

DISS. ETH NO. 21704

The synthesis and structure of decagonal Frank-Kasper quasicrystals

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

TAYLAN ÖRS

M.Sc. in Metallurgical and Materials Engineering
Middle East Technical University (Turkey)

Born June 8th, 1985

Citizen of Turkey

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Walter Steurer, examiner

Prof. Dr. Hiroyuki Takakura, co-examiner

Prof. Dr. Cesar Pay-Gomez, co-examiner

Zurich, 2014

Abstract

In this study, the formation, structure and stability of decagonal (d-) Frank-Kasper phases (Zn-Mg-*RE*, RE=Rare Earth) was investigated. The first structure analysis for this new class of decagonal phases, based on single crystal X-ray diffraction methods, was carried out. Decagonal Zn-Mg-Dy was chosen as a representative phase among the isostructural *RE* bearing compounds.

In order to prepare single crystals of this phase, different ternary compositions were alloyed and annealed for different durations. Samples yielding a single phase decagonal compound after these alloying and annealing steps were used for temperature stability studies, in order to identify the best crystal growing conditions. Thereafter, a sample of composition $\text{Zn}_{57.5}\text{Mg}_{41}\text{Dy}_{1.5}$ was annealed at 648 K for 10 months. This grain growth experiment yielded single crystals of the d-phase that were large enough for a single crystal X-ray diffraction data collection. Decagonal quasicrystals in other Zn-Mg-RE systems (with RE =Er, Ho and Tm) were also investigated and d-Zn-Mg-Er was also obtained in large enough grain sizes for a single crystal X-ray diffraction study.

The decagonal crystals were then measured by both in-house facilities and at a synchrotron resource. The structure analysis of decagonal Zn-Mg-Dy was performed using the higher-dimensional approach. Refinements converged to $R=12.6\%$ for 916 reflections with $|F| > 1\sigma(|F|)$. Significant differences to the decagonal Al-TM (TM: transition metal) based phases were found, in both parallel (par-) and perpendicular (perp-) space. A new type of 2-fold occupation domain is located on certain edge centres of the projection of five-dimensional (5D) unit cell onto perp-space.

In par-space, the structure can be described in terms of a two-cluster model based on a decagonal cluster (≈ 23 Å diameter) arranged on the vertices of a pentagon-Penrose tiling (PPT), and a star-like cluster covering the remaining space. The arrangement of clusters is significantly disordered as indicated by high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM). The main cause of disorder is found to be phason (or tile) flips in the structure, creating a remarkable number of partial occupancies and some mixed positions.

These rather large clusters used for refinement can be described as arrangements of smaller Frank-Kasper polyhedra, which already occur abundantly in periodic and quasiperiodic compounds. A more physical description of this decagonal quasicrystal, in comparison to conventional ≈ 20 Å clusters used to describe these phases, is achieved. This model of quasi-random

packing of Frank-Kasper polyhedra agrees very well with the computational modelling studies on these phases.

In order to check structure and stability at higher temperatures, in-situ high-temperature (HT) single crystal X-ray diffraction experiments were conducted at 598 K and 648 K (i.e. slightly below the decomposition temperature). The structure does not change significantly, however, the best quasiperiodic order is found at 598 K. The implication of these results on the stabilisation mechanism of quasicrystals is discussed.

Zusammenfassung

In dieser Studie wurden Bildung, Struktur und Stabilitätseigenschaften dekagonaler (d-) Frank-Kasper Phasen (Zn-Mg-RE, RE= Seltene Erden) untersucht. Es wurden die ersten Einkristall Röntgenstrukturanalysen an diesen neuartigen dekagonalen Phasen durchgeführt. Das dekagonale System Zn-Mg-Dy wurde als repräsentativ für isostrukturelle, RE-Elemente beinhaltende Phasen ausgewählt.

Um Einkristalle dieser Phase zu erhalten wurden Legierungen mehrerer ternärer Zusammensetzungen jeweils unterschiedlich lange Zeit getempert. Erhaltene Proben mit einphasiger dekagonaler Zusammensetzung wurden auf ihre Temperaturstabilität untersucht, um die besten Kristallisationsbedingungen zu identifizieren. Eine Probe mit der Zusammensetzung $\text{Zn}_{57.5}\text{Mg}_{41}\text{Dy}_{1.5}$ enthielt nach zehnmönatigem Tempern bei 648 K einen dekagonalen Kristall, der gross genug für Einkristall Röntgenbeugungsexperimente war. Darüber hinaus wurden dekagonale Quasikristalle in anderen Zn-Mg-RE Systemen (mit RE = Er, Ho und Tm) untersucht. Auch für d-Zn-Mg-Er wurde eine Probe gefunden, die gross genug für Einkristall Röntgenbeugungsexperimente war.

Die dekagonalen Kristalle wurden mit Laborröntgenquellen und am Synchrotron untersucht. Die Strukturanalyse für das System Zn-Mg-Dy wurde in höherdimensionaler Beschreibung durchgeführt. Die Verfeinerung konvergierte zu $R=12.6\%$ für 916 Reflexe mit $|F| > 1\sigma(|F|)$. Sowohl im Parallel-, als auch im Senkrechttraum, konnten signifikante Unterschiede zu dekagonalen Al-TM (TM: Übergangsmetall) Verbindungen festgestellt werden. Auf der Projektion der fünf-dimensionalen (5D) Einheitszelle auf den Senkrechttraum befinden sich auf einigen Eckenzentren neuartige zweizählige Besetzungsdomänen.

Im Parallelraum kann die Struktur durch ein Zwei-Cluster Modell beschrieben werden. Dieses basiert auf einen dekagonalen Cluster (Durchmesser $\approx 23 \text{ \AA}$), der die Eckpunkte einer Pentagon-Penrose Parkettierung dekoriert und einen zweiten, sternartiger Cluster, welcher den restlichen Raum füllt. Die Anordnung der Cluster ist signifikant fehlgeordnet, wie eine *High-angle Annular Dark-field Scanning Transmission Electron Microscopy* (HAADF-STEM) Untersuchung zeigt. Als Hauptursache für die Fehlordnung wurden Phasonen (oder Parkettierungs-)Flips in der Struktur identifiziert, welche zu einer erheblichen Anzahl von Teilbesetzungen oder Mischpositionen führen.

Diese recht grossen in der Verfeinerung benutzen Cluster können als eine Anordnung kleinerer Frank-Kasper Polyeder beschrieben werden, welche bereits in grosser Zahl in periodischen und quasiperiodischen Verbindungen beobachtet werden. Verglichen mit konventionellen ≈ 20

Ä grossen Clustern konnte eine physikalischere Beschreibung dieses dekadagonalen Quasikristalls erfolgen. Das Modell einer quasi-zufälligen Packung von Franck-Kasper Polyeder stimmt sehr gut mit Computermodellen dieser Phase überein.

Zur Untersuchung der Hochtemperaturstruktur und -stabilität wurden *in-situ* Einkristall Röntgenbeugungsexperimente bei 598 K und 648 K, d.h. knapp unterhalb der Zersetzungstemperatur, durchgeführt. Zwar ändert sich die Struktur nicht signifikant, jedoch konnte die beste quasikristalline Ordnung bei 598 K beobachtet werden. Die Bedeutung dieses Ergebnisses für den Stabilisierungsmechanismus von Quasikristallen wird diskutiert.