

Diss. ETH No. 19621

Ab initio structure analysis of quasicrystals
and complex compounds

A dissertation submitted to
ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Science

presented by
FRANK FLEISCHER
Dipl.-Min., University of Leipzig (Germany)
born 29 November 1978
citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Walter Steurer, examiner
Dr. Thomas Weber, co-examiner
Dr. Lukáš Palatinus, co-examiner

2011

Abstract

The present thesis deals with the *ab initio* structure solution of decagonal quasicrystals (QCs) and related periodic structures, the approximants. The, in the quasiperiodic direction five-fold, *type-I* superstructure of decagonal Al-Co-Ni was thoroughly analyzed by single-crystal X-ray diffraction experiments. Due to its quasiperiodic symmetry, this analysis was performed using the higher-dimensional approach. The novel iterative phase-retrieval methods charge flipping (CF) and low-density elimination (LDE) were used for the structure solution.

The first part of the thesis investigates the performance and limitations of these iterative methods. Comprehensive tests were performed on simulated and experimental diffraction data of periodic and quasiperiodic structures to characterize and systemize the phase reliability of CF and LDE. Model-independent reliability factors were introduced to quantify the quality of retrieved phases for single reflections and complete data sets, as well. The results of the tests show that the quality of the structure solution is very sensitive to the selection of the specific algorithm and to the presence or absence of an inversion center in the underlying structure. The best possible solution can be reached by performing first CF, which facilitates the structure solution, followed by subsequent LDE iterations, which let converge the solution to a quality that cannot be reached by CF. Averaging several runs significantly improves the quality of a structure solution, especially in centrosymmetric cases.

However, due to truncation errors a significant number of weak reflections is always retrieved with incorrect phases. This leads to difficulties for the reconstruction of, *e.g.*, superstructures, if the superstructure reflections are having weak intensities. The band-flipping variant of CF solves this problem and is used for the reconstruction of difference structures. Difference structures are calculated by Fourier transforming only a subset of structure factors, *e.g.*, just superstructure reflections.

The second part of the thesis analyzes the two-layer superstructure of decagonal Al_{70.6}Co_{13.3}Ni_{16.1}, *type-I* phase. Using the above findings, the average structure and the difference structure were solved using CF and band flipping. The difference structure clearly shows an ordering of Al and Co/Ni by the superstructure modulation. In a further step, the derived structure model was optimized in least-squares refinements. The average structure was refined in space group $P10_5/mmc$ ($R = 0.098$, $wR = 0.055$, 697 independent main reflections with $F_o > 1\sigma_{F_o}$). The superstructure was described in the color space group $P10_5/mc'm'$ ($R = 0.246$, $wR = 0.143$, 849 independent main reflections and 1,442 independent satellites with $F_o > 3\sigma_{F_o}$). The c' and m' color symmetry operators act as conventional c and m glide and mirror planes, in addition reversing the sign of the atomic displacements and switching the occupation of atomic sites. In the case of the *type-I* superstructure, the color symmetry orders Al and Co/Ni site occupation, which is the major structural feature of the superstructure. The in the superstructure ordered atomic positions were determined as mixed

occupied with a probability for Al of 0.53(1) in the average structure. Fundamental clusters with a diameter of $d = 20 \text{ \AA}$ were found in the average structure. In the superstructure, these clusters form superclusters which decorate a Penrose tiling with edge length $a_r = \tau^2 d$ ($\tau = 2 \cos(\pi/5)$).

The refinements of the superstructure could not be finalized in the desired way due to limitations of the refinement program. This problem has to be solved and the refinements have to be continued in a future project.

The last part of the thesis introduces the structure of a new decagonal approximant, o' -Al₁₃Co₄. The structure was determined by single-crystal X-ray diffraction and refined to $R = 0.0307$, $wR = 0.0864$, $S = 1.066$ for 4,164 independent reflections and 277 parameters. It shows a close structural relationship to the known Al-Co phases o - and m -Al₁₃Co₄. All these similar Al-Co phases can be described in a unified way based on different arrangements (tilings) of copies of a hexagonal unit. First-principle calculations show that none of the Al-Co modifications is significantly lower in energy than the others.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der *ab initio* Strukturanalyse dekadogaler Quasikristalle und verwandter periodischer Strukturen. Am Beispiel der fünffachen *type-I*-Überstruktur, einer dekadogalen Al-Co-Ni Tieftemperatur-Modifikation, wird eine umfassende Strukturaufklärung basierend auf Einkristall-Röntgenbeugungsdaten präsentiert. Aufgrund der quasi-periodischen Symmetrie wurde der höherdimensionale Analyseansatz verwendet. Für die Strukturlösung wurden die auf die höherdimensionale Beschreibung erweiterten neuartigen Methoden zur Strukturlösung „Charge Flipping“ (CF) und „Low-Density Elimination“ (LDE) angewandt.

Der erste Teil dieser Arbeit untersucht die Stärken und Schwächen dieser iterativen Methoden der Strukturanalyse, um eine Abschätzung über die Verlässlichkeit der Strukturlösungen zu treffen. Diese wurden in umfassenden Tests an simulierten und experimentellen Beugungsdaten periodischer und quasiperiodischer Strukturen mittels statistischer Methoden charakterisiert und systematisiert. Die Einführung von modell-unabhängigen Bewertungsfaktoren erlaubte eine Quantifizierung der Güte der Phasenbestimmung für einzelne Reflexe und ganze Datensätze. Die Ergebnisse der Tests haben gezeigt, dass die Qualität der Phasenbestimmung entscheidend vom verwendeten Algorithmus und einer vorhandenen oder nicht vorhandenen Zentrosymmetrie abhängt.

Es wurde gezeigt, dass unter den gegebenen Randbedingungen eine Vielzahl von überwiegend schwachen Reflexen immer mit falschen Phasen bestimmt werden. Dies ist durch Abbrucheffekte bedingt und führt zu Schwierigkeiten in der Bestimmung von z. B. Überstrukturen, wenn die Überstrukturreflexe nur schwache Intensitäten besitzen. Um diesen Nachteil zu umgehen, wurde die „Band-Flipping“-Variante des CF-Algorithmus zur Bestimmung der Differenzstruktur genutzt. Die Differenzstruktur entspricht dabei der Fouriertransformierten einer bestimmten Gruppe von Struktur Faktoren, z. B. Überstrukturreflexen.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde basierend auf diesen Erkenntnissen die gemittelte Struktur der fünffachen dekadogalen *type-I*-Al_{70.6}Co_{13.3}Ni_{16.1}-Überstruktur aus Einkristall-Röntgenbeugungsdaten gelöst. Mittels Band-Flipping wurde die quasiperiodische Überstrukturmodulation *ab initio* rekonstruiert. In einem nachfolgenden Schritt wurden ein daraus abgeleitetes Strukturmodell mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert. Die gemittelte Struktur wurde in der Raumgruppe $P10_5/mmc$ verfeinert ($R = 0.098$, $wR = 0.055$, 697 unabhängige Hauptreflexe mit $F_o > 1\sigma_{F_o}$). Die Überstruktur konnte mit der Farbsymmetrie-Raumgruppe $P10_5/mc'm'$ beschrieben werden ($R = 0.246$, $wR = 0.143$, 849 unabhängige Hauptreflexe und 1,442 unabhängige Überstrukturreflexe mit $F_o > 3\sigma_{F_o}$). Die c' und m' Farbsymmetrien wirken dabei wie konventionelle c und m Gleitspiegel- und Spiegelebenen und ändern zusätzlich eine Eigenschaft, wie die Besetzung einer Atomlage oder atomare Verschiebungen. Im konkreten Fall der *type-I*-Phase führt die Farbsymmetrie in erster Linie zu einer chemischen Besetzungsordnung von Al- und Co/Ni-Positionen in der Überstruktur und kennzeichnet damit deren Wesensmerkmale. Diese Positionen wurden in der

gemittelten Struktur als mischbesetzt mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von 0.53(1) für Al bestimmt. Die gemittelte *type-I*-Struktur kann als quasiperiodische Anordnung von fundamentalen Clustern mit einem Durchmesser von $d = 20 \text{ \AA}$ beschrieben werden. Diese Cluster bilden in der Überstruktur Supercluster und dekorieren eine Penrose-Parkettierung mit einer Kantenlänge von $a_r = \tau^2 d$ ($\tau = 2 \cos(\pi/5)$).

Die Verfeinerung der Überstruktur konnte auf Grund begrenzter Möglichkeiten des Verfeinerungsprogramms nicht in der gewünschten Art und Weise zu Ende geführt werden. Dies wird Inhalt eines künftigen Projekts sein.

Im letzten Teil dieser Arbeit wird die Struktur eines neuen Approximanten für dekadonale Quasikristalle vorgestellt. Die neue Struktur, o' - $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$, mit der Raumgruppe $Pnma$ wurde in Beugungsexperimenten an Einkristallen gelöst ($R = 0.0307$, $wR = 0.0864$, $S = 1.066$ für 4,164 unabhängige Reflexe und 277 Parameter) und weist eine große Ähnlichkeit mit den Strukturen anderer bekannter Al-Co-Phasen ähnlicher Zusammensetzung auf (o - und m - $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$). Diese Strukturen können durch die Definition einer hexagonalen Kachel vereinheitlicht beschrieben werden und unterscheiden sich lediglich in der Art der Parkettierung. Die Rechnungen zur Bestimmung der Stabilisierungsenergien haben gezeigt, dass keine dieser Modifikationen in ihrer Stabilität deutlich gegenüber den anderen Modifikationen begünstigt ist.