

Crecimiento cuasicristalino

David Romeu

*Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, apartado postal 20-364,
01000 México, D.F.*

(recibido el 8 de marzo de 1988; aceptado el 14 de marzo de 1988)

Nota Editorial. Este artículo es el texto de una de las ponencias del Simposio Paralelo sobre Microscopía Electrónica. Este simposio se llevó a cabo en el XXX Congreso Nacional de Física.

Editorial note. This article is one of the contributions to the Symposium on Electronic Microscopy. This symposium took place at the XXX Congreso Nacional de Física.

PACS: 61.50.Em

1. Resumen

Se presenta un procedimiento recursivo, basado enteramente en principios físicos, capaz de producir agregados atómicos que modelan fielmente las fases cuasicristalinas icosaedrales y decaedrales.

2. Introducción

A partir del descubrimiento de la fase cuasicristalina icosaedrales (fase I) [1] se ha recibido una gran cantidad de trabajo teórico con el propósito, hasta ahora fallido, de producir modelos que describan su estructura (posiciones atómicas). El modelo más exitoso ha sido el análogo tridimensional del embaledado cuasiperiódico de Penrose [2-5] que reproduce la simetría de los patrones experimentales de difracción de electrones. Sin embargo, algunas orientaciones como la de simetría dos han sido difíciles de reproducir [5] y aunque las imágenes simuladas de alta resolución muestran similitudes con algunas imágenes experimentales [6], el ajuste es todavía inaceptable.

Además, recientemente se ha descubierto [7-9] una segunda fase cuasiperiódica, denominada fase decagonal o fase T. Esta fase, periódica a lo largo del eje de mayor simetría (eje c), se observa a altas concentraciones de Mn y a razones de enfriamiento menores [8]. Se ha indicado en base a difracción de electrones que esta fase posee simetría $10/mmm$ o $10/m$ y que consta de dominios cilíndricos o cadenas lineales paralelas al eje c. Esta fase no ha podido ser explicada con el modelo tridimensional

de Penrose. Existen para ella tan solo algunos modelos atomísticos que han logrado un éxito menos que modesto [10-12].

El problema de los modelos propuestos hasta ahora es que sólo intentan explicar los patrones de difracción de electrones y al ser de naturaleza puramente geométrica, no proporcionan información alguna sobre los parámetros físicos del problema, como la fuerza motora del crecimiento cuasicristalino y/o el mecanismo que permite aliviar la inevitable frustración. Sin embargo, la objeción más importante es que al intentar decorar los modelos propuestos con átomos reales, los patrones de difracción pierden su simetría y las estructuras resultantes se vuelven inestables, lo que convierte a estos modelos en simples aproximaciones del caso real.

3. El modelo de crecimiento

A diferencia de los modelos anteriores, no se propone aquí un modelo estructural geométrico sino un mecanismo recursivo de crecimiento. El mecanismo se basa en resultados Montecarlo sobre la estructura en equilibrio de pequeños conglomerados atómicos a varias temperaturas. Estos resultados muestran que en el proceso de crecimiento se añaden nuevos átomos a la superficie de tal manera que se forman simultáneamente uno o más decaedros, preservando la simetría original (icosaedro o decaedro). En este proceso, los nuevos átomos completan normalmente más de un tetraedro (irregular) simultáneamente, resultando una ganancia local de energía que provee la fuerza motora para este tipo de crecimiento. Debido a que el empaquetamiento tetraedral es altamente eficiente, los conglomerados pequeños o embriones con simetrías decaedro e icosaedro son más estables que sus contrapartes cristalinas y se forman rápidamente. A mayores tamaños, la frustración distribuida en la estructura cobra su precio y la estructura se torna cristalina o múltiplemente gemelada, a menos que las condiciones de crecimiento se realicen muy fuera de equilibrio, enfriando a grandes velocidades, por ejemplo.

El proceso se inicia a partir de una semilla determinada (icosaedro o decaedro) donde cada par de primeros vecinos en la superficie se considera como el eje de simetría cinco (eje 5) de un tetraedro incompleto. Nótese por ejemplo que un icosaedro de 13 átomos puede ser visto como un conjunto de decaedros interpenetrados. Cuando se encuentra un eje con menos de cinco átomos alrededor, se añaden átomos hasta completarlo. Debido a que los decaedros son irregulares, los nuevos átomos se añaden aproximadamente, suponiéndolos simétricos y sus posiciones exactas se determinan mediante relajación Lennard Jones. El potencial escogido no es crítico siendo tan sólo un medio para maximizar la simetría local. En este caso se escogió un potencial Mie 4/7 (14) cortado a segundos vecinos para evitar excesiva compresión en el centro a causa de la tensión superficial. El mecanismo simula las altas velocidades de enfriamiento de cuasicristales (y amorfos) en que los nuevos átomos tienen sólo suficiente tiempo y movilidad para optimizar la simetría (energía superficial) localmente en la interfase sólido-líquido.

4. La fase icosaedral

Aplicando el procedimiento anterior a una semilla icosaedral (13 átomos) se generó un agregado atómico con la estructura de la fase I mostrado en las figuras 1a-1f hasta la cuarta capa completa. El número abajo de las figuras se refiere al número de átomos que componen la partícula. Cada iteración produce una o más subcapas con simetría icosaedral (átomos sombreados) y cada capa completa esta compuesta a su vez de varias subcapas. Dado que todas las subcapas tienen simetría icosaedral, se desprende que la simetría del conglomerado vista desde el origen es también icosaedral. Aunque no resulta obvio al observar la estructura de esta partícula, más adelante veremos que ésta posee simetría icosaedral alrededor de cada átomo. Las figuras 1g y 1h muestran el agregado en las direcciones de simetría 2 y 3 respectivamente.

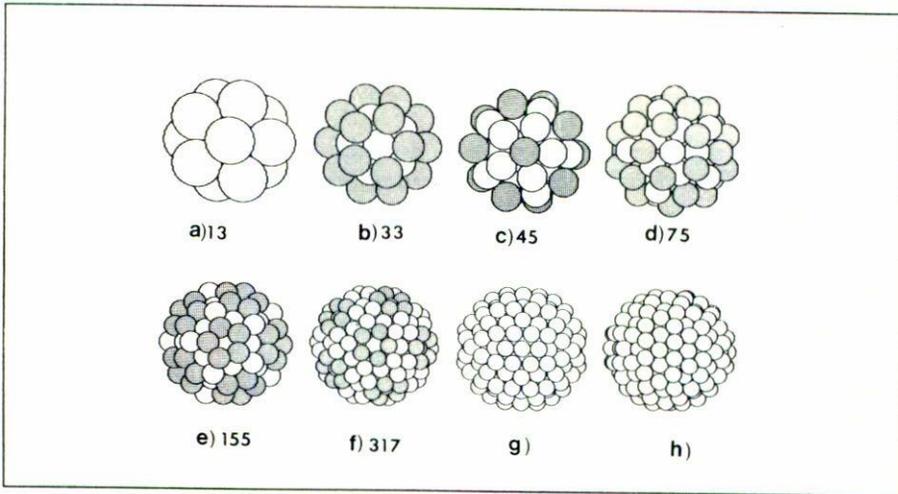


FIGURA 1. a-f) Dibujos tridimensionales del conglomerado en diversas etapas. Los números mostrados corresponden al tamaño en átomos. g, h) Agregado en las direcciones de simetría 2 y 3.

La frustración (desviación de la distancia interatómica de equilibrio) se incrementa con el tamaño del ensamble (Figs. 1a-1d) hasta alcanzar 15% en la tercera capa (95 átomos). Después de esto, es imposible añadir nuevos átomos a la estructura preservando la simetría a menos que el tamaño de los nuevos átomos se reduzca al menos 10%. Al hacerlo 60 nuevos átomos impureza (Mn) pueden ser añadidos como muestra la figura 1e. Nótese que estos átomos parecen traslaparse pues han sido dibujados con el mismo radio para enfatizar el efecto de tamaño.

A partir de este momento, el agregado es inestable a menos que la relajación se haga tomando en cuenta dos especies atómicas, una entre 5% y 10% más pequeña.

El agregado ahora puede crecer otra vez mediante la adición de átomos grandes. Cuatro iteraciones más completan la siguiente capa completa con átomos grandes (A1) dando un total de 317 átomos y una concentración promedio de 18.9%. Lo importante es que la frustración ha recuperado su valor inicial (compárense las Figs. 1b y 1f) y que el conglomerado ha mantenido su estructura decaedra y puede, por lo tanto, continuar creciendo mediante este mecanismo. Usando los 155 átomos interiores para evitar efectos de borde, se obtiene una coordinación media de 11.5 y una densidad de empaquetamiento de 0.7176 que se aproximan a 12 y 0.7194 que son los respectivos valores para el icosaedro de Mackay [15]. Nótese que el agregado coincide con el politopo [3, 3, 5] [16] usado para describir sólidos amorfos [17] hasta la cuarta subcapa (75 átomos). Cabe señalar que es posible redistribuir las impurezas en subcapas anteriores manteniendo la estabilidad del agregado y permitiendo variar la concentración promedio entre 12% y 20%, pero que no es posible crecer una estructura estable con esta estructura con una sola especie atómica.

5. La fase decaedra

Aplicando el mismo procedimiento a un decaedro de 7 átomos, se obtiene una estructura con las propiedades de la fase decaedra. La primera iteración produce la partícula de 19 átomos que se muestra en las figuras 2a y 2b, en dos orientaciones separadas 18° que corresponden a las bien conocidas orientaciones B y C de la referencia 7. Las figuras 2c y 2d muestran figuras tridimensionales en las orientaciones A y B. Esta partícula es particularmente importante pues corresponde a un mínimo de energía [18] al igual que el icosaedro de 13 átomos y ambas han sido observadas con alta probabilidad en experimentos de haces moleculares [19], por lo que se espera que estén presentes en grandes números en el líquido sobreenfriado [20] y actúen como centros de nucleación. La estructura, que puede ser considerada como 3 decaedros interpenetrados a lo largo del eje c, es la partícula más pequeña con la simetría completa de la fase decagonal.

La constricción longitudinal da lugar a la aparición de un plano espejo normal al eje c y nuevos pseudoejes 5 reemplazando a aquéllos de la fase I que no son paralelos al eje c. Ya que la frustración no se incrementa a lo largo de este eje, el crecimiento en esta dirección es más rápido dando lugar a estructuras alargadas en forma de cilindro, como se observa experimentalmente [7]. Por esta razón, el crecimiento longitudinal se inhibió cuando la cadena alcanzó una longitud de 20 Å. Las figuras 2e-2g muestran figuras de alambre de la estructura proyectadas a lo largo de la dirección B permitiendo observar la secuencia de crecimiento lateral. Nótese que la estructura es periódica a lo largo del eje c, como se han reportado, con un periodo igual a la longitud de la celda fundamental (Fig. 1a).

En contraste con la fase I, la estructura depende de las condiciones de crecimiento. Cuando el rango del potencial se extiende más allá de sextos vecinos, ocurren algunos cambios estructurales aunque la simetría global permanece inalterada. El

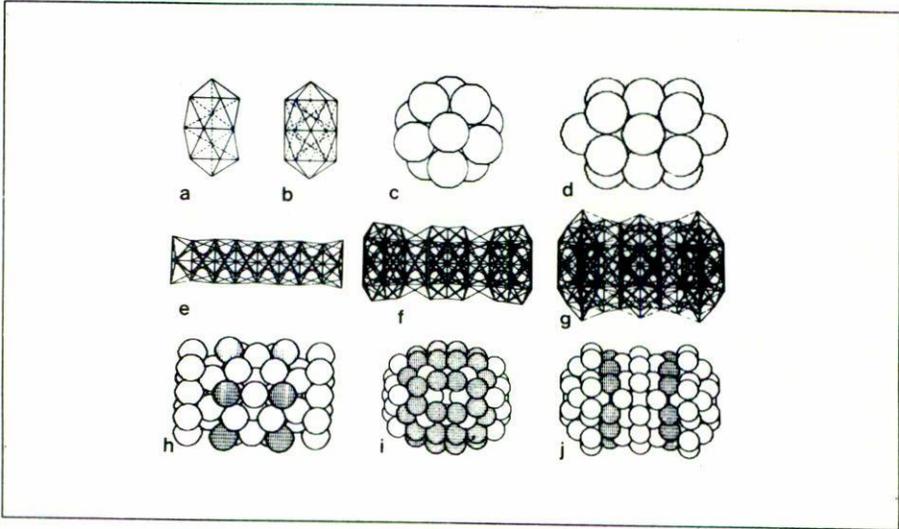


FIGURA 2. a, b) Modelo fundamental de la fase T en orientaciones B y C (Ref. 2). c, d) Dibujos tridimensionales de la celda fundamental en orientaciones A y B. e-g) Figuras de alambre en la orientación B a etapas sucesivas de crecimiento radial. h) Segunda subcapa de impurezas. i, j) Posibles distribuciones de impurezas en la tercera capa.

orden de relajación (relajar primero o no los nuevos átomos) también produce nuevas estructuras. Al parecer, es posible todo un rango de estructuras compatibles con esta simetría, dependiendo de la velocidad de enfriamiento y composición que podrían explicar las diferencias observadas en patrones de difracción de esta fase para diferentes aleaciones [21] y regiones de la misma muestra [22]. Aquí nos concentraremos en una estructura particular, con máxima simetría que describe fielmente la aleación Al-Mn.

Debido a que la frustración aumenta con la distancia radial, deben añadirse átomos pequeños a ciertos diámetros para aliviarla. Los átomos sombreados en la figura 2h denotan impurezas añadidas a la segunda capa cilíndrica. Cuando el diámetro de la cadena alcanza 13 \AA de diámetro, se deben añadir nuevas impurezas para continuar el crecimiento. Sólo que en este caso las impurezas pueden colocarse en al menos dos configuraciones distintas (Figs 2i, 2j), ambas produciendo estructuras estables de igual simetría. El crecimiento se continuó con las impurezas dispuestas de acuerdo con la figura 2i. A partir de este momento la estructura no crece más como una sola cadena, sino que se desarrollan alrededor de ésta réplicas de la estructura inicial. Las figuras 3a-3f muestran figuras de alambre a lo largo del eje c durante este proceso. Nótese que la estructura crece (en proyección) de manera similar al embaledado de Penrose mostrado en la figura 3g. La concentración es una función escalonada del diámetro y tiene un valor promedio de 18% que coincide con el valor experimental. Nótese también que cerca del eje c, la estructura es idéntica

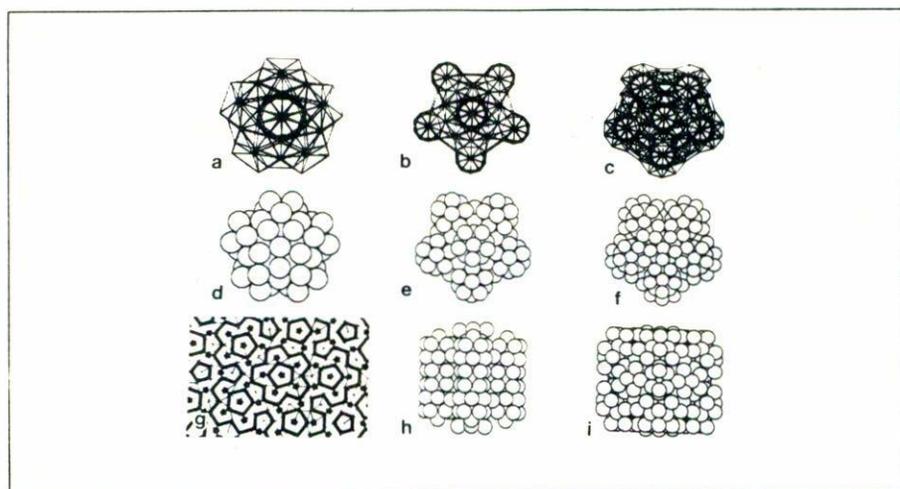


FIGURA 3. a-c) Figuras de alambre mostrando secuencia de crecimiento radial. d-f) Dibujos tridimensionales de a-c. g) Diagrama de Penrose. h, i) Figuras e y f en orientación B.

a la de la fase I, proveyendo un sitio de nucleación para que la primera crezca epitaxialmente sobre la segunda como se observa experimentalmente [23].

6. Difracción de rayos X

La figura 4a muestra los patrones de difracción calculados por rayos X para la fase I. A pesar de que debido al tamaño del agregado algunas reflexiones se traslapan, todos los picos experimentales mayores son reproducidos a los mismos valores Q (Tabla I), indicando que la estructura puede quedar indexada como la fase cuasicristalina. Las intensidades no son directamente comparables pues algunos picos están compuestos de más de una reflexión además de que los valores experimentales varían con la aleación [24-28] y la muestra [25, 26]. Más aún, se encontró que las alturas relativas de los picos varían con el tamaño del agregado. A pesar de estas fuentes de discrepancia, las alturas relativas de los picos están de acuerdo cualitativamente con los valores experimentales.

La figura 4b muestra la función de distribución de pares de la fase I suavizada para simular resultados experimentales. Comparando esta figura con la figura 2, referencia 17, puede verse que coinciden para pequeños valores de r , donde el error por efecto de tamaño es pequeño.

Con respecto a la fase T, las figuras 5a y 5b muestran los cálculos de rayos X para los conglomerados de una sola (Fig. 2g) y de varias cadenas (Fig. 3c). A pesar del notorio efecto de tamaño, existe una buena correspondencia con las posiciones de los picos experimentales (Ref. 12 y Tabla II). Todas las reflexiones intensas y

Índice	Etiqueta	Q (Å ⁻¹)	
		referencia 24	este trabajo
2200 $\bar{1}1$	a	1.060	1.08
110001	b	1.485	1.46
1110 $\bar{1}0$	c	1.715	—
221020	d	1.825	1.87
100000	e	2.639	—
110000	f	2.775	2.74
111101	g	3.148	3.07
210001	h	3.262	—
111000	i	3.830	3.70
101000	j	4.490	4.53
210000	k	4.730	—
21 $\bar{1}000$	l	4.807	4.82
110010	m	—	5.30
200000	n	—	—
220000	o	—	5.57
1 $\bar{1}1\bar{1}0\bar{1}$	p	—	5.95
211000	q	—	—

TABLA I. Índices icosaedrales y posiciones de los picos experimentales [24] y calculados en este trabajo (Fig. 3a). Picos traslapados marcados —.

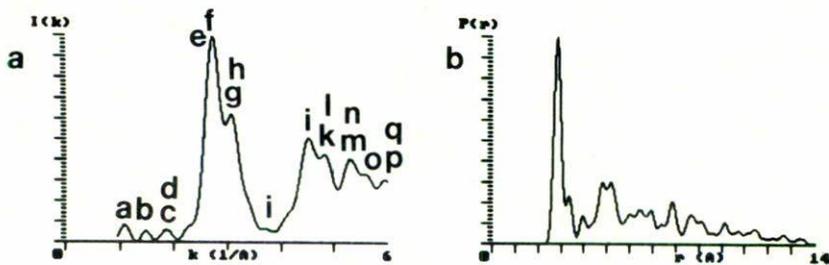


FIGURA 4. a) Patrón de rayos X del agregado icosaedral etiquetados como en la tabla I. b) Función de correlación de pares para los 155 átomos internos.

medias se reproducen, si bien algunas reflexiones como d, e, f, y g se traslapan debido al tamaño del agregado. Los espaciamentos interplanares calculados a partir de las posiciones de los picos son sistemáticamente mayores que los experimentales por 6%, con excepción de aquellos apenas resueltos experimentalmente donde la discrepancia es de 10%. Esto corresponde a una expansión de la red y se puede remediar incrementando ligeramente el rango del potencial. Aparte de esta diferencia de escala, el ajuste es excelente, considerando que las mayores discrepancias se

Pico	Indice	Experimento	Cadena sencilla	Cadena múltiple	discrepancia porcentual
a	01001 0	1.62 (d)	—	1.46 (d)	+11
b	1 $\bar{1}$ 1 $\bar{1}$ 0 0	1.90 (md)	1.80 (d)	1.73 (d)	+6
g	00000 1	3.04 (f)	2.76 (f)	2.86 (f)	+6
l	01 $\bar{1}$ 00 1	4.33 (d)	—	3.96 (d)	+10
n	100 $\bar{1}$ 0 0	4.99 (m)	4.75 (m)	4.73 (m)	+5
p	100 $\bar{1}$ 0 1	5.87 (m)	5.45 (m)	5.42 (m)	+7

TABLA II. Comparación de posiciones de picos de rayos X para este trabajo y valores experimentales de la referencia 12. Las posiciones de los picos en \AA^{-1} . Las letras entre paréntesis se refieren a intensidades: d, débil; md, muy débil; m, media; y f, fuerte. La última columna es el porcentaje de discrepancia con el experimento.

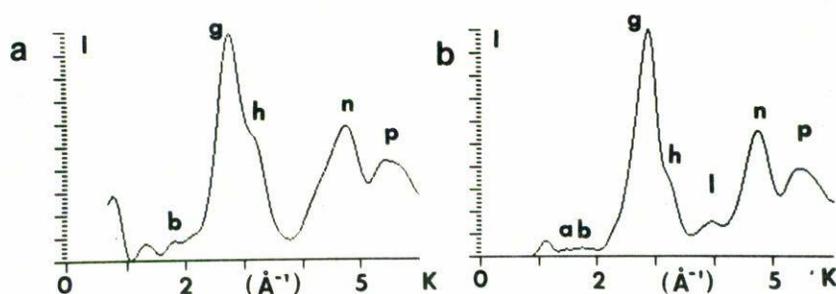


FIGURA 5. a-b) Difractogramas de rayos X para los conglomerados de fase T de cadena sencilla y múltiple, etiquetados como en la tabla II.

obtienen en los picos experimentales pobremente definidos. No se presenta la función de correlación de pares pues no existen a la fecha datos experimentales de ésta.

7. Microscopía electrónica

Las figuras 6a-6c muestran patrones de difracción cinemáticos calculados para la fase I en las orientaciones de simetría 5, 3 y 2, respectivamente. Los patrones se muestran en contraste lineal de tal manera que sólo los puntos más intensos pueden verse. La figura 6d muestra el patrón 6a tomado después de haber removido la mitad derecha (centro incluido) de los átomos del conglomerado. El patrón ha retenido su simetría indicando que la estructura tiene orden orientacional local, al igual que los cuasicristales reales.

Es importante notar que existen puntos en los patrones de difracción experimentales que tienen menor intensidad en rayos X que en electrones, tales como los

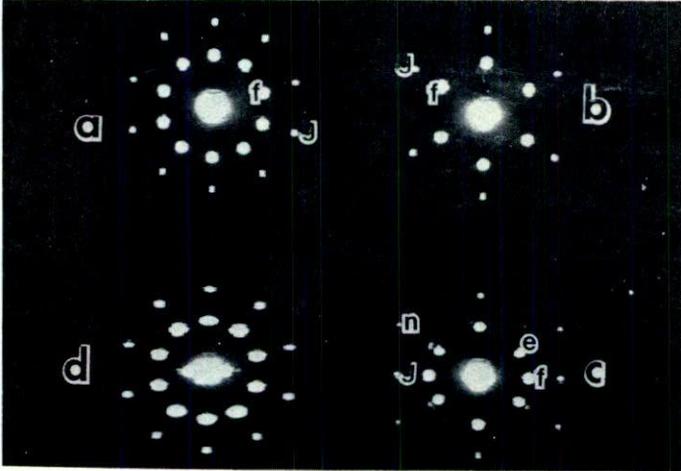


FIGURA 6. Patrones de difracción cinemáticos del agregado icosaedral en las orientaciones de simetría: a) 5, b) 3 y c) 2. d) Patrón de la mitad del agregado. Etiquetados como en la tabla I.

puntos a y c, y que las intensidades relativas de las reflexiones f y g están invertidas. Como veremos, esto puede explicarse en base con efectos en dispersión múltiple.

Dado que los cálculos de la figura 6 son cinemáticos (primera aproximación de Born), reproducen bien los experimentos de rayos X, como es de esperarse. La figura 7 muestra el patrón de difracción de la figura 6 en la segunda aproximación de Born. Nótese que este patrón reproduce mejor los patrones experimentales pues sus puntos ahora aparecen con las intensidades relativas adecuadas.

Es necesario hacer énfasis en que los modelos teóricos elaborados hasta ahora, no sólo no han permitido reproducir los resultados de rayos X, sino que al ignorar las obvias diferencias experimentales entre patrones de rayos X y electrones, han sido considerados exitosos al reproducir estos últimos cinemáticamente (en la primera aproximación de Born), lo que visto *a posteriori* constituye una seria falla.

Uno de los mayores éxitos del modelo presentado aquí ha sido su habilidad para reproducir imágenes de microscopía electrónica. La figura 8 muestra la imagen calculada del patrón de difracción 6a que reproduce la imagen experimental de alta resolución mostrada en la referencia 29. Cuando la imagen se reconstruye usando un solo punto de difracción (campo oscuro), la intensidad proviene de zonas aisladas en el agregado compuestas de átomos que dispersan en fase, explicando el contraste moteado observado experimentalmente comúnmente atribuido a esfuerzos en la red.

Respecto a la fase T, la figura 9 muestra patrones de difracción cinemáticos de electrones en varias orientaciones. Las letras mayúsculas en los patrones indican la orientación del patrón en la notación de Thangaraj *et al.* [11]. Las figuras 9a y 9b muestran los patrones en la orientación c para dos tamaños del aglomerado,

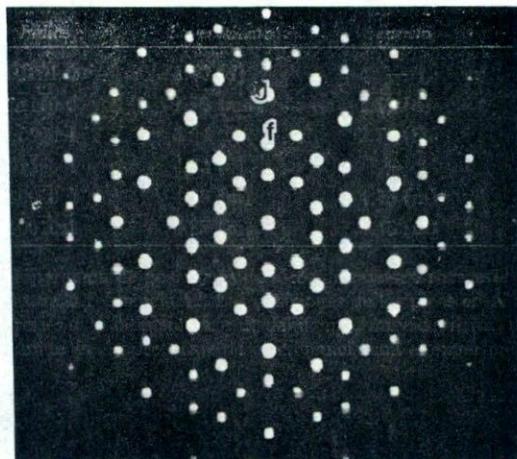


FIGURA 7. Patrón de difracción del agregado icosaedro en la segunda aproximación de Born en la orientación 5.

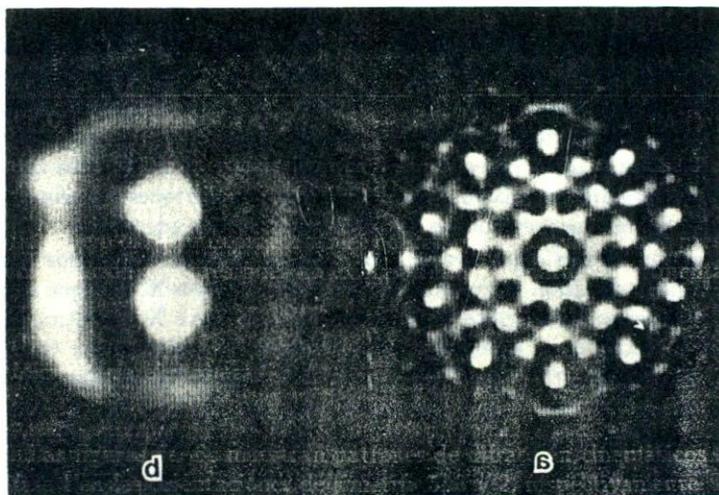


FIGURA 8. Imágenes en: a) campo claro y b) campo oscuro del agregado icosaedro en la dirección de simetría 5. Desenfoque de -1000 \AA y aberración esférica de 2mm.

evidenciandó efectos de tamaño. Las figuras 9c-9f corresponden a las orientaciones f, g, c y d para el aglomerado de una sola cadena. Aquí también, las intensidades de rayos X son reproducidas por los cálculos cinemáticos y los patrones experimentales

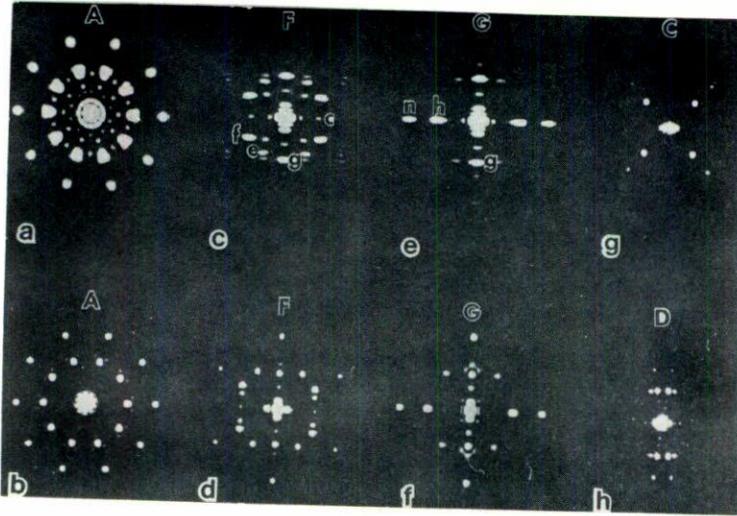


FIGURA 9. Patrones de difracción de electrones en varias orientaciones. Las letras mayúsculas indican la orientación del patrón en la notación de Thangaraj *et al.* [11].

de electrones se reproducen cuando se toma en cuenta dispersión múltiple (doble difracción). Con esto, el presente modelo reproduce todos los patrones de difracción reportados para esta fase a la fecha.

8. Conclusión

Con la única suposición de crecimiento decaedro, se han construido por primera vez, cuasicristales físicos tales que: a) reproducen las fases icosaedro y decaedro, b) proporcionan la posición de los átomos de impureza e indican como estos alivian la frustración, c) reproducen imágenes de microscopía electrónica (campo claro y oscuro), d) reproducen patrones de difracción tanto de rayos X como de electrones y e) arrojan valores sensatos de estequiometría, coordinación media y densidad.

El autor desea expresar su gratitud al Dr. Alfredo Gómez por sus estimulantes discusiones, al Dr. Flavio Dávila por el uso de su diagrama de Penrose, al Sr. Alfredo Sánchez por su asistencia fotográfica y al CONACyT por haber proporcionado soporte económico a través del proyecto PCEXCNA-050835.

Referencias

1. D.S. Shechtman, I. Blech, D. Gratias y J.W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 1951.
2. R. Penrose, *Bull. Inst. Math. Appl.* **10** (1974) 266.

3. R. Portier, D. Shechtman, D. Gratias y J.W. Cahn, *J. Microsc. Spectrosc. Electron.* **10** (1985) 107.
4. B. Dubost, J-M. Lang, M. Tanaka, P. Sainfort y M. Audier, *Nature* **324** (1986) 48.
5. D. Levine y P. Steinhardt, *Phys. Rev. B* **34** (1986) 596.
6. M. Cornier, R. Portier y D. Gratias, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **78** (1985) 91.
7. L. Bendersky, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 1461.
8. L. Bendersky, R.J. Schaefer, F.S. Biancanello, W.J. Boettinger, M.J. Kaufman y D. Shechtman, *Scripta Met.* **19** (1985) 909.
9. K. Chattopadhyay, K. Lele, S. Ranganathan, S. Subbanna y N. Thangaraj, *Scripta Met.* **19** (1985) 767.
10. Tin-Lun Ho, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 468.
11. N. Thangaraj, G.N. Subbanna, S. Ranganathan, K. Chattopadhyay, *Jour. of Microsc.* **0** (1987) 844.
12. S. Takeuchi y K. Kimura, *ISSP Tech. Report. Ser. A* **1720** (1986).
13. D. Romeu, *Int. Jour. of Mod. Phys. Lett. B* (en prensa).
14. W. Weins, *Surf. Sci.* **31** (1978) 138.
15. A.L. Mackay, *Acta. Cryst.* **15** (1962) 916.
16. H.S.M. Coxeter, *Regular Polytopes, third edition*, p. 26, Dover, Nueva York, EUA (1973).
17. J.F. Sadoc y R. Mosseri, *Phil. Mag. B* **45** (1982) 467.
18. M.R. Hoare, *Adv. Chem. Phys.* **40** (1979) 49.
19. O. Echt, K. Sattler y E. Recknagel, *Phys. Rev. Lett.* **47** (1981) 1121.
20. J. Steinhardt, D.R. Nelson y M. Ronchetti, *Phys. Rev. Lett.* **47** (1981) 1297; *Phys. Rev. B* **28** (1983) 784.
21. K.K. Fung, C.Y. Yang, Y.Q. Zhou, J.G. Zhao, W.S. Zhan y B.G. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 2060.
22. J.G. Pérez-Ramírez, R. Pérez-Campos, J. Reyes-Gasga y M.J. Yacamán, *Scripta Met.* (en prensa).
23. R.J. Schaefer y L. Bendersky, *Scripta Met.* **20** (1986) 745.
24. Y. Shen, S.J. Poon, W. Dmowski, T. Egami y G.J. Shiflet, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 1440.
25. S.J. Poon, A.J. Drehman y K.R. Lawless, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 2324.
26. D.D. Kofalt, S. Nanao, T. Egami, K.M. Wong y S.J. Poon, *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986) 114.
27. W.A. Cassada, Y. Shen, S.J. Poon y G.F. Shiflet, *Phys. Rev. B.* **34** (1986) 7413.
28. P.A. Bancel, P.A. Heiney, P.W. Stephens, A.I. Goldman y P.M. Horn, *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 2422.
29. J.G. Pérez-Ramírez, R. Pérez y M. José-Yacamán, *Scripta Met.* **20** (1986) 1573.
30. K. Urban, J. Mayer, M. Rapp, M. Wilkens, A. Csanady y J. Fidler, *Jour. de Physique C3* **465** 7 (1986) 47.
31. K. Urban, J. Mayer, M. Rapp, M. Wilkens, A. Csanady y J. Fidler, *Jour. de Physique C3* **465** (1986).
32. L. Bendersky, *Jour. de Physique. C3* **457** (1986).