| I.2. Modelos teóricos de las fases cuasicristalinas.                          | 8      |
| I.2.1. La división aurea y la secuencia de Fibonacci.                         | 9      |
| I.2.2. El azulejo de Penrose.                                                 | 12     |
| I.2.3. El modelo de la proyección.                                            | 16     |
| I.2.4. El modelo de la función de onda estructural.                           | 20     |
| I.2.5. El modelo de la dualidad generalizada.                                 | 21     |
| I.2.6. El modelo cuasicristalino basado en mecanismos físicos de crecimiento. | 24     |
| I.3. Los patrones de difracción de las fases cuasicristalinas.                | 26     |
| I.3.1. La fase icosaedral.                                                    | 26     |
| I.3.2. La fase T (o fase decagonal).                                          | 30     |
| I.4. Objetivo de este trabajo.                                                | 33     |
| II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.                                               | 35     |
| II.1 Obtención de la aleación.                                                | 35     |
| II.2. La preparación de la muestra.                                           | 36     |
| II.3. Observación con el microscopio electrónico.                             | 37     |

## CONTENIDO (continuación)

|                    | pagina |
|--------------------|--------|
| III. RESULTADOS.   | 41     |
| IV. DISCUSION      | 51     |
| V. CONCLUSIONES.   | 57     |
| Apéndice I.        | 58     |
| Apéndice II.       | 64     |
| LITERATURA CITADA. | 82     |

## LISTA DE FIGURAS

| Figura |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | pagina |
|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 1.     | Patrón de difracción electrónica de la fase icosaedral en la dirección de simetría "prohibida" de orden cinco. Se pueden apreciar diferentes pentágonos. (Tomada de Shechtman et. al., 1984).                                                                                                                                                                                                                                                                              | 3      |
| 2.     | Estructura cristalina del compuesto $WAl_{12}$ . Obsérvese que presenta icosaedros que al apilarse forman una estructura cristalina (Tomada de Adam et. al., 1954).                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 4      |
| 3.     | Construcción de un pentágono. Todas sus diagonales son proporcionales a la división aurea.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 10     |
| 4.     | Los doce vértices del icosaedro (a) se pueden representar por medio de los doce vértices de tres rectángulos aureos que están perpendiculares entre sí (b).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 11     |
| 5.     | Los rombos unidad del azulejo de Penrose tienen lados iguales. El rombo (a) tiene ángulos internos de 72 y 108 grados mientras que el rombo (b) de 36 y 144 grados.                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 13     |
| 6.     | El azulejo de Penrose construido con los rombos de la figura 5. Se pueden apreciar varios decágonos. (Tomada Nelson, 1986).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 14     |
| 7.     | Orden cinco de largo alcance en el azulejo de Penrose. Se observan varios decágonos con la misma orientación (a), lo que demuestra la simetría orientacional de largo alcance. Si coloreamos todos los rombos que tienen sus lados paralelos a una dirección dada se obtienen una serie de "líneas" (b-f) que se intersectan en ángulos múltiplos de 72 grados. Esto muestra la simetría traslacional de largo alcance obtenida en este azulejo. (Tomada de Nelson, 1986). | 15     |

# LISTA DE FIGURAS (continuación)

| Figura |                                                                                                                                                                                                                                       | pagina |
|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 8.     | Las dos celdas romboedrales unitarias usadas para construir el empaquetamiento tridimensional con simetría icosaedral. Sus lados, al igual que la razón del volumen del "gordo" con respecto al del "flaco", miden la división aurea. | 17     |
| 9.     | Proyección de una red recíproca bidimensional sobre una dimensión. Las intensidades están representadas por los diámetros de los círculos y las líneas punteadas representan la resolución experimental.                              | 18     |
| 10.    | Secciones del azulejo de Penrose mostrando los ejes de simetría (a) 5; (b) 3; y (c) 2. (Tomada de Katz et. al. 1986).                                                                                                                 | 18     |
| 11.    | Transformada de Fourier del azulejo de Penrose en los ejes de simetría (a) 5; (b) 3; y (c) 2. (Tomada de Katz et. al., 1986).                                                                                                         | 19     |
| 12.    | Azulejo generado usando una red-7 por medio de un conjunto de siete vectores arbitrarios mostrados arriba a la derecha. (Tomada de Levine et. al. 1986).                                                                              | 22     |
| 13.    | La cuasired de Ammann. Se construye con los rombos de Penrose que se han decorado con segmentos de líneas como se muestran (Tomada de Levine et. al., 1986).                                                                          | 23     |
| 14.    | Cúmulo de 457 átomos obtenido por mecanismos físicos de crecimiento. (Tomada de Romeu, 1987).                                                                                                                                         | 25     |
| 15.    | Patrones de difracción de área selecta obtenidos en la fase icosaedral. (Tomada de Shechtman et. al. 1984).                                                                                                                           | 27     |
| 16.    | Proyección estereográfica del grupo icosaedral m35.                                                                                                                                                                                   | 28     |

# LISTA DE FIGURAS (continuación)

| Figura |                                                                                                                                                                                                              | pagina |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 17.    | Vectores fundamentales para la caracterización de la estructura icosaedral.                                                                                                                                  | 30     |
| 18.    | Patrones de difracción esquemáticos para los ejes de simetría (a) 2; (b) 3; y (c) 5. Las letras etiquetan los puntos correspondientes a la tabla 1. (Tomada de Bancel et. al.1985).                          | 32     |
| 19.    | Patrones de difracción de área selecta obtenidos en la fase T (también conocida como decagonal). (Tomada de Bendersky, 1985).                                                                                | 33     |
| 20.    | Patrones de difracción de área selecta en las direcciones pseudo-cinco (a) y pseudo-tres (b). Observese que los puntos más intensos reproducen los patrones de la figura 15 pero muestran un rayado intenso. | 34     |
| 21.    | Imagen de microscopia electrónica de barrido donde se muestra la morfología de la aleación Al86Mn14 obtenida mediante el proceso experimental desarrollado en esta tesis.                                    | 41     |
| 22.    | Imagen de alta resolución que muestra la coexistencia de la fase T (región A) y la fase N (región B). Esta imagen fué obtenida a lo largo del eje de simetría tres.                                          | 42     |
| 23.    | Patrón de difracción elíptico decagonal obtenido en la fase N.                                                                                                                                               | 43     |
| 24.    | Diagrama esquemático de los patrones de difracción de área selecta obtenidos en la fase N. Los ángulos entre cada "eje de zona" son similares a los obtenidos para la fase T en Thangaraj, 1987.             | 45     |
| 25.    | Patrón de difracción de la fase intermetálica Al4Mn (a) que muestra la modulación de los puntos intensos igual a la mostrada para la simetría tres de la fase icosaedral; en (b) se muestra                  |        |

# LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura

pagina

- el mismo patrón de difracción inclinado unas décimas de grado del eje de alta simetría obteniéndose un arreglo de puntos alrededor de los puntos centrales. 47
26. (a) patrón de difracción R y (b) patrón de difracción T de la fase N (fig. 24). En ambos patrones de difracción sus puntos más intensos reproducen patrones de difracción similares a los obtenidos para la fase T (fig. 19). 48
27. Imagen de campo oscuro de una grano de la fase N la cual muestra un gran número de defectos planares. 49
28. Imagen de alta resolución de un grano de la fase N tomada en el plano perpendicular al eje de simetría tres (cuyo patrón de difracción se muestra en la figura 25). (a) y (b) muestran dos porciones de la imagen que han sido procesadas para incrementar el contraste. 50
29. Diagrama de fase en equilibrio del sistema Al-Mn. (Tomado de Elliot, 1956). 52
30. Imagen de alta resolución de la fase N tomada a lo largo del "eje P" (fig. 24) que muestra una alta concentración de defectos planares. La imagen fue procesada para incrementar su contraste. 56

## LISTA DE TABLAS

TABLA

página

- I. Parámetros de la fase icosaedral medidos por rayos x. (Tomada de Bancel et. al., 1985).

31

- II. Excentricidades obtenidas de diez diferentes granos de las fases cuasicristalinas, incluyendo los reportados recientemente en la literatura(+Chattopadhyay et. al., 1985; ++Urban et. al. 1986; +++ Bendersky, 1986).

46

## I. INTRODUCCION

Desde los primeros experimentos de difracción de rayos x realizados por von Laue en 1912 todos los cristales mostraron patrones de difracción los cuales se les añadieron a su conjunto de propiedades inherentes: la simetría traslacional y el orden a largo alcance de una celda elemental, la cual es definida por la localización espacial de los átomos del cristal. La simetría traslacional se puede entender si pensamos en un plano que se debe tapizar de forma periódica con mosaicos, de la misma medida y forma, y sin dejar huecos. Este último requerimiento resulta ser muy severo desde el punto de vista geométrico ya que sólo podemos usar figuras cuadradas, triangulares y hexagonales, pero es imposible con círculos y pentágonos. En tres dimensiones, no podemos utilizar celdas esféricas ni icosaedrales, aunque sobre distancias cortas el empaquetamiento icosaedral es muy eficiente como se observa en los líquidos sobre-enfriados (Frank et. al., 1958, 1959). Por lo tanto, el cristal que genera puntos de difracción fué supuesto como periódico. La contraparte de fase cristalina es la fase amorfa cuyos átomos no presentan simetría traslacional ni orden a largo alcance pero sí orden a corto alcance (Frank et. al., 1958, 1959). El patrón de difracción de esta fase sólo presenta un halo brillante alrededor del haz central.

La pregunta es, entonces, como es el tipo de estructura que

presentaría una fase intermedia entre la fase cristalina y la fase amorfa, si es que existe. Ya que la fase cristalina presenta un orden periódico a largo alcance y la fase amorfa un orden aperiódico, un orden intermedio entre estos se le llama aperiódico o cuasiperiódico y a la fase que lo presente se le llama cuasicristalina. Recordemos que desde el punto de vista de las matemáticas de la difracción no sólo las funciones periódicas generan puntos de difracción, sino también las funciones cuasiperiódicas.

En noviembre de 1984 apareció la evidencia experimental de una aleación cuya estructura violaba las reglas de la simetría traslacional de los cristales (Shechtman et. al., 1984). Se observó que la aleación  $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$  presentaba orden orientacional de largo alcance pero con simetría icosaedral (fig. 1). Este descubrimiento abrió una nueva era en la cristalografía y la ciencia del estado sólido.

Debemos hacer notar que anteriormente ya se conocían varias estructuras que mostraban al icosaedro en su arreglo atómico (por ejemplo, en varios tipos de virus (Klug et. al., 1957) y en compuestos intermetálicos como el  $\text{WAl}_2$  (Brown, 1957) pero que al apilarlos no producen estructuras con simetrías prohibidas cristalográficamente (fig. 2). El gran asombro que causó la fase icosaedral se debió a que mostró la simetría icosaedral a largo alcance, mostrando un tipo de orden entre las fases amorfa y cristalina.



Figura 1. Patrón de difracción electrónica de la fase icosaedral en la dirección de simetría "prohibida" de orden cinco. Se pueden apreciar diferentes pentágonos. (Tomada de Shechtman et. al., 1984).

En 1985 se reportan dos nuevas fases con estructuras cuasiperiódicas: la fase T (o decagonal) (Bendersky, 1985) y la fase T' (Bendersky et. al., 1985). Estas fases se obtienen cuando la velocidad del frente de solidificación es más pequeña (50 cm/seg) que la necesaria para obtener la fase icosaedral (200 cm/seg). La fase T tiene periodicidad unidimensional a lo largo del eje de simetría diez y cuasiperiódicidad en las otras dos direcciones. La estructura de la fase T está muy relacionada con la estructura de la fase icosaedral ya que algunos patrones de difracción de ambas fases muestran fuertes similitudes (figs. 15 y 19). De hecho, la fase T crece epitaxialmente sobre la fase icosaedral

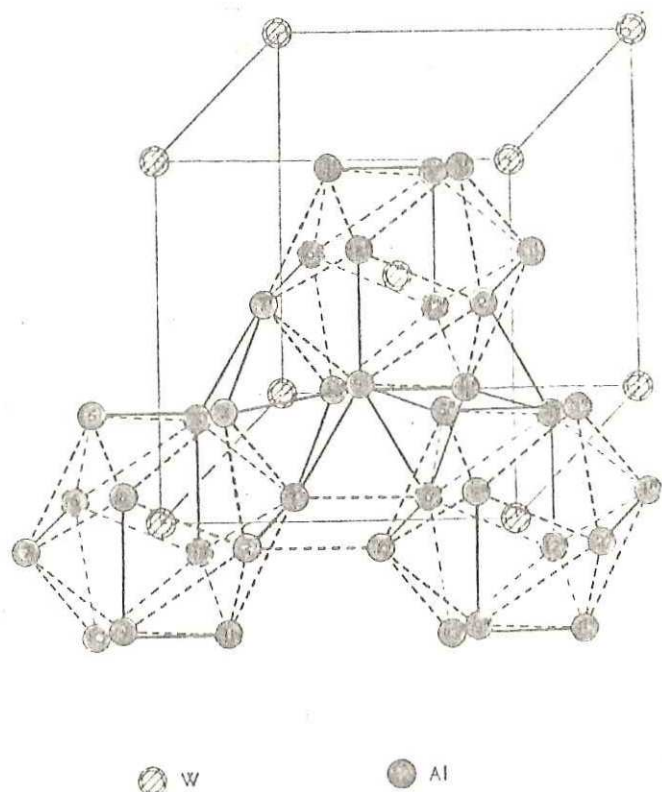


Figura 2. Estructura cristalina del compuesto  $WAl_{12}$ . Obsérvese que presenta icosaedros que al apilarse forman una estructura cristalina. (Tomada de Adam et. al., 1954).

(Schaefer et. al., 1986). Por otro lado, la fase  $T''$  está relacionada directamente con la fase intermetálica  $AlMn_4$ . Bendersky et. al, 1985, llaman fase  $T''$  a las áreas que muestran alta densidad de defectos estructurales en la fase  $AlMn_4$ . Debemos mencionar que hasta la fecha la estructura de la fase  $AlMn_4$  no se ha definido, pero se asegura que esta no presenta ejes de simetría cinco.

### I.1. METALURGIA DE LAS FASES CUASICRISTALINAS

La aleación que mostró originalmente la fase icosaedral fue

Al Mn y ahora existe una lista de diferentes aleaciones  
<sup>86 14</sup>  
 donde se han reportado las fases cuasicristalinas. El único sistema que se ha estudiado con detalle para comprender la metalurgia física de estas fases ha sido Al-Mn. Los sistemas reportados son:

#### I.1.1. El sistema Al-Mn.

Las fases icosaedrales y T muestran dos morfologías diferentes al ser observadas en el microscopio electrónico. La fase icosaedrales tiene forma dendrítica, tipo coral, mientras que la fase T aparece facetada con un contraste interno estriado. Ambas fases están sumergidas en una matriz que se supone que es de aluminio.

La forma dendrítica de la fase icosaedrales indica que su contenido de manganeso es más alto de lo que al principio se pensaba. Originalmente se le atribuyó la estequiometría de la fase Al Mn (Shechtman et. al., 1984) y últimamente se han  
<sup>6</sup>  
 obtenido varios resultados que muestran que la concentración de Mn es de aproximadamente 20 at.%, siendo más cercana a la estequiometría de la fase Al Mn (Kimura et. al., 1985; Bendersky et. al., 1986). La fase T muestra también la misma  
<sup>4</sup>  
 composición estequiométrica: Al Mn (Audier et. al., 1986; Guyot et. al., 1986).  
<sup>4</sup>

En la aleación de aluminio con 10 at.% Mn han reportado que la fase icosaedrales crece en una dirección preferencial,

específicamente a lo largo de la simetría tres, y que a concentraciones más altas de manganeso, la fase T crece paralelamente al eje de simetría diez (Bendersky et. al., 1985).

Con respecto a la estabilidad térmica de la fase icosaedral, Shechtman et. al., 1984, recocieron sus muestras durante 2.5 horas a una temperatura de 300 grados centígrados y una hora a 350 grados centígrados y reportaron que la fase icosaedral no se destruía, pero después de 6 horas a 350 grados centígrados se transformaba en una fase ortorrómbica ( $\text{Al Mn}_6$ ). El calor de transformación de la fase icosaedral se ha reportado cerca de 0.5 kcal/mol (Chen et. al., 1985; Kelton et. al., 1985), pero este valor fue obtenido para muestras que contienen alta cantidad de aluminio como matriz. Se ha observado experimentalmente que la fase T persiste a temperaturas altas (650 grados centígrados), teniendo un calor de transformación más bajo (0.05 kcal/mol) y que se transforma en la fase  $\text{Al Mn}_4$  (Schaefer, 1986).

#### I.1.2. Sistemas binarios basados en aluminio.

La obtención de la fase icosaedral en aleaciones rápidamente solidificadas de  $\text{Al Cr}_{86/14}$  y  $\text{Al Fe}_{86/14}$  fueron reportadas por Shechtman et. al., 1984, con un rango de composición aparentemente tan estrecho como en  $\text{Al Mn}_{86/14}$ . Bancel et.al., 1985-1986, reportaron la fase icosaedral en  $\text{Al Ru}_{79/21}$ ,  $\text{Al Re}_{78/22}$ ,  $\text{Al V}_{86/14}$ ,  $\text{Al Mo}_{92/8}$  y un patrón de difracción con

simetría cinco (posiblemente fase T) en Al Pd y Al Pt. Parthasarathy et. al., 1987, encontraron la fase icosaedral en Al-V. La fase T en el sistema Al-Fe ha sido reportada por Fung et. al. (17).

### I.1.3. Sistemas ternarios basados en aluminio.

Basados en la hipótesis de que la fase icosaedral puede estabilizarse al sustituir algunos átomos de aluminio por átomos más pequeños, 6 at.% de silicio fué incluido en una aleación de aluminio que contenía 20 at.% de manganeso (Robertson et. al., 1986). Se encontró que al solidificar rápidamente casi toda la muestra observada era en su mayor parte fase icosaedral con pequeñas islas de aluminio. Sin silicio la muestra era en su mayor parte fase T. La adición de germanio, en lugar de silicio, daba como resultado material con simetría decagonal (fase T). Estos investigadores encontraron también que la aleación  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{18}\text{Fe}_2$  es completamente fase T y la aleación  $\text{Al}_{74}\text{Mn}_{18}\text{Fe}_2\text{Si}_6$  es completamente fase icosaedral. Bancel et. al., 1986, reportaron fase icosaedral en  $\text{Al}_{79}\text{Mn}_{17}\text{Ru}_4$  y  $\text{Al}_{79}\text{Cr}_{17}\text{Ru}_4$ .

### I.1.4. Otras aleaciones.

Se han reportado, hasta ahora, fases cuasicristalinas en las aleaciones  $\text{Mg}_{32}\text{Al}_{49}\text{Zn}_{49}$  (Ramachandrarao et. al., 1985),  $\text{Ti}_{82}\text{Ni}_{18}$  (Zhang et. al., 1985),  $\text{FeTi}_2$  (Dong et. al., 1986),

Pd U Si (Poon et. al., 1987), AlCuMg (Sastry et. al.  
 60 20 20  
 1987), Al Cu Zn Mg (Mukhodadhyay et. al., 1986) y  
 44 5 15 36  
 Al Li Cu Zr (Cassada et. al., 1986; Ohashi et. al., 1986)  
 50 24 24 2  
 y se espera que existan más sistemas con esta simetría (Chen  
 et. al., 1987).

## I.2. MODELOS TEORICOS DE LAS FASES CUASICRISTALINAS.

A partir del descubrimiento de Shechtman et. al., 1984, de la fase icosaedral se inició la publicación de una gran cantidad de trabajo teórico con el objetivo de explicar las observaciones experimentales de esta fase. Algunas de las teorías estructurales de los vidrios metálicos (Chaundhari et. al. 1980) y las fases de Frank-Kasper (Frank et. al., 1958-1959), que desde el punto de vista experimental son buenos ejemplos de como el orden icosaedral de corto alcance puede acomodarse para formar un cristal que no presente orden icosaedral a largo alcance, se aplicaron a la nueva fase.

La mayoría de los modelos teóricos de las fases cuasicristalinas se han basado en métodos geométricos. De esta forma, tenemos modelos basados en proyecciones de una red periódica en el espacio 6-dimensional sobre el espacio 3-dimensional (Kramer et. al., 1984; Elser, 1986; Duneau et. al., 1985), dualización generalizada (o modelo de la multirejilla) (Levine et. al., 1986) y descripciones de la función de onda de la densidad (Bak, 1985). Recientemente se

ha reportado un modelo de la fase icosaedral basado en los mecanismos físicos de crecimiento de cristales (Romeu, 1987).

El modelo que más se ha aproximado a explicar los resultados experimentales ha sido el arreglo tridimensional análogo al azulejo de Penrose bidimensional (Mackay, 1982). Y aunque los patrones de difracción generados a partir de los modelos mencionados poseen simetría icosaedral, existen diferencias con los patrones de difracción obtenidos experimentalmente tanto en las localizaciones de sus puntos como en sus intensidades.

En lo que resta de esta sección detallaremos cada uno de los modelos anteriormente mencionados para conocer el tipo de lenguaje que se usa en esta área. Comenzaremos describiendo la división aurea y la secuencia de Fibonacci ya que juegan un papel importante en dichos modelos.

#### I.2.1. La división aurea y la secuencia de Fibonacci.

Al construir un pentágono de lado unidad, todas sus diagonales son iguales a  $\tau$ , la división aurea de los griegos (Coxeter, 1984), de tal forma que los triángulos isósceles semejantes (fig. 3) QUT y SRU se relacionan así:

$$QU/US = QT/RS = \tau = QS/PT = QS/QU$$

ya que PT y QU son los lados opuestos del rombo PQUT. Como  $QU = PT = 1$  y  $QS = \tau$ , por lo tanto  $US = \tau^{-1}$  y obtenemos la relación:

$$1 + \tau^{-1} = \tau$$

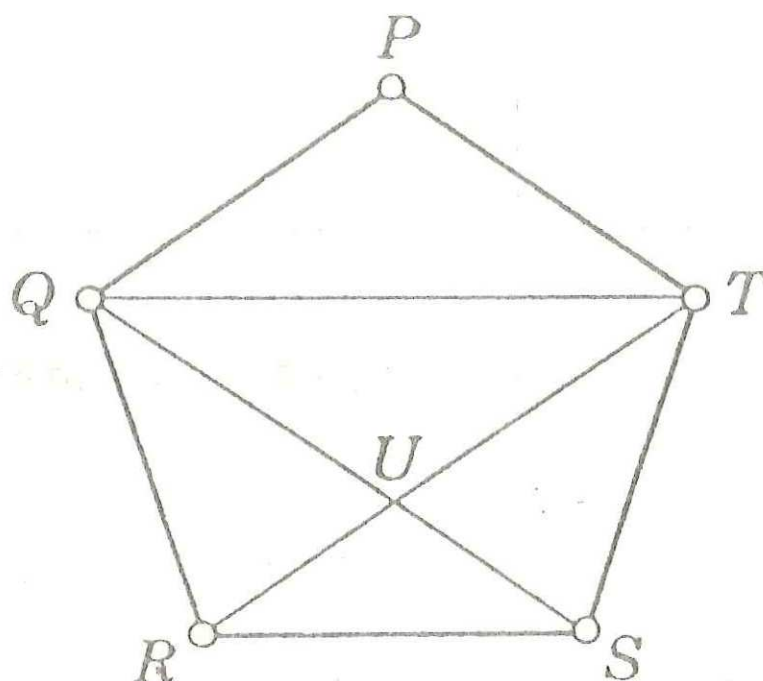


Figura 3. Construcción de un pentágono. Todas sus diagonales son proporcionales a la división aurea.

que nos dé la ecuación cuadrática:

$$\tau^2 - \tau - 1 = 0$$

que tiene la raíz:

$$\tau = (\sqrt{5} + 1) / 2 = 1.618...$$

Este número irracional está muy relacionado con el icosaedro. Las caras que rodean a cada uno de los vértices del icosaedro pertenecen a una pirámide cuya base es un pentágono y dos aristas opuestas del icosaedro pertenecen a un rectángulo cuyos lados mayores son las diagonales de dichos pentágonos. Puesto que la diagonal de un pentágono de lado unitario es  $\tau$ , el rectángulo es aureo. De hecho, los doce vértices del icosaedro (fig. 4a) son los doce vértices de tres rectángulos aureos que se encuentran en planos perpendiculares

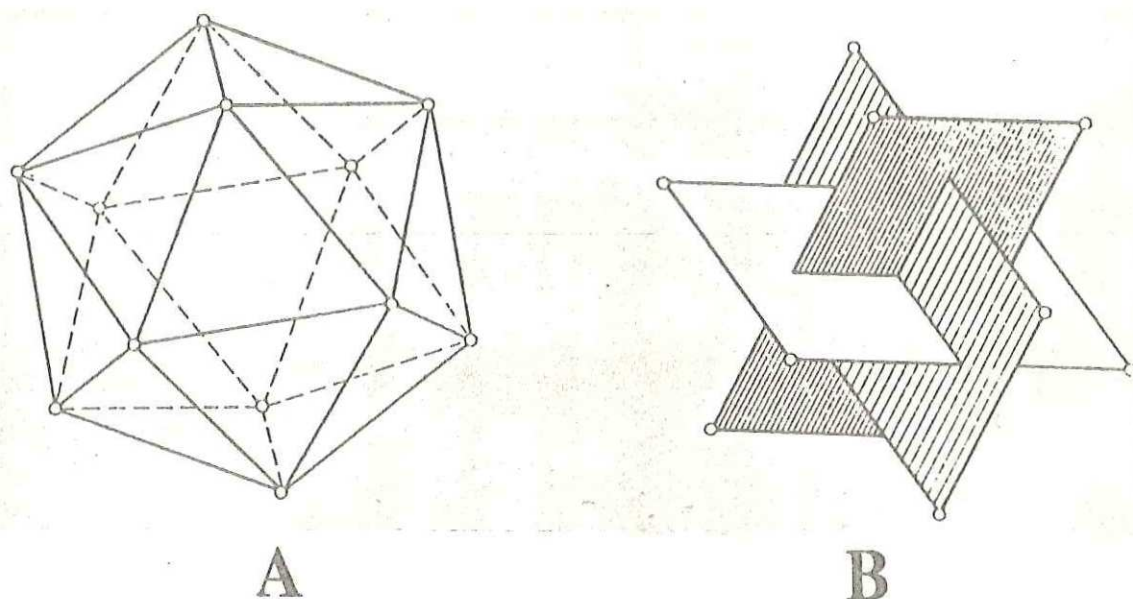


Figura 4. Los doce vértices del icosaedro (a) se pueden representar por medio de los doce vértices de tres rectángulos aureos que están perpendiculares entre sí (b).

entre sí (fig. 4b). En coordenadas cartesianas, los doce vértices del icosaedro tienen la forma:

$$(0, \pm\tau, \pm 1), (\pm 1, 0, \pm\tau), (\pm\tau, \pm 1, 0)$$

La división aurea también está relacionada con la secuencia descubierta por Leonardo de Pisa (a) Fibonacci, en 1202. Esta secuencia de números enteros  $f_n$  se puede tabular de la siguiente manera:

|               |   |   |   |   |     |     |     |       |       |     |
|---------------|---|---|---|---|-----|-----|-----|-------|-------|-----|
| $n$           | : | 0 | 1 | 2 | 3   | 4   | 5   | 6     | 7     | ... |
| $f_n$         | : | 0 | 1 | 1 | 2   | 3   | 5   | 8     | 13    | ... |
| $f_{n+1}/f_n$ | : |   | 1 | 2 | 1.5 | 1.6 | 1.6 | 1.625 | 1.615 | ... |

de tal forma que esta secuencia se genera por medio de la siguiente fórmula de recursión:

$$f_0 = 0 \quad , \quad f_1 = 1 \quad , \quad f_k + f_{k+1} = f_{k+2}$$

Además, de la tabulación anterior podemos observar que la razón  $f_{n+1}/f_n$  se aproxima a  $\tau$  cuando  $n$  se incrementa.

### I.2.2. El azulejo de Penrose.

La teoría matemática de los azulejos es una herramienta adecuada para comprender el orden icosaedral de largo alcance ya que pueden llegar a ser una buena analogía de la estructura cristalina. Al igual que el cristal, los azulejos llenan el espacio tanto en forma bidimensional como tridimensional y son varias las propiedades de la red cristalina las que se pueden observar en ellos. Es razonable, por lo tanto, suponer que algún tipo de azulejo pueda capturar algunas propiedades usuales de los cuasicristales: llenar el espacio de una forma no periódica.

El azulejo que ha sido usado como modelo de la fase icosaedral fué desarrollado por Roger Penrose, en 1974, al experimentar el modo de llenar el plano en forma aperiódica usando un número finito de unidades (Gadner, 1977). Este azulejo necesitó de sólo dos unidades: un rombo con ángulos internos de 36 y 144 grados y otro rombo con ángulos internos de 72 y 108 grados (fig. 5). Los lados de estos rombos miden la división aurea. Las áreas de las dos figuras están en razón de  $\tau$ . Esta proporción también se aplica al número de piezas que se necesitan de cada unidad para llenar el espacio

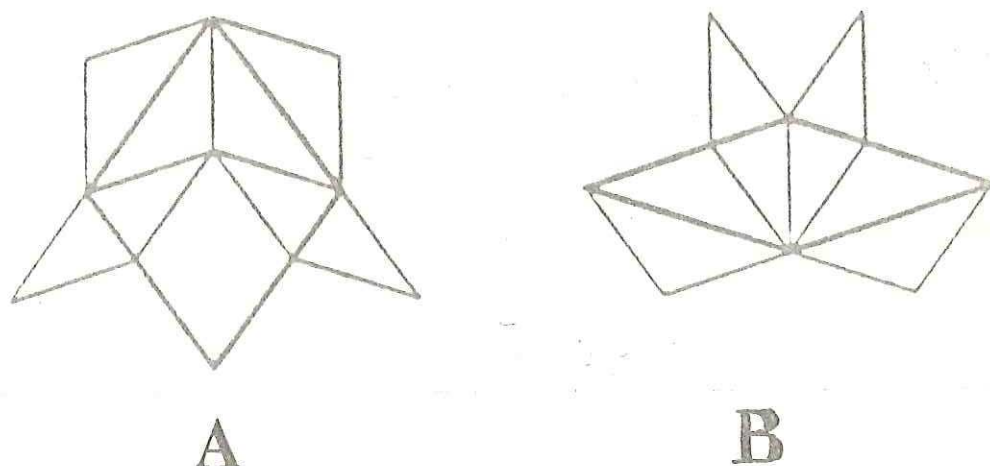


Figura 5. Los rombos unidad del azulejo de Penrose tienen lados iguales. El rombo (a) tiene ángulos internos de 72 y 108 grados mientras que el rombo (b) de 36 y 144 grados.

en un ajulejo de tamaño infinito. Estos rombos son unidos de acuerdo a ciertas "reglas de unión" para evitar que se formen azulejos periódicos: sólo se pueden unir los lados que sean del mismo contraste (fig. 5 ).

El azulejo de Penrose no es análogo a un cristal en el sentido convencional, pero tiene varias propiedades cristalinas como son: (a) orden orientacional de largo alcance, ya que es posible localizar varios decagonos (polígonos regulares de diez lados) mostrando todos la misma orientación (fig. 6); (b) orden traslacional, ya que si sombreamos todos los rombos que tienen sus lados paralelos a una dirección dada se forman una serie de líneas irregulares

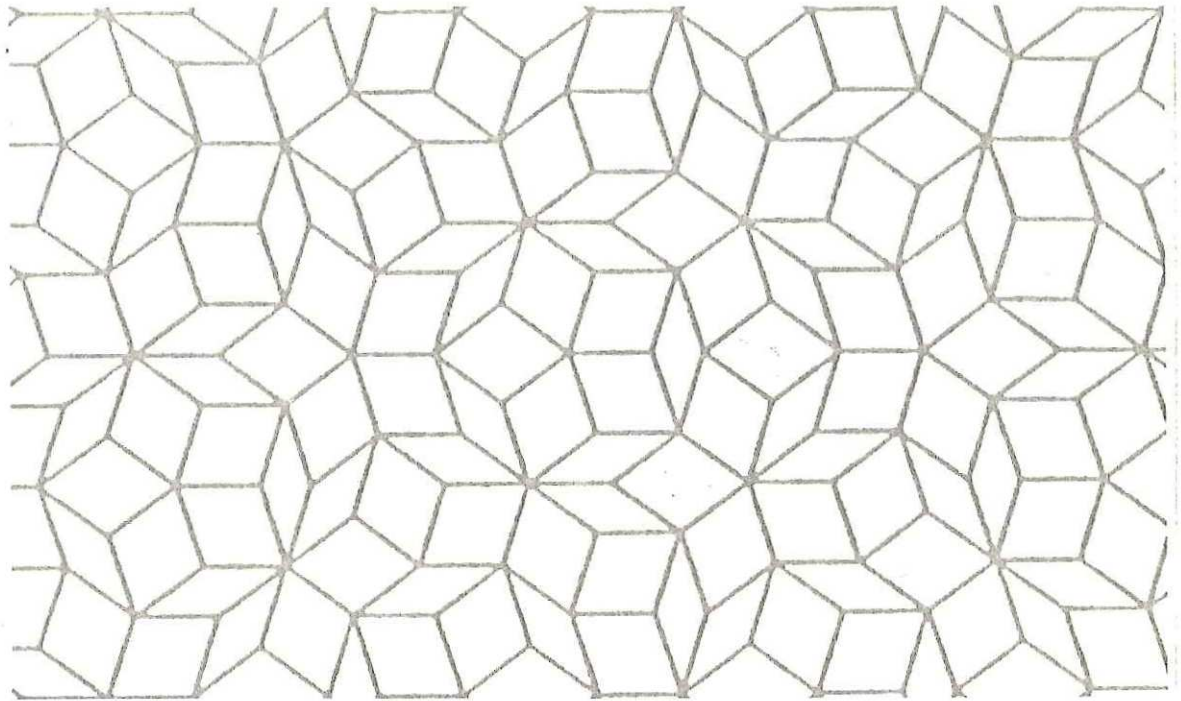


Figura 6. El azulejo de Penrose construido con los rombos de la figura 5. Se pueden apreciar varios decágonos. (Tomada de Nelson, 1986).

que, en promedio, se aproximan a una línea recta (fig. 7). Además de lo dicho anteriormente, y al igual que la fase icosaedral, el azulejo de Penrose presenta simetría cinco. Esto se puede observar en la figura 7 en donde las líneas corren en direcciones paralelas a los lados de un pentágono regular y se intersectan en ángulos múltiplos de  $2\pi/5$ .

El azulejo de Penrose se ha generalizado al espacio tridimensional (Mackay, 1982) usando dos romboedros como unidades (fig. 8). Este azulejo tridimensional de Penrose nos provee de un buen punto de partida para comprender la estructura atómica de la fase icosaedral. Sólo nos falta encontrar el modo de "decorar", e. g. llenar, los dos

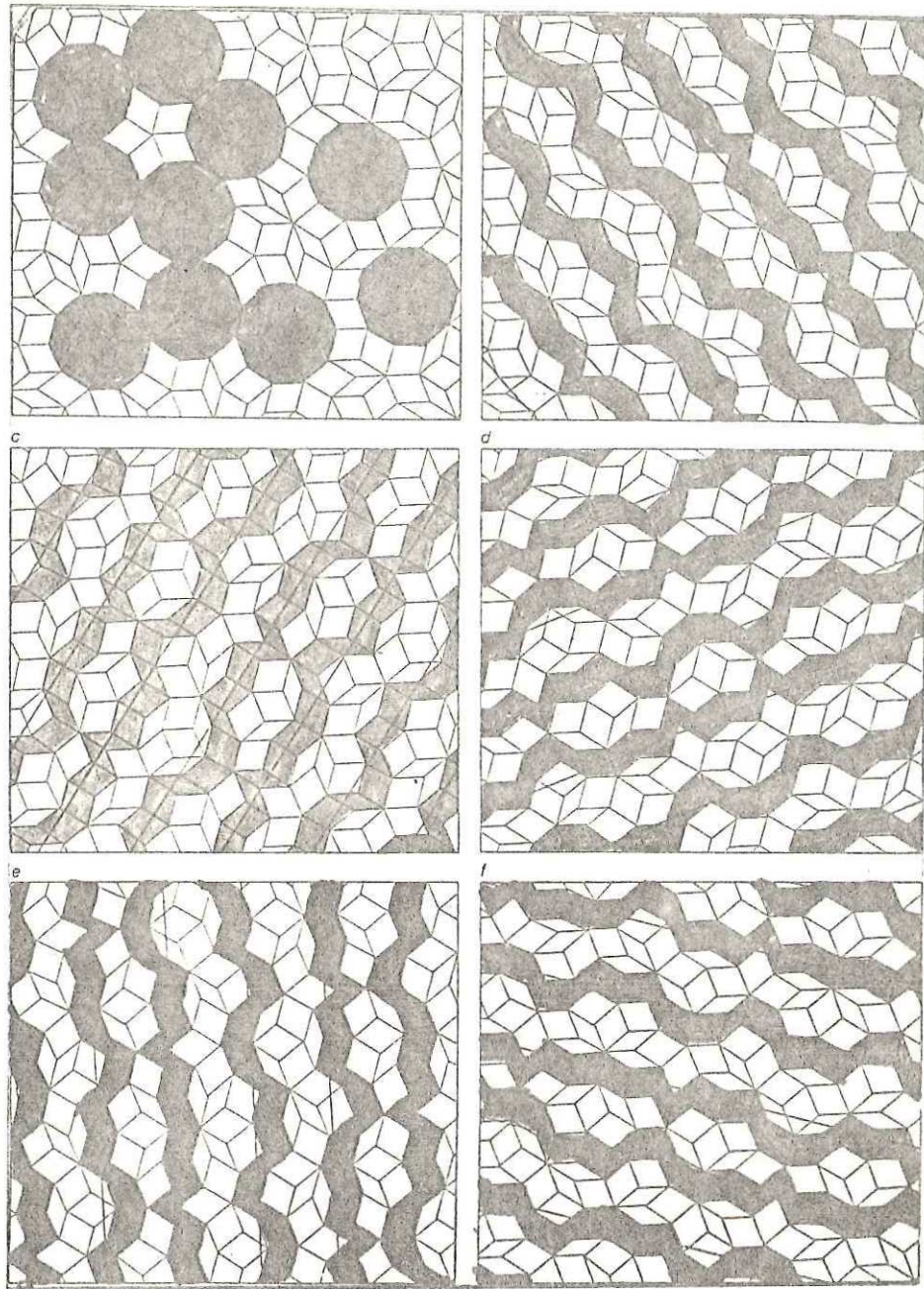


Figura 7. Orden cinco de largo alcance en el azulejo de Penrose. Se observan varios decágonos con la misma orientación (a), lo que demuestra la simetría orientacional de largo alcance. Si coloreamos todos los rombos que tienen sus lados paralelos a una dirección dada se obtienen una serie de "líneas" (b-f) que se intersectan en ángulos múltiples de 72 grados. Esto muestra la simetría traslacional de largo alcance obtenida en este azulejo. (Tomada de Nelson, 1986).

romboedros con la proporci'on correcta de los átomos de cada elemento que forman la aleación para que nos reproduzca las intensidades correctas de los puntos de los patrones de difracción de la fase icosaedral. Este proceso es semejante al que se usa para describir un sistema cristalino: se necesita encontrar la decoración correcta de la celda unitaria.

Por último, el azulejo de Penrose también nos sugiere la cristalografía basada en simetrías no completamente icosaedrales como la propuesta por Bendersky, 1985, para la fase T. Esta fase se comporta como si estuviera compuesta de capas bidimensionales de azulejos de Penrose que se enciman periódicamente en la dirección vertical.

### I.2.3. El modelo de la proyección.

Este modelo tiene como objetivo cubrir un espacio  $d$ -dimensional en forma aperiódica a partir de la proyección de una red periódica  $D$ -dimensional, donde  $D$  es mayor a  $d$ .

El proceso más sencillo es el caso unidimensional en donde tenemos que segmentar una línea recta en forma aperiódica usando sólo dos tipos de intervalos. Para hacerlo, tomamos una red cuadrada en el plano, dibujamos una línea  $E$  (fig. 9) y proyectamos el cuadrado  $K$  hacia  $E$  en forma ortogonal. De este modo se obtiene la segmentación deseada usando los segmentos  $a$  y  $b$ . Las intensidades de los puntos son representadas por el diámetro de los círculos. La línea punteada representa la

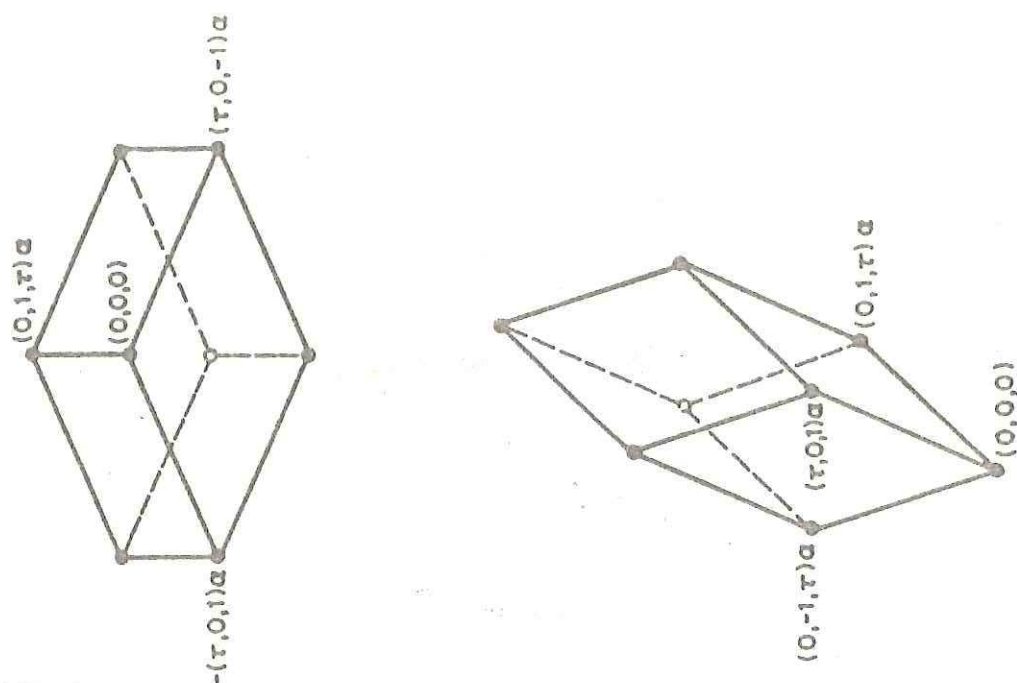


Figura 8. Las dos celdas romboedrales unitarias usadas para construir el empaquetamiento tridimensional con simetría icosaedral. Sus lados, al igual que la razón del volumen del "gordo" con respecto al del "flaco", miden la división aurea.

resolución experimental.

Consideremos ahora la pendiente de la línea E con respecto a la red cuadrada. Es claro que la segmentación es periódica si y sólo si la pendiente es un número racional. Por lo tanto, debemos tener una pendiente irracional para cumplir con nuestro objetivo (Valsakimar et. al., 1986).

En el caso del icosaedro, la construcción más simple involucra el espacio 6-dimensional dotado de una representación ortogonal del grupo icosaedral. Así, el espacio 6-dimensional es proyectado hacia el espacio 3-dimensional. Como resultado de esta proyección, la figura 10 muestra tres

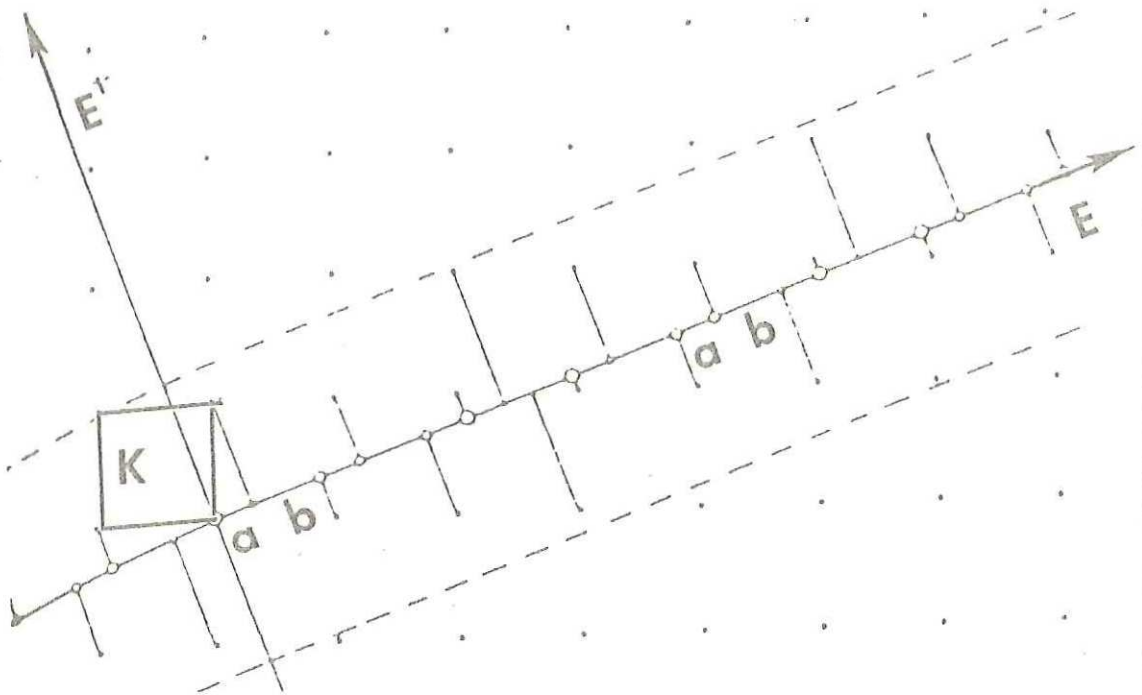


Figura 9. Proyección de una red recíproca bidimensional sobre una dimensión. Las intensidades están representadas por los diámetros de los círculos y las líneas punteadas representan la resolución experimental.

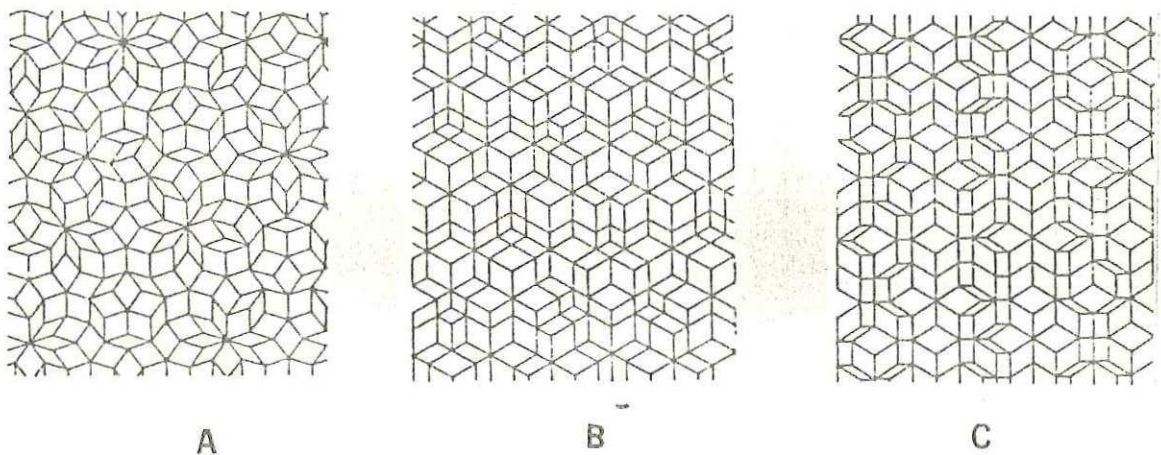


Figura 10. Secciones del azulejo de Penrose mostrando los ejes de simetría (a) 5; (b) 3; y (c) 2. (Tomada de Katz et. al., 1986).

secciones del tapizado obtenido. Estas secciones se asocian a los ejes de simetría 5, 3 y 2 respectivamente y, como puede observarse, cubren el espacio tridimensional de un modo cuasiperiódico. La proyección en la dirección 5 reproduce el azulejo de Penrose.

Notese que la no-periodicidad depende de que la orientación de la proyección sea irracional y no del hecho de que ni la simetría pentagonal ni la simetría icosaedral sean incompatibles con el ordenado periódico. De hecho, las proyecciones correspondientes a las direcciones 3 y 2 muestran un tapizado cuasiperiódico siendo que estas simetrías son permitidas cristalográficamente.

Todas las proyecciones pertenecientes a una dirección dada tienen la misma transformada de Fourier, i.e. el mismo patrón de difracción, de tal forma que son idénticos desde el punto de vista de la difracción (Duneau et. al. 1985). La figura 11 muestra la transformada de Fourier de las proyecciones en las

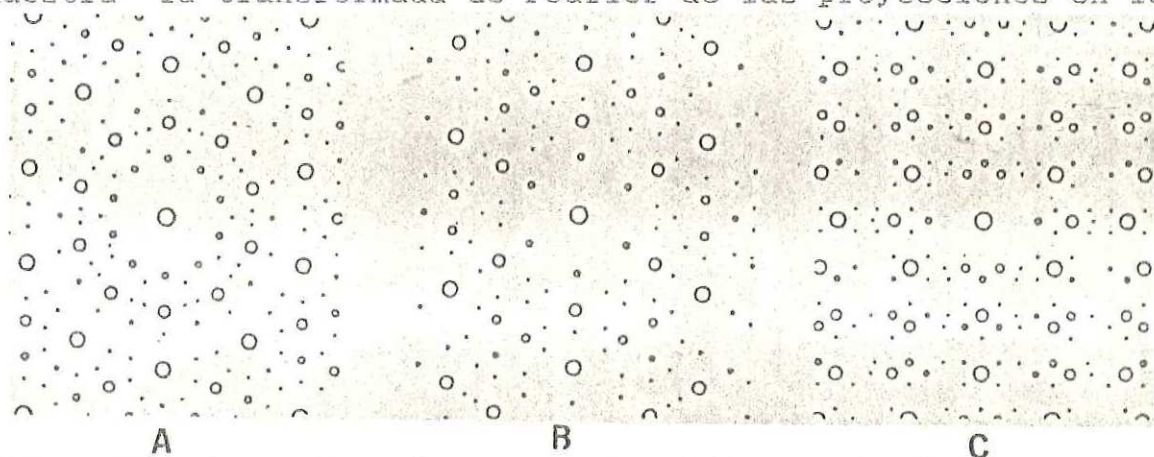


Figura 11. Transformada de Fourier del azulejo de Penrose en los ejes de simetría (a) 5; (b) 3; y (c) 2. (Tomada de Katz, 1986).

direcciones 5, 3 y 2, las cuales se asemejan a los obtenidos por Shechtman et. al. (2) con la diferencia de que no reproducen las intensidades de los puntos.

#### I.2.4. Modelo de la función de onda estructural.

Este modelo trata de explicar las observaciones de Shechtman et. al. desde el punto de vista de la Teoría de Landau-Ginzburg (Bak, 1985) de la misma forma que se hace para los cristales. En la teoría de Landau-Ginzburg sobre las transformaciones de fase de fase todos los estados, ya sean estables o metaestables, aparecen a partir de las superposiciones de los estados de la función de onda de la densidad al cumplir con las simetrías rotacional y traslacional.

A partir de la función de la densidad de onda se calcula una expresión para la energía libre de Gibbs de la fase icosaedral donde sólo algunos términos se mantienen y dan como resultado una estructura expresada por la suma de las funciones de onda fundamentales. Así, en la teoría de Landau-Ginzburg, la densidad  $\rho(r)$  es expandida en funciones de onda de la densidad con vectores de onda  $\vec{q}$ :

$$\rho(r) = \rho_0 + \sum \rho_{\vec{q}} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r})$$

donde, en el caso de la fase icosaedral, los vectores  $q$  son seis vectores que apuntan hacia los vértices de un icosaedro regular (fig. 17). La energía libre  $F$ , por lo tanto, es

expandida en términos del parámetro de orden  $\rho_{\vec{q}}$  :

$$F = \sum a (|\vec{q}|) \rho_{\vec{q}}^2 + u \sum \rho_{\vec{q}_1} \rho_{\vec{q}_2} \rho_{\vec{q}_3} (\vec{q}_1 + \vec{q}_2 + \vec{q}_3) + \dots$$

en la cual una variedad de estructuras pueden minimizar esta energía y ser estables dependiendo sólo de la magnitud de los coeficientes. A partir de aquí se calcula las posiciones e intensidades de los picos de los patrones de difracción que, como en el caso del modelo de la proyección, se asemejan a los patrones experimentales (fig. 11).

La importancia de la descripción de la fase icosaedral a partir de la teoría de Landau-Ginzburg radica en su utilidad para el estudio de los fenómenos físicos de esta.

#### I.2.5. Modelo de la dualidad generalizada.

El modelo de la dualidad generalizada demuestra que es posible producir empaquetamientos bi- y tri-dimensionales, a partir de un número finito de celdas unitarias, de tal forma que presenten orden traslacional cuasiperiódico a lo largo de un conjunto arbitrario de vectores base (fig. 12).

Para discutir este modelo es necesario definir los términos de rejilla, cuasired e isomorfismo local. Por una rejilla se entiende cualquier conjunto infinito contable de curvas en dos dimensiones (superficies en tres dimensiones) que no se intersectan en más de un punto. Asociado con la rejilla se encuentran los vectores base, los cuales juegan un papel importante en la construcción dual. Por cuasired se entiende

el conjunto de puntos que caen en la intersección de una clase especial de una  $N$ -rejilla que presenta tanto simetría traslacional cuasiperiódica como simetría orientacional y un número finito de celdas de Voronoi (conocidas también como celdas Wigner-Seitz). La cuasired de Amman (Gadner, 1977) corresponde a una 5-rejilla (rejilla pentagonal) que satisface estas condiciones (fig. 13). Dos redes cuasicristalinas se encuentran en la misma clase de isomorfismo local si y sólo si toda configuración que presenten las celdas unitarias en una de ellas también se presentan en la otra. Las estructuras que pertenezcan a diferentes clases de isomorfismo local, y que

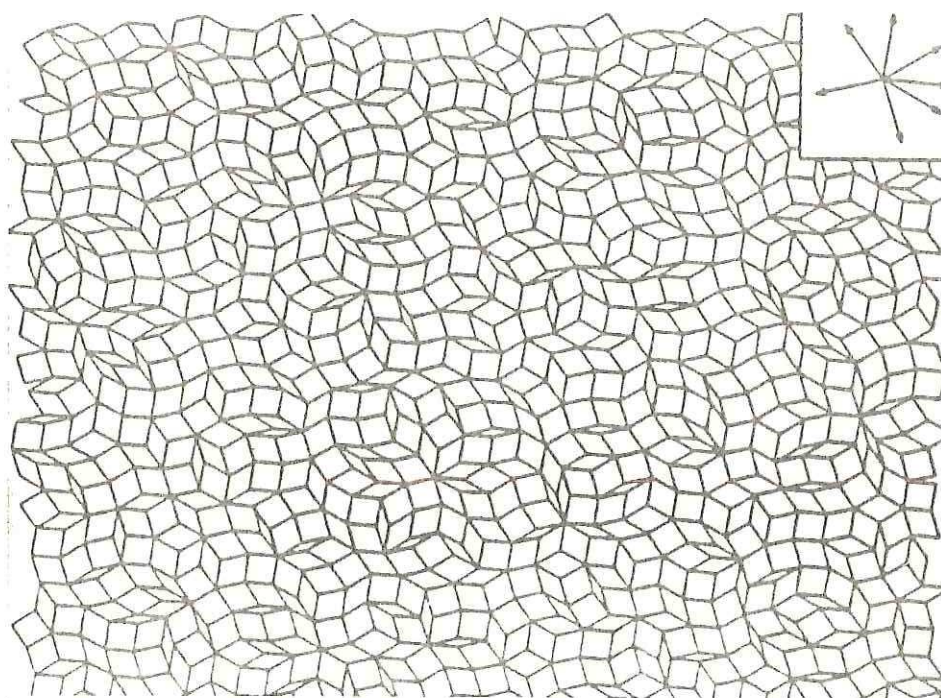


Figura 12. Azulejo generado usando una red-7 por medio de un conjunto de siete vectores arbitrarios mostrados arriba a la derecha. (Tomada de Levine et. al., 1986)

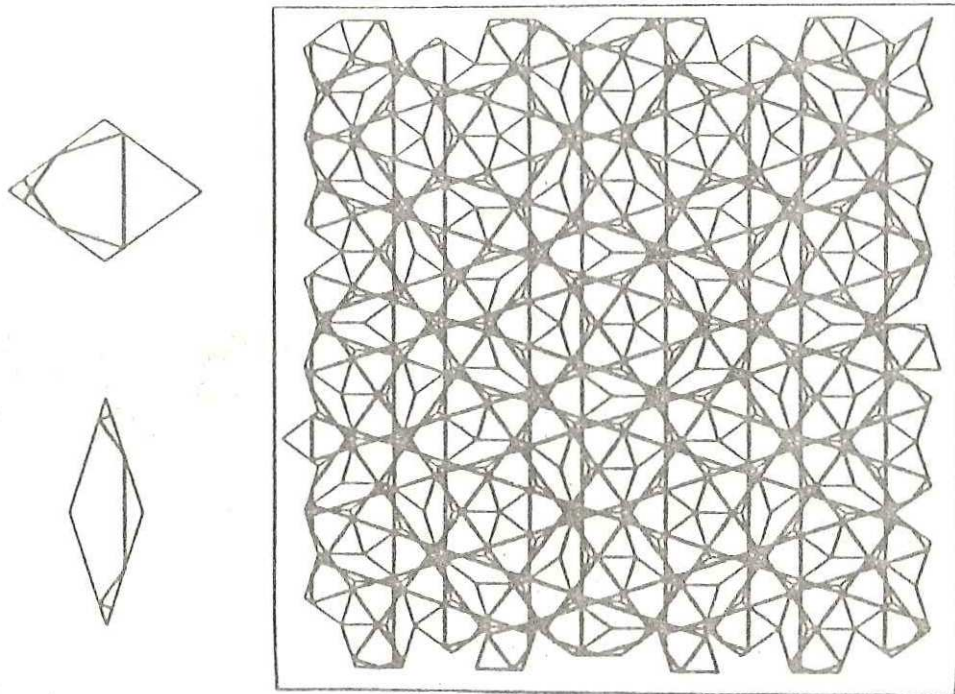


Figura 13. La cuasired de Ammann. Se construye con los rombos de Penrose que se han decorado con segmentos de líneas como se muestran. (Tomada de Levine et. al. 1986).

generen el mismo tipo de patrón de difracción, mostraran diferencias en las intensidades de los puntos del patrón de difracción.

El modelo de la dualidad generalizada le asocia a cada curva (o superficie) de la red un número entero que corresponde a su posición original en la red. A cada región abierta en la línea de la red (o planos), la transformación dual (30) le asocia un punto en el espacio dual que se encuentra en los vértices de un empaquetamiento cuasicristalino de celdas unitarias rómbicas que presenta la simetría orientacional correspondientes a los vectores base. De esta manera, para

cualquier simetría orientacional fija, el modelo de la dualidad generalizada genera el conjunto más grande de diferentes azulejos cuasiperiódicos en clases de isomorfismo local distintas. Dentro de estas clases de isomorfismo local existe una clase especial de azulejos cuasiperiódicos icosaedrales analógicos a los encontrados por Penrose. Por lo tanto, el modelo dual generalizado presenta la estructura aproximada de la fase icosaedral como un caso particular de los empaquetamientos cuasicristalinos.

#### 1.2.6 Modelo cuasicristalino basado en mecanismos físicos de crecimiento de cristales.

Este modelo computacional toma en cuenta el mecanismo físico de crecimiento de cristales. Este mecanismo copia el patrón de crecimiento de los cúmulos de Lennard Jones donde los nuevos átomos son sumados a la superficie para completar un decaedro regular.

Comezando a partir de un icosaedro de 13 átomos (un átomo en el centro y doce en los vértices del icosaedro), cada pareja de primeros vecinos se considera que tiene un eje de simetría cinco de un decaedro irregular. Siempre que se encuentra un eje con menos de cinco átomos, se les suman átomos extras de tal forma de completar el decaedro. Puesto que el resultado es un decaedro no regular, se permite que los átomos se coloquen en sus posiciones exactas por medio de una relajación tipo Lennard Jones (Romeu, 1987).

Siguiendo este procedimiento se construyó un cúmulo de 457 átomos que presenta simetría icosaedral (fig. 14), el cual mostró una concentración de 18.9 at.% Mn.

Este modelo, además de proveer la localización de los átomos grandes (Al) y de los átomos pequeños (Mn) dentro del cúmulo icosaedral resultante, ha reproducido los patrones de difracción y las imágenes de alta resolución de la fase icosaedral.

Este mecanismo de crecimiento se ha aplicado también a la simetría decagonal y ha dado como resultado una estructura tipo cadena que es periódica a lo largo de una dirección y reproduce los resultados experimentales de la fase T (Pérez-Campos et. al., 1986).

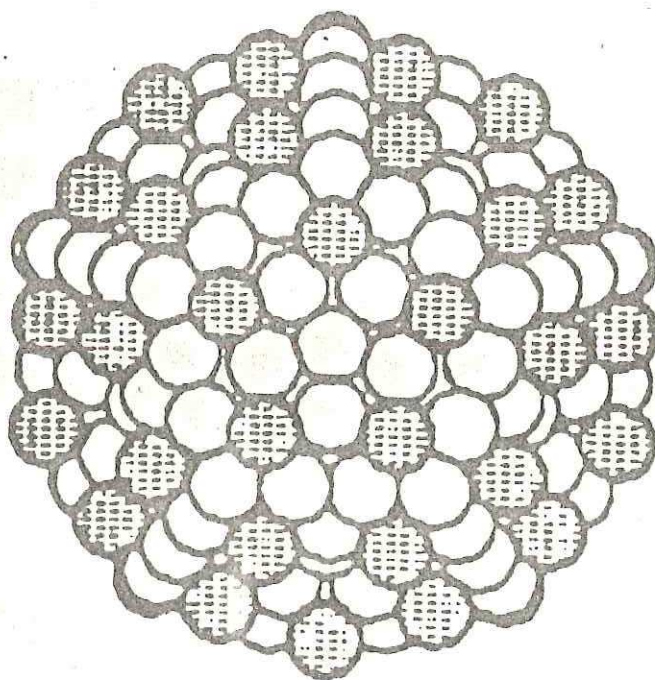


Figura 14. Cúmulo de 457 átomos obtenido por mecanismos físicos de crecimiento. (Tomada de Romeu, 1987).

### I.3. LOS PATRONES DE DIFRACCION DE LAS FASES CUASISISTALINAS.

#### I.3.1. La fase icosaedra.

Los patrones de difracción de la aleación Al-14 at.% Mn (fig. 15) mostraron las simetrías características del grupo icosaedra  $m\bar{3}5$  (fig. 16): seis simetrías cinco, diez simetrías tres y quince simetrías dos.

Cualitativamente existen algunas diferencias entre estos patrones y los patrones de difracción de un cristal ordinario: los patrones de difracción de una fase cristalina es una red infinita de picos de Bragg. De hecho, si se coloca un átomo en cada celda primitiva de Bravais, la cual forma una red infinita, y calculamos su patrón de difracción, todos los puntos del patrón de difracción tendrán la misma intensidad, con excepción del haz central. Es más, al modificar la densidad de la celda primitiva, añadiéndole más átomos, no se obtienen más puntos en el patrón: sólo se modulan sus intensidades de acuerdo con el factor de estructura. El efecto más prominente se debe al factor de forma, el cual produce el decaimiento rápido de las intensidades, a partir del haz central, de un modo continuo en el espacio recíproco.

El patrón de difracción de la fase icosaedra está formado por puntos de Bragg que llenan densamente el espacio recíproco y son, en todos los aspectos, de la misma naturaleza de los puntos del patrón de difracción cristalino.

Las diferencias entre los patrones de difracción de la fase icosaedral y la fase cristalina, aparte de la aperiodicidad que presentan los primeros, son que los patrones de difracción de la fase icosaedral en las direcciones cinco, tres y dos muestran que el cociente entre sus distancias al haz central de dos puntos consecutivos, en una dirección dada, es igual a un múltiplo de la razón aurea,  $\tau$ , y los puntos a lo largo de cualquier dirección a partir del haz central muestran variaciones en sus intensidades.

Como observamos anteriormente, ya que el patrón de difracción es la "huella digital" de la estructura que lo produce, varios investigadores se han puesto como meta el

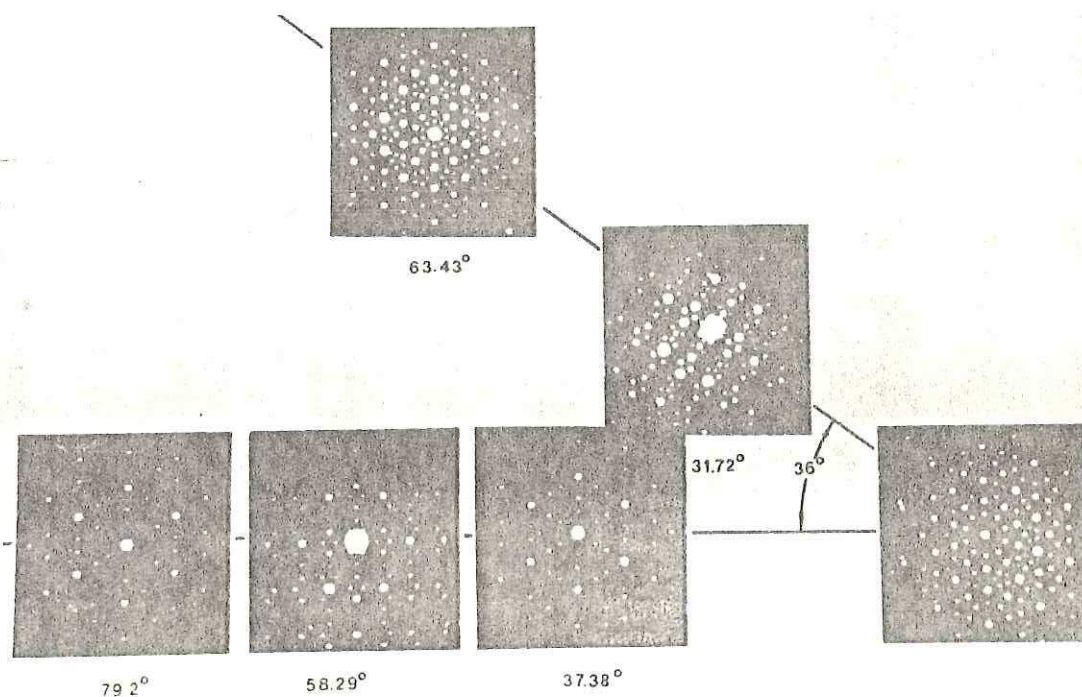


Figura 15. Patrones de difracción de área selecta obtenidos en la fase icosaedral. (Tomada de Shechtman et. al., 1984)

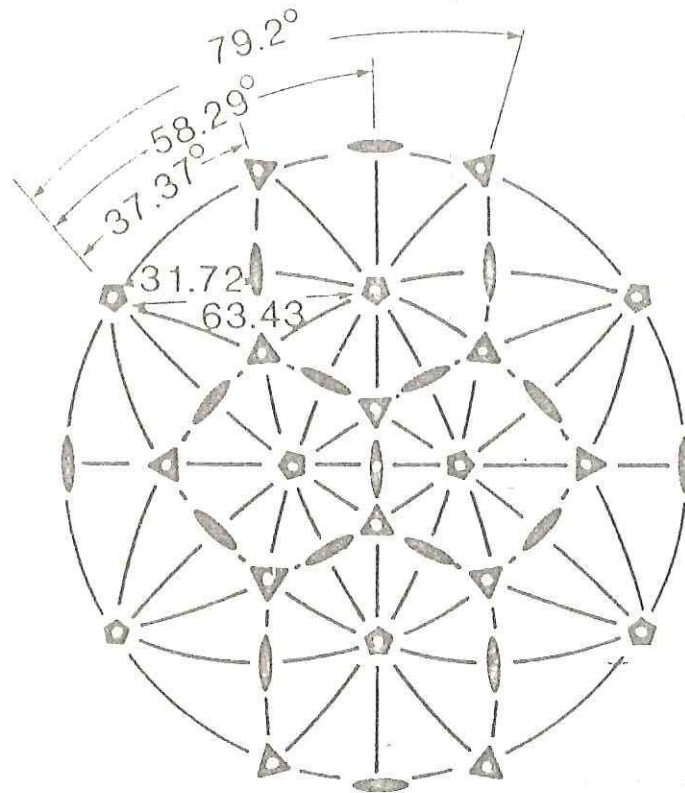


Figura 16. Proyección estereográfica del grupo icosaedral  $m\bar{3}5$ .

decifrar la estructura de la fase icosaedral. Y aunque todos los patrones de difracción de los modelos poseen simetría icosaedral, existen todavía diferencias tanto en la localización de los puntos como en sus intensidades con los patrones de difracción experimentales.

Un problema que surge de la aperiodicidad de la fase icosaedral es la forma de indizar sus patrones de difracción. Algunos investigadores (Nelson et. al., 1985) han sugerido que todos los vectores recíprocos de la fase icosaedral se pueden generar por medio de la combinación lineal de los seis

vectores que apuntan desde el centro hacia los vértices de un icosaedro (fig. 17). Otros (Elser, 1985) han utilizado un elegante formalismo del método de proyección para predecir las posiciones de las reflexiones al igual que las intensidades por medio de la proyección de un cristal cúbico periódico en el espacio 6-dimensional a lo largo de los seis ejes de los vértices del icosaedro. Estos vectores son generados por las permutaciones cíclicas de  $(\pm\tau, \pm 1, 0)$  de donde se toman los seis vectores:

$$\vec{q}_1 = (1, \tau, 0), \quad \vec{q}_2 = (1, -\tau, 0), \quad \vec{q}_3 = (0, 1, \tau)$$

$$\vec{q}_4 = (0, 1, -\tau), \quad \vec{q}_5 = (\tau, 0, 1), \quad \vec{q}_6 = (-\tau, 0, 1)$$

como base. De esta forma, el punto indizado como  $(h k l i n p)$   $= (1 1 0 0 0 1)$ , por ejemplo, es localizado al hacer  $\vec{q} = Q (h\vec{q}_1 + k\vec{q}_2 + l\vec{q}_3 + i\vec{q}_4 + n\vec{q}_5 + p\vec{q}_6) = Q (\vec{q}_1 + \vec{q}_2 + \vec{q}_6) = Q (2 - \tau, 0, 1)$ , donde  $Q$  es una constante que depende de la "celda unitaria" de la fase icosaedral.

Por lo tanto, el plano de simetría cinco se representa por el vector  $(100000)$  o  $(011111)$ ; el plano de simetría tres por el vector  $(111000)$  o  $(000111)$ ; y el plano de simetría dos por el vector  $(110000)$  o  $(001001)$ .

Al comparar este modo de indizar los patrones de difracción de la fase icosaedral con los puntos experimentales, tanto de la difracción electrónica como de rayos x, se encuentra que el punto situado en  $2.896 \text{ \AA}^{-1}$  se escoge como el vector fundamental  $(100000)$  de la red recíproca. El resultado

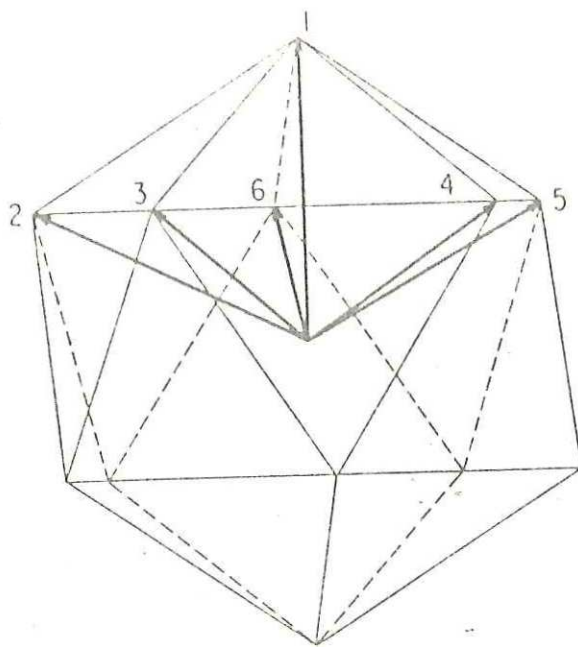


Figura 17. Vectores fundamentales para la caracterización de la estructura icosaedral.

completo de esta comparación se da en la tabla 1 y en la figura 18 que fueron tomados de Bancel et. al. 1985.

Recientemente, Cahn et. al., 1986, reportaron un método de indexación para los patrones de difracción de la fase icosaedral basado en un sistema de coordenadas cúbicas tridimensionales, desarrollando la geometría del icosaedro sin recurrir al espacio 6-dimensional.

### I.3.2. La fase T (o fase decagonal).

Los patrones de difracción de la fase T muestran las simetrías del grupo puntual no-cristalográfico  $10/m$  (o  $10/mmm$ ) (fig. 19), aunque después se observaron varios patrones adicionales (Chattopadhyay et. al., 1985).

TABLA I

Parámetros de la fase icosaedral medidos por rayos x. (Tomada de Bancel et. al., 1985)

| Index                 | Planes     | Q ( $\text{\AA}^{-1}$ ) | I (arb. units) | HWHM ( $\text{\AA}^{-1}$ ) |
|-----------------------|------------|-------------------------|----------------|----------------------------|
| (211111)              | 2          | 0.66                    |                |                            |
| (220011)              | b 2,3,5    | 1.16                    |                |                            |
| (110001),<br>(321112) | h 2,3      | 1.632                   | 22             | 0.018                      |
| (111010)              | c 2,3,5    | 1.876                   | 8              | 0.014                      |
| (221020)              | 2          | 2.00                    |                |                            |
| (311111)              | 2          | 2.20                    | 1.5            |                            |
| (211001),<br>(331021) | 2,5        | 2.49                    | 3              |                            |
| (211101)              | i 2,3      | 2.64                    |                |                            |
| (100000),<br>(321002) | a 2,5      | 2.896                   | 100            | 0.009                      |
| (110000)              | d 2,3,5    | 3.043                   | 78             | 0.022                      |
| (220002),<br>(221111) | j 2,3      | 3.24                    | 1              |                            |
| (111101)              | 2          | 3.44                    |                |                            |
| (210001)              | k 2,5      | 3.576                   | 1.5            | 0.04                       |
| (320011)              | 2          | 3.63                    |                |                            |
| (220001)              | 2          | 3.92                    | 0.5            |                            |
| (221010)              | l 5        | 4.04                    |                |                            |
| (111000),<br>(330011) | 2, e 2,3,5 | 4.200                   | 11             | 0.021                      |
| (111100)              | m 2,3      | 4.307                   | 3              | 0.020                      |
| (211010)              | 2          | 4.60                    | 0.5            |                            |
| (211011)              | n 5        | 4.70                    | 0.5            |                            |
| (101000)              | f 2,3,5    | 4.928                   | 20             | 0.021                      |
| (422002)              | 2          | 4.99                    | 0.5            |                            |
| (210000),<br>(211000) | 2, p 2,3   | 5.23                    |                |                            |
| (211111)              | 2          | 5.51                    | 1              |                            |
| (110010)              | q 2        | 5.708                   | 5              | 0.020                      |
| (200000),<br>(111100) | r 2,5      | 5.79                    | 7              | 0.04                       |
| (221002),<br>(431002) | 2,5        | 5.83                    | 3              |                            |
| (220000)              | g 2,3,5    | 6.06                    | 1              |                            |
| (321111)              | 2          | 6.15                    |                |                            |
| (211000),<br>(440004) | s 5,2      | 6.53                    | 1              |                            |

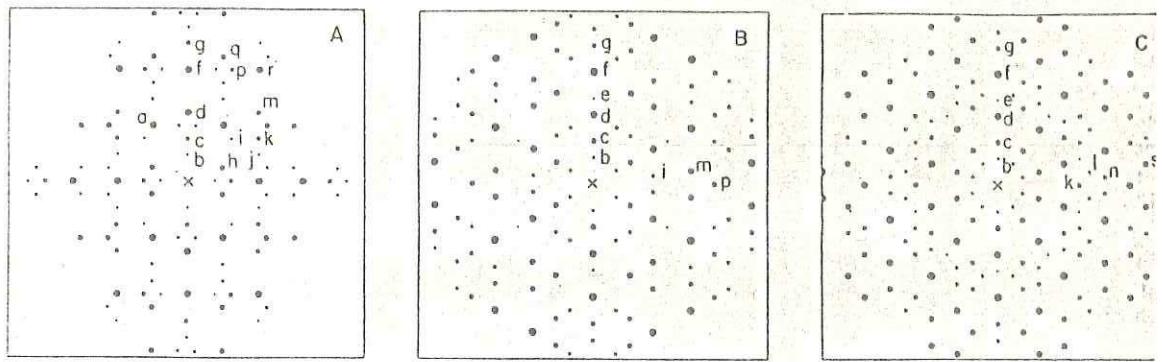


Figura 18. Patrones de difracción esquemáticos para los ejes de simetría (a) 2; (b) 3; y (c) 5. Las letras etiquetan los puntos correspondientes a la tabla 1. (Tomada de Bancel et. al., 1985).

El rasgo importante de los patrones de la fase T es el rayado uniforme que aparece en las direcciones cinco y tres (fig. 20) aunque los puntos intensos se asemejan a los patrones de difracción de la fase icosaedral en estas direcciones (fig. 15). Un hecho importante es la falta de una relación entre los patrones de difracción en la dirección dos de ambas fases.

El análisis de las intensidades de los puntos de los patrones de difracción indica la existencia de una forma cilíndrica (Bendersky, 1985) además de presentar en la dirección diez el modulado de la intensidad en la secuencia de Fibonacci.

Hasta ahora no hay trabajo teórico que nos indique la forma de indizar los patrones de difracción de la fase T aparte del presentado por Ho, 1986. Ho sugiere que la estructura de la

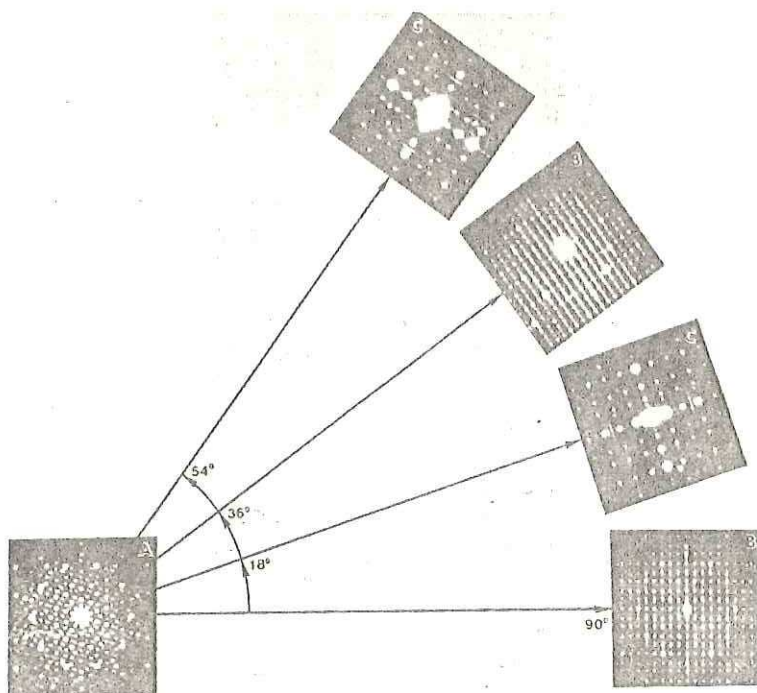


Figura 19. Patrones de difracción de área selecta obtenidos en la fase T (también conocida como decagonal). (Tomada de Bendersky, 1985).

fase T puede estar formada por hileras de bipiramides pentagonales. De este modo, los patrones de difracción pueden indizarse usando un conjunto de vectores primarios de la bipiramide, en analogia con los vectores del icosaedro de la fase icosaedra, los cuales estan poco deformados unos con respecto a otros.

#### I.4. OBJETIVO DE ESTE TRABAJO.

Al comienzo de esta investigación estábamos interesados en analizar las estructuras de las fases cuasicristalinas, desde la fase icosaedra hasta la fase cristalina, incluyendo las fases intermedias T y T". Al usar una velocidad de

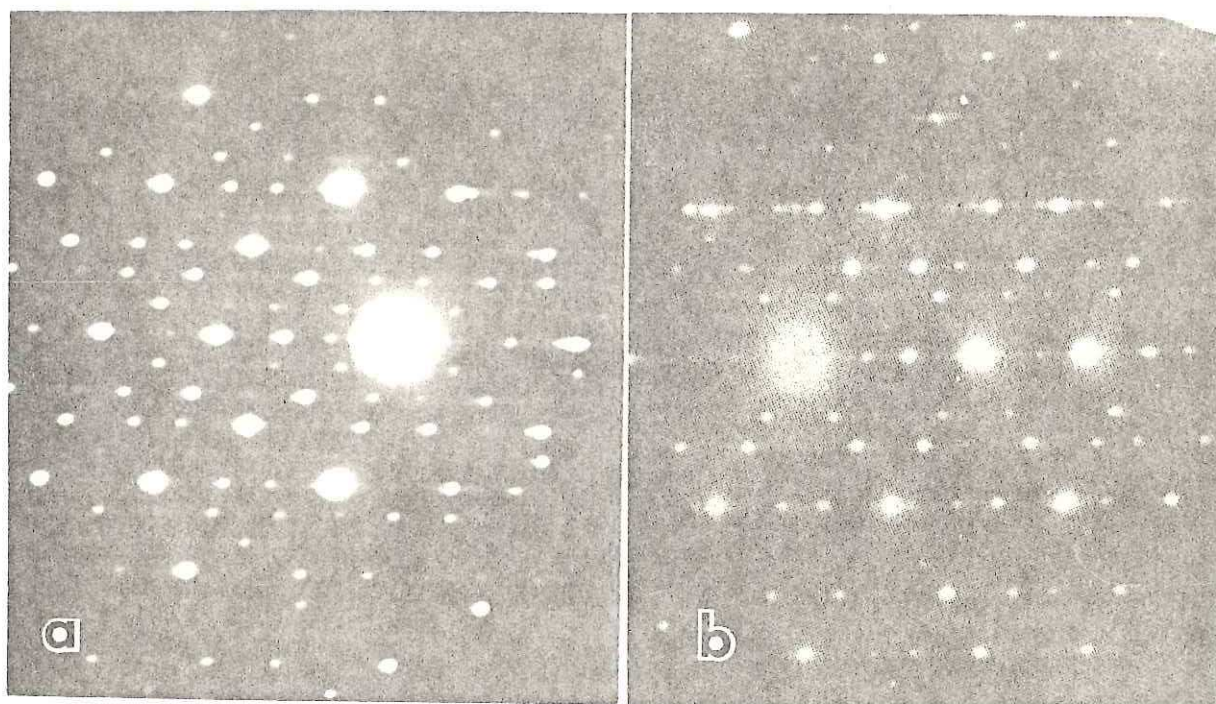


Figura 20. Patrones de difracción de área selecta en las direcciones pseudo cinco (a) y pseudo tres (b). Obsérvese que los puntos más intensos reproducen los patrones de la figura 15 pero muestran un rayado intenso.

solidificación en la aleación Al Mn más lenta que  
 86 14  
 la usada para obtener la fase icosaedral, obtuvimos la fase T y una nueva fase, que se une a las anteriores en el análisis del proceso de transición de la fase icosaedral a la fase cristalina. A esta nueva fase le llamamos "N" y, como observaremos al analizar los resultados del presente trabajo, corresponde a una fase de transición entre la fase T y la fase cristalina.

Por lo tanto, el objetivo de esta tesis es discutir las características de la fase N y analizar el papel que desempeña en el estudio de la transición de las fases icosaedral y cristalina.

## II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La parte experimental de esta tesis se dividió en tres secciones: la obtención de la aleación, la preparación de la muestra para su estudio y la observación de la muestra en el microscopio electrónico.

### II.1. OBTENCION DE LA ALEACION.

Para preparar un lingote de 100 gramos de la aleación Al Mn se utilizó un horno con capacidad de 200 gramos.  
86 14  
Empleando un crisol de alúmina, introducíamos la flama en forma tangencial al horno aumentando la velocidad de calentamiento hasta 20 °C/min.

Suponiendo el rendimiento de los metales (Al y Mn) en un 100%, se calculó el balance de carga. Estos metales fueron 0.999% de pureza.

La técnica de fusión es la siguiente: se hace un precalentamiento del horno a una temperatura de 300 °C durante 15 minutos. Se carga el aluminio, el manganeso y una capa de fundente protector (KCl + NaCl en relación 1:1), repitiéndose en el mismo orden la segunda capa y agregándose al final como descoriador 2% de NaF. Se aumenta la temperatura del horno hasta 1300 °C y se mantiene durante 10 minutos. Después de desgasificar la aleación, sin sacar el crisol del horno, empleando el producto comercial desgaser 200 (fabricado por Industrias Fonseca). Al final se retira la escoria

mecánicamente.

La aleación líquida es vaciada en un molde permanente que se mantiene sumergido en nitrógeno líquido ( $-196^{\circ}\text{C}$ ). El molde está hecho de cobre electrolítico y sus superficies han sido previamente pulidas a espejo para asegurar un frente plano de solidificación.

El lingote así obtenido tiene forma circular con un diámetro de 4 cm y un espesor de 0.5 cm.

## II.2. LA PREPARACION DE LA MUESTRA PARA SU ESTUDIO.

Las muestras metálicas son transparentes a los electrones cuando tienen un espesor del orden de 1000 angstroms. Para correlacionar las propiedades de las muestras volumétricas con las estructuras que pueden observarse en las películas delgadas metálicas es necesario adelgazarlas sin modificar o destruir su estructura. Esto puede hacerse por varios métodos (Thomas, 1964) como son: electropulido, ataque químico, bombardeo iónico, etc. Hemos preparado las muestras para su observación en el microscopio electrónico por electropulido.

El electropulido consiste en un pulido químico realizado al aplicar una diferencia de potencial a dos electrodos que se encuentran sumergidos en un electrolito. Uno de estos electrodos (el ánodo) es la muestra a preparar. Esta diferencia de potencial produce una corriente iónica, provocando el desgaste del ánodo. Controlando adecuadamente el

voltaje y la corriente de este dispositivo, se logra un pulido a espejo de la muestra. El electropulido causa una perforación en la muestra y las áreas cercanas a esta son lo suficientemente delgadas como para ser transparentes al haz electrónico.

Las condiciones para electropulir fueron: un electrolito de 40% de ácido acético, 30% de ácido fosfórico, 20% de ácido nítrico y 10% de agua; el cátodo fue una lámina de estaño; se usó un voltaje de 5 volts; la densidad de corriente presente fue de 0.1 amp/cm . El recipiente del electrolito se mantuvo a una temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$ .

### II.3. OBSERVACION CON EL MICROSCOPIO ELECTRONICO.

Para la realización de las observaciones de la muestra se usó el microscopio electrónico JEOL-100CX, el cual está equipado con el sistema de barrido EM-ASID4D, un espectrómetro de dispersión de energía de rayos x "KEVEX" modelo 7000 y el goniómetro EM-SEG de entrada lateral.

El microscopio electrónico puede ser operado de modo que produzca el patrón de difracción o la imagen del área iluminada por los electrones. Una vez que los electrones dejan la lente objetiva, puede colocarse un diagrama en el plano focal de esta lente de tal forma que sólo permita pasar uno de los haces enfocados ahí. Si se deja pasar el haz transmitido, hacemos microscopia de campo claro; si se deja pasar uno de

los haces difractados para formar la imagen, se hace microscopia de campo oscuro; ahora, si se deja pasar más de un haz para hacer la imagen hacemos microscopia de alta resolución. Una pantalla fosforescente (o placa fotográfica) se coloca en el plano imagen de la lente proyectora, de manera que si existen diferencias en el número de electrones que llegan a cada punto, se registran las diferencias correspondientes de la luz emitida por la pantalla. Si la lente intermedia se enfoca, no en el plano de la primera imagen intermedia sino en el plano focal de la lente objetiva, y la apertura del objetivo se quita, se obtiene la imagen del patrón de difracción formado ahí. La área de la que se obtiene el patrón de difracción es la misma que se observa en el modo imagen. Por lo tanto, para localizar dicha área con precisión se coloca una apertura en el plano de la imagen. Este modo de operación se llama difracción de área selecta.

El sistema EM-ASID4D permite obtener diferentes tipos de imágenes: electrones secundarios, transmitidos, patrones de microdifracción y de canalización. Para esto debemos enfocar el haz sobre una área reducida de la muestra (aproximadamente de cien angstroms), colocando el área de observación en el plano focal de la lente objetiva. Los electrones emitidos por la muestra son recolectados con detectores apropiados y se utilizan para modular la polarización de la rejilla de un tubo de rayos catódicos, estableciendo de esta manera una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones

detectada y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo catódico. La imagen completa de la muestra se construye finalmente por medio de un generador de barrido que defleca el haz incidente y el haz del tubo de rayos catódicos sincrónicamente de manera que cada punto del área barrida de la muestra corresponde a otro en la pantalla.

El detector "KEVEX" es un cristal semiconductor de silicio dopado con litio (detector Si(Li)). El cristal detector debe permanecer dentro de un alto vacío y a la temperatura del nitrógeno líquido para su buen funcionamiento. Cuando se emiten rayos x de la muestra, estos entran al detector a través de una ventana de Berilio y golpean el cristal detector creando un par hoyo-carga en él. Este par es separado por medio de un voltaje de polarización para formar un pulso de carga que se convierte después en un pulso de voltaje que será amplificado y convertido, finalmente, en un valor numérico proporcional a la energía del rayo x que lo originó. Los voltajes son seleccionados y almacenados como "cuentas" en un canal del espectrómetro. Cada canal representa una banda estrecha de energía. Estas bandas forman el espectro de energía de rayos x, el cual es mostrado como un histograma del número de cuentas de rayos x y la energía de estos rayos.

La entrada del goniómetro está diseñada para permitir que el eje de inclinación del portamuestras sea alineado con el eje óptico de la columna del microscopio y la muestra suba o baje

de acuerdo con la inclinación. Esto nos asegura que el campo de visión permanezca estacionario cuando la muestra sea inclinada. El goniómetro nos permite inclinar la muestra +60 grados alrededor de un eje que se encuentra en el plano de la muestra.

### III. RESULTADOS

Tomando en cuenta el gradiente de temperatura obtenido al vaciar el líquido metálico en un molde de cobre que permanecía a la temperatura del nitrógeno líquido, se calculó la velocidad del frente de solidificación el cual fue del orden de 10 cm/seg (ver apéndice I). Por lo tanto, producimos la aleación Al-14 at.% Mn con una velocidad de solidificación más pequeña que la usada para obtener las otras fases cuasicristalinas (la fase icosaedral y la fase T) (Bendersky et. al., 1985). La figura 21 muestra la morfología de la aleación en la cual podemos observar varias formas dendríticas características de las aleaciones producidas con velocidades



Figura 21. Imagen de microscopia electrónica de barrido donde se muestra la morfología de la aleación Al<sub>86</sub>Mn<sub>14</sub> obtenida mediante el proceso experimental desarrollado en esta tesis.

de solidificación relativamente alta (Flemings, 1974).

Los primeros análisis realizados a la muestra obtenida reportaron la existencia de la fase T (Pe'rez-Campos et. al., 1986), la cual mostró un contraste en la imagen del microscopio electrónico que se identificó como cadenas lineales que van girando periódicamente para formar una estructura tipo espiral. Después localizamos una fase que tiene cierta similitud con la fase T<sup>4</sup>, pero mostraba un eje de simetría cinco deformado y un eje de simetría tres similar al reportado para la fase Al Mn. A esta fase la llamamos "N". La figura 22 muestra una imagen de campo claro donde coexisten las fases T y N. La región A produce un patrón de difracción

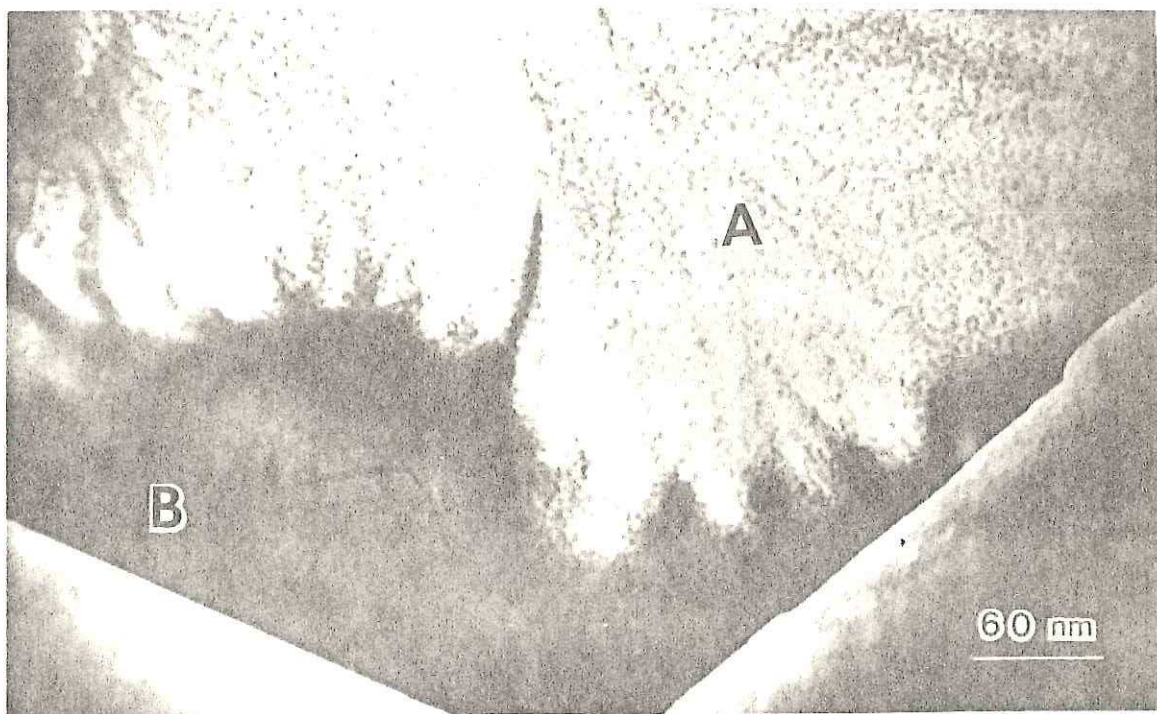


Figura 22. Imagen de alta resolución que muestra la coexistencia de la fase T (región A) y la fase N (región B). Esta imagen fué obtenida a lo largo del eje de simetría tres.

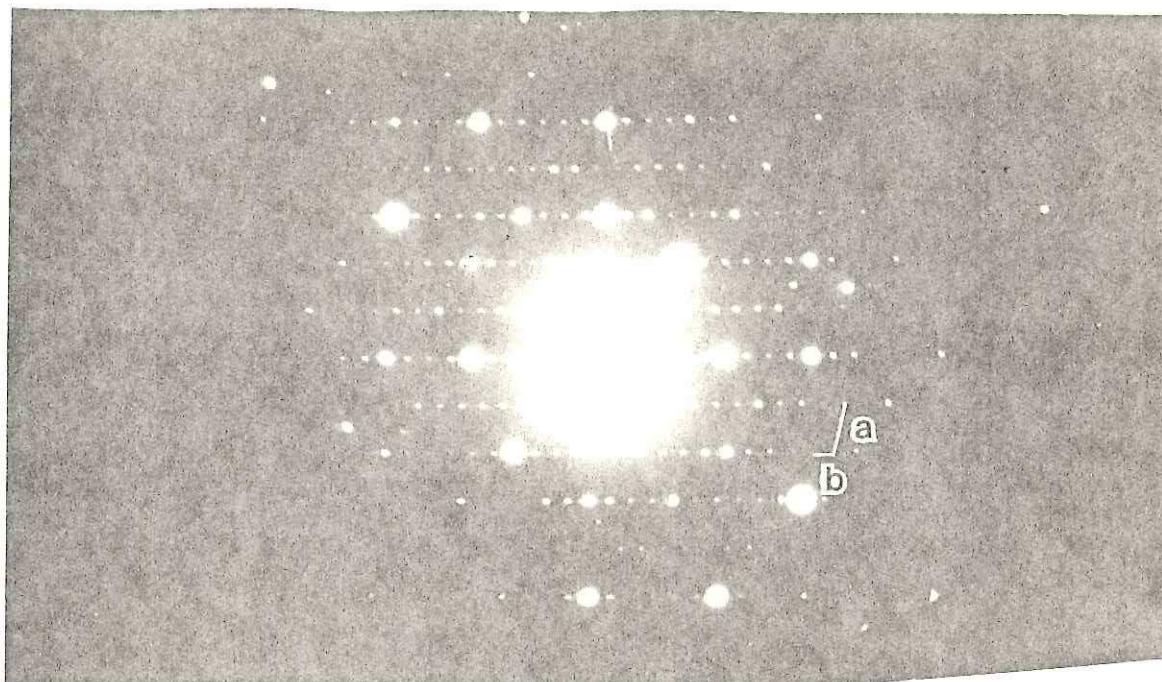


Figura 23. Patrón de difracción elíptico decagonal obtenido en la fase N.

con simetría pseudo cinco (fase T) (fig. 20a) y la región B produce un patrón de difracción de diez puntos que muestran un arreglo elíptico (fase N) (fig. 23), confirmando que la fase N está relacionada con las fases cuasicristalinas icosaedrales, T y T". Este patrón elíptico se encuentra sobre un arreglo lineal de puntos los cuales se deben a que tenemos una estructura periódica en el espacio real que tiene una periodicidad de 1.1 nm en la dirección a y 2.5 nm en la dirección b.

Las fases cuasicristalinas fueron caracterizadas por medio de patrones de difracción de área selecta. La figura 24 muestra los patrones de difracción observados en la fase N. Un

hecho importante es que los ángulos de inclinación entre los "ejes de zona" de estos patrones son similares a los reportados para la fase T por Thangaraj et. al., 1987, con diferencias notables entre las localización e intensidad de los puntos de los patrones P, Q, R, S, T, U.

Al analizar los patrones de difracción de las fases T y N se encuentra que en, la dirección pseudo cinco, el anillo circular de diez puntos (patrón I) de la fase T es remplazado por un arreglo elíptico de diez puntos (patrón P) en la fase N. Además, todos los arreglos elípticos observados en diferentes granos de la misma muestra o de diferentes muestras, incluyendo aquellos reportados en la literatura (Chattopadhyay et. al., 1985; Urban et. al., 1986; Bendersky, 1986), tienen diferentes excentricidades (ver tabla 2).

El conjunto de patrones de difracción de la fase N incluye el patrón de simetría tres reportado para la fase Al Mn<sub>4</sub> (patrón Q) (fig. 25a) el cual no presenta el rayado característico de la fase T que presentan los demás patrones (figs. 20 y 24). El patrón Q muestra puntos intensos, en posiciones similares a los puntos de simetría tres de la fase T, y un mayor número de puntos extras más débiles con los cuales se forma un patrón hexagonal que representa una periodicidad en el espacio real de 2.48 nm. Si inclinamos ligeramente la muestra del "eje de zona" Q obtenemos el patrón de difracción mostrado en la figura 25b donde los puntos del

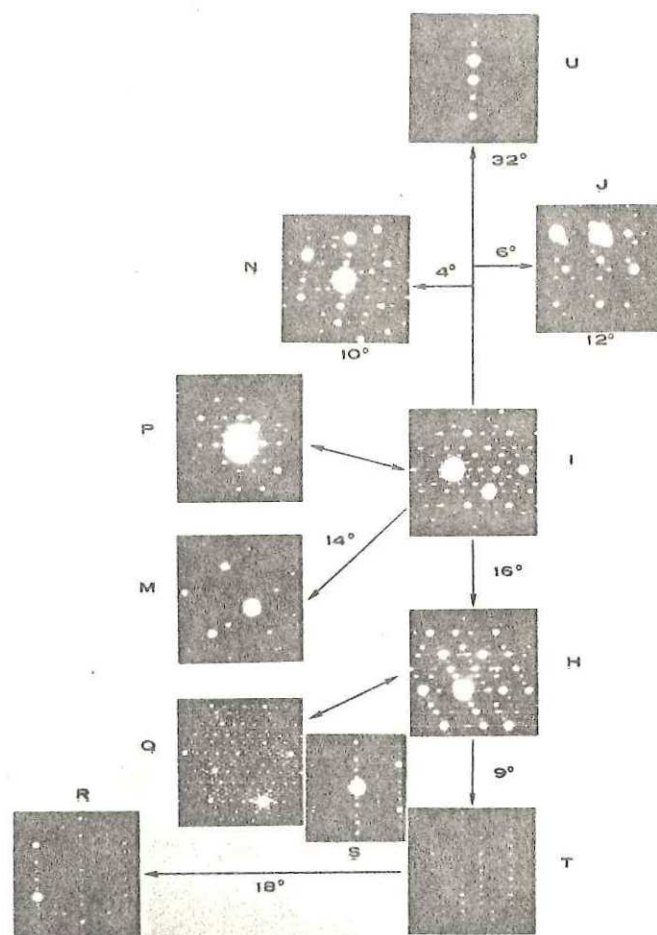


Figura 24. Diagrama esquemático de los patrones de difracción de área selecta obtenidos en la fase N. Los ángulos entre cada "eje de zona" son similares a los obtenidos para la fase T en Thangaraj et. al., 1987.

TABLA II

Excentricidades obtenidas de diez diferentes granos de las fases cuasicristalinas, incluyendo aquellos recientemente reportados en la literatura (+ Chattopadhyay et. al., 1985; ++ Urban et. al., 1986; +++ Bendersky, 1986)

| G.C. | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8+   | 9++  | 10+++ |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| E    | -.45 | -.61 | -.64 | -.58 | -.70 | -.49 | -.17 | -.43 | -.63 | -.07  |

G.C. = GRANO CUASICRISTALINO

E = EXCENTRICIDAD

patrón de simetría tres muestra "anillos" de puntos extras alrededor de los puntos principales.

Comparando los patrones de difracción que corresponde a la cara del prisma de la fase T (patrón F en Bendersky, 1985) y el patrón de la cara de la orilla de la fase T (patrón G en la Bendersky, 1985) con sus correspondientes de la fase N, llamados R y T (fig. 26), podemos observar grandes diferencias. Los puntos más intensos en R forman un patrón similar al patrón F pero R tiene más puntos en la dirección a, reportando una periodicidad de 2.48 nm. En la dirección b, R presenta una periodicidad de 1.24 nm. Por otro lado, en el patrón T los puntos más intensos producen un patrón similar a G pero tiene puntos extras en la dirección a y reporta una periodicidad de 1.24 nm en la dirección b.

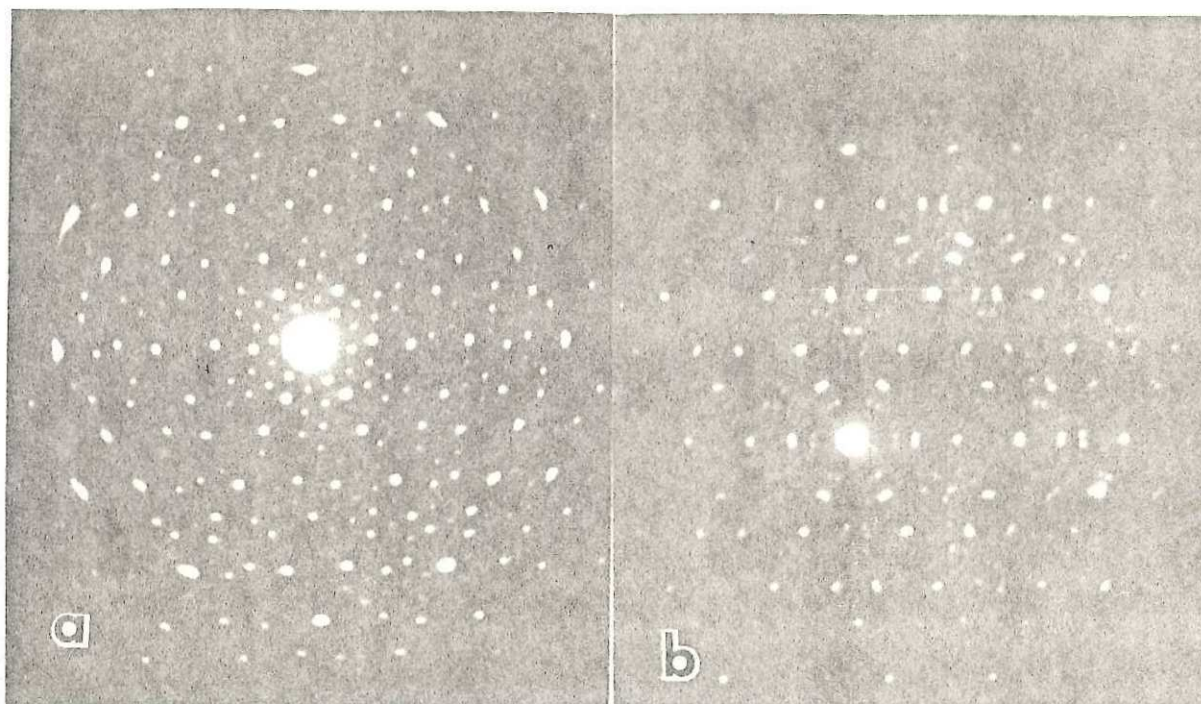


Figura 25. Patrón de difracción de la fase intermetálica Al-Mn (a) que muestra la modulación de los puntos intensos igual a la mostrada para la simetría tres de la fase icosaedral; en (b) se muestra el mismo patrón de difracción inclinado unas décimas de grado del eje de alta simetría obteniéndose un arreglo de puntos alrededor de los puntos centrales.

Otro rasgo característico de la fase N es la presencia de defectos planares. Esto se ilustra en la figura 27 la cual muestra el contraste de una imagen de campo oscuro usando puntos del patrón S y que nos recuerda el contraste obtenido para defectos planares y dislocaciones parciales. Además, cuando rotamos hasta obtener el patrón Q (fig. 25), la imagen de alta resolución (fig. 28) es idéntica a la reportada por Guyot et. al., 1985-1988 y Bendersky et. al., 1985. Esta imagen muestra un arreglo hexagonal de puntos con una distancia

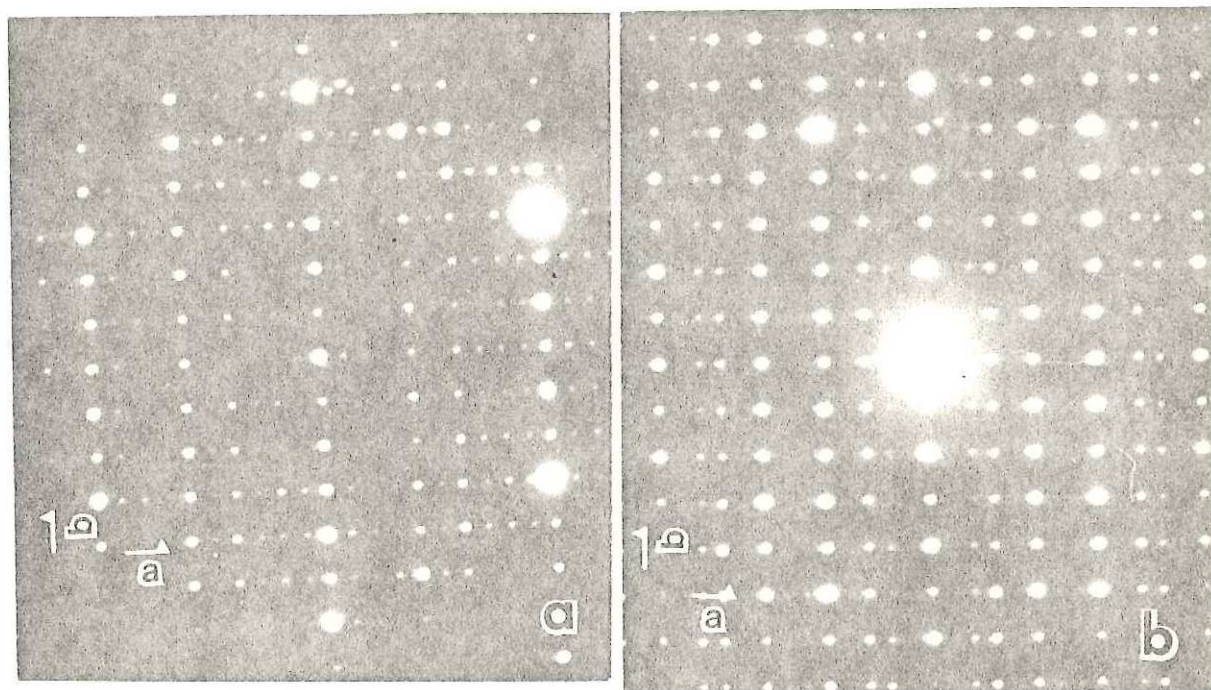


Figura 26. (a) patrón de difracción R y (b) patrón de difracción T de la fase N (fig. 24). En ambos patrones de difracción sus puntos más intensos reproducen patrones de difracción similares a los obtenidos para la fase T (fig. 19).

interplanar de 2.54 nm y defectos planares semejantes a las fallas de apilamiento.

Con respecto a la composición de la fase N, el resultado del microanálisis nos indicó que tanto la fase T como la N tienen una composición aproximada de 20 at.% Mn embebidos en una matriz cuya composición es de 90 at.% Al y 10 at.% Mn y no de aluminio puro como generalmente se cree. Al hacer el análisis Auger de la aleación se encontró que también hay oxígeno fuera de los precipitados cuasicristalinos (Pérez-Ramírez et. al., 1986).



Figura 27. Imagen de campo oscuro de una grano de la fase N la cual muestra un gran número de defectos planares.

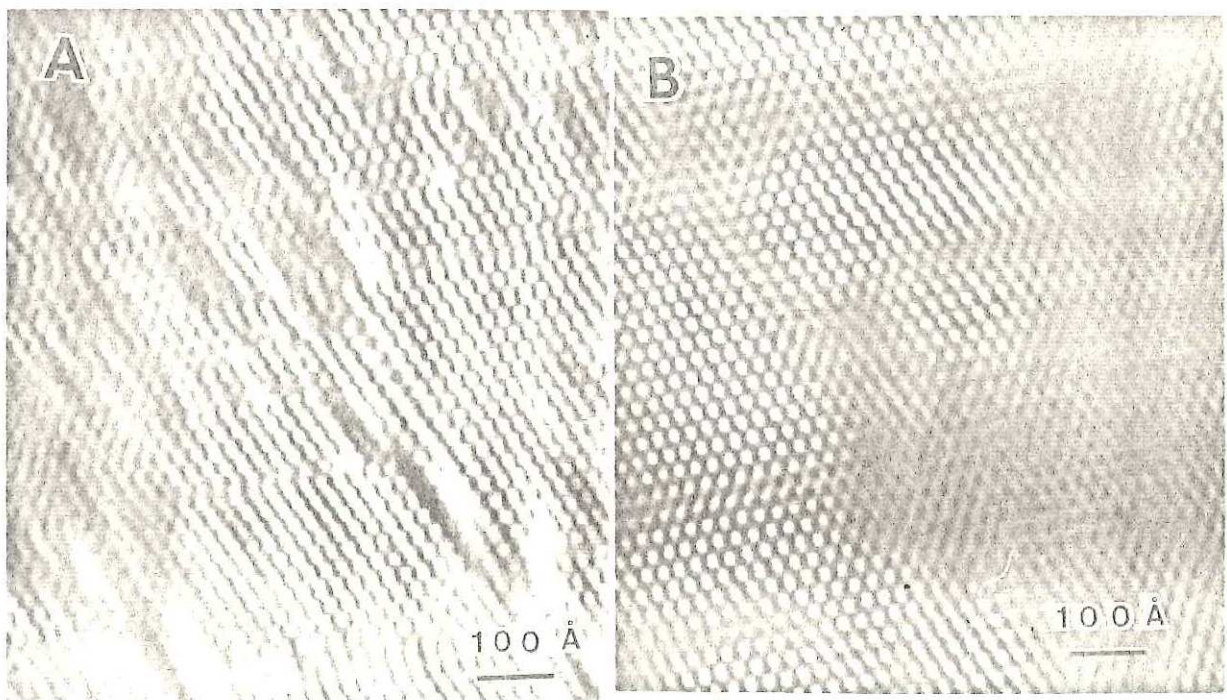
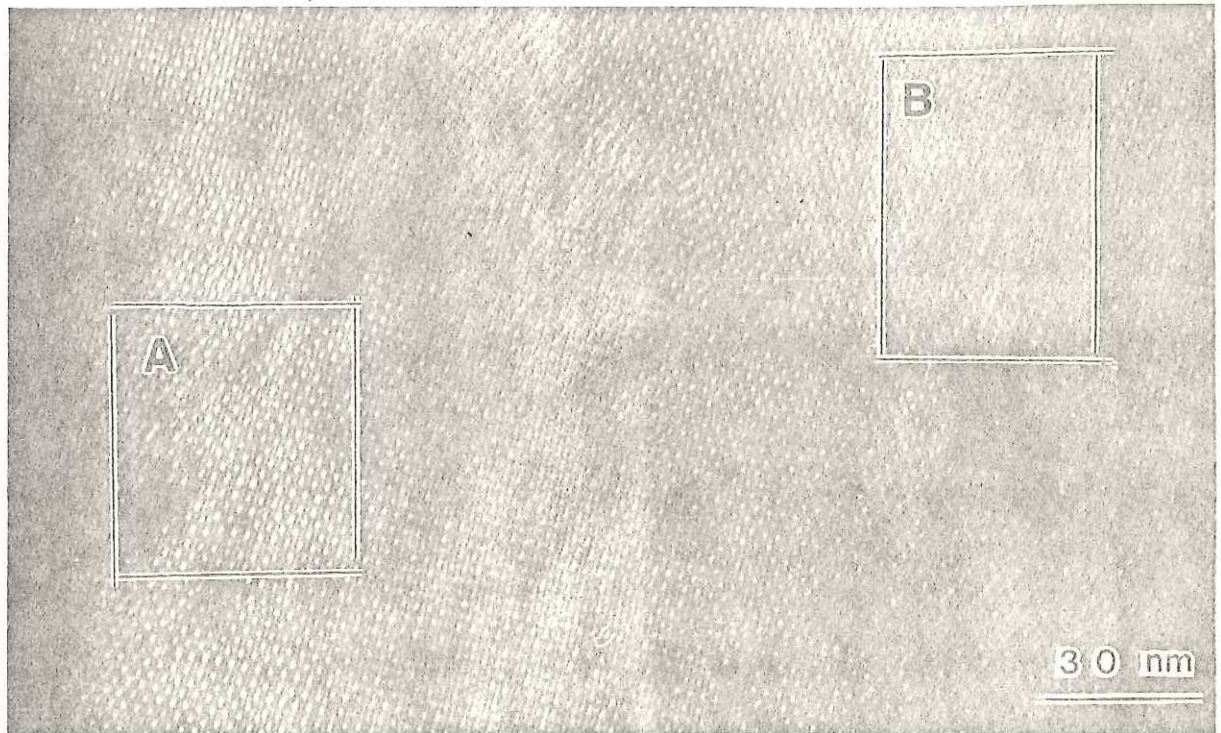


Figura 28. Imagen de alta resolución de un grano de la fase N tomada en el plano perpendicular al eje de simetría tres (cuyo patrón de difracción se muestra en la figura 25). (a) y (b) muestran dos porciones de la imagen que han sido procesadas para incrementar el contraste.

## IV. DISCUSION

Hemos producido la aleación Al Mn con una velocidad de solidificación más lenta que la usada para producir las fases icosaedral y T. Esta aleación ha mostrado la existencia de una fase cuya simetría reproduce los patrones de las fases T y Al Mn. Esto ha sugerido que la fase N reemplaza a la fase T y, por lo tanto, si la fase T es una fase de transición entre las fases icosaedral y cristalina, la fase N es una fase de transición entre las fases T y cristalina. Esto nos conduce a considerar la posibilidad de que la transición de la fase icosaedral a la fase cristalina se lleva a cabo de un modo continuo y no discreto. Así, la formación de las fases T, T' y N depende solamente de la velocidad de solidificación que se use.

Si analizamos el diagrama de fase para el sistema Al-Mn (fig. 29), tomando en cuenta que se partió de la concentración 14 at.% Mn y se usaron velocidades de solidificación relativamente altas, obtenemos que el núcleo que solidifica primero tendrá una concentración de 22 at.% Mn quedando el líquido con una concentración de 14 at.% Mn. Al disminuir la temperatura a 880 °C, la concentración del sólido permanecerá en 22 at.% Mn mientras que el líquido disminuirá a 12 at.% Mn. En 800 °C, la concentración del sólido será de 20 at.% Mn y la del líquido 6 at.% Mn. Como la velocidad de solidificación es alta (el rango de temperatura para la solidificación de las

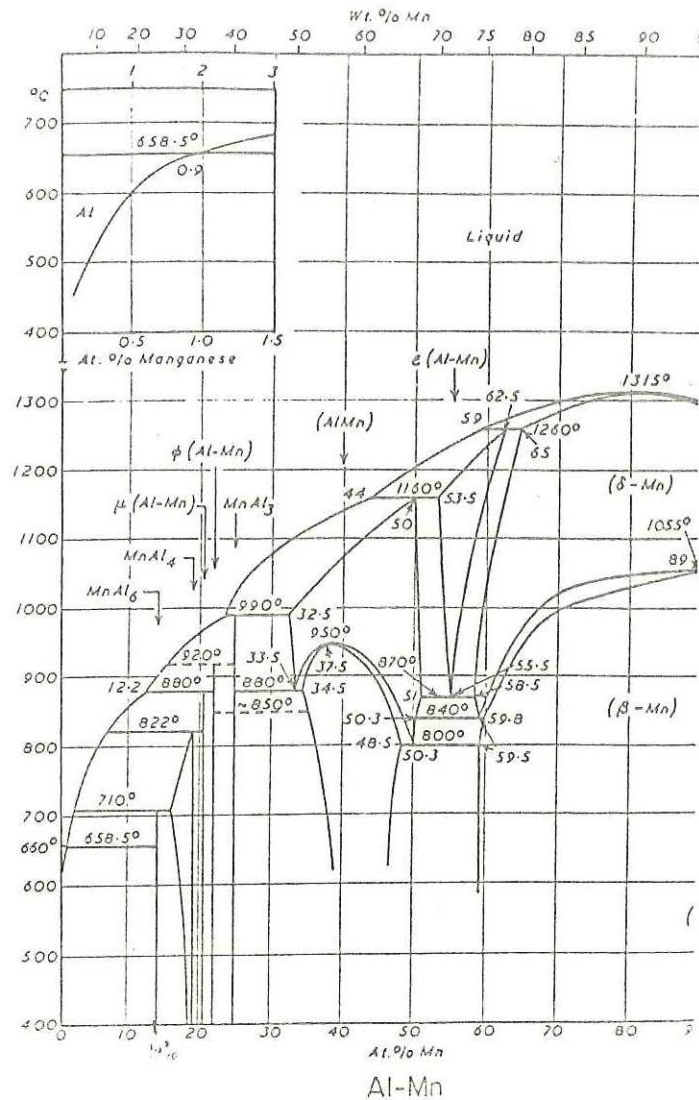


Figura 29. Diagrama de fase en equilibrio del sistema Al-Mn. (Tomado de Elliot, 1956).

fases cuasicristalinas es mayor de 800 °C (45)) se espera que la fase solidificada tenga una concentración de aproximadamente 22 at.% Mn, que corresponde a la fórmula estequiométrica del  $\text{Al}_{12}\text{Mn}_4$  en una matriz que contenga 6 at.% Mn cercana a la estequiometría de la fase  $\text{Al}_6\text{Mn}$ .

Si la velocidad de solidificación usada para obtener esta

aleación fuese más lenta (menor a 1 cm/seg), del diagrama de fase podemos concluir que obtendremos la fase Al Mn. De hecho, al calentar la aleación donde se tienen fases cuasicristalinas, como originalmente lo hizo Shechtman et. al., 1984, se obtiene la fase cristalina Al<sub>6</sub>Mn.

Por lo tanto, podemos concluir que la composición de las fases cuasicristalinas es cercana a la fórmula estequiométrica del Al Mn y que la matriz forma, quizás, una fase metaestable con solubilidad sólida limitada de Mn en Al.

La presencia de defectos planares en las fases cuasicristalinas podría indicar la existencia de pseudo planos y direcciones de deslizamiento. Como ya sabemos, un círculo puede transformarse en una elipse si se le aplican mecanismos de deslizamiento, a menos que este círculo se encuentre en un plano paralelo a la dirección de deslizamiento, y que la transformada de Fourier de un arreglo de elipses es también un arreglo de elipses que presentan la misma excentricidad (Pérez-Ramírez et. al., 1987), se esperan mecanismos similares a la deformación plástica existan en las fases cuasicristalinas. El alto orden mostrado en el patrón de difracción Q sugiere que los pseudo planos de simetría tres actúan como planos de deslizamiento.

El espacio real de la fase N en la dirección pseudo cinco también consiste de arreglos elípticos de rasgos de alta densidad atómica (fig. 30), como lo reportaron previamente

Urban et. al., 1986. Aunque se ha sugerido en pláticas privadas que he tenido con algunos investigadores que, debido a la forma cilíndrica de la fase T, es posible obtener elipses con distintas excentricidades, mi experiencia con la fase N indica que el patrón elíptico P se presenta en direcciones bien definidas en donde la simetría es alta (Reyes-Gasga et. al., 1988). Fuera de este "eje de zona" las elipses desaparecen. De aquí que el arreglo elíptico puede obtenerse solamente por medio de deformaciones particularmente aplicadas a la fase icosaedral. Tanaka et. al., 1985, propuso anteriormente que la desviación de los puntos del patrón de difracción es causada por esfuerzos, manejados teóricamente como fasones, dentro de la fase icosaedral y proponen que la desviación preferencial se da en la dirección de crecimiento. Las diferentes excentricidades de las elipses en los patrones de difracción electrónicos nos sugieren también una transición de modo continuo entre las fases icosaedral y cristalina.

Podemos observar en la imagen de alta resolución de la fase N (fig. 30) una alta densidad de defectos y, si la observamos en la dirección indicada por la flecha, muestra un conjunto de hileras con un contraste similar a las cadenas moleculares como las observadas en la fase T por Pérez-Campos et. al., 1986. Una manera de explicar este tipo de contraste consiste en analizar el proceso de transición de una fase amorfa a su correspondiente fase cristalina. Recordemos que una fase amorfa está constituida por núcleos que muestran una estructura

icosaedro a corto alcance (Frank et. al. 1958-1959). En el proceso de crecimiento, algunos núcleos desaparecen y otros crecen hasta alcanzar un radio crítico promedio. Al crecer, estos núcleos aumentan su volumen de tal forma que presenten una estructura con energía libre mínima. Ahora pensemos en lo siguiente: si el núcleo creciera con estructura icosaedro llega un momento en el que esta estructura comienza a mostrar una serie de defectos, llamados "frustraciones" (Bancel et. al., 1985-1986; Kramer et. al., 1984; Mackay, 1982; Nelson et. al. 1985)<sup>15</sup>. Cálculos computacionales sobre el crecimiento de este tipo de núcleos (Romeu, 1987) mostraron que la forma de evitarse estos defectos y mostrar una estructura de mínima energía libre es creciendo a lo largo de direcciones preferenciales, que resultaron ser las direcciones de simetría cinco. Esto nos reproduce la estructura de las cadenas moleculares observadas en la fase T (Bendersky, 1985; Bendersky et. al., 1985; Pérez-Campos et. al. 1986<sup>15</sup>) y de la fase N. Al seguir creciendo, estas cadenas se encuentran con otras provenientes de los núcleos vecinos dando lugar a una gran densidad de defectos. Al final del crecimiento, tendremos la estructura de mínima energía libre perteneciente a la fase cristalina.

La discusión anterior ha sido apoyada por los resultados experimentales obtenidos al analizar el proceso de transición de una fase amorfa a su fase cristalina en una película delgada de la aleación Al-Mn. En este caso obtuvimos dos

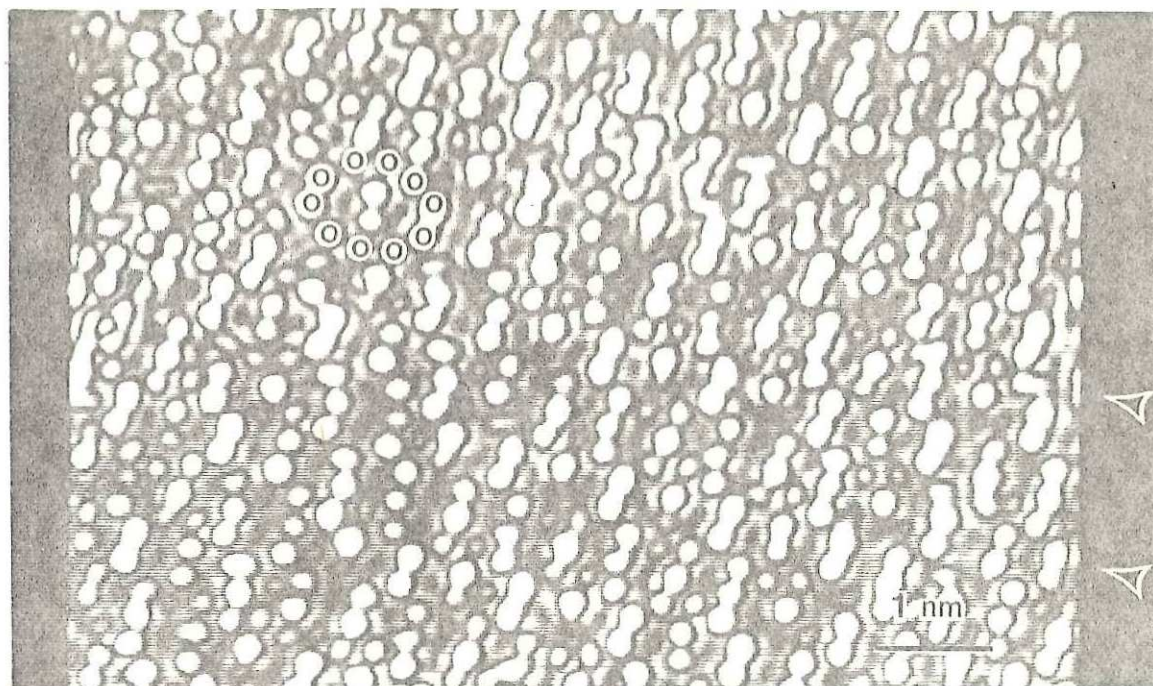


Figura 30. Imagen de alta resolución de la fase N tomada a lo largo del "eje P" (fig. 24) que muestra una alta concentración de defectos planares. La imagen fue procesada para incrementar su contraste.

fases metastables cuyas imágenes muestran el contraste de cadenas que, al hacer el análisis estereográfico de sus patrones de difracción electrónica, muestran fuertes similitudes con las fases T y N. El proceso detallado de esta investigación se da en el apéndice II.

Ultimamente, a partir de estos resultados, se ha sugerido un modelo para las cadenas moleculares basado en arreglos ordenados de espirales de Bernal (48). La espiral de Bernal es una hélice inconmensurada de tetraedros regulares (49). Ya que con tetraedros regulares no es posible llenar el espacio sin dejar huecos, necesariamente estas estructuras tendrán algún tipo de esfuerzos internos que tiendan a cerrar estos huecos.

## V. CONCLUSIONES.

1. La nueva fase observada en la aleación Al<sub>86</sub>Mn<sub>14</sub>, durante este trabajo de tesis, es una de entre varias fases intermedias que se pueden obtener durante la transición de la fase icosaedral a la fase cristalina. Todo esto nos lleva a concluir que esta transición se realiza de un modo continuo y no discreto ya que todas las fases hasta ahora reportadas (T, T'', N, etc) su observación depende de la velocidad de solidificación empleada para producir la aleación.

2. La fase N, aunque sus patrones de difracción son muy semejantes a los patrones de la fase T, tiene una estructura muy cercana a una fase cristalina ya que algunos de sus patrones de difracción son periódicos en dos direcciones.

3. Las imágenes de alta resolución de las fases T y N pueden ser explicadas a partir de un modelo basado en el crecimiento de los núcleos icosaedrales en direcciones preferenciales, concluyendo una fase fase compuesta por cadenas moleculares como la siguiente etapa a estos.

4. La fase N, al igual que las fases T e icosaedral, tiene una composición estequiométrica cercana a la fórmula Al Mn.

## APENDICE I

CALCULO DE LA VELOCIDAD DEL FRENTE DE SOLIDIFICACION PARA LA  
 ALEACION Al Mn  
 86 14

Definamos el problema a resolver: tenemos la aleación Al Mn en estado liquido a una temperatura de 1300 °C la 86 14 cual vaciamos en un molde de cobre que se encuentra a la temperatura del nitrógeno liquido, -196 °C. Lo que obtenemos es la aleación solidificada en forma cilindrica con un radio de 2 cm y un espesor de 0.5 cm. Nuestro objetivo es calcular la velocidad con la que se movió la interfase sólido-liquido, i. e. el frente de solidificación.

La solidificación de una aleación es diferente a la solidificación de un metal puro, pero cuando el tiempo de solidificación y la cantidad de material son pequeños, como en nuestro caso, las ecuaciones desarrolladas para metales puros se pueden usar para detallar este proceso en las aleaciones (Flemings, 1974). El proceso de solidificación para una aleación se muestra en la figura AI1.

En la mayoría de los procesos de solidificación el flujo de calor no está en un estado estacionario ya que al vaciar el liquido metálico sobre un molde frio el calor especifico y el calor de fusión del metal pasan a través de una serie de resistencias térmicas hasta que la solidificación se completa como se observa en la figura AI2.

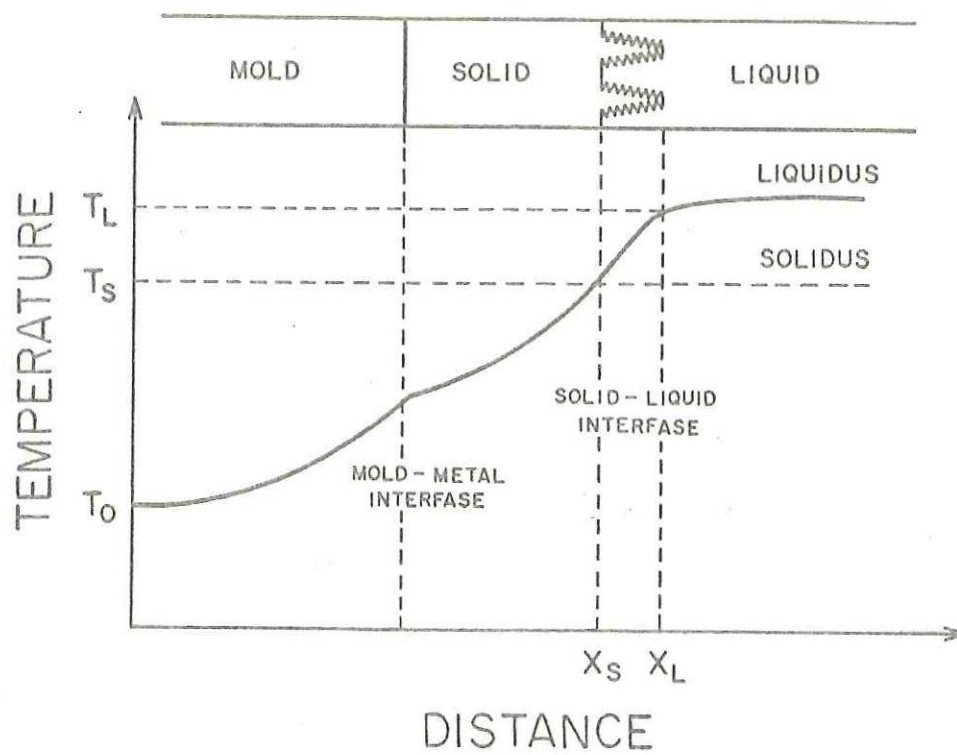


Figura AI1

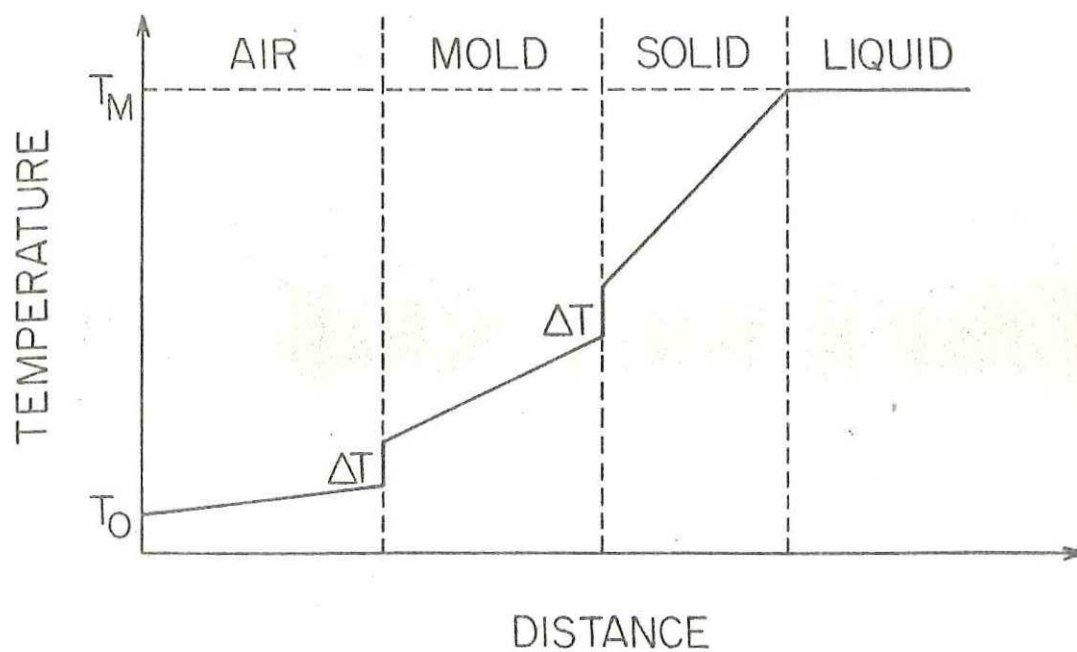


Figura AI2

El flujo de calor está dado por

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_m \nabla^2 T \quad (1)$$

donde  $\alpha_m = K_m \rho_m C_m$  es la difusividad térmica, en este caso del molde,  $K_m$  es la conductividad térmica,  $\rho_m$  es la densidad,  $C_m$  es el calor específico,  $T$  es la temperatura y  $t$  es el tiempo.

En nuestro caso tenemos una solidificación en forma cilíndrica y podemos considerar, por lo tanto, el flujo de calor en una dirección. Supongamos que el metal se encuentra a la temperatura  $T_m$  y el molde a la temperatura  $T_o$ . El flujo de calor es:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_m \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (2)$$

siendo  $x$  la distancia a la pared del molde. La solución a esta ecuación nos da la temperatura  $T$  en el molde como función del tiempo a una distancia  $x$  de la superficie del molde, y es:

$$\frac{T - T_m}{T_o - T_m} = \operatorname{erf}\left(-\frac{x}{2\sqrt{\alpha_m t}}\right) \quad (3)$$

siendo  $\operatorname{erf}(z)$  la función error cuyo valor en  $z=0$  es 0 y en  $z=\infty$  es uno. El valor de  $\operatorname{erf}(z)$  para una  $z$  dada se encuentra en tablas.

La velocidad del flujo de calor hacia el molde, en la interfase molde-metal está dada por:

$$\left(\frac{q}{A}\right)_{x=0} = -K_m \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{x=0} \quad (4)$$

donde  $q$  es la velocidad del flujo de calor y  $A$  es el área de la interfase molde-metal. Diferenciando la ecuación (3) con respecto a  $x$  y combinando el resultado con (4), la velocidad

del flujo de calor a través de la interfase molde-metal queda como:

$$\left(\frac{q}{A}\right)_{x=0} = -\sqrt{\frac{k_m \rho_m C_m}{\pi t}} (T_M - T_0) \quad (5)$$

Pero el calor que entra al molde proviene solamente del calor de fusión del metal que se está solidificando, por lo tanto:

$$\left(\frac{q}{A}\right)_{x=0} = -\rho_s H_s \frac{\partial S}{\partial t} \quad (6)$$

donde  $S$  es el espesor del material solidificado y  $H_s$  es el calor de fusión del metal. Combinando (5) y (6) obtenemos:

$$R = \frac{\partial S}{\partial t} = \left(\frac{T_M - T_0}{\rho_s H_s}\right) \cdot \sqrt{\frac{k_m \rho_m C_m}{\pi t}} \quad (7)$$

La ecuación (7) predice la manera en la cual las propiedades térmicas del metal y del molde se combinan para determinar la velocidad de enfriamiento del metal solidificado. Notese que para  $T_M$  altas y calores de fusión bajos se obtienen velocidades altas de solidificación. También se observa que el espesor del metal solidificado es una función parabólica del tiempo por lo que obtenemos velocidades altas al inicio y disminuye conforme el molde se calienta.

Si tomamos en cuenta la forma del molde, ya que juega un papel importante en la habilidad del molde para absorber calor, es posible derivar una expresión más exacta sin retener la suposición de la no divergencia del flujo de calor (Flemings, 1974). Para formas esféricas y cilíndricas, la ecuación diferencial a resolver es de la forma:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_m \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{n}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (8)$$

donde  $r$  es el radio del metal solidificado y  $n = 1$  para el cilindro y 2 para la esfera. Siguiendo un procedimiento casi idéntico al anterior, la velocidad de enfriamiento resulta

ser:

$$R = \frac{\partial S}{\partial t} = \left( \frac{T_M - T_0}{S_s H_s} \right) \cdot \left( \frac{\sqrt{K_m \rho_m C_m}}{\pi t} + \frac{n K_m}{2r} \right) \quad (9)$$

que es la ecuación que necesitamos. Experimentalmente se ha comprobado que esta ecuación es más válida para cilindros que para esferas.

Sustituyendo en (9) los valores de nuestro lingote:  $r = 2$  cm,  $n = 1$  por la forma cilíndrica,  $T_M = 1300$  °C,  $T_0 = -196$  °C,  $t = 1$  seg; los valores para el molde de cobre:  $K_m = 0.94$  cal/cm.seg. °C,  $C_m = 0.09$  cal/gr. °C,  $\rho_m = 9$  gr/cm<sup>3</sup>; y los valores de nuestra aleación, obtenidos de Chen et. al., 1885, y Kelton et. al., 1986:  $\rho_s = 3.5$  gr/cm<sup>3</sup>,  $H_s = 16.2$  cal/gr; la velocidad del frente de solidificación resulta ser:

$$R = 12.6 \text{ cm/seg} \quad (10)$$

Si suponemos que nuestro metal era aluminio puro:  $\rho_s = 2.7$  gr/cm<sup>3</sup>,  $H_s = 94.5$  cal/gr; obtenemos:

$$R = 2.8 \text{ cm/seg} \quad (11)$$

y en el caso de manganeso puro:  $\rho_s = 7.43$  gr/cm<sup>3</sup>,  $H_s = 62.7$  cal/gr; obtenemos:

$$R = 1.5 \text{ cm/seg} \quad (12)$$

Hood et. al., 1971, calcularon el coeficiente de difusión del Mn en el Al para 450 °C y en el estado líquido, resultando de  $10 \text{ E-13 cm /seg}$  para el primero y de  $10 \text{ E-6 cm /seg}$  para el

segundo.

Ya conocida la velocidad del frente de solidificación, esta se puede introducir en la ecuación del gradiente térmico

(38):

$$G_s = -(T_M - T_0) \cdot \left[ \frac{R}{2K_s \rho_s C_s} - \sqrt{\frac{R}{2K_s \rho_s C_s} + \frac{2h}{rK_s}} \right] \quad (13)$$

donde  $h$  es el coeficiente de transferencia del calor en la aleación. Para calcular  $G_s$  para nuestra aleación nos falta conocer el calor específico de esta y, hasta ahora, no ha sido calculada. Haciendo el cálculo para aluminio puro se obtuvo que este gradiente es del orden de  $10 \text{ E4 } ^\circ\text{C/cm}$ .

## APENDICE II

RELACION EXISTENTE ENTRE LAS FASES CUASICRISTALINAS Y LAS  
FASES METASTABLES QUE SE OBTUVIERON POR EVAPORACION DE LA

ALEACION    Al    Mn  
                 86    14

Objetivo.

En este apéndice estamos interesados en mostrar la conexión existente entre las fases cuasicristalinas, las estructuras de periodo grande (superestructuras) y dos fases metastables que se obtuvieron al calentar una película delgada de la aleación Al<sub>86</sub>Mn<sub>14</sub>.

Procedimiento experimental.

La aleación Al<sub>86</sub>Mn<sub>14</sub> obtenida como se describió en la presente tesis fué evaporada sobre un sustrato de NaCl que se encontraba a la temperatura del nitrógeno líquido. Todo lo anterior se realizó dentro de un sistema convencional de vacío con un vacío de  $10^{-5}$  torr (fig. AII1). El espesor de la película obtenida fué de aproximadamente 50 nm.

La película se colocó sobre una rejilla de cobre para su observación y fué calentada in situ usando un portamuestras de calentamiento. Se utilizó un microscopio electrónico analítico JEOL 100-CX.

Se observó que la estructura que se obtiene durante el calentamiento de la película no cambia cuando se disminuye la

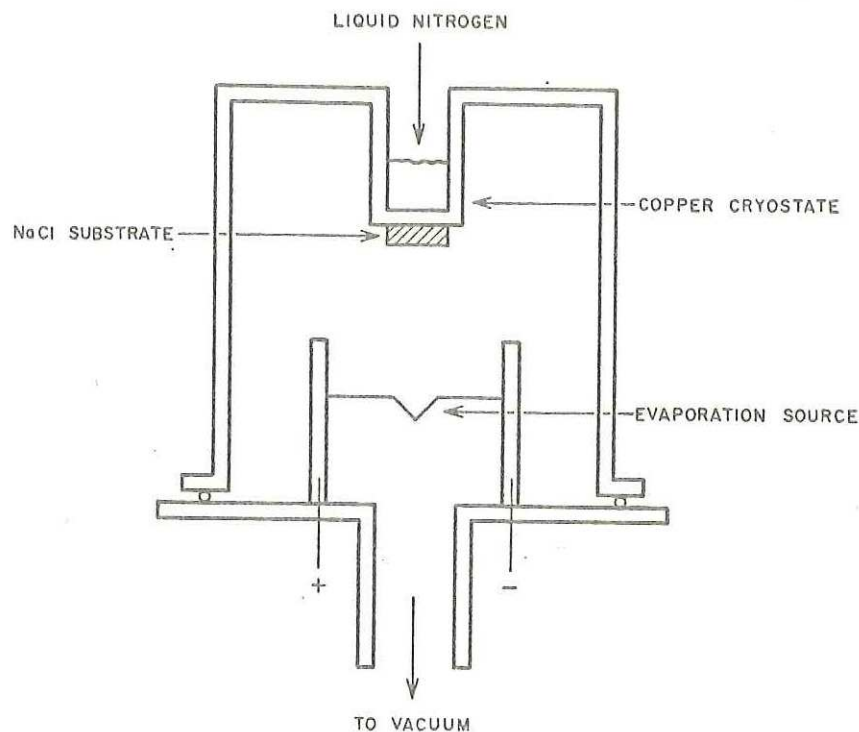


Figura AIII1

temperatura hasta la temperatura ambiente. Así, cuando se necesitaba examinar la estructura obtenida, la película se investigó en el microscopio a la temperatura ambiente y usando un portamuestras de doble inclinación.

#### Resultados.

A la temperatura ambiente la película muestra una fase amorfa (fig. AIII2a). Su patrón de difracción está constituido por un halo difuso y un anillo intenso (fig. AIII2b) que indica una distancia interplanar de 0.203 nm en el espacio real que corresponde a la distancia interplanar de la fase icosaedral etiquetada como "d" en la referencia 15. Aunque esta distancia también corresponde a la fase cristalina  $\text{Al Mn}_6$ . La composición química de esta película, medida por

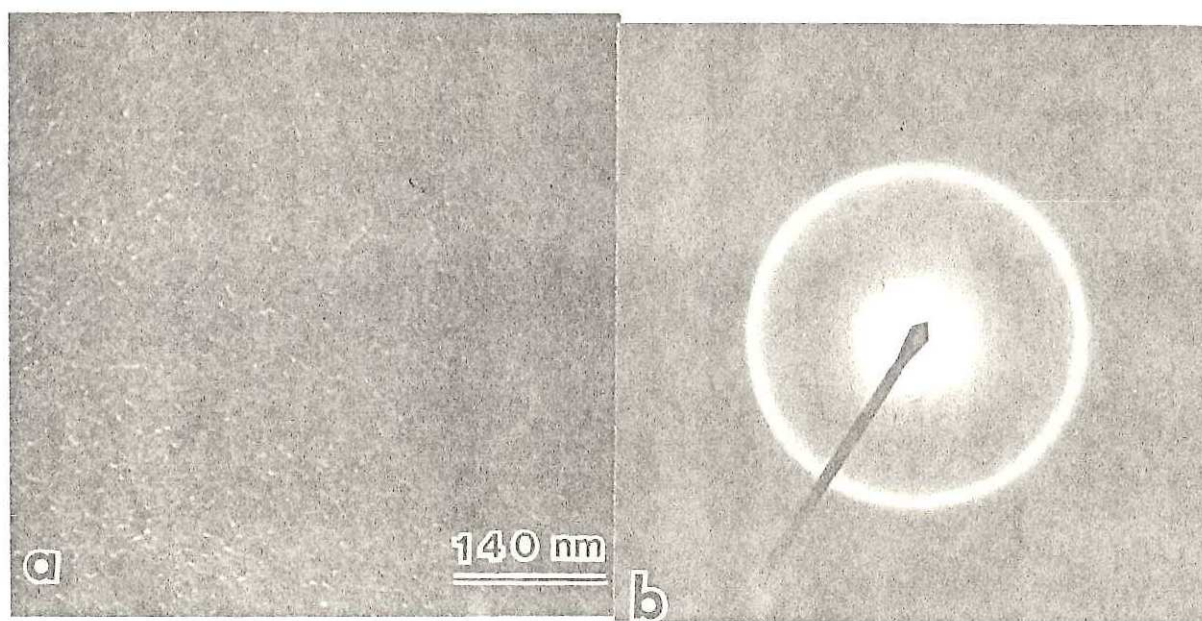


Figura AII2

microanálisis, fue 82 at. % Al y 18 at. % Mn.

Elevando la temperatura hasta 450 °C, emergen cristales en forma de avalancha los cuales llenan todo el espacio a los 500 °C con un contraste granulado (fig. AII3a). A un grano de este estado le llamamos fase A1. A los 650 °C de temperatura la fase A1 se transforma en otra fase la cual llamamos A2 (fig. AII4a). Las fases A1 y A2 no están presentes en el diagrama de fase en equilibrio del sistema Al-Mn (53) por lo tanto estas fases son metastables. Si continuamos elevando la temperatura, después de 750 °C obtenemos la estructura de la fase cristalina A Mn (fig. AII5a) la cual comienza a mostrar desorden estructural a los 850 °C de temperatura (fig. AII6).

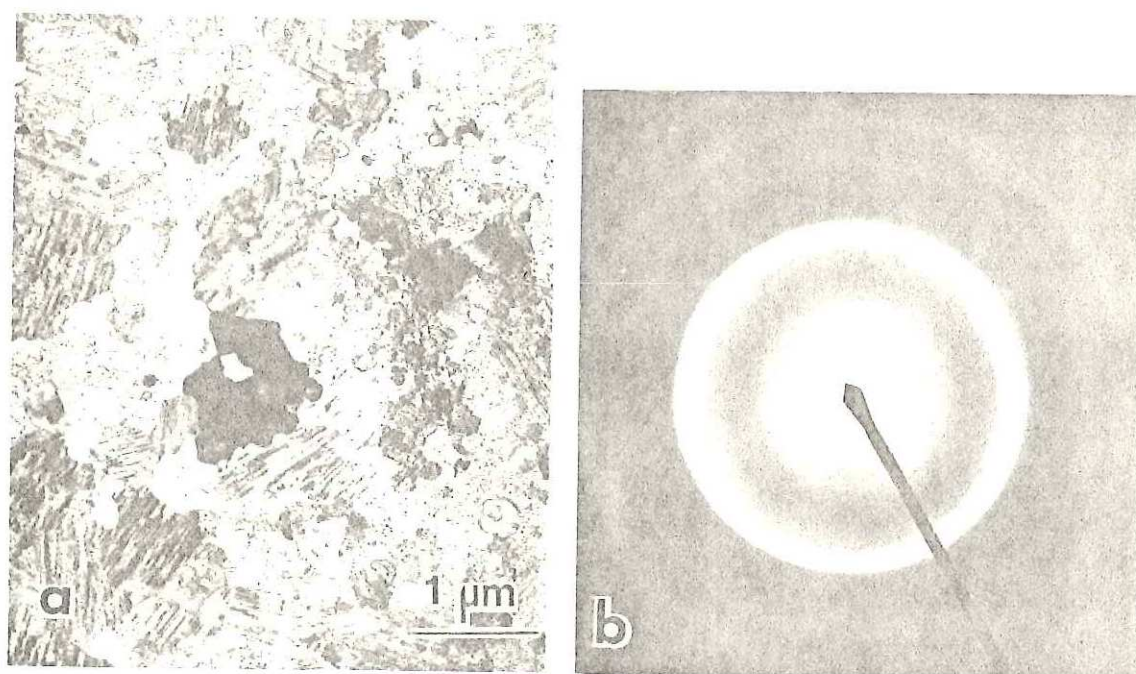


Figura AII3

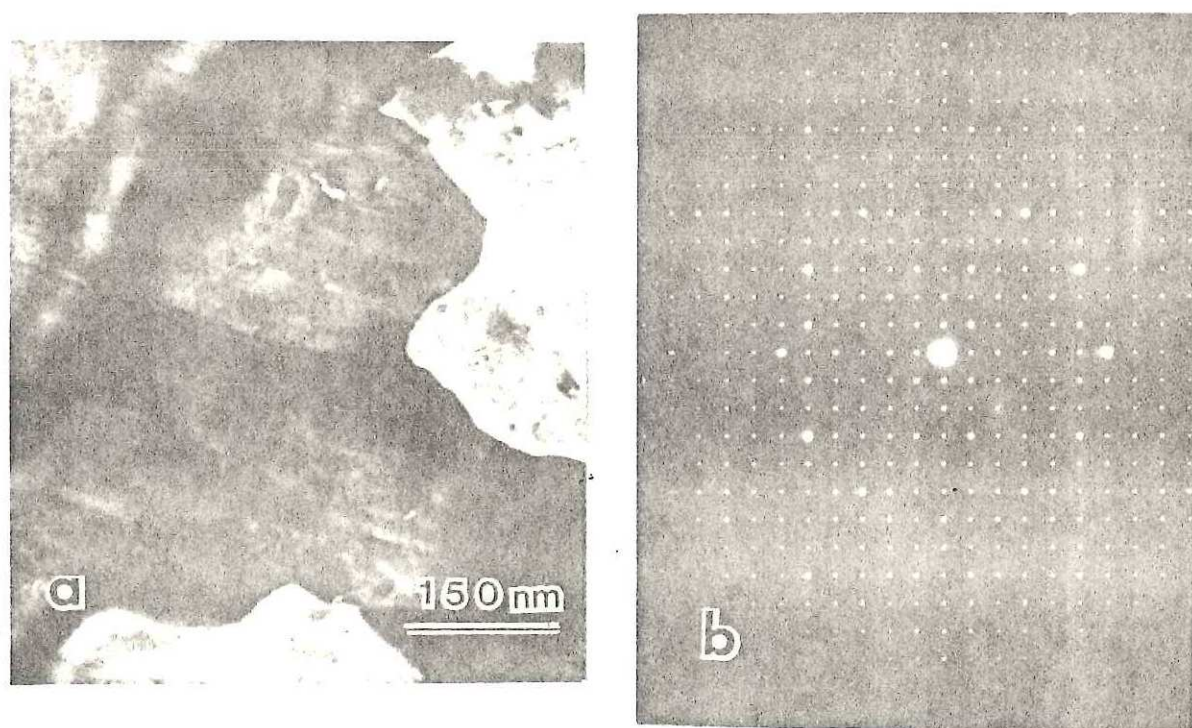


Figura AII4

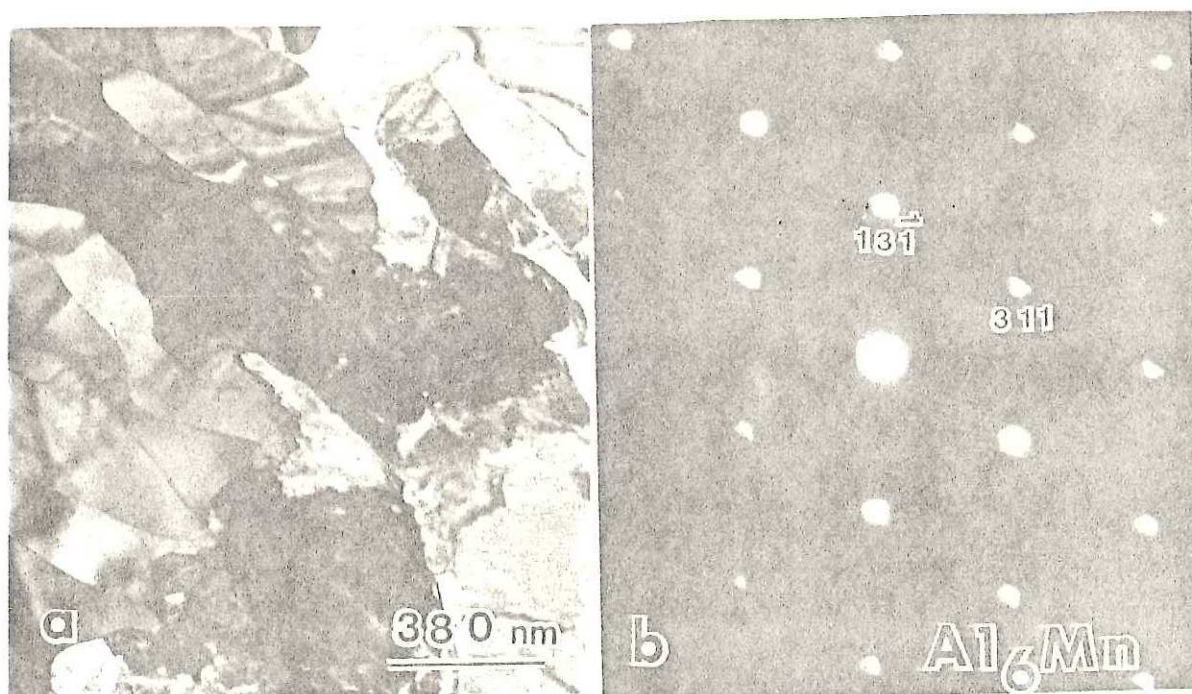


Figura AII5

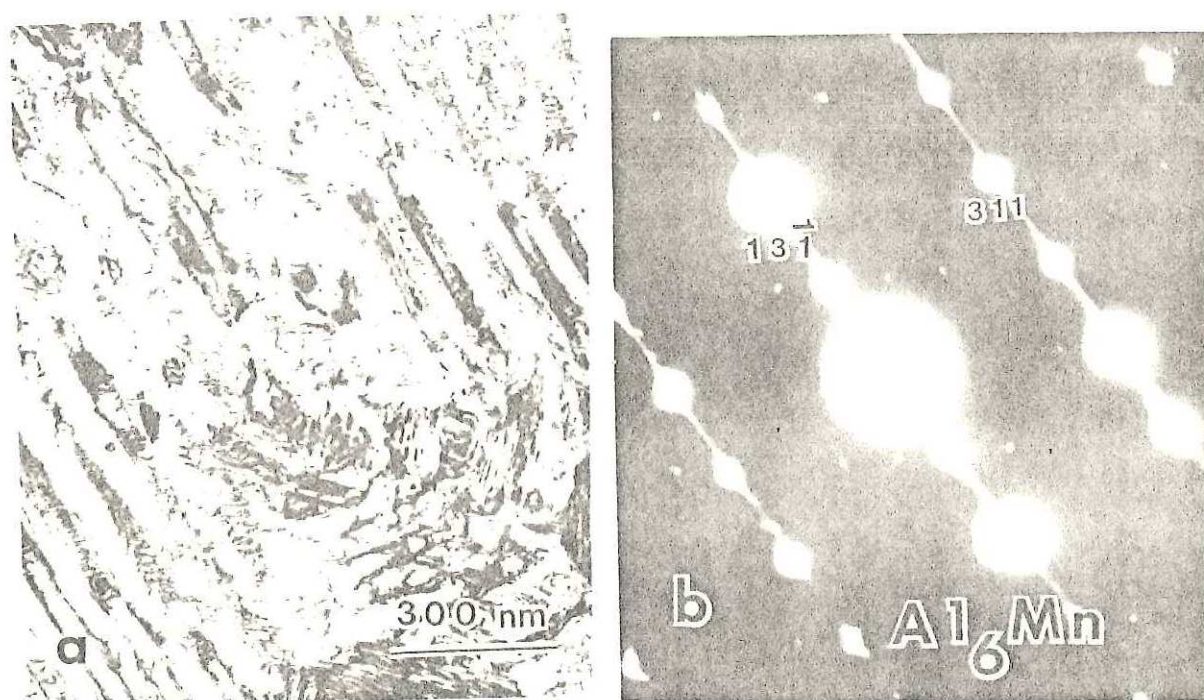


Figura AII6

En todas las figuras anteriores hemos mostrado el patrón de difracción de área selecta característico de la fase en particular.

Las fases A1 y A2 fueron anteriormente obtenidas por Yoshida et. al., 1978, quienes le asignaron a la fase A1 una celda unitaria hexagonal con parámetros  $a = 1.76$  nm y  $c = 2.64$  nm y a la fase A2 una celda ortorrómbica con parámetros  $a = 1.25$  nm,  $b = 1.24$  nm y  $c = 2.64$  nm. En este experimento encontramos que estas fases están fuertemente relacionadas con las fases cuasicristalinas, principalmente con la fase T.

En las figuras AII7 y AII8 mostramos algunos patrones de difracción obtenidos de las fases A1 y A2 respectivamente. Ahí podemos observar que en ambas fases se obtiene un patrón de difracción de diez puntos que se encuentran arreglados sobre elipses. Estos patrones se muestran en la figura AII9 con mayor detalle, siendo "a" el patrón correspondiente a la fase A1 y "b" a la fase A2. También podemos observar en las figuras AII7 y AII8 varios patrones de difracción similares a los observados en la fase T (Chattopadhyay et. al., 1985; Thangaraj, et. al., 1987).

Comparando los patrones elípticos de ambas fases con los patrones de difracción de la fase T podemos observar que el perteneciente a la fase A2 es muy similar al patrón de difracción obtenido en la dirección pseudo cinco de la fase T mientras que el patrón de la fase A1 muestra un arreglo rectangular de puntos que corresponden a  $1.29$  nm y  $1.06$  nm

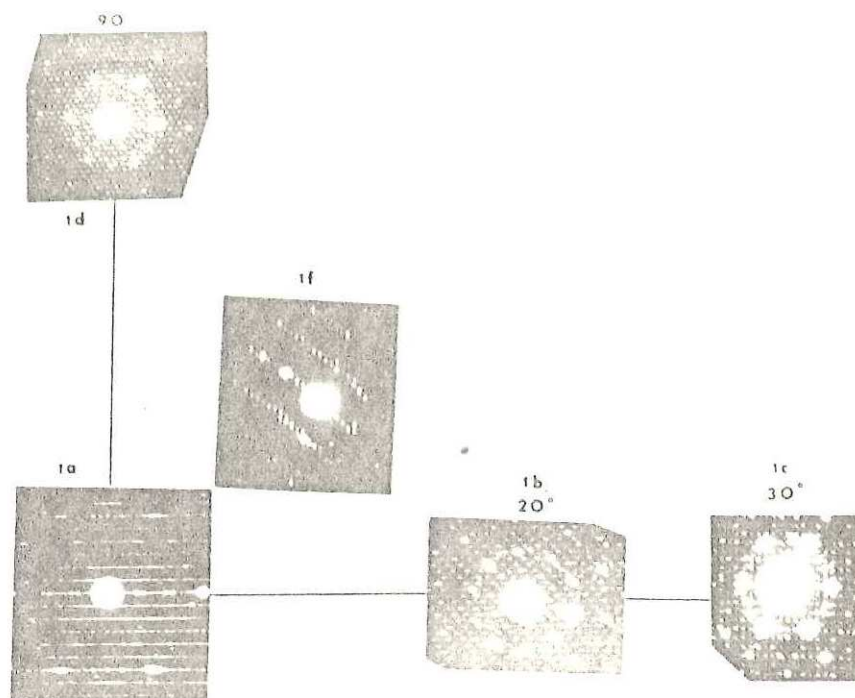


Figura AII7

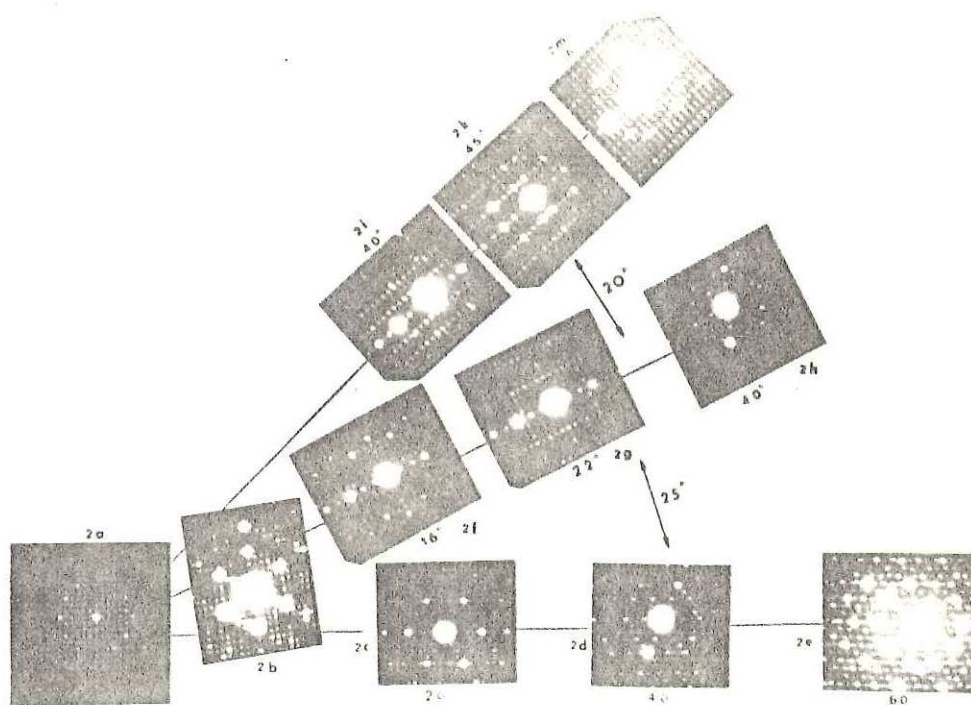


Figura AII8

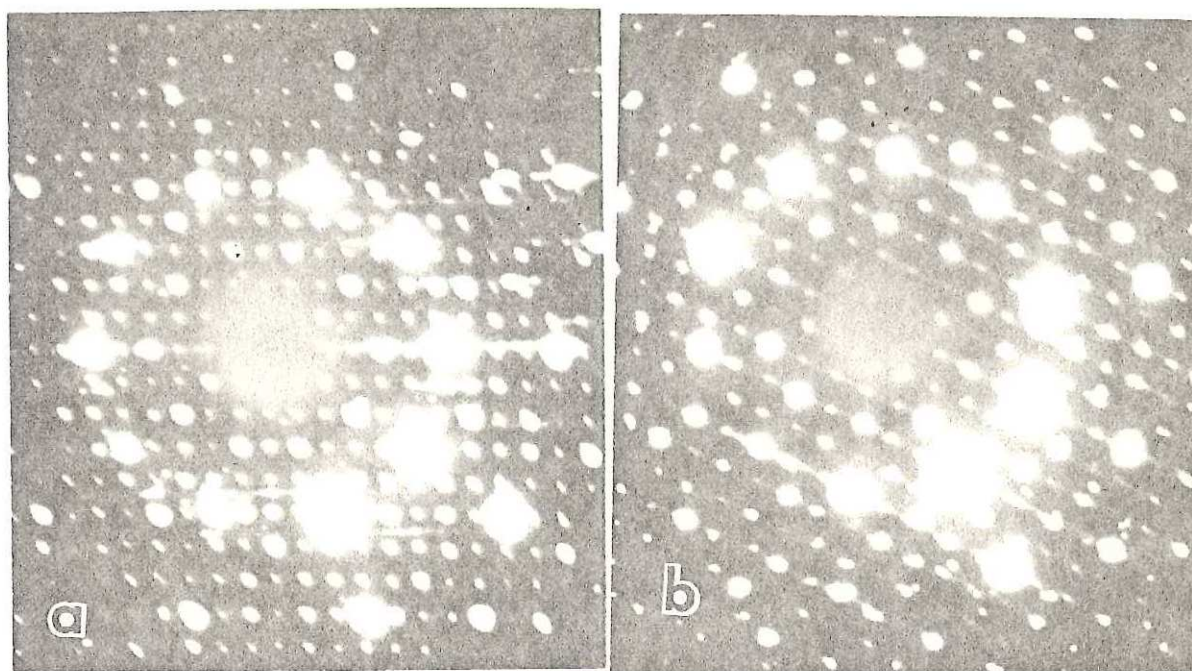


Figura AII9

en el espacio real. Las imágenes de campo claro y campo oscuro tomadas en las direcciones de estos patrones de difracción muestran en la fase A1 (fig. AII10a) un contraste tipo mosaico el cual es menos visible para la fase A2 (fig. AII10b).

Un hecho importante es el que la imagen de alta resolución de la fase A1 tomada en la dirección del patrón de difracción 1a de la figura AII7 muestra un arreglo de cadenas, cuyo diámetro promedio es de aproximadamente 3.0 nm (fig. AII11). En la dirección del patrón 1d muestra un arreglo hexagonal de puntos muy similar a una de las imágenes de la fase N (fig. AII12). Con respecto a la fase A2, a lo largo de la dirección

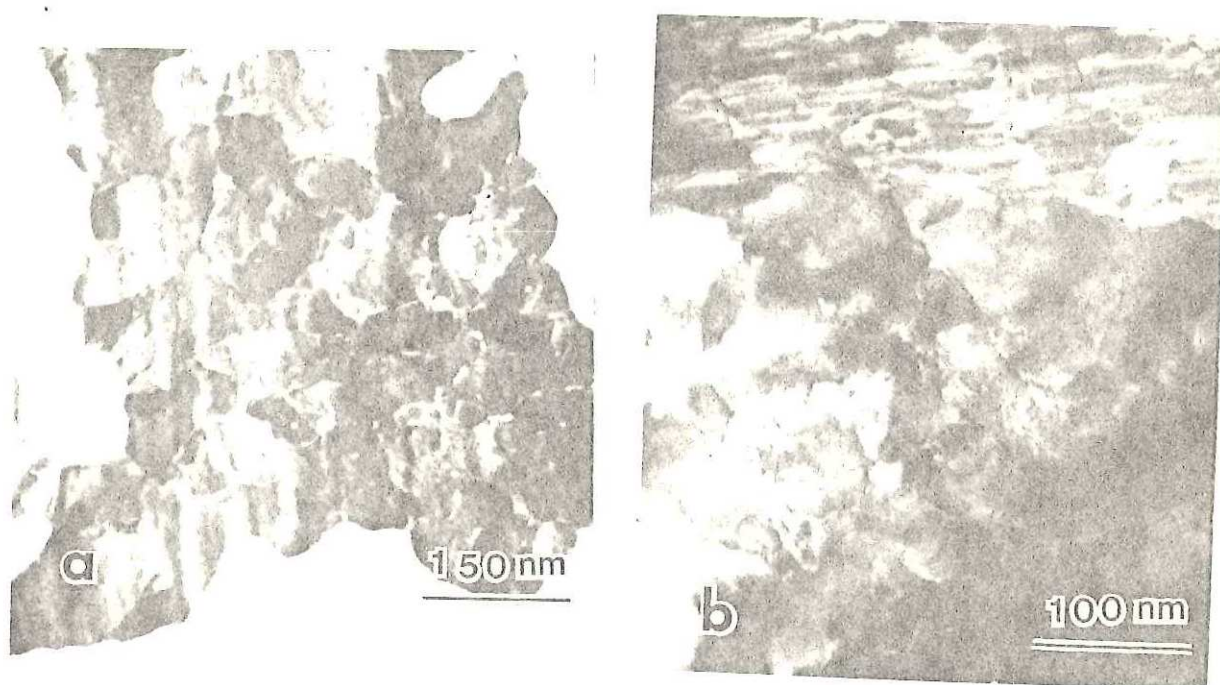


Figura AII10



Figura AII11

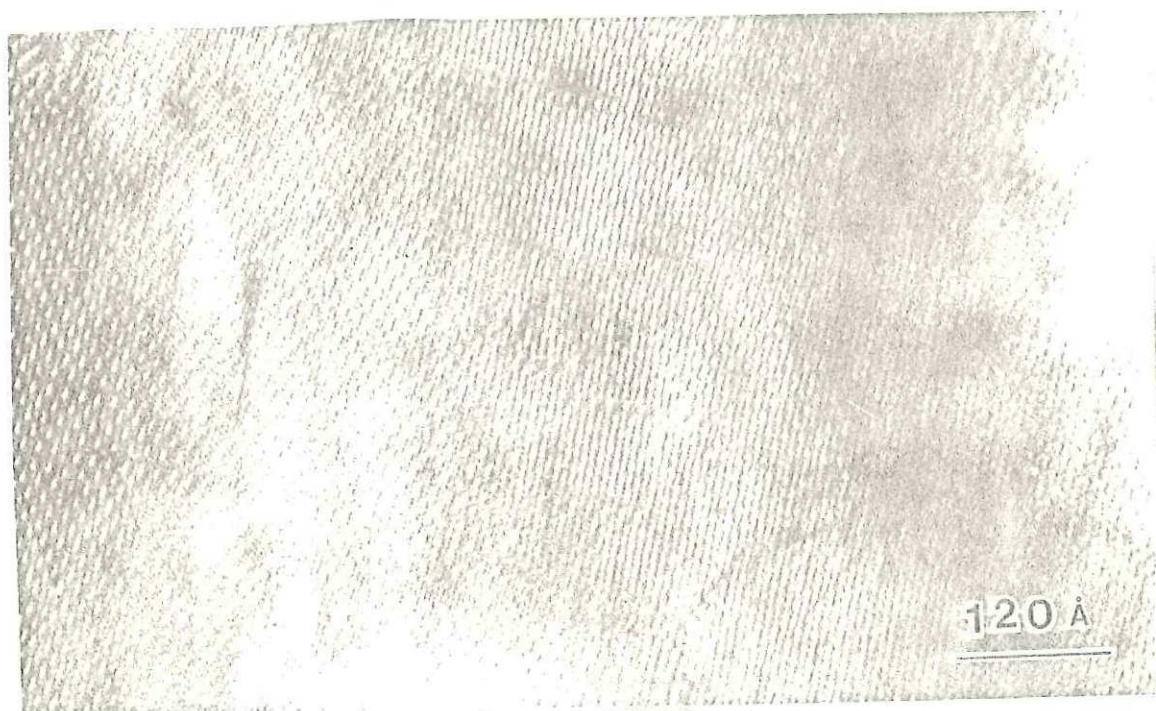


Figura AII12

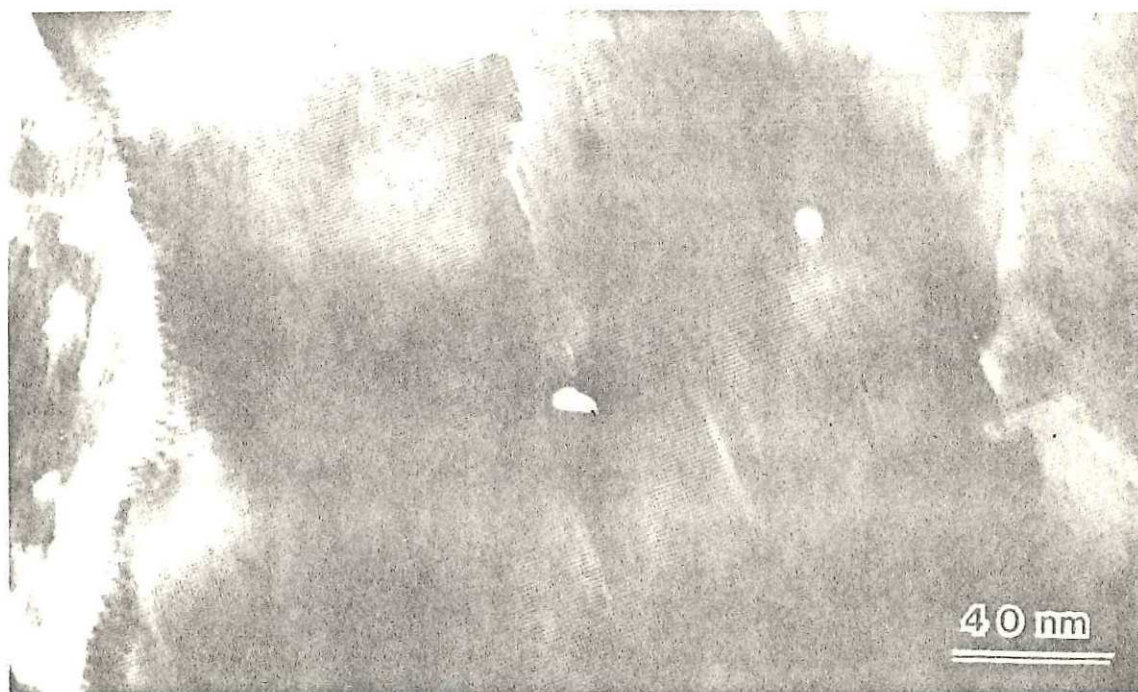


Figura AII13

del patrón de difracción 2a de la figura AII8, su imagen de alta resolución muestra un arreglo rectangular de puntos (fig. AII13).

#### Discusión.

Para interpretar de los resultados de calentamiento recordemos una fase amorfa esta constituida por núcleos que muestran estructura icosaedraal a corto alcance (Frank et. al., 1958-1959). Al elevar la temperatura algunos núcleos comienzan a crecer y otros desaparecen. Los núcleos que crecen incrementan su volumen pero mostraran una estructura que debe ser aquella que minimiza su energia libre. Si estos núcleos conservaran la estructura icosaedraal comenzaria a aparecer una gran cantidad de defectos en su estructura. Estos defectos son conocidos como "frustaciones". C'alculos computacionales sobre el crecimiento de estos núcleos (Romeu, 1987) mostraron la mejor manera de crecer de estos es a lo largo de direcciones preferenciales dandonos estructuras tipo cadenas como la mostrada en la figura AII11. Al incrementarse la temperatura, estas estructuras presentan alta energia libre y, en ese momento, aparece la estructura cristalina como la más viable, siendo primero una estructura del tipo b.c.c. (Alexander et. al., 1978). Si continuamos calentando, como en este experimento, la estructura cristalina comienza a mostrar desorden (fig. AII6).

Como mencionamos anteriormente, ambas fases metastables

muestran varios patrones que son muy similares a los patrones de difracción de la fase T. Sin embargo, las imágenes de estas fases nos recuerdan el contraste de las estructuras con periodo grande (superestructuras) (Portier et. al., 1980) como podemos observar en la figura AII14 la cual fué tomada desenfocando el contraste que se observa en la figura AII11.

Dentro de las superestructuras existe una clase especial la cual se ha observado en fases metastables obtenidas al solidificar rápidamente, o al evaporar, ciertas aleaciones, principalmente las aleaciones de aluminio con metales de transición (Sastry et. al., 1982). Esta clase de superestructuras está formada por vacancias y ha sido considerada como el último estado de transición en la transformación del orden a largo alcance.

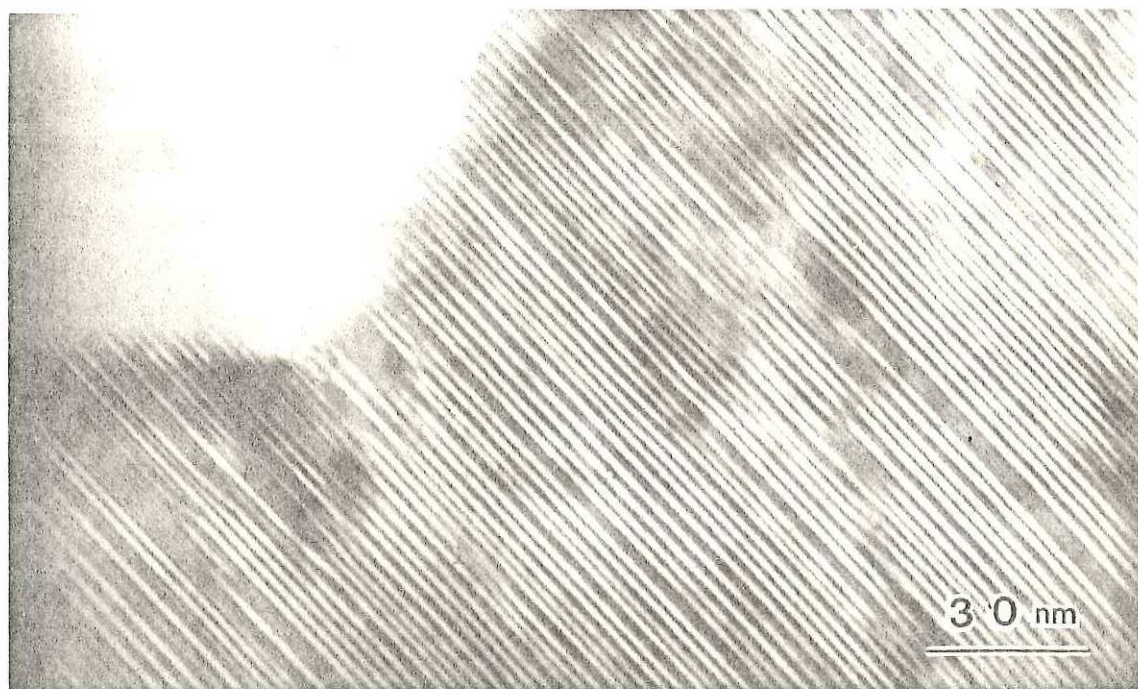


Figura AII14

Las fases formadas por ordenamiento de vacancias fueron llamadas (Shu et. al., 1957),  $\tau_n$  donde  $n$  es el número de capas apiladas a lo largo de una dirección preferencial para formar la celda unidad de la superestructura. De este modo tenemos que la fase  $\tau_3$  tendrá un apilamiento de tres capas donde una capa está vacía y dos capas están ocupadas mientras que en la fase  $\tau_5$  habrá tres capas ocupadas y dos capas vacías. El patrón de difracción de las fases  $\tau_n$  muestran  $n$  puntos que dividen en  $n$  partes, ya sea en forma periódica o aperiódica, el espacio entre los puntos debidos a la celda unitaria de la superestructura a lo largo de una dirección preferencial. Sastry et. al., 1982, observaron que los patrones de difracción de las fases  $\tau_n$  mostraban una modulación aperiódica en regiones donde había fases del tipo  $\tau_{3+2}$  mezcladas.

Recientemente, debido a que existe una fuerte similitud entre los patrones de difracción de las fases  $T$  y  $\tau_n$ , Chattopadhyay et. al., 1987 sugirieron que las fases  $\tau_n$  pueden considerarse como listones cuasiperiódico basados en la secuencia unidireccional de Fibonacci.

A partir de la figura AII9 podemos observar varios patrones que muestran una dirección periódica y otra dirección, ortogonal a la anterior, con una secuencia aperiódica. Usando el método de la proyección de un espacio  $n$  dimensional sobre un espacio  $m$  dimensional (con  $n$  mayor que  $m$ ) del mismo modo que lo usaron Chattopadhyay et. al., 1987, podemos obtener las

intensidades y las posiciones de los puntos del patrón de difracción de la fase  $\tau_6$ , el cual muestra puntos fuertes colocados entre puntos débiles. Este tipo de patrón se observa en varios patrones de las fases A1 y A2 como los que se muestran en la figura AII15. Para la fase A1, la periodicidad del patrón es de aproximadamente 1.5 nm en el espacio real mientras que en la fase A2 es de aproximadamente 1.2 nm.

Un resultado muy importante en la busca de la relación que existe entre las superestructuras formadas por vacancias ordenadas y las fases cuasicristalinas se muestra en la figura AII16 la cual muestra dos patrones de difracción obtenidos en la fase A2. La figura AII16a muestra el patrón de difracción que representa el eje de zona no-simétrico del

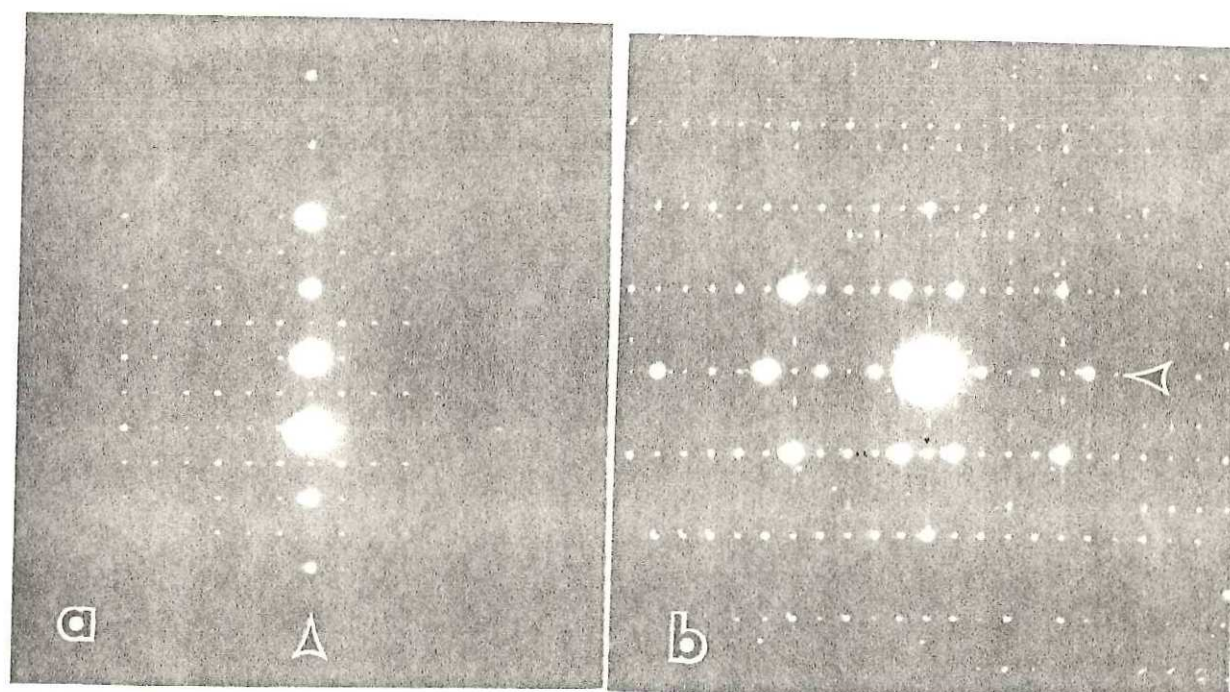


Figura AII15

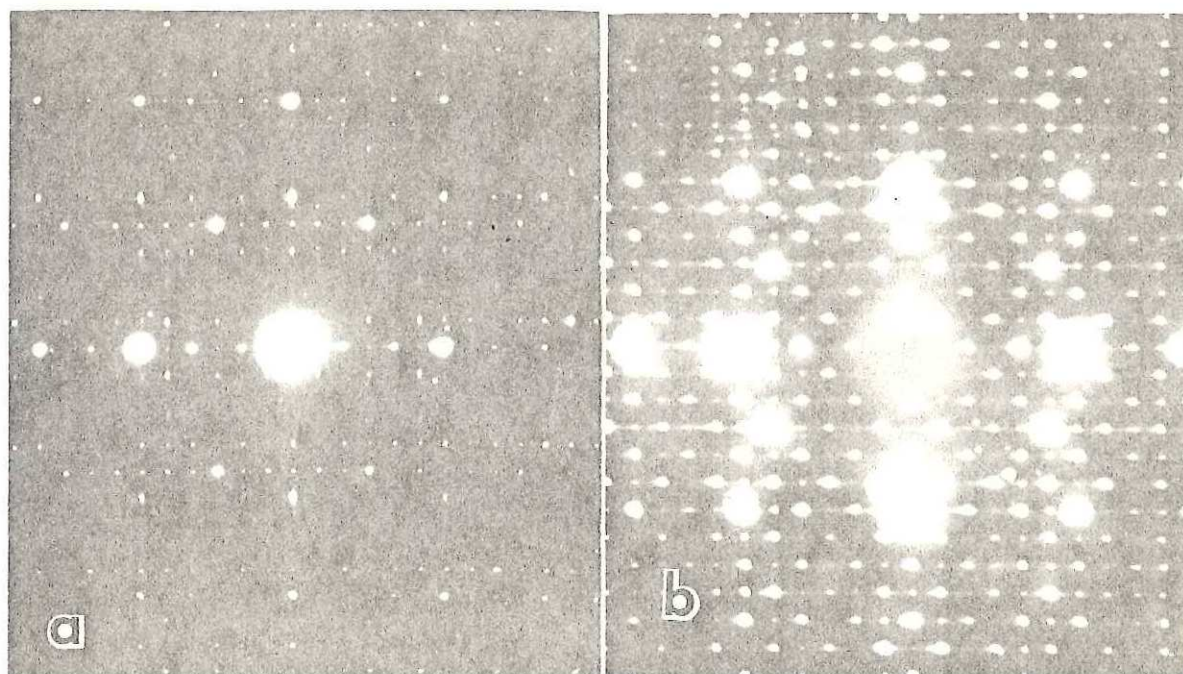


Figura AII16

tipo  $[-\tau, 1, 0]$  (Thangaraj et. al., 19874). Al inclinar ligeramente este patrón obtenemos el patrón de difracción que se muestra en la figura AII16b. Este último patrón muestra el patrón de la fase  $\tau_6$  en ambas direcciones mutuamente perpendiculares dandonos de esta manera un plano cristalino en el espacio real.

Por otro lado, el patrón de difracción de la fase A1 (fig. AII17), cuya imagen de alta resolución se muestra en la figura AII11, muestra la serie unidimensional de Fibonacci en la posición de sus puntos (línea marcada con 1) del tipo LSLLSLS (con L: largo y S: corto) seguido por una imagen espejo de esa secuencia. También podemos observar en este patrón una secuencia periódica de puntos (línea marcada con 2) con un

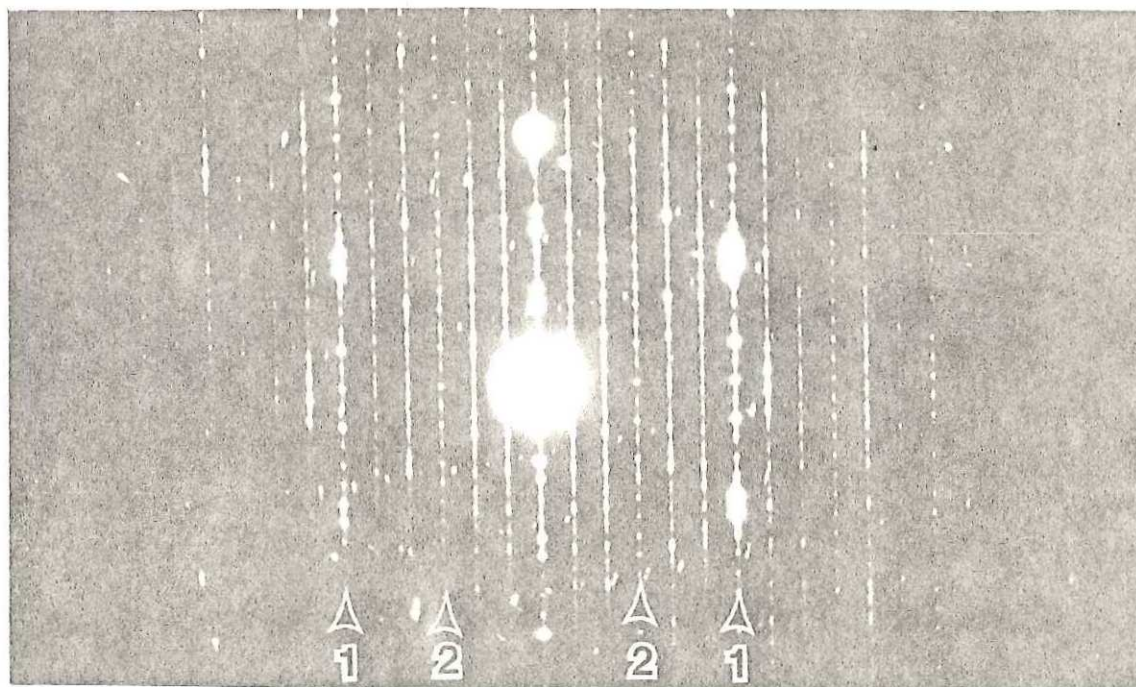


Figura AII17

período de 3 nm en el espacio real.

Otras similitudes entre las fases metastables A1 y A2 y las fases cuasicristalinas son las siguientes: el patrón de difracción de forma rectangular de la fase A2 (fig. AII4b), el cual representa una estructura cristalina en el espacio real es similar al patrón de difracción C de la fase N (fig. 24). Ambos patrones presentan periodicidades de 1.29 nm y 1.06 en las respectivas direcciones. Mientras el patrón hexagonal de la fase A1 (fig. AII18a) es muy similar al patrón de difracción Q de la fase N (fig. AII18b), pero el primero muestra una periodicidad de 1.5 nm en el espacio real mientras que el último una periodicidad de 2.48 nm. Finalmente, el

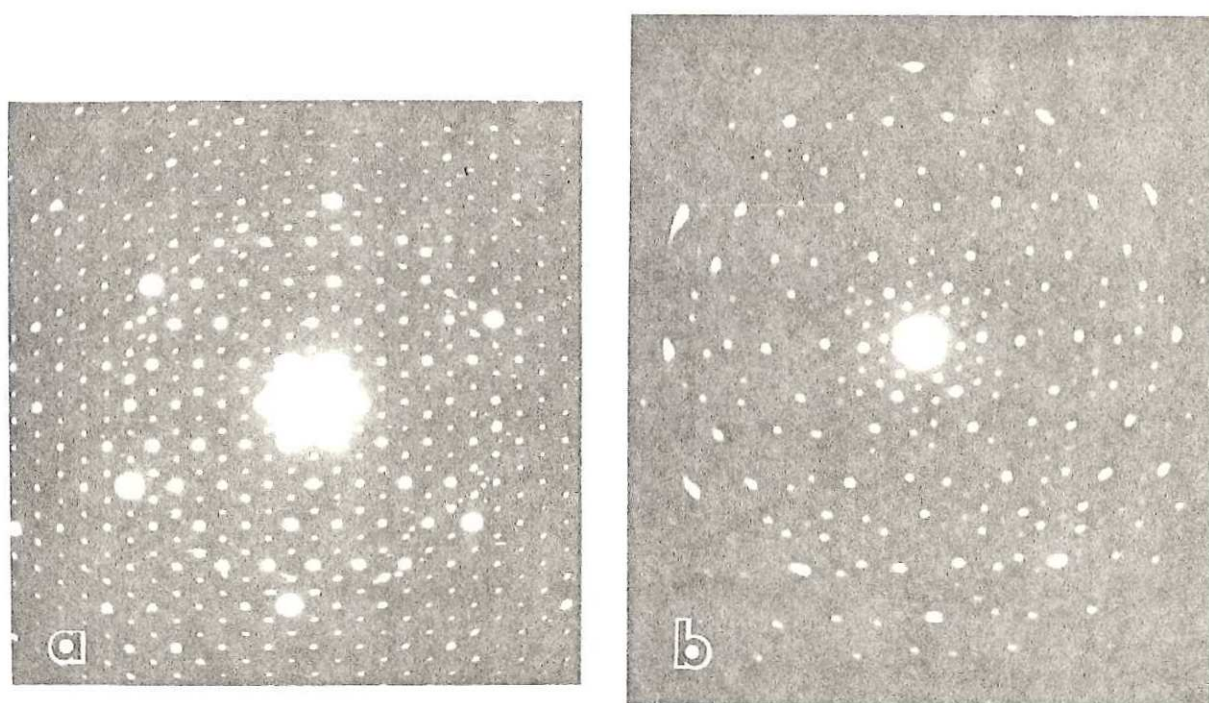


Figura AII18

patrón de difracción de la fase A2 mostrado en la figura AII19a es similar al patrón R de la fase N (fig. AII19b), pero el primero muestra sus puntos en posiciones que son moduladas por la secuencia de Fibonacci en una dirección, siendo periódico en la dirección perpendicular, mientras el último presenta puntos bien definidos que representan una periodicidad en el espacio real de 2.48 nm. Esto indica que existen ciertas variaciones en el estado de orden de la celda unitaria de estas fases.

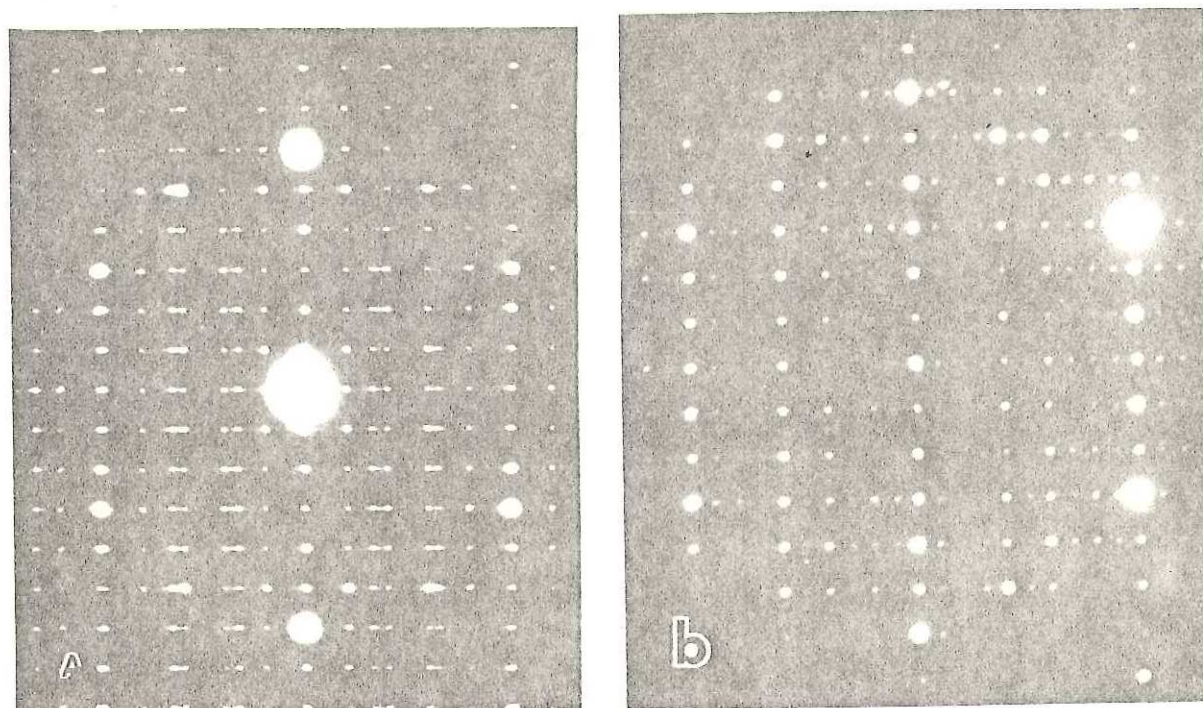


Figura AII19

Todos estos resultados sugieren que existe una fuerte conexión entre las superestructuras, principalmente las formadas por vacancias ordenadas, y las fases cuasicristalinas, principalmente la fase T.

## LITERATURA CITADA

- Adam, J., Rich, J. B.. 1954, Acta Cryst. 7, 813.
- Alexander, S., McTangue, J.. 1978, Phys. Rev. Lett. 41, 702.
- Audier, M., Guyot, P.. 1986, Physique 47, C3-405.
- Bancel, P. A., Heiney, P. A.. 1985, Phys. Rev. Lett. 54, 2422
- Bancel, P. A., Heiney, P. A.. 1986, Phys. Rev. B33, 7917.
- Bak, P.. 1985, Phys. Rev. Lett. 54, 1517.
- Bendersky, L.. 1985, Phys. Rev. Lett. 55, 1461.
- Bendersky, L., Schaefer, J.. 1985, Scrip. Met. 19, 909.
- Bendersky, L.. 1986, J. Physique 47, C3-457.
- Bendersky, L., Ridder, S. D.. 1986, J. Mater. Res. 1, 405.
- Bernal, J. D.. 1964, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A280, 299.
- Brown, P. J.. 1957, Acta Cryst. 10, 133.
- Chan, J. W., Schechtman, D. S.. 1986, J. Mater. Res. 1, 13.
- Cassada, W. A., Shiflet, G. J.. 1986, Scrip. Met. 20, 751.
- Chattopadhyay, K., Ranganathan, S.. 1985, Scrip. Met. 19, 767.
- Chattopadhyay, K., Lele, S.. 1985, Curr. Sci. 54, 895.
- Chattopadhyay, K., Lele, S.. 1987, Acta Met. 35, 727.
- Chaundhari, P., Giessen, B. C.. 1980, Sci. Am. pag. 98.
- Chen, H. S., Chen, C. H.. 1985, Phys. Rev. B32, 1940.
- Chen, H. S., Phillips, J. C.. 1987, Phys. Rev. B35, 9326.
- Coexeter, H.. 1984, Introduction to geometry. pag. 191.
- Dong, C., Hei, Z. K.. 1986, Scrip. Met. 20, 1155.
- Duneau, M., Katz, A.. 1985, Phys. Rev. Lett. 54, 2688.
- Elliot, R. P.. 1956, Constitution of binary alloys. pag. 43.
- Elser, V.. 1985, Phys. Rev. B32, 4892.

## LITERATURA CITADA (continuación)

- Elser, V.. 1986, *Acta Cryst.* A42, 36.
- Flemings, M. C.. 1974, *Solidification processing*. McGraw-Hill.
- Frank, F. C., Kasper, J. S.. 1958, *Acta Cryst.* 11, 184.
- Frank, F. C., Kasper, J. S.. 1959, *Acta Cryst.* 12, 483.
- Fung, K. K., Yang, C. Y.. 1986, *Phys. Rev. Lett.* 56, 2060.
- Gadner, M.. 1977. *Sci. Am.* January.
- Guyot, P., Audier, M.. 1985, *Phil. Mag.* B52, L15.
- Guyot, P., Audier, M.. 1986, *Phil. Mag.* B53, L43.
- Ho, L.. 1986, *Phys. Rev. Lett.* 56, 468.
- Hood, G. M., Schultz, R. J.. 1971, *Phil. Mag.* 23, 1479.
- Katz, A., Daneau, M.. 1986, *Scrip. Met.* 20, 1211.
- Kelton, K. F., Wu, T. W.. 1985, *Appl. Phys. Lett.* 46, 1059.
- Klug, A., Finch, J. T.. 1957, *Acta Biochim. Biophys.* 25, 242.
- Knapp, J., Follstaedt, D.. 1987, *Phys. Rev. Lett.* 58, 2454.
- Kramer, P., Neri, R.. 1984, *Acta Cryst.* A40, 580.
- Levine, D., Steinhart, J.. 1986, *Phys. Rev.* B34, 596.
- Mackay, A.. 1982, *Physica A11a*, 609.
- Mukhodayhyay, N., Subbanna, G.. 1986, *Scrip. Met.* 20, 525.
- Nelson, D. R., Sachdev, S.. 1985, *Phys. Rev.* B32, 689.
- Nelson, D. R.. 1986, *Sci. Am.* August, pag. 33.
- Ohashi, T., Dai, L.. 1986, *Scrip. Met.* 20, 751.
- Parthasarathy, G., Gopal, E.. 1987, preprint.
- Pérez-Campos, R.. 1986, *Scrip. Met.* 20, 401.
- Pérez-Ramírez, G.. 1986, *Scrip. Met.* 20, 881.
- Pérez-Ramírez, G.. 1987, *Scrip. Met.* 21, 1219.

## LITERATURA CITADA (continuación)

- Poon, S. J., Drehman, A. J.. 1987, Phys. Rev. Lett. Preprint.
- Portier, R., Gratias, D.. 1980, Acta Cryst. A36, 190.
- Ramachandrarao, P., Sastry, V.. 1985, Pramana 25, L225.
- Reyes-Gasga, J.. 1988, J. Appl. Phys. January.
- Reyes-Gasga, J.. 1988, Proceedings of Quasicrystals. China.
- Robertson, J., Misenheimer, M.. 1986, Acta Met. 34, 2177.
- Romeu, D.. 1987, Int. J. Mod. Phys. B, preprint.
- Sastry, V., Suryanarayana, C.. 1982, Phys. Stat. Sol. A73, 267
- Sastry, V., Rao, V.. 1987. Scrip. Met. Preprint.
- Schaefer, J., Bendersky, L.. 1986, Scrip. Met. 20, 745.
- Schaefer, J.. 1986, Scrip. Met. 20, 1187.
- Shechtman, D., Blech, J.. 1984, Phys. Rev. Lett. 53, 1951.
- Shu, S., Chang, T.. 1957, Acta Phys. Sinica 13, 150.
- Tanaka, M., Terauchi, M.. 1985, Ultramicroscopy 17, 279.
- Thangaraj, N., Prosad, R.. 1987, J. Microsc. 146, 287.
- Thomas, G.. 1964, Transmission Electron Microscopy.
- Urban, K., Mayer, J.. 1986, J. Physique 47, C3-465.
- Valsakimar, M., Kumar, V.. 1986, J. Phys. 26, 215.
- Yoshida, K., Takekawa, A.. 1978, Thin Sol. Films 48, 293.
- Zhang, Z., Ye, H. Q.. 1985, Phil. Mag. A52, L49.